

# IMSTEC 2016

Nevşehir Hacı Bektaş Veli University

International Conference on  
Material Science and Technology  
in Cappadocia

6/8 April 2016

[www.imstec2016.org](http://www.imstec2016.org)

Proceedings

Editors  
Prof. Dr. Bülent KURT  
Yrd. Doç. Dr. Cemal ÇARBOĞA  
Yrd. Doç. Dr. Zahide BAYER ÖZTÜRK



**IMSTEC**  
2016

Nevşehir Hacı Bektaş Veli University  
Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi

International Conference on  
**Material Science and Technology**  
in **Cappadocia**  
6st-8th April 2016

## **BİLDİRİLER KİTABI**

Bu kitapta yayınlanan bildirilerin aynen yayınlanması, yazarından ve editörden yazılı izin almak koşuluyla mümkündür. Alıntı için kaynak göstermek yeterlidir.

## **PROCEEDINGS**

Publication of the communiques issued in this book is possible provided that written approval of the author and editor are taken. Given reference is sufficient for extraction.

Bu bildiri kitabı aşağıdaki adresten edinilebilir.

This notification book can be requested from address below.

---

## **CONFERENCE SECRETARY / KONFERANS SEKRETERİ**

**Res. Asst.Serkan DAL**

Nevşehir Hacı Bektaş Veli University  
Engineering-Architecture Faculty  
Metalurgy and Material Engineering  
2000 Evler Mah. Zübeyde Hanım Cad. 50300/Nevşehir/TÜRKİYE  
Phone: +90 384 228 10 00 (15051)  
Fax: +90 384 228 10 37  
E-mail : imstec16@gmail.com



## PREFACE

International Conference on Material Science and Technology in Cappadocia (IMSTEC'16) organised by Nevsehir Haci Bektas Veli University and BAYEM Ajans is held in April 6-8, 2016 in Nevsehir, Turkey. This symposium is aimed at bringing together academics, researchers and engineers, iron and steel manufacturers, exporters and importers, suppliers, technology producers and non-governmental organizations around the world to share and discuss their latest works and the new methodologies to improve the structure and properties of the materials. The topics of IMSTEC'16 covered are Metallurgy and materials, Casting, Heat treatment, Coating and corrosion, Welding and cutting, Forming and machining, Energy and environment, Marketing and finance, Automation, Occupational health and safety.

The Symposium includes invited papers of national and international academicians and the papers submitted by academia in all aspects of the material industries.

Cappadocia region, the capital of Nevşehir, has one of the most interesting and spectacular landscapes in the World, which is the first settlements dating back to 3000 BC; The oldest name was "Nyssa". It is the perfect starting point to visit the area. The castle standing at the highest point in the city which comes from seljuks period is also one of the most interesting ruins. The Kursunlu Mosque has an impressive complex of buildings and a medrese surrounding it which dates back to 1726. The museum displays a rich collection of the local finds. Gulsehir, and Hacibektas which is the town where Haci Bektas Veli settled in the 14th century, and set up his own Bektas Dervish order which was based on love and humanism.

We would like to express our sincere thanks to those who spend great effort to make this event take place. We would also like to thank to BAYEM Ajans and other sponsors of IMSTEC'16 as their names and company logos stated. We also express our gratitude to the members of Honorary Committee, Scientific Committee, Organizing Committee, Secretarial Assistance, and Students for their great effort to make the event successful. Lastly, we would like to thank to academicians, practitioners, and the experts who were joined to imstec'16 in order to share their knowledge.

With the wishes to see you all at the next International Symposium...

### **CHAIRMAN OF IMSTEC**

Prof.Dr. Bülent KURT

## **ONURSAL BAŐKANLAR**

### **HONORABLE CHAIRS**

Prof.Dr.Filiz KILIÇ

Prof.Dr.Refik POLAT

## **BAŐKANLAR**

### **CHAIRMAN OF IMSTEC**

Prof.Dr. Bülent KURT

Yrd.Doç.Dr. Cemal ÇARBOĞA

Yrd.Doç.Dr. Zahide BAYER ÖZTÜRK

## **ORGANİZASYON KOMİTESİ**

### **ORGANIZING COMMITTEE**

Prof.Dr.Bülent KURT

Prof.Dr.Bilge DEMİR

Prof.Dr.Cevdet GÖLOĞLU

Prof.Dr.Mustafa ACARER

Doç.Dr.Bilal DEMİREL

Doç.Dr.Yavuz SUN

Yrd.Doç.Dr.Cemal ÇARBOĞA

Yrd.Doç.Dr.Zahide BAYER ÖZTÜRK

## **BİLİMSEL KOMİTE**

### **SCIENTIFIC COMMITTEE**

Prof.Dr.Abdullah ÖZTÜRK

Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Prof.Dr.Adem BAKKALOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof.Dr.Adem KURT

Gazi Üniversitesi

Prof.Dr.Ali KALKANLI

Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Prof.Dr.Alpagut KARA

Anadolu Üniversitesi

Prof.Dr.Bilge DEMİR

Karabük Üniversitesi

Prof.Dr.Burhanettin İNEM

Gazi Üniversitesi

Prof.Dr.Bülent KURT

Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi

Prof.Dr.Bülent YEŐİLATA-

Harran Üniversitesi

Prof.Dr.Celalettin Sencer İMER

Aksaray Üniversitesi



Prof.Dr.Cevdet GÖLOĞLU	Karabük Üniversitesi
Prof.Dr.Cuma BİNDAL	Sakarya Üniversitesi
Prof.Dr.Eyüp Sabri KAYALI	İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof.Dr Fatma KARİPCİN	Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi
Prof.Dr.Ferhat KARA	Anadolu Üniversitesi
Prof.Dr.Halis ÇELİK	Fırat Üniversitesi
Prof.Dr.Hüseyin ÇİMENÖĞLU	İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof.Dr.Hüseyin TURHAN	Bitlis Eren Üniversitesi
Prof.Dr.Onuralp YÜCEL	İstanbul Teknik Üniversitesi
Prof.Dr.M.Halidun KELEŞTEMUR	Melikşah Üniversitesi
Prof.Dr.Mehmet EROĞLU	Fırat Üniversitesi
Prof.Dr.Mehmet KORKUT	Fırat Üniversitesi
Prof.Dr.Mehmet TÜRKER	Gazi Üniversitesi
Prof.Dr.Mustafa ACARER	Selçuk Üniversitesi
Prof.Dr.Muzaffer ZEREN	Kocaeli Üniversitesi
Prof.Dr.Nuran AY	Anadolu Üniversitesi
Prof.Dr.Ramazan ÇITAK	Gazi Üniversitesi
Prof.Dr.Sakin ZEYTİN	Sakarya Üniversitesi
Prof.Dr.Serdar SALMAN	Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi
Prof.Dr.Servet TURAN	Anadolu Üniversitesi
Prof.Dr.Temel SAVAŞKAN	Karadeniz Teknik Üniversitesi
Prof.Dr.Yücel BİROL	Dokuz Eylül Üniversitesi
Doç.Dr.Ahmet DURGUTLU	Gazi Üniversitesi
Doç.Dr.Behçet GÜLENÇ	Gazi Üniversitesi
Doç.Dr.Bilal DEMİREL	Erciyes Üniversitesi
Doç.Dr.Havva KAZDAL ZEYTİN	TÜBİTAK MAM.
Doç.Dr.Khangardas Asgarow	Bartın Üniversitesi
Doç.Dr.Mehmet HANÇER	Erciyes Üniversitesi
Doç.Dr.Mehmet ŞİMŞİR	Cumhuriyet Üniversitesi
Doç.Dr.M.Sabri GÖK	Bartın Üniversitesi
Doç.Dr.Tacettin YILDIRIM	Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi

Doç.Dr.Yavuz SUN	Karabük Üniversitesi
Yrd.Doç.Dr.A.Cahit KARAOĞLANLI	Bartın Üniversitesi
Yrd.Doç.Dr.Cemal ÇARBOĞA	Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi
Yrd.Doç.Dr.Davut SARITAŞ	Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi
Yrd.Doç.Dr.İlyas SOMUNKIRAN	Fırat Üniversitesi
Yrd.Doç.Dr.Soner BUYTOZ	Fırat Üniversitesi
Yrd.Doç.Dr.Zahide BAYER ÖZTÜRK	Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi
Dr. Ali Ramazani	University of Michigan-Ann Arbor
Dr. Anthony D. ROLLETT	Carnegie Mellon University
Dr. Carl D. Lundin	The University of Tennessee Knoxville
Dr. David K. Matlock	Colorado School of Mines
Dr. Hani HENEIN	University of Alberta
Dr. Iván Enrique Campos Silva	Instituto Politécnico Nacional
Dr. Jahan Rasty	Texas Tech University
Dr. Kiyotaka Matsuura	Hokkaido University
Dr. Mahdi Mahfouf	Sheffield University
Dr. P. A. Dearnley	University of Leeds



# IMSTEC'16 PROGRAM

6 APRİL 2016-6 NİSAN 2016

09:00-10:30	REGISTRATION/KAYIT
10:30-11:15	OPENING CEROMONY/AÇILIŞ TÖRENİ
11:15-11:35	<b>Nükleer Teknoloji:Bugünü ve Geleceği</b> INVITED SPEAKER:Doç.Dr.Havva KAZDAL ZEYTİN
11:35-11:55	<b>Östenitik Alaşımların Nitrürlenmesi</b> INVITED SPEAKER:Prof.Dr.Hüseyin ÇİMENOĞLU
11:55-12:15	<b>The Importance of Mechanical Signals in Tissue Engineering</b> INVITED SPEAKER:Prof.Dr.Yannis F.Missirlis
12:30-13:30	<b>LUNCH/ÖĞLE YEMEĞİ</b>
<b>Prof.Dr. Nuri ORHAN SESSION / Prof.Dr. Nuri ORHAN OTURUMU</b>	
<b>Session Chairman /Oturum Başkanı:Prof. Dr. Bilge DEMİR HALL URGUP 1 / SALON ÜRGÜP 1</b>	
13:30-13:50	<b>ORBİTAL TIG VE MANUEL TIG KAYNAĞI İLE BİRLEŞTİRİLEN BORULARIN KAYNAK BÖLGESİ METALURJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ</b> Bekir Çevik, Alpay Özer
13:50-14:10	<b>SÜRTÜNME KARIŞTIRMA KAYNAĞI İLE BİRLEŞTİRİLMİŞ 7XXX SERİSİ AI ALAŞIMININ MİKRO YAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI</b> Uğur AVCI, Mehmet ERDEM
14:10-14:30	<b>TOZ METALURJİSİ METODU İLE BRİKETLENEN AISI 1010 ÇELİĞİNİN İNDÜKSİYON FIRININDA SİNERLENMESİNİN ARAŞTIRILMASI</b> Vahdettin KOÇ
14:30-14:50	<b>P3HT/PCPDTBT/PCDTBT ESASLI ORGANİK GÜNEŞ PİLİ GELİŞTİRİLMESİ</b> Yasin ALTIN, Süleyman GÜNGÖR, Ayşe BEDELOĞLU
<b>Session Chairman /Oturum Başkanı:Doç.Dr.Yavuz SUN HALL URGUP 2 / SALON ÜRGÜP 2</b>	
13:30-13:50	<b>BIOMIMETIC APPROACH FOR ICING PHENOMENON OF WIND TURBINES</b> Kurtuluş Değer and Hüdayim Başak
13:50-14:10	<b>Sm<sup>3+</sup>-ACTIVATED Ho<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> STRUCTURES AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES</b> Esra ÖZTÜRK, Erkul KARACAOGLU
14:10-14:30	<b>SOLID-STATE SYNTHESIS OF LANTHANUM BORATES AT A REACTION TEMPERATURE OF 800°C</b> S. Sari, A. S. Kıpçak, F. T. Senberber, M. Yildirim and E. M. Derun
14:30-14:50	<b>POLYAMORPHIC PHASE TRANSITION IN ALUMINUM NITRIDE</b> Murat Durandurdu
<b>Session Chairman /Oturum Başkanı:Prof.Dr.Cevdet GÖLOĞLU HALL ZELVE / SALON ZELVE</b>	
13:30-13:50	<b>GGG 40 VE 50 SERİSİ KÜRESEL GRAFİTLİ DÖKME DEMİR MALZEMELERDE MİKROYAPININ MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ</b> Mehmet GENÇER, Bülent BOSTAN, Sinan AKSÖZ, Hakan ADA
13:50-14:10	<b>KÜRESEL GRAFİTLİ DÖKME DEMİRLERDE ISIL İŞLEMİN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ</b> İlyas SOMUNKIRAN, Ahmet BALIN
14:10-14:30	<b>ŞEKİL BELLEKLİ NiTi ALAŞIMLARININ TOZ METALURJİSİ YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİNDE SİNERLEME SÜRESİNİN ETKİSİ</b> Naci Arda TANIŞ, Bülent BOSTAN, Sinan AKSÖZ
14:30-14:50	<b>MODİFİYE GRAFEN OKSİT İÇEREN POLİMERİK KAPLAMANIN PERFORMANSININ İNCELENMESİ</b> Mustafa ÇAKIR, Habibe İrem HELVACIOĞLU
<b>Session Chairman /Oturum Başkanı:Prof.Dr. Hayrettin AHLATCI HALL AVANOS / SALON AVANOS</b>	
13:30-13:50	<b>POST-WELD HEAT TREATMENT APPLIED in EXAMINING THE MECHANICAL PROPERTIES of 13CrMo4-5 and X10CrMoVNb9-1 GRADE STEEL</b> Caner KIRBAS, Bunyamin CICEK, Murat BAYDOĞAN and Huseyin CIMENOGLU
13:50-14:10	<b>EFFECT OF ADDITION OF SiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF COLLAGEN HYDROLYSATE FILMS</b> Buğra OCAK and Ayşe ERCİYES
14:10-14:30	<b>POLİMER NANOKOMPOZİTLER İÇİN BALL-ON-DİSK AŞINMA TEST CİHAZI TASARIMI VE PARAMETRE OPTİMİZASYONU</b> Soner Savaş
14:30-14:50	<b>NANO-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EFFECTS ON EPOXY ADHESİVES USED CARBON FIBER REINFORCED LAMINATED COMPOSITES</b> Hasan ULUS, Halil Burak KAYBAL, Ahmet AVCI

<i>Session Chairman / Oturum Başkanı: Prof. Dr. Semra KURAMA</i>		<i>HALL LODGE / SALON LODGE</i>
13:30-13:50	<b>PRESSURELESS SINTERING OF SiAlON CERAMICS</b> INVITED SPEAKER: Prof. Dr. Alpagut KARA	
13:50-14:10	<b>ZN-AL-MG ALAŞIM KAPLAMANIN FARKLI KOROZİF ORTAMLARDAKİ AĞIRLIK KAYBININ GALVANİZ VE GALFAN KAPLAMA İLE KIYASLANMASI</b> Teslime ORHAN, Erkan KARAYİĞİT	
14:10-14:30	<b>KENDİ İLERYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZLEMESİ İLE FERRİTİK PASLANMAZ ÇELİK ÜZERİNE Ni<sub>3</sub>Al'İNİN KAPLANMASI VE MİKROYAPI İNCELEMESİ</b> Musa KILIÇ, Mustafa BEKEN, İhsan KIRIK, Niyazi ÖZDEMİR	
14:30-14:50	<b>ÇİFT KATYON KATKILI YARI SAYDAM α-SIALON SERAMİKLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI</b> Suna Avcıoğlu, Semra Kurama	
<i>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç. Dr. Tacettin YILDIRIM</i>		<i>HALL IHLARA / SALON IHLARA</i>
13:30-13:50	<b>C<sub>n</sub>B<sub>6-n</sub>H<sub>6</sub> (n=0-6) TOPAKLARINDAKİ YAPISAL GEÇİŞ</b> İskender Muz	
13:50-14:10	<b>ELEKTRİK TÜKETİMİ VE KARBONDİOKSİT EMİSYONU ARASINDAKİ İLİŞKİNİN HİYERARŞİK YAPI YÖNTEMLERİ KULLANILARAK TOPOLOJİK ANALİZİ</b> Şeyma Akkaya Deviren	
14:10-14:30	<b>MECHANICAL PROPERTIES OF PRE-TREATED FUMED SILICA REINFORCED EPOXY NANOCOMPOSITE</b> Mustafa Çakır, Emre Akın, Yüksel Akınay	
14:30-14:50	<b>MAGNETIC PROPERTIES OF MIXED SPIN ISING NANOPARTICLES WITH Fe<sub>4</sub>N STRUCTURE</b> Bayram Deviren	
14:50-15:10	<b>COFFE BREAK / ÇAY-KAHVE ARASI</b>	
<b>SESSION 2 / OTURUM 2</b>		
<i>Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd. Doç. Dr. Yunus TÜREN</i>		<i>HALL URGUP 1 / SALON ÜRGÜP 1</i>
15:10-15:30	<b>GGG 40 VE 50 SERİSİ KÜRESEL GRAFİTLİ DÖKME DEMİR MALZEMELERDE MİKROYAPININ YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜNE ETKİLERİ</b> Mehmet GENÇER, Bülent BOSTAN, Hakan ADA, Sinan AKSÖZ	
15:30-15:50	<b>FARKLI BİR METOT KULLANARAK YENİ BİR TİP EĞRİSEL DİŞ PROFİLLİ DİŞLİ ÇARKLARIN ÜRETİMİ</b> Mahir UZUN, Üsame Ali USCA, Yılmaz GÜR	
15:50-16:10	<b>AISI 304 ÖSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİĞİN TORNALANMASINDA BİTKİSEL ESASLI KATKI MADDELERİNİN YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN DENEYSEL OLARAK ARAŞTIRILMASI</b> Oğuz ÇOLAK, Emre HAMAMCI, Uğur UĞUREL, R. Can DOĞAN	
16:10-16:30	<b>PLAZMA SPREY KAPLAMA TEKNOLOJİSİ VE UYGULAMALARI</b> Yasin ÖZGÜRLÜK, Abdullah Cahit KARAÖĞLANLI	
16:30-16:50	<b>AISI 1040 ÇELİĞİNİN TORNALANMASINDA OLUŞAN MAKSİMUM PÜRÜZ DERİNLİĞİ İÇİN MATEMATİKSEL MODEL OLUŞTURULMASI</b> Harun AKKUŞ, Harun YAKA, Levent UĞUR, Hayrettin DÜZCÜKOĞLU	
16:50-17:10	<b>GRAFEN OKSİT İÇEREN POLİMERLERİN KAPLAMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ</b> Mustafa ÇAKIR, Yalçın BOZTOPRAK, İlyas KARTAL	
<i>Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd. Doç. Dr. Mehmet ÜNAL</i>		<i>HALL URGUP 2 / SALON ÜRGÜP 2</i>
15:10-15:30	<b>QUANTITATIVE X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF SPARK PLASMA SINTERED BORON CARBIDE-ALUMINUM COMPOSITES</b> İrem Nur Gamze Simsek and Gursoy Arslan	
15:30-15:50	<b>PRODUCTION OF POROUS SiC BASED CERAMICS VIA STARCH CONSOLIDATION TECHNIQUE</b> Ayse KALEMTAS, Nigar OZEY	
15:50-16:10	<b>IDENTIFYING THE EFFECT OF CUTTING PARAMETERS ON SURFACE ROUGHNESS USING TAGUCHI METHOD IN CNC HORIZONTAL FACE MILLING OF AUTOMOBILE PART SURFACES</b> İbrahim Sevim, Veysel Kara, S. Cinar Cagan, Mustafa Ugurlu	
16:10-16:30	<b>SURFACE CHARACTERISATION OF BORIDED X210Cr12 STEEL</b> Melih OZCATAL, Ibrahim GUNES	
16:30-16:50	<b>THE EFFECTS OF THE REINFORCED TYPE ON THE WEAR BEHAVIOR OF AA6061 MATRIX COMPOSITES PRODUCED WITH HOT PRESSING METHODS</b> İsmail Ovalı	
16:50-17:10	<b>CUSHIONING PERFORMANCE OF HOT WELDED POLYETHYLENE FOAMS</b> Fatih Darıcık, Kerimcan Çelebi, Yılmaz Erbil, Serdar Güzel	



<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd. Doç. Dr. İlyas SOMUNKIRAN</b>		<b>HALL ZELVE / SALON ZELVE</b>
15:10-15:30	<b>NANOKALSİT İÇEREN E-CAM/EPOKSİ TABAKALI KOMPOZİT PLAKANIN DÜŞÜK HIZ DARBE DAVRANIŞININ İNCELENMESİ</b> Hasan Yavuz ÜNAL, Yeliz PEKBAY	
15:30-15:50	<b>FARKLI SİNERLEME SICAKLIKLARINDA ÜRETİLMİŞ Fe/B<sub>4</sub>C-B KOMPOZİTLERİN METALOGRAFİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ</b> Mustafa HAMAMCI, Fehmi NAİR, A. Alper CERİT	
15:50-16:10	<b>ZİRKONYUMUN HOMOJEN AA6082 ALÜMİNYUM ALAŞIMININ ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ</b> Fulya Kahrıman, Muzaffer Zeren	
16:10-16:30	<b>MELT SPINNING METODUYLA AA6060 ALUMİNYUM ALAŞIMI TOZ ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ</b> Sultan ÖZTÜRK, Sefa Emre SÜNBL, Kürşat İCİN, Bülent ÖZTÜRK Murat EROĞLU	
16:30-16:50	<b>İN SITU ALÜMİNYUM MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN FARKLI PARAMETRELERLE ÜRETİMİ</b> Metin ÖNAL, Mehmet GAVGALI	
16:50-17:10	<b>WCu KOMPOZİT MALZEMESİNİN MİKRO FREZELENMESİNDE İLERLEME VE KESME HIZININ TAKIM AŞINMASINA ETKİSİ</b> Ali Erçetin, Muzaffer Erdoğan, Kubilay Aslantaş, Ömer Ekinci	
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç. Dr. M. Sabri GÖK</b>		<b>HALL AVANOS / SALON AVANOS</b>
15:10-15:30	<b>İNCONEL 625 ALAŞIMININ BORLANMASI</b> Hüseyin ÇAKIR, Erdoğan KANCA, Ali GÜNEN, Mehmet DEMİR, Faruk ÇAVDAR	
15:30-15:50	<b>NEVŞEHİR İLİ TEHLİKELİ ATIK BEYANLARI VE TEHLİKELİ ATIK GERİ KAZANIM TESİSLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ</b> Seval ARAS, Feray YÜMÜN	
15:50-16:10	<b>GÜÇLENDİRİLMİŞ AHŞAP KOMPOZİT LEVHALARIN YAPISI VE KULLANIMI</b> Elif Yurttaş, Nadir Ayrılmış, Turgay Akbulut	
16:10-16:30	<b>ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARDA MARTENSİTİK FAZ DÖNÜŞÜMÜ VE ŞEKİL HATIRLAMA MEKANİZMASI</b> Mehmet Kaya, Kadri Can Atlı, Tuğba Yıldız Saygılı, Ömer Çakmak	
16:30-16:50	<b>BİYOMALZEME VE KOROZYON</b> Abdurrahman YOLUN, Mehmet KAYA, Abdurrahman AKKUŞ	
16:50-17:10	<b>UZAYABİLEN, İLETKEN NANOLİF KOMPOZİTLERİN TERMAL, ELEKTRİKSEL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ</b> Yasin ALTIN, Süleyman GÜNGÖR, Ayşe BEDELOĞLU	
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Prof. Dr. Serdar SALMAN</b>		<b>HALL LODGE / SALON LODGE</b>
15:10-15:30	<b>EFFECT OF AUSTENITIZATION TEMPERATURE ON TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF MICRO-ALLOYED STEEL</b> Mustafa Ulutan, Koray Kılıçay, Esad Kaya	
15:30-15:50	<b>THERMAL PROCEDURE EFFECT ON Co-Al HIGH TEMPERATURE MAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOY</b> Fethi Dagdelen, Soner Buytoz, Mediha Kok, Türkan Malkoç	
15:50-16:10	<b>DESIGN, SYNTHESIS, AND CHARACTERIZATION OF THREE NEW A,Ω - DISUBSTITUTED MOLECULES BASED ON INDENO[1,2-B]FLUORENE-6,12-DIONE AND THIOPHENE BUILDING BLOCKS. IMPROVEMENT OF AMBIPOLAR CHARGE CARRIER MOBILITIES VIA TAILORING OF ALKYL SUBSTITUENTS</b> Mehmet Ozdemir, Resul Ozdemir, Choongik Kim, Hakan USTA	
16:10-16:30	<b>THE EFFECT OF PYROLYSIS PARAMETERS ON THE YIELD AND SULPHUR CONTENT OF WASTE TIRE PRODUCTS</b> Tuba Bahtlı (Aksoy), Derya Yeşim Hopa, Şerife Yalçın Yastı, Veysel Murat Bostancı	
16:30-16:50	<b>SİNERLEME SICAKLIKLARININ TİCARİ SAFLIKTAKİ BİR SENTETİK HİDROKSİAPATİTE ETKİSİ</b> Süleyman Serdar PAZARLIOĞLU, Serdar SALMAN	
16:50-17:10	<b>DETERMINATION OF EFFECTIVE ATOMIC NUMBERS, EFFECTIVE ELECTRONS NUMBERS AND MASS ATTENUATION COEFFICIENTS FOR SOME STAINLESS STEELS IN THE ENERGY REGION 10 KEV – 100 GEV</b> Aytaç Levet	
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd. Doç. Dr. Volkan KIRMACI</b>		<b>HALL IHLARA / SALON IHLARA</b>
15:10-15:30	<b>FARKLI ORANLARDA SiC PARTİKÜL TAKVİYESİ YAPILMIŞ Cu MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ</b> Özgür Özgün, Zülküf Balalan, Ömer Ekinci	
15:30-15:50	<b>TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN (TBC) HASAR MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ: KİMYASAL HASAR VE CMAS ETKİSİ SONUCU OLUŞAN HASARLAR</b> Abdullah Cahit KARAOĞLANLI	

15:50-16:10	<b>MECHANICAL PROPERTIES OF SILANE TERMINATED URETHANE / EPOXY INTERPENETRATING NETWORK</b> Mustafa ÇAKIR, Emre AKIN
16:10-16:30	<b>GRAFEN OKSİT İÇEREN POLİMERLERİN AŞINMA YÜZEY MORFOLOJİSİNİN İNCELENMESİ</b> İlyas Kartal, Mustafa Çakır, Yalçın Boztoprak
16:30-16:50	<b>AŞINMA ODAKLI UYGULAMALARDA YÜKSEK HIZLI OKSİ-YAKIT (HVOF) SPREY KAPLAMA PROSESİNİN KULLANIMI</b> Kadir Mert Döleker, Abdullah Cahit Karaoğlanlı
16:50-17:10	<b>THE EFFECTS OF Li<sub>2</sub>O IN THE MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> GLASS-CERAMICS SYSTEM PRODUCED FROM MAGNESITE WASTE</b> Cansu Utkan, Nuray Canikoğlu

### SESSION 3 / OTURUM 3

*Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç. Dr. Tacettin YILDIRIM*

*HALL URGUP 1 / SALON ÜRGÜP 1*

17:30-17:50	<b>ABNORMAL GRAIN GROWTH IN DIFFUSION BONDING OF STEELS</b> Bülent KURT
17:50-18:10	<b>PLASTİK GERİ DÖNÜŞÜM TESİSİ ATIKSULARININ KİMYASAL ARITIMI</b> Serkan Şahinkaya
18:10-18:30	<b>MİG MAG TEKNİĞİ İLE BİRLEŞTİRİLEN BOR KATKILI 205 MANGANLI ÇELİĞİN MİKROYAPI ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI</b> C. ÇARBOĞA, B. KURT, S. DAL, B. DEMİR
18:30-18:50	<b>THE EFFECT OF MICRO ALLOY BORON ADDED ON MICROSTRUCTURE OF 304 STAINLESS STEEL</b> C. Çarboğa, B. Kurt, S. Dal

*Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd.Doç. Dr. Erkan KALIPÇI*

*HALL URGUP 2 / SALON ÜRGÜP 2*

17:30-17:50	<b>FARKLI ORANLARDA AL İÇEREN TRIP ÇELİĞİNİN MİG-MAG KAYNAK TEKNİĞİ İLE KAYNAĞI VE MİKROYAPISININ İNCELENMESİ</b> Cemal ÇARBOĞA, Bülent KURT, Serkan DAL
17:50-18:10	<b>METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİNDE ÇEVRESEL BİR ARAÇ OLARAK ATIK AZALTMA</b> Hüseyin CÜCE, Muhammed BEYAZ
18:10-18:30	<b>EMAYE KAPLAMA ATIKSULARININ FENTON PROSESİ İLE ARITIMI</b> Serkan Şahinkaya

*Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd.Doç.Dr.Zahide BAYER ÖZTÜRK*

*HALL ZELVE / SALON ZELVE*

17:30-17:50	<b>FARKLI ORANLARDA Sİ İÇEREN TRIP ÇELİĞİNİN MİG-MAG KAYNAK TEKNİĞİ İLE KAYNAĞI VE MİKROYAPISININ İNCELENMESİ</b> Cemal ÇARBOĞA, Bülent KURT, Serkan DAL
17:50-18:10	<b>ALÜMİNYUMUN VE ÇELİK MALZEMEDEN ÜRETİLMİŞ NOZUL KULLANILAN KARŞIT AKIŞLI RANQUE-HİLSCH VORTEKS TÜPÜNDE ENERJİ-EKSERJİ ANALİZLERİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ</b> Volkan KIRMACI
18:10-18:30	<b>A NOVEL APPLICATION OF EXPANDED POLYSTYRENE (EPS) FOAM AS ROOF COVERING MATERIAL</b> B.Demirel and N.Atay
18:30-18:50	<b>THE COMPACT PRESSURE EFFECT OF POROUS NİTi COATING ON COCRM O PM ALLOY SURFACE BY SHS PROCESS</b> Bulent Kurt, Ilyas Somunkiran, Soner Buytoz, Khangardas ASGAROV

19:00-22:00

**GALA DINNER / GALA YEMEĞİ**

**7 APRİL 2016 - 7 NİSAN 2016**

### SESSION 4 / OTURUM 4

*Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç. Dr. Mehmet KAYA*

*HALL URGUP 1 / SALON ÜRGÜP 1*

09:10-09:30	<b>SİNERLEME PARAMETRELERİNİN YİTRİYA STABİLE ZİRKONYA SERAMİKLERİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ</b> Emre Yalamaç, Elif Sıla Ergani, Mücahit Sütçü
09:30-09:50	<b>UÇUCU KÜL VE YUMURTA KABUĞUNDAN CAS (CaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub>) SERAMİKLERİN ÜRETİMİ</b> Zafer Yavuz MERKİT, Nil TOPLAN
09:50-10:10	<b>Al-Cd FERRİTLERİN İLETKENLİK MEKANİZMASININ İNCELENMESİ</b> T. Şaşmaz Kuru, E. Şentürk
10:10-10:30	<b>AISI 8620 ÇELİĞİ KULLANILARAK İLK DEFA İMAL EDİLEN EĞRİSEL EVOLVENT PROFİLLİ DIŞLI ÇARKLARDA PİTTİNG OLUŞUMUNUN ARAŞTIRILMASI</b> Mahir UZUN, Mehmet Mehdi MUNİS, Hayrettin DÜZCÜKOĞLU



10:30-10:50	<b>VOLLASTONİT İLAVESİNİN HİDROKSİAPATİT-MgO KOMPOZİTİNDE POROZİTE DAĞILIMINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ</b> Şenol Avcı, Recep Artır
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç. Dr. Murat ESKİL HALL URGUP 2 / SALON ÜRGÜP 2</b>	
09:10-09:30	<b>POLYAMİD, ALÜMİNYUMUN VE ÇELİK MALZEMEDEN ÜRETİLMİŞ NOZUL KULLANILAN KARŞIT AKIŞLI RANQUE-HİLSCH VORTEKS TÜPÜN PERFORMANSININ DENEYSSEL OLARAK İNCELENMESİ</b> Volkan KIRMACI
09:30-09:50	<b>ÇOK SAYIDA DELAMİNASYON HASARLI ÖRGÜ TAKVİYELİ E-CAM LİFİ/EPOKSİ KOMPOZİT MALZEMELERİN BASMA ve BURKULMA DAVRANIŞLARI</b> Fatih Darıcık, Züleyha Aslan
09:50-10:10	<b>BASINÇLI INFILTRASYON YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ İKİLİ MODEL SIC/AL2014 KOMPOZİTİN MEKANİK FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE INFILTRASYON SICAKLIĞI, BASINCI VE MG İLAVESİNİN ETKİSİ</b> Serkan ATEŞ
10:10-10:30	<b>GLİSERİN VE PEG KATKILARININ İNCE ALÜMİNA TOZU TAKVİYELİ NA-METAKAOLİN ESASLI JEOPOLİMER BASMA DAYANIMI VE TERMAL DAVRANIŞINA ETKİSİ</b> Süleyman YAŞIN, Hayrettin AHLATCI, Yunus TUREN, Engin CEVİK, Yavuz SUN, Harun ÇUĞ
10:30-10:50	<b>CR-39 PLASTİK POLİMER ÜZERİNE TEORİK BİR ÇALIŞMA</b> Tuba ÖZDEMİR
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd. Doç. Dr. Nermin Demirkol HALL ZELVE / SALON ZELVE</b>	
09:10-09:30	<b>BOR İLAVESİNİN D2 TAKIM ÇELİĞİNİN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ</b> Özgür Özgün, Mahir Uzun, Zülküf Balalan, H. Özkan Gülsoy, Ali Erçetin
09:30-09:50	<b>TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA YÖNTEMİ İLE PASLANMAZ ÇELİK (316L) MALZEMENİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU</b> Mehmet ASLAN, Yunus TÜREN, Hayrettin AHLATCI, Yavuz SUN, Süleyman YAŞIN, Engin CEVİK, Mehmet ÜNAL
09:50-10:10	<b>AISI 1040 ÇELİĞİNDEN İMAL EDİLMİŞ MİLLERİN TORNALANMASINDA CVD Kaplamalı KESİCİ TAKIM AŞINMASININ İNCELENMESİ</b> Ali ERÇETİN, Üsâme Ali USCA
10:10-10:30	<b>1.2379 SOĞUK TAKIM ÇELİĞİNİN BORLANMASI</b> Seyit Erkan AYDIN, Ahmet YAPICI, Erdoğan KANCA, Ali GÜNEN, Bülent KURT
10:30-10:50	<b>BOR NİTRÜR NANO LEVHALARIN EPOKSİ REÇİNESİNİN AŞINMA VE TERMAL KARARLILIĞI ÜZERİNE ETKİSİ</b> Mürsel Ekrem, Muhammet A.Şenyurt, Hayrettin Düzcükoğlu, Ömer S Şahin, Ahmet Avcı
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd. Doç. Dr. Vahdettin KOÇ HALL AVANOS / SALON AVANOS</b>	
09:10-09:30	<b>BORLANMIŞ SOĞUK İŞ TAKIM ÇELİĞİNİN MİKRO-ABRASYON AŞINMA DAVRANIŞI</b> M Sabri GÖK, Yılmaz KÜÇÜK, Mecit ÖGE, Gökhan SAĞLAM, Ali GÜNEN
09:30-09:50	<b>KONVERTER ALTINDAKİ SIVI ÇELİK POTALLARI İÇİN OTOMATİK KÜLÇE ALÜMİNYUM BESLEME SİSTEMİ TASARIMI</b> Mesut TUTAL, Ahmet KAYRAK, Yılmaz ERBİL, Serdar GÜZEL
09:50-10:10	<b>PARALEL FLANŞLI ÖZEL KESİTLİ PROFİL TASARIMI VE SİMÜLASYON DESTEKLİ ÜRETİMİ</b> İlter KİLERCİ, Serhat ARALAR, Muhammed ZENGİN, Ceren GÖDE
10:10-10:30	<b>SÜBAP ÇELİĞİ YÜZEYİNDE TRD YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN KARIŞIK NİTRÜR ESASLI KAPLAMALARIN MİKROYAPI ÖZELLİKLERİ</b> Serkan Islak, Cihan Özorak
10:30-10:50	<b>ALÜMİNLERİN TİTREŞİMLİ SÜRTÜNME DAVRANIŞLARININ PARAMETRİK MODELLEMESİ</b> A.G. URAL, J. DENAPE, J.-Y. PARİS
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Prof. Dr. Fatma KARİPCİN HALL LODGE / SALON LODGE</b>	
09:10-09:30	<b>EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF HEAT TRANSFER FROM A POROUS PLATE WITH TRANSPIRATION COOLING</b> Mustafa Kilic
09:30-09:50	<b>EFFECT OF DOLOMITE POWDER ON TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF WPC AND NEAT POLYPROPYLENE</b> Ferhat Özdemir, Nadir Ayrilmis and Fatih Mengeloğlu
09:50-10:10	<b>DETERMINATION OF RADIATION INTERACTION PROPERTIES OF SOME SUPER ALLOYS AND FERROALLOYS</b> Mehmet Büyükyıldız, Murat Kurudirek
10:10-10:30	<b>ENERGY SAVING BY INSULATION IN A FOOD FACTORY STEAM GENERATING PLANT</b> Mehmet Ali TOPÇU and Aydın RÜŞEN

10:30-10:50	<b>A NOVEL METHOD TO DETERMINE INTERLAMINAR FRACTURE CHARACTERISTICS OF LAMINATED COMPOSITES</b> Fatih Darıcık, İsmail Can Yılmaz
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd. Doç. Dr. İhsan KIRIK</b> <b>HALL IHLARA / SALON IHLARA</b>	
09:10-09:30	<b>WEAR PROPERTIES OF HOT PRESSED CU-TIC COMPOSITES</b> Serkan ISLAK
09:30-09:50	<b>TOZ BOYUTUNUN OKSİT İÇERİKLİ SERAMİK KAPLAMANIN ADEZİV AŞINMA DAVRANIŞINA ETKİSİ</b> Yılmaz KÜÇÜK, M. Sabri GÖK, Mecit ÖGE
09:50-10:10	<b>NEVŞEHİR DÖŞEME TAŞLARI ATIKLARININ YER KAROSU BÜNYELERİNDE KULLANIMI</b> Zahide BAYER ÖZTÜRK, Mertcan ERİŞ
10:10-10:30	<b>KİL BAĞLAYICI KULLANARAK ÜRETİLEN VERMİKULİT ESASLI TUĞLALARIN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ</b> Serkan DAL, Mücahit SÜTÇÜ, M. Sabri GÖK, Osman GENÇEL
10:30-10:50	<b>SINTERING CHARACTERISTICS AND GRAIN GROWTH BEHAVIOR OF SiO<sub>2</sub>-DOPED BaTiO<sub>3</sub> CERAMICS</b> Kerim Emre ÖKSÜZ, Şaduman ŞEN and Uğur ŞEN
<b>10:50-11:10 COFFE BREAK / ÇAY-KAHVE ARASI</b>	
<b>SESSION 5 / OTURUM 5</b>	
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd. Doç. Dr. Volkan KIRMACI</b> <b>HALL URGUP 1 / SALON ÜRGÜP 1</b>	
11:10-11:30	<b>ASSESSMENT OF THE NITRATION PROCESS PARAMETERS TO IMPROVE THE WEAR RESISTANCE OF DIN 1.2714 QUALITY HOT WORK TOOL STEEL</b> Muhammed AYAZ, Ogulcan AVCIOGLU, Samet AKSOY, Hayrettin AHLATCI, Mustafa ACARER, Yavuz SUN, Yunus TUREN, İsmail Hakkı KARA, Caner AKTASOGLU, Umit Kagan OZTURK
11:30-11:50	<b>INVESTIGATION OF WEAR PROPERTIES OF BORIDED X32CrMoV33 STEEL</b> Melih OZCATAL, Ibrahim GUNES
11:50-12:10	<b>FABRICATION OF POROUS Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> BASED CERAMICS IN AIR ATMOSPHERE</b> Ayse KALEMTAS and Okan BILGIC
12:10-12:30	<b>Co BAZLI ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARIN MORFOLOJİSİNİN KOMPOZİSYONA BAĞLILIĞI</b> Murat Eskiil, Kemal Aldaş, Zeynep Aylin Şahan
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Prof. Dr. Bilge DEMİR</b> <b>HALL URGUP 2 / SALON ÜRGÜP 2</b>	
11:10-11:30	<b>APS YÖNTEMİ İLE BİRİKTİRİLMİŞ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KAPLAMANIN YÜKSEK SICAKLIK AŞINMA DAVRANIŞI</b> Yılmaz KÜÇÜK, M. Sabri GÖK, Mecit ÖGE
11:30-11:50	<b>KUTU BORLAMA YÖNTEMİYLE BORLANMIŞ PASLANMAZ ÇELİKLERİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ</b> Yusuf KAYALI, Şükrü TAKTAK, Sinan ULU
11:50-12:10	<b>MELT SPİNNİNG YÖNTEMİYLE NdFeB MANYETİK TOZLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU</b> Sultan ÖZTÜRK, Kürşat İCİN, Hülya Kaftelen, Bülent ÖZTÜRK, Uğur Topal, Abdurrahim Metoğlu
12:10-12:30	<b>KÜLTİVATÖR YAYLARINDA YORULMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ</b> Hamit Adin, Raşit Koray Ergün
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Prof. Dr. Cevdet GÖLOĞLU</b> <b>HALL ZELVE / SALON ZELVE</b>	
11:10-11:30	<b>MELT SPINNING YÖNTEMİYLE AA6060 ALÜMİNYUM ALAŞIMI ŞERİT ÜRETİMİ VE İNCELENMESİ</b> Sultan ÖZTÜRK, Sefa Emre SÜN BÜL, Kürşat İCİN, Bülent ÖZTÜRK Murat EROĞLU
11:30-11:50	<b>MADEN VE GALERİ TAHKİMAT SİSTEMLERİNDE KULLANILAN MİKROALAŞIMLI SICAK HADDELENMİŞ PROFİLİN BÜKME PROSES TASARIMI VE SİMÜLASYONU</b> Aytaç BAŞSÜLLÜ, Serhat ARALAR, İlter KİLERCİ, Osman ÇULHA
11:50-12:10	<b>MİG-MAG KAYNAK TEKNİĞİ İLE BİRLEŞTİRİLEN FARKLI BOR İÇERİĞİNE SAHİP TRIP ÇELİĞİNİN MİKROYAPISININ İNCELENMESİ</b> Cemal ÇARBOĞA, Bülent KURT, Serkan DAL
12:10-12:30	<b>MAKASLI KALDIRMA SİSTEMİ TASARIMI VE SONLU ELEMENLAR YÖNTEMİYLE ANALİZİ</b> Cengiz Görkem DENGİZ, Mahmut Can ŞENEL, Kemal YILDIZLI, Erdem KOÇ
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç. Dr. Mehmet KAYA</b> <b>HALL AVANOS / SALON AVANOS</b>	
11:10-11:30	<b>GRAFEN KATKILI BAKIR ESASLI ELEKTRİK MOTOR FIRÇALARI</b> Hüseyin İpek, Hamdullah ÇUVALCI, Aykut ÇANAKÇI
11:30-11:50	<b>Al-Cd FERRİTLERİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ</b> T. Şaşmaz Kuru, E. Şentürk

11:50-12:10	<b>GRAFEN MİKTARININ VE SİNERLEME SÜRECİNİN ALÜMİNYUM MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN SERTLİĞİNE ETKİSİ</b> Mahmut Can ŞENEL, Mevlüt GÜRBÜZ, Erdem KOÇ
12:10-12:30	<b>B4C VE GRAFEN İLE TAKVİYE EDİLMİŞ ZA27 ALAŞIMININ MİKRO YAPISI VE AŞINMA DAVRANIŞLARI</b> Emre Deniz YALÇIN, Aykut ÇANAKÇI
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI HALL LODGE / SALON LODGE</b>	
11:10-11:30	<b>ATIK LASTİKLERİN GERİ KAZANIMINDA ALTERNATİF YÖNTEMLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ</b> Fazliye KARABÖRK
11:30-11:50	<b>POMZA TOZU TAKVİYELİ AHŞAP POLİPROPİLEN KOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYONU</b> Memiş Akkuş, Göksel Ulay, Nadir Ayrılmış
11:50-12:10	<b>ATIK PET ŞİŞELERDEN HİDROFOBİK YÜZEY GELİŞTİRİLMESİ</b> Mevlüt GÜRBÜZ
12:10-12:30	<b>TOZ METALURJİ METODUYLA ÜRETİLEN WCu KOMPOZİT MALZEMESİNİN MİKRO FREZELENMESİNDE TAKIM AŞINMASININ DENEYSEL İNCELENMESİ</b> Ali Erçetin, Muzaffer Erdoğan, Kubilay Aslantaş
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç. Dr. Mücahit SÜTÇÜ HALL IHLARA / SALON IHLARA</b>	
11:10-11:30	<b>BORLANMIŞ AISI M42 ÇELİĞİNİN KARAKTERİZASYONU VE AŞINMA DAVRANIŞI</b> Halil Aytekin, Mehmet Küçükkurt
11:30-11:50	<b>THE WASTE HEAT RECOVERY IN THE FURNACE: A CASE STUDY IN A BISCUIT FACTORY</b> Gamze KARANFİL and Selmin ENER RUŞEN
11:50-12:10	<b>DETERMINATION OF TRAPPING CENTER PARAMETERS OF ZnO NANOPARTICLES BY THERMOLUMINESCENCE</b> T. Yıldırım, M. Işık, N.M. Gasanly
12:10-12:30	<b>NONEQUILIBRIUM MAGNETIC PROPERTIES OF THE ISING MODEL ON THE SHASTRY-SUTHERLAND COMPOUND SrCu<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> Şeyma Akkaya Deviren and Bayram Deviren
12:30-13:30	<b>LUNCH/ÖĞLE YEMEĞİ</b>
<b>SESSION 6 / OTURUM 6</b>	
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç. Dr. Bayram DEVİREN HALL URGUP 1 / SALON ÜRGÜP 1</b>	
13:30-13:50	<b>ELEKTROKROMİK PRUSYA MAVİSİNİN PARTİKÜL BOYUTU VE KAPLAMA SÜRESİNE BAĞLI RENK DEĞİŞİMİ</b> Ahmet Özkan, Cansu Noberi, Cengiz Kaya
13:50-14:10	<b>METAL OKSİT TAKVİYELİ HİDROKSİAPATİT (HA) BAZLI BİYOAKTİF HİBRİD KAPLAMALAR ÜZERİNE BAZI ÇALIŞMALAR</b> Mehmet Topuz, Burak Dikici, Serap Güngör
14:10-14:30	<b>Ni-B-Zn ESASLI ELEKTROKİMYASAL KAPLAMALARIN MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ</b> Aydın KARABULUT, Mustafa DURMAZ, Bülent KILINÇ, Uğur ŞEN, Şaduman ŞEN
14:30-14:50	<b>AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ZİRKONYUM ELEMENTİNİN ETKİSİ</b> Erkan KOÇ, Mehmet ÜNAL, Ercan CANDAN, Yunus TÜREN, Halil Ahmet GÖREN
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç. Dr. Bilal DEMİREL HALL URGUP 2 / SALON ÜRGÜP 2</b>	
13:30-13:50	<b>RADIATION INTERACTION PARAMETERS OF SOME COMMON IMPLANTATION MATERIALS</b> Mehmet Büyükyıldız
13:50-14:10	<b>MECHANICAL AND BIOACTIVE BEHAVIOR OF HYDROXYAPATITE-WOLLASTONITE-TITANIA COMPOSITES</b> Nermin Demirkol
14:10-14:30	<b>A LEACHING STUDY OF URANIUM CONTAINING COMPOSITE ORE</b> Murat ALKAN and M. Hakan MORCALI
14:30-14:50	<b>THE EFFECT OF FOAM PROPERTIES ON IMPACT RESPONSE OF CURVED SANDWICH COMPOSITES</b> Uğur ÖZMEN, Buket OKUTAN BABA, Bülent Murat İÇTEN
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd. Doç. Dr. Yunus TÜREN HALL ZELVE / SALON ZELVE</b>	
13:30-13:50	<b>FERROMANYETİK ŞEKİL HATIRLAMALI Co<sub>82</sub>Al<sub>14</sub>Cr<sub>4</sub> ALAŞIMININ MİKROYAPI VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ</b> Soner BUYTOZ, Ercan ERCAN, Mediha KOK, Türkan GÖKHAN, Fethi DAĞDELEN
13:50-14:10	<b>YAŞLANDIRMA ZAMANININ CU-AL-FE YÜKSEK SICAKLIK ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMININ FAZ YAPISI ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ</b> Köksal YILDIZ, Mediha KÖK, Fethi DAĞDELEN

14:10-14:30	<b>MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARININ YÜKSEK SICAKLIK DAYANIMLARINI GELİŞTİRMEDE ŞEKİL BELLEKLİ MALZEMELERİN KULLANIMI</b> Fevzi KELEN , Tarık AYDOĞMUŞ , Mehmet GAVGALI
14:30-14:50	<b>MANYETO-REOLOJİK MALZEMELER ÜZERİNDEKİ MULLİNS ETKİSİ PARAMETRESİNİN DENEYSEL OLARAK BELİRLENMESİ</b> Uğur MAZLUM, Recep GÜMRÜK
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd.Doç.Dr. İlyas SOMUNKIRAN HALL AVANOS / SALON AVANOS</b>	
13:30-13:50	<b>ÇELİK CORD TELİNİN EĞİLMELİ YORULMA DAVRANIŞI</b> Hüseyin KOYMATCIK, Hayrettin AHLATCI, Yavuz SUN , Yunus TUREN , Koray DÜŞGÜN, Gülşah YILMAZ, Ahmet SERİN, Ziya TOKAN, Sait ÖZÇELİK ve M. Akif BOZTAŞ
13:50-14:10	<b>KLASİK SANDVIÇ KOMPOZİT PANELLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU</b> Orhan GÜNER, Abdulkadir SARI, Mustafa ÖKSÜZ
14:10-14:30	<b>DENİZ YOSUNUNUN TERMOPLASTİK MALZEMELERİN ERİYİK AKIŞ İNDEKSİNE VE YOĞUNLUKLARINA ETKİSİ</b> Yılmaz KISMET, Hasan Celal KILIÇ
14:30-14:50	<b>FARKLI KİMYASAL KOMPOZİSYON, VE MİKROYAPI BİLEŞENLERİNE SAHİP ÇİFT FAZLI ÇELİKLERİN PEKLEŞME DAVRANIŞLARI</b> Bilge Demir, Mehmet Erdoğan
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç.Dr. Tacettin YILDIRIM HALL LODGE / SALON LODGE</b>	
13:30-13:50	<b>SYSTEMATIC STUDY OF SINGLE ATOMS AND MOLECULES ADSORPTION ON GRAPHYNE</b> Mehmet Emin Kilic
13:50-14:10	<b>CHEMICAL AND MORPHOLOGICAL ANALYSIS OF CERAMIC SHERDS FROM TATARLI HÖYÜK (ADANA, TURKEY)</b> Nergis KILINÇ MİRDALI, K. Serdar GİRGİNER, Özlem OYMAN GİRGİNER
14:10-14:30	<b>İZOTERMAL TUTMA SÜRESİ VE YAĞDA SU VERMENİN GGG70 DÖKME DEMİRİN AŞINMA DİRENCİNE ETKİSİ</b> Bilge Demir, Öznur Dincel, Muhammed Elitaş, Aydın Esenkar
14:30-14:50	<b>PRODUCTION OF MULLİTE-EPOXY CO-CONTINUOUS COMPOSİTES</b> Nigar OZEY, Yasin ALTIN, Ayse BEDELOGLU, Onur SARAY, Ayse KALEMTAS
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç.Dr.M.Sabri GÖK HALL IHLARA / SALON IHLARA</b>	
13:30-13:50	<b>TERMOPLASTİK POLİÜRETAN KAUCUKLARIN ÇELİK KARŞISINDA TRIBOLOJİK DAVRANIŞ İNCELEMESİ</b> A.G. URAL, J.-Y. PARİS, J. DENAPE, M. YAHIAOUI, F.J. MARTINEZ
13:50-14:10	<b>KARMAŞIK UNSURLARIN DERİN ÇEKME İŞLEMİNDE PARAMETRE ETKİLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ</b> Cevdet GÖLOĞLU, Tolga MERAL
14:10-14:30	<b>CU-1.1%Co-1.1%Ni-0.5%Be ALAŞIMLARININ SERTLİĞİNE SU VERME ORTAMI VE YAŞLANDIRMA SÜRESİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ</b> Abdulkadir KIZILASLAN, İbrahim ALTINSOY, İbrahim ÖZBEK
14:30-14:50	<b>YÜZEYİ BORLANMIŞ ÇİFT FAZLI ÇELİKLERİN KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ</b> Yusuf KAYALI, Bilal ANATÜRK, Şükrü TAKTAK, Sinan ULU
14:50-15:10	<b>COFFE BREAK / ÇAY-KAHVE ARASI</b>
<b>SESSION 7 / OTURUM 7</b>	
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç.Dr.Mücahit SÜTÇÜ HALL URGUP 1 / SALON ÜRGÜP 1</b>	
15:10-15:30	<b>PROGRAM IN MATLAB FOR PREPARE COMPOSITE MATERIALS</b> Ahmet KOYUNCU, Emre HAMAMCI and Osman Emre ÇELİKEL
15:30-15:50	<b>AN INVESTIGATION OF INTERMETALLIC FORMATION BETWEEN ALUMINIUM AND STEEL</b> Hülya DURMUŞ, Nilay YÜKSEL, Tayfun ÇAPAR, Melis TÜRKÖZ
15:50-16:10	<b>SYNTHESIS OF FE-CR-NI HIGH ENTROPY ALLOY COATINGS BY TIG PROCESS</b> Cihan Özorak, Serkan Islak
16:10-16:30	<b>CHARACTERISATION OF Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C POWDERS SYNTHESIZED VIA MECHANOCHEMICAL ACTIVATION METHOD</b> Cengiz Bagci, Oncu Akyildiz, Hanefi Cinici
16:30-16:50	<b>EFFECT OF TEMPERING TEMPERATURES ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AISI 9254 STEEL</b> Güzide Buse Türedi, Uğur Özdemir, Ömer Faruk Murathan, Volkan Kılıçlı
16:50-17:10	<b>IN SITU PRODUCTION AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINUM MATRIX ALUMINUM-COPPER INTERMETALLIC COMPOSITE</b> Diallo Ibrahima Mafouz, Ahmet Hilmi Paksoy, Onur Tazegül, Faiz Muhaffel and Hüseyin Çimenoglu



<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd.Doç.Dr.İhsan KIRIK</b>		<b>HALL URGUP 2 / SALON ÜRGÜP 2</b>
15:10-15:30	<b>FARKLI ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ FORMADUR 2738 MALZEMESİNİN EDM İLE MİKRO-DELİNMESİNDE ELEKTROT AŞINMA HIZININ ARAŞTIRILMASI</b> Zafer Selçuk Yirmibeş, Hakan Dilipak, Murat Sarıkaya, Volkan Yılmaz	
15:30-15:50	<b>ENERJİ NAKİL HATLARINDA KULLANILAN S355J2 KALİTE EŞKENAR KÖŞEBENTLERİN MİKROYAPI VE KIRILMA DAVRANIŞLARINA HIZLANDIRILMIŞ SOĞUTMANIN ETKİSİ</b> Sezgin AYDIN, Oguz C. CANDOGAN, Sait OZCELIK, Hayrettin AHLATCI, Yunus TUREN, Yavuz SUN, Hüseyin ZENGİN, Alperen ERTAN, Şükrü UGURLU, Ramazan YILDIZ, M. DEMİRKAZIK, Şerafettin ÖNER	
15:50-16:10	<b>DEVELOPMENT OF CARBIDE FREE BAINITE + MARTENSITE DUPLEX STRUCTURE IN COMMERCIAL HIGH SILICON SPRING STEEL</b> Ömer Faruk Murathan, Volkan Kılıçlı, Kemal Davut	
16:10-16:30	<b>OTOMOTİV ENDÜSTRİSİNDE MAGNEZYUM ALAŞIMI UYGULAMLARI</b> Faruk Mert	
16:30-16:50	<b>HIZLANDIRILMIŞ YAŞLANDIRMA (YAPAY YAŞLANDIRMA) TESTLERİNDE KULLANILAN CİHAZLARIN İNCELENMESİ</b> Göksel ULAY	
16:50-17:10	<b>Co BAZLI ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARDA SÜPERSOĞUTMA İŞLEMİ SONUCUNDA METALOGRAFİK İNCELEMELER</b> Murat Eskiil, Kemal Aldaş, Zeynep Aylin Şahan	
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd.Doç.Dr.İlyas SOMUNKIRAN</b>		<b>HALL ZELVE / SALON ZELVE</b>
15:10-15:30	<b>HEZAGONAL NANO BOR NİTRÜR İÇEREN AHŞAP PLASTİK KOMPOZİTLERİN FİZİKSEL, MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİ</b> Nadir Ayrılmış, Alperen Kaymakci	
15:30-15:50	<b>PAVLONYA KERESTELERİNİN TUTKALLI LAMİNE KESRETE ÜRETİMİNDE ORTA TABAKADA KULLANIM OLANAKLARI</b> Türker DÜNDAR, Alperen KAYMAKÇI, Ayberk AYDOĞMUŞ	
15:50-16:10	<b>APS YÖNTEMİ İLE BİRİKTİRİLMİŞ AL2O3+13TiO2 KAPLAMANIN YÜKSEK SICAKLIK AŞINMA DAVRANIŞI</b> Yılmaz KÜÇÜK, M. Sabri GÖK, Mecit ÖGE	
16:10-16:30	<b>KÖŞELERİ YUVARLATILMIŞ EŞKENAR ÜÇGEN DELİKLİ KOMPOZİT LEVHALARIN GERİLME VE YÜZDE UZAMA DAVRANIŞLARININ DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ</b> Hamit Adin, Raşit Koray Ergün	
16:30-16:50	<b>AA1050/B<sub>4</sub>C KOMPOZİTLERİN KOROZYON DAVRANIŞI</b> E. Cevik, Y. Sun, Y. Türen, H. Ahlatci, S.Yaşın, H. Çuğ	
16:50-17:10	<b>BİYOMEDİKAL UYGULAMALARDA KULLANILAN Ti6Al4V ALAŞIMININ KOROZYON DAVRANIŞI ÜZERİNE TiAIN KAPLAMANIN ETKİSİ</b> Şengül DANIŞMAN, Muharrem TEBER	
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd.Doç.Dr.Soner BUYTOZ</b>		<b>HALL AVANOS / SALON AVANOS</b>
15:10-15:30	<b>Tİ ESASLI İMPLANT MALZEMELERDE HİDROKSİAPATİT KULLANIMI</b> Mehmet KAYA, Abdurrahman YOLUN	
15:30-15:50	<b>%30 ROCKFORCE DOĞAL FİBER TAKVİYELİ POLYAMİD 6 KOMPOZİT MALZEMENİN DELAMİNASYON FAKTÖRÜNÜN İNCELENMESİ</b> Fatih ÖZEN, Ferit FIÇICI, Mustafa DÜNDAR, Hüseyin ÜNAL	
15:50-16:10	<b>YAPI SEKTÖRÜNDE ATIK KULLANIMINA İLİŞKİN BİR İNCELEME: DEMİR- ÇELİK ÜRETİM ATIKLARI</b> Merve TUNA KAYILI, Gülser ÇELEBİ, Abdulmecit GÜLDAŞ	
16:10-16:30	<b>ELEKTRİKLİ ARAÇ UYGULAMALARI İÇİN KOMPOZİT MALZEME İLE HAFİF ŞASE TASARIMI VE GELİŞTİRİLMESİ</b> Himmet Özarslan, Hakan Yavuz, Fatih Darıcık	
16:30-16:50	<b>FARKLI AŞILAYICILARIN KAM MİLİ DÖKÜM KALİTESİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ</b> Mehmet Şimşir, Habip Kurgezen, Fatih Özaydın	
16:50-17:10	<b>5AlTi MAGNEZYUM ALAŞIMINDA MİKROYAPI, MEKANİK ÖZELLİKLER VE AŞINMA DAVRANIŞINA Mn ALAŞIM ELEMENTİNİN ETKİSİ</b> Harun ÇUĞ, Hayrettin AHLATCI, Engin CEVİK, Süleyman YAŞIN, Yunus TUREN, Yavuz SUN, Hüseyin ZENGİN	
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç.Dr.Bilal DEMİREL</b>		<b>HALL LODGE / SALON LODGE</b>
15:10-15:30	<b>THE COMPARIŞION OF LOW VELOCITY IMPACT RESPONSE OF FLAT AND CURVED SANDWICH COMPOSITE PANELS</b> Melis YURDDASKAL, Buket OKUTAN BABA, Bülent Murat İÇTEN	
15:30-15:50	<b>DEVELOPMENT OF FLOOR TILES WITH CLOSED POROSITY</b> Güneş ÇİĞDEMİR KORÇ, Alpagut KARA and Ferhat KARA	

15:50-16:10	<b>ELİMİNATION OF BORIC ACID IN ZRCMS GLASS-CERAMIC FRIT COMPOSITIONS BY USING BORON WASTES</b> Fatma Aksu, Ayşe Tunalı, Neslihan Tamsü Sellı, Bugra Çiçek, Emre Talşık
16:10-16:30	<b>ISIL İŞLEMİN GGG70 VAGON TAMPON MALZEMESİNİN SÜNEKLİĞİNE ETKİSİ</b> Bilge Demir, Muhammed Elitaş, Öznur Dıncel, Cemal Çarboğa, Aydın Esenkar
16:30-16:50	<b>THERMOMECHANICAL CYCLIC STABILITY AND SHAPE MEMORY RESPONSE OF POROUS NİTi ALLOY</b> Mehmet Kaya, Ömer Çakmak, Behçet Gülenç, Kadri Can Atlı
16:50-17:10	<b>THE CLUSTER FORMATION ON GRAPHYNE</b> Mehmet Emin Kilic

**Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç. Dr. Oktay ERDOĞAN**

**HALL IHLARA / SALON IHLARA**

15:10-15:30	<b>THE EFFECT OF MICRO ALLOY BORON ADDED ON MICROSTRUCTURE OF 205 AUSTENITIC MANGANESE STEEL</b> Cemal ÇARBOĞA, Bülent KURT, Serkan DAL
15:30-15:50	<b>NEVŞEHİR TAŞI KESİM ATIKLARININ SERAMİK KARO SIRINDA KAOLEN YERİNE KULLANIMI</b> Zahide BAYER ÖZTÜRK
15:50-16:10	<b>8620 SEMENTASYON ÇELİĞİNE (21CRNİ5) DEĞİŞİK ORANLARDA BOR İLAVESİNİN MİKROYAPIYA ETKİSİ</b> Cemal ÇARBOĞA
16:10-16:30	<b>NANO MATERYALLERİN ÇEVRE TEKNOLOJİLERİNDE KULLANIMI</b> Serkan Şahinkaya
16:30-16:50	<b>DÖKÜM SANAYİ ATIKLARININ ÇEVRESEL ETKİLERİ VE FAYDALI KULLANIM OLANAKLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ</b> Hüseyin CÜCE, Mustafa YEMEN
16:50-17:10	<b>GGG70 DÖKME DEMİR YÜZEYİNİN KUTU SEMENTASYON TEKNİĞİ İLE CRVC KAPLANARAK KAPLAMA TABASI MİKROYAPISININ İNCELENMESİ</b> Bülent KURT, Cemal ÇARBOĞA, Lütfullah ÖZDOĞAN, Serkan DAL

**SESSION 8 / OTURUM 8**

**Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç. Dr. Zahide BAYER ÖZTÜRK**

**HALL URGUP 1 / SALON ÜRGÜP 1**

17:30-17:50	<b>KUTU SEMENTASYON TEKNİĞİ İLE CRVC KAPLANMIŞ AISI D2 SOĞUK İŞ TAKIM ÇELİĞİNİN MİKROYAPISININ İNCELENMESİ</b> Bülent KURT, Erdoğan KANCA, Ali GÜNEN, Bilal DEMİREL
17:50-18:10	<b>MİG MAG TEKNİĞİ İLE BİRLEŞTİRİLEN BOR KATKILI 304 PASLANMAZ ÇELİĞİN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI</b> C. Çarboğa, B. Kurt, S. Dal, B. DEMİR
18:10-18:30	<b>AISI 4140 ISLAH ÇELİĞİNE (42CRMO4) DEĞİŞİK ORANLARDA BOR İLAVESİNİN MİKROYAPIYA ETKİSİ</b> Cemal ÇARBOĞA
18:30-18:50	<b>ALÜMİNYUMUN VE ÇELİK MALZEMEDEN ÜRETİLMİŞ NOZUL İLE AKIŞKAN OLARAK OKSİJEN KULLANILAN KARŞIT AKIŞLI RANQUE-HİLSCH VORTEKS TÜPÜN PERFORMANSININ DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ</b> Volkan KIRMACI

**Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç. Dr. Serkan ISLAK**

**HALL URGUP 2 / SALON ÜRGÜP 2**

17:30-17:50	<b>THE EFFECTS OF UNIFORM PREFORM SURFACE TEMPERATURE ON THE FINAL PROPERTIES OF THE 1.5 LT CARBONATED SOFT DRINK PET BOTTLE</b> Bilal Demirel, Fugen Daver, Ali Yaras, Esra Kılıç
17:50-18:10	<b>YOLCU TAŞIMACILIĞI YAPAN TAŞITLARDA İŞİNİMLA ISITMA SİSTEMİ TASARIMI</b> Hayri EREN, Volkan KIRMACI
18:10-18:30	<b>ÜLKEMİZDE HAVALANDIRMA SİSTEMLERİNDE ISI GERİ KAZANIM CİHAZLARINDA KULLANILAN REKÜPERATÖRÜN TASARIMI</b> Evren KOCAOĞLU, Volkan KIRMACI
18:30-18:50	<b>THICKNESS OPTIMIZATION OF THERMAL BARRIER COATING OF A DIESEL PISTON BY STATISTICAL TESTING DESIGN SOFTWARE ECHIP</b> F. Hepbicer, O. Kocaturk, A. Saglam, B. Demirel

**Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç. Dr. Tacettin YILDIRIM**

**HALL ZELVE / SALON ZELVE**

17:30-17:50	<b>POLİETİLEN (PE) MATERYALDEN ÜRETİLEN BORULAR SULAMA SİSTEMLERİNDE NEDEN TERCİH SEBEBİDİR?</b> M. Cüneyt BAĞDATLI
17:50-18:10	<b>ULTRASES İLE MODİFİYE EDİLMİŞ NEVŞEHİR POMZA TAŞI KULLANILARAK CU(II)'NİN GİDERİMİ</b> Erkan KALIPCI

18:10-18:30	<b>AISI 4140 ÇELİĞİNİN YÜZEYİNİN CRVC KAPLANANARAK KAPLAMA TABAKASI MİKROYAPISININ İNCELENMESİ</b> Bülent KURT, Cemal ÇARBOĞA, Bilal DEMİREL
18:30-18:50	<b>TÜRKİYE'DE PESTİSİT KUTULARINDA KULLANILAN MALZEMELER ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA</b> Oktay ERDOĞAN

## 8 APRİL 2016 - 8 NİSAN 2016

### SESSION 9 / OTURUM 9

**Session Chairman / Oturum Başkanı:** Yrd.Doç.Dr.İlyas SOMUNKIRAN

**HALL URGUP 1 / SALON ÜRGÜP 1**

08:30-08:50	<b>AHŞAP ESASLI LEVHALARDAN AYRIŞAN FORMALDEHİT EMİSYONU VE ORGANİK UÇUCU BİLEŞİKLER İÇİN YÖNETMELİKLER VE STANDARTLAR</b> Tolga Kaptı, Nadir Ayrılmış
08:50-09:10	<b>YAPI KERESTELERİNDE EĞİLME ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİNDE AKUSTİK ESASLI TAHRİBATSIZ TEST YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI</b> Türker DÜNDAR, Hızır Volkan GÖRGÜN
09:10-09:30	<b>NOKTA DİRENÇ KAYNAĞINDA MALZEME CİNSİNİN ÇEKİRDEK OLUŞUMUNA ETKİSİ</b> Ahmet AKKUŞ
09:30-09:50	<b>UÇUCU KÜL KATKISININ EPOKSİ ZEMİN KAPLAMA MALZEMESİNİN HİDROFOBİSİTESİNE VE SERBEST YÜZEY ENERJİSİNE ETKİSİ</b> Bahri ERSOY, Atilla EVCİN, Tayfun UYGUNOĞLU, İbrahim GÜNEŞ
09:50-10:10	<b>AHŞAP VE AHŞAP KOMPOZİTLERDE YÜZEY YAŞLANDIRMA TEST TEKNİKLERİNİN İNCELENMESİ</b> GÖKSEL ULAY, NEVZAT ÇAKICIER

**Session Chairman / Oturum Başkanı:** Yrd.Doç.Dr.Soner BUYTOZ

**HALL URGUP 2 / SALON ÜRGÜP 2**

08:30-08:50	<b>SİLİKA AEROJEL VE DİĞER ISI YALITIM MALZEMELERİNİN ISI TRANSFERİ ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE SAYISAL OLARAK İNCELENMESİ</b> Nesrin DEMİR, Mehmet Fatih KAYA, Emre YILDIRIM
08:50-09:10	<b>DUBLEKS PASLANMAZ ÇELİK SAÇLARIN ŞEKİLLENDİRME SINIR DİYAGRAMLARININ DENEYSEL VE TEORİK OLARAK BELİRLENMESİ</b> Cengiz Görkem DENGİZ, Kemal YILDIZLI
09:10-09:30	<b>SOĞUK HADDELENMİŞ SAF BAKIR BARANIN YENİDEN KRİSTALLEŞME ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI</b> Mehmet Erdem, Serdar Altın
09:30-09:50	<b>Co BAZLI ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARDA ÇÖKELTİLER</b> Murat Eşkil, Zeynep Aylin Şahan
09:50-10:10	<b>DUŞLU MASA ROLLERİNDE MEYDANA GELEN HASARLAR VE ÇÖZÜM ÖNERİLERİ</b> Ahmet ÇÜRÜK

**Session Chairman / Oturum Başkanı:** Yrd.Doç.Dr.Vahdettin KOÇ

**HALL ZELVE / SALON ZELVE**

08:30-08:50	<b>SYNTHESIS and CHARACTERİZATİON of A<sub>2</sub>B<sub>7</sub> TYPE HYDROGEN STORAGE ALLOYS</b> Alanur BİNAL AYBAR and Mustafa ANIK
08:50-09:10	<b>CoB NANO TOZ SENTEZİ VE ELEKTROT PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ</b> Nilüfer KÜÇÜKDEVECİ, Mustafa ANIK
09:10-09:30	<b>hBN-SiC KOMPOZİT TOZ ÜRETİMİNE ÜRENİN ETKİSİ</b> Zuhal Yılmaz, Nuran Ay
09:30-09:50	<b>TOZ METALURJİSİ ÜRETİM PARAMETRELERİNİN İNTERKONNEKTÖR PLAKALARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ</b> Bülent Öztürk, Ömer Necati Cora, Sultan Öztürk, Ahmet Bakal, Alparslan Topcu
09:50-10:10	<b>UZUN İŞİMALI MA<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu;Dy FOSFORLARIN YANMA YÖNTEMİ İLE SENTEZİ</b> Yusuf Ziya HALEFOĞLU, Osman SERİNDAĞ, Nuran KÖKER

**Session Chairman / Oturum Başkanı:** Doç.Dr.Tacettin YILDIRIM

**HALL AVANOS / SALON AVANOS**

08:30-08:50	<b>SERAMİK VE METALİK TAKVİYE MALZEMELERİNİN MAGNEZYUM MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ</b> Ertan KÖSEDAĞ, Tarık AYDOĞMUŞ
08:50-09:10	<b>T5 VE T6 ISIL İŞLEMLERİNİN ZN-15AL-3CU ALAŞIMININ YAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ</b> Ali Paşa Hekimoğlu, Temel Savaşkan
09:10-09:30	<b>INFLUENCE OF Bi<sup>3+</sup> ADDITION ON LUMINESCENT INTENSITY OF SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> B. Demirel
09:30-09:50	<b>OFTALMİK OPTİK LENSLEİN SPEKTRAL İŞİK GEÇİRGENLİKLERİ</b> Tuba Özdemir, Firdevs Banu Özdemir

09:50-10:10	<b>BARTIN İLİ İÇME SUYU ARITMA TESİSİ ATIK ÇAMURUNUN UÇUCU KÜL KATKILI TUĞLA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ</b> Gülfem BİNAL, Ertuğrul ERDOĞMUŞ
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç.Dr.Aslıhan KARATEPE HALL LODGE / SALON LODGE</b>	
08:30-08:50	<b>SYNTHESIS AND PHOTOLUMINESCENCE STUDY OF Er<sup>3+</sup>-DOPED Ho<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> STRUCTURE</b> Esra ÖZTÜRK, Erkul KARACAOĞLU
08:50-09:10	<b>ENHANCED DYE SENSITIZED PHOTOCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION BASED ON COBALT SULFIDE/CARBON NANOTUBE NANOCOMPOSITE</b> Imren Hatay Patir, <b>Emre Aslan</b> , Ilker Akin
09:10-09:30	<b>CHARACTERISTICS OF CERAMIC COATING FABRICATED BY MICRO ARC OXIDATION ON ALUMINIZED STAINLESS STEEL</b> Cengizhan Taslicay, Yakup Yurekturk, <b>Faiz Muhaffel</b> , Murat Baydogan
09:30-09:50	<b>SOL-GEL SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF Nb-DOPED Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> NANOPOWDERS</b> Cengiz Bağcı, Oncu Akyıldız, Hanefi Cinici
09:50-10:10	<b>AQUEOUS CERAMIC SUSPENSIONS FOR DIGITAL DECORATION OF CERAMIC TILES AND THE EVALUATION OF INK-JET PRINTABILITY</b> Gülşen L. Güngör, Alpagut Kara, Davide Gardini, Magda Blosi, Michele Dondi, Chiara Zanelli
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç.Dr.İsmail DİNÇER HALL IHLARA / SALON IHLARA</b>	
08:30-08:50	<b>METAL KESME ATIKSULARININ ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI</b> Hüseyin CÜCE, H. İbrahim ÇAMLI
08:50-09:10	<b>ŞEFFAF DUVAR KAROSU SIRLARINDA FARKLI BOR KAYNAKLARININ KULLANIMI</b> Zahide BAYER ÖZTÜRK
09:10-09:30	<b>GGG70 DÖKME DEMİR YÜZEYİNİN KUTU SEMENTASYON TEKNİĞİ İLE TİC KAPLANARAK KAPLAMA TABASI MİKROYAPISININ İNCELENMESİ</b> Bülent KURT, Khangardas ASGAROV, Barış GÜNAY, Bilal DEMİREL
09:30-09:50	<b>ULTRASES İLE MODİFİYE EDİLMİŞ NEVŞEHİR POMZA TAŞI KULLANILARAK REACTIVE RED 120 BOYASININ RENK GİDERİMİ</b> Erkan KALIPCI
09:50-10:10	<b>AISI 1040 ÇELİĞİNE DEĞİŞİK ORANLARDA BOR İLAVESİNİN MİKROYAPIYA ETKİSİ</b> Cemal ÇARBOĞA
10:10-10:30	<b>COFFE BREAK / ÇAY-KAHVE ARASI</b>
<b>SESSION 10 / OTURUM 10</b>	
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç.Dr.Serkan ŞAHİNKAYA HALL URGUP 1 / SALON ÜRGÜP 1</b>	
10:30-10:50	<b>BORLANMIŞ GRİ DÖKME DEMİRİN SİMULE ORTAMDA ATMOSFERİK KOROZYON DAVRANIŞI</b> Hanbey HAZAR, Uğur ÖZTÜRK
10:50-11:10	<b>1.2210 İLE ST37 ÇELİK ÇİFTİNİN SÜRTÜNME SICAKLIĞI PARAMETRESİ KULLANILARAK BİRLEŞTİRİLMESİ VE MİKROYAPI ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI</b> Ertuğrul ÇELİK
11:10-11:30	<b>DİELEKTRİK ORTAMIN ELEKTRO EROZYON İLE İŞLEMENE ETKİSİ</b> Ali Kalyon
11:30-11:50	<b>SOFRACAMI ÜRETİM FIRINLARINDA KULLANILAN SİLİMANİT REFRAKTERLERİN KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ</b> İsmail ACAR, Yasemen KALPAKLI
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd.Doç.Dr.Davut SARITAŞ HALL URGUP 2 / SALON ÜRGÜP 2</b>	
10:30-10:50	<b>Al<sub>x</sub>B<sub>4-x</sub>H<sub>2n</sub> (x=1-3, n=0-6) TOPAKLARININ YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ</b> İskender Muz
10:50-11:10	<b>NANO METAL PARTİKÜLLERİN AKRİLİK ÇAPRAZ BAĞLAYICI İLE TEKSTİL YÜZEYLERİNE KAPLANMASI</b> Mustafa TUTAK, Özlem BİLGET
11:10-11:30	<b>AKIMSIZ CoB FİMLERİN ELEKTROT PERFORMANSLARI</b> Nilüfer Küçükdeveci, Mustafa Anık
11:30-11:50	<b>ŞAMOT REFRAKTER TUĞLALARIN SİNERLENME ÖZELLİKLERİNE VERMİKÜLİT İLAVESİNİN ETKİSİ</b> Serkan DAL, Mücahit SÜTÇÜ, M. Sabri GÖK, Osman GENÇEL
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç.Dr.Mücahit SÜTÇÜ HALL ZELVE / SALON ZELVE</b>	
10:30-10:50	<b>SEISMIC LOAD RESISTING SYSTEMS IN TALL CONCRETE STRUCTURES</b> Dia Eddin Nassani, Kamiran Ali Ali
10:50-11:10	<b>CHARACTERIZATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF RECOVERED WASTE ZIRCONIA POWDERS BY POWDER METALLURGY TECHNIQUE</b> İ. Bülent Nilüfer, Hasan Gökçe, <b>Faiz Muhaffel</b> , M. Lütfi Öveçoğlu, Hüseyin Çimenoğlu



11:10-11:30	<b>IMPROVEMENT THE WEAR BEHAVIOR OF LOW CARBON STEELS BY FRICTION STIR PROCESSING</b> Dursun Murat SEKBAN, Semih Mahmut AKTERER, Harun YANAR, Gencaga PURCEK
11:30-11:50	<b>EFFECT OF FRICTION STIR PROCESSING on TRIBOLOGIAL PROPERTIES OF AL-Sİ ALLOY</b> Dursun Murat SEKBAN, Semih Mahmut AKTERER, Harun YANAR, Gencaga PURCEK
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç. Dr. Tacettin YILDIRIM HALL AVANOS / SALON AVANOS</b>	
10:30-10:50	<b>AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (97/3) KAPLAMA KALINLIĞININ KAPLAMANIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ</b> Osman ASİ, Önder YEŞİL, Halil Murat ENGİNSOY
10:50-11:10	<b>DİNAMİK DÖKÜM İLE KOMPOZİT YÜZEY KAPLAMA</b> Serdar Osman YILMAZ, Mustafa ÖZKAYA, İbrahim Savaş DALMIŞ
11:10-11:30	<b>AA 5754 SAC MALZEMESİ İÇİN EĞİMLİ YÜZEYLERİN ARTIŞLI ŞEKİLLENDİRİLMESİ</b> Göloğlu, C. <sup>a</sup> ve Bulut, C
11:30-11:50	<b>ISO TS 16949 VE DÖKÜM SEKTÖRÜ UYGULAMALARI</b> Seyfi Değirmenci
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Doç. Dr. Bilal DEMİREL HALL LODGE / SALON LODGE</b>	
10:30-10:50	<b>THE THERMAL CONDUCTIVITY OF HEAT-TREATED WOOD MANUFACTURED BY THERMOWOOD METHOD</b> Hamiyet ŞAHİN KOL and Sema AYSAL KESKİN
10:50-11:10	<b>BULK PROPERTY CHANGES DUE TO NEUTRON IRRADIATION IN URANIUM DIOXIDE</b> Seçkin D. Günay
11:10-11:30	<b>ŞAMOT REFRAKTER TUĞLALARIN SİNERLENME ÖZELLİKLERİNE BAĞLAYICI KİL İLAVESİNİN ETKİSİ</b> Serkan DAL, Mücahit SÜTÇÜ, M. Sabri GÖK, Osman GENÇEL
11:30-11:50	<b>EFFECT OF LATTICE DEFECT DENSITY ON THE IMPACT PROPERTIES OF API X70 PIPELINE STEEL</b> ENGÜN S, TURAN S, GÜNDÜZ O, UZUN O
<b>Session Chairman / Oturum Başkanı: Yrd. Doç. Dr. M. Cüneyt BAĞDATLI HALL IHLARA / SALON IHLARA</b>	
10:30-10:50	<b>THE EFFECT OF GROWTH RATE ON MICROSTRUCTURE AND MICROHARDNESS IN THE Al-Si-Ti TERNARY ALLOY</b> Pinar Ata Esener, Ümit Bayram, Sezen Aksöz, Kâzım Keşlioğlu, Necmettin Maraşlı
10:50-11:10	<b>INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF BINARY Ti-Ni EUTECTIC ALLOYS PREPARED BY ARC MELTING</b> H. İbiş, S. Akbaş, U. Büyük, M. Erol
11:10-11:30	<b>FİTİK YAĞI METİL ESTERİNİN DİZEL BİR MOTORDA KULLANIMI VE D-2 YAKITLA EMİSYON DEĞERLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI</b> Hanbey HAZAR, Uğur ÖZTÜRK
11:30-11:50	<b>PHOTOCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION BY TiO<sub>2</sub>/CoS NANOMATERIAL</b> İlker Akin, Emre Aslan, Imren Hatay Patir
12:30-13:30	<b>LUNCH/ÖĞLE YEMEĞİ</b>
<b>13:30-14:30 KAPADOKYA GEZİ PROGRAMI</b>	
<b>POSTERS / POSTER BİLDİRİLER</b>	
<b>6 APRİL 2016 - 6 NİSAN 2016</b>	
1	<b>ZAMAK-3 ALAŞIMLARINDA Ti ve Sr İLAVESİNİN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERDEKİ DEĞİŞİME ETKİSİ</b> İbrahim ALTINSOY, Abdülkadir KIZILASLAN, İbrahim ÖZBEK
2	<b>PORSELEN KARO BÜNYELERDE ALTERNATİF HAMMADDE OLARAK NEFELİNLİ SİYENİT KULLANIMININ BÜNYE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ</b> Abdülkadir Yorgun, Tuna Aydın
3	<b>PORSELEN KARO BÜNYELERDE ALTERNATİF HAMMADDE OLARAK ZEOLİT KULLANIMININ BÜNYE ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ</b> Emre Vanlıoğlu, Tuna Aydın
4	<b>FARKLI ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ FORMADUR 2738 MALZEMESİNİN EEİ İLE MİKRO-DELİNMESİNDE İŞLEME HIZININ ARAŞTIRILMASI</b> Zafer Selçuk Yirmibeş, Hakan Dilipak, Murat Sarıkaya, Volkan Yılmaz
5	<b>UÇUCU KÜL ESASLI GÖZENEKLİ MALZEMELERİN DÜŞÜK ISIL İLETKENLİKLİ YAPI MALZEMESİ OLARAK GELİŞTİRİLMESİ</b> Aylin PALA, Tuna AYDIN
6	<b>THERMALLY STIMULATED CURRENT MEASUREMENTS in Ga-RICH GALLIUM ARSENIDE CRYSTALS</b> T. Yıldırım, Nizami.M. Gasanly and S. Tüzemen

7	<b>KOMPOZİT MALZEMELERİN MEKANİK DAVRANIŞI – RÜZGÂR TÜRBİN KANADI ÖRNEĞİ</b> Kadir KAYA , Erdem KOÇ
8	<b>EFFECT OF TEMPERATURE ON LOW-COST CUO THIN FILM GAS SENSING PROPERTIES GROWN BY SUCCESSIVE IONIC LAYER ADSORPTION AND REACTION (SILAR) METHOD</b> Irmak KARADUMAN, Tuğba ÇORLU, Memet Ali YILDIRIM, Aytunç ATEŞ, Selim ACAR
9	<b>NO<sub>2</sub> GAS SENSING PROPERTIES OF AL/HFO<sub>2</sub>/P-Sİ SCHOTTKY DIODE</b> Irmak KARADUMAN, Özlem BARİN, Selim ACAR
10	<b>EFFECT OF SODIUM FLUOROSILICATE ON COATING GROWTH PERFORMANCE OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION TREATMENT ON ALUMINUM ALLOY</b> Aysun AYDAY, Mehmet DURMAN
11	<b>AN EXPERIMENTAL STUDY FOR INHIBITION OF COPPER CORROSION IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION BY KETOPROFEN</b> F. Kayadibi, S. G. Sagdinc and S. Zor
12	<b>ELEKTROEĞİRME PROSESİ İLE HİDROFOBİK NANOFİBER KAPLAMALAR</b> Özcan Köysüren, H. Nagehan Köysüren, Canan Duran, İrem Arslan
13	<b>MADEN GALERİ TAHKİMAT SİSTEMLERİNDE KULLANILAN PROFİLİN SİMÜLASYON DESTEKLİ SICAK HADDELEME PROTOTİP ÜRETİM TASARIMI</b> Dursun DEMİRCİ, Erhan ÖZKAN, M.Erkin.ERÇİN, Necati ŞAHAN, Osman ÇULHA
14	<b>WIDE BAND GAP MODIFICATION OF Mg DOPED POLYCRYSTALLINE ZnO THIN FILMS</b> Tacettin Yıldırım, İlker Öçalan, Aliye Çankaya
15	<b>YÜZEY İŞLEMİNİN KARBON NANOTÜP/POLİMER KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ</b> H. Nagehan Köysüren, Özcan Köysüren, Merve Koca, Büşra Çıtlak, Osman Altın
16	<b>INFLUENCE OF GROWTH RATE ON MICROSTRUCTURE, MICROHARDNESS, TENSILE STRENGTH AND ELECTRICAL RESISTIVITY OF DIRECTIONALLY SOLIDIFIED Al-Cu-Ti EUTECTIC ALLOY</b> SEZEN AKSÖZ, YASİN KARAMAZI, PINAR ATA ESENER, ÜMİT BAYRAM , KÂZİM KEŞLİOĞLU, NECMETTİN MARAŞLI
<b>7 APRİL 2016 - 7 NİSAN 2016</b>	
1	<b>SİNERLEME SICAKLIĞININ YÜKSEK PLASTİSİTEYE SAHİP KİL İÇEREN ÇİNİ BÜNYELERİN FİZİKSEL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ</b> Pelin Güleda Karadeniz, Nermin Demirkol
2	<b>KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE KULLANILAN CAM SERAMİK CONTA ÜRETİMİ</b> Semra KURAMA, Gamze SAYDAM
3	<b>HAREKETLİ YATAK BİYOFİLM REAKTÖRLERDE KULLANILAN TAŞIYICI MALZEMELER</b> Osman Önder NAMAL
4	<b>Zn-Al ALAŞIMLARINDA KATI ÇÖZELTİ SERTLEŞMESİ</b> Hüseyin İpek, Hamdullah ÇUVALCI
5	<b>SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND ELECTORHEOLOGICAL PROPERTIES OF SCHIFF BASE MODIFIED CHITOSAN AND ITS COPPER COMPLEX</b> Faruk KAYAPA, Ömer Yunus GÜMÜŞ, Fatma KARİPCİN, Halil İbrahim ÜNAL
6	<b>LAMEL GRAFİTLİ DÖKME DEMİRLERDE ISIL İŞLEMİN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ</b> Ahmet BALIN, İlyas SOMUNKIRAN
7	<b>7075 ALÜMİNYUM ALAŞIMINDA SU VERME SICAKLIĞININ TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ</b> Hülya DURMUŞ, Melis TÜRKÖZ, Nilay YÜKSEL, R. Onur Uzun, Tayfun Çapar
8	<b>ÖSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİK ÜZERİNE SHS YÖNTEMİYLE Ni<sub>3</sub>Al-Cr METALLERARASI BİLEŞİĞİNİN KAPLANMASI</b> İhsan KIRIK, Burhan YILMAZ, Musa KILIÇ, Nuri ORHAN
9	<b>INCORPORATION OF IGNİMBRİTE; AHLAT STONE (BİTLİS, TURKEY) İN THE MANUFACTURING OF CERAMİC TİLES</b> Özgür Cengiz
10	<b>YERLİ SİNER ve ERGİMİŞ SPİNELİN MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> REFRAKTERLERİN TERMAL ŞOK DAVRANIŞLARINA ETKİSİ</b> Aslı Çakır, Servet Turan
11	<b>Nİ-B ESASLI ELEKTROKİMYASAL KAPLAMALARIN MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ</b> Aydın KARABULUT, Mustafa DURMAZ, Bülent KILINÇ, Uğur ŞEN, Şaduman ŞEN
12	<b>THE EXPERIMENTAL DETERMINATION OF INTERFACIAL ENERGIES FOR SOLID ZN IN EQUILIBRIUM WITH Zn-Al-Sb LIQUID</b> SEZEN AKSÖZ, YEMLİHA ALTINTAS, ESRA ÖZTÜRK, KAZIM KEŞLİOĞLU, NECMETTİN MARAŞLI
13	<b>EXPERIMENTAL MEASUREMENTS OF SOME THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF SOLID CDSB INTERMETALLIC IN THE SN-CD-SB TERNARY ALLOY</b> SEZEN AKSÖZ, ESRA ÖZTÜRK, YEMLİHA ALTINTAS, KAZIM KEŞLİOĞLU, NECMETTİN MARAŞLI

14	<b>INVESTIGATION OF TAPE CASTING PARAMETERS FOR ALUMINA-SILICA LAMINATED ARCHITECTURES</b> M. SONUC ISLEK, M. SARIOGLU CEBECI, A. OZER
15	<b>CALCULATION OF GRAIN BOUNDARY ENERGIES OF GALLIUM ARSENIDE WITH FIRST-PRINCIPLES STUDY</b> Seçkin D. Günay, Çetin Taşseven
16	<b>STUDY ON MICROSTRUCTURES AND WEAR PROPERTIES OF ZA 27 ALLOY AND ITS COMPOSITES REINFORCED WITH B<sub>4</sub>C AND GRAPHENE NANOPARTICLES</b> E. D. Yalcin, A. Canakci
17	<b>EPOKSİ ZEMİN KAPLAMANIN REOLOJİK ÖZELİKLERİNE KİREÇTAŞI TOZUNUN ETKİSİ</b> Tayfun UYGUNOĞLU, İbrahim GÜNEŞ, Bahri ERSOY, Atilla EVCİN
18	<b>FISTIK YAĞI METİL ESTERİNİN DİZEL BİR MOTORDA KULLANIMININ MOTOR PERFORMANSINA ETKİLERİ</b> Hanbey HAZAR, Uğur ÖZTÜRK

## PROCEEDINGS/BİLDİRİLER

INVESTIGATION OF METALLURGICAL PROPERTIES OF WELDED REGION OF PIPES BY ORBITAL TIG AND MANUAL TIG WELDING .....	1
Bekir Çevik, Alpay Özer	
INVESTIGATION OF THE MICRO STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE 7XXX SERIAL AL ALLOY JOINED BY FRICTION STIR WELDING.....	5
Uğur AVCI, Mehmet ERDEM	
THE INVESTIGATION OF INDUCTION SINTERING BEHAVIOUR OF ASISI 1010 STEEL PRODUCED BY POWDER METALLURGY.....	9
Vahdettin KOÇ	
BIOMIMETIC APPROACH FOR ICING PHENOMENON OF WIND TURBINES.....	15
Kurtuluş Değer and Hüdayim Başak	
SOLID-STATE SYNTHESIS OF LANTHANUM BORATES AT A REACTION TEMPERATURE OF 800°C.....	21
S. Sari, A. S. Kipcak, F. T. Senberber, M. Yildirim and E. M. Derun	
THE EFFECT OF MICROSTRUCTURE ON THE MECHANICAL PROPERTIES IN GGG 40 AND 50 SERIES SPHERICAL GRAPHITE CAST IRON MATERIAL.....	25
Mehmet GENÇER, Bülent BOSTAN, Sinan AKSÖZ, Hakan ADA	
INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF HEAT TREATMENT ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES IN NODULAR CAST IRONS .....	30
İlyas SOMUNKIRAN, Ahmet BALIN	
THE EFFECT OF SINTERING TIME ON NiTi SHAPE MEMORY ALLOYS PRODUCT BY POWDER METALLURGY METHOD .....	36
Naci Arda TANIŞ, Bülent BOSTAN, Sinan AKSÖZ	
INVESTIGATION OF COATING PERFORMANCE OF POLYMERS CONTAINING MODIFIED GRAPHENE OXIDE.....	39
Mustafa ÇAKIR, Habibe İrem HELVACIOĞLU	
POST-WELD HEAT TREATMENT APPLIED IN EXAMINING THE MECHANICAL PROPERTIES OF 13CrMo4-5 and X10CrMoVNb9-1 GRADE STEEL.....	43
Caner KIRBAS, Bunyamin CICEK, Murat BAYDOGAN and Huseyin CIMENOGLU	
EFFECT OF ADDITION OF SiO <sub>2</sub> NANOPARTICLES ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF COLLAGEN HYDROLYSATE FILMS.....	49
Buğra OCAK and Ayşe ERCİYES	
DESIGNING A BALL-ON-DISC WEAR TESTER AND PARAMETER OPTIMIZATION FOR POLYMER NANOCOMPOSITES .....	53
Soner Savaş	
NANO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> EFFECTS ON EPOXY ADHESIVES USED CARBON FIBER REINFORCED LAMINATED COMPOSITES.....	58
Hasan ULUS, Halil Burak KAYBAL and Ahmet AVCI	



COMPRASION OF WEIGHT LOSS IN DIFFERENT CORROSIVE ENVIRONMENT BETWEEN Zn-Al-Mg ALLOY COATING AND GALVANIZE AND GALFAN COATINGS .....	62
Teslime ORHAN, Erkan KARAYİĞİT	
COATING OF FERRITIC STAINLESS STEEL WITH Ni <sub>3</sub> Al INTERMETALLIC BY SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS (SHS) AND THE INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE .....	66
Musa KILIÇ Mustafa BEKEN, İhsan KIRIK, Niyazi ÖZDEMİR	
THE INVESTIGATION OF OPTICAL PROPERTIES OF TRANSLUCENT DUAL CATION DOPPED $\alpha$ -SIALON CERAMICS .....	73
Suna AVCIOGLU ve Semra KURAMA	
STRUCTURAL TRANSITION IN THE C <sub>N</sub> B <sub>6-N</sub> H <sub>6</sub> (N=0-6) CLUSTERS.....	78
İskender Muz	
TOPOLOGICAL ANALYSIS BETWEEN CARBON DIOXIDE EMISSION AND ELECTRICITY CONSUMPTION BY USING HIERARCHICAL STRUCTURE METHODS.....	82
Şeyma Akkaya Deviren	
MECHANICAL PROPERTIES OF PRE-TREATED FUMED SILICA REINFORCED EPOXY NANOCOMPOSITE .....	87
Mustafa Çakır, Emre Akın, Yüksel Akınay	
THE EFFECT OF MICRO ALLOY BORON ADDED ON MICROSTRUCTURE OF AISI 1040 STEEL .....	92
Cemal ÇARBOĞA	
MAGNETIC PROPERTIES OF MIXED SPIN ISING NANOPARTICLES WITH Fe <sub>4</sub> N STRUCTURE .....	95
Bayram Deviren	
THE EFFECT OF MICROSTRUCTURE TO SURFACE ROUGHNESS OF GGG40 AND 50 SPHEROID GRAPHITE CAST IRON MATERIALS.....	100
Mehmet GENÇER, Bülent BOSTAN, Hakan ADA, Sinan AKSÖZ	
MANUFACTURING OF A NEW TYPE CURVILINEAR TOOTH PROFILE GEARS BY USING A DIFFERENT METHOD .....	104
Mahir UZUN, Üsame Ali USCA , Yılmaz GÜR	
EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON THE EFFECTS OF SURFACE ROUGHNESS IN TURNING OF AISI 304 AUSTENITIC STAINLESS STEEL WITH USING VEGATABLE OIL BASED CUTTING FLUIDS .....	110
Oğuz ÇOLAK, Emre HAMAMCI, Uğur UĞUREL, R. Can DOĞAN	
PLASMA SPRAY COATING TECHNOLOGY AND ITS APPLICATIONS.....	117
Yasin ÖZGÜRLÜK, Abdullah Cahit KARAOĞLANLI	
THE CREATION OF MATHEMATICAL MODELS FOR MAXIMUM ROUGHNESS DEPTH IN TURNING OF AISI 1040 STEEL.....	122
Harun AKKUŞ, Harun Yaka, Levent UĞUR, Hayrettin DÜZCÜKOĞLU	

INVESTIGATION OF COATING PERFORMANCE OF POLYMERS CONTAINING GRAPHENE OXIDE .....	127
Mustafa ÇAKIR, Yalçın BOZTOPRAK, İlyas KARTAL	
QUANTITATIVE X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF SPARK PLASMA SINTERED BORON CARBIDE-ALUMINUM COMPOSITES .....	131
Irem Nur Gamze Simsek and Gursoy Arslan	
IDENTIFYING THE EFFECT OF CUTTING PARAMETERS ON SURFACE ROUGHNESS USING TAGUCHI METHOD IN CNC HORIZONTAL FACE MILLING OF AUTOMOBILE PART SURFACES .....	136
Ibrahim Sevim, Veysel Kara, S. Cinar Cagan and Mustafa Ugurlu	
SURFACE CHARACTERISATION OF BORIDED X210Cr12 STEEL.....	144
Melih OZCATAL and Ibrahim GUNES	
CUSHIONING PERFORMANCE OF HOT WELDED POLYETHYLENE FOAMS.....	147
Fatih Darıcık, Kerimcan Çelebi, Yılmaz Erbil, Serdar Güzel	
NANOCALCITE ENHANCE THE LOW VELOCITY IMPACT PERFORMANCE OF A STRUCTURAL EPOXY SYSTEM .....	151
Hasan Yavuz ÜNAL, Yeliz PEKBAY	
INVESTIGATION OF THE METALLOGRAPHIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF Fe/B <sub>4</sub> C-B COMPOSITES PRODUCED AT DIFFERENT SINTERING TEMPERATURES .....	158
Mustafa HAMAMCI, Fehmi NAİR, A. Alper CERİT	
THE EFFECT OF ZIRCONIUM ON THE PROPERTIES OF HOMOGENIZED AA6082 ALUMINIUM ALLOY .....	164
Fulya Kahrıman, Muzaffer Zeren	
INVESTIGATION OF AA6060 ALUMINUM ALLOY POWDERS PRODUCTION IN MELT SPINNING METHOD .....	171
Sultan ÖZTÜRK, Sefa Emre SÜNBÜL, Kürşat İCİN, Bülent ÖZTÜRK, Murat EROĞLU	
PRODUCTION OF ALUMINUM MATRIX COMPOSITES BY DIFFERENT PARAMETERS .....	177
Metin ÖNAL, Mehmet GAVGALI	
THE EFFECT OF FEED RATE AND CUTTING SPEED OF MICRO MILLING WCu COMPOSITE MATERIAL ON TOOL WEAR .....	183
Ali ERÇETİN, Muzaffer ERDOĞAN, Kubilay ASLANTAŞ, Ömer EKİNCİ	
BORONIZING OF INCONEL 625 ALLOY .....	188
Hüseyin ÇAKIR, Erdoğan KANCA, Ali GÜNEN, Mehmet DEMİR, Faruk ÇAVDAR	
HAZARDOUS WASTE DECLARATIONS OF NEVŞEHİR CITY AND EVALUATION OF HAZARDOUS WASTE RECOVERY FACILITIES .....	192
Seval ARAS, Feray YÜMÜN	
STRUCTURE AND USE OF REINFORCED WOOD BASED COMPOSITE PANELS .....	197
Elif Yurttaş, Nadir Ayrılmış, Turgay Akbulut	

MARTENSITIC PHASE TRANSFORMATION AND SHAPE MEMORY MECHANISM FOR SHAPE MEMORY ALLOYS.....	201
Mehmet Kaya, Kadri Can Atli, Tuğba Yıldız Saygılı, Ömer Çakmak	
BIOMATERIALS AND CORROSION .....	207
Abdurrahman YOLUN, Mehmet KAYA, Abdurrahman AKKUŞ	
EFFECT OF AUSTENITIZATION TEMPERATURE ON TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF MICRO-ALLOYED STEEL .....	213
Mustafa Ulutan, Koray Kılıçay, and Esad Kaya	
THERMAL PROCEDURE EFFECT ON Co-Al HIGH TEMPERATURE MAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOY .....	218
F. Dagdelen, S. Buytoz, M. Kok, T.Malkoç	
THE EFFECT OF PYROLYSIS PARAMETERS ON THE YIELD AND SULPHUR CONTENT OF WASTE TIRE PRODUCTS .....	220
Tuba Bahtlı (Aksoy), Derya Yeşim Hopa , Şerife Yalçın Yastı, , Veysel Murat Bostancı	
EFFECT OF SINTERING TEMPERATURES ON A COMMERCIALY SYNTHETIC HYDROXYAPATITE .....	224
Süleyman Serdar PAZARLIOĞLU, Serdar SALMAN	
MECHANICAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF SiC PARTICLE REINFORCED AT DIFFERENT RATES Cu MATRIX COMPOSITE MATERIALS .....	229
Özgür Özgün,Zülküf Balalan,ÖmerEkinci	
INVESTIGATION OF FAILURE MECHANISMS OF THERMAL BARRIER COATINGS (TBC): CHEMICAL FAILURE AND FAILURES RESULTING FROM CMAS EFFECT .....	234
Abdullah Cahit KARAOĞLANLI	
MECHANICAL PROPERTIES OF SILANE TERMINATED URETHANE / EPOXY INTERPENETRATING NETWORK.....	237
Mustafa ÇAKIR, Emre AKIN	
INVESTIGATION OF WEAR PROPERTIES OF POLYMERS CONTAINING GRAPHENE OXIDE .....	241
İlyas KARTAL, Mustafa ÇAKIR, Yalçın BOZTOPRAK	
USAGE OF HIGH VELOCITY OXY-FUEL (HVOF) SPRAY COATING PROCESS IN WEAR BASED APPLICATIONS.....	244
Kadir Mert Döleker, Abdullah Cahit Karaoğlanlı	
THE EFFECTS OF Li <sub>2</sub> O IN THE MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> GLASS-CERAMICS SYSTEM PRODUCED FROM MAGNESITE WASTE .....	248
Cansu Utkan, Nuray Canikoğlu	
CHEMICAL TREATMENT OF PLASTIC RECYCLING FACILITY WASTEWATERS .....	254
Serkan Şahinkaya	
TREATMENT OF ENAMEL PLATING INDUSTRY WASTEWATERS VIA FENTON PROCESS	257
Serkan Şahinkaya	

AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON ENERGY-EXERGY ANALYSIS OF ALUMINUM AND STEEL MATERIAL MADE OF NOZZLES USING OF COUNTER FLOW RANQUE-HILSCH VORTEX TUBE .....	260
Volkan KIRMACI	
EFFECT OF SINTERING PARAMETERS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA CERAMICS.....	265
Emre Yalamaç, Elif Sıla Ergani, Mücahit Sütçü	
PRODUCTION OF CAS (CaO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SiO <sub>2</sub> ) CERAMICS FROM FLY ASH AND EGGSHELLS..	269
Zafer Yavuz MERKİT, Nil TOPLAN	
INVESTIGATION OF PITTING FORMATION IN CURVILINEAR INVOLUTE TOOTH PROFILE GEARS WHICH FIRST TIME MANUFACTURED USING AISI 8620 STEEL .....	275
Mahir UZUN, Mehmet Mehdi MUNİS, Hayrettin DÜZCÜKOĞLU	
THE EFFECT OF WOLLASTONITE ADDITION INTO HYDROXYAPATITE –MgO COMPOSITE ON PORE SIZE DISTRIBUTION .....	280
Şenol Avcı, Recep Artır	
AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF POLYAMIDE, ALUMINUM AND STEEL MATERIAL MADE OF NOZZLES USING PERFORMANCE OF COUNTER FLOW RANQUE-HILSCH VORTEX TUBE .....	285
Volkan KIRMACI	
COMPRESSION AND BUCKLING BEHAVIOR OF E-GLASS/EPOXY LAMINATED COMPOSITES WITH MULTIPLE DELAMINATIONS .....	290
Fatih Darıcık, Züleyha Aslan	
EFFECT OF INFILTRATION TEMPERATURE, PRESSURE AND MG ADDITION ON THE MECHANICAL PHYSICAL CHARACTERISTICS OF DUAL MODEL SiC/Al <sub>2</sub> 014 COMPOSITE PRODUCED WITH PRESSURE INFILTRATION METHOD.....	295
Serkan ATEŞ	
EFFECT OF GLYCERINE AND PEG ADDITIONS ON THE COMPRESSIVE STRENGTH AND THERMAL BEHAVIOUR OF FINE ALUMINA POWDER REINFORCED Na-METAKAOLIN BASED GEOPOLYMER .....	303
Süleyman YAŞIN, Hayrettin AHLATCI, Yunus TUREN, Engin CEVIK, Yavuz SUN, Harun ÇUĞ	
A THEORETICAL RESEARCH ON CR-39 (ALLYL DIGLYCOL CARBONATE) PLASTIC POLYMER .....	309
Tuba ÖZDEMİR	
THE EFFECT OF BORON ADDITION ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF D2 TOOL STEEL.....	313
Özgür Özgün, Mahir Uzun, Zülküf Balalan, H. Özkan Gülsoy, Ali Erçetin	
PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF THE STAINLESS STEEL (316L) BY THE POWDER INJECTION MOULDING METHOD.....	319
Mehmet ASLAN, Yunus TÜREN, Hayrettin AHLATCI, Yavuz SUN, Süleyman YAŞIN, Engin CEVIK, Mehmet ÜNAL	



AN INVESTIGATION OF CVD COATED TOOL WEAR ON TURNING BARS MANUFACTURED AISI 1040 STEEL.....	323
Ali ERÇETİN, Üsame Ali USCA	
BORONIZING OF COLD WORK TOOL STEEL 1.2379.....	328
Seyit Erkan AYDIN, Ahmet YAPICI, Erdoğın KANCA, Ali GÜNEN, Bülent KURT	
THE EFFECT OF BORON NITRIDE NANO PLATELETS UPON WEAR AND THERMAL STABILITY OF EPOXY RESIN.....	332
Mürsel Ekrem, Muhammet A.Şenyurt, Hayrettin Düzcükoğlu, Ömer S Şahin, Ahmet Avcı	
MICROABRASION WEAR BEHAVIOR OF BORONIZED COLD WORKED TOOL STEEL .....	336
M Sabri GÖK, Yılmaz KÜÇÜK, Mecit ÖGE, Gökhan SAĞLAM, Ali GÜNEN	
SPECIFIC CROSS-SECTIONAL DESIGN OF PARALLEL FLANGED CHANNEL PROFILE AND SIMULATION SUPPORTED MANUFACTURING .....	341
İlter KİLERCİ, Serhat ARALAR, Muhammed ZENGİN, Ceren GÖDE	
MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF MIX NITRIDE BASED COATING PRODUCED ON VALVE STEEL BY TRD METHOD .....	347
Serkan Islak, Cihan Özorak	
PARAMETRIC MODELLING OF FRETTING BEHAVIOR OF ALUMINA .....	351
A.G. URAL, J. DENAPE, J.-Y. PARİS	
EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF HEAT TRANSFER FROM A POROUS PLATE WITH TRANSPIRATION COOLING.....	357
Mustafa Kilic	
EFFECT OF DOLOMITE POWDER ON TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF WPC AND NEAT POLYPROPYLENE .....	363
Ferhat Özdemir, Nadir Ayrilmis and Fatih Mengeloğlu	
DETERMINATION OF RADIATION INTERACTION PROPERTIES OF SOME SUPER ALLOYS AND FERROALLOYS.....	369
Mehmet Büyükyıldız, Murat Kurudirek	
ENERGY SAVING BY INSULATION IN A FOOD FACTORY STEAM GENERATING PLANT....	374
Mehmet Ali TOPÇU and Aydın RÜŞEN	
A NOVEL METHOD TO DETERMINE INTERLAMINAR FRACTURE CHARACTERISTICS OF LAMINATED COMPOSITES.....	377
Fatih Darıcık and İsmail Can Yılmaz	
WEAR PROPERTIES OF HOT PRESSED Cu-TiC COMPOSITES .....	382
Serkan Islak	
THE EFFECT OF PARTICLE SIZE ON ADHESIVE WEAR BEHAVIOUR CERAMIC COATING WITH OXIDE CONTENT .....	386
Yılmaz KÜÇÜK, M. Sabri GÖK, Mecit ÖGE	
USAGE OF WASTES OF NEVSEHİR STONE CLADDING IN FLOOR TILE COMPOSITIONS..	391
Zahide BAYER ÖZTÜRK, Mertcan ERİŞ	

EFFECT OF VERMICULITE ADDITION ON THE SINTERING PROPERTIES OF FIRECLAY REFRACTORY BRICKS.....	395
Serkan DAL, Mücahit SÜTÇÜ, M. Sabri GÖK, Osman GENÇEL	
SINTERING CHARACTERISTICS AND GRAIN GROWTH BEHAVIOR OF SiO <sub>2</sub> -DOPED BaTiO <sub>3</sub> CERAMICS.....	401
Kerim Emre ÖKSÜZ , Şaduman ŞEN and Uğur ŞEN	
ASSESSMENT OF THE NITRATION PROCESS PARAMETERS TO IMPROVE THE WEAR RESISTANCE OF DIN 1.2714 QUALITY HOT WORK TOOL STEEL.....	406
Muhammed AYAZ , Ogulcan AVCIOGLU , Samet AKSOY , Hayrettin AHLATCI, Mustafa ACARER, Yavuz SUN , Yunus TUREN, İsmail Hakkı KARA, Caner AKTASOGLU , Umit Kagan OZTURK	
INVESTIGATION OF WEAR PROPERTIES OF BORIDED X32CrMoV33 STEEL.....	410
Melih OZCATAL and Ibrahim GUNES	
COMPOSITION DEPENDENCE OF MORPHOLOGY OF Co BASED SHAPE MEMORY ALLOYS .....	414
Murat Eskil, Kemal Aldaş, Zeynep Aylin Şahan	
HIGH TEMPERATURE WEAR BEHAVIOUR OF Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> COATING DEPOSITED WITH APS METHOD.....	418
Yılmaz KÜÇÜK, M. Sabri GÖK, Mecit ÖGE	
INVESTIGATION OF SURFACE PROPERTIES OF BORIDED STAINLESS STEELS BY PACK BORIDING METHOD.....	423
Yusuf KAYALI, Şükrü TAKTAK, Sinan ULU	
FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF NdFeB MAGNETIC POWDERS BY MELT SPINNING METHOD.....	428
Sultan ÖZTÜRK, Kürşat İCİN, Hülya Kaftelen, Bülent ÖZTÜRK, Uğur Topal, Abdurrahim Metoğlu	
THE INVESTIGATE OF FATIGUE BEHAVIOR IN CULTIVATOR SPRINGS.....	434
Hamit Adin, Raşit Koray Ergün	
INVESTIGATION OF AA6060 ALUMINUM ALLOY RIBBON PRODUCTION WITH MELT SPINNING METHOD.....	440
Sultan ÖZTÜRK, Sefa Emre SÜNBÜL, Kürşat İCİN, Bülent ÖZTÜRK Murat EROĞLU	
BENDING PROCESS DESIGN AND SIMULATION OF HOT ROLLED MICROALLOYED PROFILES USED IN MINING AND ADIT GROUND SUPPORT SYSTEMS.....	445
Aytaç BAŞSÜLLÜ, Serhat ARALAR, İlder KİLERCİ, Osman ÇULHA	
THE DESIGN OF SCISSOR LIFTING SYSTEM AND ITS ANALYSIS WITH FINITE ELEMENTS METHOD.....	451
Cengiz Görkem DENGİZ, Mahmut Can ŞENEL, Kemal YILDIZLI, Erdem KOÇ	
COPPER BASED GRAPHENE REINFORCED ELECTRICAL ENGINE BRUSHES.....	457
Hüseyin İPEK, Hamdullah ÇUVALCI, Aykut ÇANAKÇI	

THE EFFECT OF GRAPHENE CONTENT AND SINTERING PROCESS ON HARDNESS OF ALUMINUM MATRIX COMPOSITES.....	462
Mahmut Can ŞENEL, Mevlüt GÜRBÜZ, Erdem KOÇ	
MICROSTRUCTURES AND WEAR BEHAVIOUR OF ZA27 ALLOY AND ITS COMPOSITES REINFORCED WITH B <sub>4</sub> C AND GRAPHENE.....	467
E. D. Yalcin, A. Canakci	
EVALUATION OF ALTERNATIVE METHODS FOR WASTE TIRE RECYCLING.....	470
Fazliye KARABÖRK	
CHARACTERIZATION OF WOOD POLYPROPYLENE COMPOSITES BY REINFORCED PUMICE'S POWDER.....	476
Memiş Akkuş, Göksel Ulay, Nadir Ayrılmış	
DEVELOPMENT OF HYDROPHOBIC SURFACE FROM WASTE PET BOTTLES.....	482
Mevlüt GÜRBÜZ	
AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF TOOL WEAR ON MICRO MILLING WCu COMPOSITE MATERIAL FABRICATED THROUGH POWDER METALLURGY METHOD.....	486
Ali Erçetin, Muzaffer Erdoğan, Kubilay Aslantaş	486
THE WASTE HEAT RECOVERY IN THE FURNACE: A CASE STUDY IN A BISCUIT FACTORY.....	497
Gamze KARANFİL and Selmin ENER RUŞEN	
DETERMINATION OF TRAPPING CENTER PARAMETERS OF ZnO NANOPARTICLES BY THERMOLUMINESCENCE.....	500
T. Yıldırım, M. Işık, N.M. Gasanly	
NONEQUILIBRIUM MAGNETIC PROPERTIES OF THE ISING MODEL ON THE SHASTRY-SUTHERLAND COMPOUND SrCu <sub>2</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	503
Şeyma Akkaya Deviren and Bayram Deviren	
COLOUR CHANGE IN ELECTROCHROMIC PRUSSIAN BLUE DEPENDING ON THE PARTICLE SIZE AND DEPOSITION TIME.....	508
Ahmet Özkan, Cansu Noberi, Cengiz Kaya	
SOME STUDIES ON HYDROXYAPATITE BASED BIOACTIVE HYBRID COATINGS REINFORCED WITH METAL OXIDES.....	511
Mehmet Topuz, Burak Dikici, Serap Güngör	
INVESTIGATION ON MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF Ni-B-Zn BASED ELECTROCHEMICAL COATINGS.....	517
Aydın KARABULUT, Mustafa DURMAZ, Bülent KILINÇ, Uğur ŞEN, Şaduman ŞEN	
EFFECT OF ZIRCONIUM ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AZ91 MAGNESIUM ALLOY.....	521
Erkan KOÇ, Mehmet ÜNAL, Ercan CANDAN, Yunus TÜREN, Halil Ahmet GÖREN	

MECHANICAL AND BIOACTIVE BEHAVIOR OF HYDROXYAPATITE-WOLLASTONITE-TITANIA COMPOSITES.....	525
Nermin Demirkol	
THE EFFECT OF FOAM PROPERTIES ON IMPACT RESPONSE OF CURVED SANDWICH COMPOSITES.....	529
Uğur ÖZMEN, Buket OKUTAN BABA and Bülent Murat İÇTEN	
MAGNETIC PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF $Co_{82}Al_{14}Cr_4$ FERROMAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOY .....	533
Soner BUYTOZ, Ercan ERCAN, Mediha KOK, Türkan GÖKHAN ,Fethi DAĞDELEN	
SHAPE MEMORY METERIALS FOR IMPROVEMENT OF THE HIGH TEMPERATURE STRENGTH OF MAGNESIUM AND ITS ALLOYS.....	538
Fevzi KELEN, Tarık AYDOĞMUŞ, Mehmet GAVGALI	
EXPERIMENTAL DETERMINATION OF MULLINS EFFECT PARAMETERS ON THE MAGNETO-RHEOLOGICAL MATERIALS.....	544
Uğur MAZLUMa, Recep GÜMRÜK	
ROTARY BENDING FATIGUE BEHAVIOR OF STEEL CORD.....	551
Hüseyin KOYMATCIK, Hayrettin AHLATCI, Yavuz SUN , Yunus TUREN , Koray DÜŞGÜN, Gülşah YILMAZ, Ahmet SERİN, Ziya TOKAN, Sait ÖZÇELİK ve M. Akif BOZTAŞ	
EFFECT OF SEAGRASS ON FLUIDITY AND DENSITY OF THERMOPLASTIC MATERIAL ....	554
Yılmaz KISMET, Hasan Celal KILIÇ	
WORK HARDENING BEHAVIOUR OF THE DUAL PHASE STEELS HAVING DIFFERENT COMPOSITION, MICROSTRUCTURE CONSTITUENT .....	559
Bilge Demir, Mehmet Erdoğan	
CHEMICAL AND MORPHOLOGICAL ANALYSIS OF CERAMIC SHERDS FROM TATARLI HÖYÜK (ADANA, TURKEY).....	564
Nergis KILINÇ MİRDALI, K. Serdar GİRGİNER, Özlem OYMAN GİRGİNER	
THE EFFECT OF MICRO ALLOY BORON ADDED ON MICROSTRUCTURE OF AISI 4140 IMPROVEMENT STEEL.....	568
Cemal ÇARBOĞA	
THE EFFECT OF THE IZOTHERMAL SOAKING TIME AND OIL QUENCHING ON WEAR RESISTANT OF GGG70 CAST IRON .....	571
Bilge Demir, Öznur Dincel, Muhammed Elitaş, Aydın Esenkar	
STUDY OF TRIBOLOGICAL BEHAVIOR THERMOPLASTIC POLYURETHANE RUBBERS ON STEEL .....	576
A.G. URAL, J.-Y. PARİS, J. DENAPE, M. YAHIAOUI, F.J. MARTINEZ	
THEORITICAL INVESTIGATION OF PARAMETER EFFECTS IN DEEP DRAWING PROCESS FOR COMPLEX FEATURES .....	581
Göloğlu, C. ve Meral, T.	

EFFECT OF QUECHING MEDIA AND AGING TIME ON THE STRENGTH OF THE Cu-1.1%Co-1.1%Ni-0.5%Be ALLOYS.....	587
Abdulkadir KIZILASLAN, İbrahim ALTINSOY, İbrahim ÖZBEK	
INVESTIGATION OF CORROSION BEHAVIOURS OF SURFACE BORIDED DUAL PHASE STEELS.....	591
Yusuf KAYALI, Bilal ANATÜRK, Şükrü TAKTAK, Sinan ULU	
PROGRAM IN MATLAB FOR PREPARE COMPOSITE MATERIALS.....	597
Ahmet KOYUNCU, Emre HAMAMCI and Osman Emre ÇELİKEL	
AN INVESTIGATION OF INTERMETALLIC FORMATION BETWEEN ALUMINIUM AND STEEL.....	602
Hülya DURMUŞ, Nilay YÜKSEL, Tayfun ÇAPAR, Melis TÜRKÖZ	
SYNTHESIS OF FeCrNiTiMo HIGH ENTROPY ALLOY COATINGS BY TIG PROCESS.....	605
Cihan Özorak, Serkan Islak	
CHARACTERISATION OF $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ POWDERS SYNTHESIZED VIA MECHANOCHEMICAL ACTIVATION METHOD.....	609
Cengiz Bağcı, Oncu Akyıldız, Hanefi Cinici	
EFFECT OF TEMPERING TEMPERATURES ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AISI 9254 STEEL.....	613
Güzide Buse Türedi, Uğur Özdemir, Ömer Faruk Murathan, Volkan Kılıçlı	
IN SITU PRODUCTION AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINUM MATRIX ALUMINUM-COPPER INTERMETALLIC COMPOSITE.....	617
Diallo Ibrahima Mafouz, Ahmet Hilmi Paksoy, Onur Tazegül, Faiz Muhaffel and Hüseyin Çimenoğlu	
INVESTIGATION OF AGING TIME EFFECT ON THE PHASESTRUCTURE OF HIGH-TEMPERATURE Cu-Al-Fe SHAPE MEMORY ALLOY.....	620
Köksal YILDIZ, Mediha KÖK, Fethi DAĞDELEN	
INVESTIGATION OF ELECTRODE WEAR RATE IN MICRO-EDM-DRILLING OF DIFFERENT HEAT TREATED FORMADUR 2738.....	624
Zafer Selçuk Yirmibeş, Hakan Dilipak, Murat Sarıkaya, Volkan Yılmaz	
THE EFFECT OF ACCELERATED COOLING ON MICROSTRUCTURE AND IMPACT STRENGTH OF S355J2 QUALITY STEELS USED IN POWER TRANSMISSION LINE CONSTRUCTION.....	629
Sezgin AYDIN, Oguz C. CANDOGAN, Sait OZCELİK, Hayrettin AHLATCI, Yunus TUREN, Yavuz SUN, Hüseyin ZENGİN, Alperen ERTAN, Şükrü UGURLU, Ramazan YILDIZ, M. DEMİRKAZIK, Şerafettin ÖNER	
DEVELOPMENT OF CARBIDE FREE BAINITE + MARTENSITE DUPLEX STRUCTURE IN COMMERCIAL HIGH SILICON SPRING STEEL.....	634
Ömer Faruk Murathan, Volkan Kılıçlı, Kemal Davut	
APPLICATIONS OF MAGNESIUM ALLOYS IN AUTOMOTIVE INDUSTRY.....	638
Faruk Mert	

INVESTIGATION OF DEVICES USED IN TESTS ACCELERATED AGEING (ARTIFICIAL AGEING) .....	644
Göksel ULAY	
METALLOGRAPHIC INVESTIGATION OF Co BASED SHAPE MEMORY ALLOYS AFTER SUPERCOOLING PROCESS.....	651
Murat Eskil, Kemal Aldaş, Zeynep Aylin Şahan	
PHYSICAL, MECHANICAL, AND THERMAL PROPERTIES OF WOOD PLASTIC COMPOSITES CONTAINING HEXAGONAL NANO BORON NITRIDE .....	655
Nadir Ayrılmış, Alperen Kaymakci	
UTILIZATION OF PAULOWNIA LUMBER AS CORE LAYER IN GLUED LAMINATED TIMBER	661
Türker DÜNDAR, Alperen KAYMAKÇI, Ayberk AYDOĞMUŞ	
HIGH TEMPERATURE WEAR BEHAVIOUR OF $Al_2O_3+13TiO_2$ COATING DEPOSITED WITH APS METHOD .....	665
Yılmaz KÜÇÜK, M. Sabri GÖK, Mecit ÖGE	
EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON PERCENT ELONGATION AND STRESS BEHAVIORS OF COMPOSITE PLATES DRILLED CENTRAL EQUILATERAL TRIANGLE WITH ROUNDED CORNERS.....	669
Hamit Adin, Raşit Koray Ergün	
CORROSION BEHAVIOUR OF AA1050/B <sub>4</sub> C COMPOSITES.....	674
E. Cevik, Y. Sun, Y. Türen, H. Ahlatci, S.Yaşın, H. Çuğ	
THE EFFECT OF TiAlN COATINGS ON CORROSION BEHAVIOUR OF .....	678
Ti6Al4V ALLOY IN USED BIOMEDICAL APPLICATIONS .....	678
Şengül DANIŞMAN, Muharrem TEBER	
THE USE OF HYDROXYAPATIT FOR Ti BASED IMPLANT MATERIALS.....	684
Mehmet KAYA, Abdurrahman YOLUN	
DELAMINATION FACTOR ANALYSIS OF %30 NATURAL ROCKFORCE FIBER REINFORCED POLYAMIDE 6 COMPOSITE MATERIAL .....	690
Fatih ÖZEN, Ferit FIÇICI, Mustafa DÜNDAR, Hüseyin ÜNAL	
AN INVESTIGATION ON USAGE OF WASTE IN CONSTRUCTION INDUSTRY: IRON-STEEL WASTES OF PRODUCTION PROCESS.....	694
Merve TUNA KAYILI, Gülser ÇELEBİ, Abdulmecit GÜLDAŞ	
DESIGN AND DEVELOPMENT OF A LIGHT WEIGHT COMPOSITE CHASSIS FOR ELECTRIC VEHICLE APPLICATIONS.....	699
Himmet Özarslan, Hakan Yavuz, Fatih Darıcık	
INVESTIGATION OF DIFFERENT INOCULANTS EFFECT'S ON CAMSHAFT CASTING QUALITY .....	704
Mehmet Şimşir, Habip Kirgezen, Fatih Özaydın	



THE EFFECT OF Mn ALLOYING ELEMENTS ON MICROSTRUCTURE, MECHANICAL PROPERTIES AND WEAR BEHAVIOR OF 5Al1Ti MAGNESIUM ALLOY.....	709
Harun ÇUĞ, Hayrettin AHLATCI, Engin CEVIK , Süleyman YAŞIN, Yunus TUREN ve Yavuz SUN, Hüseyin ZENGİN	
THE COMPARISON OF LOW VELOCITY IMPACT RESPONSE OF FLAT AND CURVED SANDWICH COMPOSITE PANELS .....	713
Melis YURDDASKAL, Buket OKUTAN BABA and Bülent Murat İÇTEN	
THE EFFECT OF THE HEAT TREATMENT ON DUCTILITY OF THE GGG70 RAILWAY WAGON TAMPON MATERIALS .....	717
Bilge Demir, Muhammed Elitaş, Öznur Dincel, Cemal Çarboğa, Aydın Esenkar	
THERMOMECHANICAL CYCLIC STABILITY AND SHAPE MEMORY RESPONSE OF POROUS NiTi ALLOY .....	721
Mehmet Kaya, Ömer Çakmak, Behçet Gülenç, Kadri Can Atlı	
USAGE OF WASTES OF NEVSEHIR STONE CLADDING IN CERAMIC TILE GLAZES INSTEAD OF KAOLIN.....	725
Zahide BAYER ÖZTÜRK	
CrVC COATING OF GGG70 CAST IRON BY PACK SEMENTATION METHOD AND INVESTIGATION OF COATING LAYER MICROSTRUCTURE .....	728
Bülent KURT, Cemal ÇARBOĞA, Lütfullah ÖZDOĞAN, Serkan DAL	
THE INVESTIGATION OF CRVC COATING LAYER ON AISI D2 TOOL STEEL BY PACK SEMENTATION METHOD.....	731
Bülent KURT, Erdoğan KANCA, Ali GÜNEN, Bilal DEMİREL	
AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF ALUMINUM AND STEEL MATERIAL MADE OF NOZZLES USING PERFORMANCE OF COUNTER FLOW RANQUE-HILSCH VORTEX TUBE WITH OXYGEN AS WORKING FLUIDS.....	734
Volkan KIRMACI	
THE EFFECTS OF UNIFORM PREFORM SURFACE TEMPERATURE ON THE FINAL PROPERTIES OF THE 1.5 LT CARBONATED SOFT DRINK PET BOTTLE .....	739
Bilal Demirel, Fugen Daver, Ali Yaras, Esra Kılıç	
INFRARED HEATING SYSTEM DESIGN ON COMMERCIAL PASSENGER VEHICLES .....	745
Hayri EREN, Volkan KIRMACI	
IN OUR COUNTRY RECUPERATOR DESING USED IN HEAT RECOVERY DEVICES IN THE AIR CONDITIONING SYSTEMS.....	749
Evren KOCAOĞLU, Volkan KIRMACI	
THICKNESS OPTIMIZATION OF THERMAL BARRIER COATING OF A DIESEL PISTON BY STATISTICAL TESTING DESIGN SOFTWARE ECHIP.....	752
F. Hepbicer, O. Kocaturk, A. Saglam, B. Demirel	
CrVC COATING OF AISI 4140 STEEL BY PACK SEMENTATION METHOD AND INVESTIGATION OF COATING LAYER MICROSTRUCTURE .....	759
Bülent KURT, Cemal ÇARBOĞA, Bilal DEMİREL, Hakan UMUR	

A STUDY ON THE MATERIALS USED IN PESTICIDE BOXES IN TURKEY .....	762
Oktay ERDOĞAN	
REGULATIONS AND STANDARDS OF FORMALDEHYDE EMISSION AND VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM WOOD-BASED PANELS.....	767
Tolga Kaptı, Nadir Ayrılmış	
COMPARISON OF ACOUSTIC-BASED NONDESTRUCTIVE TEST METHODS FOR ASSESSING THE BENDING PROPERTIES OF LUMBERS.....	771
Türker DÜNDAR, Hızır Volkan GÖRGÜN	
THE EFFECT OF MATERIAL COMBINATION ON THE NUGGET FORMATION IN RESISTANCE SPOT WELDING .....	775
Ahmet AKKUŞ	
THE EFFECT OF FLY ASH ADDITIVE ON HYDROPHOBICITY AND SURFACE FREE ENERGY OF EPOXY FLOOR COATING MATERIAL.....	778
Bahri ERSOY, Atilla EVCİN, Tayfun UYGUNOĞLU, İbrahim GÜNEŞ	
INVESTIGATION OF SURFACE AGING TEST TECHNIQUES ON WOODEN AND WOODEN COMPOSITES.....	784
Göksel ULAY, Nevzat ÇAKICIER	
EXPERIMENTAL AND NUMERICAL INVESTIGATION OF HEAT TRANSFER CHARACTERISTICS OF SILICA AEROGEL AND OTHER INSULATION MATERIALS .....	791
Nesrin DEMİR, Mehmet Fatih KAYA, Emre YILDIRIM	
DETERMINATION OF FORMING LIMIT DIAGRAM OF DUPLEX STAINLESS STEEL SHEETS .....	797
Cengiz Görkem DENGİZ, Kemal YILDIZLI	
INVESTIGATE OF RECRYSTALLIZATION PROPERTIES OF THE COLD ROLLED PURE COPPER BUSBAR.....	803
Mehmet Erdem, Serdar Altın	
PRECIPITATIONS IN SHAPE MEMORY CO BASED SHAPE MEMORY ALLOYS .....	808
Murat Eski, Zeynep Aylin Şahan	
DAMAGES AND SOLUTIONS IN EXTERNAL COOLING ROLLER .....	813
Ahmet ÇÜRÜK, Ali GÜNEN, Erdoğın KANCA, Mehmet DEMİR, Faruk ÇAVDAR	
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A <sub>2</sub> B <sub>7</sub> TYPE HYDROGEN STORAGE ALLOYS..	819
Alanur BİNAL AYBAR and Mustafa ANIK	
SYNTHESIS OF CoB NANO POWDERS AND DETERMINATION OF THEIR ELECTRODE PERFORMANCES.....	823
Nilüfer KÜÇÜKDEVECİ, Mustafa ANIK	
EFFECT OF UREA ON THE SYNTHESIS OF HBN-SiC COMPOSITE POWDER.....	827
Zuhal Yılmaz, Nuran Ay	

EFFECT OF PRODUCTION PARAMETERS ON PHYSICAL PROPERTIES OF THE INTERCONNECT PLATES PRODUCED BY POWDER METALLURGY .....	832
Bülent Öztürk, Ömer Necati Cora, Sultan Öztürk, Ahmet Bakal, Alparslan Topcu	
LONG-PERSISTENT LUMINESCENT $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu};\text{Dy}$ PHOSPHORS SYNTHESIZED BY THE METHOD OF THE COMBUSTION .....	838
Yusuf Ziya HALEFOĞLU, Osman SERİNDAG, Nuran KÖKER	
THE EFFECT OF CERAMIC AND METALLIC REINFORCEMENT MATERIALS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF MAGNESIUM MATRIX COMPOSITES .....	842
Ertan KÖSEDAĞ, Tarık AYDOĞMUŞ	
EFFECTS OF T5 AND T6 HEAT TREATMENTS ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Zn-15Al-3Cu ALLOY .....	849
Ali Paşa Hekimoğlu, Temel Savaşkan	
THE SPECTRAL LIGHT TRANSMITTANCE OF OPHTHALMIC OPTICAL LENSES .....	854
Tuba ÖZDEMİR, Firdevs Banu ÖZDEMİR	
INVESTIGATION OF BARTIN PROVINCE DRINKING WATER TREATMENT PLANT WASTE SLUDGE' EFFECT ON FLY ASH ADDED BRICK PROPERTIES.....	859
Gülfem BİNAL, Ertuğrul ERDOĞMUŞ	
ENHANCED DYE SENSITIZED PHOTOCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION BASED ON COBALT SULFIDE/CARBON NANOTUBE NANOCOMPOSITE .....	863
İmren Hatay Patir, Emre Aslan and İlker Akin	
CHARACTERISTICS OF CERAMIC COATING FABRICATED BY MICRO ARC OXIDATION ON ALUMINIZED STAINLESS STEEL .....	868
Cengizhan Taşlıçay, Yakup Yürektürk, Faiz Muhaffel and Murat Baydoğan	
SOL-GEL SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF Nb-DOPED $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ NANOPOWDERS.....	871
Cengiz Bağcı, Oncu Akyıldız, Hanefi Cinici	
USAGE OF DIFFERENT BORATES IN TRANSPARENT WALL TILE GLAZES.....	875
Zahide BAYER ÖZTÜRK	
TiC COATING OF GGG70 CAST IRON BY PACK CEMENTATION METHOD AND INVESTIGATION OF COATING LAYER MICROSTRUCTURE .....	879
Bülent KURT, Khangardas ASGAROV, Barış GÜNAY, Bilal DEMİREL	
ATMOSPHERIC CORROSION BEHAVIOUR OF BORONIZED GRAY CAST IRON IN SIMULATED MEDIA .....	882
Hanbey HAZAR, Uğur ÖZTÜRK	
WELDING OF 1.2210 AND ST37 STEEL COUPLE BY USING FRICTION HEAT PARAMETER TECHNIQUE AND INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE PROPERTIES.....	888
Ertuğrul ÇELİK	
EFFECT OF DIELECTRIC MEDIUM IN ELECTRO DISCHARGE MACHINING .....	892
Ali Kalyon	

INVESTIGATION OF CORROSION BEHAVIOUR OF SILIMANITE REFRACTORIES USING IN TABLEWARE GLASS FURNACES.....	898
İsmail ACAR, Yasemen KALPAKLI	
THE STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF $Al_xB_{4-x}H_{2N}$ (X=1-3, N=0-6) CLUSTERS.....	905
İskender Muz	
COATING OF NANO METAL PARTICLES IN ACRYLIC CROSS LINKED AGENTS ON TEXTILE SURFACE.....	909
Mustafa TUTAK, Özlem BİLGET	
ELECTRODE PERFORMANCES OF ELECTROLESS CoB FILMS .....	913
Nilüfer KÜÇÜKDEVECİ, Mustafa ANIK	
INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF VERMICULITE BASED BRICKS PRODUCED USING A CLAY BINDER.....	916
Serkan DAL, Mücahit SÜTÇÜ, M. Sabri GÖK, Osman GENÇEL	
ABNORMAL GRAIN GROWTH IN DIFFUSION BONDING OF STEELS .....	920
Bülent KURT	
MICROSTRUCTURE INVESTIGATION OF MICRO ALLOY BORON ADDED 205 AUSTENITIC MANGANESE STEEL JOINED BY GAS-METAL ARC WELDING TECHNIQUE .....	922
Cemal ÇARBOĞA, Bülent KURT, Serkan DAL, Bilge DEMİR	
THE EFFECT OF MICRO ALLOY BORON ADDED ON MICROSTRUCTURE OF 304 STAINLESS STEEL.....	925
Cemal ÇARBOĞA, Bülent KURT, Serkan DAL	
INVESTIGATION OF THE EFFECT OF COATING THICKNESS ON PHYSICAL PROPERTIES OF $Al_2O_3-TiO_2$ (97/3) COATING.....	927
Osman ASİ, Önder YEŞİL, Halil Murat ENGİNSOY	
COMPOSITE SURFACE COATING WITH DYNAMIC CASTING .....	932
Serdar Osman YILMAZ, Mustafa ÖZKAYA, İbrahim Savaş DALMIŞ	
INCREMENTAL FORMING OF INCLINED SURFACES FOR AA 5754 .....	936
Göloğlu, C. ve Bulut, C.	
THE WELDING OF TRIP STEEL WITH DIFFERENT AL CONTENTS BY MIG-MAG WELDING TECHNIQUE AND ITS MICROSTRUCTURE INVESTIGATION .....	939
Cemal ÇARBOĞA Bülent KURT, Serkan DAL	
THE THERMAL CONDUCTIVITY OF HEAT-TREATED WOOD MANUFACTURED BY THERMOWOOD METHOD .....	942
Hamiyet ŞAHİN KOL and Sema AYSAL KESKİN	
THE WELDING OF TRIP STEEL WITH DIFFERENT Si CONTENTS BY MIG-MAG WELDING TECHNIQUE AND ITS MICROSTRUCTURE INVESTIGATION .....	946
Cemal ÇARBOĞA, Bülent KURT, Serkan DAL	
BULK PROPERTY CHANGES DUE TO NEUTRON IRRADIATION IN URANIUM DIOXIDE.....	949
Seçkin D. Günay	

A NOVEL APPLICATION OF EXPANDED POLYSTYRENE (EPS) FOAM AS ROOF COVERING MATERIAL.....	951
B.Demirel and N.Atay	
EFFECT OF BINDER CLAY ADDITIONS ON THE SINTERING PROPERTIES OF FIRECLAY REFRACTORY BRICKS.....	957
Serkan DAL, Mücahit SÜTÇÜ, M. Sabri GÖK, Osman GENÇEL	
THE COMPACT PRESSURE EFFECT OF POROUS NiTi COATING ON CoCrMo PM ALLOY SURFACE BY SHS PROCESS .....	962
Bulent Kurt, Ilyas Somunkiran, Soner Buytoz, Khangardas ASGAROV	
THE MICROSTRUCTURE INVESTIGATION OF DIFFERENT BORON ADDED TRIP STEEL JOINED WITH MIG-MAG WELDING TECHNIQUE .....	966
Cemal ÇARBOĞA, Bülent KURT, Serkan DAL	
EFFECT OF LATTICE DEFECT DENSITY ON THE IMPACT PROPERTIES OF API X70 PIPELINE STEEL .....	969
Semih ENGÜN, Servet TURAN, Oğuz GÜNDÜZ, Orhan UZUN	
EFFECT OF ADDITION OF BORON ON MICROSTRUCTURE OF AISI 8620 (21CrNi5) CEMENTATION STEEL.....	972
Cemal ÇARBOĞA	
THE USE OF PEANUT OIL METHYL ESTER IN DIESEL ENGINE AND COMPARISON OF EMISSION VALUES WITH D-2 FUEL.....	974
Hanbey HAZAR, Uğur ÖZTÜRK	
MICROSTRUCTURE INVESTIGATION OF MICRO ALLOY BORON ADDED 304 STAINLESS STEEL JOINED BY GAS-METAL ARC WELDING TECHNIQUE.....	979
Cemal ÇARBOĞA, Bülent KURT, Serkan DAL, Bilge DEMİR	
INFLUENCE OF Bi <sup>3+</sup> ADDITION ON LUMINESCENT INTENSITY OF SrB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	982
Bilal DEMİREL	
PHOTOCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION BY TiO <sub>2</sub> /CoS NANOMATERIAL .....	986
Ilker Akin, Emre Aslan and Imren Hatay Patir	
THE EFFECT OF MICRO ALLOY BORON ADDED ON MICROSTRUCTURE OF 205 AUSTENITIC MANGANESE STEEL.....	990
Cemal ÇARBOĞA, Bülent KURT, Serkan DAL	
P3HT/PCPDTBT/PCDTBT BASED ORGANIC SOLAR CELL.....	992
Yasin ALTIN, Süleyman GÜNGÖR, Ayşe BEDELOĞLU	
POLYAMORPHIC PHASE TRANSITION IN ALUMINUM NITRIDE .....	993
Dr. Murat Durandurdu	
PRODUCTION OF POROUS SiC BASED CERAMICS VIA STARCH CONSOLIDATION TECHNIQUE.....	994
Ayse KALEMTAS and Nigar OZEY	

THERMAL, ELECTRICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF STRETCHABLE, CONDUCTIVE NANOFIBER COMPOSITES .....	995
Yasin ALTIN, Süleyman GÜNGÖR, Ayşe BEDELOĞLU	
DESIGN, SYNTHESIS, AND CHARACTERIZATION OF THREE NEW A,Ω - DISUBSTITUTED MOLECULES BASED ON INDENO[1,2-B]FLUORENE-6,12-DIONE AND THIOPHENE BUILDING BLOCKS. ....	996
Mehmet Ozdemir , Resul Ozdemir, Choongik Kim, Hakan USTA	
DETERMINATION OF EFFECTIVE ATOMIC NUMBERS, EFFECTIVE ELECTRONS NUMBERS AND MASS ATTENUATION COEFFICIENTS FOR SOME STAINLESS STEELS IN THE ENERGY REGION 10 KEV – 100 GEV. ....	997
A. Levet	
WASTE MINIMIZATION AS AN ENVIRONMENTAL TOOL IN METAL PLATING INDUSTRY ....	998
Hüseyin CÜCE , Muhammed BEYAZ	
INVESTIGATION TO CONDUCTIVITY MECHANISM OF Al-CD FERRITE .....	999
T. Şaşmaz Kuru, E. Şentürk	
FABRICATION OF POROUS Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> BASED CERAMICS IN AIR ATMOSPHERE .....	1000
Ayse KALEMTAS and Okan BILGIC	
INVESTIGATION TO DIELECTRIC PROPERTIES OF Al-Cd FERRITE .....	1001
T. Şaşmaz Kuru, E. Şentürk	
RADIATION INTERACTION PARAMETERS OF SOME COMMON IMPLANTATION MATERIALS .....	1002
Mehmet Büyükyıldız	
SYSTEMATIC STUDY OF SINGLE ATOMS AND MOLECULES ADSORPTION ON GRAPHYNE .....	1003
Mehmet Emin Kilic	
PRODUCTION OF MULLITE-EPOXY Co-CONTINUOUS COMPOSITES.....	1004
Nigar OZEY, Yasin ALTIN, Ayse BEDELOGLU, Onur SARAY, Ayse KALEMTAS	
DEVELOPMENT OF FLOOR TILES WITH CLOSED POROSITY .....	1005
Güneş ÇİĞDEMİR KORÇ, Alpagut KARA and Ferhat KARA	
ELIMINATION OF BORIC ACID IN ZrCMS GLASS-CERAMIC FRIT COMPOSITIONS BY USING BORON WASTES.....	1006
Fatma Aksu, Ayse Tunalı, Neslihan Tamsu Selli, Bugra Cicek, Emre Talsik	
THE CLUSTER FORMATION ON GRAPHYNE.....	1007
Mehmet Emin Kilic	
USAGE OF NANO MATERIALS IN ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY .....	1008
Serkan Şahinkaya	
EVALUATION OF ENVIRONMENTAL IMPACT AND OPPORTUNITIES BENEFICIAL USE OF FOUNDRY WASTE .....	1009
Hüseyin CÜCE, Mustafa YEMEN	



WHY IS THE REASONS CHOOSE? MANUFACTURED PIPES FROM POLYETHYLENE (PE) MATERIAL IN IRRIGATION SYSTEMS.....	1010
M. Cüneyt BAĞDATLI	
REMOVAL OF Cu(II) BY USING NEVSEHIR PUMICE STONE MODIFIED WITH ULTRASOUND-ACID.....	1011
Erkan KALIPCI	
AQUEOUS CERAMIC SUSPENSIONS FOR DIGITAL DECORATION OF CERAMIC TILES AND THE EVALUATION OF INK-JET PRINTABILITY .....	1012
Gülşen L. Güngör, Alpagut Kara, Davide Gardini, Magda Blosi, Michele Dondi, Chiara Zanelli	
INVESTIGATION OF TREATABILITY METAL CUTTING WASTEWATER BY ELECTRO-COAGULATION METHOD .....	1013
Hüseyin CÜCE, H. İbrahim ÇAMLI	
DECOLORIZATION OF REACTIVE RED 120 DYE BY USING NEVSEHIR PUMICE STONE MODIFIED WITH ULTRASOUND .....	1014
Erkan KALIPCI	
CHARACTERİZATIÖN AND MECHANICAL PROPERTIES OF RECOVERED WASTE ZİRCONİA POWDERS BY POWDER METALLURGY TECHNIQUE .....	1015
İ. Bülent Nilüfer, Hasan Gökçe, Faiz Muhaffel, M. Lütfi Öveçoğlu, Hüseyin Çimenöğlu	
THE EFFECT OF GROWTH RATE ON MICROSTRUCTURE AND MICROHARDNESS IN THE Al-Si-Ti TERNARY ALLOY .....	1016
Pınar Ata Esener, Ümit Bayram, Sezen Aksöz, Kâzım Keşlioğlu, Necmettin Maraşlı	
INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF BINARY Ti-Ni EUTECTIC ALLOYS PREPARED BY ARC MELTING .....	1017
H. İbiş, S. Akbaş, U. Büyük, M. Erol	

## Posters/Posterler

EFFECT OF Sr AND Ti ADDITION ON MECHANICAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF ZAMAK-3 ALLOY.....	1019
İbrahim ALTINSOY, Abdulkadir KIZILASLAN, İbrahim ÖZBEK	
INVESTIGATION OF ELECTRODE WEAR RATE IN MICRO-EDM-DRILLING OF DIFFİRENT HEAT TREATED FORMADUR 2738 .....	1023
Zafer Selçuk Yirmibeş, Hakan Dilipak, Murat Sarıkaya, Volkan Yılmaz	
THERMALLY STIMULATED CURRENT MEASUREMENTS IN GA-RICH GALLIUM ARSENIDE CRYSTALS.....	1028
T. Yıldırım, N.M. Gasanlı and S. Tüzemen	
MECHANICAL BEHAVIOUR OF COMPOSITE MATERIALS – WIND TURBINE BLADE CASE STUDY .....	1030
Kadir KAYA, Erdem KOÇ	

EFFECT OF TEMPERATURE ON LOW-COST CUO THIN FILM GAS SENSING PROPERTIES GROWN BY SUCCESSIVE IONIC LAYER ADSORPTION AND REACTION (SILAR) METHOD .....	1037
Irmak KARADUMAN, Tuğba ÇORLU, Memet Ali YILDIRIM, Aytunç ATEŞ, Selim ACAR	
NO <sub>2</sub> GAS SENSING PROPERTIES OF Al/hfo <sub>2</sub> /p-Si SCHOTTKY DIODE .....	1041
Irmak KARADUMAN, Özlem BARİN, Selim ACAR	
EFFECT OF SODIUM FLUOROSILICATE ON COATING GROWTH PERFORMANCE OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION TREATMENT ON ALUMINUM ALLOY .....	1045
Aysun AYDAY, Mehmet DURMAN	
HYDROPHOBIC NANOFIBER COATINGS BY ELECTROSPINNING PROCESS.....	1049
Özcan Köysüren, H. Nagehan Köysüren, Canan Duran, İrem Arslan	
EFFECT OF SURFACE TREATMENT ON THE PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES/POLYMER COMPOSITES.....	1053
H. Nagehan Köysüren, Özcan Köysüren, Merve Koca, Büşra Çıtlak, Osman Altın	
EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF TILE BODIES CONTAINING HIGH PLASTICITY CLAY .....	1056
Pelin Güleda Karadeniz, Nermin Demirkol	
PRODUCTION OF GLASS CERAMIC SEAL FOR USING IN SOLID OXIDE FUEL-CELL .....	1060
Semra KURAMA, Gamze SAYDAM	
CARRIER MATERIALS USED IN MOVING BED BIOFILM REACTORS .....	1064
Osman Önder NAMAL	
SOLID SOLUTIONS HARDENNING IN Zn-AI ALLOYS .....	1068
Hüseyin İpek, Hamdullah ÇUVALCI	
INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF HEAT TREATMENT ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES IN GRAY CAST IRONS.....	1073
Ahmet BALIN, İlyas SOMUNKIRAN	
INVESTIGATION ON MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF Ni-B BASED ELECTROCHEMICAL COATINGS .....	1078
Aydın KARABULUT, Mustafa DURMAZ, Bülent KILINÇ, Uğur ŞEN, Şaduman ŞEN	
STUDY ON MICROSTRUCTURES AND WEAR PROPERTIES OF ZA 27 ALLOY AND ITS COMPOSITES REINFORCED WITH B <sub>4</sub> C AND GRAPHENE NANOPARTICLES.....	1082
E. D. Yalcin, A. Canakci	
EFFECT OF LIMESTONE POWDER ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF EPOXY BASED FLOOR COVERING .....	1085
Tayfun UYGUNOĞLU, İbrahim GÜNEŞ, Bahri ERSOY, Atilla EVCİN	
THE PERFORMANCE EFFECTS OF USING PEANUT METHYL ESTER ON A DIESEL ENGINE .....	1091
Hanbey HAZAR, Uğur ÖZTÜRK	

EFFECT QUENCHING TEMPERATURE IN THE TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF 7075 ALUMINUM ALLOY.....	1094
Hülya DURMUŞ, Melis TÜRKÖZ, Nilay YÜKSEL, R. Onur Uzun, Tayfun Çapar	
COATING OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL WITH Ni-Al-Cr INTERMETALLIC BY SELF PROPAGATING HIGH TEMPRATURE SYNTHESIS(SHS).....	1100
İhsan KIRIK, Burhan YILMAZ, Musa KILIÇ, Nuri ORHAN	
AN EXPERIMENTAL STUDY FOR INHIBITION OF COPPER CORROSION IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION BY KETOPROFEN.....	1109
F. Kayadibi, S. G. Sagdinc and S. Zor	
WIDE BAND GAP MODIFICATION OF Mg DOPED POLYCRYSTALLINE ZnO THIN FILMS ..	1110
Tacettin Yıldırım, İlker Öçalan, Aliye Çankaya	
INFLUENCE OF GROWTH RATE ON MICROSTRUCTURE, MICROHARDNESS, TENSILE STRENGTH AND ELECTRICALRESISTIVITY OF DIRECTIONALLY SOLIDIFIED Al-Cu-Ti EUTECTIC ALLOY .....	1111
SEZEN AKSÖZ, YASİN KARAMAZI, PINAR ATA ESENER, ÜMİT BAYRAM, KÂZİM KEŞLİOĞLU, NECMETTİN MARAŞLI	
SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND ELECTORRHEOLOGICAL PROPERTIES OF SCHIFF BASE MODIFIED CHITOSAN AND ITS COPPER COMPLEX.....	1112
Faruk KAYAPA,Ömer Yunus GÜMÜŞ, Fatma KARİPCİN, Halil İbrahim ÜNAL	
INCORPORATION OF İGNİMBRITE; AHLAT STONE (BİTLİS, TURKEY) IN THE MANUFACTURING OF CERAMIC TILES.....	1113
Ozgur Cengiz	
THE EFFECTS OF LOCAL SINTERED AND FUSED SPINELS ON THERMAL SHOCK BEHAVIOR OF MgO-MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> REFRACTORIES.....	1114
Aslı Çakır, Servet Turan	
THE EXPERIMENTAL DETERMINATION OF INTERFACIAL ENERGIES FOR SOLID Zn IN EQUILIBRIUM WITH Zn-Al-Sb LIQUID.....	1115
SEZEN AKSÖZ, YEMLİHA ALTINTAS, ESRA ÖZTÜRK, KAZIM KEŞLİOĞLU, NECMETTİN MARAŞLI	
EXPERIMENTAL MEASUREMENTS OF SOME THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF SOLID CdSb INTERMETALLIC IN THE Sn-Cd-Sb TERNARY ALLOY.....	1116
SEZEN AKSÖZ, ESRA ÖZTÜRK, YEMLİHA ALTINTAS, KAZIM KEŞLİOĞLU, NECMETTİN MARAŞLI	
INVESTIGATON OF TAPE CASTING PARAMETERS FOR ALUMINA-SILICA LAMINATED ARCHITECTURES .....	1117
M. SONUC ISLEK, M. SARIOGLU CEBECI, A. OZER	
CALCULATION OF GRAIN BOUNDARY ENERGIES OF GALLIUM ARSENIDE WITH FIRST-PRINCIPLES STUDY .....	1118
Seçkin D. Günay and Çetin Taşseven	

# INVESTIGATION OF METALLURGICAL PROPERTIES OF WELDED REGION OF PIPES BY ORBITAL TIG AND MANUAL TIG WELDING

## ORBİTAL TİG VE MANUEL TİG KAYNAĞI İLE BİRLEŞTİRİLEN BORULARIN KAYNAK BÖLGESİ METALURJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bekir Çevik<sup>a</sup>, Alpay Özer<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Düzce Üniversitesi, Düzce, Türkiye, E-posta: bekircevik@duzce.edu.tr

<sup>b</sup> Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, E-posta: aozer@gazi.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, Ø42 mm çapında TS EN 1020-1 kalite çelik borular manuel TIG ve orbital TIG kaynak yöntemleri ile birleştirilmiştir. Kaynak bölgelerine metalografik inceleme yapılmış ve metalurjik özellikleri (makro ve mikroyapıları) karşılaştırılmıştır. Ayrıca kaynak bölgelerinin sertlik dağılımı belirlenmiştir. Her iki kaynak yönteminde de tam nüfuziyet elde edilmiştir. Ancak manuel TIG kaynak yönteminde daha geniş kaynak metali oluşmuş ve dikiş kökünde sarkma meydana gelmiştir. Orbital TIG kaynağı ile birleştirilen parçalarda kaynak metali ve ısı tesiri altında kalan bölgede daha yüksek sertlik değerleri ölçülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Manuel TIG, orbital TIG, boru kaynağı, mikroyapı, sertlik

### Abstract

In this study, Ø42 mm EN 1020-1 quality steel pipes were welded by manual TIG and orbital TIG welding methods. Metallographic examinations of welding regions were made and metallurgical characteristics (macro and microstructure) of the welds were compared. Also, hardness distributions of the weld zones were determined. In both welding method, the full weld penetration was obtained. However, the larger weld seam was occurred in the manual TIG welding method. Also, the weld metal sagging was occurred in the weld seam root. The specimen was welded by orbital TIG welding, the higher hardness values were measured in the weld metal and heat affected zone.

**Key words:** Manual TIG, orbital TIG, pipes weld, microstructure, hardness

### 1. Giriş

Tungsten Inert Gas (TIG) kaynak yöntemi demir alaşımları (çelikler, paslanmaz çelik v.b.) ve demir dışı metal (Al, Ti, Cu, Mg, Ni, Zr v.b) alaşımlarının birleştirilmesinde yaygın bir şekilde kullanılan modern bir kaynak yöntemidir [1-3]. Bu kaynak yönteminde kaynak arkı ergimeyen bir tungsten elektrot ile iş parçası arasında oluşmaktadır. Ark, elektrot ve ergimiş banyo havanın olumsuz etkisinden soy bir gaz (argon veya helyum) atmosferi ile korunmaktadır. Koruyucu gazın soy bir gaz olması dolayısıyla oksidasyon ve nitrür oluşumu gibi istenmeyen haller önlemektir [3,4].

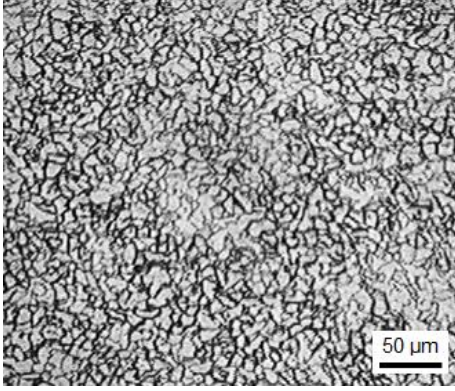
TIG kaynağı estetik görüntü ve kaliteli birleştirme sağlayan bir kaynak yöntemidir [1]. İnce malzemelere kaynak ağızı gerektirmeden düşük ısı girdisi ile kaynak yapılabilmesinin yanında, tüm pozisyonlara uygunluğu, aynı ve farklı kimyasal kompozisyona sahip metallerin birleştirilebilmesi, alüminyum gibi çabuk oksitlenebilen ve kaynağı zor olan metallerin kolaylıkla birleştirilebilmesi, kaynak öncesi dekapan gerekliliğinin duyulmaması ve kaynak sonrası temizleme gerektirmemesi gibi birçok avantajlara sahip olmakla beraber, diğer birleştirme yöntemlerine göre bazı dezavantajları da bulunmaktadır [5,6]. Tek pasoda gerçekleştirilen kaynak işlemlerinde nüfuziyet miktarının yetersiz olması nedeniyle kalın kesitli parçalar için uygulanabilirliği sınırlıdır. Ayrıca, esas metalin kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak kaynak dikiş hassasiyeti bulunmaktadır. Bununla birlikte, diğer kaynak yöntemleri ile kıyaslandığında kaynak hızının daha yavaş olması genel olarak verimi düşürmektedir [1,2,4-6].

Orbital kaynağı kelimesi, Latince 'Orbit' yani yörünge kelimesinden gelmektedir. Orbital kaynağının görevi de iki ayrı, birbirine rotasyon simetrisi olan imalat parçasının, genelde boruların, yatay eksen üzerinde birbirine kaynaklanabilmesidir. Bunun tipik kullanım yerleri olarak, petrol ve doğalgaz boru hatları, merkezi ısıtma ve su dağıtım boru bağlantıları, tesis ve kazan imalatlarındaki boru bağlantılarıdır [6]. Orbital kaynak teknolojisi ilk olarak 1960'lı yıllarda uzay havacılık alanında hidrolik devrelerin birleştirilmesinde kullanılmıştır. 1990'lı yıllardan sonra mikro-işlemci teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak daha yaygın ve tercih edilir hale gelmiştir. Kaynak makinesi ve elektrik motoruyla hareket eden tungsten elektrodun bağlı olduğu torç bilgisayar kontrollü sistem ile kaynak parametrelerinin ayarlanmasına ve daha sonra ihtiyaç halinde tekrar kullanılmasına olanak sağlamaktadır [7]. Orbital kaynak teknolojisinde kaynak akımı, ark uzunluğu, ilerleme hızı gibi kaynak parametreleri ayarlanabilir ve tekrar edilebilir. Bu özellik boruların birleştirilmelerinde kaliteli, tutarlı ve sürekli olarak aynı tip kaynakların elde edilmesine olanak sağlar. Bununla birlikte yüksek üretim hızı, düşük çarpılma, ısı girdisinin kontrolüyle daha dar ısı tesiri altında kalan bölge (ITAB) oluşması yöntemin diğer avantajları arasında sayılabilir. Manuel kaynakta kaynakçı çok tecrübeli olsa dahi insan faktörü dolayısıyla hata yapması olağandır [6-9].

Bu çalışmada, St-37 kalite borular manuel TIG ve orbital TIG kaynak yöntemleri ile birleştirilmiştir. Kaynak bölgelerine metalografik inceleme yapılmış ve metalurjik özellikleri (makro ve mikroyapıları) karşılaştırılmıştır. Ayrıca kaynak bölgelerinin sertlik dağılımı belirlenmiştir.

## 2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada, 3,6 mm et kalınlığı ve 42 mm çapında TS EN 1020-1 kalite çelik borular kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan malzemenin mikroyapısı Şekil 1'de, kimyasal bileşimi ise Çizelge 1'de verilmiştir.

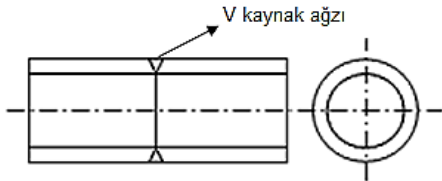


Şekil 1. Deneysel malzemesinin mikroyapısı

Çizelge 1. Çelik borunun kimyasal kompozisyonu

Çelik Standartı	Kimyasal Kompozisyon, (maks.%)				
	C	Si	Mn	P	S
TS EN 1020-1	0,18-0,24	0,45	1,4	0,03	0,02

Çelik borulara V kaynak ağızı açılmıştır. Çelik borular puntalama işleminden sonra Orbital TIG ve Manuel TIG kaynak yöntemleri ile birleştirilmiştir. Deneysel numunelerinin şematik görüntüsü Şekil 2'de verilmiştir. Kaynak işlemleri, AC akım tipi, 100 A akım şiddeti, 12-16 V gerilim, 200 mm/s kaynak ilerleme hızı ve 60° torç açısı ile tek pasoda yapılmıştır. Tungsten elektrot temas ucu ile iş parçası arasındaki mesafe 5-7 mm arasında seçilmiştir. İlave metal olarak ise 2,4 mm çapında SG 2 kaynak teli kullanılmıştır. Koruyucu gaz (TS EN ISO 14175 I1) olarak saf Argon (%99.999) kullanılmıştır. Koruyucu gaz debisi 9-10 lt/dk seçilmiştir. Birleştirilen numunelerin kaynak bölgeleri metalografik olarak incelenmiştir. Bu amaçla kaynak yönüne dik kesitten alınan numuneler % 3'lük Nital çözeltisi ile dağlanmıştır. Kaynak bölgesindeki sertlik değişimi de incelenmiştir. Sertlik testi için kesit kalınlığı az olan çeliklerin sertliğinin ölçülmesinde kullanılabilen Rockwell A (HRA) sertlik yöntemi kullanılmıştır.

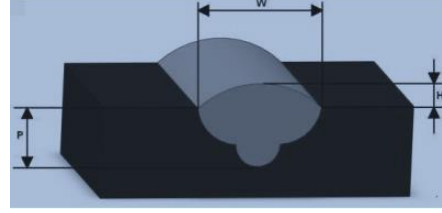


Şekil 2. Deneysel numunelerinin şematik görüntüsü

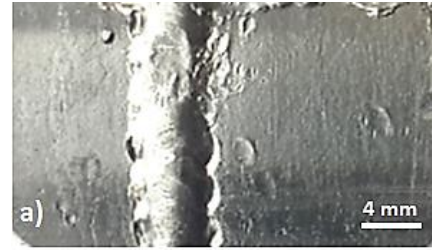
## 3. Deneysel Sonuçları ve Tartışma

Orbital TIG ve Manuel TIG kaynak yöntemleri ile çelik borulara çevresel olarak kaynak dikişleri çekilmiştir. Kaynak yöntemlerinin nüfuziyete olan etkisinin belirlenmiştir. Şekil 3'de verilen şematik resimdeki gibi

nüfuziyet ile ilgili derinlik (P), genişlik (W) ve dikiş yüksekliği (H) değerleri ölçülmüştür. Şekil 4 ve 5'te kaynak dikişlerinin makro görüntüleri, Çizelge 2'de ise kaynak dikişlerinin nüfuziyet özellikleri verilmiştir.



Şekil 3. Kaynakta dikiş geometrisinin şematik olarak gösterimi, P: Nüfuziyet, W: Kaynak genişliği, H: Dikiş yüksekliği [1]

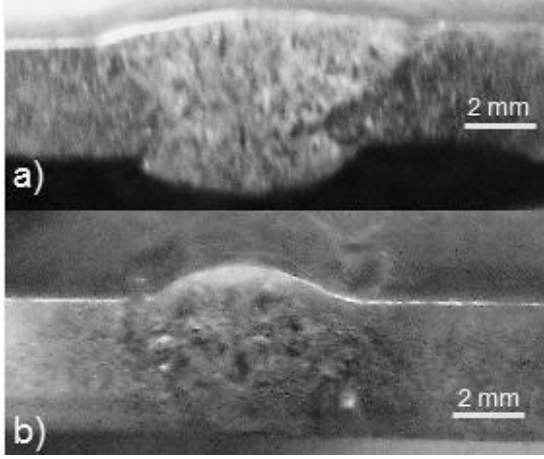


Şekil 4. Kaynak dikişlerinin üst yüzey makro görüntüsü, a) Orbital TIG, b) Manuel TIG

Orbital TIG kaynağı ile çekilen kaynak dikişlerinin dikiş genişliğinin (W) daha dar olduğu ve tam nüfuziyetin sağlandığı Şekil 4'de görülmektedir. Orbital TIG kaynağında tam nüfuziyetli ve daha dar dikiş genişliğine, düşük ısı girdisinde kaynak yapılabilme özelliği neden olmuştur.

Şekil 5'te verilen kaynak dikişlerinin kesit makro görüntüsü incelendiğinde her iki kaynak yönteminde de nüfuziyet problemi yaşanmadığı görülmüştür. Ancak manuel TIG kaynağında ısı girdisi fazla olduğu için birim boyda yığılan kaynak metalinin artması ve bu da sonuçta kaynak banyosunun büyümesine sebep olmuştur. Isı girdisinin artması ve kaynak metalinin büyümesiyle akışkan hale gelen sıvı metal kaynak ağızının altına doğru akmış, bu durum kaynak dikişinin geniş olmasına ve dikiş kökünde sarkmalarına neden olmuştur (Şekil 5.a). Isı girdisinin daha düşük olduğu Orbital TIG kaynağı ile yapılan birleştirmede ise dar ve tam nüfuziyetli kaynak dikişi elde edilmiş ve kaynak metalinde sarkma meydana gelmemiştir (Şekil 5.b).



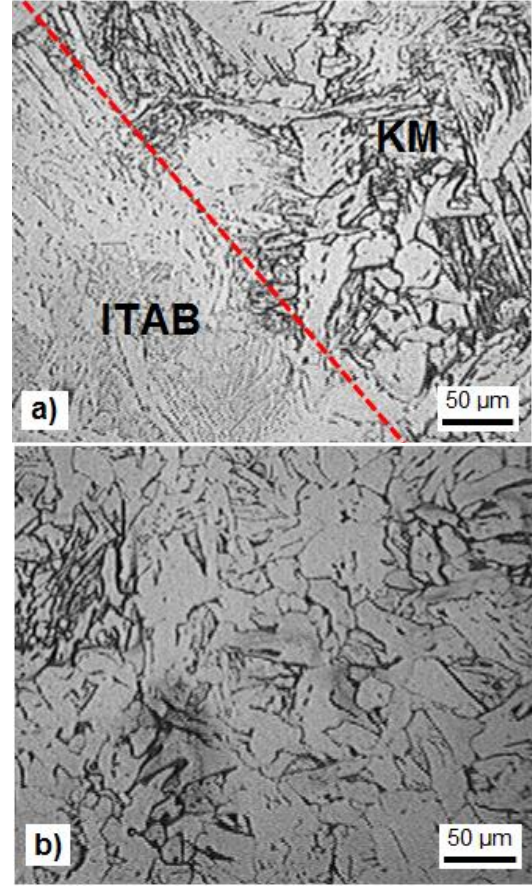


Şekil 5. Kaynak dikişlerinin makro görüntüsü, a) Manuel TIG, b) Orbital TIG

Çizelge 2. Nüfuziyet değerleri

Yöntem	Nüfuziyet (mm)		
	W	P	H
Orbital TIG	4.1	3.6	0.4
Manuel TIG	8.7	4,3	0.3

Kaynaklı parçalardan et kalınlığı kesitinde hazırlanan numuneler, zımparalama ve parlatma işlemlerinin ardından %3'lük nital çözeltisi ile dağlanmış. Dağlanmış olan numunelerin kaynak metali ve ITAB mikroyapıları değerlendirilmiştir. Şekil 6'da Manuel TIG kaynağı ile yapılan birleştirmenin geçiş bölgesi ve kaynak metali mikroyapı görüntüleri verilmiştir.

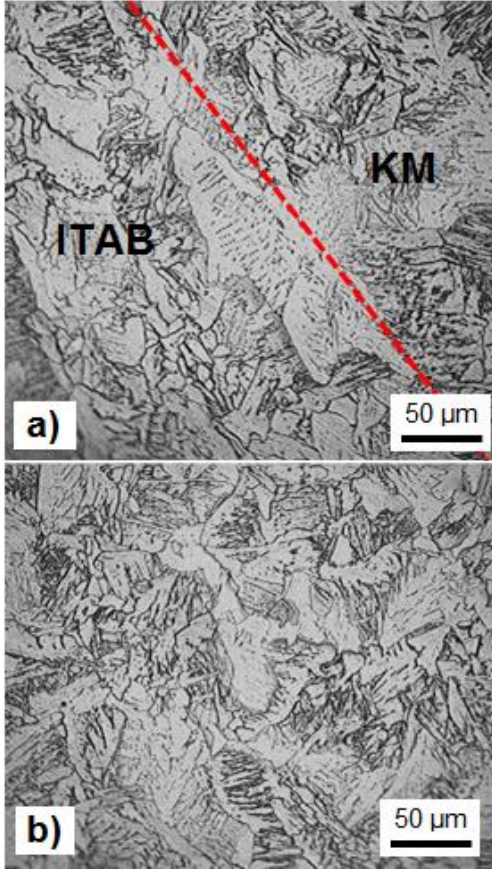


Şekil 6. Manuel TIG kaynağı ile yapılan birleştirmenin mikroyapı görüntüleri a) geçiş bölgesi, b) kaynak metali

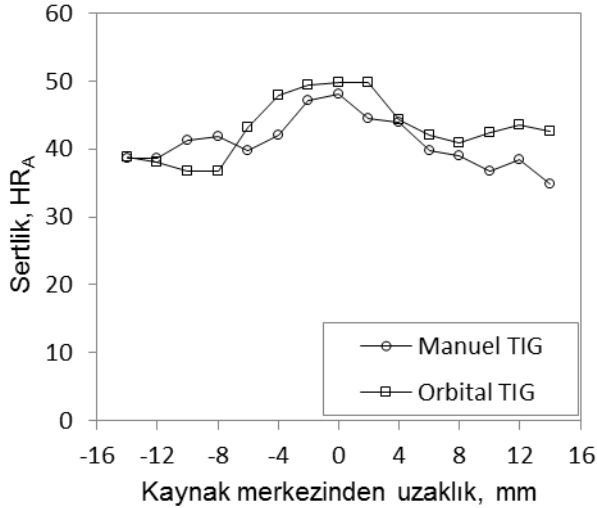
Şekil 1'de verilen ana metalin mikroyapısı incelendiğinde ince ve eşksenli tane yapısına sahip olduğu görülmektedir. Manuel TIG kaynağı ile yapılan birleştirmede kaynak metal miktarının fazla olması ısı girdisini arttırmıştır. Yüksek ısı girdisi ve buna bağlı kaynak sonrası yavaş soğuma kaynak metalinde iri ve sütünsal-karmaşık şekilli tanelerin oluşmasına neden olmuştur (Şekil 6).

Orbital TIG kaynak yönteminde kaynak metal miktarının manuel TIG kaynak yöntemine göre daha az olduğu önceki bölümlerde tartışılmıştır. Azalan kaynak metal miktarına bağlı olarak Orbital TIG kaynak yönteminde ısı girdisi de azalmıştır ve kaynak sonrası soğuma hızı artmıştır. Dolayısıyla kaynak metali daha ince, sütünsal-karmaşık şekilli tanelerden oluşmuştur (Şekil 7).

Kaynaklı parçalardan hazırlanan numunelere Rockwell A sertlik testleri yapılmıştır. Sertlik ölçümü yapılacak test noktaları için kaynak metali (KM), ısı tesiri altında kalan bölge (ITAB) ve esas metali (EM) kapsayacak şekilde 2 mm aralıklarla 15 nokta belirlenmiştir. Belirtilen bölgeler için tespit edilen sertlik dağılımları Şekil 8' da verilmiştir.



Şekil 7. Orbital TIG kaynağı ile yapılan birleştirmenin mikroyapı görüntüleri a) geçiş bölgesi, b) kaynak metali



Şekil 8. Kaynak bölgelerinin sertlik dağılımı

Sertlik değerleri incelendiğinde, esas metalin sertlik ortalaması 38,7 HR<sub>A</sub> olarak belirlenmiştir. Manuel TIG kaynağı ile yapılan birleştirmede kaynak metali ve ısı tesiri altında kalan bölgede ise sertlikler sırasıyla 48 HR<sub>A</sub> ve 39 HR<sub>A</sub> olarak tespit edilmiştir. Orbital TIG kaynağı ile yapılan birleştirmede ise kaynak metali ve ısı tesiri altında kalan bölgedeki sertlik değerleri sırasıyla 50 HR<sub>A</sub> ve 43 HR<sub>A</sub> olarak belirlenmiştir. Orbital TIG kaynağında kaynak metal miktarına, ısı girdisine ve soğuma hızına bağlı ince tane yapısı oluşmuştur. İnce tane yapısı ve soğuma hızına bağlı

hızlı katılaşmanın etkisiyle Orbital TIG kaynağında kaynak bölgesinin sertliği yaklaşık 2-4 HR<sub>A</sub> daha yüksek ölçülmüştür.

## 7. Sonuçlar

Bu çalışmanın sonuçları aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Manuel TIG kaynak yönteminde daha geniş kaynak bölgesi oluşmuştur. Eriyen kaynak metal miktarının fazlalığı nedeniyle kaynak kökünde metal sarkması gerçekleşmiştir.
- Manuel TIG kaynak yönteminde eriyen metal miktarına bağlı olarak ısı girdisi artmıştır. Mikroyapıda daha kaba ve sütümsal-karmaşık şekilli tanelerden gözlenmiştir.
- Orbital TIG kaynağı ile birleştirilen parçalarda kaynak meali ve ITAB'da daha yüksek sertlik değerleri ölçülmüştür.

## Teşekkür

Yazarlar, çalışmaya kıymetli katkılarından dolayı Doç. Dr. Behçet GÜLENC'e teşekkür eder.

## Kaynaklar

- [1] Yılmaz, R. and Tehçi, T., Östenitik paslanmaz çeliklerin TIG kaynağında kaynak akımı ve kompozisyonunun etkisi, SAÜ. Fen Bilimleri Dergisi, sayı 16, 1, 53-61, 2012.
- [2] Modenesi, P.J., Apolinaário, E.R., Pereira, I.M., "TIG welding with single-component fluxes", J. of Mater. Proces. Technol., 99, 260-265, 2000.
- [3] Durgutlu, A., Fındık, T., Gülenç, B., Çevik, B., Kaya, Y., Kahraman, N, Effect of continuous and pulsed currents on microstructural evolution of stainless steel joined by TIG welding, Practical Metallography, 52, 2015, p. 627-637.
- [4] Başaran, A., Elektron Işını ve TIG kaynağı yöntemleriyle birleştirilmiş Inconel 718 malzemenin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, Cilt 4, Sayı 2, 1-6, 2009.
- [5] Kahraman, N., Gülenç, B., Modern kaynak teknolojisi, Epa-Mat Basın Yayın Ltd. Şti., 2013.
- [6] [http://www.oerlikon.com.tr/files/gazalti\\_ozlu\\_telleri\\_ile\\_m\\_ag-orbital\\_kaynagi.pdf](http://www.oerlikon.com.tr/files/gazalti_ozlu_telleri_ile_m_ag-orbital_kaynagi.pdf) (Erişim Tarihi: 01.02.2016)
- [7] Sönmez, U., Çavuşoğlu, N., Ceyhun, V., Orbital TIG kaynak yöntemiyle kaynak edilmiş dubleks paslanmaz çeliklerin mekanik, metalurjik ve korozyon özellikleri, Kaynak Kongresi IX. Ulusal Kongre ve Sergisi Bildiriler Kitabı, 329-344, 2015.
- [8] Benway, E. A., Advancements in automatic orbital welding expand its use, provide welders with more option, Industrial Maintenance & Plant Operation, vol. 61, no. 7, p. 22., 2000.
- [9] Harris, I.D., Welding advances in tube and pipe applications, Welding Journal, vol. 90, no. 6, pp. 58-63, 2011.

# INVESTIGATION OF THE MICRO STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE 7XXX SERIAL AL ALLOY JOINED BY FRICTION STIR WELDING

## SÜRTÜNME KARIŞTIRMA KAYNAĞI İLE BİRLEŞTİRİLMİŞ 7XXX SERİSİ AL ALAŞIMININ MİKRO YAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Uğur AVCI<sup>a</sup>, Mehmet ERDEM<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO, Makine Bölümü, Karacasu Kampüsü, Türkiye  
E-posta:uavci@ksu.edu.tr

<sup>b</sup>İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği, Malatya, Türkiye E-posta:mehmet.erdem@inonu.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, 4 mm kalınlığındaki 7039 Al alaşımı levhalar dikey başlı freze tezgahında 1800 d/dak dönme hızında ve 56 mm/dak ilerleme hızında sürtünme karıştırma kaynağı ile birleştirilmişlerdir. Birleştirme sonrası levhalardan alınan numunelere optik mikroskop, mikro sertlik ve çekme deneyleri yapılarak mikro yapı ve mekanik özellik karakterizasyonu yapılmıştır. Bu incelemelerden şu sonuçlar elde edilmiştir; Kaynak kesiti mikro yapısı ana metal, ısı tesiri altında kalan bölge, termo-mekanik etkilenen bölge ve karıştırma bölgesi olmak üzere dört farklı bölgeden oluşmuştur. En düşük ve en yüksek sertlik değerleri sırasıyla termo-mekanik etkilenen bölgede ve ısı tesiri altında kalan bölgede elde edilmiştir. Kaynaklı bağlantının çekme sonuçları ana metalin çekme sonuçlarına kıyasla düşük çıkmıştır.

**Anahtar kelimeler:** 7039Al alaşımı,SKK, mikro yapı ve mekanik özellikler.

### Abstract

In this study, Al 7039 plates of 4 mm thickness were joined by friction stir welding method. Welding was carried out via the universal milling machine by using rotation rate of 1800 rpm and traverse speeds of 56 mm/min at room temperature. The stirrer tip was rotated in clockwise direction during welding. Microstructure, micro hardness and tensile strength testing were exerted at the samples of the welded plates and therefore micro structural and mechanical characterization was made. The following conclusions were obtained; the micro structure of the welded cross section was comprised of base metal, heat effected zone, thermo mechanical affected zone and stir zone. The lowest hardness value was gained from the heat affected zone whereas the highest value was obtained from the thermo mechanical affected zone. The tensile strength results of the welded samples were of low value compared to the tensile strength results of the base metal.

**Key words:** 7039 Al alloy, FSW, microstructure and mechanical properties.

### 1. Giriş

Teknolojinin gelişmesi ile mevcut olan malzemelere yeni kullanım alanları kazandırılmakla birlikte, oluşan ihtiyaçlara

cevap verebilecek niteliği yüksek malzemelere de ihtiyaç duyulmaktadır. Bundan dolayı gelişen süreç içerisinde malzemelerin özelliklerini iyileştirme veya alternatif yeni ürünler ortaya koyma zorunluluğu doğmaktadır. Alüminyum, geliştirilen özellikleri bakımından sanayi sektöründe tercih sebebi olmaktadır [1]. Özellikle 7XXX serisi alüminyum alaşımları, yaşlandırma ısıl işlemi ile sertleştirilebilir, yeniden kristalleşme uygulanabilir ve tane boyutu kontrol edilebilir malzemelerdendir. Özellikle Al 7039 alüminyum alaşımları yüksek dayanım ve enerji emme kapasitesine sahip olmasından dolayı bu konuda özel bir öneme sahiptir. Bu malzemeler muharebe araçlarında zırh malzemesi olarak kullanılmaktadır [2-4]. 7039 Al alaşımı ısıl işlem yapılabilen bir alaşımdır ve Mg(Zn,Al,Cu)<sub>2</sub> çökeltisinin çok iyi dağılımı sonucunda alaşım dayanıklılığı artırılmaktadır [5].

Ergitme esaslı kaynak yöntemleri ile Al ve alaşımlarının birleştirilmesinde kaynak ısı girdisi sonucu ergime ve yeniden katılaşma ile oluşan kaynak metali ve ısıdan etkilenmiş bölgedeki (IEB) metalürjik dönüşümler büyük miktarlarda çarpılmalar ve kalıntı gerilmelerin oluşmasına neden olmaktadır [6]. Kaynaklı malzemelerde oluşan çarpılma oranı ve kalıntı gerilme miktarı kaynak esnasındaki ısı girdisine bağlıdır. Bu nedenle uygulanan kaynak yöntemi ve parametrelerin doğru seçilmesi kaynaklı birleştirmelerin emniyeti açısından önemlidir [1]. Ergitmeli kaynak yöntemlerine oranla sürtünme karıştırma kaynağı (SKK) ile birleştirilen parçalardaki ısı girdisi daha azdır [7,8]. Mukavemet kaybını azaltmak için SKK yönteminde kaynak bölgesine ısı girişi azaltılabilir. Bu işlem takım dönme hızının azaltılması ve ilerleme hızının artırılması veya harici su soğutma ile yapılabilir. Böylece sertlik ve mukavemet değerleri de artırılabilir [9].

Bu çalışmada mukavemet ve sertlik değerindeki kayıpları en aza indirmek için MIL-DTL-46063H standardına sahip 7039 Al alaşımı levhalar sürtünme karıştırma kaynağı (SKK) ile birleştirilmiştir. Bu levhaların ana metal, ısı tesiri altında kalan bölge (ITAB) ve termo-mekanik etkilenen bölge (TMEB) ve karıştırma bölgesi (KB) sertlik değerleri ve kaynaklı bağlantının çekme mukavemeti tespit edilmiştir.

### 2.MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada, MIL-DTL-46063H standardına [10] sahip 4 mm kalınlığındaki 7039 Al alaşımı levhalar dikey başlı universal freze tezgahında SKK ile birleştirilmişlerdir.



Karıştırıcı uç olarak 3 mm çapında ters kılavuz uç, dönme hızı 1800 dev/dak ve ilerleme hızı ise 56 mm/dak kullanılmıştır. Bu levhaların kimyasal bileşimi çizelge 1'de mekanik özellikleri de Çizelge 2'de verilmiştir. Kaynaklı numune metalürjik incelemeler için enine kesitte kesilmiştir. Zımparalama ve parlatma işleminden sonra Keller kimyasalında (1 ml HF, 1,5 ml HCl, 2,5ml HNO<sub>3</sub>, 95 ml H<sub>2</sub>O) dağlanmıştır. LEICA DM4000M cihazda optik mikroskop ve Shimadzu GMV-20 cihazında 100 gr yük kullanılarak mikro sertlik ölçümleri yapılmıştır. Sertlik ölçümleri enine kaynak kesitinden 250 µm aralıklarla alınmıştır. Her bir bölge için üç adet sertlik ölçümü yapılmıştır. Çekme numuneleri ASTM E 8 M-04 standardının [11] belirttiği ölçülerde malzeme yapısını değiştirmeden tel erozyon tezgahında istenilen ölçülere getirilmiştir. Kaynaklı levhalardan 3 adet çekme numunesi hazırlanmıştır. Çekme deneyleri 5 ton kapasiteli Zwick100 marka çekme-basma cihazında yapılmıştır.

Çizelge 1. 7039 Al alaşımlarının kimyasal bileşimi [10].

Element	Zn	Mg	Mn	Cu	Fe	Si	Cr	Ti	Diğer	Al
% Bileşim (7039 Al-Zn)	3.5-4.5	2.3-3.3	0.1-0.4	0.1	0.4	0.3	0.15-0.25	0.1	0.15	Kalan

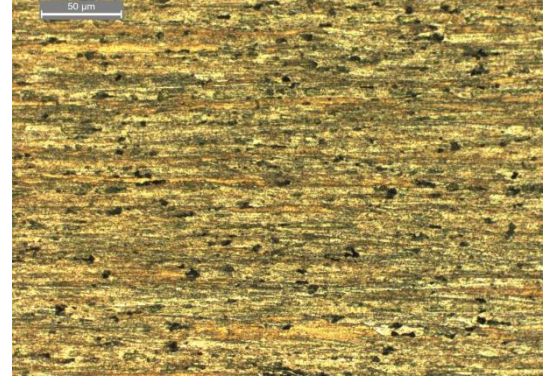
Tablo 2. 7039 Al alaşımlarının mekanik özellikleri [10].

Al alaşımı	Kalınlık (mm)	Çekme gerilmesi (MPa)	Akma gerilmesi (MPa)	% Uzama
7039	38'e kadar	413.6	351.6	9
	38'den kalın	393	331	8

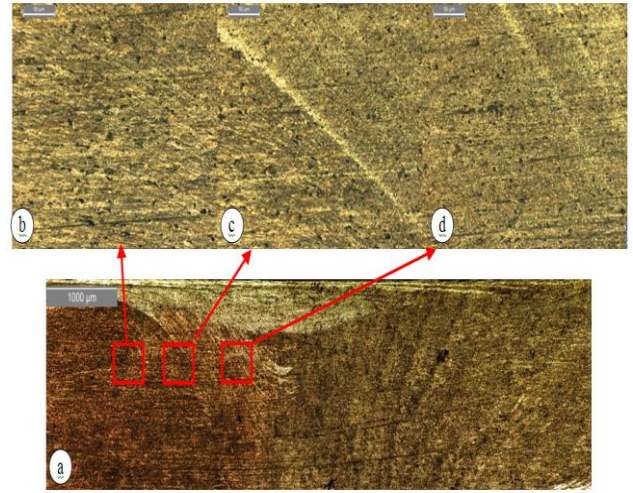
### 3.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Mikro yapı İncelemeleri

Şekil 1'de MIL-DTL-46063H standardına sahip levhanın ana metal mikro yapısı verilmiştir. Bu resimde tanelerin hadde yönünde uzadıkları açıkça görülmektedir. Şekil 2'de SKK ile birleştirilmiş numunenin kaynak kesitinin genel ve detay mikro yapı resimleri verilmiştir. Kaynak kesiti incelemelerinde ana metal, ITAB, TMEB ve karıştırma bölgesi olmak üzere dört farklı bölge tespit edilmiştir. Karıştırma bölgesinde herhangi bir birleşim hatası (porozite) görülmemiştir (Şekil 2-a). Bu durum karıştırıcı ucun dalma derinliğinin kaynak boyunca ideal seviyede ayarlanmış olduğunu göstermiştir. Şekil 2-b'de ITAB'ın tane boyutu ana metal tane boyutuna kıyasla daha iri olduğu tespit edilmiştir. SKK'ğı esnasında karıştırıcı ucun sürtünme ısı bu bölgedeki tanelerin boyutunu artırmıştır. Kaynak kesiti detay resminde (Şekil 2-c) TMEB'de karıştırıcı ucun dönme yönünde tanelerin yönlendiği tespit edilmiştir. Şekil 2-d'de karıştırma bölgesi mikro yapısı verilmiştir. Bu mikro yapıda dinamik yeniden kristalleşme nedeniyle ince taneli bir yapı oluşmuştur. Bu yapının ortalama tane boyutu yaklaşık 2-3 µ civarında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 1. MIL-DTL-46063H standardındaki levhanın ana metal mikro yapısı.



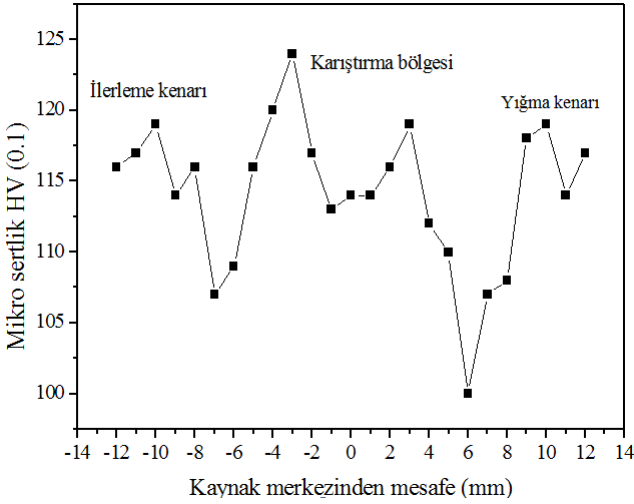
Şekil 2. SKK ile birleştirilmiş numunenin genel ve detay mikro yapı resimleri.

#### 3.2. Mikro sertlik sonuçları

Şekil 3'de Kaynak kesitinden alınan sertlik grafiği verilmiştir. Burada ana metalin sertlik değeri 116 HV olarak tespit edilmiştir. İlerleme ve yığma bölgelerinde ITAB sertlik değeri sırasıyla 109 ve 100 HV'dir. İlerleme kenarındaki TMEB'nin sertlik değeri 124 HV ile en yüksek değerdedir. Karıştırma bölgesinin sertlik değeri 114 HV olarak ölçülmüştür. Bu dört bölgenin sertlik değerlerinde arasında bir saçınım olduğu görülmüştür. Bu değerlerden de görüldüğü gibi ITAB'da sertlikte bir düşüş, TMEB ise az da olsa bir artış meydana gelmiştir. Bu artış termo-mekanik etki nedeni ile artan dislokasyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Literatürde yapılmış çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Sharma ve arkadaşları [12] farklı kaynak koşullarında 7039 Al alaşımını SKK ile birleştirmişlerdir. TMEB'nin ortalama sertliğinin ITAB ve karıştırma bölgesinin sertliklerine kıyasla yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Sertlik artışını TMEB'deki dövme sertleşme etkisinin diğer bölgelere kıyasla yüksek olmasından kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Erdem ve arkadaşları [3] 22 mm kalınlığındaki toz metal 7039 Al alaşımı plakayı çift taraflı SKK ile birleştirmişler ve ITAB'ın sertlik değerinin (92.2 HV) ana metale (107 HV) kıyasla düştüğünü,

TMEB'nin sertlik değerinin ise (129 HV) arttığını tespit etmişlerdir. Karıştırma bölgesinin sertlik değerini de 80.9 HV olarak tespit etmişlerdir.



Şekil 3. Kaynak kesitinden alınan sertlik değerleri.

### 3.3. Çekme deneyi sonuçları

Kaynaklı 7039 Al alaşımının ortalama çekme deneyi sonuçları Çizelge 3'de verilmiştir. Bu değerler MIL-DTL-46063 H standardındaki değerlerle kıyasla düşük olduğu görülmüştür. Çekme mukavemeti değerinin düşük çıkması, karıştırıcı uç dönme hızının yüksek olması ve karıştırıcı uç ilerleme hızının düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çünkü her iki parametre kaynak bölgesine ısı girdisini kontrol eden ana parametrelerdir. Erdem ve Türker [2] 12.7 mm kalınlığındaki 7039 Al alaşımına ait plakaları MIG kaynağı ile birleştirmişler ve kaynaklı numunenin çekme mukavemetini yaklaşık 300 MPa olarak bulmuşlardır. Erdem ve arkadaşları [3] kaynaklı 7039 Al alaşımına herhangi bir deformasyon işlemi uygulamadan çekme işlemi yapmışlar ve akma mukavemetini 268 MPa, çekme mukavemetini 317 MPa ve % uzama değeri de %9.8 olarak bulmuşlardır. Venkateswarlu ve arkadaşları da [13] 6 mm kalınlığındaki Al 7039 levhaları SKK ile birleştirmişler ve en yüksek çekme dayanımını 290 MPa olarak bulmuşlardır.

Çizelge 3. Kaynaklı 7039 Al alaşımının çekme deneyi sonuçları.

Numune	$R_m$ (MPa)	% $\epsilon$	$F_m$ (N)	$F_{kop}$ (N)	Sertlik(HV)
Al7039	234.03	2,8	5184,71	5012,54	129

$R_m$ : Çekme dayanımı

%  $\epsilon$ : Kopmadaki toplam uzama yüzdesi

$F_m$ : Malzemenin akma noktasını geçtikten sonra dayanabileceği en büyük yük

$F_{kop}$ : Malzemenin kopma noktasındaki yük değeri

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada 7039 Al alaşımı levhalar SKK ile birleştirilmiş ve numunelerin mikro sertlik, mikro yapı ve çekme mukavemetleri incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

1- Kaynak kesiti mikro yapı incelemeleri ana metal, ITAB, TMEB ve karıştırma bölesi olmak üzere dört farklı bölgenin oluştuğunu göstermiştir. Ana metal ve karıştırma bölgesi tane yapıları sırasıyla hadde yönünde uzamış taneler ve dinamik yeniden kristalleşen tanelerden oluştuğu tespit edilmiştir. TMEB'deki tanelerin karıştırıcı ucun dönme yönünde yönlendikleri belirlenmiştir. ITAB'daki tanelerde ise azda olsa irileşme görülmüştür.

2- Ana metal ITAB, TMEB ve karıştırma bölgelerinin sertlik değerleri sırasıyla 116, 100, 124 ve 114 HV olarak ölçülmüştür. Beklenildiği gibi ITAB'da sertlikte bir düşüş, TMEB ise az da olsa bir artış meydana gelmiştir. ITAB'daki sertlik azalışının çökelti irileşmesinden, TMEB'deki sertlik artışının termo-mekanik etki nedenini ile artan dislokasyonlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

3- Kaynaklı numunelerin %uzama ve çekme mukavemet değerlerinin sırasıyla %2.8 ve 234,03 MPa olduğu tespit edilmiştir. Mekanik özelliklerdeki bu düşüşün karıştırıcı ucun yüksek dönme hızı ve yavaş ilerleme hızından kaynaklandığı düşünülmektedir.

## 5-REFERANSLAR

- [1]. Erdem, M. ve Türker, M., 7039-5083 Alüminyum alaşımlarının kaynak öncesi-sonrası mekanik ve mikroyapı özelliklerinin araştırılması, Kaynak teknolojisi VIII. Ulusal kongre ve sergisi, Ankara, 67-75, 18-19 Kasım, 2011
- [2]. M Erdem, M Türker: Investigation of the ballistic and mechanical properties of the pre and post-welded 7039 aluminum alloy. J FacEng Arch GaziUniv, (2011), 26: 17-26.
- [3]. M Erdem, H Cinici, U Gökmen, H Karakoç, M Türker: Mechanical and ballistic properties of powder metal 7039 aluminum alloy joined by friction stir welding. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 26(2016) 74-84.
- [4]. J.S. Montgomery, E.S. Chin, The AMPTIAC Quarterly 8 (4) (2004) 16.
- [5]. G.E. Trotten, D.S. MacKenzie, Al-Zn-Mg alloys, in: Handbook of Aluminum, MarcelDekkerInc., NY (2003) 185-194.
- [6]. Mathers, G., 2002, The welding of aluminium and its alloys, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England, 4: 66.
- [7]. C MERAN: The joint properties of brass plates by friction stir welding. Mater and Des, (2006), 27: 719-726.
- [8]. G M Xie, Z Y Ma, LGeng: Development of a fine-grained microstructure and the properties of a nugget zone in friction stir welded pure copper. Scpt Mater, (2007), 57: 73-76.
- [9]. F C Liu, B L Xiao, K Wang, Z Y Ma: Investigation of superplasticity in friction stir processed 2219Al alloy. Mat SciEng A, (2010), 527: 4191-4196.



- [10].Aluminum alloy 7039, MIL-DTL-46063 H, ARMOR PLATE, 14 September 1998.
- [11].ASTM E 8M-04 International, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials.
- [12].C Sharma, D.K Dwivedi, P Kumar: Effect of post weld heat treatments on microstructure and mechanical properties of friction stir welded joints of Al-Zn-Mg alloy AA7039. Mater and Des, (2013), 43:134-143.
- [13].D. Venkateswarlu, N.R. Mandal, M.M. Mahapatra, S.P. Harsh, Tool design effects for fsw of AA7039, Welding Journal, 92:2 (2013) 41-47.

# THE INVESTIGATION OF INDUCTION SINTERING BEHAVIOUR OF AISI 1010 STEEL PRODUCED BY POWDER METALLURGY

## TOZ METALURJİSİ METODU İLE BRİKETLENEN AISI 1010 ÇELİĞİNİN İNDÜKSİYON FIRININDA SİNERLENMESİNİN ARAŞTIRILMASI

Vahdettin KOÇ

<sup>a</sup> Adıyaman Üniversitesi Adıyaman Türkiye vkoc@adiyaman.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, AISI 1010 çelik tozunun toz metalurjisi yöntemiyle preslenerek koruyucu gaz atmosferli fırında ve indüksiyon ocağında sinterlenmesi sonucunun karşılaştırılması yapıldı. AISI 1010 tozları 280 MPa basınç altında preslenmiştir. Preslenen numuneler 1000 °C koruyucu gaz ortamı fırında 20 dakika süre ile sinterlenerek yavaş soğutulmaya bırakılmıştır. Yine preslenen numuneler indüksiyon fırınında 7000-8000 Hz 5 dakika süre ile sinterlenmiş ve yavaş soğutulmaya bırakılmıştır. Sinterlenen numunelerin mikro yapılarının metalografik görüntüleri alınmış, yüzey sertlik değerleri ölçülmüştür.

Üretilen numunelerin aynı aşınma deneyleri yapılarak sürtünme katsayıları belirlendi. Aşınma deneyleri değişkenleri ve parametreleri aynı şartlar altında yapıldı ve sonuçlar incelenerek kıyaslandı.

**Anahtar kelimeler:** Toz metal, AISI 1010, Sinterleme, İndüksiyon, Aşınma

### Abstract

In this study, AISI 1010 steel powder pressed with powder metallurgy method was sintered by protective gas atmosphere furnace and induction and its sintering behaviours were investigated. AISI 1010 powders are pressed under pressure of 280 MPa. Sintering samples were sintered 1000 °C mediated protective gas atmosphere slowly cooled to room temperature. Also, pressed samples were induction sintered at 7000-8000 Hz for 5 minutes and allowed to slow cool. Metalografik images of the microstructure of sintered samples were taken, surface hardness was measured. The produced sample was determined by performing the same coefficient of friction abrasion test. Wear tests were performed under the same conditions variables and parameters were compared and analyzed the results.

**Keywords:** powder metal, AISI 1010, sintering, induction, Wear

### 1. Giriş

Toz metalurjisi ile malzeme üretimi, geleneksel yöntemlerle ile karşılaştırıldığında düşük maliyeti, malzemedeki maksimum şekilde faydalanılma özelliği ve düşük enerji tüketimi ile artan bir şekilde endüstride kullanılır duruma gelmiştir [1,2,3,4]. Toz metalurjisi

yöntemiyle, uygun bileşime sahip toz karışımları ilk aşama olarak kalıp içerisinde preslenmektedir [5].

Toz metalurjisi ile elde edilecek parçalarda ikinci ve önemli aşama sinterlemedir. Sinterleme, ergime sıcaklığının altında ve genellikle koruyucu atmosferde gerçekleştirilir. Sinterleme işlemi tamamlandıktan sonra fırından çıkan parça soğumaya bırakılır [6].

Sinterleme, birbirine temas eden parçacıkların yüksek sıcaklıklarda birbirine bağlanmasını sağlar. Bu bağlanma, ergime sıcaklığının altında katı halde atom hareketleriyle oluşabilir. Pek çok durumda, sıvı faz oluşumu ile birlikte gerçekleşir. Bağlanma, temas eden parçacıklar arasında boyun oluşmasıyla kendisini gösterir [5-6].

Çeşitli teknikler kullanılarak malzemelerin sinterleme işlemleri gerçekleştirilmektedir. Hızlı sinterleme tekniğine örnek olarak indüksiyonla sinterleme işlemini verebiliriz. İndüksiyonla sinterleme, değişken akım taşıyan iletken bobin ile sağlanır. Bobinde oluşan akım, toz malzeme içinde girdap akıma neden olan manyetik alanı oluşturur. Bobin genellikle bakırdan meydana gelir. İçerisinden soğutma suyu geçer. İndüksiyonla sinterleme yönteminde kullanılan frekans 50 Hz ile 50 kHz arasında olabilir [7]. Buradan yola çıkılarak, demir esaslı AISI 1010 çeliğinin sinterleme işlemi indüksiyon fırını kullanılarak yapıldı. Üretilen numunelerin mikroyapı, sertlik, aşınma direnci özellikleri koruyucu gaz atmosferli fırında sinterlenmiş numunelere karşı kıyaslandı.

### 2. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada 100 mesh tane boyutlarına sahip AISI 1010 çeliği tozları kullanılmıştır. Tozlar tek yönlü hidrolik preste 280 MPa basınç uygulanarak kalıplarda preslenmiştir. Briketlenen numuneler ebatları, 30 mm çapında 10 mm yüksekliğinde olup sinterlenmiş Resim 1 verilmiştir.

Briketlenmiş numuneler koruyucu gaz (argon) atmosferli Isıl işlem fırınında sinterlenmiş 1000 °C de 20 dakika sinterlenmiştir. Daha sonra yavaş soğumaya bırakıldı. Numunelerin yüzeyleri 60-1200 zımparalar kullanılarak çuha parlatıldı. Metal mikroskopunda mikroyapı fotoğrafları çekildi. Şekil 4.1 verilmiştir.

Briketlenmiş numuneler indüksiyon fırınında 7000-8000 Hz orta güçte 5 dakika süre sinterlenmiştir. Daha sonra yavaş soğumaya bırakıldı. Sinter fırınının akım şiddeti 100 A, gücü 50 KW ve frekans 12 kHz teknik özelliklere sahiptir. Numunelerin yüzeyleri 60-1200 zımparalar kullanılarak çuha parlatıldı. Metal mikroskopunda mikro yapı fotoğrafları çekildi. Şekil 4.2- 4.5. verilmiştir.

Koruyucu gaz Isıl işlem fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin ve indüksiyon fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin sertlik değerleri Şekil 4.6 da verilmiştir. Sertlik

ölçümü QNESS Q750 marka cihazda alınmıştır. Sertlik birimi ise Vickers 2,5 kg 10X yapılmıştır.

Sinterlenmiş numunelerin aşınma deneyleri Tribometre cihazı kullanılarak yapıldı. Aşınma deneyi olarak PIN-ON-DISK yöntemi kullanıldı. Aşınma yolu sabit olarak koşturuldu. Aynı zamanda koşturma hızı sabit tutuldu. Değişken olarak da 3 farklı yük uygulandı. Aşındırıcı olarak 6 mm çapında Cr6 tipi çelik bilye kullanıldı. Şekil 4.7.-4.8 aşınma veri tabloları verildi.

Aşınma deneyleri yapılan numunelerin profilometre cihazında kullanılarak görüntüleri alındı. Ayrıca profilometre cihazı kullanılarak kütle kaybı grafikleri belirlendi. Şekil 4.9.-4.10.

Tribometre cihazında aşınmaları yapılan numunelerin sürtünme katsayıları belirlenerek grafikleri çizildi. Şekil 4.11.-4.12.

### 3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Mikroyapı

Şekil 4.1.-4.2. de Koruyucu gaz atmosferli Isıl işlem fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin mikro yapı fotoğrafı (500 X -1000X) verilmiştir. Mikro yapı fotoğrafında da da görüleceği gibi tane sınırları kısmen gözükmemektedir. Toz taneleri difüze olarak birleşimleri sağlanmıştır. Tane sınırlarında grift bir yapı bulunmaktadır. Tane sınırlarında makro boşluklar görülmekle beraber kılcal boşluklarda görülmektedir. Tanelerin merkezinde küresel, yuvarlağımsı ve hücre şeklinde mikro boşluklar görülmektedir.

Şekil 4.1.-4.2. de indüksiyon fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin mikro yapı fotoğrafı (500 X -1000X) verilmiştir. Mikro yapı fotoğrafında da da görüleceği gibi tane sınırları daha belirgin olduğu gözükmemektedir. Toz taneleri difüze olarak birleşimleri sağlanmıştır. Tane sınırlarında grift bir yapı bulunmaktadır. Tane sınırlarında tane içine kıyasla makro boşluklar görülmektedir. Tanelerin merkezinde küresel, yuvarlağımsı ve hücre şeklinde mikro boşluklar görülmektedir.

#### 3.2. Sertlik

Sinterlenmiş numunelerden alınan sertlik değerleri birbirine yakın önemli derecede bir fark görülmemektedir.

#### 3.2. Aşınma

Şekil 4.7. ve Şekil 4.8. Isıl işlem fırınında ve indüksiyon fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin aşınma veri tablosu verilmiştir. Tabloda da belirtildiği gibi her iki işlemde aynı aşınma tipi, aynı aşındırıcı çelik bilye tipi, aynı koşturma hızı, k aynı oşturma yolu ve aynı alınan datalar sabit olarak belirlenmiştir. Tabloda sabitlenmiş değerleri üzerinden yapılan aşınma işlemleri gerçekleştirildi.

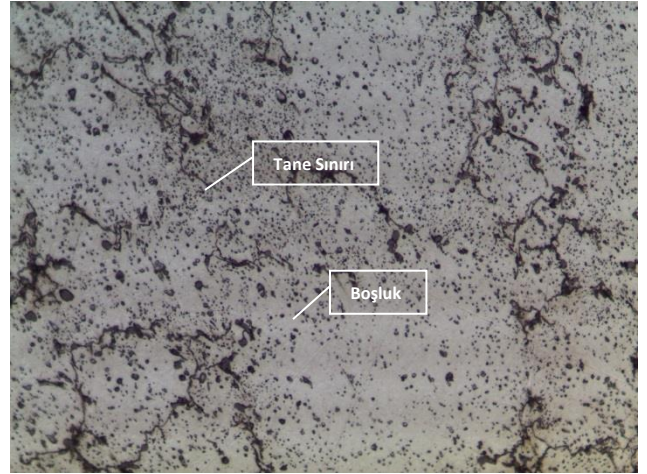
Şekil 4.9. ve Şekil 4.9. Isıl işlem fırınında ve indüksiyon fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin profilometre görüntüsü alınarak her şeklin alt tarafında lazerle yükselti tarama işlemi yapılarak kütle kaybı grafiği çizildi.

Şekil 4.12. Isıl işlem fırınında ve indüksiyon fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin 5N-10N-15N yükler altında ölçülmüş sürtünme katsayısı belirlenerek grafiği çizildi.

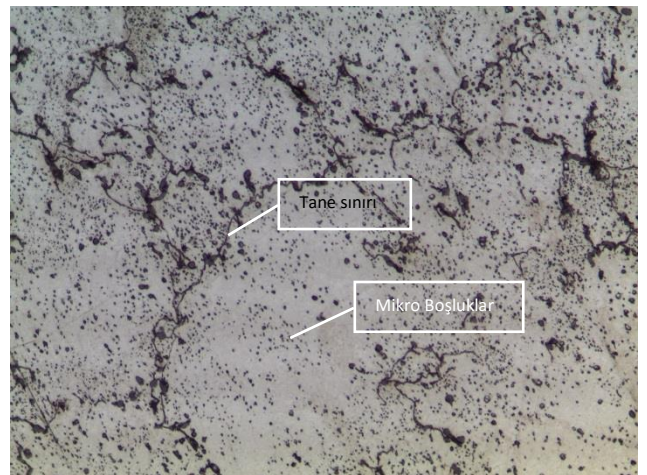
### 4. Şekiller ve Çizelgeler



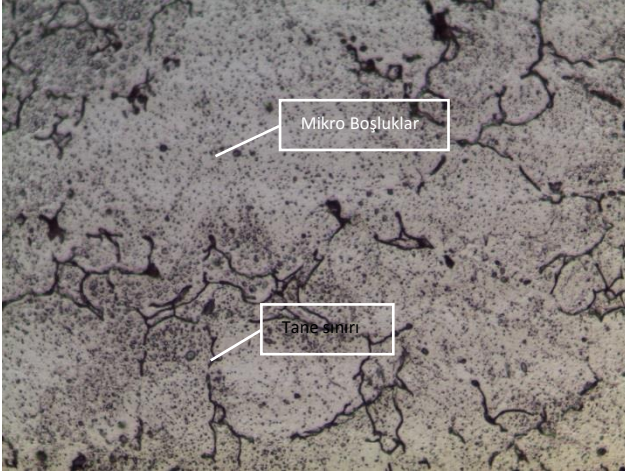
Şekil 4.1. AISI 1010 çeliğinin sinterlenmiş numune fotoğrafları.



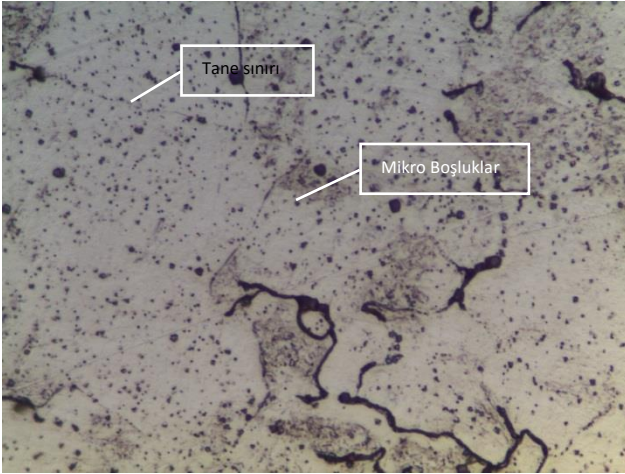
Şekil 4.2. Isıl işlem fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin mikro yapı fotoğrafı (500 X)



Şekil 4.3. Isıl işlem fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin mikro yapı fotoğrafı (1000 X)



Şekil 4.4. İndüksiyon fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin mikro yapı fotoğrafı (500 X)



Şekil 4.5. İndüksiyon fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin mikro yapı fotoğrafı (1000 X)

Numune Adı	SERTLİK Hv
Koruyucu gaz atmosferli fırında sinterlenmiş AISI 1010	52,00
İndüksiyon fırınında sinterlenmiş AISI 1010	48,7

Şekil 4.6. Sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin sertlik değerleri

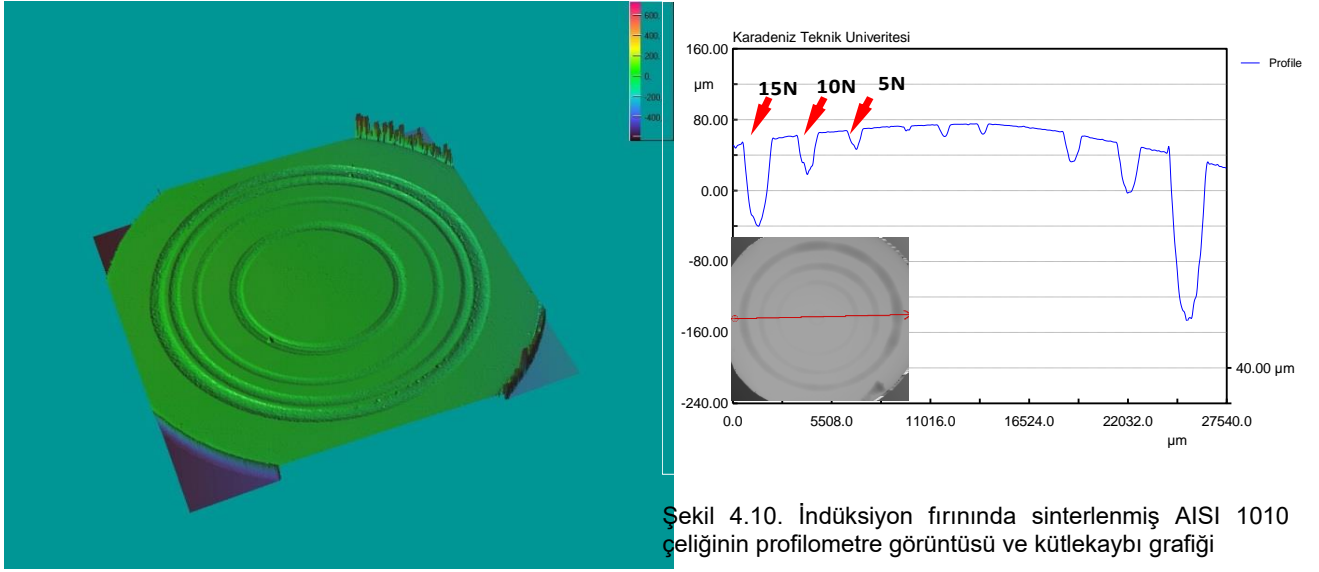
ISIL İŞLEM FIRININDA SİNERLENMİŞ AISI 1010 ÇELİĞİ AŞINMA PARAMETRELERİ			
Uygulanan Yük	5 NEWTON	10 NEWTON	15 NEWTON
Aşınma Tipi	Pin-On-Disk	Pin-On-Disk	Pin-On-Disk
Aşındırıcı Çelik Bilye Tipi	Cr ø6mm	Cr ø6mm	Cr ø6mm
Ağırlık kaybı (gr)	0,0114	0,0128	0,0144
Koşurma Hızı	250 ppm	250 ppm	250 ppm
Koşurma Yolu	300 m	300 m	300 m
Data	5	5	5

Şekil 4.7. Isıl işlem fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin aşınma veri tablosu

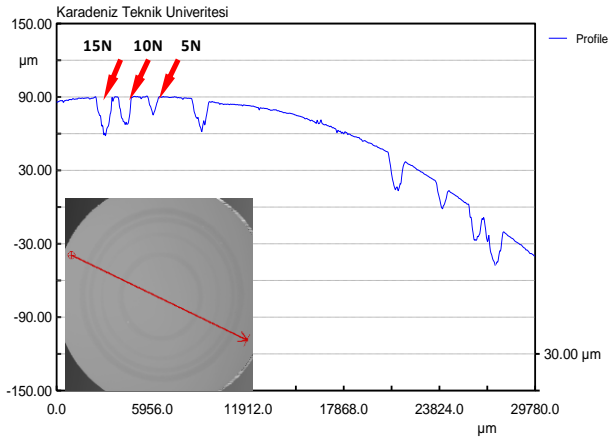
İNDÜKSİYON FIRININDA SİNERLENMİŞ AISI 1010 ÇELİĞİ AŞINMA PARAMETRELERİ			
Uygulanan Yük	5 NEWTON	10 NEWTON	15 NEWTON
Aşınma Tipi	Pin-On-Disk	Pin-On-Disk	Pin-On-Disk
Aşındırıcı Çelik Bilye Tipi	Cr ø6mm	Cr ø6mm	Cr ø6mm
Ağırlık kaybı (gr)	0,0068	0,0115	0,0507
Koşurma Hızı	250 ppm	250 ppm	250 ppm
Koşurma Yolu	300 m	300 m	300 m
Data	5	5	5

Şekil 4.8. İndüksiyon fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin aşınma veri tablosu.



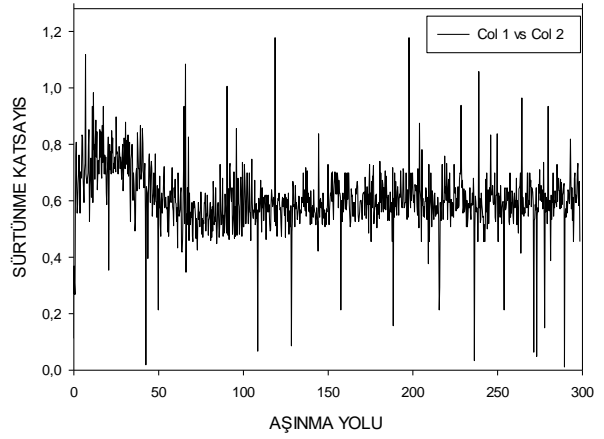


Şekil 4.10. İndüksiyon fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin profilometre görüntüsü ve kütle kaybı grafiği

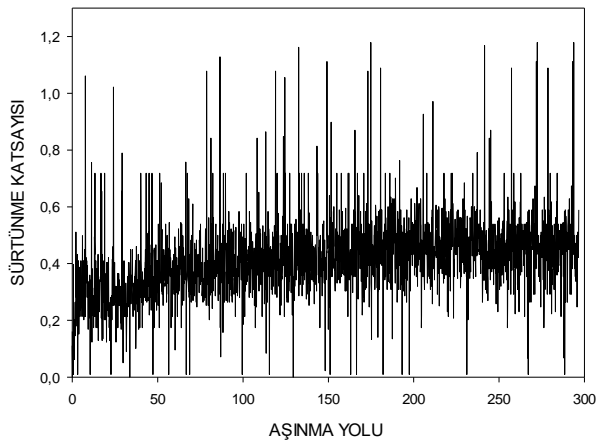


Şekil 4.9. Isıl işlem fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin profilometre görüntüsü ve kütle kaybı grafiği

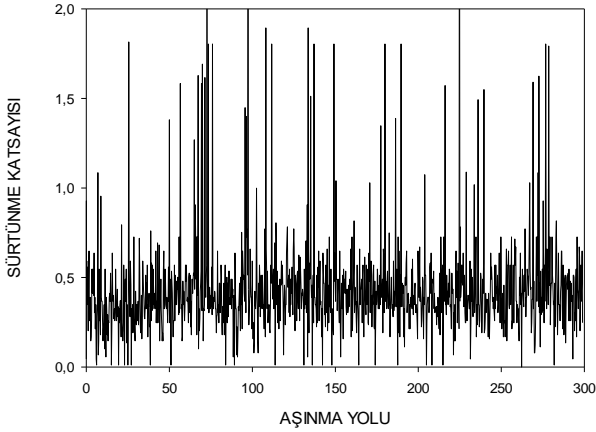
ISIL İŞLEM FIRININDA SİNERLENMİŞ AISI 1010 ÇELİĞİNİN 5 N YÜK UYGULANMIŞ NUMUNE



ISIL İŞLEM FIRININDA SİNERLENMİŞ AISI 1010 ÇELİĞİNİN 10 N YÜK UYGULANMIŞ NUMUNE

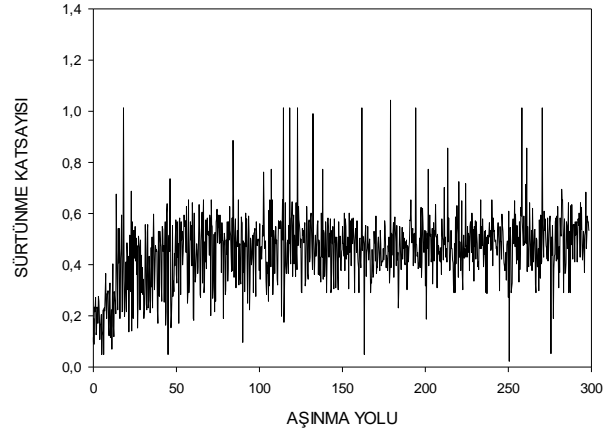


ISIL İŞLEM FIRININDA SİNERLENMİŞ AISI 1010 ÇELİĞİNİN  
15 N YÜK UYGULANMIŞ NUMUNE



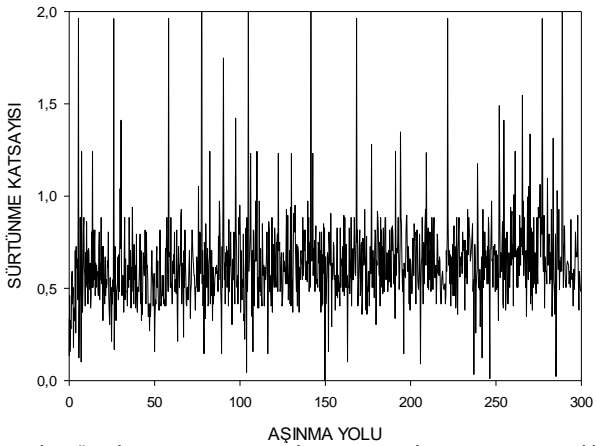
Şekil 4.11. Isıl işlem fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin 5N-10N-15N yükler altında ölçülmüş sürtünme katsayısı grafiği

İNDÜKSİYON FIRININDA SİNERLENMİŞ AISI 1010 ÇELİĞİ  
15 N YÜK UYGULANMIŞ NUMUNE

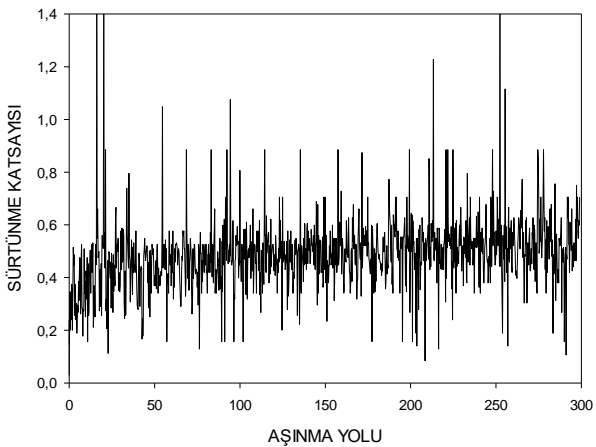


Şekil 4.12. İndüksiyon fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çeliğinin 5N-10N-15N yükler altında ölçülmüş sürtünme katsayısı grafiği

İNDÜKSİYON FIRININDA SİNERLENMİŞ AISI 1010 ÇELİĞİ  
5 N YÜK UYGULANMIŞ NUMUNE



İNDÜKSİYON FIRININDA SİNERLENMİŞ AISI 1010 ÇELİĞİ  
10 N YÜK UYGULANMIŞ NUMUNE



## 7. Sonuç

Koruyucu gaz atmosferli Isıl işlem fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çelik ve indüksiyon fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çelik numunelerinin mikro yapıları sertlikleri ve aşınmaları incelenmiş aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Her iki yöntemle üretilen numunelerde sinterleme işlemi tam olarak sağlanmıştır.

Her iki yöntemle üretilen numunelerin mikro yapılarındaki tane sınırlarında ki birleşme sağlanmıştır. Tane sınırlarında birleşme benzerlik göstermektedir. Ana matriste ki boşluklar her iki yöntemle üretilen numunede de aynı gözükmektedir.

Her iki yöntemle üretilen numunelerin yüzey sertlikleri birbirine yakındır. Soğutma hızları değiştirilerek sertlik değerleri değiştirilebilir. Koruyucu gaz atmosferli Isıl işlem fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çelik numunenin aşınması profilometrede ve kütle kaybı şeklinde de izlendiği üzere en fazla 15 N yükte aşınma kaybı ve aşınma iz derinliği görülmektedir. Sırası ile 15 N yük altında 25-30  $\mu\text{m}$ , 10 N yük altında 20-25  $\mu\text{m}$ , 5 N yük altında 10-15  $\mu\text{m}$  görülmektedir. Bu işlem orantılı olarak artmaktadır. Sürtünme katsayıları 5N yükte 0,55 ila 0,65 arasında, 10N yükte 0,45 ila 0,60 15N yükte 0,40 ila 0,55 arasında izlenmektedir.

İndüksiyon fırınında sinterlenmiş AISI 1010 çelik numunenin aşınması profilometrede ve kütle kaybı şeklinde de izlendiği üzere en fazla 15 N yükte aşınma kaybı ve aşınma iz derinliği görülmektedir. Sırası ile 15 N yük altında 90-100  $\mu\text{m}$ , 10 N yük altında 50-60  $\mu\text{m}$ , 5 N yük altında 25-35  $\mu\text{m}$  arasında seyir etmektedir. Bu işlem orantılı olarak artmaktadır. Sürtünme katsayıları 5N yükte 0,60 ila 0,80 arasında, 10N yükte 0,50 ila 0,60 15N yükte 0,50 ila 0,60 arasında izlenmektedir.

İndüksiyon fırınında sinterlenmiş numuneler, ısıl işlem fırınında sinterlenmiş numunelere göre daha fazla aşınmıştır. Toz metalürjisi deki sinterleme işleminin İndüksiyon fırını ile de yapılacağı izlenmektedir.

AISI 1010 çeliğinin sinterleme işlemi indüksiyon fırınlarında yapılabilir. Sinterleme sonucu; Mikro yapısını, sertliğini ve



aşınma değerlerini ısıtma-sogutma hızları ayarlanarak değiştirilebilir.

### Kaynaklar

- [1] V. Koç, M. S. Gök, M. H. Korkut & M. M. Yıldırım TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN OSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİĞİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE KARBÜR YAPICI ELEMENTLERİN ETKİSİ Proceedings of 11th International Denizli Materials Symposium 2006 776-781
- [2] Korkut M.H., Gök M.S, Koç V., toz metalurjisi ile üretilen östenitik paslanmaz çeliğin abrasiv aşınma direncine molibdenin etkisi Proceedings of 11th International Denizli Materials Symposium 2006
- [3] Schatt, W. & Wieters, K.P., 1997. Powder Metallurgy, European Powder Metallurgy Association, New York/USA.
- [4] M. S. Gök, M. H. Korkut, V. Koç & M. M Yıldırım TOZ METALURJİSİ İLE ÜRETİLEN OSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİĞİN ADHESİV AŞINMA DİRENCİNE MOLİBDENİN ETKİSİ Proceedings of 11th International Denizli Materials Symposium 2006 862-868
- [5] Randall M.G., Editörler; Sarıtaş, S. Türker, M., Durlu, N., "Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri", p.p. 2-9, 143, 233-273, [5] 279-296, TMMD, Ankara/Türkiye, 2007.
- [6] Çavdar, U., Atik, E., "GELENEKSEL VE HIZLI SİNERLEME YÖNTEMLERİ", C B Ü Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi Yıl:2011 Cilt:1 Sayı:15
- [7] Randal M. German, "Sintering theory and practice" The Pennsylvania State Universty Park, Pennsylvania, A willey – interscience publication, Jon Wiley & Sons, INC., USA, pp. 313-362, 373-400, 403-420, 1996.

# BIOMIMETIC APPROACH FOR ICING PHENOMENON OF WIND TURBINES

Kurtuluş Değer<sup>a</sup> and Hüdayim Başak<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Gazi University, Department of Industrial Design Engineering, Ankara, Turkey  
kurtulus.deger@gazi.edu.tr, hbasak@gazi.edu.tr

## Abstract

Biomimetics is the science of developing human-made processes, materials, devices, or systems by the imitation of nature's models or taking inspiration from them. Biomimetic approach for energy systems is a promising field and requires substantial research. In particular icing is one of the actual major problems for wind energy systems waiting for satisfactory and stable solutions. Energy production from wind is effected by private factors such as climatic and topographical conditions of project implementation area, besides this there also exist turbine technology related problems. Wind turbine's aerodynamic condition is affected by wind shear, wind gales, turbulence, and the overall efficiency of the turbine is affected as a consequence. In cold weather conditions, icing may occur on the blades and this decreases power output and reliability of operation and causes safety problems. Besides this efficiency and noise/vibration are other actual problems for wind turbines and recommended solutions should also take these into account. Biomimetic approach has a great potential for developing solutions for such challenges. An overview is given in this article for the biomimetic approach for wind energy systems' state of art; article discusses the actual possibilities, and provides recommendations and pathways for future studies.

**Keywords:** Biomimetic, wind turbine, ice protection

## 1. Introduction

Renewable energy attracts a growing interest in today's world. Since the consumption of fossil fuels release green gases that influence adversely climate with their contribution to global warming, demand for renewable energy systems increased and the gaps that wait for solutions influenced number of scientific investigations in the field. Wind energy is one of the promising renewable energies with the advantages of high power output, being incapacious for land and low requirement for operating&maintenance with several others. The number of the onsite implementation of wind turbine plants are rising from the beginning of the last millennium until this time, and in particular power output capacity of a single turbine increases with newer designs and this means that the dimensions of the turbines get higher. With the implementation of the wind turbine plants brings experience on actual operation and the common problems for these systems are identified more clearly. Development of a solution for a specific problem should not affect the healthy operation of the turbine and also should not adverse another actual problem and the solution should be useful for more than one problem if possible such as efficiency of the turbine and noise/vibration problem. The climatic conditions of the site directly influences wind turbine performance, nature events; in particular icing related to cold weather conditions is one of the most important phenomenons that dramatically decreases

efficiency of the turbine and cause a number of different detrimental results. The actual biomimetic solutions and a pathway to potential solutions in near future are discussed in this paper.

## 2. Theory

### 2.1. Protection of Blades in Cold Climates

Areas defined as cold climate where icing incidents occur or the areas there temperatures are below the limits given for wind turbines' operation values. These areas can be classified under two titles. If icing incidents occur in the area then the area is defined as 'Icing Climate' else it is a 'Low Temperature Climate' that implies the measured temperatures in the site are below the wind turbines' operation values. The scheme is illustrated in Fig. 1 [1].

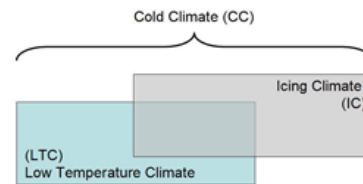


Fig. 1. Climate definitions scheme [1].

In Fig. 2 a conventional method for de-icing of turbine blades is given.



Fig. 2. De-icing task for wind turbine blades. [2].

Icing affects a wind turbine in the following aspects:

- Decrease in the overall performance of turbine
- Turbine may fully stop due to increasing vibrations
- Ice throw of blades can be harmful to occupational safety
- Fatigue begins earlier than usual time
- Noise level of turbines increases
- Ice load on blades influences aerodynamic stability
- Cold start becomes harder
- Power output of the turbine decreases due to icing
- Idle time of the turbines increases
- Annual energy losses can be up to 50 % in cold climates

### 2.2. Surface Engineering and Hydrophobic Surfaces

Static contact angle is defined as the angle between liquid particle and the solid surface; it is the main parameter for wetting. This angle is affected by roughness and

cleanliness factors. If value is  $0^\circ \leq \beta \leq 90^\circ$  liquid wets the surface (hydrophilic surface) whereas the value of the contact angle is  $90^\circ < \beta \leq 180^\circ$  surface is not affected (hydrophobic surface). If the  $\beta$  is between  $150^\circ$  and  $180^\circ$  surface is then superhydrophobic [3]. Roughness has impact on the hydrophobic property of the surfaces application of micropatterned roughness and hydrophobic coatings may be a solution to nonadhesive surfaces. Rough surfaces shorten the time that water stays in contact and with the decreased time. When a drop hits flattens and after then regains a round shape and end the contact. Wenzel stated that the  $\beta$  changes according to whether the surface is rough or smooth. Cassie-Baxter implied that a rough surface has pits and air pockets trapped in them, and an air, liquid, solid contingence occurs; this interface differs from homogeneous solid, liquid interface, Fig. 3. An advancing and receding contact angle can be defined for a liquid particle on a surface and hysteresis of the contact angle is defined as the difference between these two stable values [3]. Surface engineering techniques are investigated in the frame of several fields such as automotive, aerospace, biomedical etc., and they are used for development of several properties such as physical, mechanical and corrosion-resistant properties of the surfaces. Airborne objects such as sand or rain have detrimental effects on wind turbine blades and they also reduce the energy output of the turbine dramatically. With the increasing rate of implementations; lands in colder climates become subject to evaluation. In particular, the icing problem on surface of blades is the main handicap comes up for the cold climates operation of the turbines. There are several solutions commercially available for to avoid these situations. The primary material of the blades can be either steel or composites and the protection method is selected according to this. Some manufacturers claim that their products extend blade life while improving their performance. Brush, roll and spray applications are application methods of protection coatings. Polyurethane is applied on the surface directly or over an epoxy or polyurethane on composite blades and application method is selected for smooth surfaces. The other method is electro-thermal heating and as a dynamic one, there system consumes energy.

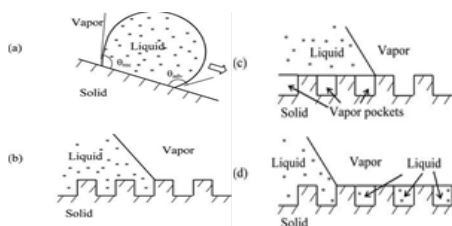


Fig. 3. a- advancing ( $\beta_{adv}$ ) and receding ( $\beta_{rec}$ ) contact angles of a liquid on an inclined surface b-Wenzel approach, c-Cassie–Baxter approach d-Cassie approach [3].

Nanoparticle-polymer composites used in [4] for the demonstration of the anti-icing potential of superhydrophobic surfaces and it is stated that the size of the particles contacted the surface affects the anti-icing properties of the surface and it means that capability does not depend on the superhydrophobicity, and it is stated that it is uncertain whether a superhydrophobic surface has an ice resistance property without information about

the morphology of the surface. In [5] micro and nano hydrophobic layers with rough and different surface chemistry studied to examine their ice resistant situations. In a  $-10^\circ\text{C}$  wind tunnel, supercooled water droplets sprayed and artificial glaze ice was created on the nano-structure surfaces. According to results; materials' anti-icing properties degraded due to breakages on their surfaces during cycles. The anti-icing situation of the mentioned surfaces is clearly lower in a moist atmosphere and it can be concluded that moist decreases the efficiency of the surface. Studies that are subject to anti-icing are given in the following titles

### 2.3. Biomimetic Solutions in Focus-State of Art

#### Tropical Dart Frog

Researchers are studying on a tropical frog, Fig. 4; a substance for protection is released from the skin of the animal and this can be a new anti-ice technique for transportation and power industries etc. A double layer coating is designed that mimics the skin, in the inner layer antifreeze liquid is stored and the outer one is a superhydrophobic permeable layer. The first layer releases antifreeze during condensation and thus ice sheet creation is inhibited. By this skin inception of rime, frost, glaze accretion is delayed by ratio of 10:1 than superhydrophobic anti-icing surfaces and as well as surfaces with lubricant [6].



Fig. 4. Tropical Dart Frog [7].

#### Nepenthes Pitcher Plant

Inspired by pitcher plant, Fig. 5, a coating created that repels liquids such as oil and blood, and conducts the situation even though it is exposed to different conditions like high pressure and low temperatures. The plant is carnivorous and for to capture frogs or insects, a low friction surface is crucial inside its leaf [8]. The pitcher plant traps a water layer and it is used as a slippery coating. The approach is based on the concept of the plants use to provide insects glide into the plant where digestive enzymes are present. Designed surface is a lubricating fluid impregnated porous nanomaterial. It is claimed that these slick liquid impregnated porous surface are anti-coagulant, self healing, they are repellent to some solids such as wax, ice and they are ideal for anti-icing coatings.

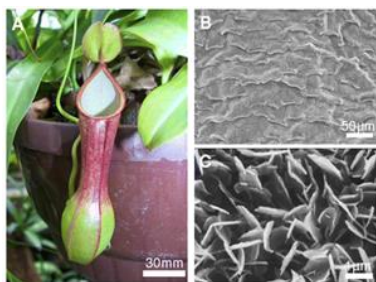


Fig. 5. Nepenthes Pitcher Plant and details [9].

### Lotus Plant

Lotus leaf, Fig. 6, is a self-cleaning surface; they repel water thanks to the structures in nano and micro scale on the leaf surface. A raindrop touch on the lotus leaf and rolls off with the stucked contaminating particles on the surface. Water is more prone to stick smooth surfaces because the interface between the surface and liquid particle, and rough surfaces has tiny air spaces and this barriers sticking due to low attraction potential of water to air. While rolling water interact with solid particles on the surface and remove them from surface. On lotus leaves, each drop flattened in a 'pancake' form and then rebounds and leaves the leaf. The approach is used in roof tiles, paints and fabrics treatments.



Fig. 6. Lotus Leaf [10].

### Spider Hairs

Spiders with hairs on them to stay dry or avoid drowning, Fig. 7. The hairs vary in length and shape as curved or straight forming a nonuniform surface. For to mimic the pattern and the shapes of miniscule hairs on the bodies of spiders 600 microns plastic is used. The surface repels oil too besides water.



Fig. 7. Spider hairs and details [11].

### Nasturtium Leaves and Morpho Butterfly Wings

With application of the nasturtium leaves' veins of, Fig. 8, to a silicon surface and mimicking ridges present on the butterfly wings, Fig. 9, provides 40% increase in the speed of rebounding water. Here in this technique focus is on contact time rather than contact angle. A different generation water-resistant materials are expected to be

manufactured with this technique. At supercooled temperatures, water rebound from these materials before the time run out for freezing [12]. When this method was applied to aluminium and copper oxides it was noted that the surface spring back water 40% faster comparing to the lotus leaf.



Fig. 8. Nasturtium Leaves [13].

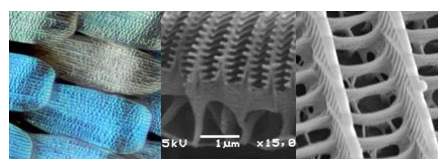


Fig. 9. Butterfly wings and details [14].

## 3. Further Investigation

### 3.1. Extremophiles-Psychrophiles/Cryophiles, Cold Tolerate Organisms

With a systematic approach, for ice protection investigation, cold tolerate organisms such as animals or plants can be a good source. The method for to utilize the properties that enable them to survive in cold climates can be abstracted for utilization in wind turbine blades protection. An extremophile organism could be described as a one which can survive in extreme conditions that is detrimental to most life forms on earth. Psychrophiles/cryophiles are the branch of organisms that can thrive between -20 °C and +10 °C temperatures. Ectotherm animals can be separated in two branches as extensive supercooling that avoid freezing and freezing tolerant species. Psychrophiles are a type of extremophile, possess enzymes that are adapted to function at low temperatures and also exhibit polyunsaturated fatty acids in their lipids and psychrotolerant organisms are mesophiles that can survive at low temperatures but grow more slowly [15]. Snowfields, glaciers, and arctic soils and ice, alpine soils, deep ocean parts are some examples of the habitats of those organisms. Bacteria, archaea, algae and fungi are common forms of these type organisms. Plenty of organisms that can be subject to cold toleration are given in the following titles

### 3.2. Insight for Further Investigation, Promising Inspirations

#### Icefishes

Icefishes (Channichthyidae, Notothenioidi) are cryophiles that live in the Antarctic Ocean Fig. 10. They live in cold water between -1.9 °C and +3 °C. In general a seawater temperature range of -2 °C and +4 °C is favorable for notothenioids. Icefishes are able to survive in the ice-laden and frozen waters as body and blood fluids of them have an antifreeze glycoprotein. In a study [16], Pleuragramma



Antarctic, high-Antarctic silverfish which belongs to Notothenioidei is investigated and glycopeptides have been obtained. At a concentration of 20 mg/ml AFGP, a maximum hysteresis of 1.19 °C is shown by antifreeze activity. Decrease in ice content results in a linear increase in activity of the glycopeptides. Blood serum freezes at -1.9 °C.



Fig. 10. Icefish [17].

### Microorganisms

Bacteria found in sea ice and permafrost soil are able to survive the temperatures to -20 °C [18]. Eukarya, Bacteria and Archaea are the three psychrophiles domains [19]. Deep ocean waters, cold caves and glaciers, Polar Regions are the habitat of microorganisms. Microbial activity at low temperatures continue in brine channels and unfrozen water inside the frozen soil or the ice. Bacteria, fungi and microalgae are main examples for cold tolerate microorganisms.  $\gamma$ -proteobacteria and gram-negative  $\alpha$ -,  $\beta$ - are the most common microorganisms. Antifreeze proteins and cryoprotectants play main role for cold tolerance in bacteria. The temperatures for the organism to live is lowered by thermal hysteresis and it is realized by antifreeze proteins binding to ice crystals. Trehalose and exopolysaccharides are assumed to have a role in cryoprotection in psychrophiles [10].

### Rotifers

Rotifers are microscopic aquatic animals of the phylum rotifera Fig. 11, and an important part of the freshwater zooplankton, are about 200 to 500 micrometers long, can be found in freshwater environments, brackish and marine waters and soil [19]. Some of rotifers are able to inhabit at very low temperature ranges however mechanisms for their cold tolerance is not studied [20]. They can withstand high levels of radiation- it is believed that dehydration can cause creation of reactive oxygen that can damage DNA.



Fig. 11. Rotifer [21].

### Tardigrades

Tardigrades, Fig. 12, survive at very low temperatures (-272 °C) in the dehydrated state and also in case of fully

hydrated state it is stated that they are able to stand to -196 °C temperature; today the ability of tardigrades for inhabit in a hydrated state at low temperatures is not studied widely, in particular there are not many experimental studies [22]. The microorganism can survive to temperatures up to 151°C. It is the only animal ability to survive in the vacuum of space. They can be found on the tops of the mountains and the deep parts of the oceans. They can enter a complete ametabolic state with losing their body water near 100 %, called cryptobiosis. Tardigrades can also resistant to high temperatures and radiation and pressure. Trehalose, a type of sugar, replaces lost water molecules within cells, and protect against the damage of desiccation.



Figure 12. Tardigrades [23].

### Molluscs

Molluscs, Fig. 13, can stand to freezing; they are found at different environments like seawater, intertidal zone, freshwater etc. The type of habitat influences cold hardiness. While concerning the land snails they are "freezing avoidant" and their supercooling ability is influenced by size, and also size effects survival to ice creation in freezing tolerate intertidal organisms [24]. While regarding mytilus edulis, ice nucleation proteins provide freeze tolerance thus they can survive to near -30 °C.



Figure 13. Molluscs [25].

### Wood Frogs

Wood frogs can tolerate to freezing of their two thirds being, they produce high concentrations of cryoprotectants such as glucose and urea, that lower freezing temperature of the animal's tissues, Fig. 14. Cryoprotectants resists to cellular shrinkage, the process of tissues pulling water from other cells.



Fig. 14. Wood frog and frozen one [26, 27].

## Winter Rye

Antifreeze proteins of plants differ from the antifreeze proteins found in fish and insects, these proteins have hydrophilic and different ice binding ways. In winter season antifreeze proteins of rye, Fig. 15, accrue in response to ethylene and dehydration, short day length and of course to cold [28]. During cold acclimation antifreeze proteins found in winter rye plants accrue in the crowns and leaves. In [29] whether mechanism of antifreeze proteins is investigated there are two possibilities; serving as a cryoprotectant or altering the freezing process. When there is not ice nucleator, antifreeze proteins does not influence the leaves' supercooling temperature but in the presence of an ice nucleator, antifreeze proteins decreased the freezing point by 0.3 °C to 1.2 °C. There is no specific cryoprotective activity of antifreeze proteins; the freezing injury is reduced with the interaction directly ice in planta and decreasing the time for recrystallization and growth of ice.



Fig. 15. Winter rye [30].

## Antarctic Hair Grass

No trees or shrubs grow in Antarctica. Antarctic hair grass is a perennial grass and one of the two flowering plant species live in the Antarctica, Fig. 16. These are found in tufts soil filled cracks on rocky areas. They grow in summer and survive in winter conditions. In [31] by examining the form of ice crystals created in the extracts, it is shown that Antarctic hair grass, *Deschampsia Antarctica* performed antifreeze properties in the non-acclimated condition and after cold acclimation antifreeze activity increased. It is stated that it is the first plant to show antifreeze performance is constitutive.



Fig. 16. Antarctic grass [32].

## Antarctic Pearlwort

Antarctic pearlwort is the other flowering plant species live in the Antarctica. It has yellow flowers and grows about 5 cm tall, Fig. 17. In [31] by it is found that Antarctic pearlwort, *Colobanthus quitensis* has no antifreeze activity. It avoids freezing, but can survive only to -9.6 °C, possibly it uses the of snow insulation [33]. In [34] two different

populations of *Colobanthus Quitensis* are examined. Mentioned are genetically similar however it is found that they show different cold resistant and morphological ecotypes and it is stated that mechanical basis of the resistance to freezing of population obtained from Antarctica was not elucidated.



Fig. 17. Antarctic Pearlwort [35].

## 4. Results and Discussion

The core question is; what is the main way is for biomimetic inspiration; coincidence or systematic study? When the inspiration stories are examined for different cases, it can be concluded that generally coincidences play role in these inspirations. It is a good thing that these coincidences happen to scientists in who study in a science field that can benefit from biomimetic. So there comes a question, while considering the biomimetic is a science branch what can be done more than coincidences, either each of them play role in inspirations. So for emerging inventions, deterministic approach also should be taken in the inventory, and then scientific quest is conducted with the past achievements in the specific field. From this point it is a good way to search for animals and plants those survive in cold weather climates/conditions for solutions for wind blades icing. Conventionally hydrophobic surfaces have been subject to anti-icing but according to latest research several factors affect the situation and hydrophobic properties are not always sufficient for good ice protection thus other factors such as the durability of anti-icing properties should be investigated. Besides the surface engineering and pattern design the antifreeze properties also should be taken into account for the development of the anti-icing surfaces.

## 5. Conclusions

Installed capacities of wind energy systems are growing rapidly for last decade in world and cold regions are subject to new installations. Also more efficiency gain and noise reduction are the other needs. This brings new design requirements and biomimetic can be a solution for these. In this paper different biomimetic approach examples that are in use or in experimental stage are given for ice protection. For further study, with a systematic approach, cold tolerate organisms; extremophiles-psychrophiles/cryophiles are investigated. These promising life forms anti-icing mechanisms expected to yield fine solutions for wind turbines.

## References

- [1] IEA Wind Recommended Practice, 13: Wind Energy in Cold Climates, 1. ed., 2011.

- [2] [www.utdallas.edu/windflux/projects](http://www.utdallas.edu/windflux/projects)
- [3] Nosonovsky M. et al., Multiscale Dissipative Mechanisms and Hierarchical Surfaces, ISBN 978-3-540-78424-1, Springer, 2008.
- [4] Cao L. et al., Anti-icing superhydrophobic coatings. 3;25 (21):12444-8 Langmuir, Pubmed, 2009.
- [5] Farhadi S. et al., Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces, Cold Regions Science and Technology, vol. 67, issue 1–2, pp 58–67, 2011.
- [6] Sun X. et al., Bioinspired Stimuli-Responsive and Antifreeze-Secreting Anti-Icing Coatings Advanced Materials Interfaces, vol. 2, issue 5, 2015.
- [7] [voices.nationalgeographic.com](http://voices.nationalgeographic.com), (access: 2016).
- [8] Wong T. et al., Bioinspired Self-Repairing Slippery Surfaces with Pressure-Stable Omniphobicity, Nature 477, 443–447, 2011.
- [9] Scholz I. et al., Slippery surfaces of pitcher plants: Nepenthes wax crystals minimize insect attachment via microscopic surface roughness, Journal of Experimental Biology 213, 2010.
- [10] [www.nanotechmag.com/nanotech-magazine-issue-19-october-2013](http://www.nanotechmag.com/nanotech-magazine-issue-19-october-2013) (access: 2016).
- [11] [australianmuseum.net.au/image/a-mass-of-a-spiders-barbed-hairs](http://australianmuseum.net.au/image/a-mass-of-a-spiders-barbed-hairs) (access: 2016).
- [12] Bird J. C. et al., Reducing the contact time of a bouncing drop. Nature, 503, 385–388, 2013.
- [13] [www.nisenet.org/sites/default/files/catalog/uploads/12605/nastrurtium\\_droplet\\_nise.jpg](http://www.nisenet.org/sites/default/files/catalog/uploads/12605/nastrurtium_droplet_nise.jpg), (access: 2016).
- [14] [www.inspirationgreen.com/butterfly-wings.html](http://www.inspirationgreen.com/butterfly-wings.html) (access: 2016)
- [15] [www.daviddarling.info/encyclopedia/P/psychrophile.html](http://www.daviddarling.info/encyclopedia/P/psychrophile.html), (access: 2016).
- [16] Wöhrmann A., Antifreeze glycopeptides of the high-Antarctic silverfish *Pleuragramma antarcticum* (Notothenioidei), Comp Biochem Physiol C Pharmacol Toxicol Endocrinol. 111(1):121-9., 1995.
- [17] [www.livescience.com/29740-creatures-of-the-frozen-deep-antarcticas-sea-life.html](http://www.livescience.com/29740-creatures-of-the-frozen-deep-antarcticas-sea-life.html), (access: 2016).
- [18] Amico S. D. et al., Psychrophilic microorganisms: challenges for life, EMBO Rep. 7(4): 385–389, 2006.
- [19] [www.ucmp.berkeley.edu/phyla/rotifera/rotifera.html](http://www.ucmp.berkeley.edu/phyla/rotifera/rotifera.html), (access: 2016).
- [20] Wharton D., Supercooling and Freezing Tolerant Animals, Supercooling, ISBN: 978-953-51-0113-0, InTech, 2012.
- [21] [www.microimaging.ca/rotifer.htm](http://www.microimaging.ca/rotifer.htm), (access: 2016).
- [22] Hengherr S. et al., Freeze tolerance, supercooling points and ice formation: comparative studies on the subzero temperature survival of limno-terrestrial tardigrades, The Journal of Experimental Biology 212, 802-807, 2009.
- [23] [scitechdaily.com/tardigrade-eggs-could-potentially-survive-the-depths-of-space](http://scitechdaily.com/tardigrade-eggs-could-potentially-survive-the-depths-of-space), (access: 2016).
- [24] Ansart A., Cold hardiness in molluscs, Acta Oecologica 24, 95–102, 2003.
- [25] [mypage.siu.edu/mlcopp/species\\_list.html](http://mypage.siu.edu/mlcopp/species_list.html), (access: 2016).
- [26] [www.michigan.gov/dnr/0,4570,7-153-10370\\_12145\\_12201-60113--,00.html](http://www.michigan.gov/dnr/0,4570,7-153-10370_12145_12201-60113--,00.html), (access: 2016).
- [27] [scienceline.org/2008/06/ask-mahan-frogfreeze](http://scienceline.org/2008/06/ask-mahan-frogfreeze) (access: 2016).
- [28] Griffith M., Antifreeze proteins in overwintering plants: a tale of two activities, Trends Plant Sci. 9(8):399-405, 2004.
- [29] Griffith M. et al., Antifreeze Proteins Modify the Freezing Process In Planta. Plant Physiology, vol. 138 no. 1, 330-340, 2005.
- [30] [eolibrary.org/page/DP316](http://eolibrary.org/page/DP316), (access: 2016).
- [31] Leo'n A. et al., Characterization of antifreeze activity in Antarctic plants, Journal of Experimental Botany, Vol. 56, No. 414, pp. 1189–1196, 2005.
- [32] [news.discovery.com/earth/plants/antarctica-going-green-110405.htm](http://news.discovery.com/earth/plants/antarctica-going-green-110405.htm), (access: 2016).
- [33] Riffenburgh B., Encyclopedia of the Antarctic, Taylor & Francis, 1146 p., 2007.
- [34] Gianoli E. et al., Ecotypic Differentiation in Morphology and Cold Resistance in Populations of *Colobanthus quitensis* (Caryophyllaceae) from the Andes of Central Chile and the Maritime Antarctic, Arctic, Antarctic, and Alpine Research 36(4):484-489, 2004.
- [35] [www.floralimages.co.uk/page.php?taxon=colobanthus\\_quitensis](http://www.floralimages.co.uk/page.php?taxon=colobanthus_quitensis), 5, (access: 2016).



# SOLID-STATE SYNTHESIS OF LANTHANUM BORATES AT A REACTION TEMPERATURE OF 800°C

S. Sari, A. S. Kipcak, F. T. Senberber, M. Yildirim and E. M. Derun

S. Sari, Yildiz Technical University, Department of Chemical Engineering, Davutpasa Campus, Istanbul, Turkey (e-mail: seldaasari@gmail.com).

A. S. Kipcak, Yildiz Technical University, Department of Chemical Engineering, Davutpasa Campus, Istanbul, Turkey (e-mail: skipcak@yildiz.edu.tr / seyhunkipcak@gmail.com).

F. T. Senberber, Yildiz Technical University, Department of Chemical Engineering, Davutpasa Campus, Istanbul, Turkey (e-mail: tsenberber@gmail.com).

M. Yildirim, Yildiz Technical University, Department of Chemical Engineering, Davutpasa Campus, Istanbul, Turkey (e-mail: meraly@yildiz.edu.tr).

E. M. Derun, Yildiz Technical University, Department of Chemical Engineering, Davutpasa Campus, Istanbul, Turkey (e-mail: moroydor@yildiz.edu.tr / moroydor@gmail.com)

## Abstract

Rare earth (lanthanide series) borates find potential applications in high performance luminescent and magneto-resistance devices, electrodes, and catalysts. This advanced borate materials, possess high vacuum ultraviolet (VUV) transparency, large electronic band gaps, chemical and environmental stability, and exceptionally large optical damage thresholds and used in the development of plasma display panel (PDPs). In this study the production of lanthanum borates via solid-state method is aimed. For this purpose lanthanum oxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) and boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) are used for the lanthanum and boron sources, respectively. The experiments were conducted at a constant reaction temperature and reaction time of 800°C (heating rate of 10°C/min) and 4 h, respectively. Several molar ratios of 1:1 (as  $\text{La}_2\text{O}_3\text{:H}_3\text{BO}_3$ ), 1:2, 1:3, 1:4 and 1:5 were used. Following the synthesis identifications of the synthesized products were made by the techniques of X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). From the results of the experiments and analysis three types of lanthanum borates of;  $\text{La}_3\text{BO}_6$  (powder diffraction file number (pdf no.) 00-050-1379),  $\text{LaBO}_3$  (pdf no. 00-012-0762) and  $\text{La}(\text{BO}_2)_3$  (pdf no. 00-023-1140) were found.

**Keywords:** Boric acid, lanthanum borates, lanthanum oxide, solid-state synthesis.

## 1. Introduction

Boron is an element abundant in rocks, soil and water. Boron bounded oxygen form of compounds are highly concentrated, economically sized deposits of boron minerals. These compounds are and found in areas effected by volcanism or hydrothermal activity [1]. Turkey and United States are dominating the production of boron compounds. Together they make up 90% of the world's boron reserves [2]. According to the 2012 numbers, Turkey has 72.5 % of total world boron reserves [3].

Generally, four minerals compose 90% of the borates that are commercially valuable; sodium borate of borax ( $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) and tincalconite ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), the calcium borate of colemanite ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) and sodium-calcium borate of ulexite ( $\text{NaCaB}_5\text{O}_9\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) [4]. Glass, ceramic, agriculture, energy, cleaning products,

wood protection, textile type fiberglass, insulation are some application areas of boron compounds [5].

There is an increasing attention to complex rare earth oxides and fluorides due to their practical significance. Perovskites, garnets, molybdates and borates of rare earth elements doped with atoms of other rare earth element have effective scintillation properties. Since the emission problem is often prevented by doping ion attractions over a critical concentration, rare-earth containing compounds are successfully used in laser and photoluminescence applications. The rare-earth orthoborates show a very high vacuum ultraviolet (VUV) transparency with great optical damage thresholds, it has been considered as one of the most appealing inorganic materials.  $\text{Eu}^{3+}$  doped yttrium and lanthanide orthoborates have proven to be potential candidates for new flat-panel display technologies [6].

Shmyt'ko et al. transformed oxide form of rare earth elements into nitrate form in aqueous nitrate solution during boiling. Then obtained an amorphous state product with hydrothermal synthesis with boric acid. With further annealing solid state synthesis of the amorphous state has been achieved. It has been stated that the transformation began at 500°C, 700°C is the two phase state and 1250 °C is aragonite phase [7]. Doi et al. studied magnetic properties of lanthanide containing metal borates with 30% excess of  $\text{H}_2\text{BO}_3$ . Lanthanide oxide (ytterbium, holmium and lutetium), metal oxide (Sc, Cr) and boric acid were mixed homogeneously and pelletized before heated up to 1100 °C (1°C/min) in a flow of  $\text{N}_2$  gas. After reaching 1100 °C, reaction time was six hours. It was found that magnetic properties are dependent to metal ions [8]. Rajaramakrishna et al. doped lead lanthanum borate with gold nanoparticles. Starting materials,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and  $\text{AuCl}_3\cdot\text{HCl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , were mixed in a ceramic mortar and heated to 1373 K in a porcelain crucible for 30 min. Fabricated lanthanum borate glass matrix have been found to be saturable absorbers in presence of gold nanoparticles [9]. Lemanceau et al. investigated the domain of stability for lanthanum orthoborates using solid state reaction. The reactants were weighed, finely ground, and mixed. The mixture was then transferred in a platinum crucible and heated in a furnace. They stated that  $\text{LaBO}_3$  below 750°C show clearly the simultaneous presence of  $\text{H-LaBO}_3$ ,  $\text{LaBO}_3$ , and  $\text{La}_2\text{O}_3$  phases in the sample [10].

In literature, most studies were done by solid-state reaction method for lanthanum borate synthesis between temperatures of 500°C-1300°C. However, high

temperatures or preliminary and secondary treatments are needed to achieve successful results. In this paper it has been aimed to synthesize Lanthanum borate occurring by the reaction of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and to determinate the suitable molar ratio for a solid state synthesis reaction at  $800^\circ\text{C}$  and 4 hours of reaction time.

## 2. Experimental studies

### 2.1. Preparation and Characterization of the Raw Materials

Lanthanum (III) oxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) was supplied from Alfa Aesar and used without any further purification. Boric acid ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) was obtained from Bandirma Boron Management (Turkey).  $\text{H}_3\text{BO}_3$  was prepared by crushing, grinding processes and obtained as an average particle size of  $75\mu\text{m}$ .

To identify raw materials, X-Ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) methods were applied. Philips PANalytical XRD was used at 45 kV and 40mA by using Cu-K $\alpha$  radiation in the  $2\theta$  range of  $15-85^\circ$  (Figure 1).



Figure 1. Philips PANalytical X-Ray Diffraction

Infrared spectroscopy analyses were carried out with Perkin Elmer Spectrum One Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) in the range  $650-4000\text{cm}^{-1}$  (Figure 2).



Figure 2. Perkin Elmer Spectrum One FT-IR Spectrometer

### 2.2. Solid State Synthesis and Characterization

In solid state syntheses, different molar ratios of  $\text{H}_3\text{BO}_3$  which ranged from 1 to 5 were used. The raw materials of  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  were mixed homogeneously and

pelletized with, Manfredi OL 57, pelletizing equipment (Figure 3).



Figure 3. Manfredi OL 57 Pelletiser

In the pelletisation process, the samples were pressed at a pressure of 100 bars for the duration of two minutes. After the pelletisation processes, the pellets were subjected to high temperature furnace with the ceramic crucibles. The temperature increment was selected as  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  and reaction time as 240 minutes at  $800^\circ\text{C}$ .

The influence of changing boron ratios on finished product was determined by XRD and FT-IR techniques. XRD method was used to identify the crystal structure of produced lanthanum borates and FT-IR was used to indicate the characteristic peaks of borates. XRD was used at 45 kV and 40mA by using Cu-K $\alpha$  radiation in the  $2\theta$  range of  $10-75^\circ$ . FT-IR analyses were carried out in the range  $650-1800\text{cm}^{-1}$

## 3. Results

### 3.1. Raw Material Characterization Results

According to XRD result of  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , the boron source was defined as and Sassolite ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) with pdf code of 01-073-2158. The XRD result of  $\text{La}_2\text{O}_3$  showed that the lanthanum source was a Lanthanum Oxide crystal structure with pdf code of 01-073-2141. XRD patterns of starting materials are shown in Figure 4.

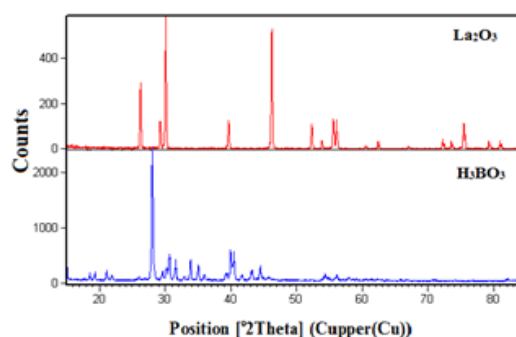


Figure 4. XRD patterns of raw materials

Figure 5 shows vibrational spectra of  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  which presents characteristics bands of the raw materials, lanthanum oxide and boric acid.

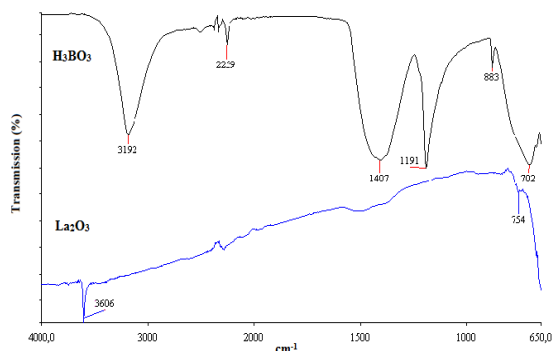


Figure 5. FT-IR spectra of raw materials

### 3.2.Characterization Results of Produced Lanthanum Borates

Figure 6 shows XRD patterns of products which indicates the effects of changing H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> molar ratios on crystal structure. According to XRD patterns, the intensity of XRD peaks for the molar ratio of 1-3 is higher than the others.

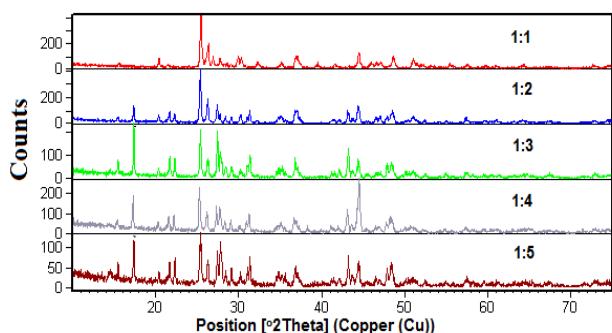


Figure 6. XRD patterns of synthesized lanthanum borates for different boron ratios

In Table 1, at 800°C reaction time three different types of dehydrated Lanthanum borates were formed. Also in the XRD results unreacted La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was not seen at any of the ratios means that the formations of Lanthanum borates were completed at this temperature. The major Lanthanum borate phase seen at all ratios, was "00-012-0762" coded Lanthanum borate (LaBO<sub>3</sub>). La<sub>3</sub>BO<sub>6</sub> (00-050-1379) and LaBO<sub>3</sub> (00-012-0762) score decreased and La(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (00-023-1140) score increased as boric acid ratio increases from 1:1 to 1:5. The highest La(BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> crystal score was obtained at the ratio of 1:3.

Table 1. XRD Results Of Products Synthesized 800°C

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Ratio	Pdf no	Name	Formula	Score
1:1	00-050-1379	Lanthanum Borate	La <sub>3</sub> BO <sub>6</sub>	26
	00-012-0762	Lanthanum Borate	LaBO <sub>3</sub>	65
	00-023-1140	Lanthanum Borate	La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-
	01-073-2141	Lanthanum Oxide	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
1:2	00-050-1379	Lanthanum Borate	La <sub>3</sub> BO <sub>6</sub>	-
	00-012-0762	Lanthanum Borate	LaBO <sub>3</sub>	63
	00-023-1140	Lanthanum Borate	La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	45
	01-073-2141	Lanthanum Oxide	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
1:3	00-050-1379	Lanthanum Borate	La <sub>3</sub> BO <sub>6</sub>	-
	00-012-0762	Lanthanum Borate	LaBO <sub>3</sub>	42
	00-023-1140	Lanthanum Borate	La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	76
	01-073-2141	Lanthanum Oxide	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
	1:4	00-050-1379	Lanthanum Borate	La <sub>3</sub> BO <sub>6</sub>
00-012-0762		Lanthanum Borate	LaBO <sub>3</sub>	39
00-023-1140		Lanthanum Borate	La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	56
01-073-2141		Lanthanum Oxide	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
1:5	00-050-1379	Lanthanum Borate	La <sub>3</sub> BO <sub>6</sub>	-
	00-012-0762	Lanthanum Borate	LaBO <sub>3</sub>	31
	00-023-1140	Lanthanum Borate	La(BO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	60
	01-073-2141	Lanthanum Oxide	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-

FT-IR spectra of synthesized compounds are presented in Fig. 7.

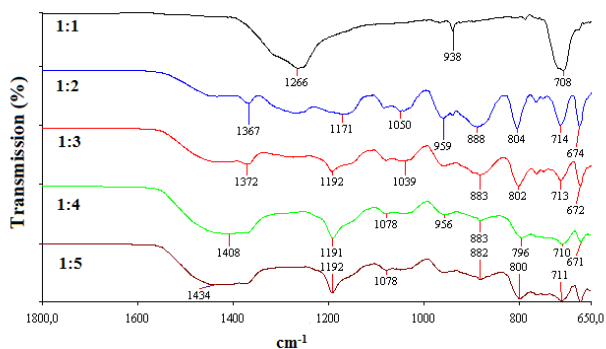


Fig. 7 FT-IR spectra of synthesized lanthanum borates for different boron ratios

The FT-IR spectra of synthesized compounds are stating that, the peaks between 1400-1200  $\text{cm}^{-1}$  are ascribed to asymmetric stretching of B-O in  $\text{BO}_3$ . While around 938  $\text{cm}^{-1}$  symmetric stretching of B-O in  $\text{BO}_3$  is observed. The peaks in the range of 800-650  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to out of plane bending deformation vibrations of B-O in  $\text{BO}_3$ . Observed characteristic band modes are found to be compatible with the literature [10].

#### 4.CONCLUSION

In this study, it was aimed to determine the optimum  $\text{H}_3\text{BO}_3$  molar ratio for solid state synthesis of lanthanum borate. With this purpose, for varied molar ratios, reactions took place by using lanthanum oxide and boric acid at 800°C for 4 hours. For all reactions, lanthanum borate synthesis was accomplished and products were examined by XRD and FT-IR analyses.

The analysis results (XRD and FT-IR) showed that low temperature solid-state lanthanum borate synthesis from  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{H}_3\text{BO}_3$  was achieved in all molar ratios of lanthanum and boron sources. At 800°C three different phases of lanthanum borate have been produced. Formation of the "00-023-1140" coded lanthanum borate ( $\text{La}(\text{BO}_2)_3$ ) was the highest crystal score which obtained at the ratio of 1:5.

It has been concluded that further studies needed to have a clear opinion. Several other temperatures, atmospheres, reaction times and different lanthanum and boron sources with different molar ratios are going to be examined.

#### 5. References

- [1] William G. Woods, An Introduction to Boron: History, Sources, Uses, and Chemistry, Environmental Health Perspectives, Volume 102, Supplement 7, November 1994
- [2] Harben, P. W., in "Borates: The Industrial Minerals Handybook," 2nd ed., p. 29. Metal Bulletin PLC, London, 1995.
- [3] Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, www.boren.gov.tr, 03 Şubat 2016.
- [4] Crangle, R (2014), 2012 Minerals Yearbook, U.S, Geological Survey.

[5] Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, www.etimaden.gov.tr, 03 Şubat 2016.

[6] Badan et al., 'Microwave-assisted synthesis of  $\text{Eu}^{3+}$  doped lanthanum orthoborates, their characterizations and luminescent properties', Solid State Sciences, 14, 1710-1716, 2012

[7] Shmyt'ko et al., 'Features of  $\text{LaBO}_3$  phase formation during solid phase synthesis from the amorphous precursor state, physics of the solid state', vol 55, no 7, pp. 1468-1475, 2013

[8] Doi et al., Crystal structures and magnetic properties of lanthanide containing borates  $\text{LnM}(\text{BO}_3)_2$  ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Ho}-\text{Lu}; \text{M}=\text{Sc}, \text{Cr}$ ), Journal of Solid State Chemistry vol 206, pp. 151-157, 2013

[9] Rajaramakrishna et al., Nonlinear optical studies of lead lanthanum borate glass doped with Au nanoparticles, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 358, pp. 1667-1672, 2012

[10] Lemanceau et al., Synthesis and Characterization of H-Ln $\text{BO}_3$  Orthoborates (Ln:La, Nd, Sm, and Eu), Journal of Solid State Chemistry, pp. 148, 229, 1999

# THE EFFECT OF MICROSTRUCTURE ON THE MECHANICAL PROPERTIES IN GGG 40 AND 50 SERIES SPHERICAL GRAPHITE CAST IRON MATERIAL

## GGG 40 VE 50 SERİSİ KÜRESEL GRAFİTLİ DÖKME DEMİR MALZEMELERDE MİKROYAPININ MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ

Mehmet GENÇER<sup>a</sup>, Bülent BOSTAN<sup>b</sup>, Sinan AKSÖZ<sup>c</sup>, Hakan ADA<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Erkilet General Emir Ortaokulu, Kayseri, Türkiye, mgencer71@hotmail.com,

<sup>b</sup>Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi, Ankara, Türkiye, bostan@gazi.edu.tr,

<sup>c</sup>Gazi Üniversitesi Teknik Bilimler MYO, Ankara, Türkiye, sinanaksoz@gazi.edu.tr,

<sup>d</sup>Gazi Üniversitesi Teknik Bilimler MYO, Ankara, Türkiye, hakanada@gazi.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, GGG40 ve GGG50 serisi küresel grafitli dökme demirlerin metalurjik ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Malzemelerin sahip olduğu alaşım elementleri yüzdesi ve oluşan mikroyapı farklılıkları mekanik özellikleri değiştirmektedir. Mikroyapı incelemelerinde GGG40 alaşımındaki grafitlerin, küresel şekilli mikroyapı dağılımına sahip olduğu görülürken, GGG50 alaşımındaki grafitlerin ise, lamel yapılardan meydana geldiği görülmüştür. GGG40 numunesinin makrosertliği 214 HV, mikrosertliği 246,3 HV olarak ölçülürken, GGG50 numunesinin makro sertliği 234 HV, mikrosertliği ise 375,5 HV olarak ölçülmüştür. Mikroçekme testlerinde ise GGG40 numunesinin maksimum çekme mukavemeti 440 N/mm<sup>2</sup>, GGG50 numunesinin maksimum çekme mukavemeti ise 580 N/mm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür. Malzemelerin yapısındaki C, Si ve Mn gibi alaşım elementlerinin mikroyapı ve buna bağlı olarak mekanik özellikleri farklı yönde değiştirdiği görülmüş, GGG50 malzemesinde ağırlıkça yüzdesi daha yüksek miktarda bulunan söz konusu alaşım elementleri nedeniyle, bu malzemede daha yüksek mekanik test sonuçlarına ulaşılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** KGDD, GGG40, GGG50, mikroyapı, mekanik özellikler

### Abstract

In this study, metallurgical and mechanical properties of GGG40 and GGG50 series spheroidal graphite cast irons are investigated. The percentage rates of alloying elements and formed microstructure differences affect mechanical properties. In the microstructure analyses, it is observed that GGG40 alloyed graphite has a spherical microstructure distribution and GGG50 alloyed graphite has lamellar structure. Macrohardness and microhardness values of GGG40 materials are 214 HV and 246,3 HV, respectively. Macrohardness and microhardness values of GGG50 materials are 234 HV and 375,5 HV, respectively. In the micro tensile testing, it is measured that the maximum tensile strength of GGG40 and GGG50 materials are 440 N/mm<sup>2</sup>, 580 N/mm<sup>2</sup>, respectively. Alloying elements such as C, Si and Mn in the structure of materials change the microstructure and mechanical properties. GGG50 material has a higher mechanical test values because it contains more alloying elements.

**Keywords:** Spheroidal graphite cast irons (SGCI), GGG40, GGG50, microstructure, mechanical properties.

### 1. Giriş

1943 yılından itibaren küresel grafitli dökme demir (KGDD) sanayide yoğun olarak kullanılmaya başlamıştır [1]. KGDD'nin sanayide yoğun olarak kullanılmasının başlıca nedenleri ise; iyi mekanik özelliklere sahip olması; özellikle yüksek plastiklik özelliği, tokluğu ve mukavemetinin karbon çeliklerinden daha yüksek olmasıdır. Bu nedenle, KGDD birçok mühendislik uygulamalarında, otomobil, tarım makineleri ve madencilik gibi birçok sektörde kullanılmaktadır [2,3]. KGDD yüksek mekanik özelliklerinin yanı sıra; yüksek sıcaklıklarda çalışabilme kabiliyetleri nedeni ile de fırın, egzoz manifoldu, turbo gövdeleri gibi parçalarda yoğun olarak kullanılmaktadır[4].

KGDD'in mekanik özellikleri; temelde mikroyapısında bulunan saf demir yapısına ve yapısındaki grafitlerin şekil, boyut ve dağılımına bağlıdır. Matris yapısı, daha sonra uygulanabilen ısı işlemler ile geliştirilebilirken, grafit şekli ve dağılımı ise katılaşmaya bağlı olmakla beraber, ısı işlemlerden çok az miktarda etkilenebilir [5]. KGDD'in darbe direnci ve mekanik özellikleri ile ilgili birçok araştırma yapılmış, ancak yapıda oluşan mikroçatlakların yayılması ile çalışmalar sınırlı kalmıştır [6,7].

Bu çalışmada GGG40 ve GGG50 KGDD malzemeler kullanılmış olup, malzemelerin mikroyapısal ve mekanik özellikleri araştırılmaya çalışılmıştır. Mikroyapı incelemelerinde küreselleşme oluşumu, grafit dağılımı, genel mikroyapı, kırık yüzey analizleri ve mikrosertlik incelenmiştir. Küreselleşme oluşumu, grafit dağılımı ve kırık yüzey analizleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) yardımıyla, genel mikroyapı incelemeleri ise, optik mikroskop yardımıyla görüntülenmiştir. Ayrıca yapıda meydana gelen element dağılımındaki farklılığı tespit etmek için Element Dağılım Spektrometresi (EDS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Mikroyapıdaki küresel ve dağılım halindeki farklı grafit yapılarının, mekanik özelliklere etkilerini tespit etmek için ise, numunelere makrosertlik ve çekme deneyleri gerçekleştirilmiştir.



## 2. Deneysel Çalışmalar

### 2.1. Malzeme ve Metot

Numuneler mikroyapı incelemeleri için standart metalografik numune hazırlama yöntemlerine uygun olarak; zımparalama, parlatma ve dağlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Zımparalanan ve sırasıyla 6 ve 3 µm solüsyonlarla parlatılan numuneler, daha sonra % 2 Nital dağlayıcı kullanılarak dağlanmış ve incelemeye hazır hale getirilmiştir. İncelemeye hazır numunelerden, Leica Marka optik mikroskop ve JOEL JSM-5600 SEM mikroskobu ile görüntüler alınmış, EDS ile de elementlerin yapı içindeki dağılım morfolojisi belirlenmeye çalışılmıştır.

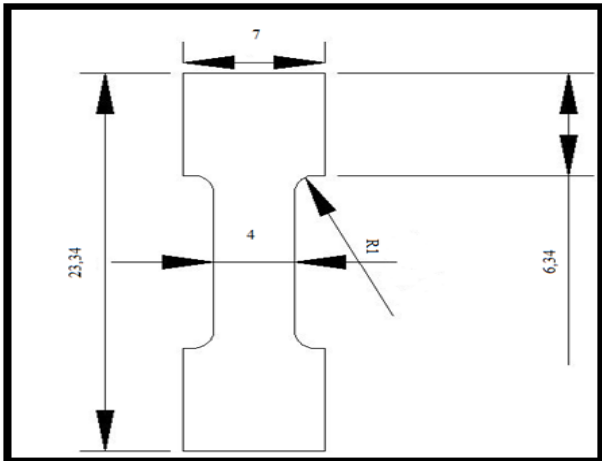
Deneysel çalışmalarda GGG40 ve GGG50 olmak üzere, iki farklı KGDD alaşım sistemi kullanılmıştır. Kullanılan alaşım sistemlerinin kimyasal analizleri Çizelge 1'deki gibidir.

Çizelge 1. GGG40 ve GGG50 KGDD alaşım sistemlerinin kimyasal analizi

Numune	C	Si	Mn	P	S	Mg
GGG40	3,48	2,35	0,15	0,010	0,020	0,040
GGG50	3,63	2,66	0,20	0,00	0,010	0,044

Alaşım sistemlerinin mekanik özelliklerini tespit edebilmek için numunelere mikrosertlik, makrosertlik ve mikroçekme testleri gerçekleştirilmiştir. Mikrosertlik ölçümleri 0,1 kg, makrosertlik ölçümleri ise 30 kg yükler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümlerinde her bir numune için farklı bölgelerden mikrosertlik için 7, makrosertlik için de 5 adet ölçüm yapılarak, ortalamalar hesaplanmıştır.

Çekme deneyleri ise Şekil.1'de şematik olarak ölçüleri verilen numuneler hazırlanarak, 50 kN kapasiteli mikroçekme cihazında, 2 mm/dk çekme hızında, oda sıcaklığı şartlarında gerçekleştirilmiştir. Çekme deneylerinden numunelerin maksimum çekme mukavemetleri hesaplanmıştır.

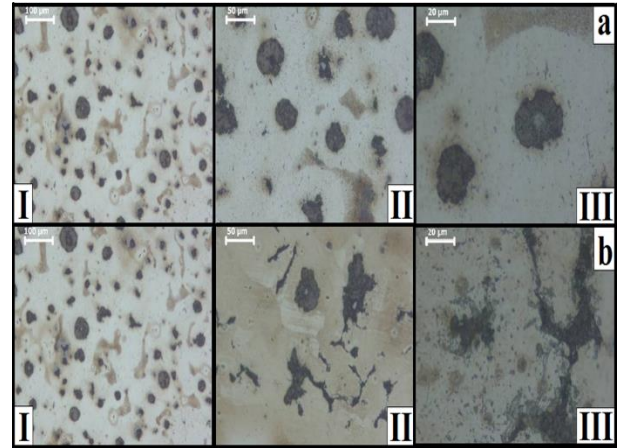


Şekil 1. Mikro çekme numunesinin boyutları (mm)

### 2.2. Deneysel Sonuçları ve Tartışma

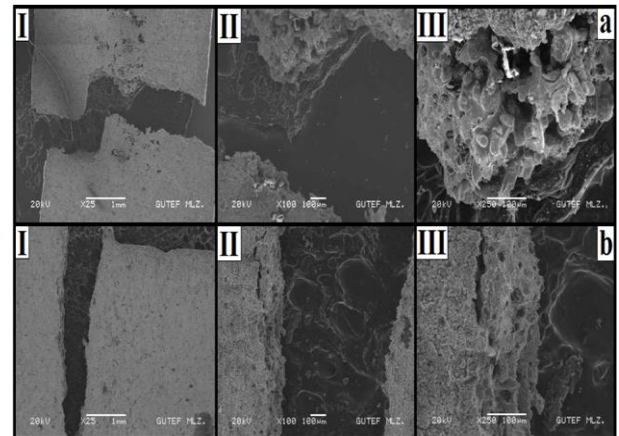
Çalışmalarda kullanılan malzemelerden alınan numunelerin mikroyapıları 20, 50 ve 100 µm ölçeklerde Şekil 2'de verilmektedir. Şekil 2.a. GGG40, Şekil 2.b. ise GGG50 malzemeye ait mikroyapı görüntülerini ifade etmekte olup, I numaralı görüntüler 100 µm, II numaralı görüntüler 50 µm ve III numaralı görüntüler ise 20 µm ölçeklerde görüntülenmiştir.

Mikroyapı görüntüleri incelendiğinde, GGG40 numunesindeki grafit kümeleşmeleri, küresel şekilli bir mikroyapı meydana getirirken, GGG50 numunesindeki grafit yapılarının küreselleşmeden, lamelli bir yapıya dönüştüğü açıkça görülmektedir (Şekil 2). Grafit formundaki bu farklılaşmalara, katılma esnasındaki soğuma farklılıklarının neden olduğu düşünülmektedir. Soğuma farklılıklarına bağlı olarak; lamelli, sıkıştırılmış, vermikular ve küresel formlar oluşabilmektedir [8-11].



Şekil 2. a) GGG40 malzemesine ait mikroyapı görüntüleri  
b) GGG50 malzemesine ait mikroyapı görüntüleri

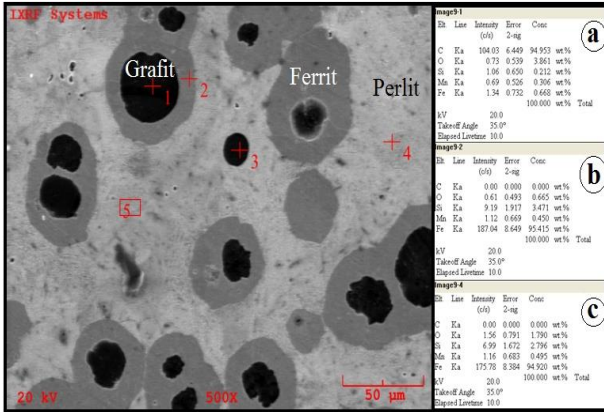
Çekme işlemi sonrasında numunelerin kırık yüzey analizleri ise Şekil 3'de görüldüğü gibidir. Şekil 3.a. GGG40 malzemeye, Şekil 3.b. ise GGG50 malzemeye ait SEM görüntülerini göstermekte olup, görüntülerden I numara 25, II numara 100 ve III numara ise 250 büyütmeyi ifade etmektedir.



Şekil 3. a) GGG40 malzemesinin kırık yüzey görüntüleri  
b) GGG50 malzemesinin kırık yüzey görüntüleri

Görüntüler incelendiğinde her iki numunede de kırılma ve çatlakların oluştuğu görülebilmektedir. Çekme sonrasında meydana gelen çatlakların oluşumuna; grafit tanelerinin bulunduğu bölgelerden meydana gelen mikro-çatlaklar ve farklı mekanik yüklemeler sebep olabilmektedir. Yapılan benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlar bu durumu destekler niteliktedir [12,13].

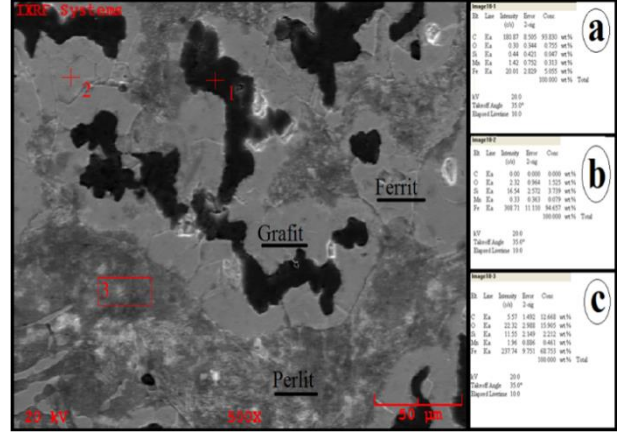
Bir sonraki aşamada numunelerin EDS analizleri incelenmiştir. EDS analizlerinde her iki numuneden 3 farklı noktadan işlem gerçekleştirilmiştir. GGG40 numunesine ait mikroyapı üzerinden alınan EDS analizi 500 büyütme olarak Şekil 4'te verilmiştir. Şekil 4'te 1, 2 ve 4 numaralı noktaların, Şekil 4.a, 1 numaralı noktanın, Şekil 4.b, 2 numaralı noktanın, Şekil 4.c ise 4 numaralı noktanın analizini vermektedir. 1 numaralı analizden yapının tamamen küresel şekle sahip grafit olduğu anlaşılabilmektedir (Şekil 4.a). 2 numaralı analizde ise yapının ferritik bir yapıda olduğu görülmektedir (Şekil4.b). 4 numaralı analiz sonuçları incelendiğinde; yapıyı elementel olarak ağırlıkça demir (Fe), silisyumun (Si), Manganez(Mn) bulunduğu ve perlit fazının oluşturduğu tespit edilmiştir. Perlitik oluşumda bulunması gereken eser miktarda karbonun EDS ile tespiti oldukça güç olduğu için yapıda perlitik oluşumun karakteristiği gözlemlerle desteklenmektedir (Şekil 4.c).



Şekil 4. GGG40 malzemesinin SEM görüntüsü  
a) 1 numaralı Noktanın EDS analizi,  
b) 2 numaralı noktanın EDS analizi,  
c) 4 numaralı noktanın EDS analizi.

Şekil 5'de ise GGG50 numune mikroyapısı üzerinden 3 farklı noktadan (1, 2 ve 3) alınan EDS analizleri 500 büyütme olarak verilmiştir. EDS analiz sonuçları incelendiğinde; 1 numaralı noktanın yüksek karbon oranı ile grafit yapısına sahip bir yapı (Şekil 5.a) olduğu tespit edilirken, 2 numaralı noktada ferritik yapı (Şekil 5.b), 3 numaralı noktada ise perlitik yapının (Şekil 5.c) oluştuğu anlaşılmaktadır. Benzer çalışmalarda KGDD'lerin yapısında oluşan ferrit, perlit ve grafit formları, bu çalışmaya benzer özellikler göstermekte olup, çalışmayı destekler niteliktedir [14, 15].

Mikroyapı incelemelerinden sonra numunelerin mekanik özelliklerini incelemek için, numunelere mikrosertlik, makrosertlik ve mikroçekme deneyleri uygulanmıştır. Numunelere uygulanan mikrosertlik ve makrosertlik ölçümleri Çizelge 2'de verilmektedir.



Şekil 5. GGG50 malzemesinin SEM görüntüsü  
a) 1 numaralı noktanın EDS analizi  
b) 2 numaralı noktanın EDS analizi,  
c) 3 numaralı noktanın EDS analizi

Sertlik ölçümleri genel olarak incelendiğinde, GGG50 numunesinin sertlik değerlerinin, GGG40 numunesine nazaran daha yüksek çıktığı tespit edilmektedir (Çizelge 2). Matris üzerinden alınan mikrosertlik ölçümlerinde GGG50 numunesinin sertlik değerleri ortalaması 375,5 HV iken, GGG40 numunesinde sertlik değerleri ortalaması 246,3 HV olarak tespit edilmiştir. Grafit yapıdan alınan ölçümlerde yapının benzerlik teşkil etmesi nedeniyle, her iki malzemede benzer mikrosertlik sonuçlarına ulaşılmıştır. Grafit yapı üzerinden alınan mikrosertlik ölçümlerinde GGG50 numunesinin sertlik değerleri ortalaması 76,5 HV iken, GGG40 numunesinde, sertlik değerleri ortalaması 78,34 HV olarak ölçülmüştür. Makrosertlik ölçümlerinde ise genel olarak GGG50 numunesinde 234 HV, GGG40 numunesinde 214 HV sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Genel olarak sertlik değerlerinin yüksek çıkmasında GGG50 malzeme yapısında bulunan C, Si ve Mn gibi alaşım elementlerinin ağırlıkça yüzdesinin, GGG40 malzeme yapısındakilerden daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır (Çizelge 1). Söz konusu alaşım elementlerinin oluşturduğu mikrofazlar incelendiğinde oluşan, perlit fazı ve grafitlerin sertliği artırıcı bir etki oluşturduğu bu konuda yapılan benzer çalışmalarla desteklenmektedir [16].

Çizelge 2. Numunelerin ortalama sertlik ölçüm sonuçları

Numune	Sertlik (Hv)		
	Mikro Sertlik (Hv 0,1)	Grafit	Makro Sertlik (Hv 30)
GGG50	375,5	76,5	234
GGG40	246,3	78,34	214

Sertlik ölçümleri sonrasında numunelere mikroçekme testleri uygulanarak, numunelerin mikroçekme işlemi karşısında mukavemet özellikleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Mikroçekme testi sonuçları Çizelge 3'de verilmektedir.



Çizelge 3. Numunelerin çekme mukavemeti

Numune	Max. Çekme Mukavemeti.
GGG40	440 N/mm <sup>2</sup>
GGG50	580 N/mm <sup>2</sup>

Mikroçekme işlemleri sonucunda GGG50 numunesinin maksimum çekme mukavemeti ortalaması 580 N/mm<sup>2</sup>, GGG 40 numunesinin maksimum çekme mukavemeti ortalaması ise 440 N/mm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür. Karbür oluşturma tavrının GGG50 malzemesinde, GGG40 malzemesine oranla daha yüksek olması nedeniyle, maksimum çekme mukavemeti sonuçları, sertlik sonuçlarına benzer şekilde GGG50 malzemesinde daha yüksek çıkmıştır (Çizelge 2 ve Çizelge 3). GGG50 malzemesinde maksimum çekme mukavemetinin daha yüksek çıkması; yapıdaki alaşım elementlerinin mikroyapı ve mekanik özellikleri farklı yönde değiştirmesi olarak yorumlanmaktadır (Çizelge 1).

Yapılan çalışmada genel itibari ile yapısal dönüşümü kimyasal kompozisyonun yanı sıra KGDD'in genel karakteristiği olan katılaşma zamanı olduğu açıktır. Buna dayalı olarak değişen mikroyapısal durumun işlenebilirliğe etkileri oldukça yüksektir. Bu durum bir başka çalışmada ele alınmıştır [17].

### 3. Sonuçlar

- Mikroyapı incelemelerinde, GGG40 numunesindeki grafit kümeleşmeleri, küresel şekilli bir mikroyapı meydana getirirken, GGG50 numunesindeki grafit yapılarının küreselleşmeden, lamelli bir yapıya dönüştüğü görülmüştür.
- Kırık yüzeyler incelendiğinde; her iki numunede de kırılma ve çatlakların oluştuğu görülmüştür.
- Çekme sonrasında meydana gelen çatlakların oluşumuna; grafit tanelerinin bulunduğu bölgelerden meydana gelen mikroçatlaklar ve farklı mekanik yüklemeler sebep olabilmektedir. Yapılan benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlar bu durumu destekler niteliktedir.
- GGG40 numunesi için EDS analizleri değerlendirildiğinde; yapının tamamen küresel şekle sahip grafitlerden oluşan ferritik ve perlitik bir yapıda olduğu görülmüştür. GGG50 numunesi için ise dönüşümünü tamamlamamış rozetimsi grafitlerden ve ferritik+perlitik yapının oluştuğu anlaşılmıştır.
- Sertlik ölçümleri genel olarak incelendiğinde, GGG50 numunesinin sertlik değerlerinin, GGG40 numunesine nazaran daha yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Matris üzerinden alınan mikrosertlik ölçümlerinde GGG50 numunesinin sertlik değerleri ortalaması 375,5 HV iken, GGG40 numunesinde sertlik değerleri ortalaması 246,3 HV olarak tespit edilmiştir. Grafit yapıdan alınan ölçümlerde yapının benzerlik teşkil etmesi nedeniyle, her iki malzemede benzer mikrosertlik sonuçlarına ulaşılmıştır.
- Makrosertlik ölçümlerinde ise genel olarak GGG50 numunesinde 234 HV, GGG40 numunesinde 214 HV sertlik değerlerine ulaşılmıştır.
- C, Si ve Mn gibi alaşım elementlerinin oluşturduğu mikrofazlar incelendiğinde oluşan, perlit fazı ve grafitlerin sertliği artırıcı bir etki oluşturduğu, bu konuda yapılan benzer çalışmalarla desteklenmiştir.
- Mikroçekme işlemleri sonucunda GGG50 numunesinin maksimum çekme mukavemeti ortalaması 580 N/mm<sup>2</sup>,

GGG 40 numunesinin maksimum çekme mukavemeti ortalaması ise 440 N/mm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür.

- Karbür oluşturma tavrının GGG50 malzemesinde, GGG40 malzemesine oranla daha yüksek olması nedeniyle, maksimum çekme mukavemeti sonuçları, sertlik sonuçlarına benzer şekilde GGG50 malzemesinde daha yüksek çıkmıştır. GGG50 malzemesinde maksimum çekme mukavemetinin daha yüksek çıkması; yapıdaki alaşım elementlerinin mikroyapı ve mekanik özellikleri farklı yönde değiştirmesi olarak yorumlanmıştır.

### 4. Referanslar

- [1] Yong Z. and Fang L., Laser induced domino exfoliation of graphite to graphene in spheroidal graphite cast iron, Surface&Coatings Technology, vol 285, 235–241, 2016.
- [2] Santis A.D., Bartolomeo O.D., Iacoviello D. and Iacoviello F., Quantitative Shape Evaluation of Graphite Particles in Ductile Iron, Journal of Materials Processing Technology, vol 196, 292, 2008.
- [3] Yang Z., Li D., Wang L., Wang S. and Wei M., Wear Behavior and Mechanism of Spheroidal Graphite Cast Iron, Journal of Iron and Steel Research, vol 20, 10, 81-86, 2013.
- [4] Lin M., Wang C. and Volinsky A.A., Isothermal and thermal cycling oxidation of hot-dip aluminide coating on flake/spheroidal graphite cast iron, Surface & Coatings Technology, vol 206, 1595–1599, 2011.
- [5] Mingfang Z., Lei Z., Honglei Z., and Doru M. S., Modeling of microstructural evolution during divorced eutectic solidification of spheroidal graphite irons, Acta Materialia, vol 84, 413–425, 2015.
- [6] Clement P., Angeli J.P. and Pineau A., Short crack behaviour in nodular cast iron, Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, vol 7, 251-265, 1984.
- [7] Palin-Luc T., Lasserre S. and Berard J.-Y., Experimental Investigation on the Significance of the Conventional Endurance Limit of a Spheroidal Graphite Cast Iron, Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, vol 21, 191–200, 1998.
- [8] Amini S. and Abbaschian R., Nucleation and growth kinetics of graphene layers from a molten phase, Carbon, vol 51, 110-123, 2013.
- [9] Fang K.M., Wang G.C., Wang X., Huang L. and Deng G.D., The microstructure and metamorphic regularity of graphite in cast iron, Science and Processing of Cast Iron, VIII, Tsinghua Univ. Press, Beijing, China, 181-187, 2006.
- [10] Bandyopadhyay D.K., Stefanescu D.M., Minkoff I. and Biswal S.K., Structural transitions in directionally solidified spheroidal graphite cast iron, Physical Metallurgy of Cast Iron IV, Tokyo, Mat. Res. Soc. Proc., Pittsburgh, 27-34, 1989.
- [11] Stefanescu D.M., Alonso G., Larranaga P., De la Fuente E. and Suarez R., On the crystallization of graphite from liquid iron-carbon-silicon melts, Acta Materialia, vol 107, 102-126, 2016.
- [12] Palin-Luc T. and Lasserre S., Multiaxial fatigue testing machine under variable amplitude loading

- of bending and torsion., Recent Advanced in Experimental Mechanics, vol 2, 965-970, 1994.
- [13] Lin C.K., Lai P. K. and Shih T. S., "Influence of microstructure on the fatigue properties of austempered ductile irons, I. High-cycle fatigue, Int. J. Fatigue, vol 18, 297-307, 1996.
- [14] Liua H., Haoa J., Hana Z., Yuc G., Hec X. and Yang H., Microstructural evolution and bonding characteristic in multi-layer laser cladding of NiCoCr alloy on compacted graphite cast iron, Journal of Materials Processing Technology, vol 232, 153–164, 2016.
- [15] Lin M.B., Wang C.J. and Volinsky A.A., Isothermal and thermal cycling oxidation of hot-dip aluminide coating on flake/spheroidal graphite cast iron, Surface & Coatings Technology, vol 206, 1595–1599, 2011.
- [16] Weng Z., Wang A., Wang Y., Xiong D. and Tang H., Diode laser cladding of Fe-based alloy on ductile cast iron and related interfacial behavior, Surface & Coatings Technology, vol 286, 64–71, 2016.
- [17] Gençer M., "Farklı Bileşimlerdeki Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Mikroyapı ve İşlenmiş Yüzey Kalitelerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri, 2012.

# INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF HEAT TREATMENT ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES IN NODULAR CAST IRONS

## KÜRESEL GRAFITLİ DÖKME DEMİRLERDE ISIL İŞLEMİN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

İlyas SOMUNKIRAN<sup>a</sup>, Ahmet BALIN<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Elazığ, Türkiye, E-posta: ilyassomunkiran@gmail.com

<sup>b</sup> Siirt Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu Makine Bölümü, Siirt, Türkiye, E-posta: ahmetbalin@siirt.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, EN-GJS-400-15 , EN-GJS-500-7 , EN-GJS-600-3 küresel grafitli dökme demirlerin (KGDD) döküm işlemi yapıldı. Dökme demirler furan reçineli kalıpta döküm yöntemiyle üretildi. Dökülen parçalar normalizasyon ısı işlemine tabi tutuldu. Isıl işlem öncesi ve sonrası mikroyapı ve bazı mekanik özellikleri incelendi. Sonrasında mikroyapı içerisindeki perlit oranı, ferrit oranı belirlendi. Mekanik özelliklerini belirlemek için çekme mukavemeti ve uzama miktarı tespit edildi. Ayrıca mekanik özelliklerin tesbiti için mikrosertlik analizleri yapıldı. Sonuç olarak uygulanan normalizasyon ısı işlemiyle birlikte yapıda perritleşme oranında artış gözlemlendi ve bu da mekanik özelliklerde iyileşmeler sağladı. Mikroyapıda ise küresel grafitlerin çaplarının büyüklüklerinde artış ve homojen dağılım gözlemlendi.

**Anahtar Kelime :** Kgdd, Isıl işlem, Mikroyapı, Mikrosertlik

### Abstract

In this study, EN-GJS-400-15 , EN-GJS-500-7 , EN-GJS-600-3 spheroidal graphite cast iron was casting process. Cast iron produced with furan resin mold casting method. Then it was subjected to normalizing heat treatment of spillage. The heat treatment before and after the microstructure and mechanical properties were investigated. Then pearlite and ferrite ratio in the microstructure were determined. Tensile strength and elongation of specimen to determine the mechanical properties were observed. Also microhardness analysis was done to determine the mechanical properties. As a result, with the normalisation heat treatment the pearlitisation rate of increasing was observed in the structure and increase in mechanical properties. In the microstructure, was observed increase in the size of the diameter of the graphite and homogenous distribution

**Keywords:** Nci, Heat treatment, Microstructure, microhardness

### 1. Giriş

Küresel grafitli dökme demirler, çeliğin mekanik özelliklerine ve dökme demirin üretim özelliklerine sahip bir malzeme grubu olarak tanımlanmıştır. Küresel grafitli

dökme demirler, gri dökme demirlerden yaklaşık iki kat daha fazla mukavemete sahip olup, çeliğe göre çok daha kolayca dökülebilmektedir. Üstelik üretimdeki büyük maliyet avantajı, kullanım alanını hem çelik hem de diğer dökme demirlere göre her geçen gün biraz daha genişletmiştir[1]. Küresel grafitli dökme demirlerin, diğer dökme demir ve çeliklere göre avantajları nedeniyle, kullanım alanları ve üretim miktarları her geçen gün biraz daha artmakta olup, en yaygın kullanım otomotiv ve mimari uygulamalarıdır. Örneğin, krank milleri, ön teker destek kolları, direksiyon bağlantıları, fren diskleri, motor bağlantı rotları, güç iletim bağlantıları ve manifoldları için yüksek güvenlik valfleri sayılabilir. Küresel grafitli dökme demir boru endüstrisi, diğer en büyük kullanım alanını teşkil etmektedir. Ayrıca, madencilik ve metalurji sektöründe, kırıcı gövdelerde, sıcak hadde merdanesi, kalıp, ergitme ve curuf potalarında da kullanılmaktadır [4,5]. Küresel grafitli dökme demirler ısı işlemi son derece uygun olduğundan özellikleri çok geniş bir aralıkta değişecek şekilde üretilebilirler. Matris yapıdaki karbon miktarı, alaşım ilavesi, dökümhane işlemlerinin kontrolü ve ya ısı işlemler ile matris yapı tamamen ferrit, perlit-ferrit, tamamen perlit, martenzit, beyrit ve ya tamamen ostenit olabilmektedir [2]. Uygun ısı işlem kullanıldığında, lamel grafitli dökümde en fazla 400 MPa çekme dayanımına ulaşılabilirken, Küresel grafitli dökme demirde rahatlıkla 700 MPa değerleri sağlanabilmektedir[3]. Geleneksel küresel grafitli dökme demirlerin çekme özellikleri, özellikle çekme ve akma mukavemeti ve süneklik değeri mekanik özellikler için belirleyicidir. Küresel grafitli dökme demirlerin akma mukavemet aralığı ise farklı sınıflar için 275 MPa ile 620 MPa arasındadır. Geleneksel küresel grafitli dökme demirlerin çekme mukavemeti ise yine farklı sınıflar için genel olarak 414 MPa ile 1380 MPa arasında değişmektedir. Kopma uzaması genelde sünekliğin temel göstergesi olarak kullanılan bir özelliktir ve birçok küresel grafitli dökme demirin özellikleri arasında belirtilir. Gevrek malzemeler, gri dökme demir gibi, çekme sırasında hiç uzama göstermeden kırılır. Fakat ferritik dökme demirler %25'ten bile fazla uzama gösterirler. Kopma uzaması genelde sünekliğin temel göstergesi olarak kullanılan bir özelliktir ve birçok küresel grafitli dökme demirin özellikleri arasında belirtilir. Gevrek malzemeler, gri dökme demir gibi, çekme sırasında hiç uzama göstermeden kırılır. Fakat ferritik dökme demirler %25'ten bile fazla uzama gösterirler [6]. Bu çalışmada; küresel grafitli dökme demir döküm işlemi gerçekleştirildi. Dökülen parçalardan numuneler alınarak normalizasyon ısı işlemi gerçekleştirildikten sonra, ısı işleminin mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisi incelendi.

## 2. Materyal ve Metot

Döküm işlemi gerçekleştirilmiş olan numunelerin spektral analizleri Tablo 1.' de gösterildiği gibidir. Uygun oranlarda hazırlanmış olan döküm malzemeleri potada ergitilerek Şekil 1.' de gösterilen kum kalıplara dökülmüştür.

Tablo 1. Küresel grafitli dökme demir spektral analiz tablosu.

	%Fe	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Sn	%Mg	%Cu
GGG 40	93.4	3.39	2.69	0.167	0.0437	0.0114	0.0117	0.0198	0.0397	0.0896
GGG 50	93.8	3.58	2.09	0.143	0.0447	0.0137	0.0247	0.0296	0.0353	0.1840
GGG 60	93.6	3.56	2.19	0.213	0.0450	0.0147	0.0376	0.0332	0.0451	0.2140

### 2.1 Kalıbın döküm işlemine hazırlanması

Kalıplamada kullanılan döküm kumunun özellikleri şöyledir; % 90 geri dönüşüm, % 10 yeni kum 30 – 35 afs, Bu ikisinin karışması sonucu 38 – 42 afs kum elde edilir. Kumun sıcaklığı 30°C , % 8 reçine - % 4 sertel içermektedir.



(a)

(b)

Şekil 1. (a) Alt ve üst derecenin kalıplanması, (b) Yolluk ve giderici kısmının boyanması.

Basılan kum iyice sıkıştırılarak yüzeyindeki fazla kum sıyrılmıştır. 5 dk kürleşmesi (sertleşmesi) beklenmiştir. Şekil 1. (a)' da görüldüğü gibi sertleşen kalıp ters çevrilerek üst derece yerleştirilip, kum basılmıştır. 5 dk kürleşmesi beklenip kalıp açılmıştır. Modele tokmaklarla vurularak kalıptan rahat çıkması sağlanmıştır. Şekil 1. (b)' de görüldüğü gibi kalıptaki havşa ve yolluk kısmı alkol bazlı boya ile boyanmıştır. Mala yüzeyine tanfiks (kimyasal yapıştırıcı) sıkılarak kalıbın birbirine yapışması sağlanıp kalıp kapatılmıştır.

### 2.2 Döküm İşlemi

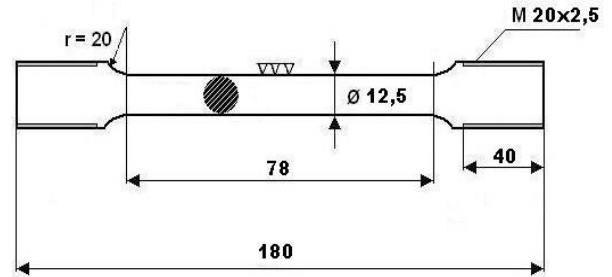
Küresel grafitli dökme demir için ; boş pota içerisine 50 gr magnezyum,100 gr örtü aşısı atılmıştır. Ocaktan sıvı metal bu potaya boşaltılarak pota içerisindeki elementler ile sıvı metalin sferolaşması sağlanmıştır. İç yapısı lamel grafitlerden oluşan sıvı metal, magnezyumun etkisiyle küresel hale dönüşmüştür. Kalıba döküm işlemi yapılırken sıvı metale akıntı aşısı uygulanmıştır. Küresel grafitli dökme demirlerde kalıbın açılması 1 saat dir. Kalıp açma süresi dolan kalıplar açılarak malzeme açık havada soğumaya bırakılmıştır. Şekil 2.' de görüldüğü gibi kapatılan kalıbın üzerine ağırlık konularak döküm işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. Döküm işlemi

### 2.3 Deney Numunelerinin Hazırlanışı

Çekme deneyi için hazırlanan numuneler Şekil 3.'te gösterilen ölçülerde üretilmiştir.



Şekil 3. Küresel grafitli dökme demirin çekme deneyi için hazırlanan numunenin ölçüleri.

Şekil 3.'te standartlara uygun hazırlanmış olan çekme numuneleri instron marka 30 ton kapasiteye sahip çekme test makinasında test edildiler.

### 2.4 Isıl İşlem

Üretilen numunelere normalizasyon ısıl işlemi uygulandı. Bu malzemelerde Isıl işlemin uygulanma şekli; malzemeler fırına yerleştirildi ve fırınla beraber sıcaklık 100°C/saat artırılarak 8 saatin sonunda 800°C ' de 150 dk. beklendi. Fırın atmosferinde soğumaya bırakıldı. 250°C 'de numuneler fırından çıkartılarak hava ortamında soğumaya bırakıldı. Mikro yapı için malzemenin orta kısmından numune alındı. Alınan numune soğuk bakalıte alma yöntemiyle bakalıte alındı.

### 2.5 Metalografik inceleme

Numuneler zımparalama işlemlerinden geçirildi. Sonra çuhalama işlemi yapıldı. Çuhalama işleminde 3µm boyutunda alümina süspansiyon ilave edildi. Daha sonra % 3 nital, % 97 alkol çözeltisi kullanılarak numunelerin yüzeyleri kimyasal olarak dağlandı.

## 3. Deney Sonuçları ve Tartışma

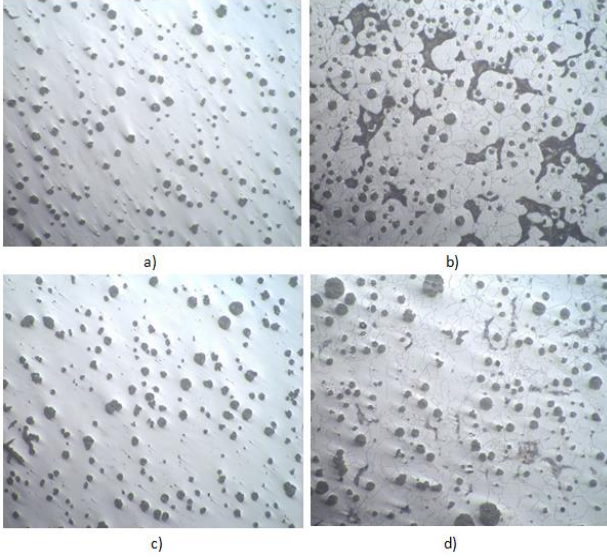
### 3.1 Optik Mikroyapı İncelenmesi

Normalizasyon tavının amacı iç yapıyı tamamen ve ya kısmen perlitte dönüştürmek ve bu sayede dayanım



özelliklerini geliştirmektedir [7]. Bizde çalışmamızda küresel grafitlerin çapını büyütme ve dağılımını homojenleştirmeyi amaç edindik. Bu sayede dökme demirin mekanik özelliklerini iyileştirmeyi düşünürüz.

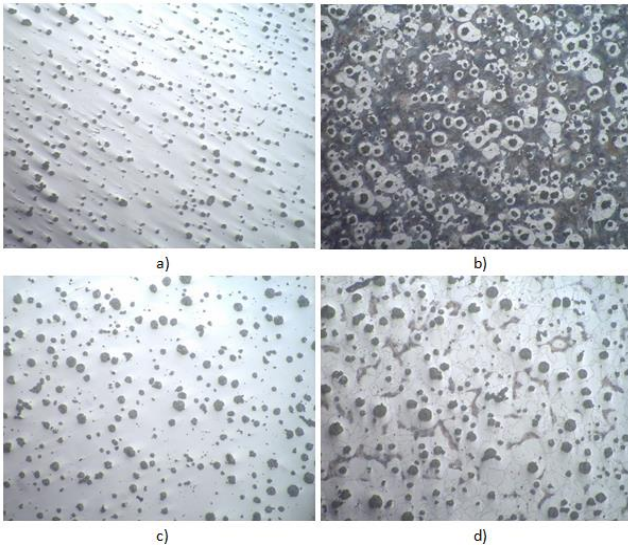
### 3.1.1 GGG – 40



Şekil 4. a) ısıtılma işlem öncesi dağlanmamış b) ısıtılma işlem öncesi dağlanmış c) ısıtılma işlem sonrası dağlanmamış d) ısıtılma işlem sonrası dağlanmış GGG – 40 100X optik görüntüleri.

Şekil 4. ' teki optik görüntüler incelendiğinde dağınık ve yayılmış halde bulunan grafitlerin daha büyük ve homojen dağılmış grafit küreleri oluşturdukları gözlenmektedir. Yapıdaki perlitleşme oranının arttığı gözlenmektedir. Grafit küreleri ferrit fazı tarafından çevrilmiş olup, ferrit halkaları arasındaki perlit yer almaktadır. Normalizasyon ısıtılma işleminden sonra grafit küreciklerinin daha çok büyüdüğü gözlenmektedir.

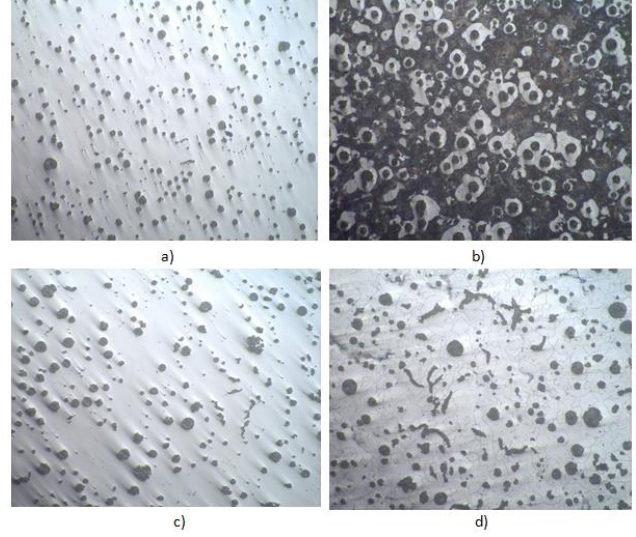
### 3.1.2 GGG – 50



Şekil 5. a) ısıtılma işlem öncesi dağlanmamış b) ısıtılma işlem öncesi dağlanmış c) ısıtılma işlem sonrası dağlanmamış d) ısıtılma işlem sonrası dağlanmış GGG – 50 100X optik görüntüleri.

Şekil 5.' Teke optik görüntüler incelendiğinde, ısıtılma işlem görmüş numunelerdeki perlitleşme oranının ısıtılma işlem görmemiş olanlara göre arttığını gözlemekteyiz. Ayrıca GGG-50 numunesinde oluşan grafit kürelerin ve perlit oranının GGG-40' a göre daha fazla oldukları gözlenmektedir. Tablo 2.' deki mikrosertlik sonuçları göz önüne alındığında bu sonucu desteklemektedir.

### 3.1.3 GGG – 60

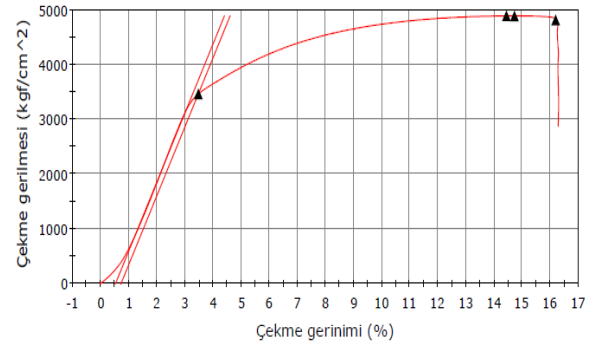


Şekil 6. a) ısıtılma işlem öncesi dağlanmamış b) ısıtılma işlem öncesi dağlanmış c) ısıtılma işlem sonrası dağlanmamış d) ısıtılma işlem sonrası dağlanmış GGG – 60 100X optik görüntüleri.

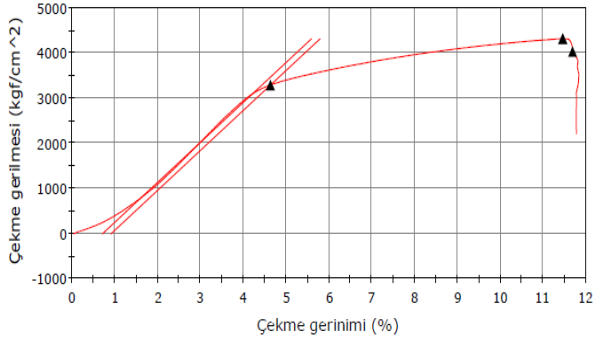
Şekil 6.'daki optik görüntüler incelendiğinde perlitleşme oranının GGG-40 ve GGG-50 numunelerine göre daha fazla olduğu gözlenmektedir. Aynı zamanda grafit oranlarının daha yoğun ve homojen dağıldığı gözlenmektedir. Perlit oranındaki artışın mekanik özelliklerde iyileşme sağlayacağı düşünülmektedir. Ancak malzemenin sünekliğini azaltacaktır.

### 3.2 Çekme Testi Sonuçları

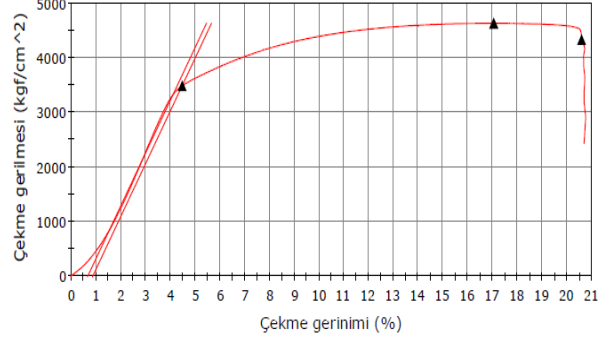
#### 3.2.1 GGG – 40



Şekil 7. GGG – 40 ısıtılma işlem öncesi çekme testi diyagramı ve tablosu.



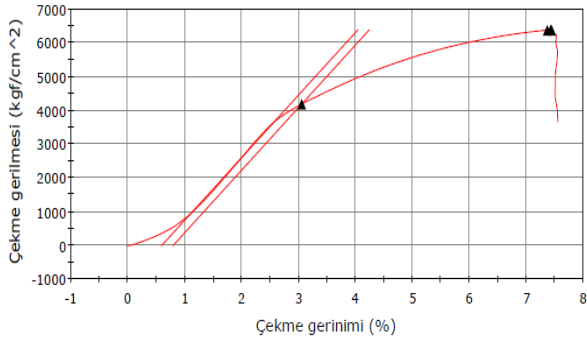
Şekil 8. GGG – 40 Isıl İşlem Sonrası Çekme testi diyagramı ve tablosu.



Şekil 10. GGG – 50 Isıl İşlem sonrası Çekme testi diyagramı ve tablosu.

GGG-40 küresel grafitli dökme demirlerde ısıl işlem öncesinde malzemenin çekme dayanımı : 478.636 N/mm<sup>2</sup>, % uzama : %16.169 , elastisite modülü : ort 12.343 GPa , akma yükü: 42.446 kN , akma gerilimi: 339.876 N/mm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür. Isıl işlem sonrasında ise ; çekme dayanımı: 422.499 N/mm<sup>2</sup> , %uzama : %21.676 , elastisite modülü: 8.675 Gpa , akma yükü: 39.574 kN , akma gerilimi: 322.478 N/mm<sup>2</sup> olduğu tespit edilmiştir. Böylece ısıl işlem öncesinde 12.343 GPa olan elastisite modülü :8.675 GPa 'a azalma göstermiş, akma yükü 42.446 kN'den 39.574 kN' a azalma göstermiş, akma gerilmesi 339.876 N/mm<sup>2</sup> den 322.478 N/mm<sup>2</sup>'ye azalma göstermiştir. Isıl işlem öncesinde istenen max çekme dayanımı: 400 N/mm<sup>2</sup> iken 478.636 % uzama oranı min %15 istenirken %16.169 olarak ,ısıl işlem sonrasında istenen max çekme dayanımı 400 N/mm<sup>2</sup> iken bu değer 422.499 N/mm<sup>2</sup> , % uzama oranı %15 istenirken %21.676 olarak saptanmıştır.

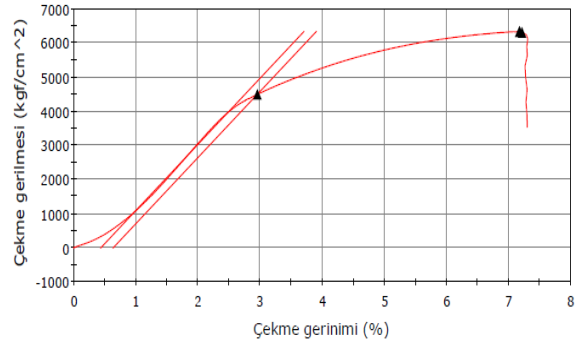
### 3.2.2 GGG – 50



Şekil 9. GGG – 50 Isıl İşlem öncesi Çekme testi diyagramı ve tablosu.

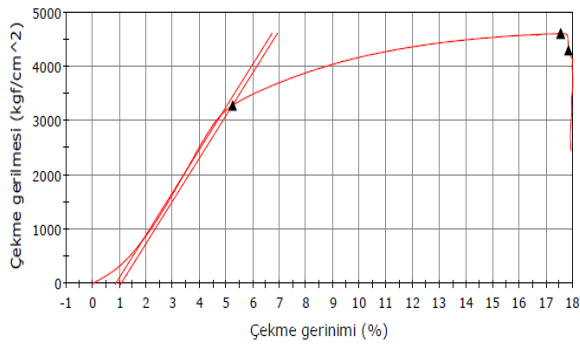
GGG-50 küresel grafitli dökme demirlerde ısıl işlem öncesinde malzemenin çekme dayanımı : 624.715 N/mm<sup>2</sup>, %uzama : %7.438 , elastisite modülü : ort 18.143 GPa , akma yükü: 50.285 kN , akma gerilimi: 409.763 N/mm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür. Isıl işlem sonrasında ise ; çekme dayanımı: 454.034 N/mm<sup>2</sup> , %uzama : %20.577 , elastisite modülü: 9.467 GPa , akma yükü: 38.708 kN , akma gerilimi: 342.253 N/mm<sup>2</sup> olduğu tespit edilmiştir. Böylece ısıl işlem öncesinde 18.143 GPa olan elastisite modülü : 9.467 GPa 'a azalma göstermiş, akma yükü 50.285 kN'den 38.708 kN' a azalma göstermiş, akma gerilmesi 409.763 N/mm<sup>2</sup> den 342.253 N/mm<sup>2</sup>'ye azalma göstermiştir. Isıl işlem öncesinde istenen max çekme dayanımı: 500 N/mm<sup>2</sup> iken 624.71 N/mm<sup>2</sup>, %uzama oranı %7 istenirken %7.438 olarak ,ısıl işlem sonrasında istenen max çekme dayanımı 500 N/mm<sup>2</sup> iken bu değer 454.034 N/mm<sup>2</sup> , %uzama %7 istenirken %20.577 olarak saptanmıştır.

### 3.2.3 GGG – 60



Şekil 10. GGG – 60 Isıl İşlem öncesi Çekme testi diyagramı ve tablosu.





Şekil 10. GGG – 60 Isıl İşlem sonrası Çekme testi diyagramı ve tablosu.

GGG-60 küresel grafitli dökme demirlerde ısıl işlem öncesinde malzemenin çekme dayanımı: 620.991 N/mm<sup>2</sup>, % uzama :%3, elastisite modülü : ort 18.982 GPa , akma yükü: 54.124 kN , akma gerilimi: 441.040 N/mm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür. Isıl işlem sonrasında ise; çekme dayanımı: 451.486 N/mm<sup>2</sup>, %uzama: %17.820,elastisite modülü: 7.697 GPa, akma yükü: 37.218 kN, akma gerilimi: 322.593 N/mm<sup>2</sup> olduğu tespit edilmiştir. Böylece ısıl işlem öncesinde 18.982 GPa olan elastisite modülü: 7.697 GPa 'a azalma göstermiş, akma yükü 54.124 kN'den 37.218 kN' a azalma göstermiş, akma gerilmesi 441.040 N/mm<sup>2</sup> den 322.593 N/mm<sup>2</sup>'ye azalma göstermiştir. Isıl işlem öncesinde istenen max çekme dayanımı: 600 N/mm<sup>2</sup> iken 620.991 N/mm<sup>2</sup>, % uzama oranı %3 istenirken %7.207 olarak, ısıl işlem sonrasında istenen max çekme dayanımı 600 N/mm<sup>2</sup> iken bu değer 451.486 N/mm<sup>2</sup>, % uzama oranı %3 istenirken %17.820 olarak saptanmıştır.

#### 4. Mikrosertlik İncelenmesi

Isıl işlem sonrasında mevcut sertlikte düşme meydana gelmiştir. Yapmış olduğumuz normalizasyon tavlamasında iç yapıdaki emprüteler azaldığından dolayı sertlikte beklenen düşüşün olduğu tablo 2.'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Küresel Grafitli Dökme Demirin ısıl işlem öncesi ve sonrası Rockwell sertlik değerleri.

Malzeme	Isıl İşlem Öncesi Rockwell Sertlik Değeri (Hrc)	Isıl İşlem Sonrası Rockwell Sertlik Değeri (Hrc)
GGG40	160	133
GGG50	166	140
GGG60	170	143

Sertlikteki bu düşüş beklenmektedir. Bunun ısıl işlem sonucunda yapıdaki emprütelerin azalması, ferrit oranındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### 5. Sonuçlar

Küresel grafitli dökme demirlere normalizasyon tavi uygulanmış olup, bu ısıl işlemin malzemelerin mekanik ve mikroyapı özelliklerine etkisi incelenmiştir. GGG40 , GGG50, GGG60 olmak üzere 3 adet küresel grafitli dökme demir numunesi hazırlanmıştır. Bu numunelere uygulanan

ısıl işlemin çekme dayanımı, kopma uzaması, elastisite modülü, akma yükü, akma gerilimi gibi mekanik özelliklere etkisi şu şekilde gözlenmiştir:

GGG40 numunesinde ısıl işlem sonucunda çekme gerilmesi ve uzama gerilmesinde artış gözlenmiştir. Elastisite modülü , akma yükü, akma gerilmesinde de azalma gözlenmiştir.

GGG50 Numunesinde ısıl işlem sonucunda çekme gerilmesinde düşme ve yüzde uzama değerlerinde artış gözlenmiştir. Bunun perlitleşme oranındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. GGG50 numunesine ısıl işlemin uygulanması hemen hemen malzemenin incelenen bütün mekanik özelliklerine etki etmiştir. Elastisite modülü, akma yükü , akma gerilmesi gibi değerlerin yaklaşık yarı oranında düştüğü gözlenmiştir.

GGG60 Numunesinde ısıl işlem sonrasında çekme gerilmesinde azalma gözlenmiş, uzama değerlerinde ise altı kat oranında artış gözlenmiştir. Uzama değerlerinin çok yüksek çıkmasının ostenit bölgesinde uzun süre beklemekten kaynaklandığı düşünülmektedir. GGG60 numunesine ısıl işlemin uygulanması hemen hemen malzemenin incelenen bütün mekanik özelliklerine etki etmiştir. Elastisite modülü, akma yükü, akma gerilmesi değerlerinde yaklaşık % 50 oranında düşüş gözlenmiştir.

Optik görüntüler incelendiğinde; GGG40 numunesinde dağınık ve yayılmış halde bulunan grafitlerin daha büyük ve homojen dağılmış grafit küreleri oluşturdukları gözlenmektedir. Yapıdaki perlitleşme oranının arttığı gözlenmektedir.

GGG50 numunesinde ısıl işlem görmüş numunelerdeki perlitleşme oranının ısıl işlem görmemiş olanlara göre arttığını gözlemekteyiz. Ayrıca GGG-50 numunesinde oluşan grafit kürelerin ve perlit oranının GGG-40' a göre daha fazla oldukları gözlenmektedir.

GGG60 numunesinde perlitleşme oranının GGG-40 ve GGG-50 numunelerine göre daha fazla olduğu gözlenmektedir. Aynı zamanda grafit oranlarının daha yoğun ve homojen dağıldığı gözlenmektedir.

Mikrosertlik analizleri incelendiğinde Isıl işlem sonrasında mevcut sertlikte düşme meydana gelmiştir. Sertlikteki bu düşüş beklenmektedir. Bunun ısıl işlem sonucunda yapıdaki emprütelerin azalması, ferrit oranındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### 6. Kaynaklar

- [1] Akray İ., Küresel Grafitli Dökme Demirlere Uygulanan Yüzey İşlemlerinin Aşınma Direncine Etkisinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, s. 1, 2007.
- [2] İzgiz, S., Küresel Grafitli Dökme Demir Üretimi, Yolluk, Besleyici Tasarımı, Isıl İşlemi ve Özellikleri, SEGEM, Ankara, 5-362, 1988.
- [3] Tekeli, M., Küresel Grafitli Dökme Demirde Mikroyapının Çatlak İlerleme Davranışına Etkisi, Selçuk Üniversitesi Doktora Tezi, Konya, s. 42 , 2002.
- [4] Stafanescu, D. M., Classification and Basic Metallurgy of Cast Iron, Metals Handbook, 10th Edition, ASM International, USA, pp.3-55, 1990.
- [5] Özel, A., GGG 40-80 Sınıfı Küresel Grafitli Dökme Demirlerde Östemperleme Isıl İşleminin Darbe Direnci

ve Geçiş Sıcaklığına Darbe Etkisinin İncelenmesi,  
Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul,  
1994.

[6] Ductile Iron Data for Design Engineers, Rio Tinto Iron &  
Titanium Inc., Canada, 1990.

[7] Aran, A., Lamel ve Küresel Grafitli Dökme Demirlerin  
Isıl İşlemleri, İTÜ Makine Fakültesi, İstanbul, 1991.

## THE EFFECT OF SINTERING TIME ON NiTi SHAPE MEMORY ALLOYS PRODUCT BY POWDER METALLURGY METHOD

### ŞEKİL BELLEKLİ NiTi ALAŞIMLARININ TOZ METALURJİSİ YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİNDE SİNTERLEME SÜRESİNİN ETKİSİ

Naci Arda TANIŞ<sup>a</sup>, Bülent BOSTAN<sup>b</sup>, Sinan AKSÖZ<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Kırıkkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kırıkkale, Türkiye, n.ardatanis@gmail.com,

<sup>b</sup>Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi, Ankara, Türkiye, bostan@gazi.edu.tr,

<sup>c</sup>Gazi Üniversitesi Teknik Bilimler MYO, Ankara, Türkiye, sinanaksoz@gazi.edu.tr,

#### ÖZET

Bu çalışmada, üretiminde çoğunlukla döküm gibi geleneksel yöntemlerin kullanıldığı şekil bellekli NiTi alaşımlarının, toz metalürjisi yöntemi ile üretilebilirliği araştırılmıştır. Şekil bellekli alaşımların içerisinde NiTi alaşımları önemli bir yer tutmaktadır ve yüksek ergime sıcaklıkları nedeniyle döküm işleminde maliyetler ve harcanan enerji de artmaktadır. Yapılan çalışmada ön alaşımlı NiTi tozlarının soğuk presleme ve sinterleme işlemleri ile üretilebilirliği incelenmiştir. İnceleme için aynı kimyasal kompozisyona sahip numuneler aynı sıcaklıkta, 60 dak., 180 dak. ve 300 dak. süreler de sinterlenmiş, süreye bağlı oluşan farklılıklar SEM ve EDS cihazları ile analiz edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** NiTi, Şekil Bellekli Alaşımlar, Toz Metalurjisi

#### ABSTRACT

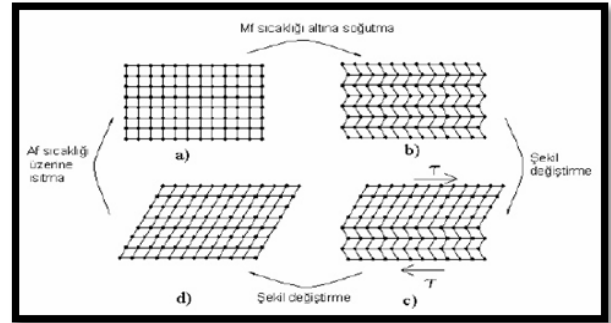
In this study, production of mostly conventional methods such as casting which utilize shape memory NiTi alloys, the reproducibility was examined by powder metallurgy. NiTi alloys occupy an important place in the shape memory alloys. However, due to high costs in the melting and casting process also increases energy expenditure. The preliminary study of NiTi alloy manufacturability by cold pressing and sintering of the powder was examined. Samples having the same chemical composition for review at the same temperature, 60 min., 180 min. and 300 min. durations are sintered, the resulting time-dependent differences were analyzed by SEM and EDS devices.

**Keywords:** NiTi, Shape Memory Alloys, Powder Metallurgy

#### 1. Giriş

Şekil hafızalı alaşımlar (ŞHA), dış etkilerden dolayı deforme olan malzeme geometrisinin, uygun ısı işleme maruz bırakılarak geri dönebilmesi olarak tanımlanır. ŞHA'nın üzerine son yıllarda şekil bellekli alaşımlar üzerine alınan patent oranı hızla artmaktadır. (Son 20 alınan patentlerde %27'si ilk 10 yılda alınırken %73'ü son on yılda alınmıştır) [1]. Bu yıllarda alınan patentlerin çoğu biyomedikal alanında olsa bile, günümüzde ısıtma, havalandırma, otomotiv ve güvenlik gibi genel sanayi alanında hızlanmıştır. Ayrıca son yıllarda havacılık ve uzay alanında önemli çalışmalar yapılmaktadır [2].

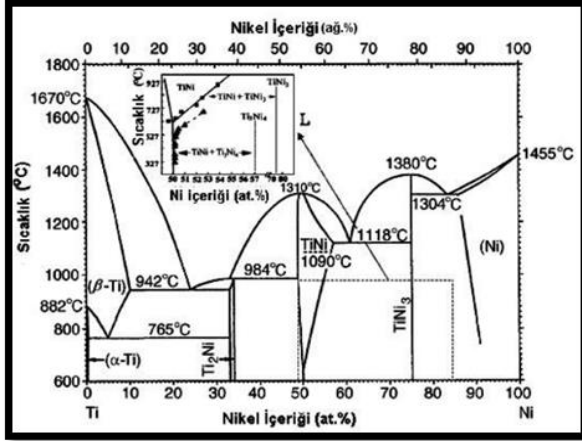
ŞBA'lar iki yada daha fazla metalin alaşımlandıktan sonra önceden belirlenmiş şekline deforme edildikten sonra belirli bir sıcaklıkta geri dönmesidir (Şekil1). Bu da sıcaklığa bağlı kristal yapıyla olan martenzit ve östenit yapılarının sayesinde gerçekleşir [3]. Martenzit yapının kristal yapısı östenitten daha az simetrik bu yüzden de kayma gerilmeleri oluşur. Gerinmenin düşmesi ile hem kayma hem de ikizlenme oluşur. ŞBA iki farklı kristal yapı içermektedir. Yüksek sıcaklık fazına östenit ya da ana faz denir ve hacim merkezli kübik kristal yapıdadır. Düşük sıcaklık fazları ise martenzittir ve düşük simetriklerle karakterize tetragonal, ortorombik yada monoklinik kristal yapıdadır. Kristalografi sayısı yönlenme ve malzeme kayma yönlerine göre eş değer olarak farklılıklar gösterebilir [4].



Şekil.1 Şekil Bellek Mekanizması,

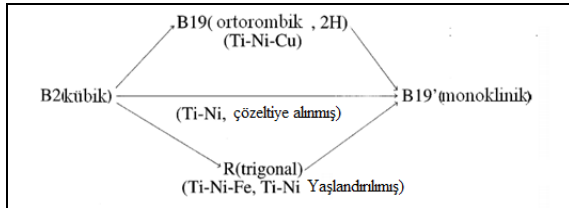
NiTi şekil bellekli alaşımlar sağlam ve çok işlevli olmaları sebebiyle kaplinler, aktuatörler, sensörler, gözlük camları, tekstil ve medikal gibi birçok alanda, hafıza ve süperelastiklik özellikleri sayesinde birçok alanda kendine kullanım alanı bulmaktadır [5]. Sundukları bu özelliklerinin kombinasyonu ile iyi biyoyumlulukları ve bunlarla bağlantılı yüksek mekanik tepkileriyle, stentler, ortodontik implantlar ve ortopedik implantlar gibi dental ve biyomedikal alanların da hatırı sayılı malzemeler haline gelmişlerdir [6].

Ni-Ti ikili faz diyagramları intermetalik ve katı eriyiklerden oluşmaktadır. Bunların arasında eşit atomik oranda NiTi intermetalikleri şekil bellek özelliği göstermektedir[23]. Saf titanyum ergime derecesi 1670°C, saf nikel ergime derecesi 1455°C'dir. NiTi ergime derecesi ise 1310°C'dir. NiTi intermetalik yapısı 627°C'den itibaren NiTi arafazı oluşturur (Şekil 2.).



Şekil 2. NiTi Alaşımının faz diyagramı

Ana faz B2, kompozisyon ve termomekanik şartlara bağlı olarak üç dönüşüm yolundan bir tanesini izleyebilir. Su verilmiş Ti-Ni alaşımlarında B2 – B19' direkt dönüşüm oluşur.  $Ti_3Ni_4$  içeren yaşlanmış Ti-Ni alaşımlarında, soğuk şekil değiştirmiş Ti-Ni alaşımlarında ve TiNiFe alaşımlarında ise B2 – R – B19' dönüşümü gerçekleşmektedir. B2 - B19 – B19' dönüşümü ise TiNiCu alaşımlarında meydana gelmektedir [7].



Şekil 3. NiTi östenit yapıdan martenzit yapıya dönüşüm yolları

NiTi şekil hafızaların üretiminde kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlardan bazıları vakum ark yöntemi, vakum indüksiyon yöntemi, elektron ışını ark yöntemi, plazma ark yöntemi gibi ergitmeli yöntemlerdir. Toz metalurjisi ile üretiminde de kendinden yayılan yüksek sıcaklık sentezi, konvansiyonel sinterleme, sıcak izostatik presleme, metal enjeksiyon kalıplama ve plazma kıvılcım sinterleme gibi yöntemler kullanılmıştır [6-11].

Bu çalışmada, şekil bellekli NiTi alaşımlarının, toz metalurjisi ile üretilebilirliği incelenmiştir. Şekil bellekli alaşımların içerisinde NiTi alaşımları önemli bir yer tutmaktadır ve yüksek ergime sıcaklıkları nedeniyle döküm işleminde maliyetler ve harcanan enerji de artmaktadır. Yapılan çalışmada ön alaşımlı NiTi tozlarının soğuk presleme ve sinterleme işlemleri ile üretilebilirliği incelenmiştir.

## 2. Deneysel Çalışmalar

Çalışmada 35µm boyutunda ön alaşımlı, küresel şekilli, nikelce zengin (Ti-ağ % 55,52 Ni içeren %99,9 saflıkta Nanoval GmbH and Co. KG tarafından sağlanan) gaz atomize yöntemi ile üretilmiş ön alaşımlı NiTi tozları kullanılmıştır.

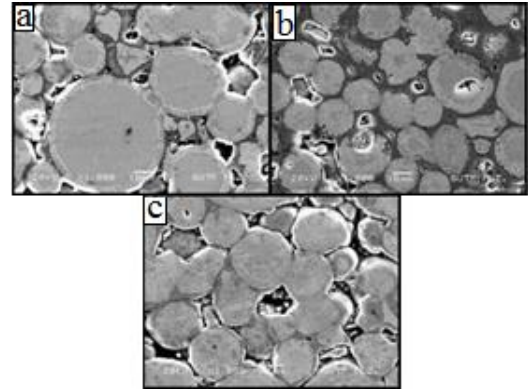
Kullanılan tozlar ön çalışmalar sonrası belirlenen 785 MPa basınçta 10 mm çapında silindirik kalıplarda preslenmiştir.

NiTi tozlarının oksitlenme tavrı yüksek olduğu için sinterleme işlemi sırasında fırın atmosferinin oksijenden arındırılması için yüksek saflıktaki argon gazı 350°C'de bakır tüp içerisinden geçirilerek arındırılmıştır. Preslenen numuneler sinterleme işleminde argon atmosferinde tüp fırın içerisinde önce 10°C/dak. hızda 600°C'ye çıkarılmış, bu sıcaklıktan itibaren ise 5°C/dak. hızda 1050°C sıcaklığa çıkarılmıştır ve bu sıcaklıkta sırasıyla 60dak., 180 dak. ve 300 dak. bekletilerek sinterlenmiştir.

Sinterlenen numuneler zımparalama, parlatma ve dağlama işlemleri ile metalografik incelemeler için hazır hale getirilmiştir. Numunelerin optik mikroskop ve taramalı elektron mikroskop cihazında mikroyapı incelemeleri yapılmıştır, (Leica Marka optik mikroskop ve JOEL JSM-5600 SEM). EDS cihazı ile de elementel analizleri yapılmıştır.

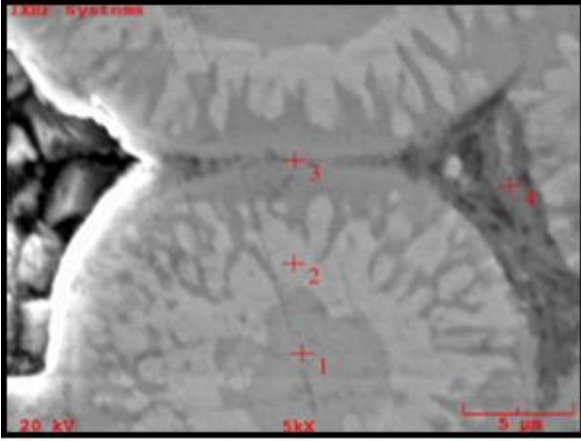
## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

SEM ve EDS analizleri incelenen numunelerin görüntülerinde beyaz bölgenin nikel, koyu gri bölgenin ise titanyum fazı olduğu görülmüştür. Taneler arasında bulunan siyaha yakın bölgelerin ise ikincil bir titanyum fazı olduğu saptanmıştır.

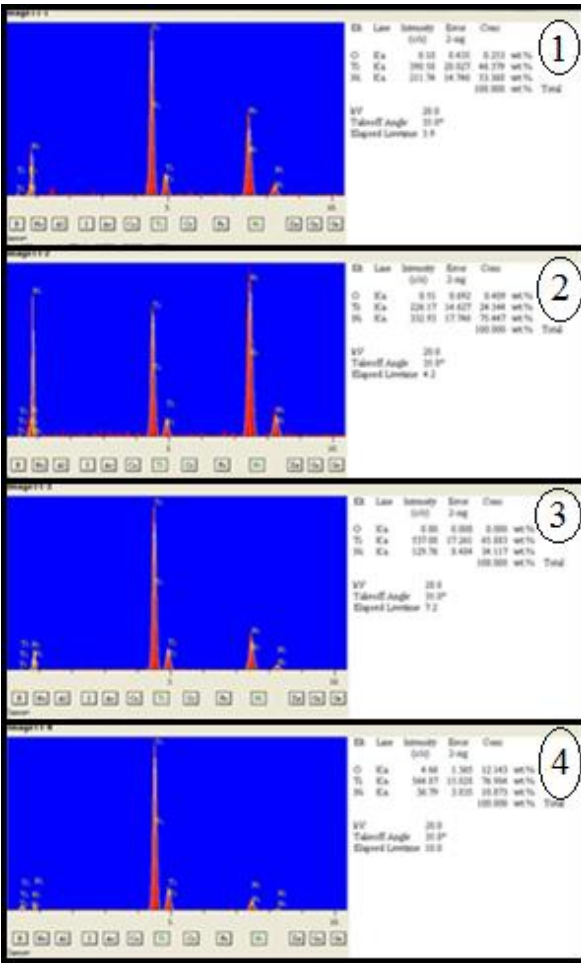


Şekil 4. 1050°C'de farklı sürelerde sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri a) 60 dak., b) 180 dak., c) 300 dak.

Şekil 4 a.'da 1050°C'de 60 dakika sinterlenen numunenin SEM görüntüsünde sinterlemenin başladığı, tanelerin ortasından tane sınırına kadar olan bölgelerde difüzyonun henüz başladığı ve nikel fazının (beyaz bölgenin) tane sınırına yakın bölgelerde biriktiği ve tane sınırlarında da titanyum fazının (koyu gri bölgenin) olduğu gözlemlenmiştir. Boyun büyüme bölgelerinde 60 dakikada henüz oluşmaya başladığı saptanmıştır. 180 dakikada sinterlenen numunelerin SEM görüntüsüne bakıldığında ise nikel fazının tane içerisine doğru difüze olduğu titanyum fazlarının ise tane dışına çıkarak birbirleri arasında bağ oluşturarak taneler arasında ikincil bir faz oluşturdukları saptanmıştır ve birbirine yakın taneler de dışa çıkan titanyum atomlarının birbirleri ile bağlanarak boyun büyüme bölgelerinin olduğu belirlenmiştir (Şekil 4b). Çalışmanın en uzun sinterleme süresi olan 300 dakika da ise nikel atomlarının ve titanyum atomlarının birbiri içerisinde neredeyse tamamen difüze olduğu görülmüş ve boyun büyüme bölgelerinin de süreyle beraber arttığı belirlenmiştir (Şekil 4c).



Şekil 5. NiTi numunesinin EDS için SEM görüntüsü



Şekil 6. SEM üzerinden alınan noktasal analizler  
a) 1. analiz, b) 2. analiz,  
c) 3. analiz, d) 4. analiz

NiTi numunesinin SEM görüntüsünde gördüğümüz kontrast farklılıkları üzerine yapılan noktasal EDS analizlerinde, es atomik oranda ki NiTi fazının tane merkezinde gri bölgede olduğu görülmüştür. Tane sınırına gidildikçe görülen beyaz bölgeden alınan 2. Noktanın EDS analizinde bu bölgenin nikelce yoğun bir faz olduğu saptanmıştır(%75 Ni). Boyun büyüme bölgesinden alınan 3. Noktanın analizinde ise tane dışına çıkan titanyum elementinin bu bölgede toplandığı ve diğer tanede bulunan

titanyum elementi ile difüze olarak boyun büyüme bölgelerini oluşturduğu gözlemlenmiştir(%65 Ti). Tanelerin arasında bulunan koyu gri bölgeden 4. Noktanın EDS analizinde ise burada titanyum elementinin serbest halde bulunduğu ve atmosferden aldığı oksitle tepkimeye girerek ikincil bir faz oluşturduğu saptanmıştır (~ %76 Ti, %12 O, %11 Ni). Tam yoğunlaştırma ve difüzyonun tamamlanabilmesi için farklı süre ve alaşım elementleri ile birlikte şekil belleğin temelini teşkil eden fazların oluşumu sağlanabilir. Bu amaçla çalışmalar devam etmektedir [8].

#### 4.SONUÇLAR

Bu çalışmada, 35µm çapındaki küresel ön alaşımlı NiTi şekil bellekli alaşım tozlarının sinterlenmesinde sürenin etkisi incelenmiştir ve bu amaçla SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

SEM görüntüleri incelendiğinde 60 dakikada yapılan sinterlemede difüzyon mekanizmalarının henüz başladığı ve boyun büyüme noktalarının henüz oluşmaya başladığı saptanmıştır. Sinterlemede bekletme süresini 180 dakikaya çıkardığımızda ise difüzyon mekanizmalarının başladığı ve taneler arasında ikincil bir faz olan titanyum yoğunluklu fazın olduğu gözlemlenmiştir. Bekletme süresinin çalışmada en yüksek olduğu 300 dakikada ise difüzyonun tanelerin her yerinde olduğu ve boyun büyüme olayının tamamlanarak tanelerin birleştiği saptanmıştır ve yapılan EDS analizi ile de elementlerin oluşturduğu faz bölgeleri ve kontrast farklılıkları saptanarak SEM görüntüleri desteklenmiştir. Sonuç olarak aynı sıcaklıkta sinterleme mekanizmalarının süre ile arttığı belirlenmiştir.

#### KAYNAKÇA

- [1] Butera F. "Shape memory actuators for automotive applications" *Adv. Mater Process*, 2008.
- [2] Shabolovskaya S. "On the Nature Of Biocompatibility and Medical Applications Of Shape Memory and Superelastic NiTi-Based Alloys" *Bio-medical Materials and Engineering*, 6, 267 – 289, 2006.
- [3] Kim E. "Shape Memory Alloys for Warming and Cooling in Protective Clothing", *Protective Clothes*, Pages 250 – 280, 2014.
- [4] Antonucci V., Martone A., "Phenomenology of Shape Memory Alloys, *Shape Memory Alloys Engineering*, 2015.
- [5] Bansiddhi A., Dunand D.C., "Shape Memory NiTi Foams Produced by Solid-State Replication of NaF" *Intermetallics*, 15, 1612-1622, 2007.
- [6] Pelton A.R., Stoeckel D., Duerig T.W., "Medical Uses of Nitinol" *Material Science Forum*, 327 – 328 , 2000.
- [7] Otsuka K., Ren X., "Martensitic Transformations in Non-Ferrous Shape Memory Alloys", *Material Science and Engineering: A*, Vol. 273-275 Page. 89 – 105, 1999.
- [8] T. Arda, "NiTi Şekil Hafızalı Alaşımların Toz Metalurjisi Yöntemi ile Üretilebilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ağustos, Ankara, 2015.

# INVESTIGATION OF COATING PERFORMANCE OF POLYMERS CONTAINING MODIFIED GRAPHENE OXIDE MODİFİYE GRAFEN OKSİT İÇEREN POLİMERİK KAPLAMANIN PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Mustafa ÇAKIR, Habibe İrem HELVACIOĞLU

Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Göztepe/ İSTANBUL

mcakir@marmara.edu.tr

## Özet

UV ile kür olabilen reçine sistemi içerisine, sentezlenmiş akrilat fonksiyonel grafen oksit değişik oranlarda ilave edilerek kaplama ve serbest filmler üretilmiştir. Kaplamanın karakterizasyonu için yapılan testler; çapraz kesme testi, sertlik testi, MEK ovma testi, parlaklık testi, taber aşınma testi yapılmıştır. Serbest filmlerin ise shoxlet ekstraksiyonu yapılarak kür oranı belirlenmiştir. Kaplamaya yapılan testler sonucunda sert, yeteri kadar parlak, yapışma mukavemeti iyi, düşük aşınma oranına sahip bir kaplama elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** UV ile kür, Grafen oksit, Organik kaplama, Nano kompozit, PMMA

## Abstract

Coating and free films were produced by adding acrylate functional graphene oxide with different rate of weight into UV curable resin system. Cross-cut test, hardness test, MEK rub test, gloss test and taber abrasion test were performed for characterization of coatings. On the other hand, cure ratios of free films were obtained by applying shoxlet extraction. At the results of these test, it is observed that coating have good hardness, adequately bright, good adhesion strength and low abrasion ratios

**Keywords:** UV Curable, Graphene oxide, Organic coating, Nano composites, PMMA

## 1. Giriş

UV ile kür olabilen polimerler teknolojisi geçen birkaç on yılda, düşük enerji tüketimi, düşük çalışma sıcaklığı, uçucu organik bileşik (VOC) emülsiyonu bulunmadığından dolayı çevre ile dost olması ve yüksek kür hızı gibi termal kür işlemine olan üstünlüklerinden dolayı üzerinde yoğun olarak çalışılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan UV ile sertleşebilen reçineler; poliester akrilat, üretan akrilat, polieter akrilatır. Üstün yapışma ve mekanik özelliklerinden dolayı epoksi akrilatlar diğer reçinelerden ayrılmaktadırlar [1-6].

Son zamanlarda iki boyutlu ve bir atom kalınlığında karbon katman malzemesi olan grafen, üstün özelliklerinden dolayı üzerine kayda değer bir ilgi çekmektedir. Grafen mükemmel elektriksel, mekanik ve ısıl özellikleri nedeniyle polimer kompozitler, enerji ve sensor uygulamaları, kâğıt benzeri malzemelerin yapımında, alan etkili transistörler ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok uygulama alanında üzerinde yoğun çalışma yapılan bir malzemedir. Grafen oksidin (GO) kimyasal dönüşümü ile grafen elde

edilmektedir. GO üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar ile bahsi geçen uygulamalar için iyi bir aday malzeme olması nedeniyle gelecek vadetmektedir [7].

Grafen oksit ilk olarak 1840 da Schafhaeuti ve 1859 da Brodie tarafından rapor edilmiştir. Grafen oksit halen Hummers ve Offeman tarafından 1958 önerilen, grafitin derişik sülfürik asit, sodyum nitrat ve potasyum permanganatın susuz bir karışımı ile muamele edilmesi ile yerine getirilen oksitlenmesi yöntemiyle hazırlanmaktadır. Değişik grafen oksit sentez yöntemleri önerilse de bunların çoğu Hummers yönteminin iyileştirilmesinden öteye gidememektedir. Bu yöntemler genellikle iyileştirilmiş Hummers yöntemleri olarak isimlendirilmiştir [8-13].

Grafen oksit (GO) pulları ile yapılan çalışmalarda en önemli sorunlardan birisi bu pulların topaklanmasıdır. Bunu engellemek için yapılan çalışmalarda [14] izosiyanat türevleriyle reaksiyona sokarak aprotik solventler içerisinde çözülebilir hale getirmişlerdir. Diğer bir çalışmada GO karboksilik asit ile modifiye edilerek THF içerisine disperse edilmiştir [15].

Yapılan bu çalışmada ise sentezlenen izosiyanat fonksiyonel 2-hidroksietil metakrilat ile GO reaksiyona sokularak hem topaklanmanın önüne geçilmiş hem de matris malzemesi konumundaki epoksi akrilat reçinesi ile kimyasal bağ kurması sağlanmıştır. Kaplama malzemesi olarak kullanılan bu polimerin yapılan kaplamanın karakterizasyonu bu çalışmanın içeriğini oluşturmaktadır.

## 2. Deneysel

### 2.1 Malzemeler

UV ile kür olabilen reçine; Bisfenol-A gliserolat (1 gliserol/fenol) diakrilat (Bis-GA). Reaktif çözücü; 1,6 heksandiol diakrilat (HDDA), UV başlatıcı; (1-hidroksi-sikloheksil-fenil-keton), sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), fosforik asit ( $H_3PO_4$ ), potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), hidrojen klorür % 30 (HCl), etil alkol ( $C_2H_6O$ ), tetrahidrofuran (THF), toluen diisosiyanat (TDI), 2-Hidroksietil metakrilat (HEMA) ve katalizör; dibutiltin dilaurate Sigma-Aldrich'den alınmıştır. Grafit, Morgan Türkiye'den sağlanmıştır. 2mm kalınlığındaki PMMA levha ışık plastikten satın alınmıştır.

### 2.2 Grafen Oksidin Sentezi

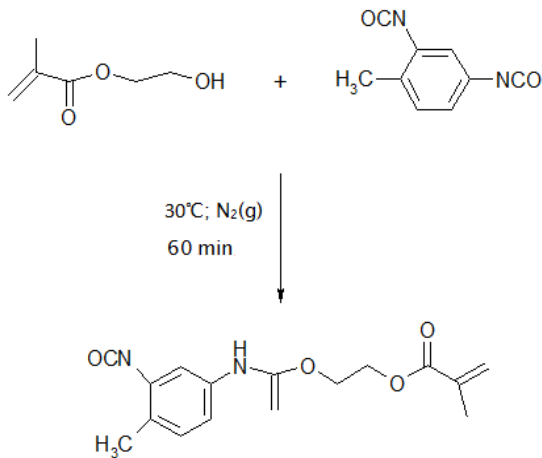
Grafen oksit (GO), geliştirilmiş bir Hummers metodu olan Tour metoduna göre sentezlenmiştir. Bu amaçla; iki litre büyüklüğünde üç boyutlu balon içerisine 360 ml  $H_2SO_4$  ve



40 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ilave edilip karıştırılmış homojen bir karışım sağlandıktan sonra 3 gr grafit pulu ve 18 gr KMnO<sub>4</sub> karışımına ilave edilmiştir. Reaksiyon ekzotermik olduğu için reaksiyon sıcaklığı 35-40 °C sıcaklığa çıkmıştır. Bir saat sonra reaksiyon sıcaklığı 50 °C çıkarılmış ve 12 saat bu sıcaklıkta 200 rpm dönüş hızında mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak reaksiyon tamamlanmıştır. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra destile sudan yapılmış buz üzerine dökülmüştür. Çözelti içerisine buzlu ortamda 3ml %30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilmiştir. Karışım polyester filtre ile süzölmüş ve 8000 rpm de 30 dakika santrifüj edilerek çökeltme sağlanmış, üzerinde kalan çözelti boşaltılarak ayrıştirildi. Geriye kalan katı 200 ml etanol, 200 ml % 30 HCl ile yıkandıktan sonra 3 defa da 200 ml etanol ile arka arkaya yıkanmıştır. Tekrar etanol ilave edilen karışım polyester filtre ile tekrar süzölmüştür. Karışım 8000 rpm de 30 dakika santrifüj edilmiştir. Son olarak THF ile üç defa yıkanarak ve santrifüj edilerek çözöcü değiştirilmiştir [16].

### 2.3 HEMA -TDI Ürününün Sentezi

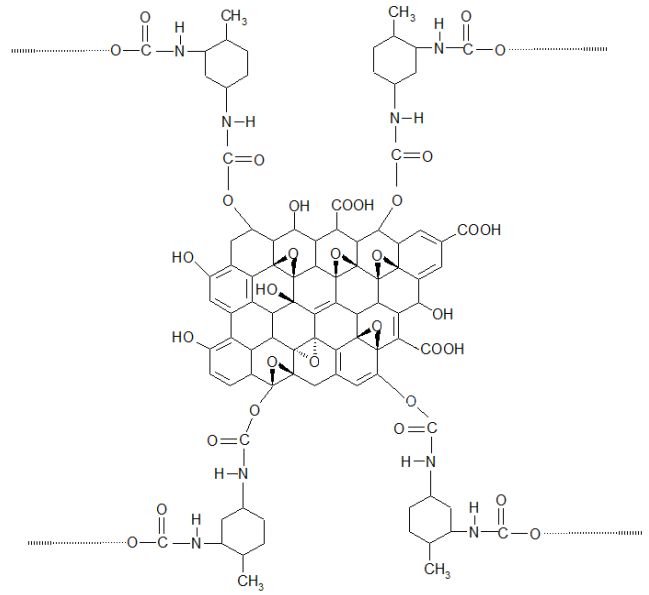
Bu ürünün sentezi için 20 ml THF, 5.22 gr TDI ve bir damla katalizör dibutiltin dilaurate, 100 ml lik üç boyunlu balon içerisine konuldu. Manyetik karıştırıcı, damlatma hunisi, yoğunlaştırıcı ve azot gazı girişi bulunan bir sistem içinde reaksiyon gerçekleştirildi. Damlatma hunisine konulan HEMA (3,9 gr) 30 dakika süre ile reaksiyon ortamına ilave edildi. FT-IR ile takip edilen reaksiyon -OH pikini kaybolup -NH- pikinin oluşumu sağlanana kadar takip edildi. Oluşan reaksiyonun şeması şekil 1. de verilmiştir [17].



Şekil 1. HEMA-TDI ürününün reaksiyon şeması

### 2.4 Grafen Oksidin Yüzey Modifikasyonu

Bu işlem için 1 gr GO ile 5 gr HEMA-TDI ürünü ve reaksiyon ortamına iki damla dibutiltin dilaurate katalizör olarak ilave edildi. Azot gazı, manyetik karıştırıcılı ve geri dönüşüm sistemi olan reaksiyon ortamında, 3 saat reaksiyon sonrasında reaksiyon sonlandırıldı. Grafen oksidin hidroksil grupları ile akrilat fonksiyonel izosiyanat reaksiyona girmiş ve grafen oksit UV ışınları ile sertleşebilir hale getirilmiş oldu. Şekil 2. de şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2. Reaksiyona girmiş akrilat fonksiyonel grafen oksidin şematik gösterimi

### 2.5 Kaplama Formülasyonunun Hazırlanması

Kaplamaların içeriği çizelge 1. de verilmiştir. Reçine olarak Bisfenol-A gliserolat (1 gliserol/fenol) diakrilat (Bis-GA), Reaktif çözöcü olarak 1.6 heksandiol diakrilat (HDDA) ve UV başlatıcı olarak 1-hidroksi-sikloheksil-fenil-keton (Irgacure 184) ün kullanıldığı reçine sistemi içerisine belirli oranlarda (% 0,25, % 0,5, % 0,75, % 1, % 1,25, %1,5, % 1,75, % 2 ) modifiye grafen oksit (MGO) ilave edilerek ultrasonik banyo içerisinde 30 dakika karıştırılmıştır. Karışım ıslak film kalınlığı 10 µm olan wire wound aplikatör ile PMMA levha üzerine kaplanmıştır. Kaplama düşük basınçlı cıva lamba ve 3mm / dakika konveyör hızında UV kurutucu ile kurularak kaplamalar hazırlanmıştır. Shoxlet ve sertlik testi için elde edilecek serbest filmler, teflon kalıp içerisine dökülen reçinenin, kaplamaya uygulanan şartlarda UV kurutucudan geçirilerek serbest filmler elde edilmiştir.

Çizelge 1 MGO İçeren Kaplamaların Formülasyonu

MGO İçeriği Ağırlıkça %	UV kür Reçine (Bis-GA) Ağırlıkça %	Reaktif Çözöcü (HDDA) Ağırlıkça %	Fotobaşlatıcı (Irgacure 184) Ağırlıkça %
0	77.6	19.40	3
0.25	77.4	19.35	3
0.50	77.2	19.30	3
0.75	77	19.25	3
1	76.8	19.20	3
1.25	76.6	19.15	3
1.50	76.4	19.10	3
1.75	76.2	19.05	3
2	76	19	3

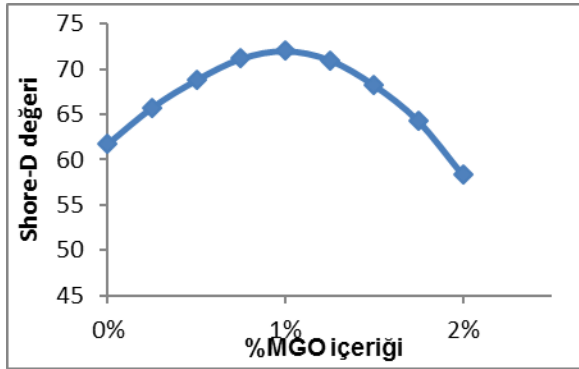
## 2.6. Karakterizasyonlar

Kaplamanın, yapışma özellikleri; çapraz kesme testi (ASTM D-3002), MEK ovma testi (ASTM D-5402), parlaklık testi (ASTM D-523), shore-D sertlik testi, Taber aşınma testi (aşındırıcı CS-10) yapılmıştır.

## 3. Sonuçlar

Bis-GA, HDDA ve Irgacure 184 kullanıldığı reçine sistemi içerisine belirli oranlarda ilave edilen MGO homojen karışımı sağlandıktan sonra kaplama ve serbest film olarak eldesin de kullanılmıştır. Elde edilen film ve kaplamalara yapılan testler sonucun tablo 1. de verilmiştir. MGO üzerinde bulunan akrilat gruplar, UV reçine sisteminin sertleşmesi esnasında tıpkı UV reçine gibi açılarak kür olmaktadır. Dolayısıyla grafen oksit pulları yapıya kimyasal olarak bağlanarak yapının bir parçası olmaktadır. Polimer reçinesi içerisine ilave edilen nano yapılar eğer polimer yapı ile kimyasal olarak bağ kurmamışlarsa belli koşullarda yapıdan dışarı çıktığı bilinen bir gerçektir. Bu olumsuzluğa gidermek için grafen oksit nano pulları polimer zincirleri ile kimyasal bağ oluşturarak yapıdan uzaklaşmadan uzun süre istenilen performansı sergilemesi bu çalışmanın amaçlarındandır.

Kaplamaların sertliğini shore-D sertlik ölçme yöntemi ile karakterize edilmiştir. Buna göre; shore-D ile ölçülen sertlik değeri MGO oranındaki artma %1.25 MGO oranında 69 değerine kadar artmakta, sonra %2 de 58 değerine kadar düşmektedir. Şekil 3 e bakıldığında bu değişimi açıkça görmek mümkündür.



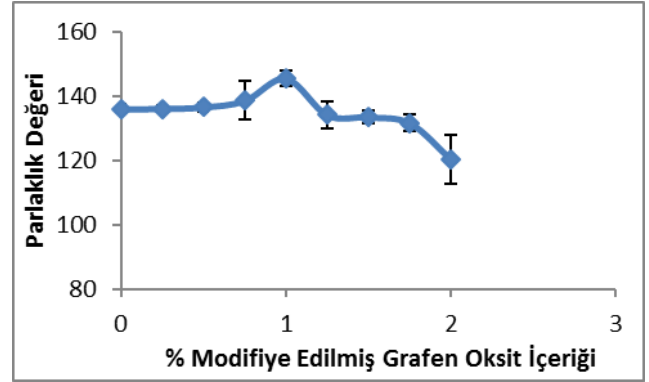
Şekil 3. MGO içeriği ile shore-D sertlik değerindeki değişim

Kaplamanın, korona işlemi yapılmış PMMA yüzeyine yapışma durumunu karakterize etmede kullanılan çapraz kesme (Cross-cut) testi sonuçlarına göre ASTM D-3002 standardına göre yapışmanın 5B değerinde olduğu görülmüştür. Bu değer kaplamanın yüzeye çok iyi yapıştığını belirtmektedir. PMMA yüzeyinin korona ile yüzey işlemi yapılması yüzeyde hidroksil ve karboksil gruplarının oluşturduğu daha önce yapılan birçok

çalışmada belirtilmiştir [18,19]. bu fonksiyonel gruplar reçinenin kaplanacak levhayı iyi ıslatmasını sağlamaktadır.

Kaplamaların solvent direnci ASTM D-5402 standardına göre değerlendirilmiştir. Bu test metodu küre olmuş polimer kaplamaların belli solvente karşı direncini tanımlamada kullanılmaktadır. Solvent ovma testinde genellikle metil etil keton (MEK) gibi çözücüler kullanılır. Gidiş gelişin bir tur olarak sayıldığı testte tüm numuneler 100 turun üzerine çıkmayı başararak keton esaslı solventlere karşı iyi çözümlene direncine sahip olduklarını kanıtlamışlardır.

Şekil 4. de verilen MGO içeriği ile parlaklık değerindeki değişim gösteren grafik incelendiğinde; MGO oranındaki artma ile % 1 oranına kadar parlaklık değerinde bir artma gözlemlenmiştir. %1 oranından sonra ise azda olsa bir azalma gözlemlenmekte eğrinin eğimi aşağıya doğru hareket etmektedir.



Şekil 4. MGO içeriği ile parlaklık değerindeki değişim

Taber aşınma deneyinde CS-10 aşındırıcı disk kullanılmıştır. Deney ağırlığı 250 gr olarak belirlenmiş ve 60rpm de 100 devir ve 200 devir test edilmiştir. Bu şartlarda kaplamada meydana gelen ağırlık kayıpları Çizelge 2. de verilmiştir. Buna göre grafen oksit oranı ile aşınmada artma yada azalma var diyeceğimiz bir değer ayrımı ortaya konulamamıştır. Belki daha fazla yük veya daha sert aşındırıcı kullanmak suretiyle bu aşınma oranları artırılır ve buna göre bir yorum yapılabilir.

Verilen sonuçlarda anlaşılacağı kadarıyla CS-10 aşındırıcı le bu kaplamaların binde mertebelerinde aşındığı diğer bir ifade ile çok düşük oranda aşınma meydana geldiği belirtilebilir.

Elde edilen serbest filmler 8 saat aseton çözücüsüyle shoxlet ekstraksiyonu yapılmış ve sistemden çıkarılan filmler 36 saat 110 °C de vakum etüvünde kurutulmuştur. Kurutulma sonucu ağırlık oranları çizelge 2. de yüzde olarak verilmiştir. Bu sonuçlara göre serbest filmi oluşturan polimer çok iyi reaksiyon girdiğinden dolayı çözülmemiş ve düşük moleküler ağırlıklı çözücüye geçecek polimer miktarı binde 4 ü geçmemiştir.

Çizelge 2. Grafen oksit içeren kaplamanın fiziksel özellikleri

% MGO İçeriği	Sertlik (Shore-D)	Çapraz Kesme (ASTM)	MEK-Rub Testi	Parlaklık 60°	Taber Aşınma Ağırlık Kaybı gr (10 <sup>-3</sup> )		Shoxlet Testi (% katı)
					100 devir	200 devir	
% 0	62	5B	>100	136.12	0.9	0.33	99.8
% 0,25	65	5B	>100	136.24	0,2	0.34	99.9
% 0,50	65	5B	>100	136.71	0.21	0.4	99.7
% 0,75	67	5B	>100	138.84	0.3	0.17	99.8
% 1	68	5B	>100	145.63	0.4	0.10	99.9
% 1,25	69	5B	>100	134.28	0.28	0.46	99.8
% 1,50	64	5B	>100	133.67	0.36	0.47	99.6
% 1,75	64	4B	>100	131.73	0.8	1.5	99.8
% 2	58	5B	>100	120.49	0.15	0.24	99.8

#### 4. Değerlendirme

UV ile kür olabilen reçine sistemi içerisine, sentezlenmiş akrilat fonksiyonel grafen oksit değişik oranlarda ilave edilerek kaplama ve serbest filmler üretilmiştir. Kaplamanın karakterizasyonu için yapılan testler sonucunda sert, yeteri kadar parlak, yapışma mukavemeti iyi, düşük aşınma oranına sahip bir kaplama elde edilmiştir.

#### 5. Kaynaklar

- [1] Mi Na Park, Sun Wha Oh, Hyo Sim Kang, Byung Hyun Ahn, Yong Cheol Kang, Young Hwan Kim, Young Soo Kang, Characterization And Fabrication Of Alkyl Urethane Acrylate Oligomers For Uv Curable Coating Agents, NMP61
- [2] Hyeon-Deuk Hwang, Hyun-Joong Kim, UV-curable low surface energy fluorinated polycarbonate-based polyurethane dispersion, Journal of Colloid and Interface Science 362 (2011) 274-284
- [3] R. Bongiovanni, G. Malucelli, M. Sangermano, A. Priola, Properties of UV-curable coatings containing fluorinated acrylic structures, Progress in Organic Coatings 36 (1999) 70-78
- [4] S.P. Pappas (Ed.), Radiation Curing, Science and Technology, Plenum Press, New York, 1992.
- [5] J.P. Fouassier, J.C. Rabek (Eds.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, vol. 1-4, Elsevier, London, 1993.
- [6] Ganghui Li, Yiding Shen, Qinghai Ren, Effect of Fluorinated Acrylate on the Surface Properties of Cationic Fluorinated Polyurethane-Acrylate Hybrid Dispersions, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 97, 2192-2196 (2005)
- [7] Erdal Topaç, Ali Ata, Synthesis Of Reduced Graphene Oxide Via An Improved Hummers' Method, Master Science Thesis, Department Of Materials Science And Engineering, 2014
- [8] Brodie B. C., "On the Atomic Weight of Graphite," Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 149, 249-259. (1859)
- [9] Compton O. C., Nguyen S. T., "Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials," Small, 6 (6), 711-723. (2010)
- [10] Katsnelson M. I., Novoselov K. S., "Graphene: New bridge between condensed matter physics and

- quantum electrodynamics," Solid State Communications, 143 (1-2), 3-13. (2007),
- [11] Hummers W. S., Offeman R. E., "Preparation of graphite oxide," Journal of The American Chemical Society, 80, 1339-1339. (1958)
  - [12] Zhao J., Pei S., Ren W., Gao L., Cheng H. M., "Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films," ACS Nano, 4 (9), 5245-5252. (2010)
  - [13] Kovtyukhova N. I., "Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations," Chemistry of Materials, 11, 771-778. (1999)
  - [14] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martı́nez-Alonso, and J. M. D. Tasco'n, Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents, Langmuir, 24, 10560-10564, 2008
  - [15] Sergey Dubin, Scott Gilje, Kan Wang, Vincent C. Tung, Kitty Cha, Anthony S. Hall, Jabari Farrar, Rupal Varshneya, Yang Yang, Richard B. Kaner, A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents, ACS nano, V 4, NO 7, 3845-3852, 2010
  - [16] Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, ACS nano V. 4 No. 8 4806-4814 (2010)
  - [17] Mustafa Ugur, Hasan Kılıç, Mustafa Berkem, Atila Güngör, Synthesis by UV-curing and characterization of polyurethane acrylate-lithium salts-based polymer electrolytes in lithium batteries, Chemical Papers. Volume 68, Issue 11, Pages 1561-1572, 2014
  - [18] Tomoko Ueda-Yukoshi, Takehisa Matsuda, Cellular Responses on a Wettability Gradient Surface with Continuous Variations in Surface Compositions of Carbonate and Hydroxyl Groups, Langmuir, 11, 4135-4140, (1995)
  - [19] Kangil Kim, Sin Wook Park, Sang Sik Yang, The optimization of PDMS-PMMA bonding process using silane primer, BioChip J. 4(2): 148-154, (2010)

# POST-WELD HEAT TREATMENT APPLIED IN EXAMINING THE MECHANICAL PROPERTIES OF 13CrMo4-5 AND X10CrMoVNb9-1 GRADE STEEL

Caner KIRBAS<sup>a</sup>, Bunyamin CICEK<sup>b</sup>, Murat BAYDOGAN<sup>c</sup> and Huseyin CIMENOGLU<sup>c</sup>

<sup>a</sup> CEFIP – Machine Industry, Istanbul, Turkey, canerkirbas@gmail.com

<sup>b</sup> Alapala Machine and Food Technologies, Corum, Turkey, bcicek@alapala.com

<sup>c</sup> Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey.

## Abstract

This study, the application of a thermal power plant using 13CrMo4-5 and X10CrMoVNb9-1 series steel quality in the stress relieving heat treatment or known as Post-Weld Heat Treatment (PWHT), is examined related to mechanical properties of the temperature range. Working in Thermal Power Plant environment certified by sampling of the steel used in the project directly welded by welders. Welding process used in the industry which are TIG + electric arc welding and current certified in filler material added to catalog materials are used. Materials associated with stress relieving heat-treated and standard (EN 12952-5) min. , mid. and max. to be used as the value 4 are welded. Under standard conditions according to the welded material thickness (temperature level ranges provided) are subjected to stress relieving heat treatment for 1 hour. Welded materials needed both before and after heat treatment Non-Destructive Testing (NDT) (such as Radiographic Testing and Magnetic Particle Testing) controlled by the process. Welded material weld detected excluded from the application. Then pull welded materials, made of tensile, micro-hardness and charpy tests. All testing standards taking into account standards for testing made at pieces it sees fit. The tests are compared with respect to temperature. Tensile and impact tests result in rupture or breakage occurred on the surface of the resulting macrostructure examination performed. As a result, the temperature level of the PWHT process is not important for the 13CrMo4-5 material, on the other hand PWHT temperature heat treatment is significant for the X10CrMoVNb9-1 material. Using the highest level of PWHT process temperature level is required for X10CrMoVNb9-1 material concluded.

**Keywords:** Mechanical Test, NDT, PWHT, Welding, Power Plant.

## 1.Introduction

Used of 13CrMo4-5 grade steel started before 60's and still continues. To increase the energy efficiency of molybdenum, vanadium and niobium alloying elements, also known as 2 nd generation by addition steel X10CrMoVNb9-1 grade steel has been developed. Thus, the maximum operating temperature reached 593°C. [1]

Produced as a seamless working environment of high temperature and pressure pipes, during assembly TIG welding, electric arc welding and sub-merged arc welding can be combined using the welding method. Cr-Mo steels are ferritic micro structure and including molybdenum, chromium and vanadium. Due to several type of alloying element, the amount of carbon equivalent is higher. Thus,

the low weldability of the welding is mandatory to make for pre-weld preheating and PWHT. [2]

Iron and non-ferrous metals applied to such as machining processing, cold forming and welding formed by prior manufacturing processes, the annealing process is performed order to dismiss lasting stresses. [3]

Before welding the weld seam is important to ensure uniform heat distribution in the region. This region of the hardening by rapid cooling and preheating is done so in order to not occur the formation of brittle structures. After welding is completed, cooling process keep on until room temperature under control. Condition to wait a long time; PWHT is done so as to eliminate lasting internal stresses occurring in the weld. In this process, the annealing temperature, heating rate and cooling rate are important parameters. Heating and cooling rate were determined considering alloy materials thickness and outer diameter. (acc. to EN 12952-5). In this way not permitted structure after the formation of unwanted stress relieving, so improving toughness is reduced a little hardness. Therefore, in this study in recent years and the importance of post-weld heat treatment of steel as it is increasing. [4]

After welding the remaining materials exposed to cool air is forced to be subject to removal stress annealing winning hardness. Hardening tendency is due to two main factors:

- 1-Material type and Composition
- 2-Thickness

Under field assembly to determine whether or stress relieving right are two standard methods:

- 1-PWHT graph's controlled
- 2-Hardness level

PWHT on graph is be noted to the following points:

- Heating rate and cooling rate
- Annealing temperature and holding time
- The presence of impermanence showing abrupt temperature change [5]

Material A1 lower critical temperature to heat up to the recommended temperature range than standard below, after he waited for a certain period of time depending on the thickness of the material temperature stress relieving is done by cooling slowly. [6]

Another important factor is the material thickness for heat treatment and this value is effective on PWHT. Annealing to 13CrMo4-5 and X10CrMoVNb9-1, is applied to 13 mm and a thickness on the steel. [7]

This study utilized induction heating heat treatment methods. In this process, the desired material to be heated is introduced into the oscillating magnetic field. Generates heat hysteresis and eddy currents induced in part. Ferritic steel, both of which only the latter is induced in austenitic steels and thereby reach up to high temperatures. In this method, the heating is done by keeping the coil around an artificial welding. Here it is possible to minimize heat loss by providing in part contains heat. Thus, the inner and outer surface of the pipe wall temperature difference will be minimal as possible as it is. [8,9].

In this study, 13CrMo4-5 and X10CrMoVNb9-1 quality to 16 mm steel in the thickness of the pipe, TIG and arc welding are performed, the different stress relieving temperature (13CrMo4-5 quality; 620°C, 650°C, 680°C), (X10CrMoVNb9-1 quality; 750°C, 760°C, 780°C) annealed for 1 hour (acc. to EN 12952-5 standard). Made of heat treatment effects on mechanical properties of materials and the changes that occurred after PWHT examined.

**2. Materials, TIG Welding and Experimental Procedures**

In this examination, quality 13CrMo4-5 and X10CrMoVNb9-1 quality Cr-Mo alloy applied to welding of the PWHT temperature of the steel; such as hardness, yield and tensile strength, % elongation and impact resistance mechanical properties effect examined.

The PWHT process; heating and cooling rate of annealing time, preheat temperature, and electrode type welding process is maintained constant. Selected annealing temperature as the variable parameters and microstructure and mechanical properties occurring investigated after PWHT. Thus, we aimed to determine the optimal annealing temperature.

**2.1.Preparing Experimental Specimens**

Manufactured according to EN 10216-2+A2 standard 16 mm thick 13CrMo4-5 quality (diameter 108 mm) and X10CrMoVNb9-1 quality (diameter 139.7mm) pipes suitable welding groove opening (75° weld angle and 2 mm root penetration gap) a total of 10 passes welding combined. Root pass (first pass) welded with TIG welding method and the other passes are welded by the arc welding method. Variables such as Filler metal and shielding gas are checked during welding. Filler metals are used in TIG welding preserved at room temperature. The root pass welding process as much as possible from not exposure to the atmosphere during welding is performed. Based on the basic welding of the fill and cap pass are used as covered electrode. After the humidity and temperature values from the store followed in oven at 400°C for 2 hours shocked.

Table 1 : Chemical Analyses

Element (%)	Quality Grade	
	X10CrMoVNb9-1	13CrMo4-5
C	0,08-0,12	0,05-0,15
Mn	0,30-0,60	0,30-0,60
Si	0,2-0,5	0,5-1,0
P	0-0,020	0-0,025
S	0-0,01	0-0,025
Cr	8,00-9,50	1,00-1,50
Ni	0-0,40	-
Mo	0,85-1,05	0,44-0,65
V	0,18-0,25	-
Cu	0,3	0,3
Nb	0,06-0,10	-
Al	0-0,04	0-0,04
N	0,030-0,070	0,030-0,070

Then, the electrode used where transport thermos with enough insulation. During the outer surface of the root pass welding, argon as a shielding gas protect to atmospherical effects. Both ends of the tube during this process have been isolated to be airtight. Welded materials were tested with two different non-destructive testing process before and after PWHT.

Before and after PWHT magnetic field experiments was observed acc. to EN 5817-B standard to any surface cracks and other similar surface defects. Welding cap height, angle limit, beam width such as all parameters and width of HAZ are not identified any non-compliances out of bounds when examined acc. to EN 5817:2014-B class.

In the radiographic examination is not found in any other process related films to any internal structure fault. Misalignment, gas cavity, slag, porosity, root penetration, such as burning groove and HAZ cracks in excess of the limits set forth in EN 5817:2014-B class not made any mistakes.

Both all samples according to the results of non-destructive testing NDT Level 2 level has been approved by experts. Pass from transition temperature is between less than 250°C and 400°C. Mentioned mechanism also certified according to both welding and experts in the standard EN 9606-1 by welders. All specimens wrapped in with ceramic heater before welding resistance welded prepared to 100°C/hour to a maximum of 200°C is subjected to preheating. Weld temperature measurements made with chalk heat reaches the expected temperature and welded in one direction. During the welding operation, temperature the program tried to be kept constant by means of the control unit runs fully automatically pre-heating process with the mobile smart device heat treatment carried out.

In PWHT main parameters of this operation process is applied and similarly mobile devices such as heat treatment in the preheating process is used. Specimen-based stress relieving temperature of Table 2 are shown.



Table 2 : Terms and conditions of PWHT Process

Specimen Code	X10CrMoVNb9-1 (6 Group*)	13CrMo4-5 (5.1 Group*)
A	750° C (1 hour)	620° C (1 hour)
B	760° C (1 hour)	650° C (1 hour)
C	780° C (1 hour)	680° C (1 hour)
D	No PWHT	No PWHT

\* Acc. to EN 15608

Note 1 : All of the specimens made up Magnetic Test before and after of PWHT, and additionally, Radiographic Test after of PWHT.

## 2.2. Experimentals

Welding, heat treatment and non-destructive test made of specimens then made of the examination such as tensile test, impact test and micro-hardness test carried out.

### 2.2.1. Micro Hardness Testing

Metallographic specimens prepared in the weld metal, HAZ and base metal to be made on a total of 15 successful measurements (for every area 3 point). These measurements are taken at 1 kg load microhardness (HV=Vickers) device. This test make up acc. to EN 9015-1:2011 standard.

### 2.2.2. Tensile Testing

The tensile test according to EN 4136:2012 standard for welded materials; is test length of 90 mm and a total length of tensile machine according to the cavity between 180-200 mm prepared 2 specimen of each welding. Thickness 16 mm tubes are prepared from this specimen are given for machine a minimum width of 24 mm and for test special mesure 12 mm in width. Welding are focused on the total size of the center and on behalf of the generating welding is machining to the root surface of the notch material thickness. Asking all these measurements are processed in automatic CNC milling machine. Tensile specimens tensile device 1000 kN capacity of and tensile speed 10 mm/min tensile test are conducted.

### 2.2.3. Impact Testing (Charpy V Type)

Impact test specimens according to EN 9016:2012 standard; 10mm x 10mm x 55mm extent 3 each are prepared. The surface of specimen are prepared using boron oil in automatic CNC milling machine become smooth with 1000 mesh sandpaper. Then, for Cr-Mo steels of the reactive etchant using VILELLA weld metal, HAZ and base metal regions are identified. In the 2 mm depth needed to be made of the impact test and 45° angle with the notch V-notch is opened in manual vertical hobbing machine tools in appropriate conditions. V-notched Charpy impact test of the samples are carried out at room temperature Charpy impact test equipment.

## 3. Conclusions and Discussion

### 3.1. Micro Hardness Examination

Quality 13CrMo4-5 and quality X10CrMoVNb9-1 Cr-Mo alloy micro-hardness experiments to investigate of the steel is discussed separately below.

In the welded material, the base metal is harder than the weld area. The purpose of PWHT, eliminating the regional stresses occur in the structure of the base metal hardness distribution the welding of the right is to be more uniform. Unwanted ductile and brittle structures of the material terms of service disproportionate difference in hardness between the metal and the weld metal will cause hold.

#### 3.1.1. 13CrMo4-5 Quality Steels

The welding materials prepare specimen make up hardness test 1000 g under load. As expected, the highest hardness distribution obtained after welding. The hardness of the welding of this material is higher than the base metal by approx. 20%. PWHT is applied after welding leads to a decrease in the hardness values obtained during welding. Maximum hardness decrease was obtained at the highest 680°C PWHT temperature. From this specimen after reduction according to the hardness is approx. 70%. A significant difference in hardness between the welding region and the base metal are also not available (Figure 1). On the other hand, 620°C and 650°C temperature in stress relief annealing is also applied to the hardness of specimens showed a slight decline according to after welding. However, after PWHT the hardness difference between the specimen in the weld area and the base metal even if found to there.

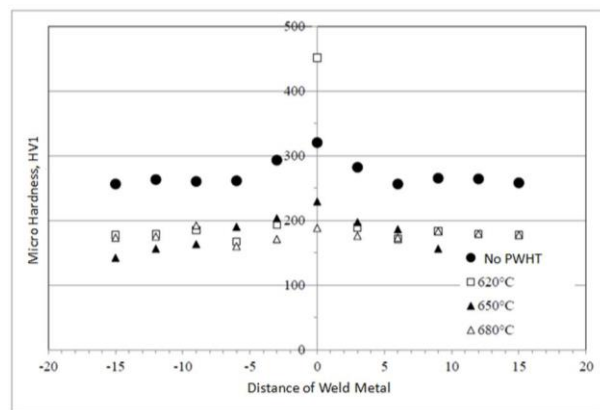


Figure 1. Distribution Micro Hardness of 13CrMo4-5

#### 3.1.2. X10CrMoVNb9-1 Quality Steels

The welding materials prepare specimen make up hardness test 1000 g under load. The results of this experiment are shown in Figure 3. As expected, the highest hardness distribution obtained after welding. The hardness of the welding of this material is greater than about 40% of the base metal. PWHT applied after the welding process causes a decrease in the hardness values obtained during the welding. The lowest hardness values achieved in the sample applied PWHT 750°C varies by 15% maximum hardness distribution. On the other hand; 760°C and 780°C is made not available significant difference in hardness between the metal and the main

welding of the specimens in the PWHT. With these results, X10CrMoVNb9-1 quality PWHT weld annealing is applied to the steel has lower hardness values, as well as, between the welding region and the base metal the hardness variations is understood to make it homogeneous.

Figure 2 also from the hardness change, post-weld is set to be higher than of the welding of the hardness. A microstructure with a thinner base metal having a lower hardness, probably the result of internal stresses are high melting and solidification of the welding process is due to higher hardness.

After PWHT not constitute a significant difference in the microstructure of HAZ region. This situation does not seem to be compatible with the hardness change is a very important change, depending on the PWHT temperature observed.

### 3.2. Tensile Testing and Impact Testing

#### 3.2.1. 13CrMo4-5 Quality Steels

Prepared according to standard EN 9016:2012, PWHT unimplemented and applied to samples of 13CrMo4-5 grade steel yield strength, tensile strength and elongation values are shown in Table 3.

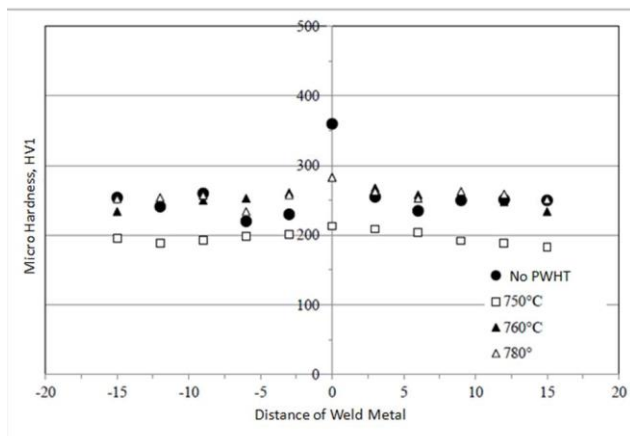


Figure 2. Distribution Micro Hardness of X10CrMoVNb9-1

13CrMo4-5 quality steels, with the data in Table 3, the variation of the yield strength of the PWHT temperature is given in Figure 3. As seen in Figure 3, the yield strength levels of 339 MPa specimen PWHT not applied. PWHT observed a decrease in the yield strength with nearly 15%, but a significant relationship between changes in yield strength with PWHT temperature not observed.

13CrMo4-5 quality steel prepared in accordance with EN 9016:2012 standards, unimplemented PWHT and different temperatures PWHT applied to the test specimens V-notched Charpy impact resistance values are shown in Table 3.

The average impact energy values of the quality 13CrMo4-5 specimens is shown in Figure 4. PWHT is not implemented quality steel 13CrMo4-5 is 96 J impact resistance level. The impact resistance values by applying PWHT is increasing. The highest increase obtained at 620°C temperature PWHT of specimen. The stress relief

annealing conducted at this temperature, impact resistance gained increased, non PWHT is done by more than 2-fold state.

Table 3. Tensile and impact test results for 13CrMo4-5

Specimen Code	Yield Stress (MPa)	Tension Stress (MPa)	Elong. (%)	Impact Energy (J)	Ave. Impact Energy (J)
A	277	395	41	171,62	207,58
	280	393	31	243,2	
				207,91	
B	298	416	51	137,29	170,31
	271	396	50	214,77	
				158,87	
C	280	378	37,5	209,86	181,75
	295	399	43,75	186,32	
				149,06	
D	343	416	43,75	84,34	95,78
	335	406	35	89,24	
				113,76	

13CrMo4-5 quality steel prepared in accordance with EN 9016:2012 standards, unimplemented PWHT and different temperatures PWHT applied to the test specimens V-notched Charpy impact resistance values are shown in Table 3.

The average impact energy values of the quality 13CrMo4-5 specimens is shown in Figure 4. PWHT is not implemented quality steel 13CrMo4-5 is 96 J impact resistance level. The impact resistance values by applying PWHT is increasing. The highest increase obtained at 620°C temperature PWHT of specimen. The stress relief annealing conducted at this temperature, impact resistance gained increased, non PWHT is done by more than 2-fold state.

#### 3.2.2. X10CrMoVNb9-1 Quality Steels

Prepared according to standard EN 4136:2012, PWHT unimplemented and applied to samples of X10CrMoVNb9-1 grade steel yield strength, tensile strength and elongation values are shown in Table 4.

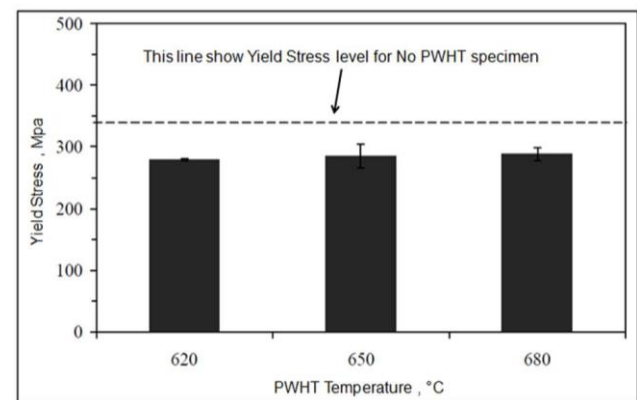


Figure 3. Yield Stress levels for 13CrMo4-5

X10CrMoVNb9-1 steel of quality, made with the data of Table 4, showing the variation of yield strength with stress relieving temperature chart is shown in Figure 5. Yield strength of 520 MPa level PWHT not implemented

specimens. A significant change not observed in yield strength with PWHT.

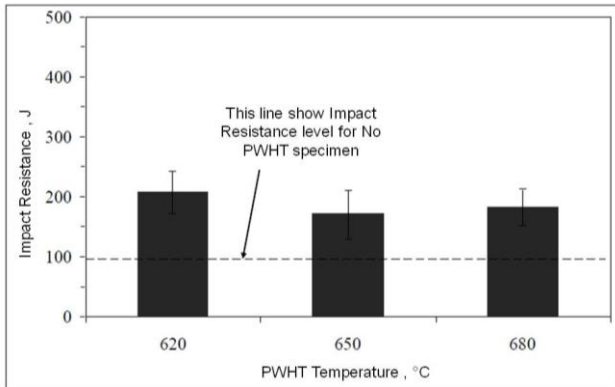


Figure 4. Impact Resistance levels for 13CrMo4-5

X10CrMoVNB9-1 steel of quality, made with the data of Table 4, showing the variation of yield strength with stress relieving temperature chart is shown in Figure 5. Yield strength of 520 MPa level PWHT not implemented specimens. A significant change not observed in yield strength with PWHT.

X10CrMoVNB9-1 quality steel prepared in accordance with EN 9016:2012 standards, unimplemented PWHT and different temperatures PWHT applied to the test specimens V-notched Charpy impact resistance values are shown in Table 4.

Table 4. Tensile and impact test results for X10CrMoVNB9-1

Specimen Code	Yield Stress (MPa)	Tension Stress (MPa)	Elang. (%)	Impact Energy (J)	Ave. Impact Energy (J)
A	509	643	31	19,61	26,86
	523	667	37,5	26,48	
				25,5	
B	510	645	37,5	62,76	60,8
	521	658	38	54,92	
				64,72	
C	523	670	37,5	78,45	83,03
	517	661	37,5	80,41	
				90,22	
D	522	666	34	18,63	17,32
				14,71	
	518	649	34	18,63	

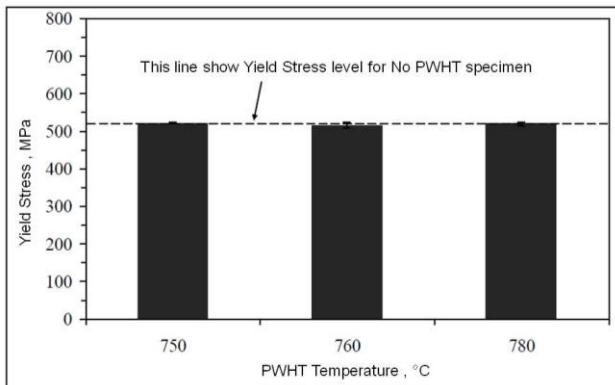


Figure 5. Yield Stress levels for X10CrMoVNB9-1

The average impact energy values of the quality X10CrMoVNB9-1 specimens is shown in Figure 6. PWHT is not implemented to impact resistance X10CrMoVNB9-1 quality steel is 17 J level. Stress relief annealing is applied with impact resistance values increasing. The highest increase found in the PWHT materials applied of the highest value 780°C temperature. And held at this temperature PWHT, gained increased impact resistance, PWHT is approx. 4 fold over specimens that are not.

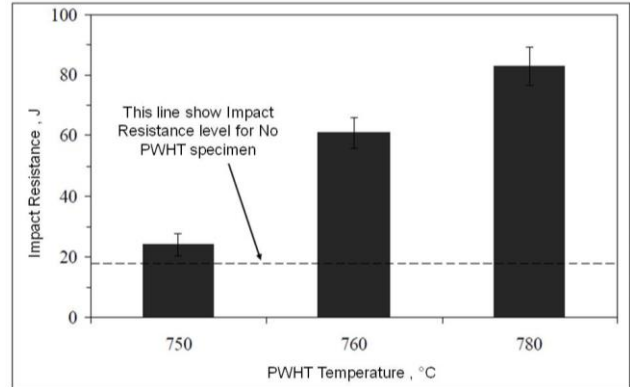


Figure 6. Impact Resistance levels for X10CrMoVNB9-1

#### 4. General Conclusions

13CrMo4-5 quality and X10CrMoVNB9-1 quality pipes are welded on site. Then the temperature range of the EN 12952-5 standard, PWHT is made in the lower, middle and upper values. Then the prepared specimens performed tensile, impact and hardness tests. These experiments and analyzes carried to determine the optimal PWHT temperature.

The main results obtained are summarized below;

- 1- PWHT process for steel 13CrMo4-5 quality, yield and tensile strength decreased approximately 15% and 5%, respectively. However, a systematic change in resistance values not observed between the PWHT temperature.
- 2- PWHT process for quality X10CrMoVNB9-1 steel, does not cause a significant change in the yield and tensile strength.
- 3- PWHT process increases the impact resistance of 13CrMo4-5 and X10CrMoVNB9-1 quality steel. Impact resistance of 13CrMo4-5 quality steel, depending on the stress relieving temperature, while not show a systematic change, X10CrMoVNB9-1 quality steel in impact resistance, stress relief increases as temperature increases.
- 4- When the TS EN ISO 3580:2012 standard is considered, which is the lowest value of 47 J impact resistance value required for welded structures, in X10CrMoVNB9-1 quality steel could only be obtained by PWHT. This shows that it is essential for the implementation of the PWHT process X10CrMoVNB9-1 quality steels.
- 5- The impact resistance value, this study found that the baseline EN 12952-5 specified in the standard X10CrMoVNB9-1 quality steel for the proposed 740 ° C to 780°C, stress relieving the minimum annealing

temperature unlike the standard of the annealing temperature should be 760°C.

## 5. Use to Standard List and ICS Codes

- a. TS EN 12952-5 – ICS 27.040
- b. TS EN 10216-2 – ICS 23.040.10
- c. TS EN ISO 5817 – ICS 25.160.40
- d. TSE CEN ISO/TR 15608 – ICS 25.160.01
- e. TS EN ISO 4136:2012 – ICS Code 25.160.40
- f. TS EN ISO 9016:2012 – ICS Code 25.160.40
- g. TS EN ISO 3580 – ICS Code 25.160.20
- h. TS EN ISO 9015-1:2011 – ICS 25.160.40

## References

- [1] Munson, R.E., Low, P.E. (2010). X10CrMoVNb9-1 No Good Deed Goes Unpunished, M&M Engineering Associates Inc., Vol. 10, No. 3, 1-5.
- [2] Wildasin, K.,(2014). ESAB Cr-Mo Welding Electrodes for the Power Generating Industry, Pg 1-2.
- [3] Lim, J.K ve Chung S.H. (1990). Stress Effect on Post-Weld Heat Treatment Embrittlement. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Sf 229-255.
- [4] Gourd, L.M. (1999). Essential of Welding Technonology, Birsen Published, ITU Mechanical Faculty, Istanbul, Turkey.
- [5] Özden, N. (1985). Heat Treatment of Welding. Nurettin Uycan Published, Aliaga, Turkey, 86-155.
- [6] Arivazhagan, B., Sundaresan, S., Kamaraj, M. (2009). A Study on Influence of Shielding Gas Composition on Toughness of Flux-cored Arc Weld of Modified 9Cr-Mo(X10CrMoVNb9-1) Steel , Journal of Materials Processing Technology, India, 5245-5253.
- [7] Lim, J.K ve Chung S.H. (1990). Stress Effect on Post-Weld Heat Treatment Embrittlement. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Sf 229-255.
- [8] Joseph, B. (2010). Post Weld Heat Treatment Procedure.
- [9] Olabi, A.G. and Hashmi, M.S.J. (1996). The Microstructure and Mechanical Properties of Low Carbon Steel Welded Components After the Application of PWHTs. Journal of Materials Processing Technology, 56, 88-98.

# EFFECT OF ADDITION OF SiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF COLLAGEN HYDROLYSATE FILMS

Buğra OCAK<sup>a</sup> and Ayşe ERCİYES<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ege University, Faculty of Engineering, Department of Leather Engineering, Izmir, Turkey, E-mail: bugraocak@gmail.com

<sup>b</sup> Ege University, Faculty of Engineering, Department of Leather Engineering, Izmir, Turkey, E-mail: erciyes.ayse@gmail.com

## Abstract

Chromium-tanned leather solid wastes from tanning industry were hydrolyzed with a commercial protease in alkali medium. In this study, casting method was used to prepare collagen hydrolysate based films with nano-SiO<sub>2</sub> as the reinforcing material. Collagen hydrolysate films were prepared from collagen hydrolysate solutions (8% w/v) containing nano-SiO<sub>2</sub> (0, 1, 2, 3 and 4% w/w of collagen hydrolysate). Incorporation of nano-SiO<sub>2</sub> into collagen hydrolysate films caused an increase in tensile strength and decrease in elongation at break values. With the increase of nano-SiO<sub>2</sub> content in the collagen hydrolysate films, the water vapor permeability and water solubility values were decreased while light transmission values were increased. This study showed the film forming ability of collagen hydrolysate extracted from leather solid wastes and the potential to usage of nano-SiO<sub>2</sub> to improve the mechanical properties of collagen hydrolysate films for coating/packaging purposes.

**Keywords:** Collagen hydrolysate, SiO<sub>2</sub>, water vapor permeability, water solubility

## 1. Introduction

Chromium-tanned leather accounts for over 90% of world leather production [1]. Treatment of chromium-tanned leathers by mechanical processes such as shaving, buffing, splitting and trimming results in chromium-tanned leather solid wastes (so-called shavings) [2].

There are many studies concerning modified or alternative leather processing techniques or processes to reduce the solid wastes from the leather industry [3,4]. However, these studies have not provided a viable solution because they are not economical and can't achieve the desired properties for leather in the same way as chromium, and for this reason chromium tanning still keeps its place in the leather industry [5].

Petrochemical-based plastics such as polystyrene, polyamides, polyethylene terephthalate, polyethylene etc., by virtue of its low cost and easy availability, are widely used as coating/packaging material. However, increasing concerns over the non-biodegradable nature complemented by serious waste disposal problems has led to enhanced interests all over the world to use recyclable, compostable or biodegradable alternative to plastics materials [6,7]. Biodegradable coating/packaging materials from renewable sources, such as polysaccharides, proteins and lipids, have attracted considerable interest due to their potential abilities [7].

Biopolymers exhibit high potential to be used as an alternative to plastics or synthetic polymers as they are

more environmentally friendly and are easily biodegradable [8]. However, the hydrophilic nature of biopolymers renders them to be a poor barrier to moisture and exhibit lower mechanical properties. Besides, the film additives in the form of plasticizers used to enhance the flexibility of biopolymer films.

The unique property of proteins to form network and induce plasticity and elasticity are considered beneficial in the preparation of biopolymer-based coating/packaging materials. Collagen hydrolysate is a polypeptide composite derived from controlled hydrolysis of denatured collagen present in the bones and skin and has good biocompatibility and biodegradability [9,10]. Collagen hydrolysate films derived from proteins have certain weaknesses such as highly sensitive to moisture and susceptible to lose their dimensional stability. This may lead to poor mechanical properties, thus limiting their application as a coating/packaging material.

The silica nanoparticles have efficient reinforcement additives with excellent mechanical strength, heat stability, thermal expansion and permanent stress, improved abrasion resistance and enhanced optical properties. Their physico-chemical properties were suitable for catalyst applications because of the high boundary surface created by the silica nanoparticles [11].

To our knowledge there is no report on the mechanical properties of collagen hydrolysate films incorporated with nano-SiO<sub>2</sub>. In view of the above problems, in this work, we tried to investigate the film forming ability of collagen hydrolysate and determine the mechanical properties of collagen hydrolysate films incorporated with nano-SiO<sub>2</sub>.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials

Shavings were obtained from a local tannery in Izmir, Turkey. Magnesium oxide (Merck, Germany), Rodazym ML (Rohm, Darmstadt), silicon dioxide (Sigma-Aldrich, USA SiO<sub>2</sub>; nanopowder; 10–20 nm, TEM; 99.5% trace metals) and Glycerol (Sigma-Aldrich, USA; as plasticizing agent) were used as received, without further purification.

### 2.2. Methods

#### 2.2.1. Preparation of collagen hydrolysate

Chromium-tanned leather wastes were soaked in water five times their weight and treated with 4% MgO at 65°C for 30 min. In the following step, the enzyme Rodazym ML was added to this solution at a concentration of 1% (w/v) and the mixture was digested for four hours. This mixture was then filtered hot through Whatman # 1 filter paper to separate the chrome cake, and the liquid collagen



hydrolysate was dried to powder form in a spray drier (Niro Atomizer brand).

### 2.2.2. Preparation of films

The film-forming solutions were prepared by addition of collagen hydrolysate, glycerol, and nano-SiO<sub>2</sub> individually into a flask with distilled water at room temperature (25±1 °C). Followed by this, the mixture was warmed at 60 °C in a water bath under constant magnetic stirring for 1 h followed by further cooling at room temperature (25±1 °C) to obtain a good blend. In the film-forming solution, the concentration of collagen hydrolysate was 8 g/100 ml distilled water. The glycerol content used as plasticizer was 20 g/100 g collagen hydrolysate. Various amounts of nano-SiO<sub>2</sub> (0, 1, 2, 3, 4 g/100 g collagen hydrolysate) were used. Samples thus prepared were cast onto petri plates for film formation.

For uniformity, the film thickness was controlled by casting the same amount of film-forming solution on each plate. Further, the samples were air dried (25±1 °C) for approximately 24 h followed by oven drying at 40 °C for 24 h. After adequate drying, films were removed from the plates. Conditioning of samples were performed prior to use, wherein the prepared films were kept in desiccators maintained at 0% relative humidity (RH) (silica gel) followed by 51% RH (saturated magnesium nitrate solution) for 24 h, respectively, at 25±1 °C.

### 2.2.3. Film thickness

The thickness of the films was measured using a digital micrometer (Mitutoyo, Model ID-C112PM, Tokyo, Japan). Ten random thickness measurements were taken for each film sample and the average values were recorded for thickness determination.

### 2.2.4. Color parameters

The color parameters of the collagen hydrolysate film was determined by using a CIE colorimeter (Hunter associates laboratory, Inc., Reston, VA, USA) and the L\*, a\*, and b\* values were reported. Color of the film was expressed as L\*<sub>w</sub> (lightness), a\*<sub>w</sub> (redness/greenness) and b\*<sub>w</sub> (yellowness/blueness) values. The results were obtained in triplicate from ten random measurements of the film surface. Total difference in color (ΔE\*) was calculated according to the following equation [12]:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

where ΔL\*, Δa\* and Δb\* are the differences between the corresponding colour parameter of the samples and that of white standard.

### 2.2.5. Mechanical properties

The collagen hydrolysate films' tensile strength and elongation at break were determined by using TA.XT2 Texture Analyzer (Stable Micro Systems, UK) with a 5-kg load cell. Firstly, the collagen hydrolysate film samples were conditioned at 25±1 °C and 51% RH for 48 h and thickness of the collagen hydrolysate films was determined at five different points. The mean thickness was used to

mechanical properties of the collagen hydrolysate films. Then, collagen hydrolysate film samples were cut into pieces of 10.0 × 2.0 cm after their temperatures reached room temperature (25±1 °C). The tensile strength and elongation at break were obtained with the following settings: pretest speed 0.5 mm/s and distance: 50 mm. Eight collagen hydrolysate film samples were measured and the average values were recorded.

### 2.2.6. Water vapor permeability

The water vapor permeability (WVP) of collagen hydrolysate films was determined gravimetrically using the ASTM E96-05 method [13]. Circular glass cups with a diameter of 49 mm and a depth of 1.1 cm were applied. The film samples were sealed onto the cup mouth containing 6 ml distilled water, located in desiccators at 20 °C and 0% RH including silica gel. The water transported through the film and adsorbed by the desiccant was controlled from the weight loss of the glass permeation cell. The measured water vapor permeability of the collagen hydrolysate films was calculated using the equation.

$$\text{Water vapor permeability} = \frac{WVTR \times L}{\Delta P}$$

where WVTR is the water vapor transmission rate (g mm/kPa h m<sup>2</sup>) through a film, determined from the slope of the straight line divided by the exposed film area (m<sup>2</sup>), L is the average film thickness (mm), and ΔP is the partial water vapor pressure variance (kPa) across the two sides of the film. All tests were carried out in three replicates.

### 2.2.7. Water solubility

The analysis of water solubility was carried out in collagen hydrolysate film samples weighed (300 mg) and each of the collagen hydrolysate film samples were immersed in distilled water (40 mL) and kept under mechanical stirring for 24 h at 25 °C. After this period, samples were dried (105 °C, 24 h) and weighed. Final dry mass of the samples was then determined. Initial mass was determined by the moisture of the samples. Solubility was expressed in terms of dissolved dry mass. All tests were carried out in triplicate.

### 2.2.8. Light transmission

The ultraviolet (UV) and visible light transmission of the films were quantified at selected wavelengths between 200 and 800 nm, using a UV-1601 spectrophotometer. Film strips of 10×40 mm were placed in a spectrophotometer test cell [14].

### 2.2.9. Statistical analysis

All the results presented in this study are the mean values with standard deviations. Data were subjected to analysis of variance (ANOVA). The level of p<0.05 was considered to be statistically significant.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Film thickness

The thickness of the collagen hydrolysate films remained unchanged with the addition of nano-SiO<sub>2</sub>. The average values of film overall thickness were 0.15–0.16 mm (Table 1).

Table 1 Thickness values of collagen hydrolysate films

Nano-SiO <sub>2</sub> (w/w)	Thickness
0.0 (control)	0.15 ± 0.01
1	0.16 ± 0.01
2	0.15 ± 0.02
3	0.15 ± 0.02
4	0.16 ± 0.01

#### 3.2. Color

The color parameters of collagen hydrolysate films added nano-SiO<sub>2</sub> prepared are depicted in Table 2. Overall, depending on the amount of nano-SiO<sub>2</sub> added, the resulting films exhibited an increase in brightness and different color values. On addition of SiO<sub>2</sub> nanoparticle, L\* and b\* increased with increasing content of nano-SiO<sub>2</sub> while a\* decreased. The L\* values were varied from 30.64±0.21 to 32.68 ± 0.24; the a\* values were from -0.71 ± 0.07 to -0.94 ± 0.04 and the values of b\* were from 0.59 ± 0.20 to 1.51 ± 0.18. This indicated that an increase in brightness occurred upon addition of nano-SiO<sub>2</sub>. Also, the color became more greenish and yellowish after incorporation of nano-SiO<sub>2</sub>.

Table 2 Color parameters of collagen hydrolysate films

Nano-SiO <sub>2</sub> (w/w)	L*	a*	b*
0.0 (control)	30.64 ± 0.21	-0.71 ± 0.07	0.59 ± 0.20
1	31.16 ± 0.17	-0.82 ± 0.03	1.08 ± 0.20
2	31.68 ± 0.07	-0.83 ± 0.03	1.16 ± 0.38
3	32.18 ± 0.11	-0.93 ± 0.11	1.18 ± 0.22
4	32.68 ± 0.24	-0.94 ± 0.04	1.51 ± 0.18

#### 3.3. Mechanical properties

From the results depicted in Table 3, addition of nano-SiO<sub>2</sub> showed improvement in the mechanical properties of the collagen hydrolysate films. Results of tensile strength showed an enhancement corresponding to increasing content of nano-SiO<sub>2</sub>. The increase in tensile strength was from 10.11 ± 0.76 to 16.91 ± 0.46 MPa and the decrease in elongation at break (%) was from 67.06 ± 9.52 to 32.15 ± 5.84.

Table 3 Tensile strength and elongation at break properties of collagen hydrolysate films

Nano-SiO <sub>2</sub> (w/w)	Tensile Strength (MPa)	Elongation at break (%)
0.0 (control)	10.11 ± 0.76	67.06 ± 9.52
1	11.22 ± 0.52	54.99 ± 6.49
2	12.57 ± 0.58	44.54 ± 7.29
3	14.20 ± 0.66	38.64 ± 8.28
4	16.91 ± 0.46	32.15 ± 5.84

#### 3.4. Water vapor permeability

Water vapor permeability of the nano-SiO<sub>2</sub> added collagen hydrolysate films (Table 4) decreased from 1.88 ± 0.20 g

mm / kPa h m<sup>2</sup> to 1.50 ± 0.23 g mm / kPa h m<sup>2</sup>. Decrease in the water vapor permeability is of high importance when developing coating/packaging materials where efficient barrier properties are desired to minimize moisture transfer between the coating material and outside packaging environment. Nanoparticles, by virtue of their very minute size, can easily fill in the empty spaces of the porous film matrix, rendering it difficult for the moisture or water to easily diffuse [9].

Table 4 Water vapor permeability of collagen hydrolysate films

Nano-SiO <sub>2</sub> (w/w)	Water vapor permeability (g mm/kPa h m <sup>2</sup> )
0.0 (control)	1.88 ± 0.20
1	1.81 ± 0.27
2	1.72 ± 0.24
3	1.61 ± 0.21
4	1.50 ± 0.23

#### 3.5. Water solubility

The pure collagen hydrolysate films (as control) prepared were highly soluble in water (79.97 ± 5.92%) due to its hydrophilic nature. The high solubility might be attributed to the hydrophilic plasticizer (glycerol) that was added to provide adequate flexibility of the films. With the addition of nano-SiO<sub>2</sub> to the film matrix, the observed decrease in water solubility can be attributed to the formation of strong hydrogen bonds between collagen hydrolysate matrix and nano-SiO<sub>2</sub> (Table 5). Low water solubility is a desirable characteristic for coating/packaging applications because of the coating/packaging films with such characteristic can resist high humidity condition.

Table 5 Water solubility of collagen hydrolysate films

Nano-SiO <sub>2</sub> (w/w)	Solubility (%)
0.0 (control)	79.97 ± 5.92
1	75.17 ± 8.51
2	71.41 ± 6.97
3	68.56 ± 7.66
4	66.50 ± 6.39

#### 3.6. Light transmission

Transmission of UV and visible light at wavelength range of 200–800 nm of collagen hydrolysate films added nano-SiO<sub>2</sub> at different amounts is shown in Table 4. Collagen hydrolysate/nano-SiO<sub>2</sub> showed UV-visible light absorbance/transmission ranging from 200 to 800 nm with maximum absorbance at 420 nm. Transparency of films designed for coating/packaging is an appropriate feature because it has a direct effect on the coated product appearance. The values obtained in the prepared collagen hydrolysate films were particularly low, which represents the notable transparency of the films.

Table 6 Transparency values of collagen hydrolysate films

Nano-SiO <sub>2</sub> (w/w)	Transparency
0.0 (control)	1.52 ± 0.17
1	1.70 ± 0.16
2	1.73 ± 0.12
3	1.75 ± 0.18
4	1.78 ± 0.10

#### 4. CONCLUSIONS

In the present study, collagen hydrolysate-based nanocomposite films incorporated with nano-SiO<sub>2</sub> were successfully prepared with improved physical properties. Further, research needs to be performed for to overcome the disadvantages (brittleness, poor water resistance) of biodegradable collagen hydrolysate films with improved mechanical/physical properties. It is clear that the reutilization of collagen hydrolysate extracted from leather solid wastes in the coating/packaging process appears feasible and promising.

#### References

- [1] Kupec, J., Dvorackova, M., Rudlova, S., Ruzicka, J. and Kolomaznik, K, Deproteination of chrome waste by washing and enzymatic hydrolysis. J. Am. Leather Chem. Assoc. 97, 349-354, 2002.
- [2] Lipsett, A.V.; Offal Blue. JALCA 77, 291-301, 1982.
- [3] Suresh, V., Kanthimathi, M., Thanikaivelan, P., Raghava Rao., J. and Unni Nair, B., An improved product-process for cleaner chrome tanning in leather processing. J. Cleaner Prod. 9, 483-491, 2001.
- [4] Sundar, V.J, Rao, J.R. and Muralidharan, C.; Cleaner chrome tanning-emerging options. J. Cleaner Prod. 10, 69-74, 2002.
- [5] Aslan, A., Gülümser, G. and Ocak, B., Increased chromium tanning efficiency with collagen hydrolysates. J. Soc. Leather Technol. Chem. 90, 201-204, 2006.
- [6] Voon, H.C., Bhat, R., Easa, A.M., Liong, M.T. and Karim, A.A., Effect of addition of halloysite nanoclay and SiO<sub>2</sub> nanoparticles on barrier and mechanical properties of bovine gelatin films, Food Bioprocess Technol., 5, 1766-1774, 2012.
- [7] Hanani, Z.A.N., Roos, Y.H. and Kerry, J.P., Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products, Int. J. Biol. Macromol., 71, 94-102, 2014.
- [8] Ahmad, M., Benjakul, S., Prodpran, T. and Agustini, T.W., Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils, Food Hydrocolloids, 28, 189-199, 2012.
- [9] Kavooosi, G., Rahmatollahi, A., Dadfar, S.M.M., and Purfard, A.M., Effects of essential oil on the water binding capacity, physicomechanical properties, antioxidant and antibacterial activity of gelatin films, LWT Food Sci. Technol. 57, 556-561, 2014.
- [10] Bower, C.K., Avena-Bustillos, R.J., Olsen, C.W., Mchugh, T.H. and Bechtel, P.J., Characterization of fish-skin gelatin gels and films containing the antimicrobial enzyme lysozyme, J. Food Sci., 71, 141-145, 2006.
- [11] Rahman, I.A. and Padavettan, V., Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites-a review, J. Nanomater., 8, 2012.
- [12] Gennadios, A., Weller, C.L., Hanna, M.A. and Froning, G.W., Mechanical and barrier properties of egg albumen films. J. Food Sci., 61, 585-589, 1996.
- [13] ASTM, Standard test method for water vapor transmission of materials (E 96-05). In: In Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA. 2005.
- [14] Hosseini, S.F., Rezaei, M., Zandi, M. and Farahmandghavi, F., Bio-based composite edible films containing *Origanum vulgare* L. essential oil, Ind. Crops Prod., 67, 403-413, 2015.

# DESIGNING A BALL-ON-DISC WEAR TESTER AND PARAMETER OPTIMIZATION FOR POLYMER NANOCOMPOSITES

## POLİMER NANOKOMPOZİTLER İÇİN BALL-ON-DİSK AŞINMA TEST CİHAZI TASARIMI VE PARAMETRE OPTİMİZASYONU

Soner Savaş<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye, E-posta: ssavas@erciyes.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, polimer nanokompozitlerin tribolojik davranışlarının belirlenmesi için farklı kayma hızı, yük ve aşındırma elemanı opsiyonlarıyla kullanılacak, ball-on-disk prensibine göre çalışan aşınma test cihazının temel tasarım prensipleri ele alınmıştır. İmal edilen cihaz ile örnek bir uygulama olarak, %5 (ağ.) kil takviyeli düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) kompozitin aşınma davranışları üzerine; kayma hızı, yük ve aşındırma elemanının etkileri L8 tam eşlendirmeli deney tasarım metoduna uygun olarak incelenmiş, aşınma oranı ve sürtünme katsayısına etki eden parametrelerin etki değerleri saptanarak optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Aşınma, polimer kompozit, ball-on-disk

### Abstract

In this study, basic design principles of a ball-on-disk wear tester for investigating of tribological properties of polymer nanocomposites using different sliding velocity, load and counter materials were studied. As a sample application, the effects of sliding velocity, load and counter materials on tribological properties of linear low density polyethylene (LLDPE) / clay 5% (wg.) composite were investigated using L8 full-factorial experimental design method. The effects of significant factors influencing the wear rate and friction coefficient were determined and optimized.

**Keywords:** Wear, polymer composite, ball-on-disc

### 1. Giriş

Polimer nanokompozitler, özellikle son 20 yılda dikkatleri üzerine çeken, en az bir boyutu 100 nm veya altında boyutlara sahip çeşitli takviye elemanları ile katkılanmış (ağırlıkça  $\leq 5\%$ ), klasik kompozitlere göre üstün ısı, bariyer, fiziksel ve mekanik özelliklere sahip malzemeler olup, endüstrinin birçok alanında (makine-imalat, tekstil, gıda, biyomedikal, ambalaj vb.) giderek artan şekilde kullanım alanı bulmaktadırlar [1-4].

Özellikle tabakalı silikatlar (killer) gibi doğada nano boyutta bulunan malzemelerin varlığı ile aralanmış (intercalated) ve dağılmış (exfoliated) yapıların, yüksek kesme gerilmeleriyle oluşturulabildiği düşük maliyetli ekstrüzyon çözümleri, bu artışın temel nedenlerindedir. Polimer nanokompozitlerin birçok fonksiyonel üstünlüğü yanında, polimer ve polimer kompozitlere göre iyileştirilmiş mekanik ve tribolojik özellikleri ile ilgili pek çok çalışmaya da ulaşılabilir [5-17]. Bu özellikler, polimer nanokompozitlerin

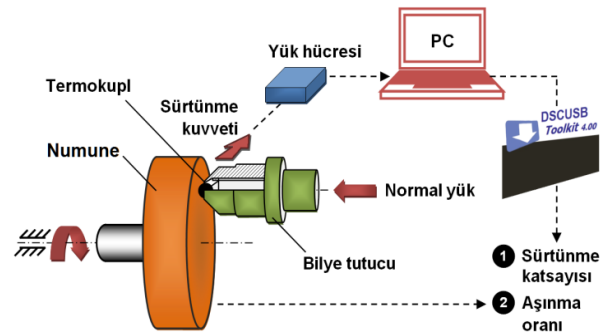
özellikle güç iletim ve yapı elemanlarındaki kullanım potansiyellerini gün geçtikçe arttırmakta, uçak ve otomobil parçalarından vücut içi protezlere kadar pek çok uygulamada alternatif çözümler sunmaktadır.

Uygulama alanlarının genişliği, polimer nanokompozitlerin farklı şartlar altındaki tribolojik özelliklerinin araştırılması için aşınma test cihazların geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Ball-on-disk konfigürasyonu, temas doğruluğu yüksek, sürtünme ve aşınma verilerinin kayıt altına alınmasına izin veren bir test sistemidir.

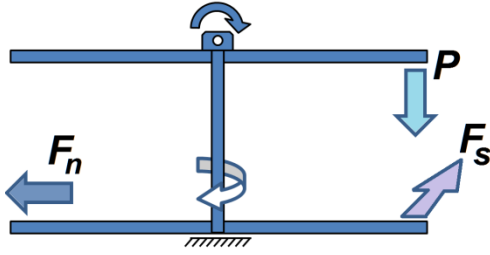
### 2. Deneysel Çalışma

#### 2.1. Ball-on-Disk Aşınma Test Cihazı Tasarımı

Aşınma test cihazı ball-on-disk konfigürasyonunda tasarlanmış olup prensip şeması Şekil 1'de görülmektedir. Düşey olarak yerleştirilen silindirik numune yüzeyine Şekil 2'deki yük kolu yardımıyla aşındırma bilyesi üzerinden normal kuvvet ( $F_n$ ) iletilmektedir. Çevresel hızla paralel yönde (normal yüke dik yönde) oluşan sürtünme kuvveti ( $F_s$ ), bir yük hücresi yardımıyla deney süresince kaydedilebilmektedir. Cihaz; polimer esaslı malzemelerin ihtiyaç duyduğu düşük yüklemeye şartlarında çalışabilmekte olup, normal yük (1-10 N), kayma hızı (0.01-1.27 m/s) ve aşındırma bilyesi malzemesi (çelik,  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$ , vb.) parametrelerinin değişimine izin vermektedir. Ayrıca, aşındırma elemanı yakınına yerleştirilen bir termokupl sayesinde deney süresince temas sıcaklığı kaydı da yapılabilmektedir. Deney sonunda aşınma iz genişliklerinin ölçülmesi ile aşınma oranları ve  $\mu = F_s / F_n$  bağıntısından da ortalama kinetik sürtünme katsayıları hesaplanabilmekte, görüntüleme ve analiz cihazları yardımıyla da aşınma mekanizmaları hakkında yorumlar yapılabilmektedir.



Şekil 1. Ball-on-disk aşınma test cihazı prensip şeması.



Şekil 2. Yük iletimi ve sürtünme kuvveti ölçümü için tasarlanan yük kolu ( $F_n$ : Normal kuvvet,  $F_s$ : Sürtünme kuvveti,  $P$ : Ağırlık askısına asılan yük).

## 2.2. Numune Hazırlama

Aşınma testlerinde kullanılacak numuneler için pelet üretimi, LLDPE matrisi içerisine %5 (ağ.) oranında montmorillonit kilinin ergiyik harmanlama yöntemi ile ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. Bu işlem için Şekil 3a'da şematik olarak gösterilen çift vidalı ekstrüder ( $D=16$  mm,  $L/D=40$ ) kullanılmıştır. Kalıptan çıkan kompozit çubuk soğutma banyosundan geçirildikten sonra granülatörde istenilen boyutlarda pelet haline getirilmiş, ardından Şekil 3b'de özetlenen şartlarda 29 mm çap, 15 mm yükseklikte silindirik numuneler formunda sıcak preslenmiştir (son basınç 80 bar). Numune yüzeyleri 1200 kum su zımparasında parlatıldıktan sonra aşınma testlerine hazır hale getirilmiştir.

## 2.3. Tam Eşlendirmeli Deney Tasarımı ve Aşınma Deney Sonuçları

Deneyel tasarım, çok sayıda değişkenin olduğu karmaşık sistemlerde bile optimum değerlerin bulunmasına olanak sağlayan faydalı bir metottür [18]. Eşlendirmeli tasarımda, ana faktörlerin etkileri ve farklı faktörler arasındaki etkileşimler yüksek doğruluk seviyesiyle tahmin edilebilir. Tam eşlendirmeli bir tasarımda her faktörün her seviyesi, diğer faktörlerin seviyeleriyle eşlendirilir. Yaygın kullanılan bir tasarım, her bir giriş faktörünün iki seviyeye sahip olduğu deneysel tasarımdır. Böyle bir tasarımda seviyeler 'yüksek' ve 'düşük' veya '+1' ve '-1' (veya '2' ve '1') şeklinde adlandırılır. Her iki seviyeye sahip  $k$  adet faktör varsa, tam eşlendirmeli tasarımın  $2^k$  adet çevrimi olacaktır [19]. Bu çalışmada, tribolojik özelliklere etki eden faktörlerin etkilerini ve faktörler arası etkileşimleri tespit etmek için üç faktörlü ve iki seviyeli ( $2^3=8$  çevrimli) tam eşlendirmeli deneysel tasarım metodu kullanılmıştır. Uygulanan yük, kayma hızı ve aşındırma elemanı tipi için

iki düzey belirlenmiş (Çizelge 1) ve aşınma iz genişliği (3-4 değerinin ortalaması) ile sürtünme katsayısına etkileri incelenmiştir. Deneysel verileri analiz etmek için MINITAB® 16 istatistik yazılımı kullanılmış ve 'en düşük en iyi' kriterine göre tribolojik özelliklere etki eden faktörler ve etkileşimleri araştırılmıştır.

Çizelge 1. L8 Deneyi için Faktörler ve Seviyeleri.

Sembol	Faktör adı	Seviye 1	Seviye 2
A	Normal yük (N)	2.5	5
B	Kayma hızı (d/d)	<sup>a</sup> 500	<sup>b</sup> 1000
C	Aşındırma bilyesi	<sup>c</sup> Çelik	<sup>d</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

<sup>a</sup> 0.245 m/s çevresel hızla karşılık gelmektedir.

<sup>b</sup> 0.490 m/s çevresel hızla karşılık gelmektedir.

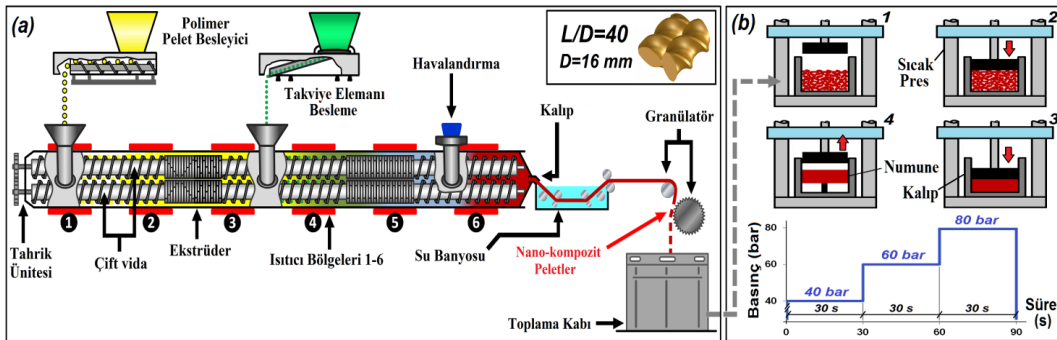
<sup>c</sup> 100Cr6 : çap 5 mm, yoğ.  $\rho=7.82$  g/cm<sup>3</sup>, sertlik  $H=8.8$  GPa

<sup>d</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : çap 5 mm, yoğ.  $\rho=3.93$  g/cm<sup>3</sup>, sertlik  $H=17.2$  GPa

L8 deney sonuçları Çizelge 2'de özetlenmektedir. İz genişliği ve sürtünme katsayısı için faktör ve etkileşimlerinin ana etki grafikleri Şekil 4'te, 1000 ve 500 d/d kayma hızları için sürtünme katsayılarının kayma mesafesine bağlı değişimleri Şekil 5'te verilmektedir. Pareto grafikleri ise Şekil 6'da görülmektedir. Pareto grafiği, faktörlerin ve faktörler arası etkileşimlerin mutlak değerlerini gözlemlemek için kullanılır. Grafikteki referans çizgiyi geçen faktörlerin nispeten önemli olduğu sonucuna varılır. Ana etkiler grafiği, faktörlerin etki seviyelerinin birbirlerine göre önem derecelerini gösteren grafikdir (grafiklerin teorik temelleri bu çalışmanın kapsamı dışında olup, [20]'den detaylı bilgiye ulaşılabilir). Pareto grafiklerinden iz genişliği üzerinde sırasıyla; normal yük ve kayma hızı parametrelerinin önemli olduğu, bunlardan normal yükün önem derecesinin de yüksek olduğu sonucuna varılabilir. Şekil 7'den de görülebileceği gibi iz genişlikleri oldukça homojendir.

Çizelge 2. L8 Deneyi Sonuçları.

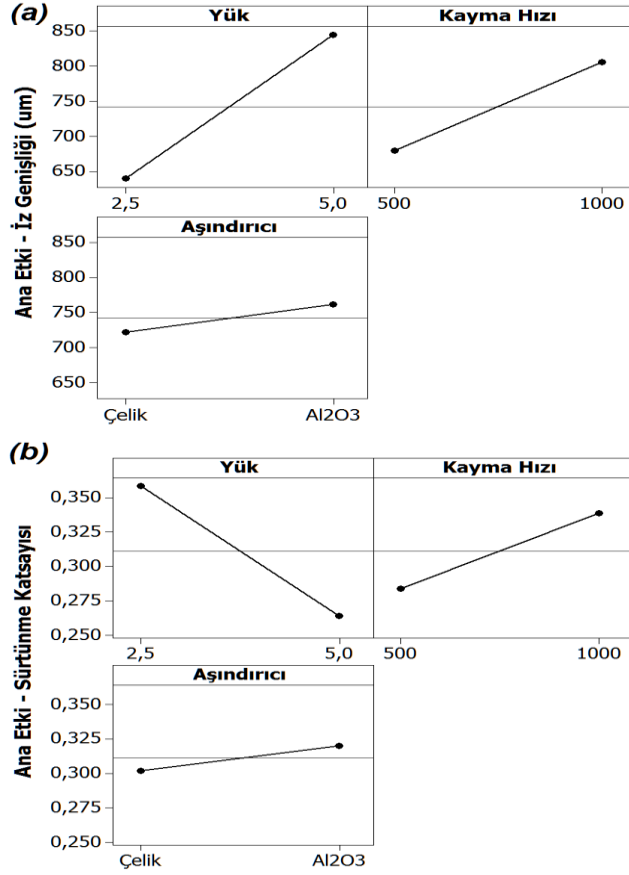
İz genişliği	Faktörler ve seviyeleri			Deney sonuçları	
	A	B	C	İz genişliği (µm)	Sürtünme katsayısı, $\mu$
1	1	1	1	600.3	0.289
2	1	1	2	622.5	0.346
3	1	2	1	646.0	0.464
4	1	2	2	690.5	0.335
5	2	1	1	725.5	0.206
6	2	1	2	767.8	0.294
7	2	2	1	917.5	0.250
8	2	2	2	968.5	0.306



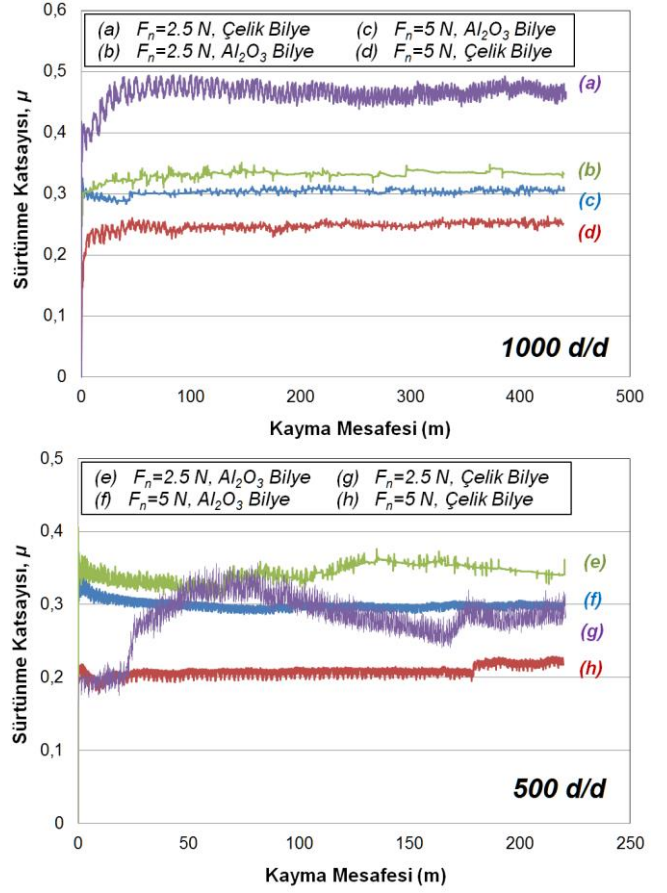
Şekil 3. a) Çift vidalı ekstrüder şematik kesit görünümü, b) sıcak presleme işlemi parametreleri.



Sürtünme katsayısı için de benzer bir eğilim gözlenmekle birlikte, hem iz genişliği hem de sürtünme katsayısı için aşındırma elemanı tipinin önem derecesinin düşük olduğu görülmektedir. Ana etki grafiklerinden; beklendiği üzere, yük ve hızdaki artış ile  $Al_2O_3$  bilye kullanımının iz genişliği ve sürtünme katsayısında artışa sebep olduğu gözlenmektedir. Burada istisna olarak yük artışıyla sürtünme katsayısının azaldığı tespit edilmiştir. Düşük aşınma ve sürtünme katsayısı için çelik bilye tercih edilmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.



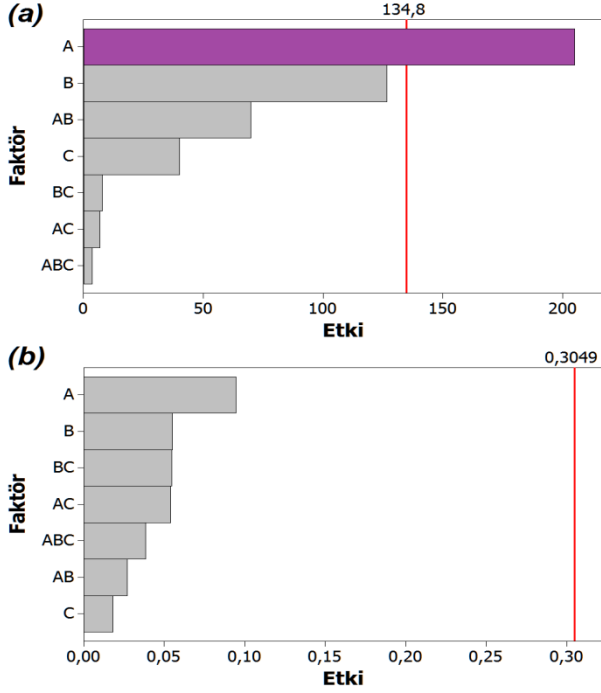
Şekil 4. a) İz genişliği, b) sürtünme katsayısı için faktörlerin ana etki grafikleri.



Şekil 5. 1000 ve 500 d/d kayma hızları için sürtünme katsayılarının kayma mesafesine bağlı değişimleri.

### 3. Sonuçlar

Polimer ve polimer kompozitlerin tribolojik davranışlarının belirlenmesi için farklı kayma hızı, yük ve aşındırma elemanı opsiyonlarıyla kullanılabilir, ball-on-disk prensibine göre çalışan bir aşınma test cihazının temel tasarım prensipleri araştırılmış olup, bahsedilen tüm parametrelerin bağımsız olarak değiştirilebildiği bir prototipin imalatı tamamlanmıştır. %5 (ağ.) kil takviyeli LL-

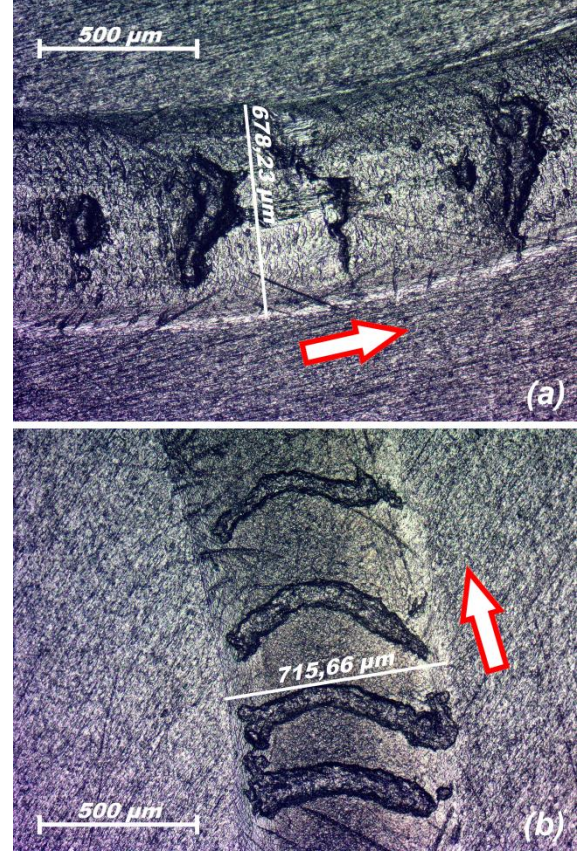


Şekil 6. a) İz genişliği, b) sürtünme katsayısı için faktör ve etkileşimlerinin Pareto grafikleri.

DPE kompozit numune üzerinde gerçekleştirilen aşınma testlerinde arzu edilen homojen iz genişliği ve stabil sürtünme katsayısı verilerine ulaşılmıştır. L8 deneyi ile yapılan optimizasyonda, normal yükün iz genişliği ve sürtünme katsayısı üzerinde en önemli parametre olduğu, yükün 2.5 N'dan 5 N'a artırılmasıyla birlikte aşınma iz genişliğinin arttığı, sürtünme katsayısının ise azaldığı tespit edilmiştir. Kayma hızının artmasıyla birlikte hem iz genişliği hem de sürtünme katsayısı değerlerinin arttığı görülmüştür. Aşındırma elemanının önem derecesi düşük olmakla birlikte  $Al_2O_3$  bilye kullanımının hem aşınma iz genişliğini hem de sürtünme katsayısını artırdığı sonucuna varılmıştır. L8 deney sonuçlarına göre önemli bir etkileşime rastlanılmamıştır. Sonuç olarak; ülkemizin ihtiyaç duyduğu farklı sanayi dallarında araştırma/geliştirme amaçlı veya akademik çalışmalarda kullanılabilir bir aşınma test cihazı prototipi imalatının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği düşünülmektedir.

## Kaynaklar

- [1] Paul, D.R. and Robeson, L.M., Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, 49, 3187-3204, 2008.
- [2] Rozenberg, B.A. and Tenne, R., Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, 33, 40-112, 2008.
- [3] Tjong, S.C., Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites, *Mat. Sci. Eng. R.*, 53, 73-197, 2006.



Şekil 7. a) 2.5 N yük, 1000 d/d hız,  $Al_2O_3$  bilye, b) 5 N yük, 500 d/d hız, çelik bilye şartlarında elde edilen aşınma iz görüntüleri (oklar bilye kayma yönünü göstermektedir).

- [4] Gacitua, E.W., Ballerini, A.A. and Zhang, J., Polymer nanocomposites: Synthetic and natural fillers a review, *Maderas-Ciencia Tecnología*, 7(3), 159-178, 2005.
- [5] Kirupasankar, S., Gurunathan, C. and Gnanamoorthy, R., Transmission efficiency of polyamide nanocomposite spur gears, *Mater. Design*, 39, 338-343, 2012.
- [6] Drozdov, A.D. and Christiansen, J.deC., Cyclic viscoplasticity of high-density polyethylene / montmorillonite clay nanocomposite, *Eur. Polym. J.*, 43, 10-25, 2007.
- [7] Loo, L.S., and Gleason, K.K., Investigation of polymer and nanoclay orientation distribution in nylon 6 / montmorillonite nanocomposite, *Polymer*, 45, 5933-5939, 2004.
- [8] Isitman, N.A., Aykol, M. and Kaynak, C., Nanoclay assisted strengthening of the fiber/matrix interface in functionally filled polyamide 6 composites, *Compos. Struct.*, 92, 2181-2186, 2010.
- [9] Nevalainen, K., Vuorinen, J., Villman, V., Suihkonen, R., Järvelä, P., Sundelin, J. and Lepistö, T., Characterization of twin-screw-extruder-compounded polycarbonate nanoclay composites, *Polym. Eng. Sci.*, 631-640, 2009.
- [10] Dayma, N., Satapathy, B.K. and Patnaik, A., Structural correlations to sliding wear performance of PA-6/PP-g-MA/nanoclay ternary nanocomposites, *Wear*, 271, 827-836, 2011.

- [11] Zhao, L.-X., Zheng, L.-Y. and Zhao, S.-G., Tribological performance of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  reinforced polyamide 6 composites, *Mater. Lett.*, 60, 2590-2593, 2006.
- [12] Barus, S., Zanetti, M., Lazzari, M. and Costa, L., Preparation of polymeric hybrid nanocomposites based on PE and nanosilica, *Polymer*, 50, 2595-2600, 2009.
- [13] Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y. and Kumar, R., Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites-a review, *Prog. Polym. Sci.*, 38, 1232-1261, 2013.
- [14] Jawahar, P., Gnanamoorthy, R. and Balasubramanian, M., Tribological behaviour of clay-thermoset polyester nanocomposites, *Wear*, 261, 835-840, 2006.
- [15] Hwang, S.-S., Liu, S.-P., Hsu, P.P., Yeh, J.-M., Yang, J.-P., Chang, K.-C. and Chu, S.-N., Effect of organoclay and preparation methods on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded polyamide 6-clay nanocomposites, *Int. Commun. Heat. Mass.*, 38, 1219-1225, 2011.
- [16] Anandhan, S. and Bandyopadhyay, S., Nanocomposites and polymers with analytical methods, 1. *Polymer nanocomposites: From synthesis to applications*. Editor: Cuppoletti, J. Croatia: InTech Europe 3-28, 2011.
- [17] Moll, J., Polymer-particle nanocomposites: Size and dispersion effect, (Ph.D.), Columbia University, Graduate School of Arts and Sciences, USA 2012.
- [18] Yu, D., Wanga, C., Cheng, X. and Zhang, F., Optimization of hybrid PVD process of TiAlN coatings by Taguchi method, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 1865-1869, 2008.
- [19] Gottipati, R. and Mishra, S., Process optimization of adsorption of Cr(VI) on activated carbons prepared from plant precursors by a two-level full factorial design, *Chem. Eng. J.*, 160, 99-107, 2010.
- [20] Antony, J., *Design of experiments for engineers and scientists*, Butterworth-Heinemann, Burlington, 54-72, 2003.

# NANO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ EFFECTS ON EPOXY ADHESIVES USED CARBON FIBER REINFORCED LAMINATED COMPOSITES

Hasan ULUS<sup>a</sup>, Halil Burak KAYBAL<sup>b</sup> and Ahmet AVCI<sup>b</sup>  
<sup>a</sup> Selcuk University, Huglu Vocational High School, Konya, Turkey  
<sup>b</sup> Selcuk University, Department of Mechanical Engineering, Konya, Turkey

## Abstract

In this study, the enhancements of lap shear strength of epoxy adhesive joints reinforced with different nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles loading have been studied. The adhesive properties were measured by tensile lap shear test as a function of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  amount and damaged adhesive surface roughness. The highest shear and tensile properties were obtained with 2wt% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  in epoxy composites. The joint strength increased by 34%, with the addition of 2 wt % nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Keywords:** Epoxy, carbon fiber, shear lap, nanoadhesives

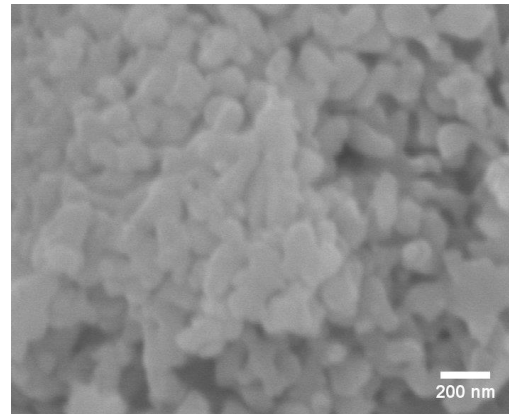
## 1. Introduction

Epoxy adhesives are widely used in applications in aerospace, automotive, marine and construction industries due to their adhesive strength, durability and toughness, chemical resistance, ease of application [1-6]. Recently, the mechanical properties enhancement of the epoxy adhesives has been performed by the use of nanoparticle reinforcement such as nano-rubber particles, carbon nanotubes, graphene and silver nanowires, nano-clay and silica nanoparticles [7-12]. Enhancement of tensile properties of epoxy adhesives is important due to the adhesively bonded joints in a structure generally subjected to a combination of tensile and shears loads [13]. While there are many reports on the nanoparticle filled epoxy adhesives, there are few reports about nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  epoxy adhesives. Furthermore, since no publications were found in literature related to the carbon fiber (CF) reinforced epoxy (Ep) laminated composites adhesive joining, this study was performed.

The present work aimed to improve adhesive joining of Ep/CF laminated for use in the above mentioned fields. For this purpose, firstly Ep/CF laminated composites were produced via (Vacuum Assisted Resin Infusion Method) VARIM and for prepare the shear lap test specimens. Also, modification of epoxy resin investigates with tensile tests as dog bone specimens.

## 2. Experimental

The epoxy resin as the commercially available diglycidylether of bisphenol-A (DGEBA) supplied by Momentive Hexion Inc. Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  was purchased from Mk Nano Co. The average particle size of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  was 40 nm (as can be seen in Fig. 1). Carbon fiber fabric and the all other vacuum infusion equipments were provided by Dost Kimya Inc., Turkey. The area density of carbon fiber was 300 g/m<sup>2</sup> and each bundle consisted of 12000 filament.



**Fig.1** SEM images of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 2.1. Preparation of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Epoxy composites

The nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  weight content was range from 1 to 5 wt%. The epoxy and nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  were stirred for 30 min with an ultra sonicator. Curing agent was added after dispersing process in epoxy and degassed at 25 °C/0.6 bar for 20 min. The steel mold covered with release agent and mixture was poured into preheated mold. Curing was performed at 80 °C for 1 h, at 120 °C for 2 h and then it was slowly cooled to room temperature in the oven. All samples were removed from mold and conventionally polished with SiC sandpapers with grit numbers of 800 to minimize effect stress concentration caused by sharp edges.

### 2.2. Preparation of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Epoxy/CF composites

Carbon fiber reinforced epoxy laminated nanocomposites were prepared by means of VARTM [14]. Then, the cured panel was taken out and specimens were cut according to Standard Test Method for Lap Shear Adhesion for Fiber Reinforced Plastic Bonding (ASTM D5868-01) standards. All samples polished with SiC sandpapers identically.

### 2.3. Preparation of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ep/Adhesives

Firstly prepared specimens according to the recommended dimension (100 mm × 25.4 mm × 0.76 mm) were abraded with silicon carbide paper to roughen the adhesive surfaces then degreased with acetone to remove any dust and dry at 35 °C for 10 min. The nano-adhesives were prepared by addition of epoxy resin to achieve 1, 2, 3, 4 and 5 wt% nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  content, which were then mixed via ultra sonicator for 30 min and degassed in a vacuum oven 25 °C/0.6 bar for 20 min. Then the hardening agent was added into the mixture according to supplier instructions. The adhesive area was signed as 25.4 mm × 25.4 mm. The schematic view of the samples was given in Fig. 2. The nano-adhesive mixture was applied on the adhesive

area on both piece and pressed down via clamp. The adhesive was cured at 80 °C for 1 h, at 120 °C for 2 h.

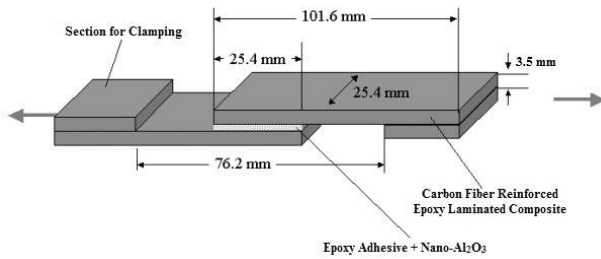


Fig. 2 ASTM-D5868-01 Standard of the shear test

## 4. Results and Discussions

### 4.1. Tensile Tests of Epoxy Adhesives

Tensile tests were performed to understand the effect of modification of epoxy adhesive. These tests were performed according to ASTM D3039 / D3039M. Tensile stress-strain curves of modified epoxy with as a function of different weight percentages of nano- $Al_2O_3$  in the adhesive showed in Fig. 3. It is clearly seen in Fig.3, elongation of epoxy and tensile strength behavior show noticeable change. The 2 wt% nano  $Al_2O_3$ -Ep adhesive shows most efficient nanoparticle loading when it compared with the neat epoxy adhesive.

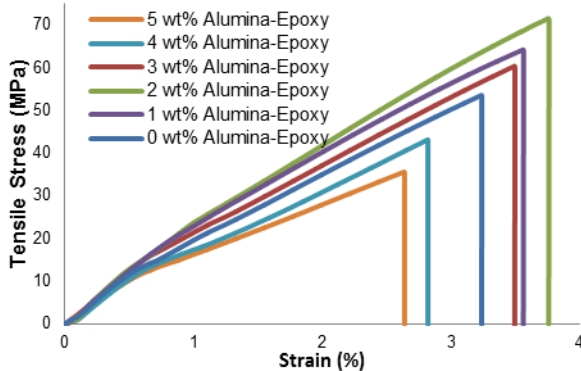


Fig.3 Load displacement curves of Alumina-Epoxy adhesives with different nano- $Al_2O_3$  contents

Table 1 summarizes the tensile properties values of modified and unmodified epoxy adhesives. The tensile strain and strengths were determined from the maximum stress or strain point.

Table 1. The strength and strain value at the peak loads.

Material	Strength (MPa)	Strain (mm/mm)	Increase (MPa %)
Neat Epoxy	53,47	3,21	-
1 wt% nano $Al_2O_3$ -Ep.	64,23	3,55	20
2 wt% nano $Al_2O_3$ -Ep.	71,65	3,75	34
3 wt% nano $Al_2O_3$ -Ep.	60,40	3,49	13
4 wt% nano $Al_2O_3$ -Ep.	43,22	2,81	-19
5 wt% nano $Al_2O_3$ -Ep.	35,70	2,60	-33

### 4.2. Tensile lap shear tests of Epoxy Adhesives

Tensile lap shear tests were carried out according to ASTM-D5868-01 standard. Also, shear strength and shear strain of the 2 wt% nano  $Al_2O_3$ -Ep adhesive was determined optimum concentration.

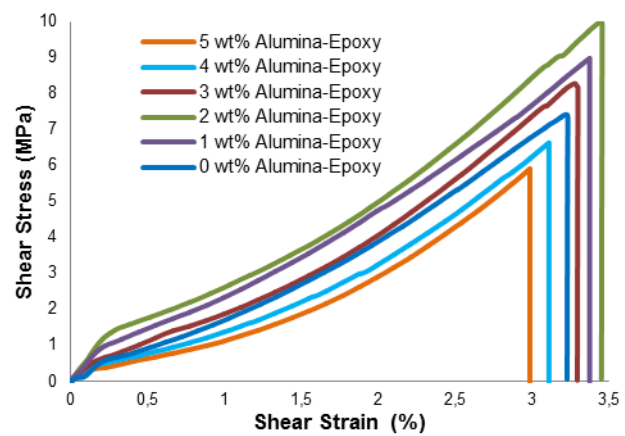


Fig.4 Load displacement curves of Alumina-Epoxy adhesives with different nano- $Al_2O_3$  contents

Table 2 shows the results of the tensile lap shear tests. The shear strain and shear strengths were determined from the maximum stress or strain point.

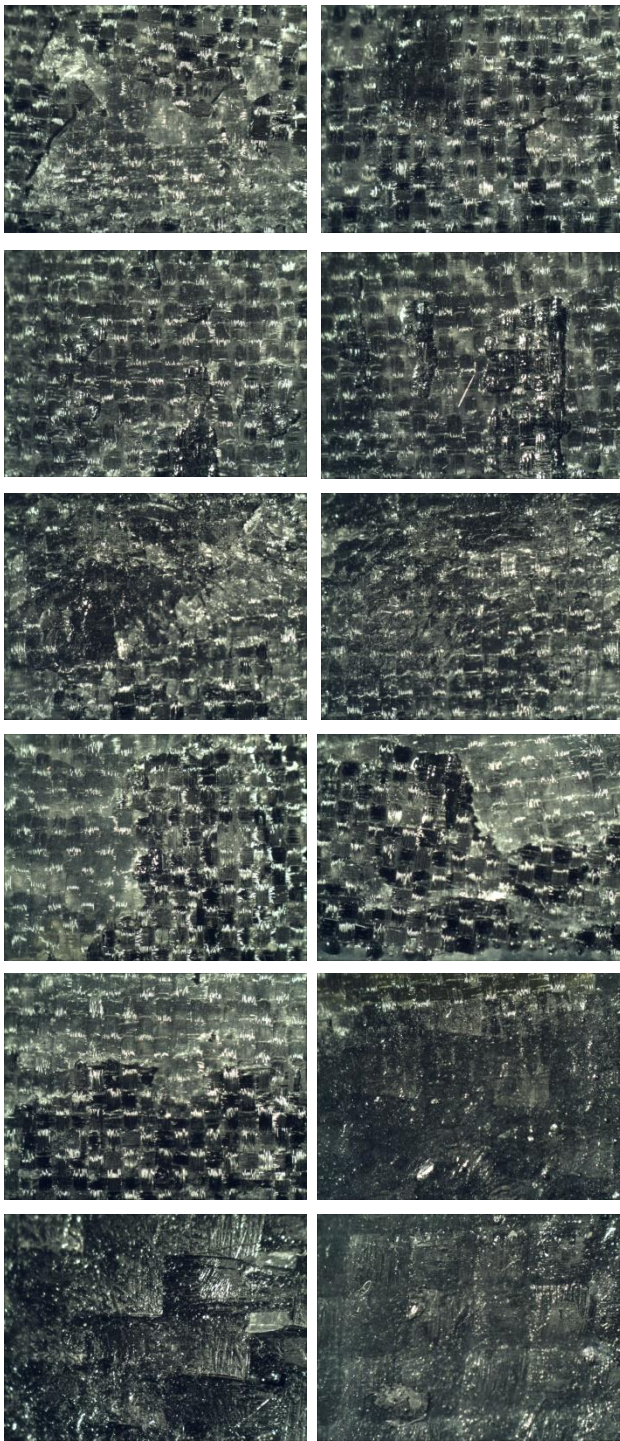
Table 2. The strength and strain value at the peak loads.

Material	Strength (MPa)	Strain (mm/mm)	Increase (MPa %)
Neat Epoxy	7,40	3,21	-
1 wt% nano $Al_2O_3$ -Ep.	8,96	3,37	21
2 wt% nano $Al_2O_3$ -Ep.	9,92	3,42	34
3 wt% nano $Al_2O_3$ -Ep.	8,27	3,28	11
4 wt% nano $Al_2O_3$ -Ep.	6,62	3,11	-11
5 wt% nano $Al_2O_3$ -Ep.	6,03	2,94	-19

### 4.3. Optical Microscope Investigation

Mutual bonding surfaces of different samples are given in the Fig.5. The 5 wt% and 4 wt% nano  $Al_2O_3$ -Ep adhesive performances are fairly poor, which is consistent with their smooth adhesive surface, while the 1 wt% and 2 wt% nano  $Al_2O_3$ -Ep adhesive shows increased adhesive properties. It is believed that due to the higher viscosity of nano  $Al_2O_3$  adhesive.





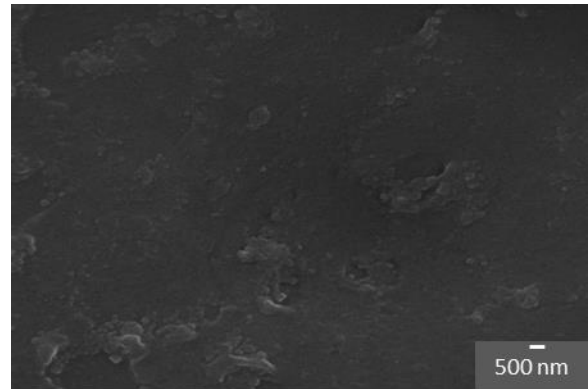
**Fig. 5** Optic micrographs of adhesive surface with different nano-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  concentrations: (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 2 wt%, (d) 3 wt%, (e) 4 wt%, (f) 5 wt%.

It is clearly observed that optic micrograph of neat adhesive surface exhibits. The adhesive surface for the neat epoxy is depicted in Fig. 5a which reveals a brittle behavior characterized by distinctive epoxy cracking. In contrary, 2 wt% nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ep adhesive surface displays deformation evidence based on more roughly adhesive surface. Beside it can be seen in Fig. 5.c, interface joining of between the composite and epoxy adhesive is quite

successful. On contrary the smooth separation between epoxy and composite refer to weak interaction among both of them (Fig. 5.e and Fig. 5.f)

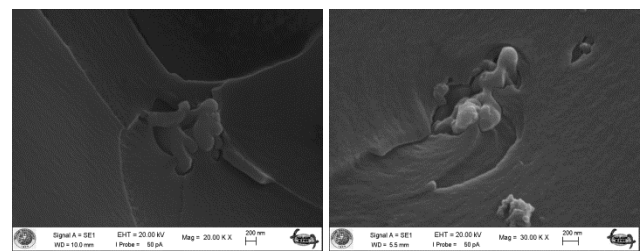
#### 4.4. SEM Investigation

Fracture surfaces of the nanocomposite specimens were investigate to comprehend the toughening effect of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The SEM micrographs of 2 wt% nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the epoxy matrix are shown in Fig.6. The fracture morphology of the 2 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ep specimen shows very homogenous nanoparticle dispersion (Fig. 6).



**Fig. 6** Dispersion of nano alumina in epoxy matrix

There are a number of toughening mechanisms in literature which can be associated to the amount of energy absorbed and fracture toughness increases as the main toughening mechanisms are crack deflection, crack pinning, crack bridging and pull-out [15-20]. Fig. 7 shows the crack deflection and nanoparticle pull-out mechanisms. This event shows effect of nanoparticle adding on epoxy.



**Fig. 7** Effect of nano -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on Toughening

#### 5. Conclusions

In this paper, nano-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Ep mixture were prepared with different nanoparticle loading and the effects of nano particle adding on epoxy adhesive were investigated. Experimental results show that the 2 wt% nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modification significantly improved epoxy adhesive strength by 34%. The optic microscopy investigate revealed that the adhesive surfaces had different morphologies. This differences and nanoparticle effect which are observed via SEM are associated with adhesives strength increasement.

## References

- [1] Lu D and Wong CP, Development of conductive adhesives for solder replacement, *Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on*, 2000; 23(4), 620-626.
- [2] Jeong WJ, Nishikawa H, Itou D and Takemoto T, Electrical characteristics of a new class of conductive adhesive. *Materials transactions*, 2005; 46(10), 2276-2281
- [3] Jiang H, Moon KS, Lu J and Wong CP, Conductivity enhancement of nano silver-filled conductive adhesives by particle surface functionalization, *Journal of electronic materials*, 2005; 34(11), 1432-1439.
- [4] Tan F, Qiao X, Chen J and Wang H, Effects of coupling agents on the properties of epoxy-based electrically conductive adhesives, *International journal of adhesion and adhesives*, 2006; 26(6), 406-413.
- [5] Tee DI, Mariatti M, Azizan A, See CH and Chong KF, Effect of silane-based coupling agent on the properties of silver nanoparticles filled epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 2007; 67(11), 2584-2591.
- [6] Zhang R, Moon KS, Lin W and Wong CP, Preparation of highly conductive polymer nanocomposites by low temperature sintering of silver nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, 2010; 20(10), 2018-2023.
- [7] Khoe S and Hassani N, Adhesion strength improvement of epoxy resin reinforced with nanoelastomeric copolymer, *Materials Science and Engineering: A*, 2010; 527(24), 6562-6567.
- [8] Sydlik SA, Lee JH, Walish JJ, Thomas EL and Swager TM, Epoxy functionalized multi-walled carbon nanotubes for improved adhesives. *Carbon*, 2013; 59, 109-120.
- [9] Fu YX, He ZX, Mo DC and Lu SS, Thermal conductivity enhancement of epoxy adhesive using graphene sheets as additives, *International Journal of Thermal Sciences*, 2014; 86, 276-283.
- [10] Wu HP, Liu JF, Wu XJ, Ge MY, Wang Y W, Zhang G Q and Jiang JZ, High conductivity of isotropic conductive adhesives filled with silver nanowires, *International journal of adhesion and adhesives*, 2006; 26(8), 617-621.
- [11] Xian G, Walter R, and Hauptert F, Friction and wear of epoxy/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Influence of additional short carbon fibers, Aramid and PTFE particles, *Composites Science and Technology*, 2006; 66(16), 3199-3209.
- [12] Kim DH and Kim HS, Waterproof characteristics of nanoclay/epoxy nanocomposite in adhesively bonded joints. *Composites Part B: Engineering*, 2013; 55, 86-95.
- [13] Murakami S, Sekiguchi Y, Sato C, Yokoi E and Furusawa T, Strength of cylindrical butt joints bonded with epoxy adhesives under combined static or high-rate loading, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2015.
- [13] Tüzün FN and Tunalıoğlu MŞ, The effect of finely-divided fillers on the adhesion strengths of epoxy-based adhesives, *Composite Structures*, 2015; 121, 296-303.
- [14] Ulus H, Üstün T, Şahin, ÖS, Karabulut SE., Eskizeybek V, and Avcı A, Low-velocity impact behavior of carbon fiber/epoxy multiscale hybrid nanocomposites reinforced with multiwalled carbon nanotubes and boron nitride nanoplates. *Journal of Composite Materials*, 2015; DOI: 0021998315580835.
- [15] Opelt, CV and Coelho LA Reinforcement and toughening mechanisms in polymer nanocomposites–Reinforcement effectiveness and nanoclay nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 2016; 169, 179-185.
- [16] Zhou TH, WH Ruan, Rong MZ, Zhang MQ and Mai YL, Keys to toughening of non-layered Nanoparticles/Polymer composites, *Adv. Mater* 2007 (19); 2667-2671.
- [17] Opelt CV and Coelho LA, Reinforcement and toughening mechanisms in polymer nanocomposites–Reinforcement effectiveness and nanoclay nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 2016; 169, 179-185.
- [18] Wetzel B, Rosso P, Hauptert F and Friedrich K, Epoxy nanocomposite fracture and toughening mechanisms, *Engineering Fracture Mechanics*, 2006; 73: 2375-2398.
- [19] Wagner HD, Ajayan PM and Schulte K, Nanocomposite toughness from a pullout mechanism, *Composite Science Technology*, 2013; 83: 27-31.
- [20] Johnsen BB, Kinloch AJ, Mohammed RD, Taylor AC, Sprenger S, Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers, *Polymer*, 2007; 48; 530-541.

# COMPRASION OF WEIGHT LOSS IN DIFFERENT CORROSIVE ENVIRONMENT BETWEEN Zn-Al-Mg ALLOY COATING AND GALVANIZE AND GALFAN COATINGS

## Zn-Al-Mg ALAŞIM KAPLAMANIN FARKLI KOROZİF ORTAMLARDAKİ AĞIRLIK KAYBININ GALVANİZ VE GALFAN KAPLAMA İLE KIYASLANMASI

Teslime ORHAN<sup>a</sup>, Erkan KARAYİĞİT<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Güney Çelik Hasır A.Ş., Adana, Türkiye, E-posta: teslime@guneycelik.com.tr

<sup>b</sup> Güney Çelik Hasır A.Ş., Adana, Türkiye, E-posta: erkan@guneycelik.com.tr

### Özet

Korozyon direncini arttırmak adına çeliklerin yüzeylerine yapılan sıcak daldırma galvaniz kaplama, alaşım ilaveleri olmadan kısa ömürlü koruma sağlamaktadır. Korozyon direncinin artırılması için çinko ile beraber farklı ergiyik metaller kullanılarak alaşım kaplamalar yapılmaktadır. Korozyona karşı yapılan bu işlem ile farklı korozif ortam koşullarında çalışacak metalin ömrü uzatılmaktadır. Çalışma kapsamında demire göre oksijen ile tepkimeye girme eğilimi daha yüksek olan Zn, Al ve Mg metallerinden oluşan alaşım kullanılarak çelik tel yüzeylere kaplama yapılmıştır. Çinko içerisine farklı oranlarda Al ve Mg eklenmesiyle üçlü ötektik fazlar (Zn/Al/MgZn<sub>2</sub>) oluşturulmaktadır. ASTM B 117 standardı tuz sisi testine göre 110 g/m<sup>2</sup> galvaniz kaplama 288 saat, 110 g/m<sup>2</sup> Galfan(%95Zn+%5Al) kaplama 744 saat korozyon direnci gösterirken, 110 g/m<sup>2</sup> Zn+Al+Mg kaplama 3000 saat ve üzeri korozyon direncine sahiptir. Bu çalışmada, 450°C de sıcak daldırma yöntemi ile SAE 1006 çelik tel yüzeyine 110 g/m<sup>2</sup> Zn, Zn-Al, Zn-Al-Mg kaplama yapılmış numuneler kullanılmıştır. Seçilen numuneler 1g /L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti içerisine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaOH eklenerek pH:3,5-4,56-11,5 olan asidik ve bazik ortam şartlarında 48 saat süre ile bekletilerek %ağırlık kayıplarına göre korozyona dayanıklılıkları test edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Korozyon, Magnezyum, Ağırlık kaybı, pH

### Abstract

Hot dip galvanizing process without additional alloy which implemented to steels surfaces provides corrosion resistance for short-lived. Alloy coating process is carried out with zinc and different molten metals to improve the corrosion resistance. Thanks to this process, life time of metal that used at different corrosive condition is improved against corrosion for all weather condition. In this study, a metals which consists of Zn, Al, and Mg was used because of their higher tendency to react with oxygen according to iron to coat of steel surface. Corrosion resistance increases with ternary eutectic phase(Zn/Al/MgZn<sub>2</sub>) which created by additively different profortion of Al and Mg into zinc. According the salt spray test of ASTM B 117, corrosion resistance of galvanized coating with 110 g/m<sup>2</sup> is 288 hours, galfan (%95Zn+%5Al) coating with 110 g/m<sup>2</sup> is 744 hours while Zn-Al-Mg coating with 110 g/m<sup>2</sup> is more than 3000 hours. In this research, the samples were used which coated with 110 g/m<sup>2</sup> Zn, Zn-Al, Zn-Al-Mg of SAE 1006 C steel wire by hot dip method in 450 C. The

corrosion resistance of selected samples were examined in acidic and basic condition by keeping them wait for 48 hours according to loss of their percentage weight in solution which consists of 1g/L as the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> base mix ,its pH 3,5-4,56-11,5 by adding H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaOH.

**Keywords:** Corrosion, magnesium, weight loss, pH

### 1. Giriş

Korozyon ham madde, enerji, emek, sermaye ve bilgi israfına neden olan en önemli bozunma türlerinden birisidir.[1] Korozyonun en fazla görüldüğü malzeme elektro kimyasal reaksiyonlara eğilimlerinin yüksek olmasından dolayı metallerdir. Metallerin korozyona uğrama miktarları oksijene olan ilgileriyle alakalıdır.[2] Hidrojene göre daha negatif olan metaller daha aktif yani iyonlaşma eğilimi daha fazladır. Bu da elektron verme eğiliminin fazla olması anlamına gelmektedir.

Çinko tek başına belli bir noktaya kadar koruma sağlamaktadır. Bu amaçla korozyon dayanımı çinko kaplamadan daha yüksek olan Zn+Al(galfan) ve Zn+Al+Mg alaşımları ile kaplama çalışmaları yapılmaktadır. [3] Oluşturulan üçlü ötektik faz ile (Zn/Al/MgZn<sub>2</sub>) korozyon direncinin galvaniz ve galfan kaplamadan yüksek olması sağlanmaktadır.[4,5] ASTM B 117 testine göre pH : 6,5 olan %5 NaCl tuz püskürtme yöntemiyle korozyona dayanıklılık testi yapılmaktadır.[6] Sadece tuzlu ortamlardaki dayanıma bağlı kalmayarak farklı asidik ve bazik ortamlar hazırlanarak numune yüzeylerindeki %ağırlık kaybı ile de yeni kaplamaların farklı ortamlardaki dayanımları grafikler ile ispatlanabilmektedir.48 saat süre aralıklarla yapılan bu testler sonucu elde edilen veriler ile grafikler oluşturularak yapılması planlanan farklı kaplamalar için yol gösterici nitelik taşımaktadır.[7,8]

### 2. Deneysel Çalışmalar

Yapılan çalışmada 5,5mm İSDEMİR 1006C çelik filmaşın kullanılmıştır. Filmaşınlar soğuk deformasyona uğratılarak çap 2,50 mm'e düşürülmüştür.2,50mm çapa düşürülen çelik tel kaplama öncesi ön hazırlık işlemlerinden (quench+asitle temizleme+flux) geçtikten sonra 450°C'de kullanılan sıcak daldırma ocaklarında 10 m/dk hızla çekilerek çelik tel yüzeyine 110g/m<sup>2</sup> ; 1-Zn(Galvaniz) 2-Zn+Al (Galfan) 3- Zn+Al+Mg kaplama aldırılmıştır. Her farklı kaplamanın farklı pH ortamlarında testlerini yapmak için 15 cm uzunluğunda tel numuneler kesilmiştir.

**pH: 3,5**

Kimyasal : 1000 ml cam beher içerisinde ; 1 litre su içerisinde 1 gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(sodyum sülfat) eklendikten sonra pH'in 3,5 olması için çözelti içerisinde damlalık vasıtası ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (sülfirik asit) eklenmiştir. Manyetik karıştırıcı ve pH metre yardımı ile pH değeri 3,5 olan asidik çözelti hazırlanmış oldu. Önceden kesilen 110 g/m<sup>2</sup> kaplama miktarına sahip, 15 cm uzunluğundaki tellerin asit içerisinde daldırılmadan hassas terazi ile ilk tartımları yapılarak 30 cm uzunluğundaki cam tüpler içerisinde sırası ile yerleştirilmiştir (Çizelge 1). 48 saat sonra cam tüpler içerisinde numuneler sırayla çıkarılır önce saf su ile yıkayıp, kurutularak son ağırlık ölçümleri yapılmıştır.

Çizelge 1 . pH :3,5 olan kimyasal ortamda Zn, Zn+Al, Zn+Al+Mg kaplamada görülen ağırlık kayıpları

İlk Ağırlık (g)	Son Ağırlık (g)	%Ağırlık Kaybı	Ortalama %Ağırlık Kaybı
3,142	3,1407	0,041374920	
3,1380	3,137	0,031867431	
3,2129	3,2116	0,040461888	
3,2985	3,2964	0,063665302	
3,2274	3,2257	0,052673979	
3,3502	3,349	0,035818757	0,040709 Zn
3,1460	3,1448	0,038143675	
3,2685	3,2674	0,033654582	
3,2197	3,2187	0,031058794	
3,1275	3,1263	0,038369305	
3,0742	3,0733	0,029275909	
2,8745	2,8735	0,034788659	
2,8084	2,8074	0,035607463	
3,1628	3,1616	0,037941065	
2,7111	2,7103	0,029508318	Zn
3,0600	3,0592	0,026143791	0,032942 + Al
2,8769	2,8758	0,038235601	
2,4493	2,4486	0,028579594	
2,6108	2,6099	0,034472192	
2,5811	2,5802	0,034868854	
3,4636	3,4628	0,023097355	
3,4117	3,4109	0,023448721	Zn
3,219	3,2182	0,024852439	+ Al
3,3665	3,3658	0,020793109	+ Mg
3,5781	3,5772	0,025153014	0,020763
3,4085	3,4078	0,020536893	
3,4857	3,4847	0,028688642	
3,3849	3,3842	0,020680079	
3,4345	3,4338	0,020381424	
3,4439	3,4432	0,020325793	

**pH:4,56 için**

pH:3,5 olan asidik çözeltiyi hazırlama yönteminde olduğu gibi aynı şekilde işlem adımları takip edilerek pH:4,56 ayarlanarak %ağırlık kaybı hesaplanmıştır.(Çizelge 2)

Çizelge 2. pH:4,56 olan kimyasal ortamda Zn,Zn+Al,Zn+Al+Mg kaplamada görülen ağırlık kayıpları.

**pH: 11,5**

İlk Ağırlık(g)	Son Ağırlık(g)	% Ağırlık Kaybı	Ortalama %Ağırlık Kaybı
4,2095	4,2079	0,038009	
4,4143	4,4128	0,03398	
4,5845	4,5828	0,037081	
4,7286	4,7268	0,038066	0,035384 Zn
4,5234	4,5219	0,033161	
4,4176	4,4159	0,038482	
4,3561	4,3549	0,027548	
4,5345	4,533	0,03308	
4,3183	4,3166	0,039367	
4,6104	4,6088	0,034704	
4,2764	4,2753	0,025723	
3,7269	3,7261	0,021466	
4,0312	4,03	0,029768	
3,9059	3,9052	0,017922	Zn
4,0689	4,0677	0,029492	0,022327 + Al
3,7012	3,7006	0,016211	
4,2471	4,2462	0,021191	
4,4663	4,4655	0,017912	
4,7615	4,7605	0,021002	
3,9856	3,9847	0,022581	
4,8151	4,8142	0,018691	
4,3946	4,3934	0,027306	
4,3944	4,3935	0,020481	
4,7725	4,7716	0,018858	Zn
4,4174	4,4165	0,020374	0,020641 + Al
4,5734	4,5723	0,024052	+ Mg
4,7871	4,7861	0,020889	
4,066	4,0651	0,022135	
4,171	4,1703	0,016783	
4,7502	4,7494	0,016841	

Çözeltinin bazik özellik kazanabilmesi için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(sülfirik asit) yerine NaOH kullanarak pH:11,5 olarak ayarlanmıştır. Hazırlanan numuneler ve ölçümleri Çizelge 3'te sunulmuştur.



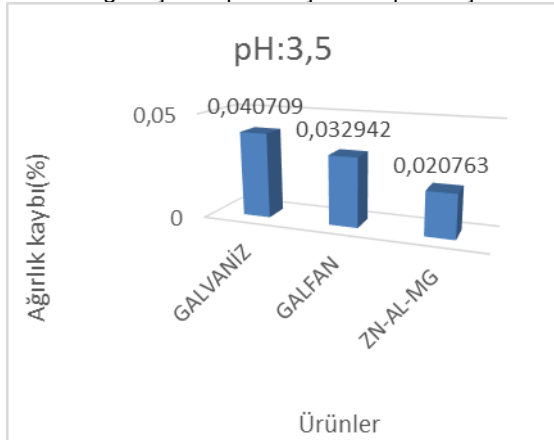
Çizelge 3 . pH :11,5 olan kimyasal ortamda Zn, Zn+Al,

İlk Ağırlık(g)	Son Ağırlık(g)	% Ağırlık Kaybı	Ortalama %Ağırlık Kaybı	
4,4069	4,4065	0,009077	0,010597	Zn
4,5425	4,5424	0,002201		
4,6343	4,6341	0,004316		
4,3745	4,374	0,01143		
4,5196	4,5191	0,011063		
4,5511	4,5503	0,017578		
4,3315	4,3314	0,0022309		
4,2311	4,2302	0,021271		
4,6283	4,6276	0,015124		
4,3085	4,308	0,011605		
3,4185	3,4184	0,002925	0,005661	Zn + Al
3,9818	3,9813	0,012557		
3,8072	3,8068	0,010506		
4,1719	4,1714	0,011985		
3,6659	3,6658	0,002728		
4,0516	4,0513	0,007404		
3,7936	3,7935	0,002636		
3,4073	3,4071	0,00587		
3,9697	3,9697	0		
3,6862	3,6862	0		
4,1517	4,1516	0,002409	0,002486	Zn + Al + Mg
3,5322	3,532	0,005662		
4,049	4,0488	0,004939		
4,6624	4,6623	0,002145		
4,053	4,0528	0,004935		
4,6061	4,606	0,002171		
3,8424	3,8423	0,002603		
3,9352	3,9352	0		
4,514	4,514	0		
4,5734	4,5734	0		

Zn+Al+Mg kaplamada görülen ağırlık kayıpları

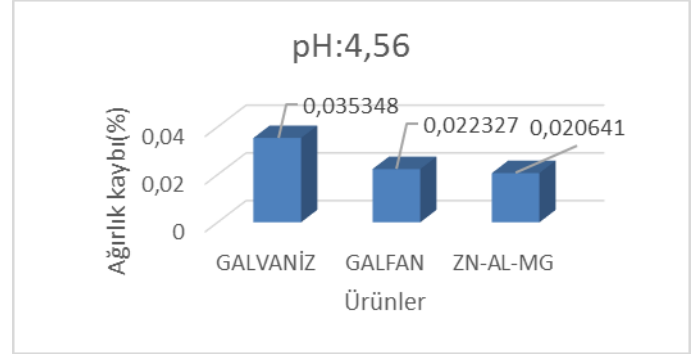
### 3.SONUÇLAR

pH değerinin 3,5-4,56 ve 11,5 olduğu asidik ve bazik ortamlarda kaplama ağırlık kayıpları galvaniz, galfan ve Zn+Al+Mg alaşım kaplama için hesaplanmıştır.



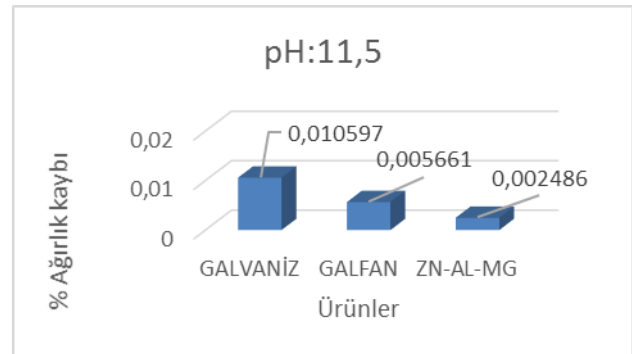
Şekil 1.pH:3,5 olan asidik ortamda farklı kaplamaların %ağırlık kaybı

pH:3,5 olan asidik ortamlarda çelik tel yüzeyindeki kaplama türleri kıyaslandığında en fazla ağırlık kaybı galvaniz kaplamada gözlenir iken; Zn-Al-Mg alaşım kaplamadaki % ağırlık kaybı aynı miktardaki (110 g/m<sup>2</sup>) galvaniz kaplama göre %48,996,aynı miktardaki (110g/m<sup>2</sup>) galfan kaplamaya göre %36,971 azalmıştır. % Ağırlık kaybının az olması korozyona dayanımının daha fazla olacağı anlamına gelmektedir.



Şekil 2. pH: 4,56 olan asidik ortamda farklı kaplamaların %ağırlık kaybı

pH:4,56 olan asidik ortamda galvaniz, galfan, Zn-Al-Mg kaplamalar kıyaslandığında % ağırlık kaybı en fazla galvaniz kaplamada gözlenmiştir. Zn-Al-Mg alaşım kaplamadaki % ağırlık kaybı galvaniz kaplamaya göre %41,606, galfan kaplamaya göre %7,55 azalmıştır.



Şekil 3. pH: 11,5 olan bazik ortamda farklı kaplamaların %ağırlık kaybı

pH:11,5 olan bazik ortamda, asidik ortamda olduğu gibi 48 saat süren test sonucu incelendiğinde korozyon dayanımının yüksek ,%ağırlık kaybının en az olduğu kaplama türü Zn-Al-Mg alaşım ile kaplanan numunelerdir. Zn-Al-Mg alaşım kaplamadaki %ağırlık kaybı galvaniz kaplamaya göre %76,54,galfan kaplamaya göre %56,085 azalmıştır.

### Kaynaklar

[1] Galder Dergisi,Kasım-Aralık 2013 Yıl/2,Sayı/12

[2] Junichi TANAKA,keisuke ONO,Shigenari HAYASHI,Kenichi OHSASA, Toshio NARITA," Effect of Mg and Si on The Microstructure and Corrosion Behaviour of Zn-Al hot dip Coatings on Low Carbon Steel,ISIJ International,Vol.42(2002),80-85



[3] S K Shukla, M. Deepa, Santosh Kumar, "Effect of Mg addition (in Zinc Bath) on Galvanized Sheet Quality", International Journal of Materials Engineering, 2012, 105-111

[4] Nobuyuki SHIMODA, Yuji KUBO, Kohei UEDA, "Corrosion Resistance of Several Zn-Al-Mg Alloy Coated Steels", Report, Nippon Steel & Sumitomo Metal, Technical Report, 108 March 2015

[5] Kristian SALGO, Martin KUSY, "Structure Analysis of Zn-Al-Mg Coating on Steel wire", Research papers, 2013

[6] ASTM B 117 Standard Practice for Operating Salt Spray Apparatus

[7] <http://www.nisshin-steel.co.jp>

[8] <http://www.industry.arcelormittal.com/magnelis>

# COATING OF FERRITIC STAINLESS STEEL WITH Ni<sub>3</sub>Al INTERMETALLIC BY SELF PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS (SHS) AND THE INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE

## KENDİ İLERYEN YÜKSEK SICAKLIK SENTEZLEMESİ İLE FERRİTİK PASLANMAZ ÇELİK ÜZERİNE Ni<sub>3</sub>Al'İNİN KAPLANMASI VE MİKROYAPI İNCELEMESİ

Musa KILIÇ<sup>a</sup>, Mustafa BEKEN<sup>b</sup>, İhsan KIRIK<sup>c</sup>, Niyazi ÖZDEMİR<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Batman Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, İmalat Mühendisliği bölümü, 23119, Batman

<sup>b</sup>Fırat Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metalurji Eğitimi bölümü, 23119, Elazığ

<sup>c</sup>Batman Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Met. ve Mal. Mühendisliği bölümü, 23119, Batman

<sup>d</sup>Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 23119, Elazığ

musa.kilic@batman.edu.tr<sup>a</sup>;mstfbeken@gmail.com<sup>b</sup>;ihсан.kirik@batman.edu.tr<sup>c</sup>; niyazi.ozdemir@firat.edu.tr<sup>d</sup>

### Özet

Bu çalışmada, AISI 430 ferritik paslanmaz çelik üzerine (SHS: Self Propagating High Temperature Synthesis) Kendi Kendine İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezlemesi (KİYSS) yöntemiyle Ni<sub>3</sub>Al metallerarası bileşiği ile kaplanarak işlem parametrelerinin mikroyapı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Kompaktlanan numuneler, ön tavlama yapılmaksızın argon atmosferli bir odacıkta, üzerlerinde 40 N'luk bir kuvvet uygulanarak ısıtılmış ve ateşlenmişlerdir. Daha önce yapılan çalışmalarda, ateşleme ve yanma ile eş zamanlı olarak oluşan Ni<sub>3</sub>Al tabakasının paslanmaz çelik yüzeyine tutunamadığı görüldüğünden, ateşlenen numuneler, pozisyonları değiştirilmeksizin 1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda 45 dakika süreyle difüzyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Ni<sub>3</sub>Al ile kaplanan numuneler mikrosertlik, optik mikroskop, Scanning Electron Microscopy (SEM) ve Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) incelemelerine tabi tutuldu. Çalışma sonucunda ferritik bir paslanmaz çelik, SHS ve bunu izleyen sinterleme yöntemi ile Ni<sub>3</sub>Al metallerarası bileşiği ile kaplanabileceği görülmüştür. Mikroyapı incelemelerinde, ana fazlarla birlikte ara fazların oluştuğu görüldü.

**Anahtar kelimeler:** SHS, Ni<sub>3</sub>Al, kaplama, intermetalik.

### Abstract

In this study, specimens from AISI 430 ferritic stainless steel were coated with Ni<sub>3</sub>Al intermetallic by SHS method and the effects of process parameters on the microstructures of the coated layer and interface were investigated. The compacted specimens were ignited in a chamber under argon atmosphere by applying a force of 40 kN. Since it was seen that in situ coating was not possible, the specimens were annealed at 1000 and 1100 °C for 45 minutes immediately after ignition. It was concluded that the time and temperatures were enough for a sound interface and coating. Ni<sub>3</sub>Al and AISI 430 ferritic stainless steel alloy will be examined with Optical, Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). It examined the microstructure was observed to occur in conjunction with the main phase of interphase.

**Keywords:** SHS; Ni<sub>3</sub>Al, coating, intermetallic

### 1. Giriş

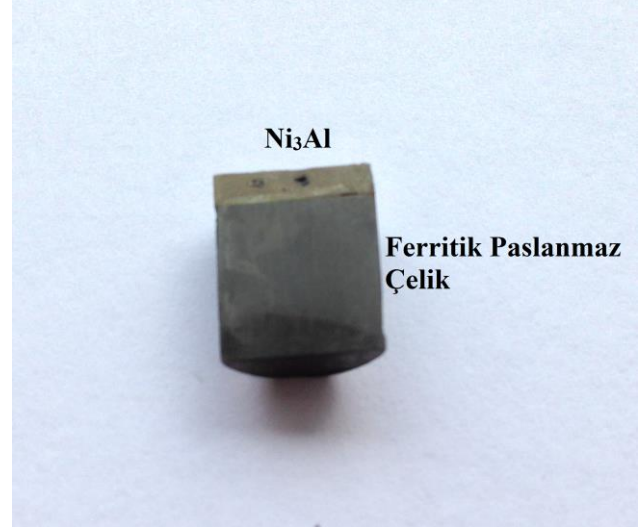
İntermetalik bileşikler yüksek sıcaklıkta oksidasyon dirençleri, mükemmel termal gerilmeleri, düşük yoğunlukları ve cazibeli kombinasyonları nedeniyle geleneksel süper alaşımlar için bu malzemelerin kullanılabilir olabilmeleri umut vericidir [1]. Çeşitli intermetalik alüminidleri arasında, FeAl, Fe<sub>3</sub>Al, NiAl ve Ni<sub>3</sub>Al çevresel saldırıda dirençli ve yükselmiş sıcaklık özelliklerinin görünümü açısından en umut verici olanları olarak görülmektedir [2]. Yüksek sıcaklıkta kullanılacak malzemelerin yüksek oksitlenme, sürünme direnci ve düşük yoğunluk gibi özelliklere sahip olmaları arzu edilir. Bu özelliklerin mükemmel bir kombinasyonuna sahip Ni-Al intermetalikleri, yüksek sıcaklık uygulamaları ve kaplama işlemleri için umut vaat eden malzeme olmasına karşın gevrekliklerinden dolayı şekillendirilmeleri oldukça zordur. Ni-Al ikili faz diyagramında Al<sub>3</sub>Ni, Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>Ni<sub>5</sub>, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al intermetalik bileşikleri mevcuttur. Bu intermetalik bileşiklerden nikelce zengin NiAl ve Ni<sub>3</sub>Al, sistemin en kararlı yapılarıdır [3-4]. Nikel alüminid (Ni<sub>3</sub>Al), yüksek erime noktası, basit düzenli kristal yapısı, düşük yoğunluğa ve ilginç mekanik özelliklere sahiptir. Ni<sub>3</sub>Al-esaslı alaşımlar, yüksek sıcaklık yapı malzemeleri olarak yaygın kullanılmaktadır [1,5,6]. Küçük miktarda bor ilavesi ile Ni<sub>3</sub>Al % 50 den fazla süneklik gösterebilir. Ni<sub>3</sub>Al'un akma dayanımının da sıcaklık ile arttığı Morsi v.d. tarafında tesbit edilmiştir [2,4]. Nikel alüminid tipi koruyucu kaplamalar son zamanlarda nispeten odak noktasıdır. Nikel Alüminid intermetalik alaşımlar (Ni<sub>3</sub>Al ve NiAl) yüksek sıcaklık yapısal kaplama uygulamalarında örneğin; çelik üretim fırınlarının ruloları, brülör tüpler, dövme kalıplar ve kimya endüstrisi için korozyona dayanıklı parçalar, krom alüminid kaplamalar, nikel alüminid kaplamalar yüksek sıcaklık korozyon ortamlar içeren genel endüstriyel uygulamalar için geniş ölçekte yerbulmuş, çelikler üzerine kullanılmaya başlanmıştır. Belirli ortamlardaki aşınma, oksidasyon, korozyon ve erozyona karşı alttabaka malzemelerini korumak için farklı bir yüksek sıcaklık uygulaması olarak Ni<sub>3</sub>Al intermetalikleri uygun hale getirir. Çelik yüzeyine Ni<sub>3</sub>Al kaplama alttabakanın yüksek sıcaklıklarda tribolojik özellikleri yanı sıra oksidasyon ve korozyon direncini de geliştirecektir [5-7] Kutu sementasyon ve sıcak daldırma difüzyon kaplama, silisid / seramik kaplamalar, plazma püskürtme teknikleri,

intermetalik bileşiklerin elektron ışını, fiziksel buhar biriktirme, iyon implantasyonu, lazer yüzey modifikasyonu ve yüzey oksidasyon ile Al-Ti ve Al-Ni intermetalik faz elde edilerek kaplamalar yapılmaktadır. Ancak bu kaplamaların çoğu özellikle yapışma söz konusu olduğunda tatmin edici bulunmamaktadır. Dayanaklı kaplamalar için ön koşul alt tabakala güçlü ve dirençli bir bağ elde etmektir. Birçok durumda, alt-tabaka ve kaplama malzemesi arasında iyi bir bağ ile bağlanmasını teşvik etmek için ek arayüz tabakasının mevcudiyetini gerektirir. Bu açıdan, toz metalurji yöntemi ile özellikle de SHS, titanium üzerine Nikel alüminid koruyucu kaplamalar oluşturmak için ilginç bir yol olduğu kanıtlanmıştır [8-9]. SHS veya yanma sentezi (YS) intermetaliklerin elde edilmesi için nispeten basit bir yol olarak geliştirilmiştir [10]. Yüksek sıcaklık sentezlenmesi intermetalikler, sermetler, seramikler üretmek için gelişmiş bir teknolojidir. Ayrıca araştırmacılar şu anda SHS ile metal yüzeylerinde, seramik, sermet ve intermetalik kaplamalar elde etmek için çalışıldığını bildirmişlerdir. Bu, kaplama işlemi ile bir alttabakayı birleştirerek üreten yeni bir kaplama teknolojisidir [11]. SHS geleneksel toz metalurji yöntemleri ile karşılaştırıldığında daha fazla avantajlar sunmaktadır. sistemi kurmak daha basittir ve fazla masraf gerektirmez. Hızlı ekzotermik reaksiyondan dolayı üretim yapılırken daha az zamana ihtiyaç vardır. SHS işleminde numune tutuşturularak yanma dalgası oluşturulur. Bu dalga numune boyunca ilerlerken uçucu kirlilikleri dışarı atar [12-14]. İşlem, pratik olarak tozların karıştırılması ve bir kalıpta preslenmesi, presten çıkartıldıktan sonra da bir tutuşturucu ile ateşlenmesinden ibarettir [15]. Tutuşturma, ürünün ve reaksiyonun yüksek termal iletkenliğinden dolayı reaksiyon ve ürün morfolojisinde önemli bir rol oynar [16]. Bu çalışmada, ferritik paslanmaz çelik üzerine uygun bileşim oranlarında hazırlanmış olan kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi yoluyla  $Ni_3Al$  kaplanmasının geliştirilmesi incelendi. Uygun koşullar altında elde edilen kaplamalar sinterleme işlemi sonrası kaplama tabakalarının mikroyapıları ve oluşan farklı fazlar optik mikroskop, SEM, EDS, XRD analizleri ile belirlendi. Kaplama tabakaları mikro sertlik cihazı ile sertlik ölçümleri gerçekleştirildi.

## 2. Deneysel çalışmalar

Kaplamalarda kullanılmak üzere altlık malzemesi olarak ferritik paslanmaz çelik ve küresel forma yakın bir şekilde % 99 saflıkta Ni ve Al tozları kullanılmıştır, Ni ve Al tozları ağırlıkça % 87 Ni ve % 13 Al olacak şekilde tartılmış ve homojen bir karışım elde etmek için, içerisinde 12 mm çapında seramik bilye olan mekanik bir karıştırıcıda, 16 devir/dk ile 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Karıştırılan tozlar daha sonra 150, 200, 250 ve 300 MPa'lık basınçlar altında soğuk olarak preslendi. Alt tabaka malzemesi ise yüzeyinde yapışma gerçekleşmesi için uygun bir şekilde parlatılmıştır. Kaplama ve alt tabaka arasında daha iyi bir bağlanma gerçekleşmesi için, paslanmaz çeliğin yüzeyine ince bir tabaka halinde Ni tozu serilmiştir. Kompaktlanan numuneler, ön tavlama yapılmaksızın argon atmosferli bir odacıkta, üzerlerinde 40 N'luk bir kuvvet uygulanarak önısıtma yapılarak ateşlenmişlerdir. Ateşleme sonrası oluşan alev dalgası üstteki Ni-Al karışımını hızla kat ederek  $Ni_3Al$  tabakasını oluşturmuştur. Daha önce yapılan çalışmalarda, ateşleme ve yanma ile eş zamanlı olarak oluşan  $Ni_3Al$  tabakasının paslanmaz çelik yüzeyine tutunamadığı görüldüğünden, ateşlenen numuneler, pozisyonları değiştirilmeksizin 1000 ve 1100 °C

sıcaklıklarda 45 dakika süreyle sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Sinterleme sonrası kaplama işlemi tamamlanan numuneler, hassas kesme cihazı ile ortadan ikiye kesilmiş (Şekil 1).

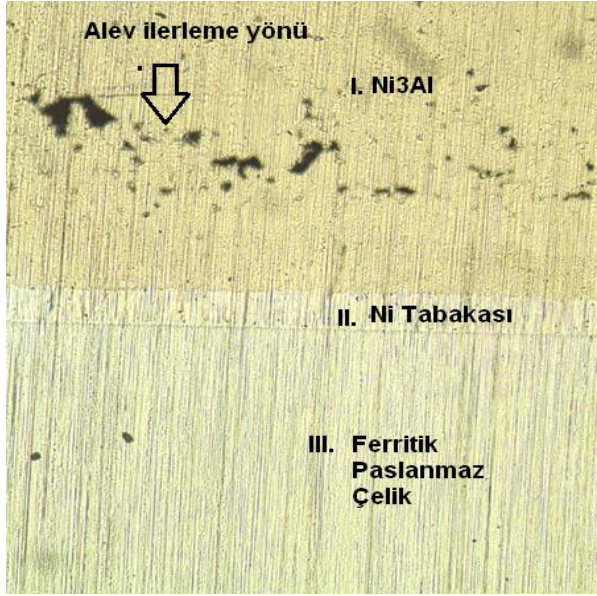


Şekil 1. Kaplanan numunenin makro resmi.

Kesilen numunelerin ara yüzeyleri geleneksel parlatma yöntemleri ile parlatılmış ve akabinde,  $Ni_3Al$  tarafı, 50 ml HCl, 50 ml  $H_2O$  ve 10 gram  $CuSO_4$  çözeltisinde 30 dakika süreyle [17] paslanmaz çelik tarafı ise 4 gram  $CuSO_4$ , 20  $cm^3$  HCl ve 20  $cm^3$   $H_2O$  ile dağlanmış [18]. Dağlanan numuneler optik mikroskop, SEM, EDS ve XRD cihazlarında analizleri yapılmıştır. Kaplamaların mikrosertliği ise mikrosertlik cihazında ölçülerek tespit edildi.

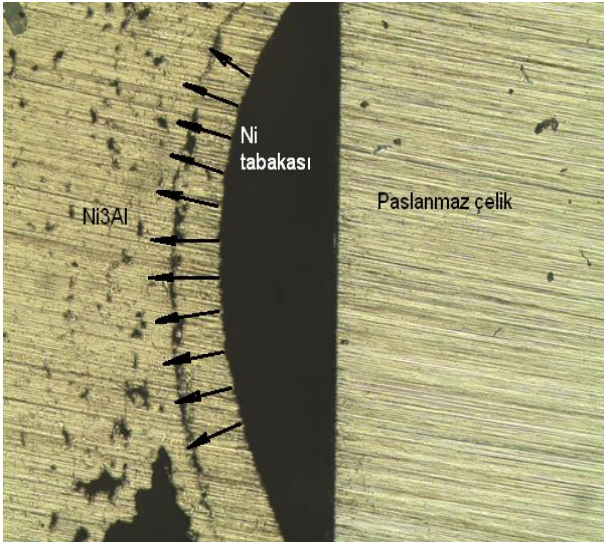
## 3. Sonuçlar ve tartışma

Genel manada tüm numunelerde kaplama kalitesinin iyi olduğu tespit edilmiştir. Ancak bazı numunelerde  $Ni_3Al$  intermetalik malzemesine özgü gerçekleşen gözeneklerin meydana geldiği görülmüştür. Kaplama tabakasının optik mikroskop incelemelerinde, arakesitlerde boşluk olmadığı görülmektedir. Bütün numunelerde arakesit bölgesi, 3 farklı kısımdan oluşmuş ve bu kısımlar I. Gözenekli  $Ni_3Al$  kısmı, II. ara kesitte Ni tabakası ve III. altlık (paslanmaz çelik) olarak belirlenmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Arakesit Bölgesinin Kısımları.

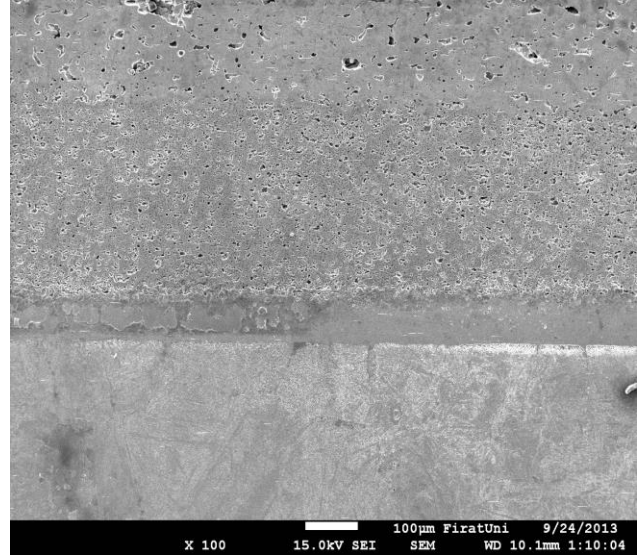
Reaksiyon sentezlemesi sonrası oluşan yanma olukları nedeniyle  $Ni_3Al$  kısmında gözenekli bir yapının oluştuğu gözlenmiştir. Yanma oluklarının alev ilerleme yönüne dik bir doğrultuda olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, yanma olukları arakesitte paralel bir şekilde gelişmiştir. İlk ateşleme esnasında, Ni tabakası ile paslanmaz çelik arasındaki adhezyonun,  $Ni_3Al$  ile Ni tozu arasındakinden daha düşük olması halinde Ni tabakasının reaksiyon ile meydana gelen çekme tesiri ile paslanmaz çelik yüzeyinden ayrılabilirdiği Şekil 3'te görülmektedir.



Şekil 3. Ni tabakasının reaksiyon ile meydana gelen çekme tesiri ile paslanmaz çelik yüzeyinden ayrıldığı resim.

### 3.2. SEM, EDS ve X-Ray Sonuçlarının İncelenmesi

Numunelerde oluşan fazlar, EDS ve XRD sonuçları Ni-Al ikili faz ve Fe-Ni-Al üçlü faz diyagramları yardımıyla değerlendirilerek belirlenmiştir.



Şekil 4. N2 nolu numunenin SEM görüntüsü.

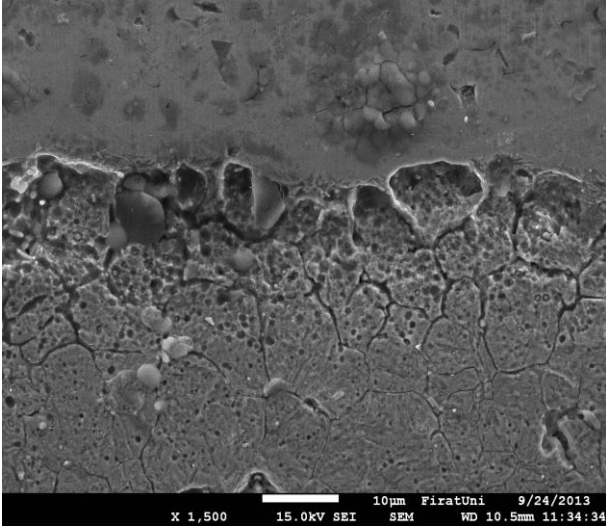
Kaplama numunelerinin arakesitinde oluşan SEM-EDS ve XRD analizleri ile belirlenmiştir (Tablo 4.1). Tablodan görüldüğü gibi ana yapı, kaplama tabakasında  $Ni_3Al$  ve NiAl fazlarından oluşmaktadır. Yalnız kompaktlama basıncı artışı ile, yapıda yarı kararlı  $Ni_3Cr_2$ ,  $Ni_3Al_4$ ,  $Ni_2Al_3$  fazları ile  $Ni_3Al$  gibi fazların oluştuğu görülmektedir. Yine tablodan ara kesitte saf Ni tabakasının değişmeden kaldığı anlaşılmaktadır. İlk 4 numunede  $Ni_5Al_3$  fazının oluştuğu da belirlenmiştir. Bu durum, söz konusu fazın 1100 °C sıcaklıkta tamamen çözündüğünü göstermektedir.

Tablo 1. Deneylere Ait Parametreler, Deney Koşulları, SEM-EDS ve XRD sonuçları.

Numune No	Kompak Basıncı (MPa)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Fazlar	
			EDS	XRD
N1	150	1000	$\alpha$ Fe,Cr Ni NiAl <sub>3</sub> Ni <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> Al NiAl
N2	200	1000	$\alpha$ Fe,Cr Ni Ni <sub>3</sub> Al NiAl <sub>3</sub> Ni <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> Al Ni <sub>3</sub> Al <sub>4</sub>
N3	250	1000	$\alpha$ Fe,Cr Ni NiAl NiAl <sub>3</sub> Ni <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> Al Ni <sub>3</sub> Al <sub>4</sub> NiAl
N4	300	1000	$\gamma$ Fe,Ni NiAl NiAl <sub>3</sub> Ni <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>	Ni <sub>3</sub> Al NiAl Ni <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Ni

EDS ve XRD sonuçlarından görüldüğü gibi sinterleme esnasında ara kesitte bir miktar difüzyon meydana gelmiştir. EDS sonuçları yaklaşık 200  $\mu$ m'lık bir mesafede özellikle Ni'nin paslanmaz çelik tarafına difüze olduğunu göstermektedir. Bu kısımda, nikel kadar olmasa da bir miktar alüminyumun da difüze olduğu EDS sonuçlarından anlaşılmaktadır. Oluşan fazlardan  $Ni_3Al$ , NiAl,  $Ni_3Al_4$ ,  $Ni_3Cr_2$ , Ni,  $Ni_2Al_3$ , NiAl<sub>3</sub> EDS ile belirlenmemiş olsa da XRD sonuçları bu fazların da meydana geldiğini göstermektedir.

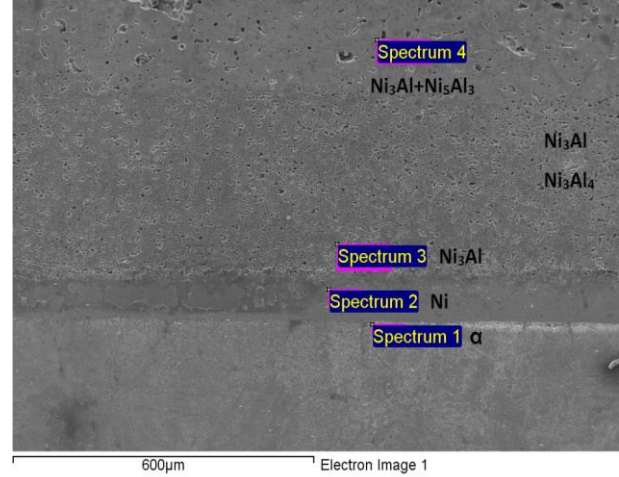




Şekil 5. N3 nolu numunenin SEM görüntüsü

EDS ve XRD sonuçlarından görüldüğü gibi sinterleme esnasında ara kesitte bir miktar difüzyon meydana gelmiştir. EDS sonuçları yaklaşık 200 μm'lık bir mesafede özellikle Ni'in paslanmaz çelik tarafına difüze olduğunu göstermektedir (Şekil 7 ve Tablo 2). Bu kısımda, nikel kadar olmasa da bir miktar alüminyumun da difüze olduğu EDS sonuçlarından anlaşılmaktadır (Tablo 1). Oluşan fazlardan Ni<sub>3</sub>Al, NiAl, Ni<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>, Ni<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>, Ni, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiAl<sub>3</sub> EDS ile belirlenmemiş olsa da XRD sonuçları bu fazların da meydana geldiğini göstermektedir.

La ve arkadaşlarının yapıları çalışmalarında Ni<sub>3</sub>Al kaplama tabakası üretiminde Ni ve Al tozları ön ısıtmaya tabi tutulması durumunda yapılan hesaplamalarda adyabatik sıcaklık olarak 1827°C göstermişler. Ni ve Ni<sub>3</sub>Al ergime sıcaklıkları sırasıyla 1397 ve 1460 °C yani tozların ve ürünlerin ergime noktalarından daha yüksek bir sıcaklık söz konusudur. Reaksiyon gerçekleştiğinde Ni<sub>3</sub>Al bir süre sıvı halde kalacaktır ve sıvı Ni<sub>3</sub>Al içinde Ni çözünmekte veya Ni difüze olmaktadır[20]. Kaplama işlemi yapılmış olan numunelerin SEM ve bu görüntü üzerinde alınan EDS noktaları Şekil 4, 5 ve 6 'da sırasıyla verilmiştir



Şekil 6. N2 nolu numunenin EDS noktaları

Kaplama işlemi yapılmış olan numunelerin XRD analiz sonucunda tespit edilmiş olan tüm fazlar Tablo 1'de gösterilmiş, N2 ve N3 nolu numunelere ait XRD sonuçları Şekil 8 ve 9 da sırasıyla verilmiştir. Ni<sub>3</sub>Al fazı Ni<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub> tipi kübik yapının bir temsilcisi olan CsCl tipi yapının düzenli bir hali olan Ni<sub>3</sub>Al<sub>4</sub> XRD sonuçlarından bütün numunelerde mevcut olduğu görülmüştür. Bu faz Ni<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub> tipi bir yapıdır ve CsCl tipi yapının düzenli bir şeklidir ve Ni<sub>3</sub>Al<sub>4</sub> basit kübi kristal kafese sahiptir[21-22]. Bu faz bir yan ürün olup, Ni-Al denge diyagramında görülmektedir. Ni<sub>3</sub>Al<sub>4</sub> kararsız bir fazdır ve kolayca NiAl ve Al' a ayrışabilir[22]. Ni<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>'ün varlığı Ni-Al sisteminde dönüşümün bazı yerlerde tamamlanamadığı anlamına gelmektedir.

Kompaktlama basıncı 300 MPa olan numunede Ni<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub> fazı yani Ni esaslı süper alaşımlarda görülen ve sigma fazı olarak isimlendirilen faz oluştuğu görülmektedir (Tablo 1) [23]. Sert nano kompozit kaplamalar üzerine yapılan çalışmalardan (Ni-Ti-Cr) sisteminde paslanmaz çelik tarafında Ni<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub> fazının oluştuğu başka araştırmalarda belirtilmiştir[24]. Aynı fazın N4 numaralı numunede (XRD sonuçlarında) oluştuğu görülmektedir.

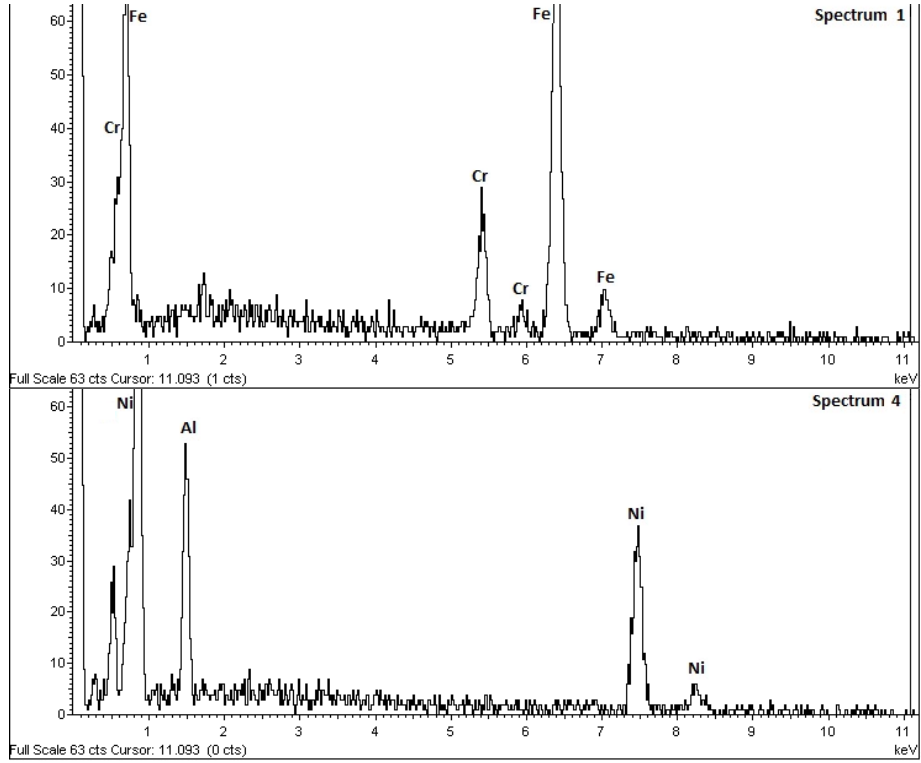
1000 ve 1100 °C'lerde yapılan tavlama, difüzyon mesafeleri açısından bir fark yaratmadığı anlaşılmaktadır. Öte yandan difüzyon sadece paslanmaz çelik ile nikel ara tabaka arasında meydana gelmiştir. Difüzyon mesafesi takriben 150 μm kadardır. Difüze olan elementler, Nikel demir, Demirde nikel ve yine Ni içerisinde Cr'dir. Dolayısıyla, yapılan tavlamanın arakesit bölgesi dışında özellikle karbür oluşturma haricinde bir etkisi olmadığı görülmüştür.

Tablo 2. N2 nolu numunenin EDS ve XRD sonuçları.

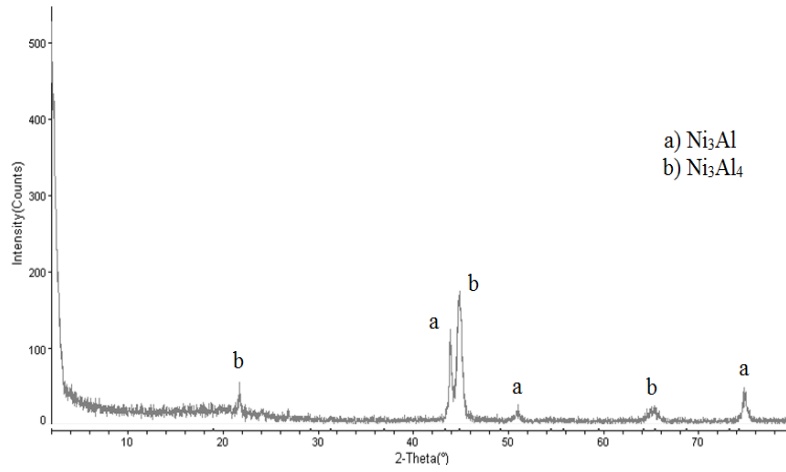
	Element	AppConc.	Intensity Corr.	Weight%	Weight %Sigma	Atomic%	Fazlar
1	Cr K	12.19	1.1575	14.56	1.37	15.47	α Fe,Cr
	Fe K	60.80	0.9834	85.44	1.37	84.53	
	Totals			100.00			
2	Al K	0.51	0.5781	1.41	0.60	3.01	Ni
	Ni K	61.56	0.9980	98.59	0.60	96.99	
	Totals			100.00			
3	Al K	4.48	0.6197	12.70	1.50	24.04	Ni <sub>3</sub> Al
	Ni K	48.79	0.9822	87.30	1.50	75.96	



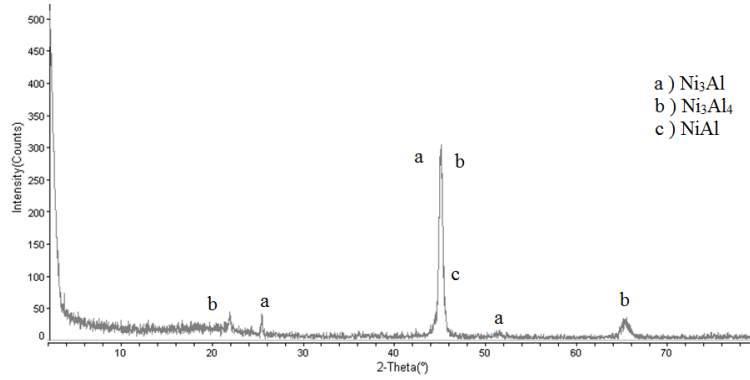
	Totals			100.00			
4	Al K	5.83	0.6338	16.17	1.53	29.57	Ni <sub>3</sub> Al+Ni <sub>5</sub> Al <sub>3</sub>
	Ni K	46.61	0.9773	83.83	1.53	70.43	
	Totals			100.00			



Şekil 7. N2 nolu numuneye ait EDS grafikleri



Şekil 8. N2 nolu numunenin XRD grafiği.



Şekil 9. N3 nolu numunenin XRD grafiği

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada ferritik bir paslanmaz çelik SHS ve bunu izleyen sinterleme yöntemi ile N3Al metallerarası bileşiği ile kaplanmıştır. Elde edilen sonuçları şu şekilde özetlemek mümkündür:

1. SHS ve Sinterleme yöntemi, paslanmaz çeliklerin NiAl metallerarası bileşikleri ile kaplanmasında efektif bir yöntem olarak kullanılabilir.
2. 1100 °C'lik sinterleme sıcaklığı, yarı kararlı metallerarası fazların tam çözünmesi için daha iyi sonuç vermektedir.
3. Nikel ara tabaka kullanımı, yüzeyi ıslatarak, kaplama tabakasının paslanmaz çelik ile daha kolay birleşmesini sağlamaktadır.
4. Kompaktlama basıncının ara fazların meydana gelmesi üzerinde hızlandırıcı bir etkisi olmaktadır.
5. Sinterleme, reaksiyon sonucu oluşan gözeneklerin azalmasına yardım etmektedir.

#### Teşekkür

Bu çalışmada ve hayatın her anında yanımızda olan ancak kendisini 19.02.2015 tarihinde kaybettiğimiz çok değerli hocam Prof. Dr. Nuri Orhan'a Allah'tan rahmet dilerim. Bu çalışma FUBAP-TEF.12.02 no.lu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

#### Kaynaklar

- [1] Li, Y., Liu, Y., Geng, H., Nie, D., Synthesis and cladding of Ni3Al intermetallic on steel substrate by laser controlled reactive synthesis, *Journal of Materials Processing Technology* 171 (2006) 405–410.
- [2] Y. Wang, W. Chen, Microstructures, properties and high-temperature carburization resistances of HVOF thermal sprayed NiAl intermetallic-based alloy coatings, *Surface and Coatings Technology* 183 (2004) 18–28.
- [3] Michael Brammer, T., Improving the phase stability and oxidation resistance of  $\beta$ -NiAl, Master of science, Iowa State University, Ames, Iowa, 2011.
- [4] K. Morsi, Review: reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials, *Materials Science and Engineering A299* (2001) 1–15.
- [5] Singh Sidhu, B., Prakash, S., Evaluation of the corrosion behaviour of plasma-sprayed Ni3Al

coatings on steel in oxidation and molten salt environments at 900 °C, *Surface and Coatings Technology* 166 (2003) 89–100.

- [6] Li, S., Feng, D., Luo, H., Microstructure and abrasive wear performance of chromium carbide reinforced Ni3Al matrix composite coating, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 4542–4546.
- [7] Li-yuan, S., Ting-fei, X., Chen, L., Jian-ting, G., Yu-feng, Z., Effect of extrusion process on microstructure and mechanical properties of Ni3Al – B - Cr alloy during self-propagation high-temperature synthesis, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22(2012) 489\_495.
- [8] G.P. Cammarota, A. Casagrande, G. Poli, P. Veronesi, Ni–Al–Ti coatings obtained by microwave assisted SHS: Effect of annealing on microstructural and mechanical properties, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 1429–1437.
- [9] Boromei, A. Casagrande, F. Tarterini, G. Poli, P. Veronesi, R. Rosa, Ni–Al–Ti coatings obtained by microwave assisted SHS: Oxidation behaviour in the 750–900 °C range, *Surface & Coatings Technology* 204 (2010) 1793–1799.
- [10] X. Zhu, T. Zhang, D. Marchant, V. Morris, The structure and properties of NiAl formed by SHS using induction heating, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 1251–1260.
- [11] La, P., Bai, M., Xue, Q., Liu, W., A study of Ni3Al coating on carbon steel surface via the SHS casting route, *Surface and Coatings Technology* 113 (1999) 44–51.
- [12] Zanotti, C., Giuliani, P., Terrosu, A., Gennari, S., Maglia, F., “Porous Ni -Ti, ignition and combustion synthesis”, *Intermetallics*, 15, 404-412, 2007.
- [13] Bansiddhi, T.D. Sargeant, S.I. Stupp, D.C. Dunand, “Porous NiTi for bone implants: A review”, *Acta Biomaterialia*, 4, 773–782, 2008.
- [14] Goh, C.W., Gu, Y.W., Lim, C.S., Tay, B.Y., “Influence of nanocrystalline Ni-Ti reaction agent on self-propagating high-temperature synthesized porous NiTi”, *Intermetallics*, 15, 461-467, 2007.
- [15] Tay, B.Y., Goh, C.W., Yong, M.S., Soutar, A.M., Li, Q., Ho, M.K., Myint, M.H., Gu, Y.W., Lim, C.S., “Self-propagating high-temperature synthesis of

- porous NiTi", SIMTech technical reports, 7-1, 21-25, 2006.
- [16] Kaya, M., Orhan, N., Somunkıran, İ., Kurt, B., Toz Metalurjisiyle Üretilen Gözenekli Niti Şekil Hatırlamalı Alaşımların Gözenek Karakteristikleri Ve Faz Yoğunlukları Üzerinde Soğuk Presleme Basıncının Etkisi, 5<sup>th</sup> International Powder Metallurgy Conference, Ankara.
- [17] Yuyong Chen , D.D.L Chung , Nickel aluminid (Ni3Al) by reaktive infiltration , Journal of materials sience, 31 (1996) 2117-2122.
- [18] www.asminternational.org. 10.11.2015.
- [19] Tosun, G., Özler, L., Kaya, M., Orhan, N., 2008, SHS yöntemi ile üretilen NiTi alaşımlarının gözenek oranının incelenmesi , 5th International Powder Metallurgy Conference, 1353-1367, Ankara.
- [20] Ergin, N., Yörük, G., Özdemir, Ö., 2011, Elektrik akımı destekli sinterleme yöntemi ile NiAl esaslı kaplama üretimi, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 16-18 May 2011, Elazığ, Turkey.
- [21] M. Ellner, S. Kek, B. Predel, Ni<sub>3</sub>Al<sub>4</sub> - A phase with ordered vacancies isotypic to Ni<sub>3</sub>Ga<sub>4</sub>, Journal of the Less Common Metals, Volume 154, Issue 1, 1 October 1989, Pages 207–215.
- [22] Y. Mishin, Atomistic modeling of  $\gamma$  and  $\gamma'$ -phases of the Ni-Al system , Acta Materialia 52 (2004) 1451–1467.
- [23] Al – Aql AA, Al- SalhiMS , Ansani M.I. , Precipitation in Ni-35 at pct Cr Alloy, J. Material Science Technology V 18 No:1, 2002.
- [24] Pogrebnyak A. , and Beresnev V.M., Hard Nano composite Coatngs , Theirstructure and Popentre Böl.6 p 149 – <http://dx.doi.org/10.5772/50567>

# THE INVESTIGATION OF OPTICAL PROPERTIES OF TRANSLUCENT DUAL CATION DOPPED $\alpha$ -SiAlON CERAMICS

## ÇİFT KATYON KATKILI yarı SAYDAM $\alpha$ - SiAlON SERAMİKLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Suna AVCIOGLU<sup>a</sup> ve Semra KURAMA<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye, E-posta: suna.avcioglu@omu.edu.tr

<sup>b</sup>Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, E-posta: skurama@anadolu.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada eklenti katyonun  $\alpha$ -SiAlON seramiklerin optik özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması ve kompozisyon optimizasyonu sağlanarak SiAlON seramiklerin optik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Transparan  $\alpha$ -SiAlON seramiklerin optik özelliklerine sinterleme katkısı türünün ve miktarının etkilerini incelemek amacıyla üç farklı katyon ( $Dy^{+3}$ ,  $Y^{+3}$ ,  $La^{+3}$ ) seçilmiş ve her katyon kombinasyonu için  $m=2$ ,  $n=1$  oranları ile çalışılmıştır. Geleneksel öğütme ile hazırlanan tozlar spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi kullanılarak sinterlenmiştir. Üretilen numuneler taramalı elektron mikroskobu (SEM), x-ışınları analizi (XRD) ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar yoğunluk, faz kompozisyonu, mikroyapı ve optik özellikler göz önünde bulundurularak değerlendirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:**  $\alpha$ -SiAlON, Optik özellikler, SPS, Mikroyapı, AlN-politip

### Abstract

In this study, the investigation of effects of dopand type on the optical properties of  $\alpha$ -SiAlON ceramics and optimization of its optical properties by providing composition optimization is intended. In order to examine the effects of the type and amount of the sintering additives on the optical properties of transparent  $\alpha$ -SiAlON ceramics, three different cation ( $Dy^{+3}$ ,  $Y^{+3}$ ,  $La^{+3}$ ) and for each cation combination  $m=2$ ,  $n=1$  ratios were selected and studied. The starting powders produced by conventional method were sintered by spark plasma sintering (SPS) technique. Samples were characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) measurements. The results were discussed using the relationship between density, phase composition, microstructure and mechanical properties.

**Keywords:** SiAlON, Optical properties, SPS, Microstructure, AlN-politypes,

### 1. Giriş

Camlara, tek kristalin malzemelere ve birçok oksit seramiğe kıyasla SiAlON seramikleri daha iyi ısı, kimyasal ve mekanik özelliğe sahiptir. Son yıllarda  $\alpha$ -SiAlON seramiklerin zorlayıcı uygulama alanlarında kullanılan

mevcut şeffaf seramiklere alternatif bir malzeme olabileceği birçok araştırmacı tarafından fark edilmiştir.  $\alpha$ -SiAlON seramikleri optik özelliklerinin iyileştirilmesiyle yüksek sıcaklık pencereleri, plazma panelleri (PDPs), koruyucu zırh uygulamalarında kullanılabilme potansiyeli yüksek malzemelerdir.

Literatürde SiAlON seramiklerin optik özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine yapılan çalışmalar gittikçe artmaktadır. Karunatne ve ark. 100 $\mu$ m kalınlığa sahip, yarı saydam ve nadir toprak elementi katkı plaka şeklinde  $\alpha$ -SiAlON seramiklerini üretilebildiklerini rapor etmiştir [1]. Jones ve ark.  $\alpha/\beta$ -SiAlON seramiklerin optik özelliklerini inceleyen çalışmalar yapmıştır [2]. Daha sonraki yıllarda aynı araştırmacılar %70 geçirgenliğe sahip Lu- $\alpha$ -sialon seramiklerin SPS yöntemi ile üretilebildiğini rapor etmiştir [3]. Shan Yingchun ve ark. sıcak presleme yöntemi ile ürettikleri yarı saydam Y- $\alpha$ -sialon seramiklerin geçirgenliğini sinterleme koşullarının optimizasyonu ile arttırmayı amaçlamıştır [4]. Xiong 0.5mm kalınlıktaki Mg katkı  $\alpha$ -sialon seramikte %66,4 geçirgenliğe ulaşmıştır [5]. Mg ve Lu dışında Yb, Nd, Dy, Y, Lu ve Gd gibi daha birçok element katkı maddesi olarak kullanılmış ve şeffaf  $\alpha$ -sialon seramiklerin üretimindeki etkileri araştırılmıştır. Ancak yapılan tüm bu çalışmalarda genel olarak tek katyonlu kompozisyon sistemleri üzerine yoğunlaşmış, çift katyonlu sistemler üzerinde çok fazla çalışma gerçekleştirilmemiştir. Ayrıca literatürde  $La^{+3}$  katkısının saydam  $\alpha$ -SiAlON seramiklerin üretiminde kullanıldığını rapor eden bir çalışma yer almamaktadır. Bu çalışmada Dy-La, Dy-Y ve Y-La katkı saydam  $\alpha$ -SiAlON seramiklerin spark plazma sinterleme yöntemi ile üretiminin gerçekleştirilmesi ve katyon cinsinin optik özellikler üzerine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır.

### 2. Deneysel Çalışmalar

$\alpha$ -SiAlON seramiklerin optik özelliklerine sinterleme katkısı türünün etkilerini incelemek amacıyla üç farklı katyon sistemi ( %50  $Dy^{+3}$  + %50  $Y^{+3}$  ), ( %50  $Dy^{+3}$  + %50  $La^{+3}$  ), ( %50  $La^{+3}$  + %50  $Y^{+3}$  ) seçilmiş ve her katyon sistemi için ( $m=2$ ,  $n=1$ ) kompozisyonunda çalışılmıştır. Kompozisyon hesaplamaları yapılırken oksit dışı tozların ( $Si_3N_4$  ve AlN) yüzeyinde bulunan oksit tabakalar göz ardı edilmiştir. Bunun nedeni  $m=2n$  oranının sahip kompozisyonların  $Si_3N_4$ -

9AlN:M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bağ doğrusu üzerinde yer alması, dolayısı ile yüzey oksitlerini ihmal etmeden oksit dengesini sağlamanın hayli güç olmasıdır. Kompozisyonların hazırlanmasında α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (UBE-10, %1,6 yüzey oksidi), AlN (Tokuyama, %1 yüzey oksidi), Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich Chemical Co., %99,9 saflıkta), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich Chemical Co., %99,9 saflıkta) ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich Chemical Co., %99,9 saflıkta) ticari tozları kullanılmıştır. **Çizelge 1'de** hazırlanan kompozisyonların kodları ve içerikleri yer almaktadır. Tozların tasarlanan kompozisyonlara göre tartımından sonra öğütme işlemi izopropil alkol ortamında, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> değirmen ve Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bilyeler kullanılarak, Fritsch firmasına ait Pulverisette 5 model eksenel değirmende gerçekleştirilmiştir. 30'ar gr hazırlanan toz karışımlarına ağırlıkça 1/1,5/2 toz/bilye/alkol oranına göre izopropil alkol ve bilye ilave edilmiş, işlem 300 devir/dakika hızla karıştırılarak 2 saat sürmüştür. Hazırlanan çamur, aglomerasyona neden olmadan alkolden arındırmak amacıyla, sıcaklık ve dönme hızı kontrol edilerek, Heidolph firmasına ait WB2000 model dönel kurutucuda kurutulmuştur. Dönme hızı 30 devir/dk ve su sıcaklığı 55°C tutulmuştur. Numunelerin sinterlenmesi spark plazma sinterleme (SPS) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tozlar 3'er gramlık karışımlar halinde iç yüzeyi toz-kalıp etkileşimini önlemek amacıyla grafit kağıt kaplı, grafit esaslı kalıbın içine koyulmuştur. Kalıp daha sonra FCT GmbH firmasına ait SPS fırın haznesindeki iki metal piston arasına yerleştirilerek, 100 °C/dak ısıtma hızı ve 300 °C/dak soğutma hızıyla ve 50MPa basınç altında sinterlenmiştir. İşlem süresince sıcaklık grafit kalıp yüzeyinden optik pirometre ile okunmuştur. Sinterlenen numunelerin yoğunluk değerleri Arşimet yöntemiyle ölçülmüştür. Ayrıca, X-ışınları difraktometresi (Rigaku Rint 2000) yardımıyla 20-60° arasında faz analizi, taramalı elektron mikroskopu (SEM- Zeiss Supra 50V) ile mikroyapısal analiz gerçekleştirilmiş ve FT-IR (Brunker Tensor 27) ile 1000-7000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında optik özellikleri karakterize edilmiştir.

**Çizelge 1.** Hazırlanan kompozisyonlar ve kodları

Numune Kodu	Hammadde				
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	AlN	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
DyY2010	√	√	√	√	-
LaY2010	√	√	√	-	√
DyLa2010	√	√	-	√	√

### 3. Bulgular ve Tartışma

SPS ile sinterlenen numunelerin kodları, sinterleme koşulları ve elde edilen yoğunluk değerleri **çizelge 2'de** yer almaktadır. Çift katyonlu m=2n oranına sahip (Dy<sup>+3</sup>-La<sup>+3</sup>, Y<sup>+3</sup>-La<sup>+3</sup>, Dy<sup>+3</sup>-Y<sup>+3</sup>) SiAlON seramikler sinterleme sonrası yaklaşık %98 teorik yoğunluğa ulaşmıştır. Katkı maddesi olarak Dy<sup>+3</sup> kullanılan numunelerde daha kolay yoğunlaşma sağlandığı ve bu numunelerin yoğunluklarının YLa2010 numunesine kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

**Çizelge 2.** Sinterlenen numunelerin kodları, sinterleme koşulları ve elde edilen yoğunluklar.

Numune Kodu	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Bekleme Süresi (sn.)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )
DyLa2010	1600	75	3,54
YLa2010	1600	75	3,40
DyY2010	1600	75	3,50

Numunelerin taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri **Şekil 1'de** verilmiştir. Görüntülerde farklı kontrast yaratan üç fazın mevcudiyeti dikkat çekmektedir. En koyu renge sahip (**1** ile işaretlenen noktadaki) iğnemi fazın α-SiAlON seramiklerinde varlığına sıklıkla rastlanan AlN-politip fazı olduğu yapılan XRD ve EDX çalışmaları sonucunda tespit edilmiştir. **Çizelge 3'te** sinterlenen seramiklerin geçirim değerleri ve faz içerikleri yer almaktadır.

**Çizelge 3.** Sinterlenen numunelerin kodları, geçirim değerleri ve faz içerikleri.

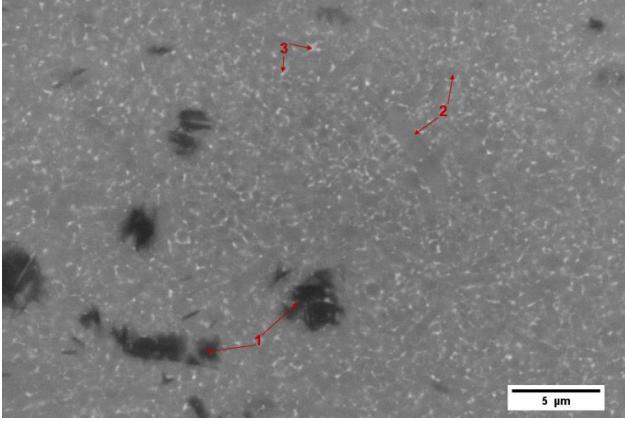
Numune Kodu	Geçirim (%)	Faz İçeriği	
		α-SiAlON	AlN-politip
DyLa2010	7,8	*ÇG	**O
YLa2010	21,489	*ÇG	**O
DyY2010	49,9	*ÇG	***ÇZ

\*ÇG: çok güçlü, \*\*O: orta düzeyde, \*\*\*ÇZ: çok zayıf

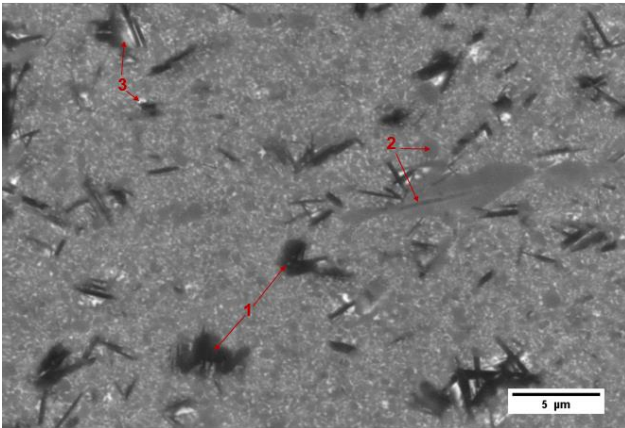
SEM görüntülerinde α-SiAlON taneleri AlN-politiplerine kıyasla daha açık gri renkte görünmektedir ve **2** ile işaretlenmiştir. α-SiAlON tanelerinin morfolojisi incelendiğinde; genel olarak yuvarlak tane yapısına sahip olmasının yanı sıra az miktarda da olsa uzamış tanelerin varlığı gözlemlenmektedir. Taneler arasında yer alan camsı faz atom ağırlığı α-SiAlON'a göre daha yüksek olduğundan beyaz olarak görünmektedir (**3** ile işaretlenen noktalarda). YLa2010 ve DyLa2010 kodlu numuneler DyY2010 kompozisyonuna kıyasla hem daha fazla camsı faz hem de AlN-politip fazı içermektedir. Bu fazların miktarlarının yanı sıra mikroyapıdaki dağılımlarının da DyY2010 kodlu numuneden farklı olduğu açıkça görülmektedir. DyY2010 numunede genellikle üçlü tane birleşim noktalarında konumlanan camsı faz, YLa2010 ve DyLa2010 kodlu numunelerde α-SiAlON tanelerini tamamen çevrelemekte ve iğnemi AlN-politip taneleri arasında yoğunlaşmaktadır.



Yapılan taşlama çalışmaları ile inceltlen numunenin FTIR sonuçları **Şekil 2'de** yer almaktadır. ~0,3mm kalınlık için tüm numuneler arasında kızıl ötesi dalga boyunda en fazla geçirgenlik değerine %49,9 ile DyY2010 kodlu numune ulaşmıştır. Üretilen numuneler arasında en düşük geçirgenliğe sahip olan DyLa2010 kodlu numunenin maksimum geçirgenlik değeri 2050-2150 $cm^{-1}$  dalga sayısı aralığı için %7,8 iken aynı aralıkta DyY2010 kodlu numune yaklaşık olarak 7 kat daha geçirendir. Numunelerin geçirgenlik değerleri arasındaki bu büyük farkın nedeni morfolojilerindeki değişikliklerdir.



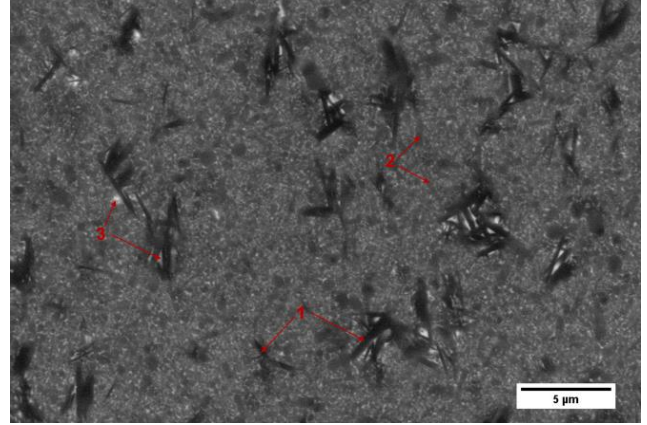
(a)



(b)

**Şekil 1.** Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a) DyY2010, (b) DyLa2010, (c) YLa2010.

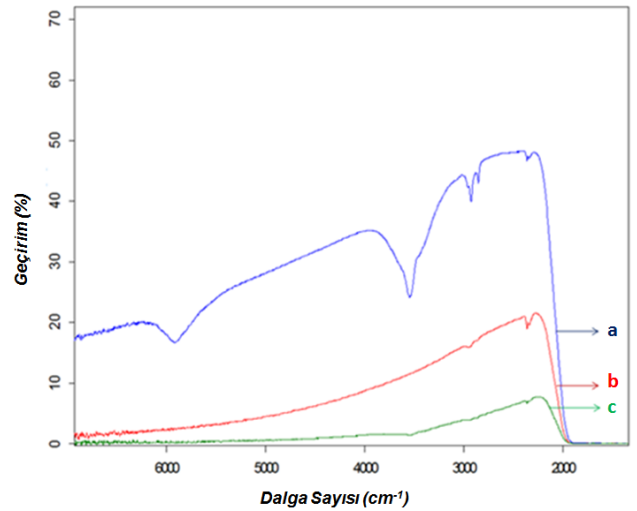
$\alpha$ -SiAlON seramiklerin optik özelliklerini belirleyen en temel faktörlerin yoğunluk ve faz içeriği olduğu bilinmektedir. Üretilen tüm numunelerin en az %98 teorik yoğunluğa ulaştığı göz önüne alındığında porozite mevcudiyetinin optik geçirgenlikte farklılık yaratmış olması gibi bir olasılık söz konusu değildir.



(c)

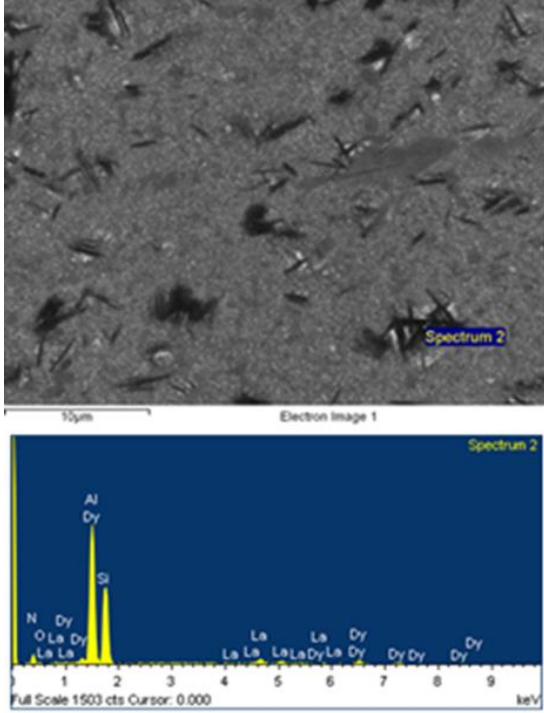
**Şekil 1 (devamı).** Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen geri yansıyan elektron görüntüleri, (a) DyY2010, (b) DyLa2010, (c) YLa2010.

Ancak YLa2010 ve DyLa2010 kodlu numunelerde mevcut ikincil fazların miktarının daha yüksek ve dağılımının daha heterojen olduğu ele alındığında, bu numunelerde elde edilen geçirgenlik değerlerinin DyY2010 kodlu numuneye kıyasla daha düşük oluşu beklenen bir sonuçtur. Aynı nedenlerden dolayı YLa2010 kodlu numunenin geçirgenlik değeri %21,489 ile DyLa2010 numunesine kıyasla daha yüksektir. Katkı malzemesi olarak  $Dy^{+3}$  içeren kompozisyonlarla hazırlanmış numunelerin geçirgenlik eğrilerinde 3540 $cm^{-1}$ 'de  $6H_{15/2} \rightarrow 6H_{11/2}$  elektron geçişinden kaynaklı soğurma piki görülürken, YLa2010 numunesine ait geçirgenlik eğrisinde bu pik görülmemektedir.

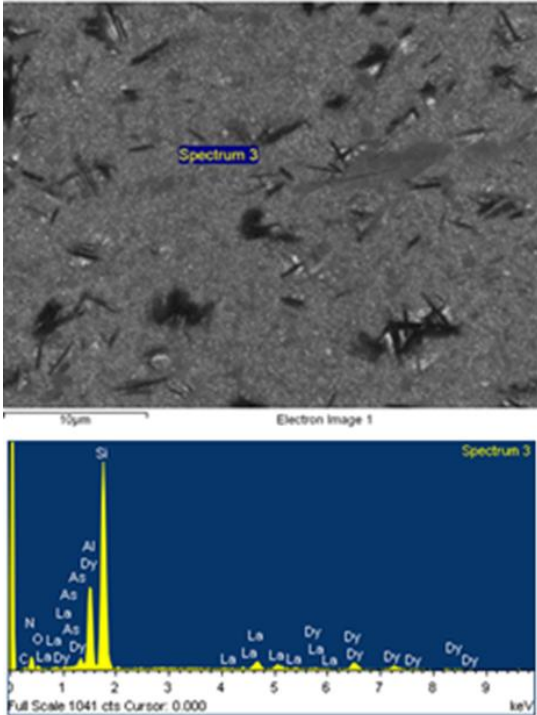


**Şekil 2.** Karşılaştırmalı FTIR grafikleri. (a-mavi, DyY2010), (b-kırmızı, YLa2010), (c- yeşil, DyLa2010)

**Şekil 3 ve 4'te** yer alan EDX analizi sonuçları, spektrum 2 noktasındaki fazın Al ve  $Dy^{+3}$ 'ca çok daha zengin olduğunu, spektrum 3 noktasında ise Si miktarının daha fazla olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. DyLa2010 kodlu numunde AlN-politip fazı üzerinde yapılan EDX analizi.



Şekil 4. DyLa2010 kodlu numunde  $\alpha$ -SiAlON fazı üzerinde yapılan EDX analizi.

Spektrum 3 noktasında yapılan analiz sonucu bölgede %35,64 oranında Si olduğu görülmektedir ve spektrum 2 noktasında sadece %24 oranında mevcuttur. Çizelge 4'te de analiz yapılan bölgelerdeki elementlerin ağırlıkça yüzdeleri yer almaktadır. Elde edilen verilere göre AlN-

politip fazı  $\alpha$ -Sialon faz bölgesine kıyasla ağırlıkça %16 daha fazla Al içermektedir.

Çizelge 4. Farklı faz bölgelerindeki elementlerin (% ağırlıkça) oranları.

Element	Spektrum 2 (% ağırlık)	Spektrum 3 (% ağırlık)
N	31,98	33,72
O	6,35	4,94
Al	11,88	27,91
Si	35,64	24,20
Dy	5,93	4,95
La	8,22	4,28

#### 4. Sonuç

Sinterlenen çift katyonlu  $\alpha$ -SiAlON seramiklerinden en yüksek geçirgenliği DyY2010 kodlu numune sergilemiştir. Bunun temel nedeni, katkı maddesi olarak  $Dy^{+3}$  ve  $Y^{+3}$  katyonları kullanılarak üretilen seramiğin daha az ikincil faz içermesidir.  $La^{+3}$  katkısının  $\alpha$ -SiAlON fazını  $Dy^{+3}$  ve  $Y^{+3}$  kadar kararlı kılamadığı, bunun sonucunda da  $La^{+3}$  içerikli kompozisyonlarda daha yüksek miktarda ikincil faz meydana geldiği tespit edilmiştir. İkincil fazların varlığı kadar bu fazların mikroyapıdaki dağılımının da  $\alpha$ -SiAlON seramiklerin optik özellikleri üzerinde etkili olduğu görülmüştür. DyLa2010 ve YLa2010 kodlu numunelerde AlN-politip fazının bölgesel olarak topaklanması ve AlN-politip taneleri arasına camı fazın hapsolması bu numunelerde bölgesel kırıcılık indeksini arttırmış ve seramiklerin geçirim özelliğine negatif yönde etki etmiştir.

Sonuç olarak yapılan çalışma göstermiştir ki  $\alpha$ -SiAlON seramiklerin optik özellikleri üzerine ikincil fazların mevcudiyeti ve mikroyapıdaki dağılımı oldukça etkilidir. Farklı kırıcılık indeksine sahip birden fazla fazın yapı içerisindeki varlığı  $\alpha$ -SiAlON seramiklerin optik geçirgenliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Doğru katkı maddesi seçimi ile kompozisyon optimizasyonu sağlanarak yüksek optik ve kızıl ötesi geçirgenliğe sahip  $\alpha$ -SiAlON seramiklerin üretimi mümkündür.

#### Kaynaklar

- [1] B. S. B. Karunatne, R. J. Lumby, and M. H. Lewis, Rare-Earth-Doped  $\alpha$ -Sialon Ceramics with Novel Optical Properties, J. Mater. Res., 11, 2790–4,1996.

- [2] M.I. Jones, H. Hyuga, K. Hirao, Y. Yamauchi, Highly Transparent Lu- $\alpha$ -SiAlON, *J. Am. Ceram. Soc.* 87, 4, 714, 2004.
- [3] M.I. Jones, H. Hyuga, K. Hirao, Optical and Mechanical Properties of  $\alpha/\beta$ -SiAlON Composites *J. Am. Ceram. Soc.* 86, 3, 520, 2003.
- [4] Shan Yingchun, Xu Jiujun, Guan Chunlong, and Li Jiangtao, Preparation and Properties of Translucent Y- $\alpha$ -Sialon Ceramics by Two-Steps Hot Pressing, *Key Engineering Materials*, Cilt. 434-435, 661-663, 2010.
- [5] Y. Xiong, Z.Y. Fu, H. Wang, Y.C. Wang, J.Y. Zhang, Q.J. Zhang, Microstructure and properties of translucent Mg-sialon ceramics prepared by spark plasma sintering, *Materials Science and Engineering A* Vol. 488, p. 475, 2008.

# STRUCTURAL TRANSITION IN THE $C_nB_{6-n}H_6$ (N=0-6) CLUSTERS

## $C_nB_{6-n}H_6$ (N=0-6) TOPAKLARINDAKİ YAPISAL GEÇİŞ

İskender Muz<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Öğretmenliği, 50300, Nevşehir, Türkiye  
E-posta: iskender.muz@nevsehir.edu.tr

### Özet

$C_nB_{6-n}H_6$  (n=0-6) topaklarında üç boyuttan (3D) benzen tipi düzlemsel yapılara (2D) geçiş incelendi. Her bir topağın olası izomerlerinin bulunabilmesi için olasılıklı arama yöntemi kullanıldı. Düşük enerjili izomerlerin bulunmasının ardından B3LYP seviyesinde optimizasyon ve frekans hesaplamaları gerçekleştirildi. Bağlı enerji farklarının tahmin edilebilmesi için CCSD(T) seviyesi kullanıldı. Elde edilen sonuçların gelecekte yapılması planlanan deneysel çalışmalara ışık tutması beklenir.

**Anahtar kelimeler:** Karboran topakları, Olasılıklı arama yöntemi, Yapısal Geçiş, Yoğunluk fonksiyonel teorisi.

### Abstract

We examined a structural transition from three dimensional structures to planar benzene-like structures in the  $C_nB_{6-n}H_6$  (n=0-6) clusters. The possible isomers of each cluster were investigated using the stochastic search method. After the low-lying isomers are founded, the optimization and frequency calculations are performed using B3LYP level. In order to estimate relative energies, single-point energy calculations were also carried out using the CCSD(T) level. The obtained results are expected to shed light the experimental studies in the future.

**Keywords:** Carborane clusters, Stochastic search method, Structural transition, Density functional theory.

### 1. Giriş

Karboranlar; karbon, bor ve hidrojen atomlarından oluşan bileşik sınıfı olarak adlandırılır. Karbon ve bor atomları, güçlü kimyasal bağ kapasiteleri sayesinde hidrojenle çeşitli kararlı bileşikler oluşturabilmektedir [1]. Karboran topakları eşsiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Bu sebeple yapı blokları olarak malzeme biliminde, süper asit ve ligant olarak kimyada, bor ile nötron tedavi uygulaması olarak ise tıpta önemli bir yere sahiptir [2-5].

Literatürde silisyum ve fosfor atomlarının karbon atomları ile yer değiştirmesi sonucunda üç boyuttan (3D) benzen tipi düzlemsel yapılara (2D) geçiş olduğunu rapor eden bazı çalışmalara rastlanmaktadır [6-8]. Karboran topaklarında, karbon atomlarının bor atomlarının yerini alması sonucunda böyle bir geçiş ise ilgi uyandırmaktadır. Bununla birlikte karboran topakları üzerine literatürde şimdiye kadar sınırlı sayıda çalışma rapor edilmiştir [9-13]. Dahası bu çalışmalar incelendiğinde karboran topaklarının sistematik olarak incelenmediği görülmektedir. Sonuç olarak karboran topaklarında atomların yer değiştirmesi sonrasında yapısal bir geçiş olup olmadığının bilinmemesi literatürde önemli bir eksikliklerdir.

Bu bildiri öncelikli amaç,  $C_nB_{6-n}H_6$  (n=0-6) topaklarında bor atomlarının yerini karbon atomlarının alması sonucunda olası yapısal geçişin incelenmesi ve bu geçişlerden sorumlu olan yalancı Jahn-Teller etkisinin nerede etkisi gösterdiğinin izlenmesidir. Bu anlamda karboran topaklarının olası tüm izomerlerinin bulunabilmesi için olasılıklı arama yöntemi kullanılacaktır [14]. Arama yöntemi sonrasında elde edilen en kararlı izomerler ve diğer bazı izomerlerin yapısal ve enerji durumları incelenecektir.

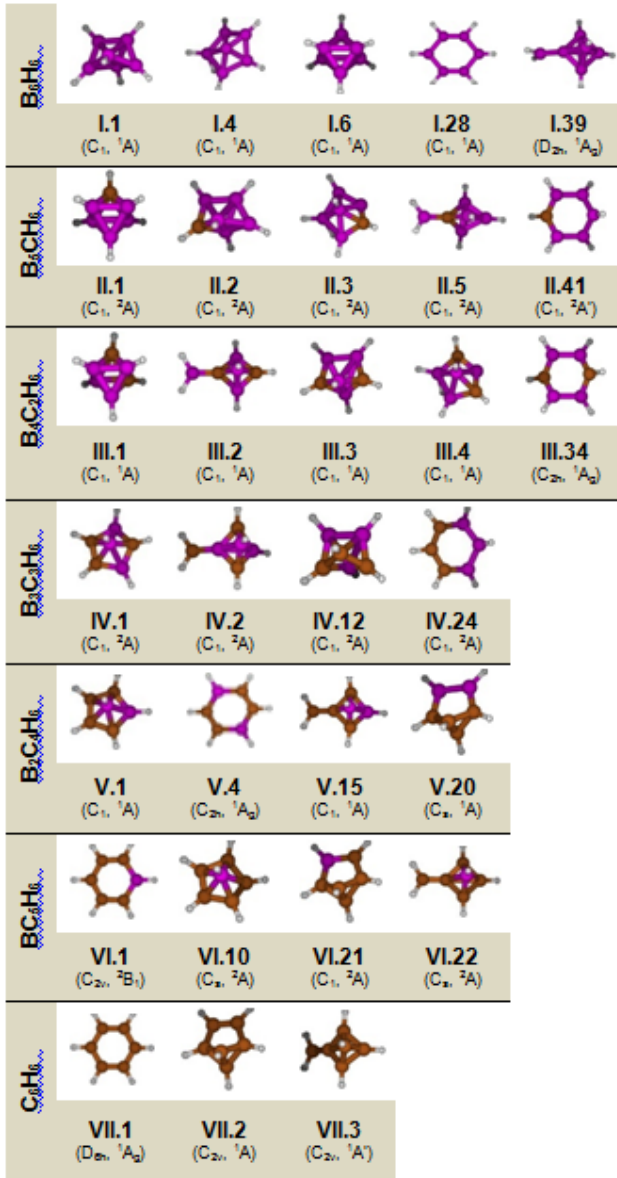
### 2. Metot

$C_nB_{6-n}H_6$  (n=0-6) topaklarının olası tüm izomerlerinin bulunabilmesi için olasılıklı arama metodu yoğunluk fonksiyonel teorisiyle birleştirilerek uygulandı. İlk olarak, olası izomerler B3LYP/6-31G teori seviyesinde optimize edilerek enerjilerine göre sıralandı. Daha sonra en kararlı izomer ile arasında 50 kcal/mol 'e kadar olan düşük enerjili izomerlerin tamamı için yeniden optimizasyon ve frekans hesaplamaları gerçekleştirildi. Son olarak daha güvenilir sonuçlar vermesi sebebiyle tek nokta enerjileri CCSD(T)/aug-cc-pVTZ teori seviyesi kullanılarak hesaplandı. Tüm elektronik yapı hesaplamaları için Gaussian-09 programı [15] kullanıldı.

### 3. Sonuçlar

Bu çalışmada,  $C_nB_{6-n}H_6$  (n=0-6) topaklarındaki bor atomlarının yerini karbon atomlarının alması sonucunda olası yapısal geçiş durumları incelendi. Bunun yanında üç boyutlu yapılardan düzlemsel yapılara geçişten sorumlu olan yalancı Jahn-Teller etkisi de araştırıldı. Bu anlamda belirtilen geçişlerin net olarak görülebilmesi için her topak için en kararlı izomerler ile her topakta yaygın olarak görülen birkaç izomer Şekil 1'de verildi. En önemlisi ise benzen tipi düzlemsel yapının varlığı özellikle her topak için sergilendi. Bunun yanında verilen bu izomerlerin en kararlı izomere göre bağlı enerji farkları da Tablo 1'de listelendi.

**B<sub>6</sub>H<sub>6</sub>:** B<sub>6</sub>H<sub>6</sub> topağının en kararlı izomeri C<sub>1</sub> nokta grubu ve <sup>1</sup>A elektronik seviyesi (I.1 yapısı) ile üç boyutlu bir geometriye sahiptir. Bu topakta 4. kararlı izomer (I.4) olarak verilen yapı, yarı düzlemsel bir geometriye sahiptir. İki izomer arasında enerji farkı ise 5.8 kcal/mol olarak Tablo 1'de görülmektedir. Aynı serideki I.6, I.28 ve I.39 izomerleri en kararlı izomerden sırasıyla 10.6, 29.38 ve 34.89 kcal/mol daha yüksek enerjiye sahiptir. Bununla birlikte benzen tipi düzlemsel yapı (I.28) dördüncü dereceden negatif frekansa (NImag=4) sahiptir ve bu sebeple gerçek bir minimum değildir.



Şekil 1:  $B_{6-n}C_nH_6$  ( $n=0-6$ ) topaklarının CCSD(T)/aug-cc-pvTZ//B3LYP/6-311++G\*\* metodunda en kararlı izomere göre sıralamaları, nokta grup simetrileri ve elektronik seviyeleri.

**$B_5CH_6$ :**  $B_5CH_6$  topağının en kararlı izomeri  $C_1$  nokta grubu ve  $^2A$  elektronik seviyesi (II.1 yapısı) ile üç boyutlu bir geometriye sahiptir.  $B_6H_6$  topağındaki I.6 yapısında bir karbon atomunun bor atomu ile yer değiştirmesi sonrasında  $B_5CH_6$  topağındaki (II.1) en kararlı izomer bulunabilir. Dahası I.1 yapısının benzer bir geometrisi bu seride ikinci izomer olarak (II.2) olarak elde edilmiştir. Bunun yanında Tablo 1'den görüleceği üzere bu topak için elde edilen ikinci izomer, en kararlı izomere 26.96 kcal/mol daha yüksek enerjiye sahiptir. Benzer tipi düzlemsel yapı 41. izomer olarak bulunmuştur ve en kararlı izomere 72.24 kcal/mol daha yüksek enerjiye sahiptir.

**$B_4C_2H_6$ :**  $B_4C_2H_6$  topağının en kararlı izomeri  $B_5CH_6$  topağının en kararlı izomeri ile aynı geometriye sahiptir. Fakat bir karbon atomunun bir bor atomu ile yer

değiştirmesi yapının elektronik seviyesini  $^2A$  dan  $^1A$ 'ya taşımıştır. Bunun yanında nokta gruplarında herhangi bir değişim görülmemektedir. Bu seride elde edilen benzer tipi düzlemsel yapı Şekil 1'de görüldüğü üzere 34. izomer olarak sıralanmış ve en kararlı izomer ile arasındaki enerji farkı Tablo 1'den görüleceği üzere 71.05 kcal/mol olarak bulunmuştur.

Tablo 1:  $B_{6-n}C_nH_6$  ( $n=0-6$ ) topaklarının CCSD(T)/aug-cc-pvTZ//B3LYP/6-311++G\*\* metodunda hesaplanmış en kararlı izomer enerjisine göre bağlı enerjileri (enerjiler kcal/mol cinsinden verilmiştir).

$B_6H_6$	Bağlı Enerjiler	$B_5CH_6$	Bağlı Enerjiler
I.1	0.0	II.1	0.0
I.4	5.8	II.2	26.96
I.6	10.6	II.3	27.63
I.28	29.38	II.5	29.40
I.39	34.89	II.41	72.24
$B_4C_2H_6$	Bağlı Enerjiler	$B_3C_3H_6$	Bağlı Enerjiler
III.1	0.0	IV.1	0.0
III.2	17.03	IV.2	4.68
III.3	23.27	IV.12	41.19
III.4	32.80	IV.24	50.24
III.34	71.05		
$B_2C_4H_6$	Bağlı Enerjiler	$BC_5H_6$	Bağlı Enerjiler
V.1	0.0	VI.1	0.0
V.4	28.00	VI.10	40.42
V.15	47.27	VI.21	53.69
V.20	76.55	VI.22	69.36
$C_6H_6$	Bağlı Enerjiler		
VII.1	0.0		
VII.2	73.93		
VII.3	100.97		

**$B_3C_3H_6$ :**  $B_3C_3H_6$  topağının en kararlı izomeri (IV.1),  $B_4C_2H_6$  topağının 4. izomerinden (III.4) gelmektedir. Bu serinin 2. izomeri (IV.2) en kararlı izomere yalnızca 4.68 kcal/mol daha yüksek enerjiye sahiptir. Bunun yanında benzer tipi düzlemsel yapı (IV.24) ile en kararlı izomer arasındaki enerji farkı 50.24 kcal/mol olarak bulunmuştur. Buraya kadar topaklarda dikkat çeken en belirgin özelliklerden biri de I.6, II.1 ve III.1 topaklarındaki üç boyutlu benzer bir yapının bundan sonraki serilerde görülmemesidir.

**$B_2C_4H_6$ :**  $B_2C_4H_6$  topağının en kararlı izomeri (V.1) ile  $B_3C_3H_6$  topağının en kararlı izomeri (IV.1) aynı geometriye sahiptir. Bir bor atomunun yerini bir karbon atomunun alması, yapının sadece elektronik seviyesinin değişmesine sebep olmuştur. Benzer tipi düzlemsel yapı ile en kararlı izomer arasındaki enerji farkı Tablo 1'den görüleceği üzere 28.00 kcal/mol olarak bulunmuştur. Dahası benzer tipi düzlemsel yapı en kararlı izomere yakın bir enerjiyle sıralanmıştır. Bu sonuç gösteriyor ki yalnızca Jahn-Teller etkisi  $B_2C_4H_6$  ( $n=4$  durumu) topağında görülebilmektedir. Literatürde silisyum ve fosfor atomlarının yerini karbon atomlarının alması sonucunda ( $Si_{6-n}C_nH_6$  ve  $C_xH_xP_{6-x}$  topakları) bu etkinin  $Si_3C_3H_6$  ve  $C_3H_6P_3$  topaklarında ( $n=3$  durumunda) görüldüğü rapor edilmektedir. Bu seride dikkat çeken özelliklerden biri de I.1, II.2, III.3 ve IV.12 topaklarındaki benzer bir geometri de bundan sonraki topaklarda biraz bozulmuş bir geometri (benzvalane yapısı) olarak yerini almıştır.



**BC<sub>5</sub>H<sub>6</sub>**: BC<sub>5</sub>H<sub>6</sub> topağının en kararlı izomeri (VI.1 yapısı) C<sub>2v</sub> nokta grubu ve <sup>2</sup>B<sub>1</sub> elektronik seviyesi ile benzen tipi düzlemsel bir geometriye sahiptir. Bu sonuçlar, C<sub>n</sub>B<sub>6-n</sub>H<sub>6</sub> (n=0-6) topaklarında üç boyuttan benzen tipi düzlemsel yapılara geçişin BC<sub>5</sub>H<sub>6</sub> (n=5 durumunda) topağında gözlemlendiğini göstermektedir. Literatürdeki benzer çalışmalarda silisyum ve fosfor atomlarının yerini karbon atomunun alması sonrasında üç boyuttan (3D) benzen tipi düzlemsel yapılara (2D) geçiş; Si<sub>6-n</sub>C<sub>n</sub>H<sub>6</sub> için n=5 durumunda, C<sub>x</sub>H<sub>x</sub>P<sub>6-x</sub> için ise n=4 durumunda görüldüğü rapor edilmektedir [7-8].

**C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**: Bilindiği üzere C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> bileşiğinin en kararlı izomeri benzendir. Bu seride benzen D<sub>6h</sub> nokta grubu ve <sup>1</sup>A<sub>g</sub> elektronik seviyesi (VII.1) ile düzlemsel bir geometriye sahiptir. Dahası diğer iki yapıda (VII.2 ve VII.3) bu seri içerisinde gözlenen yapılardan birkaç tanesidir. Bu çalışma için şunu da söylemeliyiz ki B<sub>6</sub>H<sub>6</sub> topağındaki I.28 yapısı hariç verilen tüm izomerler gerçek birer minimumdur yani negatif hiçbir frekansa sahip değildir.

#### 4. Tartışma

Bu bildiriye, B<sub>6-n</sub>C<sub>n</sub>H<sub>6</sub> (n=0-6) topaklarında bor atomlarının karbon atomları ile yer değiştirmesi süreci sistematik olarak incelendi. Bunun için öncelikli olarak B3LYP/6-31G teori seviyesinde olasılıklı arama yöntemi kullanılarak her bir topak için olası tüm izomerler bulunmaya çalışıldı. Ardından bu izomerler aynı teorideki daha gelişmiş bir set olan 6-311++G\*\* seviyesinde yeniden optimize edilerek titreşim frekans hesaplamaları gerçekleştirildi. Son olarak ise bu izomerlerin geometrileri kullanılarak CCSD(T)/aug-cc-pVTZ teori seviyesinde enerjileri hesaplanarak izomer sıralamaları yapıldı.

Son zamanlarda gerçekleştirilen bazı çalışmalarda silisyum ve fosfor atomlarının yerini karbon atomlarının alması sonucunda Jahn-Teller etkisi ve üç boyutlu yapılardan benzen tipi yapılara geçiş görüldüğü rapor edilmektedir. Buna göre, Si<sub>6-n</sub>C<sub>n</sub>H<sub>6</sub> ve C<sub>x</sub>H<sub>x</sub>P<sub>6-x</sub> topakları için Jahn-Teller etkisi sırasıyla n=3 ve x=3 durumlarında görülmektedir. Buna ek olarak, üç boyutlu yapılardan benzen tipi düzlemsel yapılara geçiş n=5 ve x=4 durumlarında görülmektedir. Bu çalışmanın bir sonucu olarak B<sub>6-n</sub>C<sub>n</sub>H<sub>6</sub> (n=0-6) topakları için bor atomlarının yerini karbon atomlarının alması sonrasında Jahn-Teller etkisinin n=4 (B<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) ve üç boyutlu yapılardan (3D) benzen tipi düzlemsel yapılara (iki boyutlu, 2D) geçiş n=5 (BC<sub>5</sub>H<sub>6</sub>) durumlarında görülmektedir.

Bu teorik çalışma bor-karbon bileşiklerinin doğası, özellikleri ve geometrilerini anlamaya yardımcı olabilir. Ek olarak bu çalışma, bu alanda gerçekleştirilebilecek deneysel çalışmalara yol gösterici bir araç olabilir.

#### Teşekkür

Bu bildiriye sunulan çalışma, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) koordinasyon birimince desteklenmiştir. Proje Numarası: NEÜBAP 15/2F4. Ek olarak bu çalışmadaki tüm hesaplamalarda kullanılan Gaussian-09 programı yine bu proje ile sağlanmış ve lisansı Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi'ne aittir.

#### Kaynaklar

- [1] Wang, L.-M.; Averkiev, B. B.; Ramiłowski, J. A.; Huang, W.; Wang, L.-S. & Boldyrev, A. I. Planar to Linear Structural Transition in Small Boron-Carbon Mixed Clusters: C<sub>x</sub>B<sub>5-x</sub> (x=1-5) Journal of the American Chemical Society, Amer. Chemical Soc, vol. 132, 14104-14112, 2010.
- [2] Reed, C. Carboranes: A new class of weakly coordinating anions for strong electrophiles, oxidants, and superacids Accounts of Chemical Research, Amer. Chemical Soc, vol. 31, 133-139, 1998.
- [3] Albert H. Soloway, \*.; Werner Tjarks; Beverly A. Barnum; Feng-Guang Rong; Rolf F. Barth; Iwona M. Codogni & Wilson, J. G. The Chemistry of Neutron Capture Therapy Chemical Reviews, vol. 98, 1515-1562, 1998.
- [4] Zhang, D.-P.; Dou, J.-M.; Li, D.-C. & Wang, D.-Q. Di- $\delta$ -chlorido-bis[1,2-bis(diphenylphosphino)-1,2-dicarbait closo-dodecaborane- $\delta\delta$ sp 2 $\delta$ it P, $\delta$ it P $\delta$ ]silver(I) dichloromethane disolvate Acta Crystallographica Section E, vol. 63, m1086-m1088, 2007.
- [5] Jing, N.; yong Zhang, X.; Xu, J. & hong Ding, Y. Structures and stabilities of CBHz (z  $\leq$  8) and C<sub>x</sub>B<sub>3-x</sub>H<sub>z</sub> (x = 1, 2, z  $\leq$  14): prediction of novel organo-boron radicals Molecular Physics, vol. 113, 1271-1279, 2015.
- [6] Ivanov, A. S.; Bozhenko, K. V. & Boldyrev, A. I. Peculiar Transformations in the C<sub>x</sub>H<sub>x</sub>P<sub>4-x</sub> (x=0-4) Series Journal of Chemical Theory And Computation, vol. 8, 135-140, 2012.
- [7] Ivanov, A. S. & Boldyrev, A. I. Si<sub>6-n</sub>C<sub>n</sub>H<sub>6</sub> (n=0-6) Series: When Do Silabenzenes Become Planar and Global Minima? Journal of Physical Chemistry A, vol. 116, 9591-9598, 2012.
- [8] Galeev, T. R. & Boldyrev, A. I. Planarity takes over in the C<sub>x</sub>H<sub>x</sub>P<sub>6-x</sub> (x=0-6) series at x=4 Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 13, 20549-20556, 2011.
- [9] Fister, T. T.; Vila, F. D.; Seidler, G. T.; Svec, L.; Linehan, J. C. & Cross, J. O. Local electronic structure of dicarba-closo-dodecaboranes C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> Journal of the American Chemical Society, Amer. Chemical Soc, vol. 130, 925-932, 2008.
- [10] Annen, A.; Sass, M.; Beckmann, R.; von Keudell, A. & Jacob, W. Structure of plasma-deposited amorphous hydrogenated boron-carbon thin films Thin Solid Films, Elsevier Science SA, vol. 312, 147-155, 1998.
- [11] Bakardjiev, M.; Stibr, B.; Holub, J.; Padelkova, Z. & Ruzicka, A. Simple Synthesis, Halogenation, and Rearrangement of closo-1,6-C<sub>2</sub>B<sub>8</sub>H<sub>10</sub> Organometallics, Amer Chemical Soc, vol. 34, 450-454, 2015.
- [12] Barua, S. R.; Allen, W. D.; Kraka, E.; Jerabek, P.; Sure, R. & Frenking, G. Nearly Degenerate Isomers of C(BH)(2): Cumulene, Carbene, or Carbene? Chemistry-A European Journal, Wiley-V C H Verlag GmbH, vol. 19, 15941-15954, 2013.
- [13] Bregadze, V. Dicarba-Closo-Dodecaboranes C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>12</sub> And Their Derivatives Chemical Reviews, Amer. Chemical Soc, vol. 92, 209-223, 1992.
- [14] Saunders, M. Stochastic search for isomers on a quantum mechanical surface Journal of Computational Chemistry, vol. 25, 621-626, 2004.
- [15] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, et al.,

Gaussian09 Revision E.01, Gaussian Inc. Wallingford  
CT 2009.

# TOPOLOGICAL ANALYSIS BETWEEN CARBON DIOXIDE EMISSION AND ELECTRICITY CONSUMPTION BY USING HIERARCHICAL STRUCTURE METHODS

## ELEKTRİK TÜKETİMİ VE KARBONDİOKSİT EMİSYONU ARASINDAKİ İLİŞKİNİN HİYERARŞİK YAPI YÖNTEMLERİ KULLANILARAK TOPOLOJİK ANALİZİ

Şeyma Akkaya Deviren<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, İlköğretim Fen Bilgisi Anabilim Dalı, 50300, Nevşehir, Türkiye, E-posta: sadeviren@nevsehir.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, yirmibeş Avrupa ülkesinin çevre kirlilikleri ve elektrik tüketimleri arasındaki topolojik ilişkiler hiyerarşik yapı yöntemleri [en küçük örten ağaç (MST) ve hiyerarşik ağaç (HT)] kullanılarak 1970 ile 2010 yılları arasında detaylıca incelenmiştir. MST ve HT'ler verilerdeki hiyerarşiyi, sınıflandırmayı ve küresel yapıyı tespit etmek ve anlamak için kullanışlı seçeneklerdir. Ekonomik, sosyal, jeolojik ilişkilerine ve yakınlıklarına göre MST'lerden ve HT'lerden farklı kümeler tanımlandı ve çevre kirliliği ve elektrik tüketimleri arasındaki ilişkiler belirlendi. Böylece küme yapıları ve her bir kümedeki anahtar ülke/ülkeler tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Sosyofizik, CO<sub>2</sub> emisyonu, elektrik tüketimi

### Abstract

In this study, the topological relationships between the CO<sub>2</sub> emissions and electricity consumptions are investigated by using the concept of hierarchical structure methods (minimal spanning tree (MST) and hierarchical tree (HT)) for 25 European countries over the period of 1970-2010. The MST and HT are useful tools for understanding and detecting the global structure, taxonomy and hierarchy in data. From the MSTs and HTs different clusters of countries are identified according to their proximity, economic/social/geological ties, and the relation among countries are determined. Hence, the clustered structure of the countries and the key country/countries in each cluster are detected.

**Keywords:** Sociophysics, CO<sub>2</sub> emissions, electricity consumptions

### 1. Giriş

Sosyal sistemlerde incelenen varlıklar arasındaki ilişkiler bu varlıklar arasındaki korelasyon ağları kullanılarak aydınlatılır ve bunlar sosyal sistemlerin analizi için faydalıdır. Örneğin ekonofizik'te mevcut mal değerlerinin (stocks prices) ve borsa değerlerinin (market prices) çiftleri arasındaki korelasyonlar hesaplanarak bunların hiyerarşik sınıflandırması hiyerarşik yapı yöntemleri ile kapsamlıca incelenmektedir. Bu çalışmalardan ilk olarak Mantegna [1] finansal piyasalardaki hiyerarşik yapıları ayrıntılı olarak incelemiştir. Ayrıca, finansal varlık çiftleri arasındaki korelasyon ilişkisi, Mantegna ve Stanley [2] taraflarından

ekonofizik ile ilgili yazdıkları kitapta kapsamlıca verilmiştir. Bu çalışmada hisse senetlerini ve kümelenme davranışını, tek bir ülkedeki (İtalya) stokları kullanarak incelemiştir. Bonanno ve arkadaşları [3] ABD'de, New York Menkul Kıymetler borsasında (NYSE) işlem gören hisse senedi çiftleri arasındaki korelasyonları incelemiştir. Yine stoklar arası korelasyonların en küçük örten ağaç (MST) kullanılarak incelenmesi, Zharebtsov ve Kuperin [4] tarafından yapılmıştır. Eom ve arkadaşları [5] MST yöntemiyle S&P 500 stock market index (S&P500) ve Korea Composite Stock Price Index'de (KOSPI) listelenen hisse senedi getirilerini kullanarak belirli bir hisse senedinin bağlantı sayısını etkileyen faktörü araştırmışlardır. Garas ve Argyrakis [6] MST yöntemini ve rastgele matris teorisi (RMT) yöntemini kullanarak 1987-2004 zaman periyodunda Atina Menkul Kıymetler Borsasında (ASE) işlem gören üç farklı portföyün özelliklerini araştırmışlardır. Bununla birlikte, Garas ve arkadaşları [7] bir mali piyasa ağında zayıf ve güçlü şebeke bağlarının yapısal rolünü araştırmışlardır. Ayrıca, Çukur ve arkadaşları [8] RMT yöntemini kullanarak İstanbul Menkul Kıymetler Borsasındaki (İMKB) finansal verilerin çapraz korelasyonlarını hesaplamışlardır. Avrupa hisse senedi piyasaları üzerine ise, Gilmore ve arkadaşları [9] yirmibir farklı Avrupa Birliği borsa endeksi için ortak hareketler sürecini MST kullanarak incelemiştir. Siczka ve Hołyst [10], 1998-2007 zaman periyotlarında emtia (commodity) piyasaları için analiz yapmışlardır. Ayrıca, Brida ve arkadaşları [11] hiyerarşik yapı yöntemlerini kullanarak İspanya'daki uluslararası otelcilik endüstrisini incelemiştir. Spada ve arkadaşları [12] ise MST'leri kullanarak hepatit C virüs enfeksiyonunu incelemiştir. MST ve hiyerarşik ağaç (HT) yöntemleri aynı zamanda para piyasalarını analiz etmek ve özellikle para birimlerinin kümelenme yapısını ve her kümedeki anahtar para birimini bulmak için de kullanılmıştır. Mizuno ve arkadaşları [13] döviz piyasasındaki çeşitli para birimlerinin verilerini analiz ederek para birimlerinin hiyerarşik sınıflandırmasını yapmışlardır. Bunlar, dünya döviz piyasasına yön veren büyük ekonomilerin para birimlerinin hiyerarşik sınıflandırmada kilit rol oynadıklarını ve hiyerarşik yapılarda merkezde yer aldıklarını göstermişlerdir. Naylor ve arkadaşları [14] MST ve HT yöntemlerini kullanarak önemli para birimlerinin topolojik analizini 1995-2001 yılları için incelemiştir. Piyasaların kriz süresi boyunca kararlı davrandığını göstermişlerdir. Keskin ve arkadaşları [15] hiyerarşik yapı yöntemlerini kullanarak Türk Lirası (TL) dahil önemli para birimleri arasındaki korelasyon ilişkisinin topolojisini, 2007, 2008 ve 2007-2008 yılları için incelemiştir. Bununla birlikte S.A Deviren ve B. Deviren

[16] 33 ülkenin CO<sub>2</sub> emisyonu ve ekonomik büyümeleri arasındaki ilişkileri incelemişlerdir. Kocakaplan ve arkadaşları [17] Türkiye'nin ithalat ve ihracatında kullanılan TL dâhil önemli para birimleri arasındaki ilişkileri 1996-2010 yılları için incelemişlerdir. Kantar ve arkadaşları [18] Türkiye'nin ticaret yaptığı ülkeler arasındaki ilişkileri kapsamlıca analiz etmişlerdir. Ayrıca aynı grup önemli 18 Türk ve 80 uluslararası şirketin hiyerarşik yapısını hiyerarşik yapı yöntemleri kullanarak incelemişler ve benzer şirket gruplarının, özellikle banka ve otomotiv sanayi şirketlerinin, birbiriyle kuvvetli bir şekilde ilişkili olduklarını elde etmişlerdir [19].

Diğer taraftan, sosyal sistemlerdeki varlıkların kümelenmeleri, kümeleme analiz metotlarından (Tek bağlantı, Tam bağlantı, Ortalama bağlantı, Kitle merkezi, Wards tekniği) yararlanılarak sosyal bir sistemde varlıkların kümelenmelerinin daha iyi görülmesi sağlanabilmektedir. Bu analiz metotları fizikçiler tarafından korelasyon temelli hiyerarşik yapıların incelenmesinde kullanılmaktadır. İncelenen sistemi oluşturan finansal varlıklar arasındaki hiyerarşik yapıları açıklamada tek bağlantı kümeleme metodunun etkinliği üzerine çalışmalar yapılmıştır [1, 3, 13, 20-22]. Ayrıca, ortalama bağlantı kümeleme metodu kullanılarak finansal varlıkların oluşturduğu küme yapıları belirlenmiştir [23, 24]. Bununla birlikte, son yıllarda zaman serileri (ortalama, karşıtlık, eğrilik, basıklık, normalize edilmiş ağaç uzunluğu) [6, 8, 9, 25-27], korelasyon matrislerinin özdeğer ve özvektörlerinin analizi [8, 10, 27-29] gibi istatistik fizik ve uygulamalı matematik yöntemleri kullanılarak Avrupa ve Dünya borsaları, şirketler ve sektörler, faiz oranları ve mal piyasaları çalışılmıştır. Şunu da belirtmemiz gerekir ki, başta, gelişmiş, gelişmekte olan ve gelişmemiş ülkelerin CO<sub>2</sub> emisyonu değerleri ve elektrik tüketimleri arasındaki ilişkiler hiyerarşik yapı yöntemleri kullanılarak analiz edilmesi ve sonuçların karşılaştırılması ile ilgili bir çalışma şimdiye kadar, en iyi bilgilerimiz dahilinde yapılmamıştır. Bu çalışmada, sosyofizik kapsamında 1970 ile 2010 yılları arasında gelişmiş, gelişmekte olan ve gelişmemiş ülkelerin çevre kirlilikleri ve elektrik tüketimleri arasındaki topolojik ilişkiler hiyerarşik yapı yöntemleri [en küçük örten ağaç (minimal spanning tree, MST) ve hiyerarşik ağaç (hierarchical tree, HT)] kullanılarak detaylıca incelenecektir.

## 2. Data ve Metot

### 2.1. Data

Bu çalışmada incelenecek 25 Avrupa ülkesinin karbondioksit (CO<sub>2</sub>) emisyonu değerleri ve elektrik tüketimleri ile ilgili veriler Dünya Bilgi Bankasındaki (World Data Bank) veri tabanlarında yer alan veriler kullanılarak aşağıdaki analizler yapılacaktır. İncelenecek olan ülkeler ise Arnavutluk (ALB), Avusturya (AUT), Belçika (BEL), Bulgaristan (BUL), Kıbrıs (CYP), Danimarka (DEN), Finlandiya (FIN), İngiltere (ENG), Fransa (FRA), Yunanistan (GRE), Macaristan (HUN), İrlanda (IRL), İtalya (ITA), Lüksemburg (LUX), Malta (MLT), Hollanda (NED), Norveç (NOR), Polonya (POL), Portekiz (POR), Romanya (ROU), İspanya (ESP), İsveç (SWE), İsviçre (SUI) ve Türkiye (TUR)'den oluşmaktadır.

#### 2.1. En Küçük Örten Ağaç ve Hiyerarşik Ağaç

Hiyerarşik yapı yöntemleri kullanarak; başta gelişmiş, gelişmekte olan ve gelişmemiş ülkelerin karbondioksit

emisyonu değerlerinin topolojisini elde etmek için, ilk basamakta, bu sosyal sistemlerdeki varlıklar arasındaki senkronizasyon ölçülerek varlık çiftleri arasındaki korelasyon fonksiyonu tanımlanacaktır. İkinci basamakta, bu sistemlerin her biri için korelasyon bağıntıları hesaplanacak ve o sistemin yapısı ile ilgili bilgiler elde edilecektir. Daha sonra korelasyonların özelliklerinin analizlerine bağlı olarak, bu sistemlerin davranışları incelenecektir. İncelenecek sistem için her bir ögenin değerindeki değişim oranı,

$$R_i(t) = \ln P_i(t + \tau) - \ln P_i(t), \quad (1)$$

ile tanımlanır ve burada  $P_i(t)$  i'inci varlığın t zamanındaki değerini,  $\tau$  ise kullanılan zaman serisini, gün, hafta, yıl gibi ifade etmektedir. Denklem (1)'den elde edilecek varlıklar kullanılarak, ülke çiftleri arasındaki korelasyon fonksiyonu,

$$C_{ij} = \frac{\langle R_i R_j \rangle - \langle R_i \rangle \langle R_j \rangle}{\sqrt{(\langle R_i^2 \rangle - \langle R_i \rangle^2)(\langle R_j^2 \rangle - \langle R_j \rangle^2)}}, \quad (2)$$

şeklinde tanımlanacak ve tanımlanan korelasyon fonksiyonundan yararlanılarak tüm ülke çiftleri arasındaki korelasyonlar hesaplanacaktır. Burada  $\langle R_i \rangle$ ,  $\langle R_j \rangle$  ve  $\langle R_i R_j \rangle$  notasyonları zaman üzerinden istatistiksel ortalama anlamına gelmektedir.  $C_{ij}$  korelasyon katsayısı -1 ile +1 arasındaki değerlere sahiptir ve  $C_{ij}=-1$  olduğunda tamamiyle zıt-ilişkili varlıklar,  $C_{ij}=+1$  olduğunda tamamiyle ilişkili varlıklar anlamına gelmektedir. Eğer  $C_{ij}=0$  olursa, i ve j varlıkları arasında ilişki yoktur.

N çeşit farklı ülkenin CO<sub>2</sub> emisyonu değerleri verildiğinde, verilen varlıklar arasındaki bütün kombinasyonlar için çapraz korelasyon fonksiyonları hesaplanarak  $C_{ij}$  korelasyon katsayıları için  $N \times N$ 'lik bir matris elde edilir. Bu korelasyon matrisini en küçük örten ağacı (minimal spanning tree) (MST) oluşturmak için uygularız ve MST kullanılarak varlıklar arasındaki ağ şebekesini sezgisel olarak (anlamli bir ilişki ile) kurabiliriz. Normal bir ağaç, çevre içermeyen birbiriyle bağlantılı bir grafik ve bir ağaç üzerinde N tane düğüm (ülkelerin CO<sub>2</sub> emisyonu değeri) ve N-1 tane ayırıt (edge) bulunur. Bu yüzden, bir ağaç üzerinde bir düğümden başka bir düğüme gitmek için sadece tek bir yol mevcuttur. MST ise, üzerinden bir grafikteki tüm düğümlere ulaşılabilen ağaçlar içerisinde, toplam ağırlığı en düşük olan ağaçtır.

$C_{ij}$  korelasyon katsayıları Öklid mesafelerine uygun aksiyomlara uymaz bundan dolayı kapsamında ilk kez Mantegna tarafından kullanılan varlık çiftleri arasındaki  $d_{ij}$  metrik mesafesine aşağıdaki bağıntıyla dönüştürebilir:

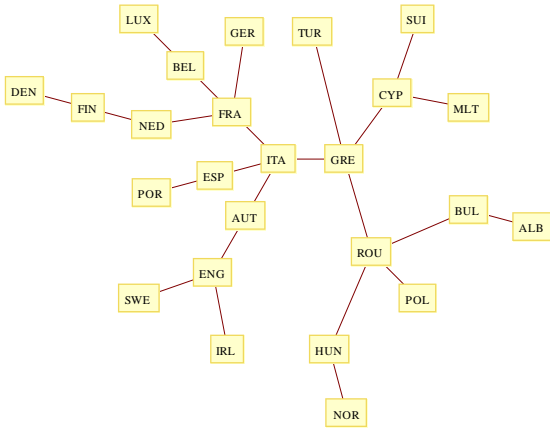
$$d_{ij} = \sqrt{2(1 - C_{ij})}, \quad (3)$$

burada  $d_{ij}$  metrik mesafesi 0 ile 2 arasındaki değerlere sahiptir. Küçük mesafeler kurlar arasındaki kuvvetli çapraz etkileşim anlamına gelmektedir. Her bir sistemin ağ şebekesi, incelenen sistemler için oluşturulacak mesafe matrisleri kullanılarak, elde edilir. Kruskal Algoritması kullanılarak en küçük örten ağacı (MST) ve hiyerarşik ağaçlar (HT) tespit edilecektir.

### 3. Sonuçlar

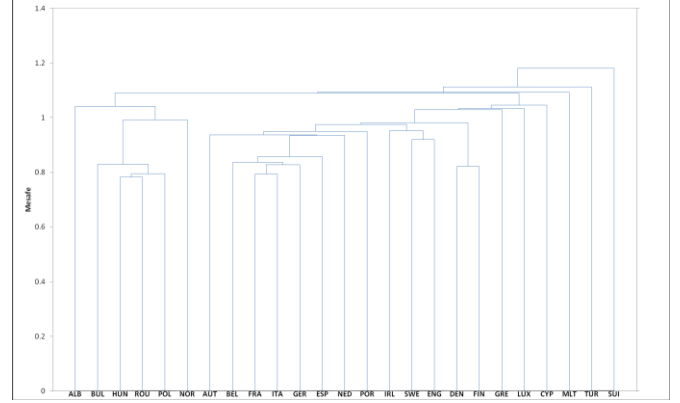
#### 3.1. CO<sub>2</sub> Emisyonu

Bu kesimde 25 Avrupa ülkesinin karbondioksit emisyonu verileri kullanılarak bu ülkeler arasındaki etkileşimler 1970-2010 zaman periyodu için incelenmiştir. Bunun için tüm ülkeler arasındaki korelasyonlar ayrı ayrı hesaplandı ve ülkelerin korelasyon matrisi elde edildi. Elde edilen bu korelasyon matrisi kullanılarak mesafe matrisi oluşturuldu. Mesafe matrisinden yararlanılarak en küçük örten ağaç (minimal spanning tree, MST) Kruskal algoritmasıyla elde edildi. 1970-2010 zaman dönemi için elde edilen bu MST Şekil 1'de görülmektedir. Şekil 1'de birbirine kuvvetli bir şekilde etkileşen iki temel küme görülmektedir. Birinci kümede ITA ve FRA'nın anahtar ülkeler olduğu ve bu ülkelerin FRA'nın bağlantılı olduğu GER, LUX, BEL, NED, FIN, DEN; ITA'nın bağlantılı olduğu ESP, POR, AUT, ENG, IRL ve SWE ülkeler mevcuttur. Diğer grupta ise GRE ve ROU'nun anahtar ülkeler olduğu ve TUR, CYP, SUI, MLT, BUL, ALB, POL, HUN ve NOR yer almaktadır. İlk grupta ülkeler diğer gruba nazaran sanayilerindeki gelişmeden dolayı birbirine bağlantılıdır. İkinci grup ise birbirine genellikle birbirine komşu ülkeler yer almaktadır.



Şekil 1. Yirmibeş Avrupa ülkesinin CO<sub>2</sub> emisyonu değerleri için 1970-2010 zaman döneminde elde edilen MST. Kutuların içerisinde incelenen ülkelerin uluslararası kısaltmaları yer almaktadır.

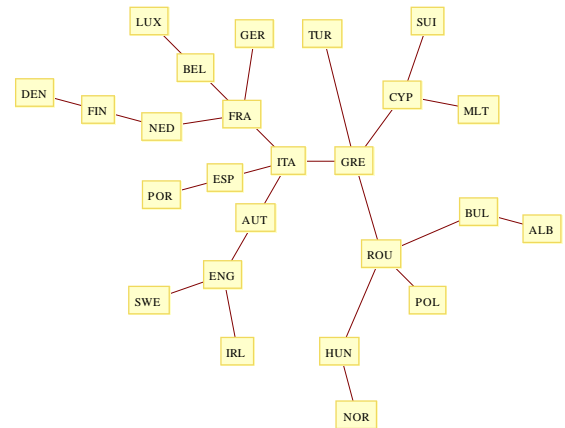
Şekil 1'de elde edilen 25 Avrupa ülkesinin MST'si ile ilgili olan hiyerarşik ağaç (HT) Şekil 2'de görülmektedir. Şekil 2 incelendiğinde MST'deki kümelere benzer kümeler olduğu görüldü. Şekilden de görüldüğü gibi ülkeler arasındaki ultrametrik mesafenin en küçük değerinde olduğu iki ülkenin ROU ve HUN olduğu görülmüştür. Bu durum ROU ile HUN'un birbirleriyle yüksek dereceden ilişkili olduklarını gösterir ki iki ülkenin birbiriyle komşu olması bu durumdan yakından ilişkilidir. Ayrıca ikinci en kuvvetli etkileşimin FRA ile ITA arasında olduğu gözlenmektedir.



Şekil 2. Yirmibeş Avrupa ülkesinin CO<sub>2</sub> emisyonu değerleri için 1970-2010 yılları arasındaki dönemde elde edilen HT. Yatay çizgi ülkeler arasındaki mesafeye karşılık gelmektedir.

#### 3.2. Elektrik Tüketimi

Bu kesimde yirmibeş Avrupa ülkesinin tükettikleri elektrik verileri kullanılarak bu ülkeler arasındaki etkileşimler 1970-2010 zaman periyodu için incelenecektir. Bunun için tüm ülkeler arasındaki korelasyonlar ayrı ayrı hesaplandı ve ülkelerin korelasyon matrisi elde edildi. Elde edilen bu korelasyon matrisi kullanılarak mesafe matrisi oluşturuldu. Mesafe matrisinden yararlanılarak en küçük örten ağaç (minimal spanning tree, MST) Kruskal algoritmasıyla elde edildi. 1970-2010 zaman dönemi için elde edilen bu MST Şekil 3'de görülmektedir. Şekil 3 dikkatlice incelendiğinde diğer MST'lere yapı olarak benzer sonuçlar elde edilmiştir; ancak merkezde yer ülkeler yer değiştirerek BEL ve AUT anahtar ülkeler olmuşlardır. Ayrıca ROU, BUL ve ALB ülkeleri küçük bir alt grup oluşturmuşlardır. Nedeni ise bu ülkelerin hem sınır komşuları olmaları hem de sanayileşme olarak birbirine yakından ilişki olduklarından bu sonuç ortaya çıkmıştır.

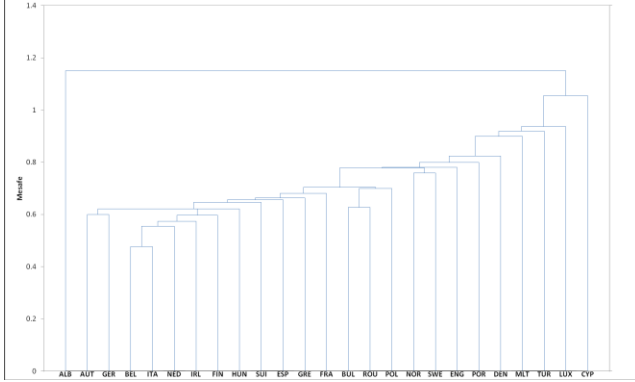


Şekil 3. Yirmibeş Avrupa ülkesinin elektrik tüketim değerleri için 1970-2010 zaman döneminde elde edilen MST. Kutuların içerisinde incelenen ülkelerin uluslararası kısaltmaları yer almaktadır.

Şekil 3'de elde edilen yirmibeş Avrupa ülkesinin elektrik tüketimi değerleri için elde edilen MST'si ile ilgili olan hiyerarşik ağaç (hierarchical tree, HT) Şekil 4'de görülmektedir. Şekil 4 incelendiğinde MST'deki kümelere benzer kümeler olduğu görüldü. Şekilden de görüldüğü gibi ülkeler arasındaki ultrametrik mesafenin en küçük değerinde



olduğu iki ülkenin BEL ve ITA olduğu görülür. Bu durum BEL ile ITA'nın birbirleriyle yüksek dereceden ilişkili olduklarını göstermektedir. Ayrıca ikinci en kuvvetli etkileşimin BUL ile ROU arasında olduğu gözlenmektedir. Bu HT'lerdeki ilk kümelenme BEL, ITA, NED, IRL, FIN ve HUN'dir. İkinci kümelenme ise BUL ve POL arasındadır.



Şekil 4. Yirmibeş Avrupa ülkesinin elektrik tüketimi değerleri için 1970-2010 yılları arasındaki dönemde elde edilen HT. Yatay çizgi ülkeler arasındaki mesafeye karşılık gelmektedir.

#### 4. Özet ve Tartışma

Bu çalışmada, 1970-2010 yılları arasında yirmibeş Avrupa ülkesinin karbondioksit emisyonları ve elektrik tüketimleri arasındaki ilişkilerin topolojik analizi, hiyerarşik yapı yöntemleri (en küçük örten ağaç (minimal spanning tree, MST) ve hiyerarşik ağaç (hierarchical tree, HT)) kullanılarak yapıldı. Bunun için öncelikle tüm ülkeler arasındaki korelasyonlar ayrı ayrı hesaplandı ve ülkelerin korelasyon matrisleri elde edildi. Elde edilen bu korelasyon matrisleri kullanılarak mesafe matrisleri oluşturuldu. Mesafe matrislerinden yararlanılarak çalışılan iki farklı veri seti için MST'ler Kruskal algoritmasıyla elde edildi. Ekonomik, sosyal, çevresel ve jeolojik ilişkilerine ve yakınlıklarına göre oluşturulan MST ve HT'lerden ülkelerin farklı kümeleri tanımlandı ve ülkeler arasındaki ilişkiler belirlendi. Ayrıca ülkelerin oluşturdukları küme yapıları ve her bir kümedeki anahtar ülke/ülkeler tespit edildi. Bu çalışmadaki yöntem kullanılarak tüm dünya ülkelerinin eğitim düzeyleri, sağlık sektörü, yaşam süreleri, doğum oranları gibi pek çok duruma uygulanabilir.

#### Kaynaklar

- [1] Mantegna R.N., Hierarchical structure in financial markets, Eur. Phys. J. B, vol. 11, 193-197, 1999.
- [2] Mantegna R.N. and Stanley H.E., An Introduction to Econophysics-Correlation and Complexity in Finance, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
- [3] Bonanno G., Caldarelli G., Lillo F. and Mantegna R.N., Topology of correlation-based minimal spanning trees in real and model markets, Phys. Rev. E, vol. 68, 046130, 2003.
- [4] Zherebtsov A.A. and Kuperin Yu. A., Application of self-organizing maps for clustering DJIA and NASDAQ100 portfolios, cond-mat/ 0305330.
- [5] Eom C., Oh G. and Kim S., Topological properties of a minimal spanning tree in the Korean and the American

- stock markets, J. Korean Phys. Soc., vol. 51, 1432-1436, 2007.
- [6] Garas A. and Argyrakis P., Correlation study of the Athens stock exchange, Physica A, vol. 380, 399-410, 2007.
- [7] Garas A., Argyrakis P. and Havlin S., The structural role of weak and strong links in a financial market network, Eur. Phys. J. B, vol. 63, 265-271, 2008.
- [8] Çukur S., Eryigit M., Eryigit R., Cross correlations in an emerging market financial data, Physica A, vol. 376, 555-564, 2007.
- [9] Gilmore C.G., Lucey B.M. and Boscia M., An ever-closer union? Examining the evolution of linkages of European equity markets via minimum spanning trees, Physica A, vol. 387, 6319-6329, 2008.
- [10] Siczka P. and Hołyst J.A., Correlations in commodity markets, Physica A, vol. 388, 1621-1630, 2009.
- [11] Brida J.G., Esteban L.P., Risso W.A. and Devesa M.J.S., The international hotel industry in Spain: Its hierarchical structure, Tourism Management, vol. 31, 57-73, 2010.
- [12] Spada E., Saglioccca L., Sourdis J., Garbuglia A.R., Poggi V., Fusco C.D. and Mele A., Use of the minimum spanning tree model for molecular epidemiological investigation of a nosocomial outbreak of hepatitis C virus infection, Journal of Clinical Microbiology, vol. 42, 4230-4236, 2004.
- [13] Mizuno T., Takayasu H. and Takayasu M., Correlation networks among currencies, Physica A, vol. 364, 336-342, 2006.
- [14] Naylor M.J., Rose L.C. and Moyle B.J., Topology of foreign exchange markets using hierarchical structure methods, Physica A, vol. 382, 199-208, 2007.
- [15] Keskin M., Deviren B. and Kocakaplan Y., Topology of the correlation networks among major currencies using hierarchical structure methods, Physica A, vol. 390, 719-730, 2011.
- [16] Deviren S.A. and Deviren B. The relationship between carbon dioxide emission and economic growth: Hierarchical structure methods, Physica A, in press doi:10.1016/j.physa.2016.01.085.
- [17] Kocakaplan Y., Deviren B. and Keskin M., Hierarchical structures of correlations networks among Turkey's exports and imports by currencies, Physica A, vol. 391, 6509-6518, 2012.
- [18] Kantar E., Deviren B. and Keskin M., Hierarchical structure of Turkey's foreign trade, Physica A, vol. 390, 3454-3476, 2011.
- [19] Kantar E., Deviren B. and Keskin M., Investigation of major international and Turkish companies via hierarchical methods and bootstrap approach, The European Physical Journal B, vol. 84, 339-350, 2011.
- [20] Kullmann L., Kertész J. and Kaski K., Time-dependent cross-correlations between different stock returns: A directed network of influence, Phys. Rev. E, vol. 66, 026125, 2002.
- [21] Bonanno G., Vandewalle N. and Mantegna R.N., Taxonomy of stock market indices, Phys. Rev. E, vol. 62, R7615- R7618, 2000.
- [22] Bonanno G., Lillo F. and Mantegna R.N., High-frequency cross-correlation in a set of stocks, Quant. Finance, vol. 1, 96-104, 2001.
- [23] Tumminello M., Coronello C., Lillo F., Miccichè S. and Mantegna R.N., Spanning trees and bootstrap reliability estimation in correlation based networks, Int. J. Bifurcation Chaos, vol. 17, 2319-2329, 2007.

- [24] Tumminello M., Lillo F. and Mantegna R.N., Correlation, hierarchies, and networks in financial markets, *J. Econ. Behav. Organ.* vol. 75, 40-58, 2010.
- [25] Onnela J.-P., Chakraborti A., Kaski K., Kertész J. And Kanto A., Dynamics of market correlations: Taxonomy and portfolio analysis, *Phys. Rev. E*, vol. 68, 056110, 2003.
- [26] Coelho R., Gilmore C.G., Lucey B., Richmond P. and Hutzler S., The evolution of interdependence in world equity markets-Evidence from minimum spanning trees, *Physica A*, vol. 376, 455-466, 2007.
- [27] Junior L.S. and Franca L. de Paula, Correlation of financial markets in times of crisis, *Physica A*, vol. 391, 187-208, 2012.
- [28] Gligor M. and Ausloos M., Clusters in weighted macroeconomic networks: the EU case. Introducing the overlapping index of GDP/capita fluctuation correlations, *Europ. Phys. J. B*, vol. 63, 533-539, 2008.
- [29] Gorski A.Z., Drozd S., Kwapien J. and Oswiecimka, P., Minimal spanning tree graphs and power like scaling in FOREX networks, *Acta Phys. Pol. A*, vol. 114, 531-538, 2008.

# MECHANICAL PROPERTIES OF PRE-TREATED FUMED SILICA REINFORCED EPOXY NANOCOMPOSITE

Mustafa Çakır, Emre Akın<sup>a</sup>, Yüksel Akınay

<sup>a</sup>Marmara University, Faculty of Technology, Metallurgy and Materials Engineering Istanbul \*emre.akin@marmara.edu.tr

## Abstract

In this study, the mechanical properties of bisphenol-A based epoxy resin reinforced with Fumed Silica Nanoparticles were investigated. Fumed silica (surface area: 200 m<sup>2</sup>/g), was pretreated by ethanol/fumed silica suspension, reinforced epoxy nanocomposites varied from 1 to 10 wt % consecutively were manufactured and heated at 40 °C in drying vacuum for 30 minutes. The mechanical properties of test specimens were detected by tensile, impact, hardness and flexural tests. Particles dispersion and fracture surfaces morphologies were characterized by using scanning electron microscopy (SEM). The results show that, tensile strength and strain of the fumed silica reinforced epoxy (FsiE) nanocomposite steadily increase with increasing fumed silica content until 6 wt % but these results decrease over about 6 wt % fumed silica content.

**Keywords:** Nanocomposites, Ethanol/FumedSilica, Pre-treated Fumed silica

## 1. Introduction

Properties of epoxy which is a superior kind of thermosetting polymers such as high tensile strength, stiffness, hardness, high glass transition temperature, low shrinkage during the curing process, thermal, electrical properties, good dimensional stability, a resistance to moisture, corrosion and chemicals. These unique properties have been attractive considerably for widespread engineering applicability. Various epoxies structures and composites are widely used in different industrial segments because of their structural characteristics. However there are some constraints about neat epoxy polymers such as low fracture resistance and undesirable brittle properties due to high crosslink density of the epoxy network [1,2]. These constraints has been limited its engineering applicability. For this reason researches have focused on creating significant epoxy composite improvements and they have been studying for improving mechanical properties, especially the fracture toughness [3,4].

Up to this time some studies have been conducted such as various structures by incorporating long hydrocarbon chains, different reinforcing organic or inorganic nanoparticles, rubber, thermoplastics into the epoxy matrix to improve mechanical properties of the epoxy matrix. Particularly, current advanced nanotechnology has allowed that improving the properties of epoxy resin with nanoparticles such as carbon nanotubes, silica nanoparticles to form superior properties of nanocomposites [5,7]. There are lots of reports in the literatures that nanoparticles such as SiO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, nanoclay could improve mechanical properties of the elastomers, polyurethane, epoxy by increasing compatibility with the polymer matrix [8,9]. Mora-Barrantes

and co-workers mixed Fumed Silica nanoparticles that have very high surface area mixed in ethanol and provided well-dispersed nanoparticles high mechanical properties [20].

Silica is one of the important reinforcing fillers provided strength and abrasion resistance. Silica is categorized with two different types in industry, precipitated silica and pyrogenic silica or fumed silica (FSi). Fumed silica contains with primary particles of silica irreversibly fused together to occur an open branched particle. Fumed Silica is also higher surface area, purity and much lower moisture and particle size [10]. Due to high surface area and small particle dimensions fumed silica nanoparticles present attractive reinforcing filler in matrix and is used rubbers and thermoplastic or thermosetting matrices to improve mechanical properties [11,12]. However, due to having considerably aggregation tendency of nanoparticles the properties of nanocomposite materials can be reduced [13,14]. Therefore, to develop the properties of nanocomposites there are many serious efforts to prevent aggregation by providing homogeneous dispersivity and strong compatibility with the matrix. On the other hand due to fluffy powder and very low bulk density the direct addition of the FSi powder and well-dispersed into matrix is difficult process efficiently due to the tendency of floating in the air and high volume. Also, floating of the power in the air is improper condition in term of the safety because of dusty and unhygienic of the workplace [15-17].

In this study, fumed silica (surface area: 200 m<sup>2</sup>/g) reinforced epoxy nanocomposites varied from 1 to 10 wt % consecutively were manufactured. Fumed Silica/Ethanol suspension in equal ratio was firstly occurred for well-dispersed Fsi and becoming the addition of fumed silica nanoparticles in epoxy resin easier and efficiently. So pre-treated fumed silica was obtained [18-19]. By means of fumed silica/ethanol suspension behaviour the mechanical properties of fumed silica reinforced epoxy nanocomposites was improved [20-21]. This study is important that evaluating ethanol/fumed silica suspension effecting on dispersivity and agglomeration of fumed silica nanoparticles in epoxy matrix. Samples were characterized mechanically by tensile, impact, hardness and flexural tests. Dispersion and agglomeration of fumed silica nanoparticles were characterized by scanning electron microscopy (SEM).

## 2. Materials and Method

### 2.1. Materials

Epoxy resin Epikote 828 based on diglycidyl ether of bisphenol-A based (reactive resin) and its curing agent Epikure F 205 hardener was purchased from Hexion. BDMA (Benzy dimethylamine) accelerator, ethanol and Dibutyltin dilaurate catalyst (DBTL) were purchased from

Aldrich. Teflon mould was purchased from APT PTFE. Pyrogenic Silica – Fumed Silica HDK N20 nanoparticle ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) was purchased from Wacker. All materials were used as received.

## 2.2 Preparation of Fumed Silica Nanoparticles/Ethanol Suspension

In order to increasing wettability and dispersivity of fumed silica in epoxy matrix, the unmodified fumed silica particles were mixed with ethanol by mechanical stirrer for 4 hours in beaker to prepare % w/w silica/ethanol suspension in equal ratio. By means of the ethanol, the volume of fumed silica nanoparticles was decreased in large measure. The suspension was heated at  $40^\circ\text{C}$  in drying vacuum oven for 30 minutes.

## 2.3 Preparation of Fumed Silica Reinforced Epoxy Nanocomposite

The suspension mixtures containing fumed silica nanoparticles and ethanol was varied from 1 to 10 wt % consecutively and added into the epoxy resin, stirred mechanically as homogeneous for 5 hours and then the process curing agent was added stoichiometrically. The mixtures into teflon moulds BDMA was added as accelerator and stirred for 5 minutes and poured into the teflon moulds was cured in room temperature for 5 hours. The specimens were taken from the moulds and degassed at  $40^\circ\text{C}$  and  $80^\circ\text{C}$  respectively in drying vacuum oven a day long to remove residue ethanol, solvent and moisture from the samples.

## 2.4.Characterization of Test Specimens

Ten different types of composites with different mass percentages of fumed silica varied from 1 wt% to 10 wt% were prepared. The specimens were prepared for mechanical test and the result of mechanical tests were presented as the average of repeated (three times) measurements. The specimens were characterized by mechanically and microstructure observations of these specimens were performed by field emission scanning electron microscope (FESEM) Carl Zeiss Ultra Plus machine with an energy-dispersive X-Ray spectroscopy (semi-quantitative EDX) analysis system. Tensile test was carried out at room temperature at a crosshead speed of 5 mm/min by a Zwick Z010 test machine. The tensile tests were performed according to ASTM D 638 to measure the modulus, ultimate tensile strength, and elongation at break.

The flexural test was performed by Zwick Z010 equipment at a speed of 10mm/min according to ASTM D 790. Izod Impact resistance was performed according to ASTM D 256 by using Ceast Resil Impact Analyser with a hammer of 5.4J.

The D Shore hardness of the specimens was measured by Qness hardness measurement device. The fractured surfaces of the specimens for evaluating the dispersivity and its agglomeration of the fumed silica nanoparticles were observed by Zeiss Ultra Plus FESEM at an acceleration voltage of 10 kV and with Secondary Electron (SE2) detector.

## 3. Results and Discussion

### 3.1.Mechanical Properties of Nanocomposite

The tensile strength of the fumed silica reinforced epoxy (FsiE) nanocomposite was shown in table 1. F0 represents the sample with pure resin. For comparison, the mechanical properties such as the ultimate tensile strength (UTS) and total elongation (TEL) are presented in Figure 1. It is clearly seen in Fig. 1, the existence of nanoparticles significantly increased the mechanical properties of FsiE as Preghenella et al. reported in their study [22]. Mechanical tests were performed to measure the overall effect of the filler on the performance of the composites. Ultimate tensile strength–strain values relation to Fsi reinforcement ratio is shown in Fig. 1. From neat epoxy to 6 % wt. the tensile strength and strain of the fumed silica reinforced epoxy (FsiE) nanocomposite steadily decrease with increasing fumed silica content. But these results has decreased between 6 % wt. to 10 % wt. This is evidence of the agglomeration of Fsi nanoparticles within the range of 6 % wt. to 10 % wt [21,22]. Neat epoxy presented a tensile strength of  $37.55 \pm 3.5 \text{ MPa}$ , which increased to  $45.09 \pm 3.0 \text{ MPa}$  (20% rise) by the addition of Fsi nanoparticles within the range of 6 % wt. to 10 % wt. Literature generally presents a decreasing trend in tensile strength and strain with incorporating Fsi nanoparticles in epoxy matrix composites. Several studies are reported that the ultimate tensile strength decrease in a different epoxy matrix composites containing 6.3 wt.%, 12.6 wt.% and 18.9 wt. % Fsi nanoparticles ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [20-22]. Moreover, in another study the ultimate tensile strength of epoxy matrix composites containing 0.1 vl.%, 0.3 vl.% and 0.5 vl.% Fsi nanoparticles ( $380 \text{ m}^2/\text{g}$ , 7nm ) also has increased after adding low contents of Fsi nanoparticles in contrast to using high loadings of nanoreinforcements [23].

The tensile strain also increased by the addition of Fsi nanoparticles within the range of 6 % wt. to 10 % wt. i.e.  $7.49 \pm 0.2$  (19 % rise) in comparison to neat epoxy, i.e.  $6.29 \pm 0.1$ , which is an indication of improved ductility and toughness of the nanocomposites. However, tensile strain decreased in nanocomposites within the range of 6 % wt. to 10 % wt i.e  $6.02 \pm 0.1$  (4% decrease).

Two different trends, increasing and decreasing, have been presented in Fig.1 about the tensile strain by reinforcing Fsi nanoparticles in epoxy matrix. In another study [22] epoxy matrix composites containing 6.3 wt.%, 12.6 wt.% and 18.9 wt.% Fsi nanoparticles ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) the tensile strain was not significantly changed and in M. Battistella et. al. [23] study the tensile strain was decreased in very low volume ratio, 0.1 % vol. , 0.3 % vol., 0.5 % vol.( surface area,  $380 \text{ m}^2/\text{g}$  ) compared to neat epoxy

The flexural strength of the fumed silica reinforced epoxy (FsiE) nanocomposite was shown in table 2. F0 represents the sample with pure resin. Similar to tensile properties, the addition of Fsi nanoparticles increased the flexural strength of neat epoxy. The flexural strength of neat epoxy is  $39.32 \pm 3.8 \text{ MPa}$ , which increased to  $42.13 \pm 4.0 \text{ Mpa}$  (7%) by adding of 6 wt.% of Fsi nanoparticles but the addition of larger ratio showed a decrease in the flexural strength to 10 wt.% (1%) , i.e.  $38.17 \pm 4.5 \text{ MPa}$  (Fig. 2).

There is a different situation from Fig.1 because of the inversion trend up to 1 wt.%, i.e.  $29.37 \pm 4.0$  Mpa. In parallel with flexural tensile stress, the tensile strain in flexural testing increased by the addition of Fsi nanoparticles within the range of 0 % wt. to 6 % wt. in epoxy matrix, i.e.  $8.04 \pm 0.15\%$ , (4% rise) as compared to pure epoxy  $7.67 \pm 0.1\%$  but larger ratio of Fsi nanoparticles effected adversely and decreased the flexural strain, i.e.  $7.28 \pm 0.15\%$  (5% fall). As the flexural tensile stress, there is an inversion trend to 1 % wt., i.e.  $5.8 \pm 0.15\%$ .

Izod impact test was performed on samples of neat epoxy and nanocomposites to evaluate the impact resistance by the addition of Fsi nanoparticles within the range of 0 % wt. to 10 % wt. in epoxy matrix (Fig. 3). Neat epoxy presented the impact resistance of  $7.07 \pm 0.9$  kJ/m<sup>2</sup>, which increased to  $7.17 \pm 1.2$  kJ/m<sup>2</sup> (1% rise) by the addition of 2 wt.% Fsi nanoparticles. The composites containing 2 wt. % Fsi nanoparticles showed a slight increase in impact resistance but the addition of Fsi nanoparticles within the range of 2 % wt. to 10. The impact resistance decreased to  $5.91 \pm 0.9$  kJ/m<sup>2</sup> % wt. which was demonstrated a decrease of 16 %.

Neat epoxy presented a hardness value of  $53.78 \pm 0.4$  (Fig. 4), which increased to  $69.37 \pm 0.3$  (28% rise) by the addition of 6 wt.% of Fsi nanoparticles. It is easily observed that the low content of Fsi nanoparticles, 1% wt. affected significantly the hardness value, i.e. (24 % rise) and a modest increase was observed in the range of 1 % wt. and 10 % of Fsi nanoparticles. Larger ratios than 6 % wt. of Fsi nanoparticles showed an insignificant decrease compared to tensile, flexural strength, impact resistance due to the increase the ratio of nanoparticles. Hence, Hardness values of larger ratio than 1 % wt. of Fsi Nanoparticles in epoxy matrix is stable in Fig.4

### 3.2.SEM Morphologies

Homogenous dispersivity of fumed silica nanoparticles was excellent in SEM microstructures.[9,12]. At high magnification (50000X) the fracture surface of the matrix appeared very smooth. It was observed that from fig 5, the specimens contained %6 wt. Fsi shows the best homogenous dispersivity. However as seen in fig. 6 the local distribution was obtained from specimen contained over % 6 Fsi. These observations also support the mechanical results.

### 4. Conclusion

The effect on mechanical properties of fumed silica reinforced Epoxy has been evaluated. Fumed silica nanoparticles were varied from 1 % wt to 10 % wt. for detailed investigation. Due to the tendency in agglomeration of fumed silica nanoparticles, which have so high surface area (200 m<sup>2</sup> / g) ethanol/fumed silica suspension in equal weight was prepared before mixing with epoxy resin. Hence, to provide uniform dispersion of nanoparticles and strong bonding with the epoxy matrix, pre-treated Fsi was obtained by ethanol. Mechanical tests of the nanocomposites presented an increase in tensile (20%), flexural (7%) strengths, hardness (27%), izod impact resistance (1%) in comparison to neat epoxy; Tensile strain increased in both the tensile (19%) and

flexural test (4%). The hardness of the nanocomposites was increased in 27% while a significant increase (1%) in the impact resistance was not observed. Homogeneous dispersion was observed in SEM images without the significant agglomeration of Fsi nanoparticles. The increase in mechanical properties of the nanocomposites is related with the homogeneous dispersion of nanofillers and their strong interfacial adhesion with the epoxy matrix [22,23].

### 5. References

1. W, E, Smith, C, Zukoski, Aggregation and gelation kinetics of fumed silica-ethanol suspensions, Journal of Colloid and Interface Science 304 (2006), pp. 359-369
2. V., M., Gun'ko et. al., Features of fumed silica coverage with silanes having three or two groups reacting with the surface, A: Physicochemical and Engineering Aspects 166 (2000), pp. 187-201
3. S., Prasertsria, N., Rattanasoma, Fumed and precipitated silica reinforced natural rubber composites prepared from latex system: Mechanical and dynamic properties, Polymer Testing 31 (2012), pp. 593-605
4. W., E., Smith, C., F., Zukoski, Role of solvation forces in the gelation of fumed silica-alcohol suspensions, Journal of Colloid and Interface Science 304 (2006), pp. 348-358
5. Y., Ding, et. al., The evaluation of physical properties and in vitro cell behaviour of PHB/PCL/sol-gel derived silica hybrid scaffolds and PHB/PCL/fumed silica composite scaffolds, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 136 (2015), pp. 93-98
6. Y., Zhenga, et. al., Effects of nanoparticles SiO<sub>2</sub> on the performance of nanocomposites, Materials Letters 57 (2003), pp. 2940-2944
7. H. Shirono, et. al. Characteristics of Alkyltrimethoxysilane-Treated Fumed Silicas and Rheological Behavior of Fumed Silica Suspensions in an Epoxy Resin, Journal of Colloid and Interface Science 239 (2001), pp. 555-562
8. J., Saavedra, et. al., Effect of silica content on thermal stability of fumed silica/epoxy composites, Polymer Degradation and Stability 93 (2008), pp. 2133-2137
9. M., Battistella, et. al., Fracture behaviour of fumed silica/epoxy nanocomposites, composites: Part A 39 (2008), pp. 1851-1858
10. C., K., Soz, et., al., Influence of the average surface roughness on the formation of superhydrophobic polymer surfaces through spin-coating with hydrophobic fumed silica, Polymer 62 (2015), pp. 118-128
11. L., Vazquez, J., M., Sanchez, Influence of titanium diboride additions on the sintering behavior of nanoporous fumed silica composites, Composites Part B 90 (2016), pp. 416-423
12. S., P., Lin, Composites of UHMWPE fiber reinforced PU/epoxy grafted interpenetrating polymer networks, European Polymer Journal 43 (2007), pp. 996-1008
13. E., S., Dragan, Design and applications of interpenetrating polymer network hydrogels, Chemical Engineering Journal 243 (2014), pp. 572-590
14. R., K., Jena, C., Y., Yue, Development of nanocomposite for rigid riser application: Diallyl bisphenol A modified Bismaleimide / epoxy interpenetrating network



and its nanocomposite (NH<sub>2</sub>-MWCNT), Composites Science and Technology 124 (2016), pp. 27-35

15 D., Rosu, et. al., Effect of UV radiation on some semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and epoxy resin, Polymer Degradation and Stability 97 (2012), pp. 1261-1269

16 Q., M., Jia, et. al., Effects of organophilic montmorillonite on hydrogen bonding, free volume and glass transition temperature of epoxy resin/polyurethane interpenetrating polymer networks, European Polymer Journal 43 (2007), pp. 35-42

17 F., J., Hua, C., P., Hu, Interpenetrating polymer networks of epoxy resin and urethane acrylate resin, European Polymer Journal 36 (2000), pp. 27-33

18 D., M., Dhevi, et. al., Effect of new hyperbranched polyester of varying generations on toughening of epoxy resin through interpenetrating polymer networks using urethane linkages, European Polymer Journal 49 (2013), pp. 3561-3572

19 Q., Jia, et. al., Morphologies and properties of polyurethane/epoxy resin interpenetrating network nanocomposites modified with organoclay, Materials Letters 60 (2006), pp. 1306-1309

20 M., T., Tilbrook, et. al., On the mechanical properties of alumina-epoxy composites with an interpenetrating network structure, Materials Science and Engineering A 393 (2005), pp. 170-178

21 Ł., Byczyn'ski, Thermal degradation kinetics of semi-interpenetrating polymer network based on polyurethane and siloxane, Thermochimica Acta 560 (2013), pp. 55-62

22 M., Preghenella, Thermo-mechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites, Polymer 46 (2005), pp. 12065-12072

23 M., Battistella, et. al., Fracture behaviour of fumed silica/epoxy nanocomposites, Composites: Part A 39 (2008), pp. 1851-1858

### 6. Figures and Tables

Table 1, the tensile properties of specimens

%	Tensile Strain %	Tensile Strength
F0	6,29	37,55
1	6,35	37,75
2	6,78	39,27
3	6,85	40,33
4	7,16	41,95
5	7,39	43,21
6	7,49	45,09
7	7,01	41,33
8	6,91	41,01

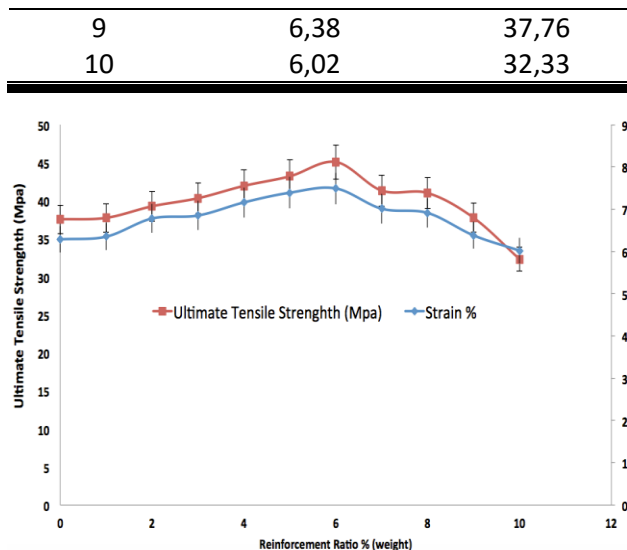


Fig. 1. The relationship between reinforcement ration and tensile strength

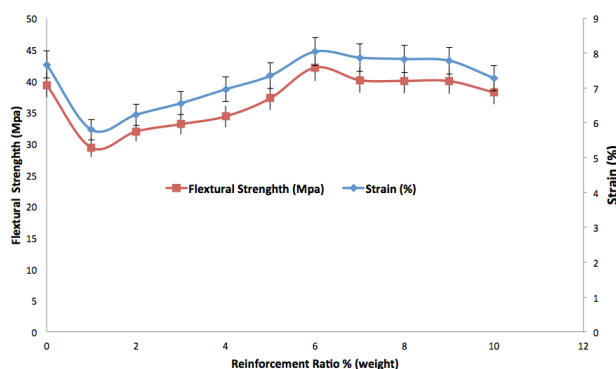


Fig. 2. The relationship between reinforcement ration and flextural strength

Table 2, the flexural strength of specimens

%	Strain %	Flexural Strength
F0	7,67	39,32
1	5,8	29,37
2	6,23	31,94
3	6,56	33,11
4	6,96	34,35
5	7,35	37,24
6	8,04	42,13
7	7,87	40,13
8	7,83	40,01
9	7,78	39,97
10	7,28	38,17

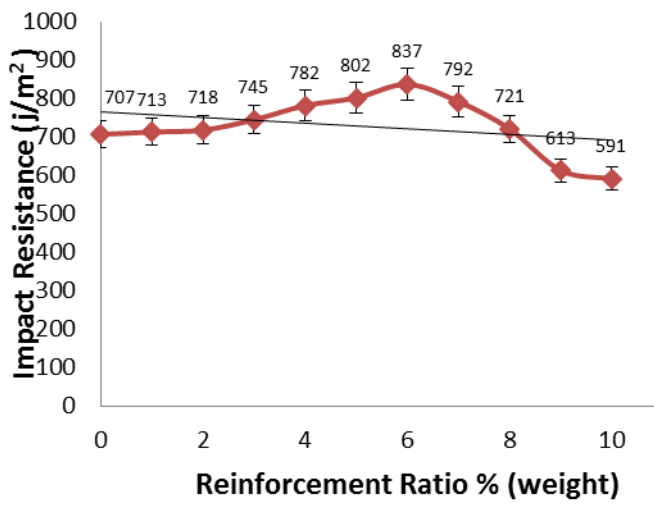


Fig. 3 the izod impact performance of specimens

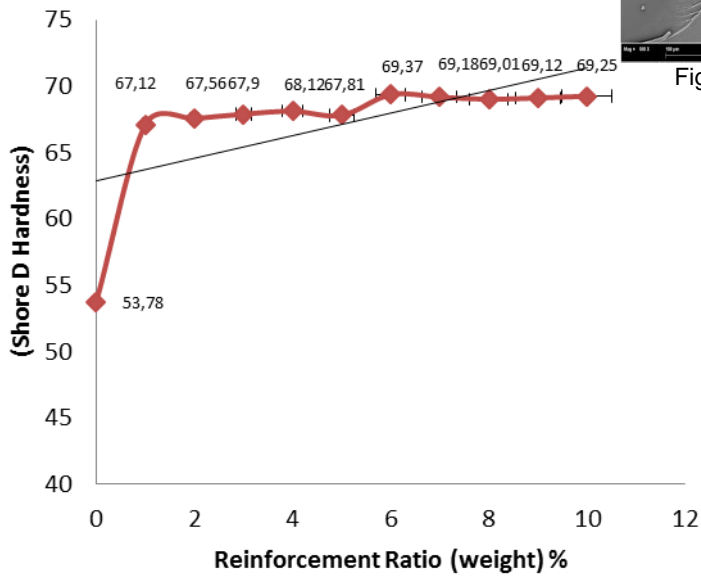


Fig.4. The hardnes results of specimens

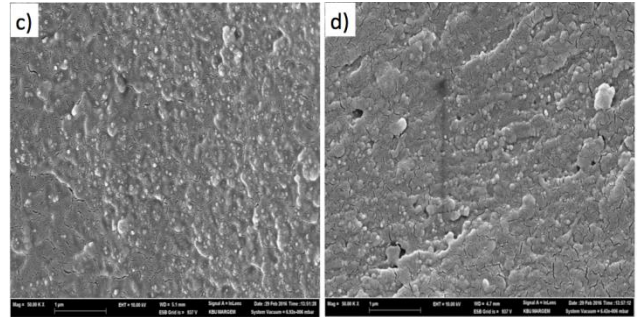


Fig. 5 SEM analysis on the tensile fracture surface of specimens; a) F0, b) F6, c) F8 and d) F10

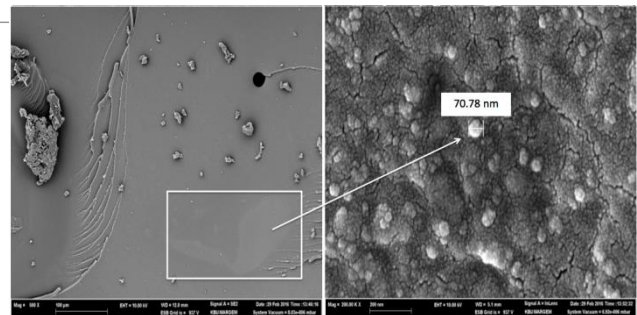
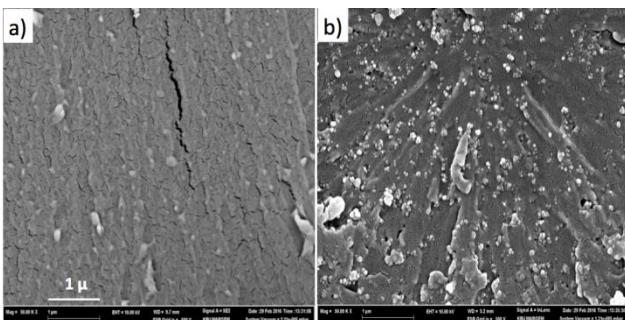


Fig. 6 SEM analysis on the 8 % wt. Fumed Silica Reinforced Epoxy Nanocomposite



# THE EFFECT OF MICRO ALLOY BORON ADDED ON MICROSTRUCTURE OF AISI 1040 STEEL AISI 1040 ÇELİĞİNE DEĞİŞİK ORANLARDA BOR İLAVESİNİN MİKROYAPIYA ETKİSİ

Cemal ÇARBOĞA

Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Engineering and Architecture Faculty, Metallurgy and Materials Engineering,  
Nevşehir E-posta:ccarboga@nevsehir.edu.tr

## Özet

Orta karbonlu çeliklerden yaygın olarak transmisyon milleri, raylar ve dişliler gibi alanlarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada, AISI 1040 çeliği 1640 °C'de ergitilerek içerisine 9, 15, 23 ve 30 ppm bor ilave edilmiştir. Döküm sonrası elde edilen farklı oranlardaki bor içeren 1040 çeliği 3 pasoda haddelenerek yaklaşık % 200-300 deformasyon uygulanmıştır. Haddelenmiş numunelerin optik mikroskop ile mikroyapıları incelenmiştir. Ayrıca mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılarak tartışılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** 1040 Çeliği, Borlu Çelik, Mikroyapı

## Abstract

AISI 1040 steel has the many area such as transmission shafts, rails, machine tools, crank shafts. In this study, AISI 1040 steel was melted and boron added at different ratios of 9, 15, 23 and 30 ppm. After the casting process, the boron free and boron added steels were rolled in three passes, and a deformation of totally 200-300 percent was obtained. The rolled specimens were examined by optical microscopy. Also, micro-hardness analysis of the samples taken different regions and the results were compared with the literature.

**Keywords:** 1040 Steel, Boron Steel, Microstructure

## 1. Giriş

Doğada yaklaşık 230 çeşit bor bileşiği (Tinkal, Üleksit, Kolemanit gibi) bulunmaktadır. Bu bileşikler yaklaşık 450'den fazla alanda kullanılmaktadır [1]. Yüzlerce farklı kullanım alanına sahip olan bor ve bor türevi ürünlerin endüstriyel anlamda yeni sayılabilecek uygulama alanlarından biri de çelik endüstrisidir[2]. Çelik endüstrisinde bor, alaşım elementi olarak katıldığı çeliğe yüksek oranda sertleşme kabiliyeti kazandırdığı belirtilmektedir [3,4].

Bor, genellikle demir esaslı malzemelerde yüzey sertleştirme işlemi yapmak amacıyla kullanılmaktadır. Borun alaşım elementi olarak kullanımı dünyada yaygınken, Türkiye'de çok fazla değildir. Borlu çeliklerin özelliklerini yapıdaki borun dağılımı ve diğer alaşım elementleriyle etkileşimi belirlemektedir. Örneğin düşük alaşımlı çeliklerde bor, östenit dönüşümünü yavaşlatarak sertleşme kabiliyetini artırmaktadır. Paslanmaz çeliklerde ise, ppm oranlarında bor kullanımının kaynak kabiliyetini, sürünme direncini ve taneler arası korozyon direncini artırarak sıcak yırtılmaları önlediği bilinmektedir [5,6]. Borlu çelikler, hızlı soğutulduğunda (hızla su vererek) tane içinde

borun katı eriyik olarak bulunduğu durumlarda sertleşebilirlik üzerine en büyük etkiyi sergilemektedirler [7]. Isıl işlemlerin borlu çeliklerin akma ve çekme dayanımları önemli seviyede iyileştirdiği görülmektedir [8]. Borlu çeliklerde ısıl işlemler ile sürünme davranışını ve deformasyon özelliklerini iyileştirdiği de gözlenmiştir [9,10].

Bu çalışmada, yaygın kullanılan 1040 çeliği çeliği kullanılmıştır. 1040 çeliği genel olarak otomobil-inşaat-ziraat makine parçaları, takım tezgahları, krank milleri ve dişlilerde kullanılmaktadır. 1040 çeliğine bor ilavesinde, borun oksijen ve azota ilgisinin yüksek olması nedeniyle, oksijenden korumak için 400 ppm alüminyum, azottan korumak için ise 400 ppm titanyum ilave edilmiştir. Elde edilen borsuz, 9, 15, 23 ve 30 ppm bor içeren 1040 çeliği 2 pasoda haddelenmiş ve ısıl işlem için 980 °C de 30 dakika bekletildikten numuneler optik mikroyapı inceleme ve mikrosertlik analizine tabi tutulmuştur.

## 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, indüksiyon ocağı kullanılarak 1040 çeliği içerisine 1635 °C'de alüminyum, titanyum ve bor ilave edilmiştir. Döküm işlemi 950 °C'ye kadar ısıtılan 40x40 mm kalınlığındaki kare şekilli seramik kalıplara ergiyik dökülerek ve havada soğutulularak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen 40x40 mm ebadındaki kare malzemeler, Avcılar Demir ve Çelik Çekme Sanayi fabrikasında 980 °C'de 30 dakika bekletildikten sonra 2 pasoda haddelenerek % 95 oranlarında deformasyon uygulanmıştır. İndüksiyon ocağının vakumsuz olması ve atmosfere açık olması nedeniyle literatürde boru oksijen ve azottan korumak için 400 ppm Al ve Ti ilave edilmiştir. Çizelge1. de döküm sonrasında elde edilen numunelerin kimyasal analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 1: Değişik oranlarda B katılan 1040 çeliğinin % ağırlık olarak kimyasal analizleri.

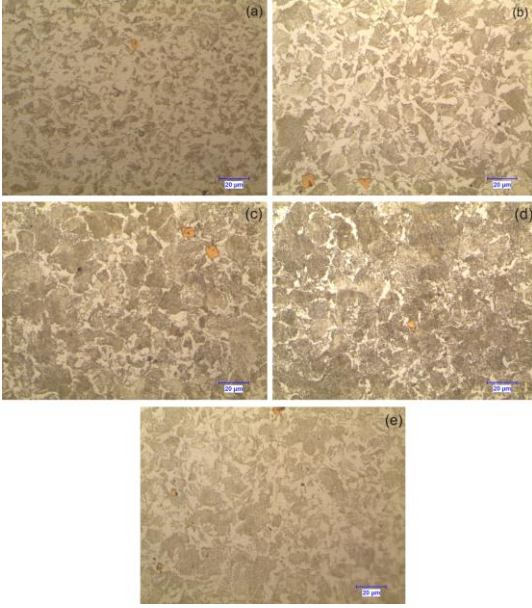
Numune No	Kimyasal Bileşim (% Ağırlıkça)						
	C	Mn	Si	B (ppm)	Al	Ti	P ve S
1	0,42	0,95	0,21	-	0,089	0,039	0,015-0,008
2	0,45	0,93	0,20	9	0,089	0,032	0,014-0,006
3	0,45	0,91	0,19	15	0,087	0,032	0,013-0,007
4	0,46	0,91	0,20	23	0,081	0,028	0,015-0,009
5	0,45	0,79	0,20	30	0,074	0,035	0,014-0,007

Haddemeleme işlemi sonrasında kesilen numuneler Nevşehir Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Metalürji ve Malzeme Müh. Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan ısıl işlem fırınında 975 °C de 30 dakika bekletildikten sonra buzlu suda, normal

suda, oda sıcaklığında ve fırında sürekli soğutma işlemine tabi tutulmuştur. Metalografik olarak hazırlanan numuneler Nikon MA 100 mikroskobu ve Clemex görüntü analiz sistemi kullanılarak mikroyapı incelemeye ve Future-Tech FM 700 mikrosertlik cihazı kullanılarak ise mikrosertlik analizine tabi tutulmuştur.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

Elde edilen optik mikroyapı fotoğraflarından, tüm numunelerde perlitik yapı oluşumu meydana gelmiştir.

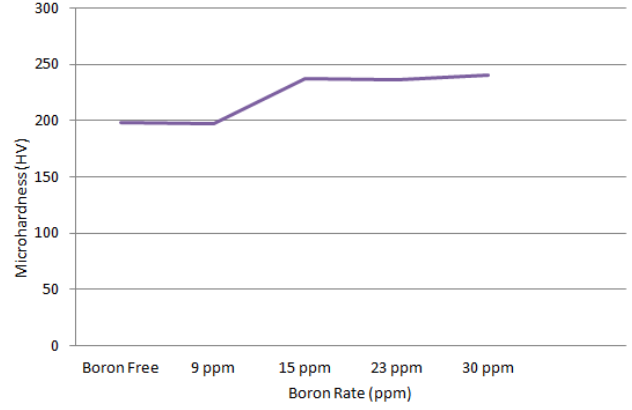


Şekil 1. Borsuz, 9, 15, 23 ve 30 ppm bor içeren numunenin mikroyapı fotoğrafları.

Tüm numunelerde belirlenen kaynak parametreleriyle birlikte tam nüfuziyet elde edilmiştir. Kaynak metalin mikroyapı analizlerinden mikroyapıda herhangi bir gözenek ve çatlak oluşumunun meydana gelmediği açıkça görülmektedir.

Çizelge 2: Farklı oranda bor içeren 1040 çeliğinin mikrosertlik değerleri tablosu.

Bor Miktarları (ppm)	Borsuz	9 ppm	15 ppm	23 ppm	30 ppm
Mikrosertlik Değerleri (HV)	199	197	237	237	240



Şekil 2: Farklı oranda bor içeren 1040 çeliğinin mikrosertlik değerleri grafiği.

Mikroalaşım bor katkılı numunelerde alınan mikrosertlik analizleri sonucunda optimum değerde olan numunede mikrosertlik değerlerinin arttığı görülmüştür (çizelge 2). Artan bor oranı ile 15 ppm bor katkısının mikrosertlik değerini arttığı ve literatürde belirtilen optimum değerler plan 15-25 ppm değerlerin üzerine çıktığında yani 32 ppm bor oranında ise sertliğin düştüğü görülmektedir (Şekil 2).

### 4. Sonuçlar

Farklı oranda bor ilave edilmiş 1040 çeliğinde;

- Optimum bor oranı (15 ppm) ile birlikte mikrosertlik değerleri de artmış, fakat 9 ppm'de mikrosertlik değerleri düşmüştür.
- Hiçbir numunede mikroboşluk ve çatlak oluşmamıştır.
- Tüm numunelerde ferritik+perlitik yapı açık bir şekilde görülmektedir.

### Kaynaklar

- [1] C.Carboga, "Düşük karbonlu çeliklere bor ilavesinin mikroyapı ve mekanik özellikler üzerine etkisi," *Gazi Üniversitesi FBE*, 1-210, 2010.
- [2] Ü.Er, H.Gaşan, "Bazı borlu çeliklerin toprak işleme aletlerinin uç demirlerinde kullanımının laboratuvar koşullarında incelenmesi", 23. *Ulusal Tarımsal Mekanizasyon Kongresi Bildiriler Kitabı*, 232-230, 2006.
- [3] M. Ertürkmen, "Borlu çelikler", Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniv. FBE*, 15-42, 1987.
- [4] Y.Hayashi, T. Sugeno, "Nature of boron in Iron", *Acta Metalurgica*, 18, 693-697, 1970.
- [5] B. S. ÜNLÜ, S. S. YILMAZ, *Bor ve Borlamanın Kullanım Alanları*. Cilt:47 Sayı:552, 48-54.
- [6] C. ÇARBOĞA, "Türk Çelik Sektöründe Alaşım Elementi Olarak Borun Kullanımı," *International Iron & Steel Symposium*, 02-04 Nisan 2012, Karabük, Türkiye.
- [7] C. Çarboğa, B. İnem, C. S. İmer, "The Effect of Hardening Heat Treatment on AISI 1022 Steel Containing 15 and 26 ppm Boron", *Technology*, Vol. 4, No 3, 139-145, 2010, Karabük.

- [8] M. Naderi, M. Ketabchi, M. Abbasi, W. Bleck, "Analysis of microstructure and mechanical properties of different boron and non-boron alloyed steels after being hot stamped," *Procedia Engineering* 10, 460–465(2011).
- [9] C. Huai-zhou, C. Wei-qing, "Effect of Boron on Morphology of Inclusions in Tire Cord Steel," *Journal Of Iron And Steel Research, International.*, 19(4): 22-27(2012).
- [10] B. Ma, Y. Zhao, J. Ma, H. Guo, Q. Yang, "Formation of local nanocrystalline structure in a boron steel induced by electropulsing," *Journal of Alloys and Compounds* 549 77–81(2013).



# MAGNETIC PROPERTIES OF MIXED SPIN ISING NANOPARTICLES WITH Fe<sub>4</sub>N STRUCTURE

Bayram Deviren <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Physics, Nevsehir Hacı Bektaş Veli University, 50300 Nevsehir, Turkey E-mail: bayram.deviren@nevsehir.edu.tr

## Abstract

The magnetic properties of mixed spin-1 and spin-3/2 Ising nanoparticles with Fe<sub>4</sub>N structure are studied by using the effective-field theory with correlations. We investigate the thermal variations of the core, shell and total magnetizations and the Q-, R-, P-, S-, N- and L-types of compensation behavior in Néel classification nomenclature exists in the system. The effects of the crystal-field, core and shell interactions and interface coupling, on the phase diagrams are investigated in detail and the obtained phase diagrams are presented in three different planes. The system exhibits both second- and first-order phase transitions besides tricritical point, double critical end point, triple point and critical end point depending on the appropriate values of the interaction parameters. The system strongly affected by the surface situations and some characteristic phenomena are found depending on the ratio of the physical parameters in the surface shell and the core.

**Keywords:** Nanoparticles, Ising model, Fe<sub>4</sub>N structure, Critical temperature, Phase diagram.

## 1. Introduction

Nowadays, magnetic nanoparticles are a developing subject of great interest for both theoretical and experimental researchers due to their great potentially technological applications from a wide range of disciplines, including medical applications [1], environmental remediation [2], catalysis [3], sensors [4], biotechnology [5], magnetic particle imaging [6], magnetic recording media [7], data storage [8], nonlinear optics, nanofluids, bio-separation, and propagation losses. The investigation and improvement of the magnetic nanoparticles can lead to the discovery of advanced magnetic materials with great impact on the new challenges and technologies [9]. Magnetic nanoparticles also display a wide variety of remarkable magnetic properties such as superparamagnetism, high field irreversibility, high saturation field, extra anisotropy contributions or shifted loops after field cooling as compared with those in respective bulk materials. These phenomena arise from the finite size and surface effects that dominate the magnetic behavior of individual nanoparticles [10]. Much effort has been devoted to achieving a better understanding of the behavior of magnetic nanoparticles experimentally, analytically, and in computer simulations.

Over the last few decades, the magnetic properties of mixed spin Ising systems have been investigated both experimentally and theoretically due to their great potential for technological applications [11]. Since these systems have less translational symmetry than their single spin counterparts, they exhibit many new phenomena which cannot be observed in the single-spin Ising systems and the study of these systems can be relevant for understanding of bimetallic molecular systems based

magnetic materials that have properties such as low density, electrical insulation, and low temperature fabrication [12]. Moreover, these systems are well adapted to study a certain type of ferrimagnetism and nanomagnetic materials which are of great interest because of their interesting and possible useful properties for technological applications as well as academic researches. One of the well-known and most studied mixed spin Ising systems is the mixed spin-1 and spin-3/2 Ising system. From the experimental point of view, Stanica et al. synthesized quasi-one-dimensional heterotrimeric complex [NiCr<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]H<sub>2</sub>O, which shows a rare case [13] of antiferromagnetism between Ni(II) S=1 and Cr(III) S=3/2. We should also mention that the mixed spin-1 and spin-3/2 system is stipulated by a possible prototype of the model for the metal-organic compound [Co(hfac)<sub>2</sub>].BNO\* studied by Numata et al. [14], which embodies Co(II) ions with spin-3/2 and the chiral triplet biradical ligands BNO\* with spin-1 [15]. From the theoretical point of view, the mixed spin-1 and spin-3/2 Ising model with core/shell structure have been studied by using a wide variety of methods in equilibrium statistical physics, recently.

In this talk, the effects of the crystal-field, core and shell interactions and interface coupling, on the phase diagrams and compensation behavior of the mixed spin (1, 3/2) with Fe<sub>4</sub>N structure are investigated within the framework of the EFT with correlations. The obtained phase diagrams are presented in the (D/J<sub>c</sub>, T/J<sub>c</sub>) plane. Some characteristic phenomena are found depending on the ratio of the physical parameters in the surface shell and the core.

## 2. Model and Formulations

We consider a magnetic mixed spin Ising nanoparticle with Fe<sub>4</sub>N structure consisting of surface shell and core, as depicted in figure 1. The sites of the core are occupied by  $\sigma = \pm 1, 0$  spins, while those of shell are occupied by  $S = \pm 3/2, \pm 1/2$  spins. Each spin is connected to the nearest-neighbor spins with an exchange interaction. The Hamiltonian of the system is given by

$$H = -J_s \sum_{\langle ij \rangle} S_i S_j - J_c \sum_{\langle kl \rangle} \sigma_k \sigma_l - J_{int} \sum_{\langle ik \rangle} S_i \sigma_k - D \left( \sum_i S_i^2 + \sum_k \sigma_k^2 \right) - h \left( \sum_i S_i + \sum_k \sigma_k \right), \quad (1)$$

where  $J_s$ ,  $J_c$  and  $J_{int}$  are the exchange interaction parameters between the two nearest-neighbor magnetic particles at the surface shell, core and between the shell and core, respectively.  $D$  represents the single ion anisotropy or the crystal-field interaction parameter. The indexes  $\langle ij \rangle$ ,  $\langle kl \rangle$  and  $\langle ik \rangle$  denote the summations over all pairs of neighboring spins at the shell surface, core and between the shell and core, respectively. The surface exchange interaction and interfacial coupling  $r = J_{int}/J_c$  are generally defined to clarify the effects of surface and

interfacial exchange interactions on the physical properties in the nanosystem.

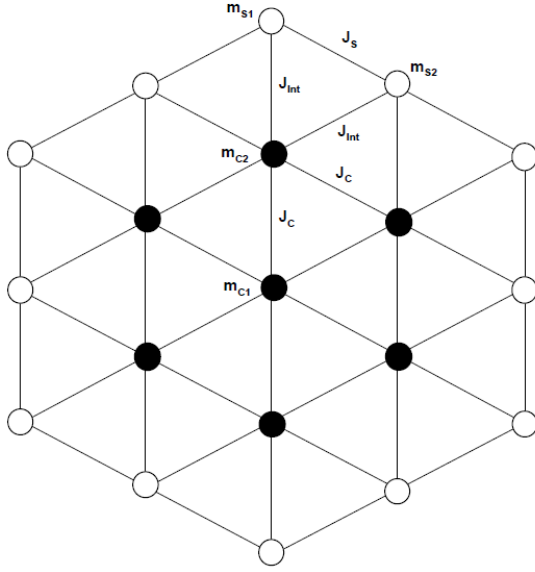


Figure 1. Schematic representation of a mixed spin Ising nanoparticle with Fe<sub>4</sub>N structure. The open and solid circles indicate magnetic atoms at the surface shell and core, respectively.

Within the framework of the EFT with correlations and the core-shell concept, one can easily obtain the magnetizations ( $m_{c1}$  and  $m_{c2}$ ), the quadrupole moments ( $q_{c1}$  and  $q_{c2}$ ) in the core; the magnetizations ( $m_{s1}$  and  $m_{s2}$ ), the quadrupole moments ( $q_{s1}$  and  $q_{s2}$ ), the octupolar moments ( $r_{s1}$  and  $r_{s2}$ ) on the surface shell as coupled equations, for the mixed spin Ising nanoparticle system as follows:

$$\begin{Bmatrix} m_{c1} \\ q_{c1} \end{Bmatrix} = [1 + m_{c2} \sinh(J_c \nabla) + q_{c2} (\cosh(J_c \nabla) - 1)]^{-6} \begin{Bmatrix} f_m(x) |_{x=0} \\ f_q(x) |_{x=0} \end{Bmatrix}, \quad (2)$$

$$\begin{Bmatrix} m_{c2} \\ q_{c2} \end{Bmatrix} = [1 + m_{c1} \sinh(J_c \nabla) + q_{c1} (\cosh(J_c \nabla) - 1)]^{-2} [1 + m_{c2} \sinh(J_c \nabla) + q_{c2} (\cosh(J_c \nabla) - 1)]^2 [A(a) + B(a) m_{s1} + C(a) q_{s1} + D(a) r_{s1}] [A(a) + B(a) m_{s2} + C(a) q_{s2} + D(a) r_{s2}]^{-2} \begin{Bmatrix} f_m(x) |_{x=0} \\ f_q(x) |_{x=0} \end{Bmatrix}, \quad (3)$$

$$\begin{Bmatrix} m_{s1} \\ q_{s1} \\ r_{s1} \end{Bmatrix} = [1 + m_{c2} \sinh(J_{int} \nabla) + q_{c2} (\cosh(J_{int} \nabla) - 1)] [E(b) + F(b) m_{s2} + G(b) q_{s2} + H(b) r_{s2}]^{-2} \begin{Bmatrix} g_m(x) |_{x=0} \\ g_q(x) |_{x=0} \\ g_r(x) |_{x=0} \end{Bmatrix}, \quad (4)$$

$$\begin{Bmatrix} m_{s2} \\ q_{s2} \\ r_{s2} \end{Bmatrix} = [1 + m_{c1} \sinh(J_{int} \nabla) + q_{c1} (\cosh(J_{int} \nabla) - 1)]^2 [E(b) + F(b) m_{s1} + G(b) q_{s1} + H(b) r_{s1}]^{-2} \begin{Bmatrix} g_m(x) |_{x=0} \\ g_q(x) |_{x=0} \\ g_r(x) |_{x=0} \end{Bmatrix}, \quad (5)$$

where  $a=J_{int}\Lambda$ ,  $b=J_s\Lambda$  and  $\Lambda=\partial/\partial x$  is the differential operator. The functions  $f_m(x)$ ,  $f_q(x)$ ,  $g_m(x)$ ,  $g_q(x)$  and  $g_r(x)$  are defined by

$$f_m(x) = \frac{2 \sinh[\beta(x+h)]}{2 \cosh[\beta(x+h)] + \exp(-\beta D)}, \quad (6)$$

$$f_q(x) = \frac{2 \cosh[\beta(x+h)]}{2 \cosh[\beta(x+h)] + \exp(-\beta D)}, \quad (7)$$

$$g_m(x) = \frac{3 \sinh[3\beta(x+h)/2] + \sinh[\beta(x+h)/2] \exp(-2\beta D)}{2 \cosh[3\beta(x+h)/2] + 2 \cosh[\beta(x+h)/2] \exp(-2\beta D)}, \quad (8)$$

$$g_q(x) = \frac{9 \cosh[3\beta(x+h)/2] + \cosh[\beta(x+h)/2] \exp(-2\beta D)}{4 \cosh[3\beta(x+h)/2] + 4 \cosh[\beta(x+h)/2] \exp(-2\beta D)}, \quad (9)$$

$$g_r(x) = \frac{27 \sinh[3\beta(x+h)/2] + \sinh[\beta(x+h)/2] \exp(-2\beta D)}{8 \cosh[3\beta(x+h)/2] + 8 \cosh[\beta(x+h)/2] \exp(-2\beta D)}, \quad (10)$$

where  $\beta=1/k_B T$ ,  $T$  is the absolute temperature,  $k_B$  is the Boltzmann constant and  $k_B=1.0$  throughout the paper. Since the model did not include the biquadratic exchange interaction parameter in Eq. (1), we did not evaluate the thermal behavior of  $q_{c1}$ ,  $q_{c2}$ ,  $q_{s1}$ ,  $q_{s2}$ ,  $r_{s1}$  and  $r_{s2}$ . However, Eqs. (2)-(5) is necessary for determining the thermal behavior of the magnetizations  $m_{c1}$ ,  $m_{c2}$ ,  $m_{s1}$  and  $m_{s2}$ . By using the definitions of the order parameters in Eqs. (2)-(5), the magnetizations per site of the shell surface ( $m_s$ ), the core ( $m_c$ ) and the total ( $m_T$ ) magnetizations can be defined as  $m_s = (m_{s1}+m_{s2})/2$ ,  $m_c = (m_{c1}+6m_{c2})/7$  and  $m_T = (6(m_{s1}+m_{s2})+m_{c1}+6m_{c2})/19$ , respectively. The total magnetization ( $m_T$ ) vanishes at the compensation temperature ( $T_{Comp}$ ). Then, the compensation point can be determined by looking for the crossing point between the absolute values of the sublattice magnetizations. We also require that  $T_{Comp} < T_C$ , where  $T_C$  is the critical point temperature. In the next section, we will give the numerical results of these equations.

### 3. Numerical Results and Discussions

In this section, we present some interesting and typical results of the mixed spin (1, 3/2) Ising nanoparticles with a crystal field at a zero longitudinal magnetic field. The magnetic properties (core and shell magnetizations, total magnetization, compensations points and phase diagrams) of the system are investigated and discussed for several values of the interaction ratio  $r$ ,  $\Delta_s$  and crystal field ( $D$ ). Moreover, the thermal behavior of the total magnetization will be investigated to find the types of the compensation behavior of the system.

#### 3.1. The Thermal Behaviors of Magnetizations

In this subsection, we investigate the thermal behaviors of magnetizations of system. This study leads us to characterize the nature (continuous or discontinuous) of

transitions as well as to obtain the phase transition points. We have fixed  $J_C = 1.0$  and  $k_B = 1.0$  throughout of the paper. A few explanatory and interesting results are plotted in figures 2 (a)-(g) to illustrate the calculation of the transition points as well as the characterization of the nature of the transitions. Figure 2(a) illustrates the thermal variation of the magnetizations for  $r = 1.0$ ,  $\Delta_S = 0.0$  and  $D = 1.0$ . In this figure, the core magnetizations ( $m_{C1}$  and  $m_{C2}$ ) are equal to each other and they start from 1.0 ( $m_{C1} = m_{C2} = 1.0$ ), and the shell magnetizations ( $m_{S1}$  and  $m_{S2}$ ) are also equal to each other and they start from 1.5 ( $m_{S1} = m_{S2} = 1.5$ ) at zero temperature, and they decrease to zero continuously as the reduced temperature increases; therefore, a second-order phase transition occurs at  $T_C = 4.75$  and the phase transition is from the ferrimagnetic-1 phase ( $i_1$ ) to the paramagnetic phase (p). Figure 2(b) shows the temperature dependence of the magnetizations for  $r = 1.0$ ,  $\Delta_S = 0.0$  and  $D = -1.8$ . In this figure,  $m_{C1} = m_{C2} = 1.0$  and  $m_{S1} = m_{S2} = 0.5$  at zero temperature. While the core magnetizations  $m_{C1}$  and  $m_{C2}$  decrease continuously and becomes zero at  $T_C = 2.75$  as the temperature increases; the magnetizations  $m_{S1}$  and  $m_{S2}$  firstly increase from the saturation values (0.5) and then decrease continuously with the increasing values temperature and finally become zero at  $T_C = 2.75$ ; therefore, a second-order phase transition from ferrimagnetic-2 phase ( $i_2$ ) to the p phase occurs at the critical temperature. Figure 2(c) is obtained for the values of  $r = 1.0$ ,  $\Delta_S = 0.0$  and  $D = -3.6$ .

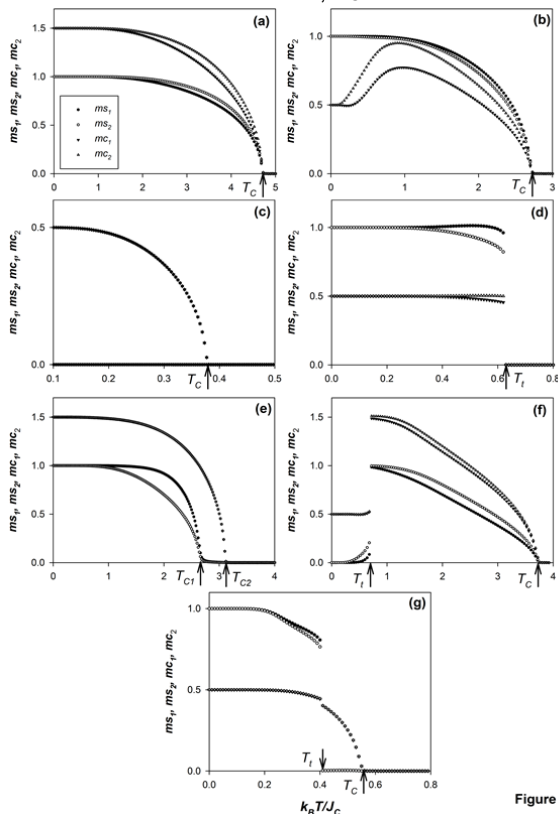


Figure 2

Figure 2. Thermal behavior of the magnetizations with the various values of  $r$ ,  $\Delta_S$  and  $D$  for the mixed (1, 3/2) Ising nanoparticles.  $T_C$  and  $T_t$  are the second- and first-order phase transition temperatures, respectively.

In this figure, the core magnetizations ( $m_{C1}$  and  $m_{C2}$ ) continue around 0.0 ( $m_{C1} = m_{C2} = 0.0$ ), but the shell magnetizations ( $m_{S1}$  and  $m_{S2}$ ) are equal to each other and

they start from 0.5 ( $m_{S1} = m_{S2} = 0.5$ ) at zero temperature, and they decrease to zero continuously as the temperature increases; therefore, a second-order phase transition occurs at  $T_C = 0.38$  and the phase transition is from the non-magnetic phase to the paramagnetic phase. Figure 2(d) shows the temperature dependence of the magnetizations for  $r = 1.0$ ,  $\Delta_S = 0.0$  and  $D = -3.0$ . In this figure,  $m_{C1} = m_{C2} = 1.0$  and  $m_{S1} = m_{S2} = 0.5$  at zero temperature. The system exhibits a first-order phase transition as the temperature increases, because the discontinuities occur for the magnetizations ( $m_{C1}$ ,  $m_{C2}$ ,  $m_{S1}$  and  $m_{S2}$ ) at  $T_t = 0.625$ . Figure 2(e) is obtained for the values of  $r = 0.001$ ,  $\Delta_S = 0.0$  and  $D = 1.0$ . In this case, the system undergoes two successive second-order phase transitions: The first one is occurred at  $T_C = 2.70$  from the ferrimagnetic-1  $i_1$  phase to the non-magnetic nm phase that is  $m_{C1} = m_{C2} = 0.0$  and  $m_{S1} = m_{S2} \neq 0$  (or  $m_{S1} = m_{S2} = 0.5$  at zero temperature). The second is also a second-order phase transition from the nm phase to the p phase at  $T_C = 3.125$ . Figure 2(f) is obtained for  $r = 1.0$ ,  $\Delta_S = 1.75$  and  $D = -3.0$ , and this figure presents one of the very interesting behaviors of the system and in this case the system undergoes two successive phase transitions. At zero temperature,  $m_{C1} = m_{C2} = 0.0$  and  $m_{S1} = m_{S2} = 0.5$ ; hence the system exhibits the nm phase; as the temperature increases, the magnetizations increase discontinuously at  $T_t = 0.75$ ; hence, the system undergoes a first-order phase transition from the nm phase to the  $i_1$  phase. Then, the magnetizations decrease continuously with the increasing the values of temperature and they become zero at  $T_C = 3.70$ ; hence the second-order phase transition occurs from the  $i_1$  phase to the p phase. Figure 2(g) is plotted for  $r = 0.05$ ,  $\Delta_S = 0.5$  and  $D = -2.0$ . The behavior of Fig. 2(g) is similar to Fig. 2(f), therefore the system undergoes two successive phase transitions. At zero temperature,  $m_{C1} = m_{C2} = 0.5$  and  $m_{S1} = m_{S2} = 1.0$ ; hence we have the  $i_2$  phase; as the reduced temperature increases, the magnetizations decrease discontinuously at  $T_t = 0.40$ ; hence, the system undergoes a first-order phase transition from the  $i_2$  phase to the nm phase. Then, the magnetizations decrease continuously with the increasing the values of reduced temperature and they become zero at  $T_C = 0.575$ ; hence the second-order phase transition occurs from the nm phase to the p phase. Two successive phase transitions were also experimentally observed in  $\text{DyVO}_4$ . Moreover, two successive transitions have also been theoretically found on the ternary mixed Ising nanoparticles with core/shell structure by using the EFT with correlations, on the spin-1 Ising model with a two-layer Bethe lattice.

### 3.1. The Phase Diagrams

Since we obtained the phase transition points in previous subsections, we can now present the phase diagrams of the system. In the phase diagrams, the dashed and solid lines represent the first- and second-order phase transition temperatures, respectively. The special points are the tricritical point with a filled circle, the double critical end point (B), the triple point (TP), the critical end point (E) and separating point depicted as the filled and unfilled triangles.

Figure 3 represents the phase diagrams in the ( $D/J_C$ ,  $k_B T/J_C$ ) plane for various values of the interaction parameters, and four main distinct topological types of phase diagrams are obtained. From these figures, the

following interesting phenomena and main results are observed.

(i) Figure 3(a) is obtained for  $r=0.01$ ,  $\Delta_s = 0.0$ . For low values of the interfacial coupling ( $r$ ), i.e.,  $r=0.01$ , the phase diagrams contain the one ferrimagnetic-1 ( $i_1$ ), one ferrimagnetic-2 ( $i_2$ ), two nonmagnetic (nm) and paramagnetic (p) phases or regions. The phases are generally separated from each other with second-order phase transition lines, but the boundaries between the  $i_2$  and nm phases; and the  $i_2$  and p phases are the first-order one. The phase diagram exhibits only one tricritical point where the second-order phase transition line turn to the first-order one; the critical end point (E) in which the second-order phase transition line ends with the first-order phase transition line. The unfilled triangles separate the  $i_1$  phase from  $i_2$  phase. The nonmagnetic (nm) phase in which the positive high values of the crystal-field and temperature is only shown for low values of the interfacial coupling ( $r$ ).

(ii) Figure 3(b) is calculated for  $r=0.5$ ,  $\Delta_s = 0.0$  and the phase diagram is similar to figure 3(a) but only differs from figure 3(a) in which positive high values of crystal field and temperature, one of the nm phase disappears.

(iii) Figure 3(c) is constructed for  $r=1.0$ ,  $\Delta_s = 0.0$ , the topology of the phase diagram is similar to figure 3(b), except that the boundary between the  $i_2$  and nm phases disappears and the first-order phase transition line is merged to the second-order phase transition line; hence one more tricritical point at the low values of the temperature also exists in the phase diagram.

(iv) Figure 3(d) is presented for  $r=1.0$ ,  $\Delta_s = 1.0$ , the phase diagram is similar to figure 4(b) but only differs from figure 3(b) in which the first-order phase boundary between the  $i_1$  and  $i_2$  phases appears and this boundary is emerged the other first order phase transition line; hence the phase diagram also exhibits triple point (TP).

(v) The results show that the phase diagrams strongly depend on the interaction parameters.

(vi) The similar phase diagram with Fig. 3(b) has been obtained in the ternary mixed spin Ising nanoparticles, in the mixed spin (1/2, 1) hexagonal Ising nanowire, and in the ferrimagnetic spin-1/2 and spin-1 Ising nanowire system.

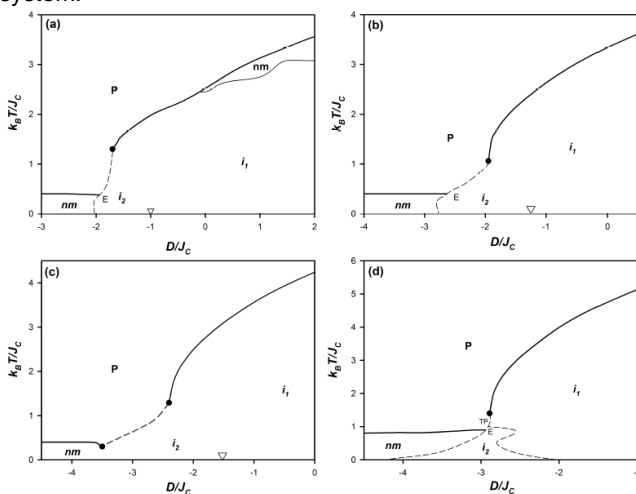


Figure 3. Phase diagrams in the  $(D/J_c, k_B T/J_c)$  plane for the mixed spin-1 and spin-3/2 Ising nanoparticle system with core/shell structure. Dashed and solid lines indicate

the first- and second-order phase transition temperatures, respectively. The special points are the tricritical point with a filled circle, the double critical end point (B), the triple point (TP), the critical end point (E) and separating point depicted as the filled and unfilled triangles. (a) For  $r=0.01$ ,  $\Delta_s = 0.0$ , (b) for  $r=0.5$ ,  $\Delta_s = 0.0$ , (c) for  $r=1.0$ ,  $\Delta_s = 0.0$ , (d) for  $r=1.0$ ,  $\Delta_s = 1.0$ .

## 4. Summary and Conclusion

In this work we studied, within a effective-field theory with correlations, the magnetization curves and phase diagrams of the mixed spin-1 and spin-3/2 Ising nanoparticles with  $Fe_4N$  structure. The temperature dependence of the core and shell magnetizations have been investigated to obtain the phase transition points as well as to characterize the nature (continuous or discontinuous) of transitions. The effects of the crystal-field, core and shell interactions and interface coupling, on the magnetizations and phase diagrams are investigated in detail. According to the values of Hamiltonian parameters, the system undergoes first- and second-order phase transitions. The obtained phase diagrams are presented in the  $(D/J_c, k_B T/J_c)$  plane. From the phase diagrams, some characteristic phenomena are found depending on the ratio of the physical parameters in the surface shell and the core. For example, the system exhibits exciting critical behaviors such as the first- and second-order phase transitions; tricritical point, double critical end point, triple point and critical end point. Finally, we hope that our detailed theoretical investigation may stimulate further researches to study magnetic properties of nanoparticles systems, and also will motivate experimentalists to investigate the compensation behavior in real nano material systems.

## References

- [1] Wong A.P.Y. and Chan M.H.W., Liquid-vapor critical point of  $^4He$  in aerogel, *Phys. Rev. Lett.* 65, 2567, 1990.
- [2] Elliott D.W. and Zhang W.-X., Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment., *Environ. Sci. Technol.* 35, 4922-4926, 2001.
- [3] Lu A.H., Schmidt W., Matoussevitch N., Bönnermann H., Spliethoff B., Tesche B., Bill E., Kiefer W. and Schüth F., Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst, *Angew. Chem.* 116, 4403-4406, 2004.
- [4] Kurlyandskaya G.V., Sanchez M.L., Hernando B., Prida V.M., Gorria P. and Tejedor M., Giant-magnetoimpedance-based sensitive element as a model for biosensors, *Appl. Phys. Lett.* 82, 3053-3055, 2003.
- [5] Gupta AK and Gupta M, Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials* 26, 3995-4, 2005.
- [6] Gleich B. and Weizenecker J., Tomographic imaging using the nonlinear response of magnetic particles, *Nature* 435, 1214-7, 2005.
- [7] Fert A. and Piraux L., Magnetic nanowires, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 338-358.
- [8] Hyeon T., Chemical synthesis of magnetic nanoparticles, *Chem. Commun.* 8 (2003) 927-934.

- [9] Hadjipanayis G.C., Prinz G.A (Eds.), Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials, Plenum Press, NewYork, 1991.
- [10] Battle X. and Labarta A., Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties, J. Phys. D: Apply. Phys. 35, R15, 2002.
- [11] D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller and F. Palacio, Magnetic Molecular Materials, NATO ASI Series, Kluwer Academic, Dordrecht, 1991.
- [12] Kahn O. and Coronado E., et al., (Eds.), From Molecular Assemblies to the Devices, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996.
- [13] Stanica N., Stager C.V., Cimpoesu M. and Andruh M., Synthesis and magnetic properties of a new oxalato-bridged heterotrinnuclear complex,  $[\text{NiCr}_2(\text{bipy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . A rare case of antiferromagnetic coupling between Cr(III) and Ni(II) ions, Polyhedron 17, 1787-1789.
- [14] Numata Y., Inoue K., Baranov N., Kurmoo M. and Kikuchi K., Field-induced ferrimagnetic state in a molecule-based magnet consisting of a Co-II ion and a chiral triplet bis(nitroxide) radical, J. Am. Chem. Soc. 129, 9902-9909, 2007.
- [15] Bukharov A.A., Ovchinnikov A.S., Baranov N.V. and Inoue K., Magnetic hysteresis in a molecular Ising ferrimagnet: Glauber dynamics approach, Eur. Phys. J. B 70, 369-375, 2009.



# THE EFFECT OF MICROSTRUCTURE TO SURFACE ROUGHNESS OF GGG40 AND 50 SPHEROID GRAPHITE CAST IRON MATERIALS

## GGG 40 VE 50 SERİSİ KÜRESEL GRAFİTLİ DÖKME DEMİR MALZEMELERDE MİKROYAPININ YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜNE ETKİLERİ

Mehmet GENÇER<sup>a</sup>, Bülent BOSTAN<sup>b</sup>, Hakan ADA<sup>c</sup>, Sinan AKSÖZ<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Erkilet General Emir Ortaokulu, Kayseri, Türkiye, mgencer71@hotmail.com

<sup>b</sup>Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi, Ankara, Türkiye, bostan@gazi.edu.tr

<sup>c</sup>Gazi Üniversitesi Teknik Bilimler MYO, Ankara, Türkiye, hakanada@gazi.edu.tr

<sup>d</sup>Gazi Üniversitesi Teknik Bilimler MYO, Ankara, Türkiye, sinanaksoz@gazi.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, GGG40 ve GGG50 serisi küresel grafitli dökme demirlerin metalografik özellikleri incelenerek, tornalama işlemi sonrasında yüzey pürüzlülük değerleri araştırılmıştır. SEM incelemelerinde GGG40 alaşımındaki grafitlerin, küresel şekilli mikroyapı dağılımına sahip olduğu görülmüşürken, GGG50 alaşımındaki grafitlerin ise, lamel yapılardan meydana geldiği görülmüştür. Malzemelerin yapısındaki C, Si ve Mn gibi alaşım elementlerinin mikroyapı ve buna bağlı olarak yüzey pürüzlülük özelliklerini değiştirdiği tespit edilmiştir. İlerleme miktarı ve kesme hızı arttıkça yüzey pürüzlülük değerlerinin arttığı görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** KGDD, Mikroyapı, İşlenebilirlik, Yüzey pürüzlülüğü

### Abstract

In this study, the metallographic properties of GGG40 and GGG50 series spheroidal graphite cast iron is investigated and values of surface roughness are examined after turning process. In the SEM images, it is observed that GGG40 alloyed graphite has a spherical microstructure distribution and GGG50 alloyed graphite has a lamellar structure. It is found that the alloying elements such as C, Si and Mn in the structure of materials change the microstructure and surface roughness. As a result, it is observed that values of surface roughness increase with increasing the feed rate and the cutting speed.

**Keywords:** SG Cast Iron, Microstructure, Machinability, Surface Roughness

### 1. Giriş

Yüksek aşınma direnci, iyi yüzey kalitesi, üstün dökülebilme özelliği, ısı işleme uygun olması, düşük ergime noktası ve maliyeti gibi özellikler küresel grafitli dökme demir (KGDD) malzemeleri diğer döküm malzemeler ve çeliklerden ayıran üstün özelliklerdendir [1-5]. KGDD malzemeler bu üstün özellikleri sayesinde; makine parçalarında, boru imalatında, krank millerinde ve birçok endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [6-8].

Dökme demir malzemelerin işlenebilirlikleri, malzemelerin yapı ve sertliklerine bağlıdır. Küresel grafitli dökme demirdeki grafit yapısı, malzemenin süneklik ve tokluk değerlerini belirleyerek, mekanik özellikleri doğrudan etkiler. Grafitin küresel şekle sahip olması ile hem malzemede çatlak oluşumunun önüne geçilmekte, hem de malzeme tokluğu ve elastikliği olumlu yönde geliştirilebilmektedir [9,10]. KGDD malzemelerde farklı grafit tiplerini elde edebilmek için, ilave edilen alaşım elementlerinin tür ve miktarları önem oluşturmaktadır [11,12]. Oluşan grafit partiküllerinin şekli kesme kuvveti ve yüzey pürüzlülüğünü doğrudan etkilerken, takım ömrünü ise ana matris yapısı belirlemektedir [7,13]. KGDD malzemelerde kimyasal kompozisyonun etkisiyle oluşan mikroyapılardan ferrit, perlit ve grafitlerin dağılım oranları ile şekilleri, malzemenin mekanik özelliklerini (çekme, akma, uzama ve sertlik v.b.) doğrudan etkileyerek işlenebilirlik parametrelerini değiştirebilmektedir. Çeliklere oranla üstün vasıflar sergileyen KGDD'lerin işlenebilme özellikleri, bu malzemelerin kullanım alanlarının ve uygulama metotlarının gün geçtikçe artmasını sağlamaktadır [14-16].

KGDD'in mekanik ve metalurjik özellikleri üzerine birçok deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir. Ancak KGDD'in metalurjik özelliklerinin yüzey işlemi uygulaması ve sonrası yüzey pürüzlülüğüne etkileri hakkında çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada farklı metalurjik yapılara sahip olan GGG40 ve GGG50 KGDD malzemelere, tornalama işlemleri uygulanmış ve bu işlemlerin yüzey pürüzlülüğüne etkisi yüzey form özelliklerine bakılarak araştırılmıştır.

### 2. Deneysel Çalışmalar

#### 2.1. Materyal ve Metot

Deneysel çalışmalarda GGG40 ve GGG50 KGDD malzemeler kullanılmış olup, GGG40 malzemesi için farklı kimyasal kompozisyonlara sahip A ve B numunesi, GGG50 numunesi için ise C numunesi alınarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemelere ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'deki gibidir.

Çizelge 1. Deneylerde kullanılan KGDD malzemelerin kimyasal analizi

Numune / Element	C	Si	Mn	P	S	Mg
<b>GGG40 (A)</b>	3,53	2,68	0,14	0,027	0,009	<b>0,044</b>
<b>GGG40 (B)</b>	3,48	2,35	0,15	0,010	0,020	<b>0,040</b>
<b>GGG50 (C)</b>	<b>3,63</b>	<b>2,66</b>	<b>0,20</b>	<b>0,00</b>	<b>0,010</b>	<b>0,044</b>

Çizelge 1'de kimyasal kompozisyonları verilen numuneler; standart metalografik numune hazırlama yöntemlerine uygun olarak; zımparalama, parlatma ve dağlama işlemlerine tabi tutularak, mikroyapı incelemelerine hazır hale getirilmiştir. Numunelerin daha sonra JOEL JSM-5600 SEM mikroskobu ile görüntüleri alınmıştır.

Deneylerde kullanılan ve farklı metalurjik yapılara sahip olan GGG40 ve GGG50 serisi KGDD malzemelerin yüzey pürüzlülüğünü incelemek için, malzemelere tornalama işlemleri uygulanmış ve bu işlemlerin yüzey pürüzlülüğüne etkisi araştırılmıştır. Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri kapsamında, her bir işlem için malzemelere üçer adet talaş kaldırma işlemi uygulanmış olup, elde edilen yüzey pürüzlülüğü değerlerinin aritmetik ortalaması hesaplanarak ortalama yüzey pürüzlülük değerleri elde edilmiştir.

#### Tornalama İşlemi

Tornalama işlemleri ShokMill kontrol ünitesine sahip, Taksan TTC 630 sanayi tipi CNC torna tezgâhında gerçekleştirilmiştir. İşlem için tercih edilen kesme parametreleri Çizelge 2'de görülmektedir. Çizelge 2'de görüldüğü üzere tornalama işlemleri, sabit talaş derinliğinde, farklı ilerleme miktarı, kesme hızı ve devir sayısında gerçekleştirilmiştir. Kesme hızı değerleri, üç farklı değerde alınmış ve tornalama işlemi için toplam 9 adet deney yapılmıştır.

Çizelge 2. Deneylerde kullanılan kesme parametreleri

Numuneler	Kesme Hızı (V) m/dak.	Devir Sayısı (N) dev/dak.	İllerleme Miktarı mm/dev.	Talaş Derinliği (a) mm
<b>A</b>	100	1592	0,10	<b>1</b>
<b>B</b>			0,20	
<b>C</b>			0,30	
<b>A</b>	150	2388	0,10	<b>1</b>
<b>B</b>			0,20	
<b>C</b>			0,30	
<b>A</b>	200	3184	0,10	<b>1</b>
<b>B</b>			0,20	
<b>C</b>			<b>0,30</b>	

Tornalama işlemlerinde, her bir numune için farklı kesici uçlar kullanılmıştır. Deneylerde; kimyasal buhar çökeltmesi (CVD) ile 9 µm'lik TiCN – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiN katmanları ile çok katlı kaplanmış ISO K10 sınıfı, sementit karbür kesici uçlar

kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan kesici uçların geometrik özellikleri ise Çizelge 3'te verilmektedir.

Çizelge 3. Kullanılan kesici uçların geometrik özellikleri

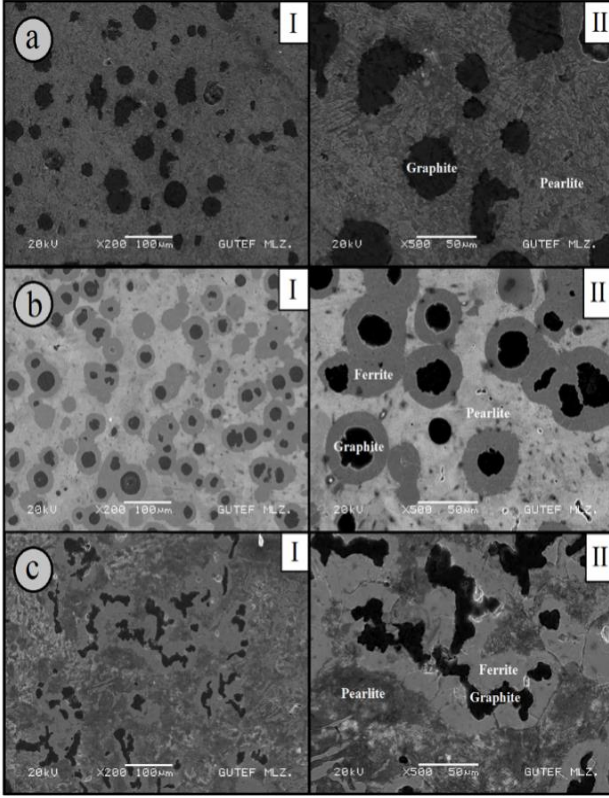
Kesici uç	DNMG 150608	HMNC310
<b>Talaş açısı (γ)</b>	-8°	<b>0°</b>
<b>Boşluk açısı (α)</b>	0°	<b>7°</b>
<b>Uç açısı (ε)</b>	55°	<b>55°</b>
<b>Eğim açısı(λ)</b>	-7°	<b>0°</b>
<b>Yanaşma Açısı (χ)</b>	93°	<b>93°</b>
<b>Uç yarıçap (r)</b>	0,8	<b>0,8</b>
<b>Takım tutucu</b>	<b>PDJNR2525M15</b>	<b>PDJNL2525M15</b>

#### Yüzey Pürüzlülük Ölçümleri

Yüzey pürüzlülük ölçümleri Mitutoyo SurfTest 201 tipi masaüstü yüzey pürüzlülük ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir. Yüzey pürüzlülük ölçümleri, her bir kesici takımla talaş kaldırma işleminden (tornalama) sonra elde edilen işlenmiş yüzeyler üzerinde, üç farklı noktadan yapılmış ve elde edilen pürüzlülük değerlerinin aritmetik ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Tornalama ve matkapla delme işlemleri sonucunda ortalama yüzey pürüzlülük değerleri elde edilmiştir.

### 3. Deneysel Sonuçları ve Tartışma

Şekil 1. a, b, ve c'de GGG40 ve GGG50 malzemelerden alınan numunelerin SEM mikroyapı görüntüleri verilmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde; GGG40 KGDD malzemeden alınan A ve B numunelerinin tamamen küresel bir yapıda oluştuğu görülmektedir (Şekil 1.a ve b). A ve B numuneleri birbiri ile mukayese edildiğinde, A numunesinde küresel grafitlerin perlit yapı içerisinde dağılım gösterdiği, B numunesinde ise küresel grafitler, yakın çevresindeki C'u bünyesine alarak, etrafında C'dan arınmış bir ferrit yapı oluşmasına neden olduğu yapılan çalışmalarda görülmektedir [17]. Bu durum ise grafit tanelerinin C'a olan ilgisiyle birlikte grafitin büyüme mekanizmasından kaynaklanmaktadır [18]. GGG50 KGDD malzemeden alınan C numunesinde ise soğuma neticesinde perlitik yapının tamamen küresel hale gelmeden, grafit tanelerinin etrafında ve mikroyapı genelinde homojen bir şekilde lamel yapıda dağıldığı görülmektedir. C numunesinin SEM görüntüsünde; B numunesinde görüldüğü gibi grafit tanelerinin etrafında ferrit kümeleşmeleri meydana gelmektedir. Şekil 1'te oluşan farklı türdeki mikroyapılar; kimyasal kompozisyona (Fe, C ve Si) ve soğuma hızına bağlı olarak lamelimsi ve küresel yapıları olmak üzere iki farklı formda gerçekleşmektedir [19-21]. Mikroyapılar incelendiğinde GGG40 ve GGG50 numunelerinde oluşması beklenen, muhtemel yapıların benzer çalışmalarda da oluştuğu tespit edilmiştir [22].



Şekil 1. a) A numunesine ait SEM görüntüsü  
b) B numunesine ait SEM görüntüsü  
c) C numunesine ait SEM görüntüsü  
( I. 200 büyütme, II. 500 büyütme)

Çizelge 2'de verilen parametrelere uygun olarak gerçekleştirilen tormalama işlemleri sonucunda numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri ölçülmüştür (Çizelge 4). En düşük yüzey pürüzlülük değeri, C numunesinde 0,75 µm olarak ölçülürken, en yüksek yüzey pürüzlülük değeri ise yine C numunesinde 4,00 µm olarak tespit edilmiştir. En düşük ve en yüksek yüzey pürüzlülük değerlerinin C numunesinde görülmesi durumuna, C numunesinin sahip olduğu kimyasal kompozisyon ve neticesinde mikroyapısında oluşan lamelli grafit yapısının neden olduğu düşünülmektedir. İlerleme miktarı ve kesme hızının artması ile birlikte numunelerin tümünde yüzey pürüzlülük değerlerinin arttığı görülmektedir. Çizelge 4 incelendiğinde; tormalama işleminde ilerleme miktarının yüzey pürüzlülüğü değeri üzerinde etkin bir parametre olduğu da görülebilmektedir. Benzer çalışmalarda elde edilen sonuçlar, çalışmanın doğruluğunu destekler niteliktedir [7, 23-25].

Çizelge 4. Tormalama sonrası oluşan yüzey pürüzlülük (Ra) değerleri

Numune	Kesme Hızı V (m/min)	İlerleme Miktarı (mm/dev.)	Yüzey Pürüzlülük Değeri µm			Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü Ra (µm)
			1. Ölçüm	2. Ölçüm	3. Ölçüm	
A	100	0,10	1,51	2,26	2,15	1,97
B			2,06	2,30	2,55	2,30
C			0,81	0,85	0,58	0,75
A	150	0,20	2,56	2,98	3,01	2,85
B			2,12	2,57	2,44	2,38
C			2,08	1,70	1,90	1,89
A	200	0,30	3,58	3,45	3,78	3,60
B			3,55	3,38	3,62	3,52
C			3,91	3,88	4,20	4,00

#### 4. Sonuçlar

- SEM görüntüleri incelendiğinde; GGG40 KGDD malzemeden alınan A ve B numunelerinin tamamen küresel bir yapıda olduğu görülmüştür.
- A numunesinde küresel grafitlerin perlit yapı içerisinde dağılım gösterdiği, B numunesinde ise küresel grafitlerin, yakın çevresindeki C'ü bünyesine alarak, etrafında C'dan arınmış bir ferrit yapı oluşmasına olanak sağladığı görülmüştür.
- GGG50 KGDD malzemeden alınan C numunesinde ise soğuma neticesinde perlitik yapının tamamen küresel hale gelmeden, grafit tanelerinin etrafında ve mikroyapı genelinde homojen bir şekilde lamel yapıda dağıldığı görülmüştür.
- C numunesinin SEM görüntüsünde; B numunesinde görüldüğü gibi grafit tanelerinin etrafında ferrit kümeleşmeleri meydana gelmiştir.
- SEM görüntüleri incelendiğinde; mikroyapılar kimyasal kompozisyon (Fe, C ve Si) ve soğuma hızına bağlı olarak lamelimsi ve küresel yapıya sahip olmak üzere iki farklı formda oluşmuştur.
- En düşük yüzey pürüzlülük değeri, C numunesinde 0,75 µm olarak ölçülürken, en yüksek yüzey pürüzlülük değeri ise yine C numunesinde 4,00 µm olarak tespit edilmiştir.
- İlerleme miktarı ve kesme hızının artması ile birlikte numunelerin tümünde yüzey pürüzlülük değerlerinin arttığı görülmüştür.

#### 5. Referanslar

- [1] Jeong, B.-Y., Hwang, M.-S., Lee C., Kim, M.-H., Roughness of the surface layers of plasmaoxidation-treated ductile cast iron, Surface and Coatings Technology, 135: 279-285, 2001.
- [2] Yazman, Ş., Akdemir, A., Uyaner, M., Östemperlenmiş Ferritik Küresel Grafitli Dökme Demirde Yığıntı Talaş Oluşumunun Kesme Kuvvetlerine Etkisinin İncelenmesi, 3. Ulusal Talaşlı İmalat Sempozyumu, Ankara, Türkiye, 2012.

- [3] Weng, Z., Wang A., Wang, Y., Xiong, D., Tang, H., Diode laser cladding of Fe-based alloy on ductile cast iron and related interfacial behavior, *Surface&CoatingsTechnology* 286 : 64–71, 2016.
- [4] Şeker, U., Çiftçi, İ. ve Hasırcı, H., The effect of alloying elements on surface roughness and cutting forces during machining of Ductile Iron, *Materials& Design*, 2003.
- [5] Machinability and references, Ductile Iron Society, 1995.
- [6] Çakır, M. C., Bayram, A., Işık, Y. ve Salar, B. The effects of austempering temperature and time onto the machinability of austempered ductile iron, *Materials Science & Engineering*, 2005.
- [7] Kaçal, A., Gülesin, M., Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Son Bitirme Operasyonlarının Analizi Üzerine Bir Çalışma, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09), Karabük, Türkiye, 2009.
- [8] Kalpakjian, S., Manufacturing processes for engineering materials, Addison-Wesley Publishing Company; 1985.
- [9] Lacoviello, F., Cocco, V.D., Fatigue crack paths in ferritic-perlitic ductile cast irons, In: Proceedings of International Conference on Fatigue Crack Paths, September, Parma- Italy, 18–20, 116, 2003.
- [10] Zeyveli, M., Karamusaoglu, H.A., Effect Of Wiper Cutting Tool Geometry On Machining Of Ductile Cast Iron, *Sigma*, 29:358-366, 2011.
- [11] Aşkun, Y., Hasırcı, H., Şeker, U., Ni Ve Cu İle Alaşımlandırılmış Küresel Grafitli Dökme Demirlerin İşlenebilirliğinin Kesme Kuvvetleri Ve Yüzey Kaliteleri Açısından Değerlendirilmesi, *Journal of Engineering Sciences*, 9 (2) 191-199, 2003.
- [12] Sidjanin, L., Smallman, R.E., Metallography of bainitic transformation in austempered ductile iron, *Materials Science and Technology Vol: 8*, p: 1095-1103, 1992.
- [13] Machining data handbook, 3rd ed., Metcut Research Associates, Inc., Cincinnati, OH, 1980.
- [14] Akdemir, A., Yazman, Ş., Sağlam, H., Uyaner, M., The effects of cutting Speed and depth of cut on machinability characteristics of austempered ductile iron, *Journal of Manufacturing Science and Engineering-Transactions of the ASME*, Volume 134, Issue 2, 2012.
- [15] Şeker, U., Hasırcı, H., Evaluation of machinability of austempered ductile irons in terms of cutting force and surface quality, *Journal of Materials Processing Technology*, 173 (3), 260-268, 2006.
- [16] Çakır, M.C., Bayram, A., Işık, Y., Salar, B., The Effects of Austempering Temperature and Time onto the Machinability of Austempered Ductile Iron, *Materials Science and Engineering, A*, 407 (1-2):147-153, 2005.
- [17] Hütter, G., Zybelle, L., Kuna, M., Micromechanisms of fracture in nodular cast iron: From experimental findings towards modeling strategies – A review, *Engineering Fracture Mechanics* 144 : 118-141, 2015.
- [18] Theuwissen, K., Lacaze, J., Laffont, L., Structure of graphite precipitates in cast iron, *Carbon* 96, 1120-1128, 2016.
- [19] Fang, K.M., Wang, G.C., Wang, X., Huang, L., Deng G.D., The microstructure and metamorphic regularity of graphite in cast iron, in: Y.X. Li, H.F. Shen, Q.G. Xu, Z.Q. Han (Eds.), *Science and Processing of CastIron VIII*, Tsinghua Univ. Press, Beijing, China, 181-187, 2006.
- [20] Bandyopadhyay, D.K., Stefanescu, D.M., Minkoff, I., Biswal, S.K., Structural transitions in directionally solidified spheroidal graphite cast iron, in: G. Ohira, T. Kusakawa, E. Niyama (Eds.), *Physical Metallurgy of Cast Iron IV*, Tokyo, Mat. Res. Soc. Proc., Pittsburgh, Pa., 27-34, 1989.
- [21] Amini, S., Abbaschian, R., Nucleation and growth kinetics of graphene layers from a molten phase, *Carbon*, 51:110 – 123, 2013.
- [22] Ovalı, İ., Mavi, A., Ösferrit Hacim Oranın Çift Fazlı Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Yüzey Pürüzlülüğü Üzerindeki Etkisi, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), Elazığ, Turkey, 2011.
- [23] Shaw, M.C., Surface finish, metal cutting principles, Oxford University Press, London, 1984.
- [24] Çakır, M.C., Modern talaşlı imalat yöntemleri, VİPAŞ, Bursa, 51-78, 2000.
- [25] Rech, J., Moisan, A., Surface integrity in finish hard turning of case – hardened steels, *Machine Tools & Manufacture*, 43, 543-550, 2003.

# MANUFACTURING OF A NEW TYPE CURVILINEAR TOOTH PROFILE GEARS BY USING A DIFFERENT METHOD

## FARKLI BİR METOT KULLANARAK YENİ BİR TİP EĞRİSEL DİŞ PROFİLLİ DİŞLİ ÇARKLARIN ÜRETİMİ

Mahir UZUN<sup>a</sup>, Üsâme Ali USCA<sup>b</sup>, Yılmaz GÜR<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Bingöl Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, Bingöl, Türkiye, E-posta: muzun@bingol.edu.tr

<sup>b</sup>Bingöl Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, Bingöl, Türkiye, E-posta: ausca@bingol.edu.tr

<sup>c</sup>Balıkesir Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, Balıkesir, Türkiye, E-posta: ygur@balikesir.edu.tr

### Özet

Eğrisel evolvent profilli dişliler, ok dişliler ve düz dişlilerle kıyaslandığında daha gürültüsüz çalışmaları, yük taşıma kabiliyetlerinin daha iyi olduğu literatürde yapılan çalışmalarla ispatlanmıştır. Ancak bu dişliler standart dişli üretim metodlarıyla üretilmemektedirler. Bu sebepten dolayı mevcut dişlilerin endüstride kullanımı yaygın değildir. Bu çalışmada, imalat yöntemlerinde karşılaşılan zorluklardan dolayı yaygın olarak kullanılmayan eğrisel evolvent profilli dişlilerin kullanılabilmesini sağlamak amacıyla alternatif bir üretim metodu olabilecek 3D yazıcıyla bu dişli çarkların üretimi gerçekleştirilmiş ve doğruluk analizi yapılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Eğrisel evolvent profilli dişli çarklar, dişli çark üretim yöntemleri, 3D yazıcı ile imalat yöntemleri

### Abstract

When curvilinear profiled involute gears compared to spur gears and herringbone profiled gears, they work less noise, is better load-carrying capability proven by studies in the literature. However, these gears cannot be manufactured with standard manufacturing methods. For this reason, it is not widely used in industries of these gears. In this study, in order to ensure the availability of curvilinear profiled involute gears which are not widely used due to difficulties enforced in manufacturing methods have been manufactured with 3D printer which can be an alternative manufacturing methods and accuracy analysis of these gears have been performed.

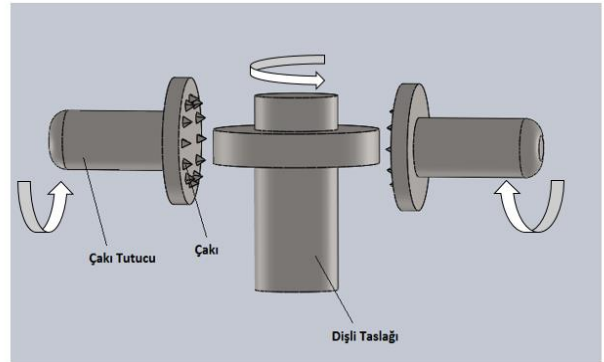
**Keywords:** Curvilinear tooth profile gear, gear manufacturing methods, manufacturing method with 3D printer

### 1. Giriş

Eğrisel evolvent profilli dişliler diğer dişlilere göre avantajlı olduklarından, bu dişlilerin üretim metodlarının geliştirilmesi gerekmektedir. Eğer üretim sırasında karşılaşılan güçlükler aşılabılırsa bu dişlilerin endüstrideki kullanımı düz dişlilere ve ok dişlilere kıyasla yaygınlaşacaktır. Bu dişlilerin diş profilleri konveks ve konkav olduğundan dolayı standart üretim metodlarıyla

üretilmemektedirler. Yeni metodlarla bu dişli çarkların üretimi yapılırken her bir dişli modülü ve eğrilik yarıçapı

için ayrı boyutta kesici ve takım tutucuya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum hem zaman kaybına hem de yüksek maliyete neden olmaktadır. CNC tezgahlarıyla birlikte başarılı üretim metodları geliştirilmiştir ancak imalat için tek bir üretim metoduna sahip olmak bu dişliler için bir dezavantajdır. Bu yüzden standart olmayan eğrisel evolvent profilli dişliler endüstride geniş bir şekilde kullanılmamaktadır. Ancak bu dişlilerin imalatı için uygun bir üretim metodu geliştirilirse bu dişlilerin kullanılabilirliği endüstride yaygınlaşacaktır. Çünkü eğrisel dişli çarkların yük taşıma, aksel kuvvetleri dengeleme, yağlama özellikleri ve sessiz çalışma kabiliyetleri gibi özellikler açısından düz dişlilere ve ok dişlilere kıyasla birçok avantajları bulunmaktadır. Forster kendi adını verdiği bir makine geliştirmiş ve bu makine ile ilk olarak eğrisel evolvent silindirik dişlileri imal etmiştir[1]. Bu makinede karşılıklı çalışan iki adet silindirik kafalı kesici bıçak kullanılmıştır. Bu bıçaklar dişli taslağı üzerinde zıt yönlü dönerek dişli taslağı üzerinde dairesel profilli dişli üretirler. Ancak bu makinede her bir modül için ve eğrilik yarıçapı için ayrı birer çakı ve çakı tutucu imal edilmesi gerektiğinden bu üretim metodu dezavantajlı olmaktadır.

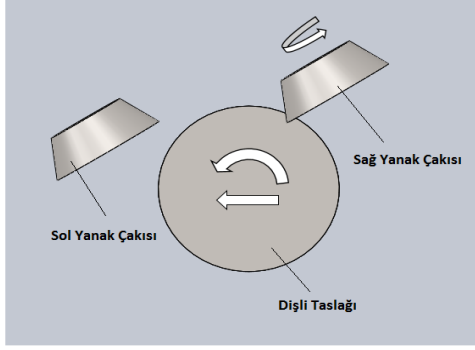


Şekil 1. Forster makinesi

Son zamanlarda bu dişlilerin üretimi için devam eden bazı çalışmalar bulunmaktadır. Bu dişlilerin geleneksel freze tezgahlarında üretilmesi için özel kesici takımlar geliştirilmiş ve bu dişlilerin lazerle sinterleme yolu ile üretilebileceği hakkında öneride bulunulmuştur[2]. Mevcut çakılardan farklı olarak silindirik kafalı bir çakı geliştirilmiştir ve bu özel çakı bir malafaya bağlanarak plastik dişli imal edilmiştir. Bu çalışmada her bir diş yüzeyini elde etmek için koni şeklinde iki farklı çakı kullanılmıştır (Şekil 2). Bu çakılardan biri konkav yüzeyi diğeri ise konveks yüzeyi elde etmek için kullanılmıştır.

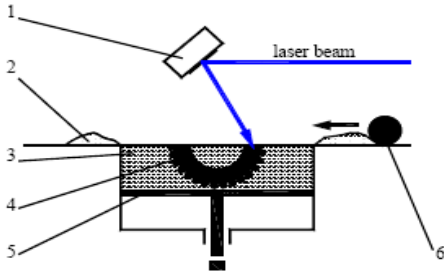


Her bir eğrilik yarıçapı için ayrı üretilen bu çakılar belli bir açı ile tezgaha bağlanmakta ve parça ise divizör benzeri dönen bir aparata bağlanmaktadır. Çakılar dönerek parçayı işlemekte, evolvent eğrinin oluşabilmesi için ise parça, kendi eksenini etrafında döndürülmekte ve bir doğru boyunca ilerlemektedir. Ancak bu yöntemde dişli çark genişliği boyunca diş yüksekliği eşit olmamaktadır. Ayrıca evolvent eğri profili tam olarak oluşturulamamaktadır.



Şekil 2. Konik silindirik kesici ile imalat

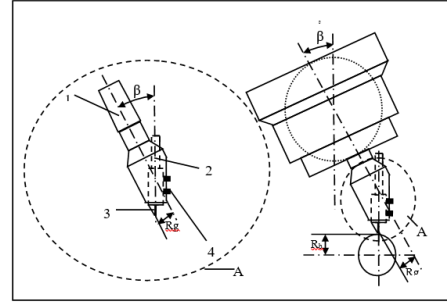
Diş yanak geometrisinin optimizasyonu, eğrilik yarıçapının kayma hızlarına etkileri, eğrilik yarıçapının diş kavramasına olan etkileri ve diş profillerinin performansları deneysel olarak incelenmiştir[3]. Aynı çalışmada plastik tozlarının lazerle sinterlenmesinden bu dişli elde edilmeye çalışılmıştır. Şekil 3' den görüleceği üzere silindirik bir kabın içinde çok ince bir tabaka şeklinde toz serilmekte (2,6) ve XY düzleminde kontrol edilebilen lazer (1) ile tozlar erime noktasına yakın ısıtılmakta (4) ve sinterleme yolu ile tozlar birbirine yapışmaktadır. Piston (5) aşağı doğru hareket ederek tabakalar şeklinde aynı işlem defalarca tekrarlanmaktadır. Dişlinin tamamı bittikten sonra fazlalık olan tozlar (3) ayrıştırılmakta ve sinterlenmiş olan tozlar bir arada kaldığından böylece eğrisel evolvent profili silindirik dişli çark elde edilmeye çalışılmıştır[9]. Ancak bu üretim yönteminde dişli çarkın yüzey kalitesi çok kötü çıktığından, ve evolvent profili tam olarak elde edilemediğinden endüstride kullanılamamıştır.



Şekil 3. Lazerle sinterleme metodu[3]

Literatürde kullanılan diğer bir yöntemde ise bir kesici kalem tasarlanmış (2) ve bu kesici kalem belirli bir açı ( $\beta$ ) ile bir takım tutucuya (1) tespit civataları (4) ile bağlanmıştır. (Şekil 4). Eğrilik yarıçapının oluşması için belirli bir boyda olan bu takım tutucu, kelemen tutucuya bağlandığı açı ile tezgaha bağlanarak takım tutucunun dönmesi ile kalemin kesici ağzının(3) parçayı işlemesi

neticesinde dişli imal edilmiştir. Burada da dişliyi oluşturabilmek için her iki diş yanağı için iki ayrı çakı kullanılmıştır[9]. Bu imalat yönteminin sonucunda görülmüştür ki yine istenilen evolvent tam olarak elde edilememektedir. Diş dibi yüksekliği; dişli genişliği boyunca her noktada eşit olmamakta, yüzey pürüzlülüğü fazla olmakta ve en önemlisi her bir modül ve eğrilik yarıçapı için ayrı ayrı çakılara ve takım tutuculara ihtiyaç duyulmaktadır. Şekil 4'te Rg diş profili eğrilik yarı çapı, Rb ise temel dairesi yarıçapını ifade etmektedir.



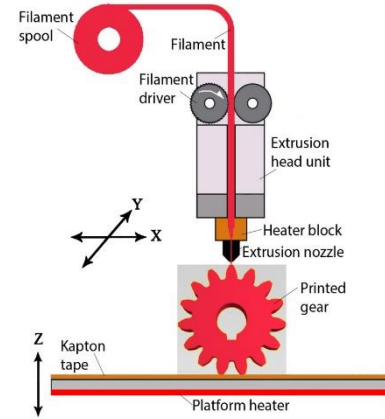
Şekil 4. Özel çakı ile imalat metodu[9]

Farklı bir çalışmada, farklı geometri ve farklı kesme oranlarıyla dişli çarklar üretilmiştir[4]. Ayrıca standart olmayan eğrisel evolvent dişliler özel çakılar kullanılarak üretilmiş ve çalışma koşulları simülasyon ile araştırılmıştır[5,6]. Bütün bu çalışmalara ilave olarak standart imalat metodlarından farklı şekilde özel çakılar ve kesiciler kullanılarak episikloid ve sikloid planet dişliler tasarlanmış ve imal edilmiştir[7].Ti-6Al-4V alaşımını düz dişli elektro erozyon yöntemiyle üretilmiştir[8]. Eğrisel evolvent dişlilerin üretimi için yeni bir metod önerilmiştir. Bu metotta dişli çarkın önce 3D modeli oluşturulmuş ve bu model üzerinde CAM kodları türetilerek CNC tezgahta dişli çarkın imal edilebileceği önerilmiştir[9]. Eğrisel dişli çarkların CNC freze tezgahı ile üretim zamanı üzerine araştırma yapılmıştır[10]. 3D modeli oluşturulduktan sonra CAM kodları türetilen eğrisel dişliler, CNC freze tezgahlarında başarıyla üretilmiştir. Bu üretim metoduyla imalat yapabilmek için evolvent profili ağızlı parmak freze çakısı, CATIA CAD/CAM programında modellenmiştir ve parmak frezenin katı modeli oluşturulduktan sonra bu takımın imalat kodları, tel erezyon tezgahları için yaygın olarak kullanılan GOELAN CAD/CAM programı tarafından türetilmiştir. Evolvent profilli eğrisel dişlinin katı modeli CIMATRON CAD/CAM programına aktarılmış ve gerekli imalat kodları bu program aracılığıyla oluşturulmuştur. Bu üretim kodları, aynı programın simülasyon modülünde test edildikten sonra ve gerekli doğrulamalar yapıldıktan sonra imalat için hazır hale getirilmiş ve tamamlanmıştır(Şekil 5)[11].



Şekil 5. Konveks-konkav dişlinin CNC freze tezgahında işlenmesi[11]

Son yıllarda 3D yazıcı teknolojisindeki ilerlemeler dikkate alındığında, bir nesnenin 3D modeli oluşturulduktan sonra; bu nesne 3D yazıcı ile kolaylıkla imal edilebilmektedir. Bu doğrultuda eğrisel evolvent profilli dişli çarkın modeli oluşturulduğunda 3D yazıcı ile üretilebileceği düşünülmüştür. 3D yazıcı metoduyla birçok farklı imalat başarıyla gerçekleştirilmiştir. Scott Crump tarafından bulunan eriyik yığıma modelleme (Fused Deposition Modelling , FDM) bir eklemeli üretimdir (Additive Manufacturing , AM) ve Scott Crump 1990'larda bunu " an apparatus for creating three-dimensional object by fused deposition modelling method" adı altında patentini almıştır. Bu çalışmada portatif ekstrüzyon başlığı, yazıcı platform bir tabaka kalınlığı yoluyla z eksenini hareketinden farklı olarak üç boyutlu nesnenin formunda önceden belirlenmiş bir şekilde X ve Y eksenleri boyunca hareket etmekte ve 3D nesnelere üretmektedir[12]. Sıcaklığı kontrol edilen ekstrüze edilmiş malzeme yazıcı platform üzerinde döküldüğü zaman büyük oranda hemen katılır. Ekstrüzyon ağızından dökülen malzeme, tabakalar halinde birleşerek üç boyutlu nesneyi oluşturur(Şekil 6). Katılaştığında önceki katmana yapışan tabaka, termoplastik reçine, epoksi, köpük plastik, akrilonitril butadiyen sitren (ABS) ve polilaktik asit (PLA) gibi kendi kendine sertleşebilen malzemeler kullanılabilir. Dişlinin 3D modelinin oluşturulmasıyla dijital üretim süreçleri başlar. 3D CAD model datası MakerWare™ dilimleme yazılımında daha fazla işlem yapmak amacıyla STL dosya formatına dönüştürülür[13]. Daha sonra dişli çarkın 3D modeli birbirini izleyen 2D katmanların içine doğru dilimlenir. Hem katmanlar hem de ekstrüzyon başlığı ünitesinin gezme hareketleri MakerWare™ dilimleme işleminde hesaplanır. Sonra bütün bu dilimleme dataları 3D FDM yazıcıda dişli modelinin üretilmesi için ya "gcode" ya da "x3g" dosya formatına dönüştürülür.



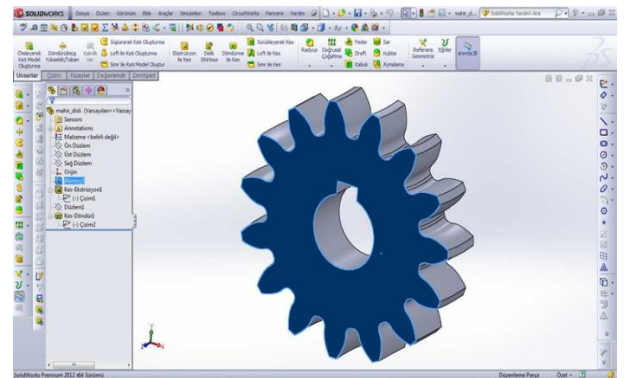
Şekil 6. FDM dijital üretim metodu [14].

Bu çalışmada eğrisel evolvent profilli dişli, 3D FDM yazıcı kullanılarak üretildi ve endüstride bu dişlilerin kullanımını artırmak amacıyla geometrik ölçüleri yapılarak sunuldu. Böylece eğrisel evolvent profilli dişlinin üretimi için alternatif üretim metodu oluşturuldu.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Dişlinin 3D Modeli

Son yıllarda , 3D yazıcıların gelişmesinden dolayı çok çeşitli ve kompleks parçalar üretilebilmektedir. Bu çalışmada, literatürde faydalı olduğu kanıtlanan ve şu ana kadar sadece CNC tezgahlarla başarılı bir şekilde üretilebilen bu dişli çarklar için yeni üretim metotları geliştirebilmek amacıyla 3D yazıcı metoduyla eğrisel evolvent dişlilerin üretilebilirliği araştırıldı. İlk olarak, eğrisel evolvent profilli dişlinin 3D modeli CAD yazılımında modellendi(Şekil 7). Oluşturulan 3D modelin ölçüleri Tablo1'de verilmiştir. Kullanılan dişlinin dış çapı 103.6 mm , kalınlığı 20 mm ve diş sayısı 15 tir. Modelleme tamamlandığında 3D model, yazıcıda üretilebilmesi için "STL" dosya formatına dönüştürüldü.



Şekil 7. CAD yazılımında eğrisel dişlinin modeli.

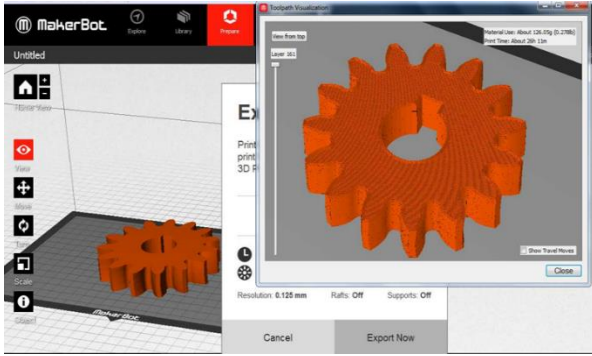
### 2.2. Evolvent Dişlinin Tabakalar Halinde Modellenmesi

Dişli çarkın 3D yazıcıda üretilebilmesi için gerekli olan X ve Y koordinatlarında yazıcı başlığının hareket yolunun ve 3D modelin yazılabilmesi için gerekli olan tabaka

sayısının hesaplanması için MakerWare™ yazılımının 3.4.1.48 versiyonu kullanıldı. Başlangıçta dişlinin 3D modeli yazıcı platformuna yüklendi ve oryantasyonu yapıldı. Dişli üretilirken, konumu boyutsal doğruluğu ve yüzey kalitesini etkiler. Ayrıca tabakaların kalınlığı da yüzey kalitesi üzerine önemli bir rol oynar. Katman sayısı ne kadar fazla olursa yüzey pürüzsüzlüğü o kadar az olur. Yazıcı için modelleme işleminde eğrisel dişlinin 3D modeli, ardışık 2D tabakalar halinde dilimlenir. Bu çalışmada, dişli çark yazıcı için modellenirken 125 µm yüksekliğinde 161 adet tabaka oluşturuldu (Şekil 8). Yazıcı için 26 saat tahmini işleme süresi hesaplandı ve bu sürede imal edilecek dişli çarkın, modelleme yazılımı tarafından yaklaşık ağırlığı 126 gram olarak hesaplandı.

Tablo 1. Dişli boyutları

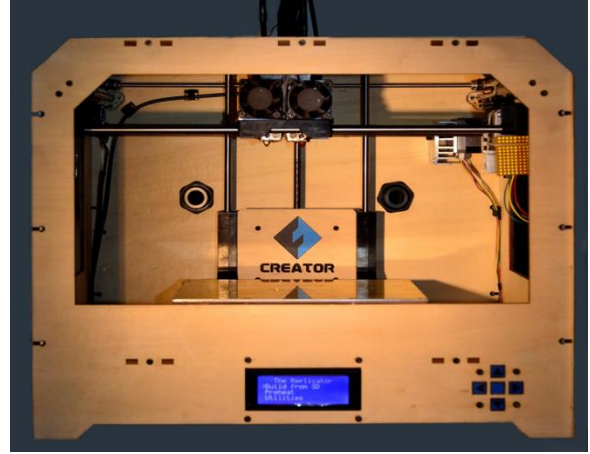
Büyükükler	Sembol	Uygulama
<b>Modül</b>	<i>m</i>	6
<b>Diş sayısı</b>	<i>Z</i>	15
<b>Diş üstü çapı</b>	<i>Da</i>	103,6 mm
<b>Diş genişliği</b>	<i>b</i>	20 mm



Şekil 8. 3D dişli modelinin tabaka şeklinde dilimlenmesi ve ekstrüzyon yolunun hesabı

### 2.3. Eğrisel Dişlinin 3D Çıktısı

Eğrisel dişli çarkı üretiminde (Şekil 9)'da görüldüğü gibi Flashforge Creator 3D FDM yazıcı kullanıldı. Dişli çark üretilirken sarf malzeme olarak ABS plastiği kullanıldı. Kimyasal formülü  $(C_8H_8)_x * (C_4H_6)_y * (C_3H_3N)_z$  olan plastiğin özellikleri Tablo 2 de verilmiştir. Kullanılan ABS plastiğinin tel çapı 1.75 mm'dir. Bu yazıcının işleme platformu önceden 110 °C'ye ısıtıldı ve ayrıca eğrisel dişlinin platforma iyi yapışmasını sağlamak amacıyla ısıtıcı rezistans ile kaplandı. Yazdırma süreci boyunca bu platformun sıcaklığı 110 °C de sabit tutuldu.

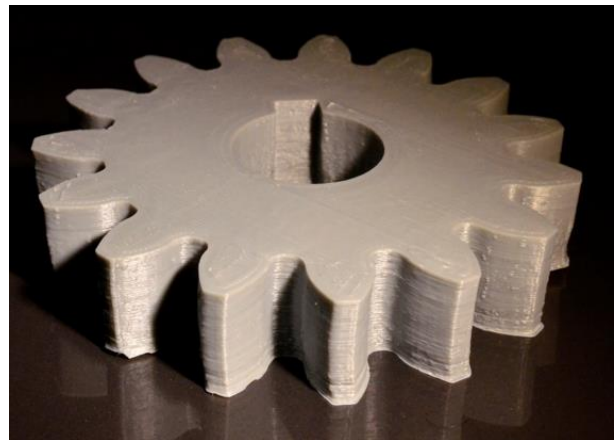


Şekil 9. Flashforge Creator 3D FDM yazıcı

Tablo 2. ABS plastik malzemesinin özellikleri

Özellikler	Büyükük
<b>Yoğunluk (g/cc) [18 - 23 g/10 dk. Akma Miktarında]</b>	1.04
<b>Akma Miktarı (g/10 dk.)</b>	18-23
<b>Sertlik, Rockwell R</b>	103-112
<b>Gerilme Direnci, Akma(MPa)</b>	42.5-44.5
<b>Maksimum Çalışma Sıcaklığı, Atmosferde(°C)</b>	89
<b>Yumuşama Sıcaklığı, (°C)</b>	89

Malzemenin erimesi için ABS plastik teli, ekstrüzyon başlığı içerisinde 226 °C'ye ısıtıldı. Yazdırma işlemi 26 saat kadar sürdü ve yaklaşık olarak 126 gram ABS teli kullanıldı. Üretilmiş olan eğrisel dişli (Şekil 10)'da gösterilmiştir.

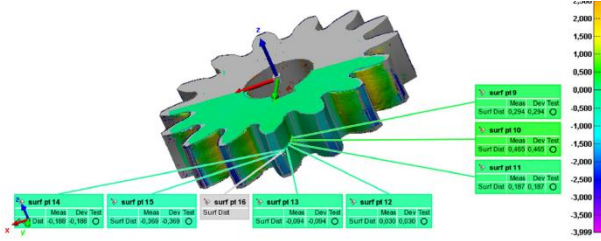


Şekil 10. FDM yazıcıdaki 3D eğrisel dişli çark

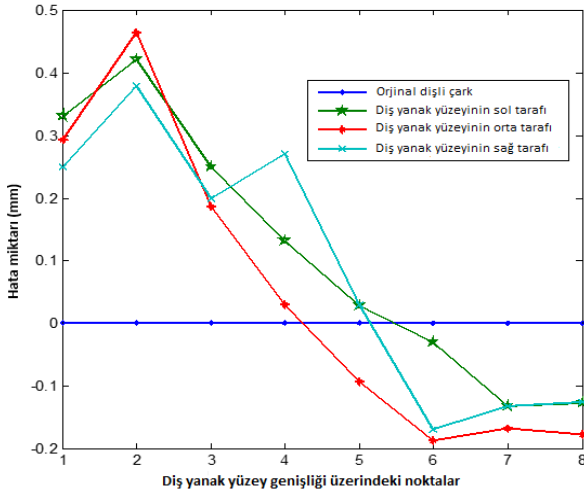
Üretilmiş olan dişli çarkın, 0.001 mm hassasiyete sahip 3D tarama metodu kullanılarak geometrik doğruluğu tespit etmek amacıyla deneysel ölçümleri yapıldı. Üretilen dişlinin 3D modeli, 3D tarama metodu



kullanılarak oluşturuldu. Hem 3D modeli hem de üretilen dişli çarkın bir diş yanak yüzeyinin; sol taraf, orta taraf ve sağ taraf yüzeyi üzerinden aynı noktalar olmak üzere 8 noktadan ölçümler yapıldı (Şekil 11). Elde edilen sonuçlar (Şekil 12)'de sırasıyla verildi.



Şekil 11. Taranmış model ve 3D model üzerindeki deneysel ölçümler



Şekil 12. Dişli ölçüm değerleri

### 3. Sonuçlar

Bu çalışmada eğrisel evolvent profilli dişliler için kullanılan üretim yöntemleri incelendi ve bu dişliler en az 4 eksen çalışabilen CNC tezgahlarında, küresel ve düz parmak freze çakılarıyla tamamen doğru bir şekilde üretilbildiği görüldü. Ancak başarılı imalat yöntemi olarak, bu yöntem dişli çarkların endüstride kullanılabilmesi için yeterli olmadığından; alternatif üretim metodu geliştirmek amacıyla bu yöntem ek olarak eğrisel evolvent profilli dişliler 3D yazıcı kullanılarak üretildi. Üretilmiş olan dişlilerin doğruluğunun tespiti amacıyla 3D tarama metodu kullanıldı. Bu yöntemde dişli çarklar taranarak 3D modelleri oluşturuldu. 0,001 hassasiyetle oluşturulmuş olan bu modelin bir dişi üzerinden 24 ayrı noktadan ölçümler alınarak, CATIA CAD/CAM programında birebir oluşturulmuş olan 3D model üzerindeki aynı noktalar ile karşılaştırılması yapıldı ve sapma değerleri tespit edildi. Gerçek modelle kıyaslandığında, diş üstüne yakın bir noktada negatif sapma görüldü, diş dibine yakın bir noktadan yapılan ölçümlerde ise bir miktar pozitif sapma görüldü. Ayrıca bu istenmeyen sapma değerlerinin, 3D yazıcı ile üretilen dişli çark plastiğinin hızlı soğumasından kaynaklandığı görüldü. Ayrıca dişin yan profiline üretim esnasında her bir katman tarafından

oluşturulan çizgilerin, yüzey pürüzlülüğüne neden olduğu görüldü. Dişli çark 26 saat gibi uzun bir zaman diliminde üretililebildi. Bu uzun süre bu yöntem için bir dezavantajdır. Eğer plastik malzemeler için geliştirilen bu yöntem metal malzemeler üzerinde de başarılı bir şekilde uygulanabilirse ve geliştirilmiş uygun bir taşlama yöntemiyle yüzey pürüzlülüğü ortadan kaldırılırsa; ayrıca imalat zamanı makul bir değere indirilebilirse, endüstride faydası kanıtlanmış olan eğrisel evolvent profilli dişlilerin yaygın kullanımına engel olan kısıtlı üretim yöntemlerine ek olarak başarılı bir üretim yöntemi kazandırılmış olur.

### Kaynaklar

- [1] Ileri, H., Istanbul Technical University. Istanbul. vol. 721, 793-795, 1963.
- [2] Brayn, N.V., Douglas, W., Laurentia, A. and Gabriel, A., Non-Standard Cylindrical Gears. in International Conference on Gears. Germany. VDI report 1665. vol. 1, 311-326, 2002.
- [3] Laurentia, A., Gabriel, A., Alexandru, E. and Iulian, G.B., Synthesis and Analysis of Plastic Curved Face Witdh Spur Gears, the Annals of University of Galati Fascicle VIII, ISSN1221-4590, TRIBOLOGY, 2005.
- [4] Laurentia, A., Gabriel, A. and Douglas, W., Optimization of The Tooth Flank Geometry for Non-Standard Spur Gear, the Annals of University of Galati Fascicle VIII, ISSN1221-4590, TRIBOLOGY, 2006.
- [5] Laurentia, A., Gabriel, A. and Douglas, W., Influence of Non-Standard Geometry of Plastic Gear on Sliding Velocities, the Annals of University of Galati Fascicle VIII, ISSN1221-4590, TRIBOLOGY, 2004.
- [6] Laurentia, A., Gabriel, A., Epureanu, A., Oancea, N. And Walton, D., Numerical Simulation and Generation of Curved Face Witdh Gears, International Journal of Machine Tools and Manufacture. vol. 42, 1-6, 2002.
- [7] Lai, TS., Design and Machining of Epicycloid Planet Gear of Cycloid Drives, International Advanced Manufacturing Technology. vol. 28, 665-670, 2006.
- [8] Talon, J.L.H., Ortega, J.C.C., Gomez, C.L., Sancho, E.R. and Olmos, E.F., Manufacture of a Spur Tooth Gear in Ti-6Al-4V Alloy by Electrical Discharge, Computer-Aided Design. vol. 42, 221-230, 2010.
- [9] Uzun, M., Ozel, C. and Inan, A., Investigation of Manufacturing Possibilities of Non-Standard Curvilinear Profiled Cylindrical Involute Gears Witdh CNC Milling Machine, in MATIT, 125-133, 2011.
- [10] Uzun, M., The Investigation on Manufacturing Time of a New Type Concave-Convex Gear by a CNC Mahine, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. vol. 77, 5-8, 2015.
- [11] Uzun, M. and Inan, A., Manufacturing the New Type Concav-Convex Profile Involute Gears Modeled by CAD-CAM in Milling Machines, Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering. vol. 37, 1, 2015.
- [12] Crump, S.S., Apparatus and Method for Creating Three-Dimensional Objects, U.S. Patent 5,121,329, 1992.
- [13] MakerBot® MakerWare™, 3D Printing Software, <http://www.makerbot.com/support/makerware/documentation/slicer>, 2014.

- [14] Gur, Y., Additive Manufacturing of Anatomical Models from Computed Tomography Scan Data, in MCB: Molecular & Cellular Biomechanics. vol. 11, 249-258, 2014



# EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON THE EFFECTS OF SURFACE ROUGHNESS IN TURNING OF AISI 304 AUSTENITIC STAINLESS STEEL WITH USING VEGETABLE OIL BASED CUTTING FLUIDS

## AISI 304 ÖSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİĞİN TORNALANMASINDA BİTKİSEL ESASLI KATKI MADDELERİNİN YÜZEY PÜRÜZLÜLÜĞÜ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN DENEYSEL OLARAK ARAŞTIRILMASI

Oğuz ÇOLAK<sup>a</sup>, Emre HAMAMCI<sup>b</sup>, Uğur UĞUREL<sup>c</sup>, R. Can DOĞAN<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, Turkey, E-posta: oguzcolak@sdu.edu.tr

<sup>b</sup>Kafkas Üniversitesi, Kars, Turkey, E-posta: emrehamamci@kafkas.edu.tr

<sup>c</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Turkey, E-posta: ugurugurel.07@gmail.com

<sup>d</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, Turkey, E-posta: riza.candogan@gmail.com

### Özet

Ayçiçek, fındık ve mineral kesme yağını belirli oranlarda karıştırarak elde edilen kesme sıvısının kullanıldığı tornalama işleminde yüzey pürüzlülüğü ölçülerek, bitkisel yağların dolaylı yoldan kesme parametrelerine olan etkisi incelenmiştir. Çalışma esnasında AISI 304 Östenitik paslanmaz çelik deney numunesi kullanılmış olup kesme sıvısı MQL (Minimum Quantity Lubrication) işleme yöntemiyle uygulanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** AISI 304 Östenitik Paslanmaz Çelik, Yüzey Pürüzlülüğü, MQL İşlenebilirlik, Bitkisel Esaslı Kesme Sıvısı

### Abstract

Sunflower, hazelnut and mineral cutting oil while stirring to certain it is obtained a cutting fluid to the surface smooth undercut the process it's used vegetable oils indirectly by measuring the cut-off the impact of forces were studied. During operation of AISI 304 austenitic stainless steel measuring sample MQL cutting fluid is used (Minimum Quantity Lubrication) processing method has been applied.

**Keywords:** AISI 304 Austenitic Stainless Steel, Surface Roughness, MQL Stainless Steels, Vegetable-Based Cutting Fluid

### 1. Giriş

Paslanmaz çelikler; içerisinde en az %10.5 oranında (ağırlıkça) krom (Cr) içeren demir esaslı alaşımlar olarak tanımlanırlar. Paslanmaz çeliğin yüzeyinde oluşan ince fakat yoğun krom oksit tabakası korozyona karşı yüksek dayanım sağlar ve oksidasyonun daha derine doğru ilerlemesini engeller [1].

Normal alaşımsız ve az alaşımlı çelikler korozif etkilere karşı dayanıklı olmadıklarından, bu tür uygulamalar için genellikle paslanmaz çeliklerin kullanılması gerekir. Paslanmaz çelikler mükemmel korozyon dayanımları yanında, değişik mekanik özelliklere sahip türlerinin bulunması, düşük ve yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirliği, şekil verme kolaylığı, estetik görünümleri gibi özelliklere sahiptirler. Kullanımı giderek

yaygınlaşan paslanmaz çeliklerin tüketimi, artık toplumlarda refah seviyesinin bir göstergesi olarak sayılmaktadır. Dünyada yılda 20 milyon ton civarında paslanmaz çelik tüketilebilmektedir [2].

İmalat sanayinde çok yaygın olarak kullanılan AISI 304 paslanmaz çeliği de, özellikleri itibarıyla işlenebilirliği düşük bir malzemedir. Bu çeliklerin özellikle tıp, havacılık, nükleer, gıda, savunma sanayi gibi birçok alanda kullanımı gün geçtikçe daha da yaygın hale gelmektedir. Paslanmaz çeliklerin sahip olduğu yüksek çekme mukavemeti, korozyon direnci ile düşük ısı iletkenlik, sünek bir malzeme olması, yüksek miktarda krom-nikel ve bir miktar molibden gibi mukavemet artırıcı elementlerin muhtevası ve işlenirken pekleşme özelliği işlemeyi zorlaştıran başlıca etkenlerdir. İşlenebilirliğinin zorlaşması imalatçılar için büyük sorun teşkil etmektedir. Yüzey kalitesi işleme parametrelerinin doğru seçimi ile sağlanabilmektedir [3].

Genelde, paslanmaz çelikler %12-25Cr (korozyon direncinden sorumludur), %25'e kadar Ni (östenitik yapının oluşmasını sağlar) içermekte olup, Ni oranının artması işleme sırasında deformasyon sertleşmesinin artmasına neden olmaktadır. Bu süreçte, S, Pb, Te gibi elementlerin ilavesiyle malzemenin korozyon direnci düşürülmeden işlenebilirliği iyileştirilebilmektedir [4].

#### 1.1 Paslanmaz Çeliklerde İşlenebilirlik

İşlenebilirlik genellikle iş parçasının ne kadar kolay işlenebileceği veya bir kesici takım ile iş parçasının istenilen biçime getirilmesindeki ihtiyaçlar anlamında tanımlanmaktadır. İşlenebilirliğin kesin bir tanımı yapılmamakla birlikte, literatürde çeşitli tanımlar yapılmıştır.

Bir üretim sürecinde işlenebilirlik; kesici takımın iş parçasını kesebilme ve iş parçasının da kesilebilme yeteneklerinin bileşimi olarak tanımlanmıştır [5].

İşlenebilirlik uygun kesici takım ve kesme parametreleri kullanılarak, bir malzemeyi (genellikle metal) talaşlı imalat yöntemleriyle şekillendirebilmenin nispi kolaylığı ve zorluğudur. İşlenebilirlik bir malzemenin talaş kaldırma işlemini etkileyen özelliklerin tamamı veya talaş kaldırma yöntemleriyle üretimin kolaylığı veya zorluğudur [6].

İşlenebilirliğin genellikle iş parçası malzemesinin, kesici bir takım ile istenilen biçime getirilmesindeki işlenebilirlik yeteneği olarak tanımlanmıştır. Metal bir malzemenin metalürjisi, ısıl işlemi, katkı elemanları, kalıntı gerilmeler, yüzey tabakası vb. malzeme özelliklerinin yanı sıra; kullanılan kesici takımın kesici kenar özellikleri, takım bağlama biçimi, kullanılan takım tezgâhı ve tezgâhın rijitliği, işleme yöntemi, işleme şartları da önemli etkiye sahiptir [6].

Paslanmaz çeliklerde yüksek çekme mukavemeti ve korozyon direncini sağlamak için gerekli olan malzeme kompozisyonu paslanmaz çeliklerin işlenmesini zorlaştırmaktadır. İşlerken pekleşen kararlı bölgeler, tel şeklindeki talaşlar, şiddetli harmonikler ve yüksek işleme sıcaklıkları talaş kaldırma işlemi sırasında büyük rol oynamakta ve takım ömrünü azaltmaktadır. Östenitik paslanmaz çeliklerdeki krom, nikel ve molibden muhtevası bu alaşımların yüksek gerilmeler altında plastik deformasyona uğramasına sebep olmaktadır. Ayrıca, paslanmaz çeliğin soğuk olarak çekilmesi esnasında karbon çeliklerinde oluşan deformasyon sertleşmesi tabakasından daha kararlı bir sertleşmiş tabaka oluşur. Ek olarak, kesici takım ile temasta olan yüzey katmanları, malzemenin özüne göre iki kat daha sert olabilir. Paslanmaz çeliğin plastik deformasyonu için gerekli olan yüksek kesme kuvvetleri ısıyı ve takım aşınmasını artıran ek bir pekleşmeye sahip olurlar [6].

## 1.2 Talaş Kaldırma Mekanizması

Talaş kaldırma işlemi, genel anlamda kesici takım, takım tezgâhı ve işleme parametreleri olmak üzere üç kombinasyondan oluşur. Diğer bir ifadeyle, talaşlı imalat belirli boyut ve yüzey kalitesine sahip bir makine elemanı meydana getirmek için, ucu keskin bir takım ile ve güç kullanarak, iş parçası üzerinden tabaka şeklinde malzeme kaldırma işlemi olarak tanımlanır [7].

Talaş kaldırma işleminde kesici takım üzerine belirli bir kuvvetle bastırıldığında ve kuvvet yönünde bastırıldığında malzeme elastik ve plastik şekil değiştirmelerden sonra akmalar başlar [6].

## 1.3 Kesme Parametreleri

Kesme hızı, kesme esnasında kesici takımın dönen iş parçası üzerinden dakikada metre cinsinden aldığı yol olarak ifade edilir. Kesme hızı kesici takımın kabiliyeti olarak ifade edilir. Bu değer değişen işleme koşullarına bağlı olarak kesici takım üreticilerinin kataloglarından tespit edilir. Değişen işleme koşulları aşağıda belirtilmiştir;

- İşlenecek malzeme
- Kesici takım malzemesi
- Talaş derinliği
- İlerleme miktarı
- Soğutma sıvısı
- Tezgâhın rijit olması ve tezgâh tipi

Kesme hızına bağlı olarak talaş derinliği ve ilerleme miktarı da kataloglarda verilir. Ancak verilen değerler bir aralık olarak gösterilir. Bu aralıktaki en uygun değer tezgâh operatörü tecrübeleri doğrultusunda tespit etmesi

gerekir. Tezgâh operatörü bu değerleri belirlerken uygun kesme şartlarını gözeterek en yüksek kesme hızı, en yüksek ilerleme ve en fazla talaş derinliğini belirlemesi önemlidir. Böylelikle ekonomikliği en yüksek seviyede tutmuş olur [28].

## 1.5 Taguchi Yöntemi

Taguchi yöntemi farklı parametrelerin, farklı seviyeleri arasından en iyi kombinasyonu saptamak için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Her bir parametrenin, her bir seviyesini içeren tüm kombinasyonlar için oldukça fazla deneysel çalışma yapılması gereken durumlarda Taguchi yönteminde ortogonal dizi tablosu kullanılarak çok daha az sayıda deneysel çalışmayla sonuca ulaşmak mümkündür [9].

Taguchi metodu, üründe ve prosete, değişkenliği oluşturan ve kontrol edilemeyen faktörlere karşı, kontrol edilebilen faktörlerin düzeylerinin en uygun kombinasyonunu seçerek, ürün ve proseteki değişkenliği en aza indirmeye çalışan bir deneysel tasarım metodudur. Bu metod; ürünlerin kalitesinin iyileşmesinde etkili olmasının yanı sıra, kalite geliştirmede çok daha az deneme ile daha iyi sonuç alma imkânını vermektedir. Bunun yanında felsefe olarak, kalitenin tasarım ve prosete sağlanmasını öngörmektedir. Bu metotta faktör seviyelerinin tespit edilmesinde; gözlem yöntemi, sıralama yöntemi, sütun farkları yöntemi, varyans analizi yöntemi ve faktör etkilerinin grafiksel gösterimi yöntemlerinden birisi uygulanmaktadır [10].

Çalışmada, mineral esaslı kesme sıvılarının yerine toksin etki göstermeyen, yüksek bozunabilirliğe sahip bitkisel yağların kullanılarak çevresel zararların azaltılması, ayrıca bitkisel yağların mükemmel yağlama özelliği ile kesilen yüzeyde kesme kuvvetlerini azaltması amaçlanmıştır. Buna bağlı olarak da takım ömrünün artması ve yüzey pürüzlülüğünün düşmesi amaçlanmaktadır.

Literatürde, Kurt [11], çalışmasında 304L paslanmaz çelik taban malzemeler üzerine Me-DLC kaplamanın mekanik ve tribolojik özelliklerine etkisini araştırmıştır. Kaplama prosesini ise kapalı alan dengelenmemiş manyetik alanda sıçratma sistemiyle gerçekleştirmiştir. 304L paslanmaz çelik üzerine büyütülen Me-DLC film tabakasının sertliği, 10gf'lik yük altında 515HV olarak tespit edilmiştir. Aşınma deneyi sonucunda ise aşınma katsayısı,  $1,13 \cdot 10^{-6} \text{mm}^3/\text{Nm}$  ve yüzey pürüzlülüğü değeri  $R_a=0,07 \mu\text{m}$  olarak belirlemişlerdir. Yeyen [12], ise AISI 303 paslanmaz çeliğinin işlenebilirliğini deneysel olarak araştırmıştır. İşlenebilirliğin iyileştirilmesi amacıyla yapmış olduğu çalışmalarında sonuç olarak en iyi yüzey pürüzlülük değerini veren kesme kuvveti  $V_2=150 \text{m/min}$  ve en iyi ilerleme değeri ise  $f_1=0,20 \text{mm/rev}$  olarak tespit edilmiştir. Bunun yanında  $0,24 \text{mm/dak}$  ilerlemede,  $V_1=120 \text{m/dak}$ ,  $V_2=150 \text{m/dak}$ ,  $V_3=180 \text{m/dak}$  ve  $V_4=210 \text{m/dak}$  kesme hızlarında, kesme hızı büyüdükçe kesme kuvvetinin düştüğü gözlemlenmiştir.  $V_3=150 \text{m/dak}$  kesme hızında,  $f_1=0,20 \text{mm/dev}$ ,  $f_2=0,24 \text{mm/dev}$  ve  $f_3=0,30 \text{mm/dev}$  ilerlemede meydana gelen kesme kuvvetleri, ilerleme miktarının artmasıyla artış gösterdiğini belirtmiştir. Bir başka çalışmada ise Tekaslan [13], AISI 304 paslanmaz çeliğinin

işlenebilirliğine bağlı olarak kalıcı gerilme problemlerinin giderilmesine yönelik bir çalışma yapılmıştır. Çalışmanın ilk kısmında, işlemleri farklı parametrelerde gerçekleştirilmiş ve kesme kuvveti değerleri dinamometre yardımı ile alınmıştır. Bunun haricinde deney numunesi üzerindeki yüzey pürüzlülüğü, kesici uçlardaki aşınmalar ve çıkan talaşlar incelenmiştir. Çalışmanın diğer kısmında, makine elemanlarının üretimi esnasında oluşan kalıcı gerilmelerin belirlenmesi için; tel erozyon tezgâhından elde edilen deney parçaları üzerinde katman kaldırma tekniği kullanılarak kalıcı gerilmeler tespit edilmiştir. Kalıcı gerilmelerin kesme parametreleri, kesme kuvveti, yüzey pürüzlülüğü ve kesici uçlardaki aşınmaları ile ilişkisini araştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda en ideal kesme hızının 75m/dk, ilerlemenin 0,15mm/dev, talaş derinliğinin 1,5mm olduğu görülmüştür. Bu işleme sırasında en yüksek yüzey kalitesi elde edilmiştir. En kötü yüzey kalitesi ise, kesme hızının 50m/dk, ilerlemenin 0,25mm/dev, talaş derinliğinin 2mm olduğu durumda ortaya çıktıği belirtilmiştir [13]. Yapılan bir başka çalışmada ise östenitik paslanmaz çeliğinin işlenmesinde kesici takım kaplamasının ve kesme hızının kesme kuvvetleri ve yüzey pürüzlülüğüne etkisi araştırılmıştır. Çalışmada TiC/TiCN/TiN ve TiCN/TiC/AI203 katmanlarıyla çok katlı kaplanmış sementit karbür kesici takımlar kullanılmıştır. Deneyler dört farklı kesme hızında (120,150,180 ve 210m/dak) ilerleme hızı ve talaş derinliği sabit tutularak yapılmıştır. İlerleme hızı 0,16mm/dev ve talaş derinliğinin de 1,6mm olarak alınmıştır. Deney sonuçlarında TiC/TiCN/TiN kaplanmış kesici takımın, TiCN/TiC /AI203 kaplanmış kesici takımdan daha düşük kesme kuvvetlerine sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır. Kesme hızının kesme kuvvetlerinde önemli derece bir değişikliğe neden olmadığı ancak işlenmiş yüzey pürüzlülüğünü önemli derece etkilediği belirlenmiştir. AISI 316 paslanmaz çeliğinin tornalanması esnasında oluşan kesme kuvvetleri, AISI 304 paslanmaz çeliğinin tornalanması esnasında oluşan kesme kuvvetlerinden daha yüksek olduğunu bulmuştur [14]. Yaz [15], mangan ve silisyum katkılı yüksek Krom ve Nikel ihtiva eden paslanmaz çelik dökümleri talaşlı işlenebilirliği araştırmıştır. Çalışmada uygun açılarda bilinen HSS kaba talaş kalemleri ile çeşitli kesme hızlarında talaş kaldırma işlemleri yapılmış ve kalem ömürleri tespit edilmiştir. Sonuç olarak işlenebilirlikten edinilen bilgilere göre sertlik bakımından fazla fark bulunmayan numunelerin işlenebilirlikte fazla bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Ortalama 25m/dk'lık kesme hızlarından daha yüksek kesme hızlarında HSS kesiciler ile işlenebilirliğin mümkün olmadığı belirtilmiştir. İşleme sırasında sıklıkla deformasyon sertleşmesi ve takım yüzeyine talaş yapışması durumunun da görüldüğü ifade edilmiştir. Tel gibi uzayan uzun talaşların çıktığı ve bu talaşların yüzey pürüzlülüğünü olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir [15].

Korkut vd. [16], ASI 304 östenitik paslanmaz çeliklerin işlenmesi esnasındaki optimum kesme parametrelerin belirlenmesi konulu çalışmada, yüksek dayanıklılık, düşük ısı iletkenlik ve yüksek sünekliğin işlenebilirliği zorlaştığı ifade edilmiştir. Deneyler esnasında 0,24mm/dev ilerleme oranı ve 120, 150, 180 ve 210m/min kesme hızları kullanılmıştır. Belli bir değere kadar kesme hızının artması, takım aşınmasının azalmasına sebep olmuştur. Fakat belli bir noktadan

sonra takım aşınmasının arttığı gözlemlenmiştir. Talaş kalınlığının ve talaş kıvrım yarıçaplarının homojenliği ile talaş renginin malzeme rengine çok yakın olması, 180m/min kesme hızının en ideal kesme hızı olarak belirlenmiştir. Kesme hızının bu değere kadar artması, Ra değerlerinin iyileşmesine sebep olmuştur. Yapılan her test denemesinde talaş kıvrım yarıçapı ve talaş kalınlığının kesme hızı ile etkili olduğu görülmüştür. Düşük kesme hızı küçük talaş kıvrım yarıçapına ve büyük talaş kalınlığına sebep olmuştur. Kesme hızı artarken talaş kıvrım yarıçapının arttığı, kalınlığının ise yavaş yavaş azalmaya başladığı görülmüştür [16]. Kumar vd. [17] ise, sertleştirilmiş paslanmaz çeliği, alümina esaslı seramik kesicilerle işlenmesi sırasında aşınmanın takım ömrü üzerine etkilerini deneysel olarak çalışmışlardır. İşleme deneylerinde 60 HRC sertliğinde martenzitik paslanmaz çelik kullanılmış ve analizlerde ise takım üzerinde meydana gelen aşınma tipleri incelenmiştir. Elde edilen aşınma verileri çoklu regresyon analizi ile takım aşınma modellerinin gelişiminde kullanılmışlardır. Sonuç olarak yan yüzey aşınmasını düşük hızlarda krater ve çentik aşınmasının ise yüksek hızlarda takım ömrünü etkilediği ortaya konulmuştur. En önemlisi de bu aşınmanın 200m/dk kesme hızının üstündeki değerlerde krater ve çentik aşınmasının takım ömrünü etkilediği ileri sürülmüştür [17].

Maranhao ve Davim [18], AISI 316 çeliğinin işlenmesi için yapılan sonlu eleman analizinde, bu aşınmanın talaşlı imalat sırasında termomekanik davranışları incelenmiştir. Araştırmada, sürtünme katsayısının simülasyon sonuçlarında etkili olduğu, bununla birlikte hassas olarak ölçümlenemediği vurgulanmıştır. Buna ilave olarak, Coulum modelinin, AISI 316L çeliğinin olduğu da izah edilmiştir. Elde edilen bulgulara göre, temas bölgesinde sürtünme katsayısının, talaş oluşumuna, kesme kuvvetlerine ve gerilmelerine 1. ve 2. deformasyon bölgelerinden talaş akışına önemli etkisinin olduğu sonucu çıkarılmıştır [18]. Chang ve Tsai [19], uç yarıçapına sahip olan aşınmış takımla paslanmaz çeliğin tornalanması sırasındaki kuvvet modelini araştırmıştır. Bu çalışma, ön aşınmaya sahip olduğu düşünülen esas kesici kısım olan takım uç yarıçapıyla paslanmaz çeliğin tornalanması sırasında meydana gelen talaş oluşumunu ve ikincil talaş mekanizmasını, yüzey sıcaklığını ve kesme kuvvetlerini bulmaya yönelik olan bir çalışmadır. Sonuç olarak geliştirilen modele göre tahmin edilen değerler ve deneysel çalışmaların sonuçları arasında çok iyi bir ilişki kurulduğu ispatlanmıştır [19]. Diğer bir çalışmada, AISI 316L'nin tornalanmasındaki artık gerilmelerin azaltılmasının modellenmesinde yeni bir yaklaşım ileri süren bir çalışma yapılmıştır. Tornalama gibi işlemlerde artık gerilmelerin azaltılması parçaların takım ömründe önemli bir rol oynadığını belirtilmiştir. Bu bulguların ise mekaniksel etki, ısı etki veya mikro yapının değiştirilmesi gibi olgular olduğunu vurgulanmıştır. Sonuç olarak bu çalışmada artık gerilme profil şeklinin tahmin edilebilirliği gösterilmiştir. Bu metodun talaş kaldırma mekanizması modeli olmadığı fakat işlenmiş yüzeydeki termomekanik yüklemelerin modeli olduğunu bildirilmiştir. AISI 316L paslanmaz çeliğin tornalanmasındaki bu metodun uygulanması deneysel çalışmalarla uygun bir sonuç sağlama için hızlı bir işlem olduğu belirtilmiştir [20]. Balcı [21], AISI 304 paslanmaz çelik malzemesinin tornalama yöntemiyle

işlenmesi sonucu elde edilen yüzey pürüzlülük değerinin incelenmiştir. Çalışmada kesici takım uç yarıçapı, ilerleme hızı ve talaş derinliğinin iş parçası ortalama yüzey pürüzlülük değerine (Ra) etkileri incelenmiştir. Deneysel sonuçlarda kesici takım uç ve yarıçapının ve ilerleme hızının yüzey pürüzlülüğüne önemli derecede etkilediği belirtilmiştir [21].

Bonnect vd. [22], ise sabit Coulomb sürtünme katsayısını esas alan standart modele benzeyen, lokal kayma hızına bağımlı olan yeni bir sürtünme modelini tanımlamışlardır. ALE yaklaşımı tabanlı bir sonlu eleman tekniği ile AISI 316L paslanmaz çeliğin ortogonal şartlarda kesilmesini modellemişlerdir. Talaş kaldırmanın sürtünme modeline çok duyarlı olduğu görülmüştür. Takım- iş parçası – talaş ara yüzleri boyunca malzeme akışı sürtünme modelinin bir varyasyonu ile çok bozulmuştur. Geliştirilen sürtünme modeli kesme verilerinin belirlenmesinde daha yüksek verimlilik göstermiştir [22]. Xavier ve Adithan [23], kesme sıvısının AISI 304 östenitik paslanmaz çeliğinin karbür takım ile tormalanması esnasında oluşan yüzey pürüzlülüğü ve takım aşınması üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Deneysel kesme sıvısı olarak hindistan cevizi yağı, saf kesme yağı ve suda çözünen kesme yağı kullanılmıştır. Tormalama işlemleri boyunca yüzey pürüzlülüğü ve takım aşınmasından Hindistan cevizi yağının etkisini tanımlamak için birtakım deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre hindistan cevizi yağının diğer iki tür kesme sıvısında daha iyi performans gösterdiği anlaşılmıştır [23].

Gatitonde vd. [24], AISI 316L paslanmaz çeliğin delinmesi esnasında çapak boyu ve kalınlığını minimize etmek amacıyla farklı kesme hızı, uç açısı ve kenar boşluk açısı için birtakım deneyler yapmışlardır. Bu minimizasyon işlemi için Taguchi optimizasyon tekniği tercih edilmiştir. Bu araştırma sonucunda ilerlemenin optimal gereksinimi düşük ile orta seviyedeyken kesme hızları ve kenar boşluk açısı optimal değerlerini test edilen matkap çapından bağımsız olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca çapak miktarını minimize etmek için daha büyük uç açısı ve daha büyük matkap etaplının gerektiği belirlenmiştir [24]. Tekniker ve Yeşilyurt [25], bir başka çalışmada, AISI 304 paslanmaz çeliğin işlenmesi sırasında en uygun kesme şartları ve kesme parametrelerinin belirlenmesinde ortamda oluşan sesi esas almışlardır. Tormalama deneyleri esnasında talaş derinliği 2,5mm'de sabit tutularak, 3 farklı ilerleme oranı (0,2 0,25 0,3mm/dev) ve 5 farklı kesme hızında (120, 135, 150, 165, 180m/dak) deneyler yapılmıştır. Deneyler esnasında ortamda oluşan ses, bilgisayara bağlanmış mikrofona kaydedilmiştir. Yanak aşınması, sıvanma aşınması, talaş biçimi, işlenen numunelerin yüzey pürüzlülüğünün ve takım tezgâhı güç tüketimine göre en iyi kesme hızı ve ilerleme oranı belirlenmiştir. İdeal kesme parametreleri ve kesme esnasında oluşan ses karşılaştırılmıştır. Bu şekilde en iyi kesme parametreleri sese bağlı olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak 165m/dak kesme hızı ve 0,25mm/dev ilerleme oranı olarak en iyi sonuçlar bulunmuş ve ortamdaki sesin analizleri bu değerleri doğrulanmıştır [25].

Paro vd. [26], X5CrMnN18 östenitik paslanmaz çeliklerin takım aşınması ve işlenebilirliği adını verdikleri bir çalışmada, yüksek azot miktarına sabit olan paslanmaz

çeliklerin çok yüksek mukavemetli olduğu görülmüştür. Normak bir X5CrMnN18 paslanmaz çeliğin kopma gerilmesi 660Mpa iken, azot takviyeli paslanmaz çeliğin kopma gerilmesi yaklaşık 3000MPa'a kadar çıkmaktadır. Azotun, mevcut yapı içerisindeki dislokasyon hareketine karşı bir engel oluşturduğu tespit edilmiştir. Tane boyutunun sertliği, paslanmaz çeliğe yüksek mukavemet kazandırmıştır. İçeriğinde farklı miktarda azot bulunan iki adet X5CrMnN18 malzeme üzerinde deney yapılmıştır. Malzemenin birinde %0,91 oranında azot bulunmaktadır. Diğerinde ise %0,57 oranında azot bulunmaktadır. Ortak kesme parametreleri (f:0,24 mm/dev, V:60m/min ve talaş derinliği a:1,6 mm) uygulanmış ve takım ömrü ile birlikte, yüzey pürüzlülük değerleri tespit edilmiştir. %0,91 içerikli paslanmaz çelikte takım ömrü 30dak ölçülürken, %0,57 içerikli paslanmaz çelikte takım ömrü 10dak olarak ölçülmüştür. Kesme hızı arttırıldıkça her iki malzemede de takım ömrü azalmıştır [26].

## 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, deney numunesi olarak Ø100\*270mm boyutlarındaki AISI 304 Östenitik Paslanmaz Çelik malzemesi kullanılmıştır.

AISI 304 paslanmaz çelik malzemesi, SECO firmasından temin edilen CNMG120408-MF4 tipi kesici takımlar ve bu takımlara uygun takım tutucu kullanılarak tormalamada deneyler yapılmıştır. Kesme parametreleri Çizelge 1.'de verilmiştir.

Çizelge 1. Deney kesme parametreleri

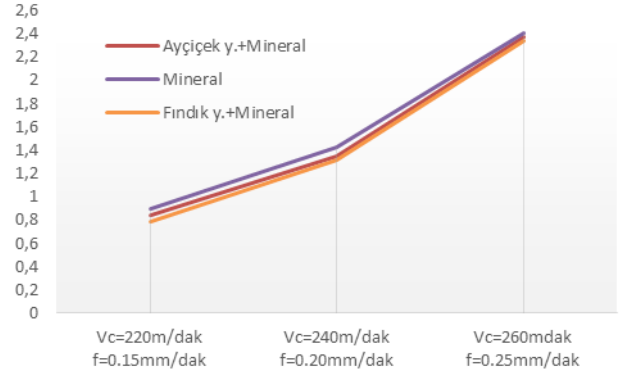
Konsantrasyon	Mineral	%100
		%20-80
	Ayçiçek y.-Mineral	%35-65
		%50-50
Kesme Hızı	Fındık y.-Mineral	%20-80
		%35-65
İlerleme		%50-50
Basınç	220, 240 ve 260m/dak.	
	0.15, 0.2 ve 0.25mm/dak.	
	100ml/sa.	

İşlemler esnasında Jetco JML-4110Y konveksiyonel torna tezgâhı kullanılmıştır. Deneyler sırasında yüzey pürüzlülüğü ölçülmüştür. Çalışmada; 3 kesme hızı, 3 ilerleme oranı, 3 tipte yağlayıcı, 3 farklı karışım oranı ile işleme için toplam 81 adet deney yapılması gerekmektedir. Deneylerin güvenilirliğini de göz önünde bulundurularak her deneyin iki kez tekrarlanması durumunda 162 deney yapmak gerektiği ortaya çıkmıştır. Deney maliyetleri açısından yüksek bütçeler gerektireceğinden Taguchi L9 karma modeli ile karışım oranları görmezden gelinerek deney tasarımı oluşturulmuş ve sonrasında karışım oranlarını da dahil ederek 21 adet deney sayısına ulaşılmıştır.

Kesici takım ile iş parçasındaki yağlama, hava sisi içinde dağılmış halde bulunan yağ damlacıkları ile yapılmaktadır. Minimal yağlayıcı miktarlı yağlama (MQL) dahili veya harici olarak iki şekilde, kesici takım veya iş parçasına aktarılabilir [27]. Bu çalışmada işlemler esnasında yağlayıcı olarak ACCU-LUBE LB 8000, ayçiçek ve fındık yağlarının kompozisyonları kullanılmıştır. Şekil 2.'de yağlayıcı sistem düzeneği verilmiştir.



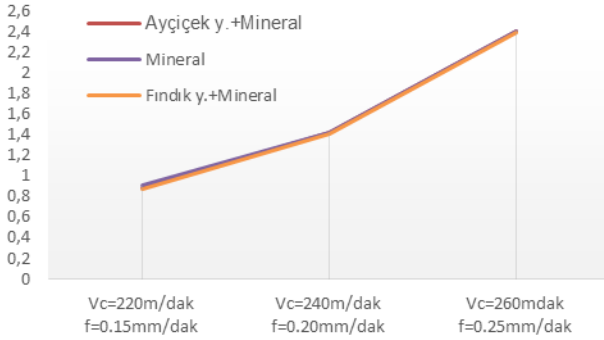
Şekil 2. MQL Yağlayıcı Sistem Düzeneği



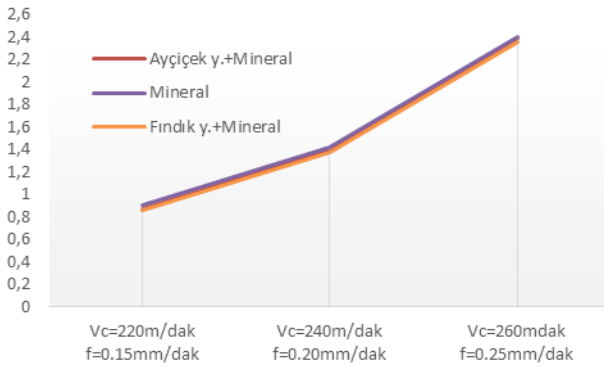
Şekil 5. %50+%50 karışım oranlarında pürüzlülük değerleri

### 3. Araştırma Bulguları ve Tartışma

Elde edilen değerler grafiksel olarak sunulmuştur.



Şekil 3. %20+%80 karışım oranlarında pürüzlülük değerleri



Şekil 4. %35+%65 karışım oranlarında pürüzlülük değerleri

Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5'teki verilerden de anlaşılacağı üzere bitkisel yağ konsantrasyonlarının az da olsa yüzey pürüzlülüğünü düşürdüğü görülmektedir. Ancak yüzey pürüzlülüğüne en büyük etkinin ideal kesme parametreleri olduğu gözlemlenmiştir. İki farklı bitkisel yağın kıyaslamasını yapmak gerekirse, fındık yağının etkisi daha yüksektir. En iyi yüzey pürüzlülüğü değeri  $V_c=220\text{m/dak}$ ,  $f=0.15\text{mm/dev}$ , %50 Fındık yağı + %50 Mineral yağ konsantrasyonunda elde edilmiştir ve yüzey pürüzlülük değerinde  $0.11\mu\text{m}$ 'lik bir iyileşme gözlenmiştir. Bitkisel yağların düşük konsantrasyonları çok etkili olmamıştır.

### 4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, işlenmesi zor olan AISI 304 östenitik paslanmaz çeliğin optimum yüzey pürüzlülüğünü elde etmek amacıyla bitkisel yağlar kullanılarak bir takım deneyler yapılmıştır. Mineral yağ, ayçiçek yağı ve fındık yağı konsantrasyonları kullanılarak yapılan deneyler sonucunda elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir.

1. Genel anlamda en önemli faktörün ilerleme olduğu görülmüştür.
2. Verilere göre kesme sıvılarının ideal kesme parametrelerinde daha etkili olacağı anlaşılmıştır.
3. En yüksek yüzey kalitesini %50'lik Fındık-Mineral konsantrasyonunun kesme hızı  $220\text{m/dak}$ , ilerleme oranının  $0.15\text{mm/dev}$  olduğu durumda verdiği gözlemlenmiştir.
4. Ayçiçek yağı konsantrasyonunun verdiği en iyi yüzey pürüzlülüğü değeri kesme hızının  $220\text{m/dak}$ , ilerleme oranının  $0.15\text{mm/dev}$  olduğu durumdur.
5. Yüzey pürüzlülüğündeki düşüş bize kesme kuvvetlerinin azaldığını göstermiştir.
6. Her iki konsantrasyonun da verdiği en iyi değerlerde ki kesme parametrelerinin aynı oluşu AISI 304 östenitik paslanmaz çelik için ideal kesme parametrelerinden biri olduğunu göstermektedir.
7. Ayçiçek ve fındık yağlarının konsantrasyonlarında yüzey pürüzlülüğünün düştüğü görülmüştür. Bu sebepten bitkisel yağların kullanımının artmasıyla takım ömrü artırılabilir, operatörün gördüğü zarar ve çevreye verilen zararlar azaltılabilir.



## 5. Referanslar

- [1] Odabaş, C., 2007. Paslanmaz Çeliklerin Kaynağı, Erişim Tarihi: 10.10.2014 <http://www.askaynak.com.tr/contest/34/20110704120329paslanmaz-celikler.pdf>
- [2] Temiz, D., 2011. İmplant Malzemesi Olarak Kullanılan AISI 316L Östenitik Paslanmaz Çeliğin Kuru Tornalanabilirliğinin Araştırılması. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2s. Isparta.
- [3] Tekaslan, Ö., Gerger, N., Şeker, U., 2008. AISI 304 Östenitik Paslanmaz Çeliklerde Kesme Parametrelerine Bağlı Olarak Yüzey Pürüzlülüklerinin Araştırılması. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 4s. Balıkesir.
- [4] Günay, M., 2013. AISI 316L Çeliğinin İşlenmesinde Takım Radyusu ve Kesme Parametrelerinin Taguchi Yöntemiyle Optimizasyonu. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 1-2. Ankara.
- [5] Çini, A., 2010. Inconel 718 Malzemesinin Tornalama İşleminde Yüksek Basıncılı Jet Soğutmanın Yüzey Pürüzlülüğü ve Kesme Kuvvetlerine Etkisi. Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 57s, Afyonkarahisar.
- [6] <http://www.mf.hitit.edu.tr/mak/belgeler/islenebilirlik.doc> Erişim Tarihi: 15.10.2014
- [7] Şahin, Y., 2000. Talaş Kaldırma Prensipleri. Nobel Yayın LTD. ŞTİ. Yayınları, 559s. Ankara
- [8] Deney Adı: Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümü Yüzey Pürüzlülüğü Kavramı. [http://makina.karaelmas.edu.tr/duyurular/malzemela\\_b.pdf](http://makina.karaelmas.edu.tr/duyurular/malzemela_b.pdf) Erişim Tarihi: 28.10.2014
- [9] [http://angora.baskent.edu.tr/acik\\_arsiv/dosya\\_oku.php?psn=31549&yn=7&dn=1](http://angora.baskent.edu.tr/acik_arsiv/dosya_oku.php?psn=31549&yn=7&dn=1) Erişim Tarihi: 05.11.2014
- [10] Canıyılmaz, E., Kutay, F., Taguchi Metodunda Varyans Analizine Alternatif Bir Yaklaşım. Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 2s. Ankara.
- [11] Kurt, M.M., 2006. 304L Paslanmaz Çelik Üzerine DLS Kaplaması: Mekanik Tribolojik Özelliklerinin Araştırılması. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.
- [12] Yeyen, H.E., 2006, AISI 303 Östenitik Paslanmaz Çeliklerin İşlenebilirliğinin Deneysel Olarak Araştırılması. Gazi Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 246s. Ankara.
- [13] Tekaslan, Ö., 2007, AISI 304 Östenitik Paslanmaz Çeliklerde İşlenebilirliğe Bağlı Olarak Kalıcı Gerilme Problemlerinin Araştırılması. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 246s. Balıkesir.
- [14] Çiftçi, İ., 2005. Östenitik Paslanmaz Çeliklerin İşlenmesinde Kesici Takım Kaplamasının ve Kesme Hızının Kesme Kuvvetleri ve Yüzey Pürüzlülüğüne Etkisi. Gazi Üniversitesi. Mimarlık Fakültesi Dergisi. Ankara
- [15] Yaz, M., 1999, Mangan Ve Silisyum Katkılı Yüksek Cr, Ni'li Paslanmaz Çelik Dökümleri Talaşlı İşlenebilirliğinin Araştırılması. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- [16] Korkut, İ. Kasap, M., Çiftçi, İ., Ve Şeker., U., 2004. Determination Of Optimum Cutting Parametres During Machining Of AISI 304 Austenitic Stainless Steel, Materials and Desing. 303-305.
- [17] Kumar, A. S., Durai, A. R., Sornakumar, T, 2006. Theeffect Of Toolwear On Life Of Alumina-Basedceramic Cutting Tools While Machining Hardened Martensitic Stainless Steel. Journal Of Matarials Processing Technology, 151-156.
- [18] Maranhao, C.,Davim, J. P., 2009;Finite Element Modeling Of Machining Of AISI 316 Steel: Numerical Simulationan Dexpermental Validation, Simulation Modelling Practiceand Theory.18,139-156
- [19] Chang,C.S., Tsai,G.C.,2003,. A Force Model Of Turning Stainless Stell With Worn Tolls Having Nose Raduis, Journal of Matarials Processing Technology.142,112-130.
- [20] Valiorgue, F. , Rech, J., Hamdi, H., Gilles P., Begheae, J.M., 2007, A New Approach For The Modelling Of Residual Stresses İnduced By Turning Of 316l, Journal Of Metarials Processing Technology.197,270-273.
- [21] Balcı, B., 2008. AISI 304 Östenitik Paslanmaz Çelik Malzemenin İşlenmesinde Yüzey Pürüzlülüğünün İncelenmesi. Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilim Uzmanlığı Tezi, Karabük.
- [22] Bonnet, C.,Valiorge, F., Rech, J., Hamdi, H., 2008, "Improvement Of The Numerical Modeling İn Orthogonal Dry Cutting Of An AISI 316L Stainless Steel By The Introduction Of a New Friction Model" , Journal Of Manufacturing Science And Technology, Vol.1,Pp1214-118.
- [23] Xavior, M.A., Adithan, M., 2009, "Determining The İnfluence Of Cutting Fluids On Tool Wear And Surface Roughness During Turning Of AISI 304 Austenitic Stainless Steel", Journal Of Materials Processing Technology, 900-909.
- [24] Gaitonde, V.N.,karnik, S.R., Achyutha, B.T.,2008, "siddes warappa, BTaguchi optimization in drilling of AISI 316L stainless steel to minimize burr size using multi- performance objective based on member ship function", journal of materials processing teknolojiy,374-379.
- [25] Tekiner, Z., Yeşilyurt, S., 2004. İvestigation of the cutting parameters depending on process sound

during turning of AISI 304 austenitic stainless steel.  
Materials & Design,507-513.

[26] Paro, J., Hannien, H., Andveijo., 2001, "Tool Wear And Machinability Of X5CrMn18 Stainless Steels", Kauppien Journal Of Materials Processing Technology, 14-20.

[27] <http://www.muratrulman.com.tr/SKFGresYaglamaUrunleri.pdf> 59s. Erişim Tarihi: 20.02.2015.

[28] Serkan AKTAŞ, Kocaeli Üniversitesi Uzunçiftlik Nuh Çimento Meslek Yüksek Okulu, Ders Notları, S.3-4.

# PLAZMA SPRAY COATING TECHNOLOGY AND ITS APPLICATIONS

## PLAZMA SPREY KAPLAMA TEKNOLOJİSİ VE UYGULAMALARI

Yasin ÖZGÜRLÜK<sup>a</sup>, Abdullah Cahit KARAOĞLANLI<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 74100, Bartın, Turkey, E-posta: yozgurluk@bartin.edu.tr

<sup>b</sup> Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 74100, Bartın, Turkey, E-posta: yozgurluk@bartin.edu.tr

### Özet

Plazma sprej kaplama teknolojisi, alev sprej ve ark sprej kaplama teknolojilerinden sonra geliştirilmiş olup, uzun yıllardır Avrupa ve Amerika başta olmak üzere dünya genelinde birçok ülkede yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Plazma sprej kaplama teknolojisindeki en önemli atılım 1960'lı yılların başında başlamış, yenilik ve gelişim süreci ise artan hızla devam etmektedir. Günümüzde, seramik malzemelerde dahil olmak üzere birçok farklı tipteki malzeme ve kombinasyonunu istenilen altlık malzeme yüzeyine kolay, hızlı ve ekonomik bir biçimde kaplama olanağı mevcuttur. Plazma sprej kaplamalar uygulamadaki belirtilen üstün özelliklerinden dolayı otomotiv, makine, kimya, uzay ve havacılık, savunma, denizcilik ve gemi endüstrileri başta olmak üzere birçok farklı alanda kullanım alanı bulmaktadır. Bu çalışmada, plazma sprej kaplamaların genel proses özellikleri ve uygulamadaki kullanımlarına ayrıntılı olarak değinilmiş ve karşılaştırmalı olarak açıklanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Termal sprej kaplama, Plazma sprej, Atmosferik Plazma Sprej (APS), Vakum Plazma Sprej (VPS), Endüstriyel uygulamalar

### Abstract

Plasma spray coating technology has been developed after flame spray and arc spray coating technology and it has been widely used in many countries, especially in Europe and America, for many years. The most important breakthrough in plasma spray coating technology started at the beginning of the 1960s. Innovation and development process continues its rapid growth. Nowadays, many different types of material combinations including ceramics and other coatings are available for coating on desired substrate materials in an easy and cost efficient way. Plasma spray coating is applied in many different areas including automotive, machinery, chemicals, aerospace, defense, marine and shipbuilding industry due to its superior properties. In this study, general characteristics of the plasma spray coating processes are comparatively described in line with their fields of use.

**Keywords:** Thermal spray coatings, Plasma spray, Atmospheric Plasma Spray (APS), Vacuum Plasma Spray (VPS), Industrial applications

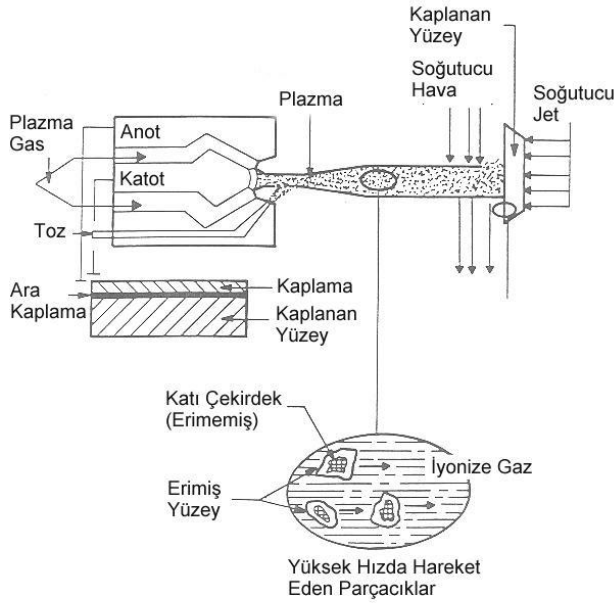
### 1. Giriş

Maddenin katı, sıvı ve gaz halinin dışındaki diğer bir formuna plazma denilmektedir. Elektrik ve ısıyı oldukça iyi iletme kabiliyetine sahip olan plazma, manyetik ve elektrik

alanlarında kendini göstermektedir [1]. Bünyesinde iyon, elektron, nötr atom veya molekül, uyarılmış atom veya molekül, uyarılmış atom veya foton karışımını taşıyan kompleks bir yapıdır [2]. Aynı zamanda yüksek sıcaklık ve enerji özelliklerine de sahip olan plazma, dış ortama karşı nötr özellik göstermektedir. Atom ve moleküller için iyonizasyon enerjisi oldukça önemli bir parametredir [1-4]. İyonizasyon enerjisinden daha yüksek enerjiye sahip bir gaz atomu, bu enerjiyi bünyesinden atmak için kendinden bir elektron kopartarak iyonik hale geçmektedir [4,5]. Bu olayın aynısı bir gaz kütlelerine uygulandığında plazma elde edilmiş olacaktır. Genellikle elektrik enerjisiyle plazma eldesi yaygın olarak tercih edilirken; manyetik, mekanik, ısı, ışın enerjileriyle de plazma elde edilebilmektedir [1-6]. Bu çalışmada, plazma eldesi ile üretilen enerjinin yüzey mühendisliği uygulamalarında kaplama üretiminde kullanımı ve kullanıldığı uygulama alanları ayrıntılı bir biçimde özetlenerek açıklanmıştır.

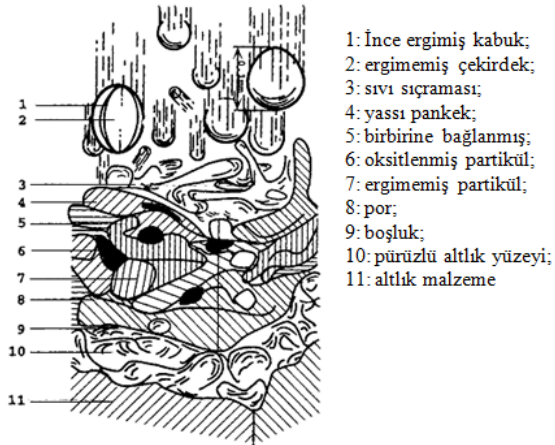
### 2. Plazma Sprej Kaplama Teknolojisi

Plazma sprej teknolojisi termal sprej kaplama yöntemlerinden bir tanesidir. Plazma sprej kaplamada esas düşünülen çok pahalı olmayan ana malzeme üzerine ince, koruyucu ve değeri yüksek bir tabaka meydana getirmektir [5-7]. İşlem; herhangi bir malzeme tozunun ergime sıcaklığının üzerindeki değerlerde olan gaz plazması içerisinde ergitilmesi ve çok hızlı bir şekilde kaplanacak olan altlık malzeme üzerine püskürtülerek gerçekleştirilir [7,8]. Böylece daha dayanıklı ve plastik olarak şekillendirilebilir bir malzeme elde edilir. Bu teknoloji yüksek işlem sıcaklıklarında çok geniş bir alanda malzemenin işlenmesine ve endüstride kullanılmasına olanak sağlar [6-9]. Şekil 1'de plazma sprej yönteminin şematik olarak gösterimi yer almaktadır.



Şekil 1: Plazma sprey sisteminin şematik resmi [10].

Maddenin 4. hali olarak nitelendirilen plazma oldukça yüksek enerjilidir ve şekilde de gösterildiği gibi erimiş toz partiküllerinin altlık malzeme yüzeyine yüksek hızlı bir şekilde yapışmasını sağlar, ancak hava ile de temas ettiği için yüzeyde oksit tabakası da oluşturabilir [10,11]. Şekil 2'de plazma sprey yöntemiyle kaplanan malzemenin temsili olarak şematik görünümü verilmiştir. Şekilde malzeme yüzeyinin kaplama esnasında oluşan yapılar sayılar ile gösterilmektedir.



Şekil 2: Plazma sprey ile kaplanmış bir malzemenin şematik gösterimi [11].

Plazma sprey kaplama gaz ünitesi, güç ünitesi, toz besleme ünitesi, soğutma ünitesi, püskürtme ünitesi ve kontrol ünitesi kısımlarından meydana gelmektedir [11]. Genellikle ısı girdisi düşük olan bu sistemde, püskürtme hızı 0.35-0.50 kg/s ile 12-16 kg/s arasında değişmektedir. Bu değer aralıklarında değişim göstermesinin sebebi; kullanılan ekipmanların çeşidi ve değişebilen tozlardır [12]. Endüstride en çok kullanılan 2 tip plazma sprey kaplama yöntemi vardır. Bunlar atmosferik plazma sprey (APS) ve vakum plazma sprey (VPS)'dir.

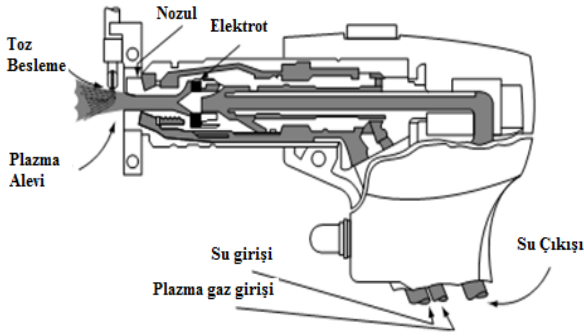
## 2.1. Atmosferik Plazma Sprey (APS) Kaplama Yöntemi

Endüstriyel olarak metal ve seramik yüzeylerin kaplanmasında en yaygın olarak tercih edilen yöntem APS prosesidir. Bu yöntemde kaplama işlemi atmosfere açık bir şekilde gerçekleşir. Sprey partikülleri üfleçten çıkıp kaplanacak malzemeye ulaşana kadar çevre ile reaksiyona girer. Açık hava atmosferinde uygulanabilmesinden kaynaklı diğer plazma proseslerine göre en ekonomik prosesidir. Oksidasyon problemleri nedeniyle genellikle seramik ve oksidasyona dirençli kaplama malzemelerinin püskürtülmesinde kullanılmaktadır [13,14].

Bu süreçte, bir plazma jeti toz formdaki kaplama hammaddesini ertirir. Plazma genellikle Argon gazı veya helyum gazı gibi bir inert gaz ile üretilir. Plazma sprey işleminde, iyonize inert gazın gizli ısı, ısı kaynağı olarak kullanılmaktadır. Plazma üretiminde en çok kullanılan inert gaz ise argon gazıdır. Nozuldan çıkan argon gazı ile üretilen plazma için yüksek miktarda (800-1000 amper) akım gerekmektedir. Bu sebepten dolayı akımı arttırmak için argon gazına ilave olarak hidrojen gazı eklenmektedir. Ark akımının bu denli yüksek olmasından dolayı ergime sıcaklığı yüksek olan malzemelerde ertirilerek rahatlıkla kaplama malzemesi olarak kullanılabilir [13,14]. APS; atmosfer koşullarında düşük hızlarda uygulanan bir plazma sprey prosesidir. Açık hava atmosferinde uygulanabilmesinden kaynaklı diğer plazma proseslerine göre en ekonomik prosesidir.

APS ilk olarak 1900'lü yılların ortalarına doğru Almanya'da Reineke tarafından geliştirilerek daha sonra Fransa'da, Avrupa'nın diğer ülkelerinde ve Amerika'da ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1960'lı yıllardan sonra plazma sprey tekniği termal bariyer kaplamaların üretimiyle birlikte hızlı bir şekilde gelişmeye başlamıştır. Bu gelişmelerin başlıca nedeni ise plazma tabancalarının tasarımında olan gelişmeleri takiben gelmiştir [11-14]. Daha güçlü plazma tabancalarının üretimi ile yüzeye püskürtülen parçacık sıcaklıklarının ve hızlarının artırılabilmesine olanak sağlanmıştır [12-14]. Tipik atmosferik plazma sprey tabancasının şematik görüntüsü aşağıda Şekil 3'de verilmiştir. Şekilde de ayrıntılı olarak gösterildiği gibi tozlar besleme kanalından sisteme verilerek plazma aleviyle atmosfere açık olarak buluşması sağlanır.

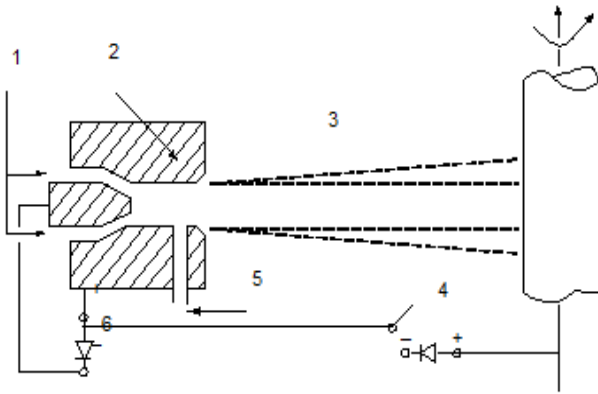
Ergimiş olarak ya da yarı erimiş olarak sistemden altlık yüzeyine iletimi gerçekleştirilir [15,16]. Sistemde su girişinin ve çıkışını olduğu soğutma kanalları da mevcuttur. Bu kanallar sayesinde plazma tabancasından sürekli olarak plazma alevi çıkışı gerçekleşmektedir [15-17].



Şekil 3: Plazma sprej tabancası iç şeması [8].

## 2.2. Vakum Plazma Sprej (VPS) Kaplama Yöntemi

VPS yöntemi 1970'li yıllardan sonra gelişmeye başlamıştır. Bu yöntem düşük basınçlı plazma sprej olarak da isimlendirilebilmektedir. Bu üretim yöntemi malzemelerin sıcak korozyona karşı daha dayanıklı olması için kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntem ile 50 µm' den düşük kaplama kalınlıkları elde edilmesi ile endüstride PVD ve CVD gibi metotların yerine tercih edilen bir metot olmaya başlamıştır. Vakum plazma sprej yönteminin şematik olarak gösterimi Şekil 6'da gösterilmiştir [14].



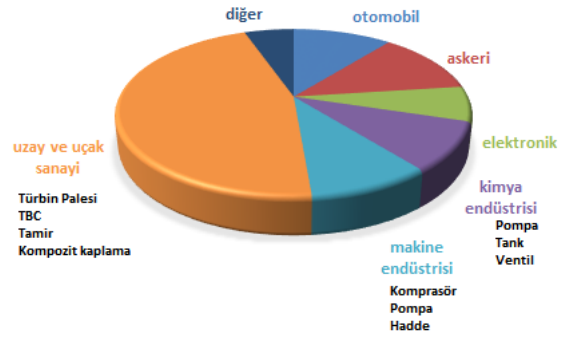
Şekil 4: Vakum Plazma Sprej işleminin şematik gösterimi; 1) çalışma gazları girişi, 2) not, 3) vakum çemberi, 4) ark üretici, 5) toz giriş kısmı, 6) plazma üretici [9].

Çalışma argon, hidrojen, helyum ve azot gazlarının karışımından oluşur ve elektrik güç girişi APS'ye göre daha fazladır. Partikül boyutları ise 5 ile 20 µm arasında değişmektedir. Sprey mesafesi 300 ile 400 mm arasında değişmektedir. Sprey atmosferi düşük basınçta yani vakum atmosferinde olmaktadır. Sprey öncesi basınç yaklaşık 1,3 Pa dolaylarında iken dinamik basınç 655 Pa ile 13,3 kPa arasındadır [9]. Alaşımli bağ kaplamalar da çekme dayanımı sıklıkla kaplama kalitesine ve içeriğine göre değişim göstermektedir. Epoksi reçine testi uygulamalarında 80 MPa' dan daha büyük değerlere çıkmaktadır. Kaplamaların porozitesi %1 ya da %2 arasında uygulama parametrelerine bağlı olarak değişim göstermektedir. VPS kaplamalarda genel olarak kaplama kalınlığı değerleri 150 µm ile 500 µm arasındaki kalınlık değerlerinde değişiklik göstermektedir [14,18]. APS yönteminden farklı olarak vakum altında yapılan bu yöntemde, kaplama esnasında vakumu meydana getirmek ve sabit tutabilmek oldukça güç bir durum olmakla birlikte yöntemin en büyük sorunları arasındadır. Vakumun sabit

şartlarda tutulmasıyla sızdırmazlık sağlanarak proses istenilen seviyede sonuçlanmaktadır [14,19].

## 3. Plazma Sprej Kaplama Teknolojisinin Uygulama Alanları

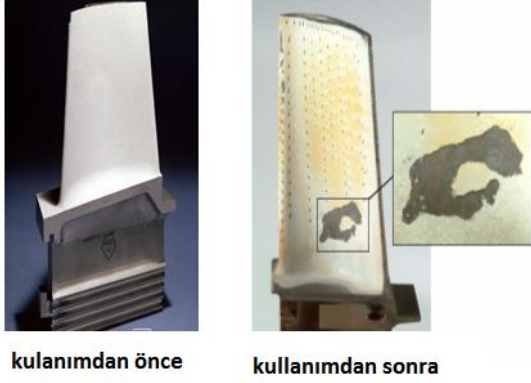
Plazma sprej yöntemi; altlık malzemelere ergime sıcaklığı yüksek, aşınmaya, oksitlenmeye, korozyona ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Plazma sprej yöntemiyle gerçekleştirilen seramik kaplamalar birçok metalden daha iyi aşınma ve erozyon direncine sahiptirler ve dizel motorları da dahil erozyon ve aşınmaya dirençli uygulamalarda yaygın olarak kullanılırlar. Bu yöntemle gerçekleştirilen ince bir kaplama sayesinde belirtilen özellikler elde edildiği gibi, ana malzemenin üstün özelliklerinden tokluk ve kolay şekillendirilebilme özellikleri de korunmaktadır. Böylece plazma sprej kaplama, metal ve seramiklerin üstün özelliklerinin yeni bir malzemede toplanmasına imkan sağlamaktadır. Şekil 5' te plazma sprej kaplama yönteminin uygulama alanlarının grafiksel olarak gösterimi verilmiştir.



Şekil 5: Plazma sprej kaplamaların başlıca uygulama alanları [20].

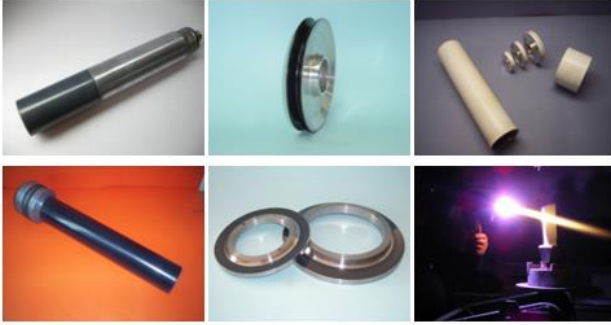
Plazma sprej prosesi kaplanacak malzeme çeşitliliğinin oldukça fazla olması bakımından pazar gücü diğer yöntemlere göre günümüzde daha fazladır. Proses yöntemindeki parametrelerin kontrol edilebilir olması ve otomasyona uygunluğu tercih edilme sebepleri arasındadır. Küresel kaplama uygulamaları pazarında termal sprej proseslerinin kullanımı hızla artmaktadır. 1960'larda Termal Sprej pazarı %15 plazma sprej, %15 elektrik ark sprej ve %70 tel ve alev sprejden oluşmaktayken, 2000'li yıllarda %48 plazma sprej, %25 yüksek hızda oksijen yakıt sprej (HVOF), %15 elektrik ark sprej, %8 toz ile alev sprej ve %4 tel ile alev sprej şeklinde değişim göstermektedir [11]. Şekil 6'da ise plazma sprej prosesinin kullanıldığı türbin bıçaklarındaki kullanımdan sonra meydana gelen hasar gösterilmektedir. Plazma sprej prosesi vasıtasıyla türbin bıçaklarına uygulanan seramik içerikli kaplamalar sayesinde bu parçaların oldukça yüksek sıcaklıklara karşı dayanımı artmaktadır.





Şekil 6: Plazma sprey kaplamaların kullanıldığı türbin kanatçıklarının kullanımdan önce ve sonra görüntüsü [21].

Plazma sprey yöntemi genel itibariyle Havacılık Sektörü, Savunma Sanayi Otomotiv Endüstrisi, Enerji Üretimi ve İletimi, Medikal Uygulamalar, Denizcilik Sektörü, Nükleer Sanayi, Petrokimya Sanayi, Tekstil, Kimya ve Kağıt Sanayi vs. gibi endüstriyel alanlarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Plazma sprey kaplamaların kullanıldığı endüstriyel uygulamalara örnekler şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7: Plazma sprey kaplamaların kullanıldığı endüstriyel uygulamalara örnekler [22].

#### 4. Sonuçlar

Plazma sprey kaplama yöntemi, malzeme yüzeylerini koruma amaçlı olarak kullanılan yüzey mühendisliği yöntemlerinden biridir. Plazma sprey tabancasının sıcak ve yüksek hızlı alevi neredeyse tüm seramik ve metal toz parçacıklarını ergiterek altlık malzeme yüzeyine malzemeyi korozyona, aşınmaya ve yüksek sıcaklıklara karşı korumak amacıyla biriktirilir. Bu teknikte, inert gazlar kullanıldığından dolayı kimyasal olarak herhangi bir reaksiyon oluşmayacağından altlık malzemeye diğer yöntemlere oranla daha az ısı girdisi olmaktadır. Bu ve buna benzer avantajlı birçok yönü sebebiyle araştırmacılar tarafından sürekli geliştirme sürecinde olan bir prosesdir. Endüstriyel uygulamalardaki kullanımı her geçen gün artış göstermektedir. Birçok alanda kullanılan plazma sprey kaplama tekniği hem ekonomik, hem de pratik bir şekilde uygulanabilmesinden dolayı diğer difüzyon temelli kaplama tekniklerine göre daha çok tercih edilmektedir. Önümüzdeki yıllarda malzeme odaklı problemlerin çözümünde, Ar-Ge odaklı çalışmalar neticesinde farklı birçok endüstriyel uygulama alanına tatbik edilebilecek yöntemlerden biri olacaktır.

#### Kaynaklar

- [1] Tozkoparan, D., Plazma Sprey Kaplama Kalitesine Etki Eden Faktörlerin Taguchi Yöntemiyle Optimizasyonu, 1-76, 2010
- [2] Evans A.G., Mumm D. R., Hutchinson J.W., Meier G. H. ve Pettit F. S., Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. Progress in Materials Science, 46 (5): 505-553, 2001.
- [3] Ghosh S., Thermal behavior of glass-ceramic bond coat in a TBC system. Vacuum vol. 101: 367-370, 2014.
- [4] Karaoğlanlı A. C., Dikici H. ve Küçük Y., Effects of heat treatment on adhesion strength of thermal barrier coating systems. Engineering Failure Analysis vol. 32: 16-22, 2013.
- [5] Karaoğlanlı A. C., Türk A. ve Üstel F., Soğuk Gaz Dinamik Sprey (CGDS) Kaplama Teknolojisi ve Uygulamaları. APJES vol: 1: 20-27, 2013.
- [6] Karaoğlanlı A.C., Altuncu E., Özdemir İ., Türk A. ve Üstel F., Structure and durability evaluation of YSZ + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite TBCs with APS and HVOF bond coats under thermal cycling conditions, Surface and Coatings Technology vol:205(2): 369-373, 2011.
- [7] Miller R.A., History of Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Engines, Cleveland: National Aeronautics and Space Administration Glenn Research Center, 2009.
- [8] Islak, S. and Buytoz, S., Microstructure properties of ZrO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- % 13TiO<sub>2</sub> composite coating produced with plasma spray method on AISI 304 stainless steel, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS '11), 6-12, 2011.
- [9] Eliaz N., Shemesh G. ve Latanision R.M., Hot corrosion in gas turbine components, Engineering Failure Analysis vol. 9: 31-43, 2002.
- [10] Habibi, M. H., Hot Corrosion Behaviour of New Candidates For Thermal Barrier Coatings Application In Turbine Simulated Environments, 1-107, 2014.
- [11] Tafralı, M., Tel Püskürtme ile Kaplamada Püskürtme Parametrelerinin Mikroyapı ve Gözenekliliğe Etkisi, 1-96, 2006.
- [12] Dorfman, M. R., Handbook of Environmental Degradation of Materials. Elsevier, 2012.
- [13] Altuncu, E., YSZ ve CSZ Esaslı Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi, Karakterizasyonu ve Termal Çevrim Performanslarının Karşılaştırılması, 1-258, 2011.
- [14] Döleker, M., Bilyali Dövme İşleminin Termal Bariyer Kaplamaların Oksidasyon Davranışı Üzerine Etkisi, 1-94, 2015.
- [15] Bose, S., High Temperature Coatings. Butterworth-Heinemann: Elsevier, 1-300, 2007.
- [16] Pawlowski, L., The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition, John Wiley & Sons: Chichester, 2008.
- [17] Davis, J. R., Handbook of Thermal Spray Technology ASM International: Ohio, 2004.
- [18] Phadke, M.S., Quality engineering using design of experiments, quality control, robust design and the taguchi method, Edited by K. Denhad, Wadsworth & Brooks/Cole, 31 - 32, 1989.
- [19] Vural, M., Plazma sprey ile çelikler üzerine kaplanmış oksit seramiklerin termal ve mekanik davranışı, 1991.
- [20] Heimann, R., B., Plasma spray coating principles and applications, Tokyo, 1996.

- [21] Dalkılıç S. ve Tanatmış A. A., Termal bariyer kaplama sistemlerinde yüksek sıcaklıkta düşük çevrimli yorulma şartları altında oluşan hasarların incelenmesi, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, 2009.
- [22] <http://www.senkronyuzey.com/plazma-puskurtme.html>

## THE CREATION OF MATHEMATICAL MODELS FOR MAXIMUM ROUGHNESS DEPTH IN TURNING OF AISI 1040 STEEL

### AISI 1040 ÇELİĞİNİN TORNALANMASINDA OLUŞAN MAKSİMUM PÜRÜZ DERİNLİĞİ İÇİN MATEMATİKSEL MODEL OLUŞTURULMASI

Harun AKKUŞ<sup>a</sup>, Harun Yaka<sup>b</sup>, Levent UĞUR<sup>c</sup>, Hayrettin DÜZCÜKOĞLU<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Otomotiv Teknolojisi Programı, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Amasya Üniversitesi, Amasya, Türkiye, E-posta: harunakkus@windowslive.com

<sup>b</sup> Makine Teknolojisi Programı, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Amasya Üniversitesi, Amasya, Türkiye, E-posta: harun.yaka@amasya.edu.tr

<sup>c</sup> Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Teknolojisi Fakültesi, Amasya Üniversitesi, Amasya, Türkiye, E-posta: levent.ugur@amasya.edu.tr

<sup>d</sup> Makine Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye, E-posta: hayduzcukoglu@selcuk.edu.tr

#### Özet

Bu araştırmada, AISI 1040 çeliği CNC torna tezgahında işlenmiştir. Kesme hızı, ilerleme ve talaş derinliği parametrelerine göre tam faktöriyel deney tasarımı oluşturulmuştur. Bu deneyler sonucu maksimum pürüz derinliği(Rz) değerleri ölçülmüştür. Ölçülen Rz değerleri için çoklu regresyon modelleri oluşturulmuştur. Rz için oluşturulan regresyon modellerinde deney sonuçlarına en yakın sonuçlar %99,1 belirtme katsayısı ile ikinci dereceden regresyon modeliyle elde edilmiştir. Oluşturulan regresyon modelleri ile bağımlı değişken Rz'ye en fazla etki eden bağımsız değişkenin ilerleme olduğu sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** AISI 1040, Tornalama, Tam faktöriyel tasarım, Yüzey pürüzlülüğü, Çoklu regresyon modeli.

#### Abstract

In this research, AISI 1040 steel was processed in CNC turning machine. Full factorial experimental design was created according to parameters of cutting speed, feed rate and cutting depth. At the end of these experiments, maximum roughness depths(Rz) were measured. Afterwards, multiple regression models were created for measured Rz values. The closest results of the test results, generated for the Rz regression model, were obtained with 99.1% specify coefficients in order second degrees regression model. With the created regression models, feed rate was concluded the most effective independent variant on dependent variant Rz.

**Keywords:** AISI 1040, Turning, Full factorial design, Surface roughness, Multiple regression model.

#### 1. Giriş

Seri üretimin temel amacı düşük maliyetle ve kısa sürede yüksek kaliteli ürünler üretmektir[1]. Otomasyon ve imalat sistemleri kombinasyonu bu amaç doğrultusunda kullanılabilir[2]. Hem kısa sürede ve düşük maliyetle üretim gerçekleştirirken hemde yüksek yüzey kalitesi sağlamak için bilgisayar kontrollü(CNC) tezgahlar kullanılmaktadır[3].

Tornalama işlemi iş parçasının çapını azaltmak ve düzgün yüzey elde etmek için kullanılır[4]. İşleme metodu, kesicinin cinsi, işlenen malzeme, fiziksel faktörler, kimyasal faktörler, ısı faktörler, soğutma sıvısı, kesen ve kesilen arasındaki mekanik hareketler yüzey kalitesini etkileyen parametrelerdir[5]. Kaliteli işlenmiş bir yüzey yorulma mukavemetinde, korozyon direncinde ve sürtünme ömründe önemli derecede iyileştirme sağlamaktadır. Yüzey pürüzlülüğünün tahmini için regresyon denklemleri yaygın olarak kullanılmaktadır[6].

Araştırmacıların amaçları tasarımda, imalatta veya bakım çalışmalarında en ideal değerleri bulmaktır. Bunun için çalışmalarda optimum değeri bulmada matematiksel programlama metotları yaygın olarak kullanılmaktadır[7]. Taguchi, regresyon modelleri, yüzey cevap metodu, yapay sinir ağları gibi yöntemler karar verme aşamasında araştırmacılara yardımcı olmaktadır[8].

Regresyon analizi, iki ya da daha çok değişken arasındaki ilişkiyi ölçmek için kullanılan analiz metodudur[9]. Eğer tek bir bağımsız değişken kullanılarak analiz yapılıyorsa buna tek değişkenli regresyon, birden çok bağımsız değişken kullanılıyorsa çok değişkenli regresyon analizi olarak adlandırılır. Regresyon analizi ile değişkenler arasındaki ilişkinin varlığı, eğer ilişki var ise bunun gücü hakkında bilgi edinilir[10].

Bu çalışmada, AISI 1040 çeliğinde tornalama işlemi sonucunda oluşan maksimum pürüz derinliği değerleri deneysel olarak ölçülmüştür. Deney tasarımı olarak tam faktöriyel tasarım kullanılmıştır. Elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri için çoklu regresyon modelleri oluşturulmuştur. Regresyon denklemlerine en çok etki eden parametreler belirlenmiştir. Elde edilen regresyon denklemlerinin deney parametrelerine göre hesapları gerçekleştirilmiş deney sonuçları ile kıyaslanmıştır.

#### 2. Materyal Metot

Bu çalışmada motorlarda, makine ve aparat yapımında, orta zorlamalı parçalarda, dişlilerde, transmisyon millerinde ve kalıp setlerinde kullanılan AISI 1040 imalat çeliği iş parçası malzemesi olarak kullanıldı. AISI 1040 çeliğinin kimyasal birleşimi Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. AISI 1040 çeliğinin kimyasal birleşimi.

Element	Yüzde(%)
Mn (Magnezyum)	0,6-0,9
C (Karbon)	0,37-0,44
Si (Silisyum)	0,15-0,35
S (Sülfür)	≤0,05
P (Fosfor)	≤0,04

Ø80x130 mm ebatlarında olan çelik malzeme kullanılmıştır. Malzemenin sertlik değeri BMS Digirock RSR sertlik ölçüm cihazı ile ortalama 42 HRC ölçülmüştür. Sertlik ölçümü yapılmadan önce cihazın kalibrasyonu kalibre disk ile gerçekleştirilmiştir.

Deneylere başlamadan malzemedeki boyut farklılıkları, tufallanmalar ve salınımlar CNC tornada giderilmiştir.

Deneyler ACE Micromatic Designers LT-20C torna tezgahında yapılmıştır. Deneylerde herhangi bir soğutucu (sıvı yada gaz) kullanılmamış, kuru kesme şartlarında tornalama işlemi yapılmıştır. Deneylerde takım tutucu olarak AKKO MWLNR 2525M08 9120511, kesici uç olarak Korloy WNMG08408HM CVD kaplamalı uç kullanılmıştır. İşleme mesafesi 60 mm'dir. Şekil 1'de deneylerde kullanılan numunenin torna tezgahı üzerindeki bağlantısı, kesici uç ve takım tutucu görülmektedir.



Şekil 1. Deney numunesi, tezgah, kesici uç ve takım tutucu.

Kesme parametreleri üretici firma kataloğundan üç farklı kesme hızı (V), üç farklı ilerleme hızı (f) ve üç farklı talaş derinliği (a) olarak belirlenmiştir. Bu kesme parametreleri Çizelge 2'de verilmiştir.

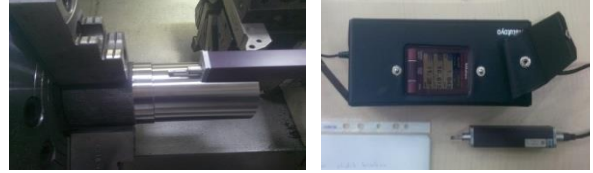
Çizelge 2. Kesme parametreleri ve seviye değerleri.

Kesme parametreleri	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
V (m/dk.)	220	250	280
f (mm/dev)	0,1	0,25	0,4
a (mm)	1	2,5	4

### 3. Deney Sonuçları

Tam faktöriyel tasarım ile toplamda 27 adet deney yapıldı. Çizelge 2'de verilen kesme parametreleri uygulandıktan

sonra oluşan Rz değerleri Mitutoyo SurfTest SJ-210 yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Şekil 2'de yüzey pürüzlülük ölçümü ve cihazı görülmektedir. Rz değerini ölçme amacımız temaslı alıştırma yüzeylerinde, yatak yüzeylerinde ve sürgülü yüzeylerde kullanılan bir pürüzlülük kriteri olmasıdır. Ölçme işlemi yapılmadan önce yüzey pürüzlülük cihazının kalibrasyonu gerçekleştirilmiştir. Deneyler üç tekrar olarak gerçekleştirilmiş ve ölçümlerinin ortalaması alınmıştır. Bu çalışmada seçilen uç şekli itibarı ile bir uç ile altı işlem gerçekleştirilmektedir. Her deney için farklı uç kenarı kullanılmıştır. Çizelge 3'te deney listesi ve elde edilen ortalama Rz değerleri verilmiştir.



Şekil 2. Yüzey pürüzlülük ölçümü ve cihazı.

Çizelge 3. Deney tasarımı ve deney sonuçları.

Deney no	V (m/dk.)	f (mm/dev)	a (mm)	Deney sonucu Rz(µm)
1	220	0,1	1	3,01
2	220	0,1	2,5	3,33
3	220	0,1	4	3,69
4	220	0,25	1	8,81
5	220	0,25	2,5	8,85
6	220	0,25	4	8,39
7	220	0,4	1	15,49
8	220	0,4	2,5	15,60
9	220	0,4	4	15,83
10	250	0,1	1	5,54
11	250	0,1	2,5	3,77
12	250	0,1	4	4,82
13	250	0,25	1	8,02
14	250	0,25	2,5	10,45
15	250	0,25	4	10,43
16	250	0,4	1	17,54
17	250	0,4	2,5	18,23

18	250	0,4	4	18,10
19	280	0,1	1	3,92
20	280	0,1	2,5	4,06
21	280	0,1	4	4,52
22	280	0,25	1	10,24
23	280	0,25	2,5	10,91
24	280	0,25	4	10,63
25	280	0,4	1	18,04
26	280	0,4	2,5	17,79
27	280	0,4	4	18,11

#### 4. Çoklu Regresyon Denklemleri, Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Regresyon denklem katsayıları Çizelgelerindeki; Coef: Değerlerin katsayılarını, Coef SE: Katsayılarıdaki standart hatayı, T: Test istatistiklerinin sonucunu, P: Regresyon analizinin anlamlı olup, olmadığını belirtmektedir.  $P < 0,05$  olursa regresyon denkleminde bağımsız değişkenin bağımlı değişkene etkisinin olduğu sonucuna varılır[11].

##### 4.1. I. dereceden regresyon denklemi

Rz değerleri için elde edilen I. dereceden regresyon denklemi denklem (1)'de verilmiştir. Rz için I. dereceden regresyon denklem katsayıları Çizelge 4'te verilmiştir.

$$Rz = - 8,04 + 0,0282 * V + 43,7 * f + 0,145 * a \quad (1)$$

Çizelge 4. I. dereceden regresyon denklem katsayıları.

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-8,04	1,82	-4,43	0,00
V	0,03	0,01	4,05	0,00
f	43,73	1,39	31,41	0,00
a	0,14	0,14	1,04	0,31

Rz için I. dereceden regresyon denkleminde belirtme katsayısı ( $R^2$ ) %97,8'dir. 1' e yakın olduğu içinde değişkenler arasında kuvvetli bir ilişkiden söz edilebilir. Bağımlı değişkendeki değişimin % 97,8'i bağımsız değişkenler tarafından açıklanabilir. Rz bağımlı değişkenine I. dereceden denkleminde en çok etkiye sahip olan bağımsız değişken 43,73 katsayısı ile ilerlemez.

##### 4.2. II. dereceden regresyon denklemi

Rz değerleri için elde edilen II. dereceden regresyon denklemi denklem (2)'de verilmiştir. Rz için II. dereceden regresyon denklem katsayıları Çizelge 5'te verilmiştir.

$$Rz = - 48,2 + 0,393 * V + 0,1 * f - 0,00 * a - 0,000777 * V^2 + 44,3 * f^2 - 0,021 * a^2 + 0,0843 * V * f + 0,00085 * V * a + 0,152 * f * a \quad (2)$$

Çizelge 5. II. dereceden regresyon denklem katsayıları.

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-48,21	18,97	-2,54	0,02
V	0,39	0,15	2,61	0,02
f	0,15	12,38	0,01	0,99
a	0,00	1,24	0,00	1,00
$V^2$	-0,0007765	0,0002992	-2,6	0,019
$f^2$	44,27	11,97	3,70	0,00
$a^2$	-0,02	0,12	-0,18	0,86
$V * f$	0,08	0,04	1,99	0,06
$V * a$	0,00	0,00	0,20	0,84
$f * a$	0,1519	0,8463	0,18	0,86

Rz için II. dereceden regresyon denkleminde belirtme katsayısı ( $R^2$ ) %99,1'dir. 1' e yakın olduğu içinde değişkenler arasında kuvvetli bir ilişkiden söz edilebilir. Bağımlı değişkendeki değişimin % 99,1'i bağımsız değişkenler tarafından açıklanabilir. Rz bağımlı değişkenine I. dereceden denkleminde en çok etkiye sahip olan bağımsız değişken 44,27 katsayısı ile ilerlemez.

##### 4.3. Logaritmik regresyon denklemi

Rz değerleri için elde edilen logaritmik regresyon denklemi denklem (3)'de verilmiştir. Rz için logaritmik regresyon denklem katsayıları Çizelge 6'da verilmiştir.

$$Rz = - 15,4 + 16,4 * \text{Log}(V) + 20,7 * \text{Log}(f) + 0,71 * \text{Log}(a) \quad (3)$$

Çizelge 6. Rz için logaritmik regresyon denklem katsayıları.

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	-15,40	18,52	-0,83	0,41
$\text{Log}(V)$	16,39	7,72	2,12	0,05
$\text{Log}(f)$	20,72	1,32	15,69	0,00
$\text{Log}(a)$	0,71	1,32	0,54	0,59

Rz için logaritmik regresyon denkleminde belirtme katsayısı %91,6'dır. 1' e yakın olduğu içinde değişkenler arasında kuvvetli bir ilişkiden söz edilebilir. Bağımlı değişkendeki değişimin % 91,6'sı bağımsız değişkenler tarafından açıklanabilir. Rz bağımlı değişkenine I. dereceden denkleminde en çok etkiye sahip olan bağımsız değişken 20,72 katsayısı ile ilerlemez.

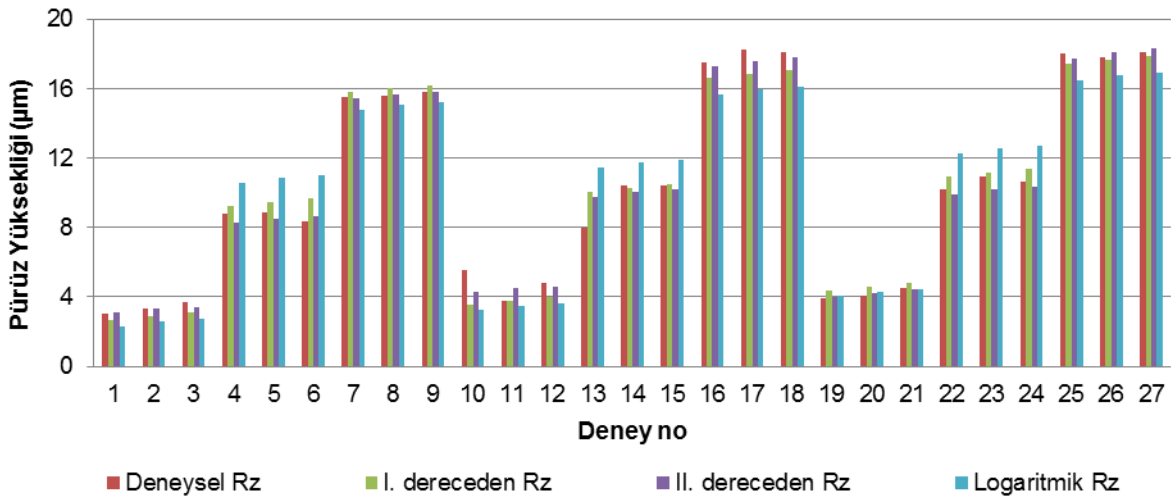


#### 4.4. Çoklu regresyon sonuçlarının kıyaslanması

Rz için I. dereceden, II. dereceden ve logaritmik regresyon denklemleri sonucu yapılan hesaplamalar Çizelge 7'de verilmiştir. Şekil 3'te elde edilen sonuçlar sütun grafiği olarak gösterilmiştir. Elde edilen belirtme katsayıları, Çizelge 7 ve Şekil 3 değerlendirildiğinde II. dereceden regresyon denkleminin deney sonuçlarına daha yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 7. Çoklu regresyon sonuçlarının karşılaştırılması.

Deney no	Deney sonucu Rz( $\mu\text{m}$ )	I. dereceden Rz( $\mu\text{m}$ )	II. dereceden Rz( $\mu\text{m}$ )	Logaritmik Rz( $\mu\text{m}$ )
1	3,01	2,68	3,14	2,32
2	3,33	2,90	3,34	2,60
3	3,69	3,11	3,43	2,74
4	8,81	9,23	8,29	10,55
5	8,85	9,45	8,51	10,84
6	8,39	9,67	8,65	10,98
7	15,49	15,79	15,43	14,78
8	15,60	16,01	15,69	15,06
9	15,83	16,22	15,85	15,21
10	5,54	3,53	4,25	3,23
11	3,77	3,74	4,49	3,51
12	4,82	3,96	4,62	3,65
13	8,02	10,08	9,78	11,46
14	10,45	10,30	10,05	11,75
15	10,43	10,52	10,22	11,89
16	17,54	16,64	17,30	15,69
17	18,23	16,85	17,60	15,97
18	18,10	17,07	17,80	16,12
19	3,92	4,37	3,97	4,03
20	4,06	4,59	4,24	4,32
21	4,52	4,81	4,41	4,46
22	10,24	10,93	9,87	12,27
23	10,91	11,14	10,18	12,55
24	10,63	11,36	10,39	12,70
25	18,04	17,48	17,77	16,50
26	17,79	17,70	18,11	16,78
27	18,11	17,92	18,35	16,92



Şekil 3. Rz için deneysel ve regresyon sonuçlarının karşılaştırılması.

## 5. Sonuçlar

Bu çalışmada, AISI 1040 çeliğinde tornalama işlemi sonucunda oluşan maksimum pürüz derinliği değerleri deneysel olarak ölçülmüştür. Deney tasarımı olarak tam faktöriyel tasarım kullanılmıştır. Elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri için çoklu regresyon tahmin modelleri oluşturulmuştur. Yapılan regresyon modeli ile Rz için en iyi regresyon denklemi %99,1'lik belirtme katsayısı ile II. dereceden regresyon denklemi olduğu elde edilmiştir. Rz bağımlı değişkenine II. dereceden denklemde en çok etki eden bağımsız değişken ilerleme olarak belirlenmiştir.

## 6. Kaynaklar

- [1] Rashid, W. B., Goel, S., Davim, J. P., Joshi, S. N., Parametric design optimization of hard turning of AISI 4340 steel (69 HRC), The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 82(1-4), 451-462, 2016.
- [2] Gupta, M., Kumar, S., Investigation of surface roughness and MRR for turning of UD-GFRP using PCA and Taguchi method, Engineering Science and Technology, International Journal, 18(1), 70-81, 2015.
- [3] Risbood, K. A., Dixit, U. S., Sahasrabudhe, A. D., Prediction of surface roughness and dimensional deviation by measuring cutting forces and vibrations in turning process, Journal of Materials Processing Technology, 132(1), 203-214, 2003.
- [4] Ahmed, G. S., Quadri, S. S. H., Mohiuddin, M. S., Optimization of feed and radial force in turning process by using taguchi design approach, Materials Today: Proceedings, 2(4), 3277-3285, 2015.
- [5] Dhar, N. R., Kamruzzaman, M., Ahmed, M., Effect of minimum quantity lubrication (MQL) on tool wear and surface roughness in turning AISI-4340 steel, Journal of materials processing technology, 172(2), 299-304, 2006.
- [6] Rajasekaran, T., Palanikumar, K., Arunachalam, S., Investigation on the turning parameters for surface roughness using Taguchi analysis, Procedia Engineering, 51, 781-790, 2013.
- [7] Pontes, F. J., de Paiva, A. P., Balestrassi, P. P., Ferreira, J. R., Silva, M. B., Optimization of radial basis function neural network employed for prediction of surface roughness in hard turning process using Taguchi's orthogonal arrays, Expert Systems with Applications, 39(9), 7776-7787, 2012.
- [8] Ramesh, S., Viswanathan, R., Ambika, S., Measurement and optimization of surface roughness and tool wear via grey relational analysis, TOPSIS and RSA techniques, Measurement, 78, 63-72, 2016.
- [9] Mandal, N., Doloi, B., Mondal, B., Surface roughness prediction model using zirconia toughened alumina (zta) turning inserts: Taguchi method and regression analysis, Journal of The Institution of Engineers (India): Series C, 97(1), 77-84, 2016.
- [10] Asiltürk, İ., Akkuş, H., Determining the effect of cutting parameters on surface roughness in hard turning using the Taguchi method, Measurement, 44(9), 1697-1704, 2011.
- [11] Asiltürk, İ., Akkuş, H., Turan Demirci, M., Modelling of surface roughness based on vibration, acoustic emission and cutting parameters with regression,

Engineer & the Machinery Magazine, 632, 55-62, 2012.

# INVESTIGATION OF COATING PERFORMANCE OF POLYMERS CONTAINING GRAPHENE OXIDE

## GRAFEN OKSİT İÇEREN POLİMERLERİN KAPLAMA PERFORMANSININ İNCELENMESİ

Mustafa ÇAKIR, Yalçın BOZTOPRAK, İlyas KARTAL  
Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Göztepe/ İSTANBUL

mcakir@marmara.edu.tr

### Özet

UV ile kür olabilen (LAROMER LR 9000) ve izosiyanat fonksiyonel reçine sistemine değişik oranlarda (% 0,25, % 0,5, % 0,75, % 1, % 1,25, %1,5, % 1,75, % 2 ) grafen oksit ilave edilerek kaplama ve serbest filmler üretilmiştir. Kaplamanın yapışma özellikleri çapraz kesme testi, bant yapışma testi, kalem sertliği, kirlenme direnci testi, MEK ovma testi, parlaklık testi yapılmış ve serbest filmlerin çekme deneyi yapılmıştır. PMMA yüzeyine yapılan kaplamada yapılan testler sonucunda sert, yeteri kadar parlak, yapışma mukavemeti iyi, kirlenme ajanlara dirençli, bir kaplama elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** UV ile kür, grafen oksit, organik kaplama, nano kompozit, PMMA

### Abstract

Graphene oxide in various ratio ( 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1 %,1,25 %, 1,5 %, 1,75 %, 2 %) was added into uv curable isocyanate functionalized matrix resin and it was provided to obtain free films and coatings. These samples were performed by cross-cut test for adhesion strength, pencil hardness, stain resistance, MEK-rub test, gloss test and mechanically tensile test. As a result of these tests, coating containing graphene oxide coating of the PMMA surfaces exhibited so high hardness, considerably bright, high adhesion strength, good resistance to contaminating agents.

**Keywords:** UV curable, graphene oxide, organic coating, nano composites, PMMA

### 1. Giriş

UV ile kür olabilen polimerler teknolojisi, geleneksel termal kür polimerlerle kıyaslandığında birçok avantaja sahiptirler. Hızlı kür olduklarından dolayı enerji ve zamandan tasarruf sağlamakta dolayısıyla yapılan uygulamanın maliyeti düşmektedir [1-4].

Buharlaşan bir solvent sistemine sahip olmadığı için çevreyi korumaktadır [5]. Uygulama sırasında ısı uygulanmadığından dolayı matbaa sektöründen tekstil sektörüne kadar geniş bir uygulama alanına sahiptir. Uygulanan kaplamanın sertliği ayarlanabilir, mükemmel kimyasal dirence ve düşük çekme oranına sahiptirler.

Grafen mükemmel elektriksel, mekanik ve ısı özellikleri nedeniyle polimer kompozitler, enerji ve sensör uygulamaları, kâğıt benzeri malzemelerin yapımında, alan

etkili transistörler ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok uygulama alanında üzerinde yoğun çalışma yapılan bir malzemedir. Grafen oksit (GO) kimyasal dönüşümü ile grafen elde edilmektedir. GO üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar ile bahsi geçen uygulamalar için iyi bir aday malzeme olması nedeniyle gelecek vadettirmektedir [6-8].

Bu çalışmada UV ile kür olabilen ve izosiyanat fonksiyonel reçine sistemine değişik oranlarda grafen oksit ilave edilerek kaplama ve serbest filmler üretilmiş ve bunların karakterizasyonları yapılmıştır.

### 2. Deneysel

#### 2.1 Malzemeler

UV ile kür olabilen reçine (LAROMER LR 9000) BASF'den tedarik edildi. UV başlatıcı (1-hidroksi-sikloheksil-fenil-eton), sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), fosforik asit ( $H_3PO_4$ ), potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), hidrojen klorür % 30 (HCl), etil alkol ( $C_2H_6O$ ), tetrahidrofur (THF) ve dibutiltin dilaurate katalizör Sigma-Aldrich'den alınmıştır. Grafit Morgan Türkiye'den sağlanmıştır. 2 mm PMMA levha ışık plastikten satın alınmıştır.

#### 2.2 Grafen Oksitin Sentezi

Grafen oksit, geliştirilmiş bir Hummers metodu olan Tour metoduna göre sentezlenmiştir. Bu amaçla; İki litre büyüklüğünde üç boyunlu balon içerisinde 360 ml  $H_2SO_4$  ve 40 ml  $H_3PO_4$  ilave edilip karıştırılmış homojen bir karışım sağlandıktan sonra 3 gr grafit pulu ve 18 gr  $KMnO_4$  karışıma ilave edilmiştir. Reaksiyon ekzotermik olduğu için reaksiyon sıcaklığı 35-40 °C sıcaklığa çıkmıştır. Bir saat sonra reaksiyon sıcaklığı 50 °C çıkarılmış ve 12 saat bu sıcaklıkta 200 rpm dönüş hızında mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak reaksiyon tamamlanmıştır. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra destile sudan yapılmış buz üzerine dökülmüştür. Çözelti içerisine buzlu ortamda 3ml %30  $H_2O_2$  ilave edilmiştir. Karışım polyester filtre ile süzülmüş ve 8000 rpm de 30 dakika santrifüj edilerek çökeltme sağlanmış, üzerinde kalan çözelti boşaltılarak ayrıştırıldı. Geriye kalan katı 200 ml etanol, 200 ml % 30 HCl ile yıkandıktan sonra 3 defa da 200 ml etanol ile arka arkaya yıkanmıştır. Tekrar etanol ilave edilen karışım polyester filtre ile tekrar süzülümüştür. Karışım 8000 rpm de 30 dakika santrifüj edilmiştir. Son olarak THF ile üç defa yıkanarak ve santrifüj edilerek çözücü değiştirilmiştir [9].

## 2.3 Kaplama Formülasyonunun Hazırlanması

İzosiyanat fonksiyonel UV ile kür olabilen LAROMER LR 9000 reçinesi içerisinde belirli oranlarda (% 0,25, % 0,5, % 0,75, % 1, % 1,25, %1,5, % 1,75, % 2 ) grafen oksit ilave edilerek ultrasonik banyo içerisinde 30 dakika karıştırılmıştır. Karışıma toplam ağırlığın % 3'ü UV başlatıcı ve toplam ağırlığın % 0,3'ü dibutiltin dilaurate ilave edilerek karıştırılmıştır. Karışım ıslak film kalınlığı 10 µm olan wire wound aplikatör ile polimetil metakrilat levha üzerine kaplanmıştır. Kaplama düşük basınçlı cıva lamba ve 3mm / dakika konveyör hızında UV kurutucu ile kurutulmuştur. Çekme testleri için elde edilecek serbest filmler teflon kalıp içerisinde dökülen reçinenin, kaplamaya uygulanan şartlarda UV kurutucudan geçirilerek serbest filmler elde edilmiştir.

## 2.4. Karakterizasyonlar

Kaplamanın yapışma özellikleri çapraz kesme testi (ASTM D-3002) ve bant yapışma testi (ASTM D-3359), kalem sertliği (ASTM D-3363), kirlenme direnci testi (ASTM C-1378), MEK ovma testi (ASTM D-5402), parlaklık testi

(ASTM D-523), Çekme deneyi (ASTM D638) göre yapılmıştır.

## 3. Sonuçlar

LAROMER LR 9000 reçinesi üzerinde bulunan izosiyanat grupları grafen oksit üzerinde bulunan hidroksil grupları ile reaksiyona girerek grafen oksidin kimyasal olarak polimerik kaplamanın bir parçası olması sağlanmıştır. Polimer reçinesi içerisinde ilave edilen nano yapılar eğer polimer yapı ile kimyasal olarak bağ kurmamışlarsa belli koşullarda yapıdan dışarı çıktığı bilinen bir gerçektir. Bu olumsuzluğa gidermek için grafen oksit nano pulları polimer zincirleri ile kimyasal bağ oluşturarak yapıdan uzaklaşmadan uzun süre istenilen performansı sergilemesi bu çalışmanın amaçlarındandır.

UV ile sertleşebilen reçine içerisinde değişik oranlarda grafen oksit ilave edilmiştir. Hazırlanan bu formülasyonlar PMMA levhalar üzerine wire wound aplikatör yardımıyla kaplanmıştır. Kaplamalar üzerinde yapılan testler ve sonuçları Tablo 1. de verilmiştir.

Tablo 1. Grafen oksit içeren kaplamanın fiziksel özellikleri

Numune Adı	Kalem Sertliği	Çapraz Kesme (Cross-Cut)	Bant Yapışma	MEK-Rub Testi	Parlaklık 60°	Sertlik (Shore-D)
% 0	6H	5B	Kayıp var	>100	150,6	72
% 0,25	6H	5B	Kayıp var	>100	148,16	70
% 0,50	6H	5B	Kayıp var	>100	147,76	69
% 0,75	6H	5B	Kayıp var	>100	146,90	69
% 1	6H	5B	Kayıp var	>100	146,10	65
% 1,25	6H	5B	Kayıp var	>100	145,04	62
% 1,50	6H	5B	Kayıp var	>100	143,08	62
% 1,75	6H	5B	Kayıp var	>100	134,52	59
% 2	6H	5B	Kayıp var	>100	133,14	57

Kaplamaların sertliğini tanımlamada kullanılan en yaygın test yöntemi kalem sertliğidir. Yapılan bu çalışmada kaplamanın sertliği kalem sertliği yöntemi ile tam karakterize edilemediğinden shore-D sertlik ölçme yöntemi ile de sertlik karakterize edilmiştir. Buna göre; shore-D ile ölçülen sertlik değeri grafen oksit oranındaki artma ile düşmektedir. Hiç grafen oksit ilave edilmemiş numunenin sertlik değeri 72 iken % 2 grafen oksit ilavesi ile bu değer 57 değerine düşmüştür. Oysa kalem sertlik değerinde tüm sertlikler aynı çıkmıştı.

Kaplamanın, korona işlemi yapılmış PMMA yüzeyine yapışma durumunu karakterize etmede kullanılan çapraz kesme (Cross-cut) testi sonuçlarına göre ASTM D-3002 standardına göre yapışmanın 5B değerinde olduğu görülmüştür. Bu değer kaplamanın yüzeye çok iyi yapıştığını belirtmektedir. PMMA yüzeyinin korona ile yüzey işlemi yapılması yüzeyde hidroksil ve karboksil gruplarının oluşturduğu daha önce yapılan birçok çalışmada belirtilmiştir [10,11]. Laromer LR 9000'in fonksiyonel izosiyanat gruplarının büyük çoğunluğu grafen oksitin fonksiyonel gruplarıyla reaksiyona girmektedir.

Reaksiyona girmeyen izosiyanat grupları da PMMA'nın korona sonucunda oluşan hidroksil gruplarıyla reaksiyona girerek iyi bir yapışma sağladığından dolayı, kaplamanın PMMA'nın yüzeyine iyi bir yapışma gerçekleştirmiştir.

Tesa® bandı ile yapılan bant yapışma testinde azda olsa yüzeyden kaplamanın kalktığı gözlemlenmiştir. Kaplama içerisinde grafen oksit miktarının artması ile yapışma özelliklerinde bir değişme gözlemlenmemiştir.

Kaplamaların solvent direnci ASTM D-5402 standardına göre değerlendirilmiştir. Bu test metodu küre olmuş polimer kaplamaların belli solvente karşı direncini tanımlamada kullanılmaktadır. Solvent ovma testinde genellikle metil etil keton (MEK) gibi çözücüler kullanılır. Gidiş gelişin bir tur olarak sayıldığı testte tüm numuneler 100 turun üzerine çıkmayı başararak keton esaslı solventlere karşı iyi çözülme direncine sahip olduklarını kanıtlamışlardır. Termoset malzemelerin solvent direncinin iyi olduğu bilinen bir gerçektir. Grafen oksit içeren bu kaplamada da grafen oksit burada çapraz bağlamaya yol açmaktadır. Dolayısıyla bu kaplamanın solvent direncini iyi olması zaten beklenen bir durumdur.

Parlaklık bir yüzeye gönderilen ışığın yansıma miktarını belirtmektedir. Bu kaplama içerisinde nano grafen oksit pulları bulunduğu göre bu pulların hepsinin de istenilen

açıda yönlmesi bu çalışma için mümkün değildir. Dolayısıyla her biri farklı yönlerde yönlmiş grafen oksit pulları dışarıdan gelen bir ışığı farklı yönlerde yansıtmakta ve buda kaplamanın parlaklığının düşük çıkmasına sebep olmaktadır. Grafen oksit miktarının artması ile parlaklıktaki düşmede bu fikri destekler niteliktedir. 60° de ölçülen parlaklık değeri hiç grafen oksit ilave edilmemiş bir yüzey için 150,6 değerinde iken %2 grafen oksit içeriğinde bu değer 133,14 değerine kadar gerilemiştir.

Kaplama performansı değerlendirilirken kaplamanın kirletici ajanlara karşı direnci de önemli bir kısıttır. Bu kirletici ajanlar kaplamanın kullanıldığı ortamlara göre seçilir. Genel kullanılan kirletici ajanlar çay, kahve, asetik asit, sodyum hidroksit ve hidrojen peroksittir. Bu belirtilen kirleticiler ve kaplama üzerinde bekleme süreleri Tablo 2. de verilmiştir. Yapılan test sonucunda UV ile kür olabilen grafen oksit içeren kaplamanın bu kirletici ajanlara karşı bildirilen süreler içerisinde renginde ve dokusunda herhangi bir bozulma olmadan kaldığı görülmüştür. Kirletici ajanların sonucunda kaplamanın durumunu tablo 2. de görülmektedir.

Tablo 2. Grafen oksit içeren kaplamalara yapılan kirlenme testi sonuçları

Numune Adı	Çay 16 saat	Kahve 16 saat	Asetik Asit % 30 10 dakika	NaOH % 25 10 dakika	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> % 20 10 dakika
% 0	7	7	7	7	7
% 0,25	7	7	7	7	7
% 0,50	7	7	7	7	7
% 0,75	7	7	7	7	7
% 1	7	7	7	7	7
% 1,25	7	7	7	7	7
% 1,50	7	7	7	7	7
% 1,75	7	7	7	7	7
% 2	7	7	7	7	7

Kirlenme testi değerlendirmesi 1: Beyaz tortu; 2: Koyu kahverengi leke; 3: Açık kahverengi leke; 4: Sarı leke; 5: Beyaz kenar; 6: Uçuk kenar; 7: Değişiklik yok

Tablo 3. Çekme deneyi sonuçları

Numune Adı	Çekme Mukavemeti MPa	Elastik Modülü MPa	% Uzama Miktarı
% 0	41.3	3300	0.26
% 0,25	43.8	2960	0.95
% 0,50	45.2	2580	1,58
% 0,75	48.4	2420	1,70
% 1	51.7	2480	1,83
% 1,25	46.3	2120	1,52
% 1,50	39.1	2140	1.10
% 1,75	37.2	2140	0.95
% 2	35.5	2100	0,83

Grafen oksit içeren polimerlerin mekanik özellikleri üzerine yapılan çalışmalarda, grafen oksitin polimerin mukavemetini artırmanın yanında tokluk değerinde ve birim şekil değişiminde artmaya neden olduğu belirtilmiştir [12,13]. Bu yapılan çalışmalarda grafen oksit oranının % 1

in altında olduğu göz önüne alındığında çalışma literatürde belirtilen kurala uymaktadır. % 1 grafen içeriğine kadar malzemenin çekme mukavemetinde artma meydana gelirken birim şekil değişiminde de artma meydana gelmiş buna karşılık elastisite modülü grafen oranının artması ile azalmıştır. % 1 in üzerinde çekme mukavemetinde düşüşün nedeni grafen oksit pullarının oranı fazla olduğundan dolayı topaklanmaya neden olduğu ilk akla gelen teoridir. Bu düşüncüyü arttan grafen oranı ile çekme mukavemetinde düşme ile birim şekil değiştirme oranındaki düşmede destekler niteliktedir. Çünkü % 1 grafen oksit içeriğinden sonra uzama miktarı da hızla düşmektedir. Topaklanan grafen oksitler kendi aralarında kurdukları bağ zayıf olduğundan topaklanma miktarının artması ile de çekme mukavemetinde düşmeye yol açmaktadırlar. % 1 grafen içeriğinin çekme mukavemetinden sonra % 2 grafen içeriği değerine kadar yaklaşık % 30 çekme mukavemetinde düşme gözlemlenmiştir.

#### 4. Değerlendirme

İzosiyanat fonksiyonel UV ile kür olabilen LAROMER LR 9000 reçinesi içerisinde belirli oranlarda grafen oksit katılması ile yapılan kaplama ve serbest filmlere yapılan testler sonuçları değerlendirildiğinde; grafen oksit miktarının UV reçinesi içerisindeki oranı arttıkça sertlik değeri, parlaklık değeri düşmektedir. Solvent direncinde ve yapışma değerinde bir değişiklik olmamıştır. Kirletici ajanlarla yapılan kirlenme testi sonucunda en ılımlı ortamdaki en zor koşullardaki ortama kadar test edilmiş ve kaplamanın renginde ve dokusunda herhangi bir bozulma olmadan kaldığı gözlemlenmiştir. Çekme deneyi sonucu değerlendirildiğinde % 1 grafen içeriğine kadar malzemenin çekme mukavemetinde artma meydana gelirken birim şekil değişiminde de artma meydana gelmiş buna karşılık elastisite modülü grafen oranının artması ile azalmıştır. Tüm sonuçları değerlendirdiğimizde % 1 grafen içeriği en uygun karışım oranını oluşturduğunu bu çalışma göstermiştir.

#### 5. Kaynaklar

- [1] R. Bongiovanni, G. Malucelli, M. Sangermano, A. Priola, Properties of UV-curable coatings containing fluorinated acrylic structures, Progress in Organic Coatings 36 (1999) 70-78
- [2] S.P. Pappas (Ed.), Radiation Curing, Science and Technology, Plenum Press, New York, 1992.
- [3] J.P. Fouassier, J.C. Rabek (Eds.), Radiation Curing in Polymer Science and Technology, vol. 1-4, Elsevier, London, 1993.
- [4] Ganghui Li, Yiding Shen, Qinghai Ren, Effect of Fluorinated Acrylate on the Surface Properties of Cationic Fluorinated Polyurethane-Acrylate Hybrid Dispersions, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 97, 2192–2196 (2005)
- [5] Hyeon-Deuk Hwang, Hyun-Joong Kim, UV-curable low surface energy fluorinated polycarbonate-based polyurethane dispersion, Journal of Colloid and Interface Science 362 (2011) 274-284
- [6] BlumFD,Young EN, SmithG, SittonOC, Thermal analysis of adsorbed poly(methyl methacrylate) on silica. Langmuir 22:4741– 4744 (2006)



- [7] Moniruzzaman M, Winey KI, Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules* 39:5194–5205 (2006)
- [8] Y. J. Kim & B. K. Kim, Synthesis and properties of silanized waterborne polyurethane/graphene nanocomposites, *Colloid Polym Sci* 292:51–58 (2014)
- [9] Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, and James M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS nano* V. 4 No. 8 4806–4814 (2010)
- [10] Tomoko Ueda-Yukoshi, Takehisa Matsuda, Cellular Responses on a Wettability Gradient Surface with Continuous Variations in Surface Compositions of Carbonate and Hydroxyl Groups, *Langmuir*, 11, 4135-4140, (1995)
- [11] Kangil Kim, Sin Wook Park, Sang Sik Yang, The optimization of PDMS-PMMA bonding process using silane primer, *BioChip J.* 4(2): 148-154, (2010)
- [12] Ji Won Suk, Richard D. Piner, Jinho An, and Rodney S. Ruoff, Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide, *ACS nano* V 4, NO 11 · 6557–6564 · (2010)
- [13] Ming Fang, a Kaigang Wang, Hongbin Lu, Yuliang Yanga, Steven Nutt, Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites, *Journal of Materials Chemistry*, 19, 7098–7105 (2009)

# QUANTITATIVE X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF SPARK PLASMA SINTERED BORON CARBIDE-ALUMINUM COMPOSITES

Irem Nur Gamze Simsek<sup>a</sup> and Gursoy Arslan<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Bulent Ecevit University, Zonguldak, Turkey, E-mail: ingsimsek@beun.edu.tr

<sup>b</sup> Anadolu University, Eskisehir, Turkey, E-mail: garslan@anadolu.edu.tr

## Abstract

In this study, boron carbide (B<sub>4</sub>C)-aluminium (Al) composites were produced by pressureless melt infiltration method at 1300 °C for 60 minutes. Fine-coarse B<sub>4</sub>C powder mixture were obtained by two different preforming methods: cold isostatic pressing (CIP) and spark plasma sintering (SPS). Amount of phases in produced composites were determined by ratio of slopes method and supported by XRD and SEM analyses. It was seen that quantification of phases in the B<sub>4</sub>C-Al system can illuminate the change in the hardness of composites.

**Keywords:** Ratio of slopes, ceramic-metal composite, boron carbide, SPS

## 1. Introduction

With its high hardness and low density, B<sub>4</sub>C is an attractive material for most structural applications. Mainly two limitations to its widespread use arises from its susceptibility to brittle fracture and densification at high temperature and/or requirement of an additional driving force like pressure.[1] Development of new approaches and production methods enables overcome these challenges.

Reinforcement of B<sub>4</sub>C with a metallic phase is one of the solutions to extend application of B<sub>4</sub>C based materials. Even if the studies on B<sub>4</sub>C-Al composites date back to 70's,[2] it is still a leveragable subject. Studies focus on Al and Al alloys as reinforcing metal due to its low density, availability and cost effectiveness. Generally, infiltration of metal into porous preform is preferred because of its ease of application and cost effectiveness [3, 4].

During infiltration, B<sub>4</sub>C and Al react at relatively low temperatures [5] and reaction products such as Al<sub>3</sub>BC, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, AlB<sub>2</sub> and AlB<sub>12</sub>C<sub>2</sub> may form [6]. Especially infiltration parameters such as temperature and preforming method play significant role in the control of reaction products in the final product [7-9]. Since the reaction products may be detrimental to the mechanical properties [10], determination of the phase amounts in the composites could elucidate the structure-property relationship in B<sub>4</sub>C-Al composites.

In one of the previous studies, quantification of phases in the B<sub>4</sub>C-Al composites was systematically performed on B<sub>4</sub>C-Al<sub>20</sub>24 composites produced by infiltration method [11]. It was reported that ratio of slopes method [12] is a precise method to determine the phase amounts in B<sub>4</sub>C-Al composites. The recent study on quantitative analysis of B<sub>4</sub>C-Al<sub>20</sub>24 composite was performed by using the same method [13].

In this study, quantitative X-Ray diffraction analysis was used to determine the amount of B<sub>4</sub>C, Al and Si in B<sub>4</sub>C-Al<sub>12</sub>Si composites. Amount of reaction products was calculated indirectly and hardness of samples were correlated to phase amounts and compared to findings in the literature.

## 2. Experimental Procedure

Composites were produced by melt infiltrating Al-12Si alloy blocks into porous B<sub>4</sub>C preforms. Infiltration was performed in a tubular furnace (Protherm PTF 16/75/450, Germany) under an Ar gas atmosphere, at 1300 °C for 60 minutes.

One type of powder mixture was used for this study. 50 wt. % coarse (22-59 μm) and 50 wt. % fine (<10 μm) B<sub>4</sub>C powders (Alfa Aesar, Germany) were mixed in alcohol media. Preforms were produced by two methods: Firstly, powder mixture was put in a steel die (ø=18 mm) and uniaxially pressed. Then, the preform was cold isostatically pressed at 300 MPa. As second method, powder mixture was put in a graphite die (ø=20 mm) and partially spark plasma sintered (FCT GmbH, Germany) at 1850 °C for 5 minutes, under 16 kN pressure. Height of samples were in the range of 5.5-7 mm.

After infiltration, redundant metal was removed from the composites and their porosities were measured by Archimedes' water immersion method.

Phase analysis and quantification of phases were performed using monochromatic Cu-K<sub>α</sub> radiation (λ=1.5406 Å). Scanning speed was 1°/min for 2θ, divergence and scattering slit widths were set as 1° while the receiving slit width was set as 0.30 mm. KCl powder (99.5% pure, Merck, Germany) was used as the internal standard.

Ratio of slopes method [12] was used for phase quantification. In this method, reference lines of pure phases and analysis lines of unknown samples provide quantification of phases. For the reference lines, minimum three different pure phase to KCl ratios were determined. Powders were weighed precisely and they were mixed in the agate mortar for 15 minutes. Mixture was then sieved to 63 μm. For every weight ratio on the reference line intensity ratio was obtained by averaging intensity measurements of three samples. In order to verify the accuracy of the reference lines, B<sub>4</sub>C-Al mixtures of known weight ratio were mixed with KCl in different ratios (Table 3). The analysis line for sample having known ratio was generated and amount of phases were determined. Same procedure was applied to the unknown sample. The most

convenient peaks for quantification were chosen and intensity ratios were obtained by dividing the peak areas by the area of KCl peak. Non-overlapping peaks were selected by comparison of d values of all phases (including possible reaction products) in the composites to be analysed. d spacing values of selected peaks were 2.56 and 2.02 Å for B<sub>4</sub>C and Al, respectively. Amount of Si was calculated as 11.5–13.5% of Al amount. This data was provided by alloy manufacturer [14]. Amount of reaction products were calculated by subtracting the total amount of Al, Si and B<sub>4</sub>C from 100%.

Although the accuracy of this method is depended on laborious factors such as precise weighing, powder mixing, XRD sample preparation, it provides greater accuracy than that of the classical internal standard method. When compared to Rietveld method, which is a widely recognised method, this method does not require advanced knowledge on the structure model of each phases [15].

Polished samples were prepared for microstructure analysis and hardness measurements. Microstructure analyses of composites were performed with a scanning electron microscope with an integrated energy dispersive X-Ray spectrometer (Phenom PRO X, Netherlands). Hardness measurements were performed with Rockwell indent on HR15 scale (EMCO-TEST, Germany).

**3. Results and Discussion**

**3.1. Porosity**

Both cold isostatically pressed and partially spark plasma sintered preforms were fully infiltrated by Al-12Si alloy at 1300 °C for 60 minutes. Porosities of B<sub>4</sub>C-Al12Si composites—as determined by the Archimedes method—were lower than 1%. Porosity level of composites before and after infiltration is shown in Table 1.

Table 2. Porosity level of B<sub>4</sub>C-Al12Si composites.

Preforming method	Porosity (%)	
	Before infiltration	After infiltration
CIP	43	0.3
SPS	23	0.5

Packing behaviour of powders limits its density for preforming by cold isostatic pressing. It is well established that the density can be increased by enhancing the packing efficiency [16].

**3.2. Quantification**

Table 2 shows the the weights, weight ratios and average intensity ratios for each of the selected peaks in each pure phase that was used in establishing the reference lines and the reference lines are shown in Fig. 1. In all cases, the fit parameter (R<sup>2</sup>) was found to be greater than 0.99.

Table 3. The weights, weight ratios and intensity ratios for the selected peaks of pure B<sub>4</sub>C and Al

Weight (g)		Weight Ratio	Average Intensity Ratio
B <sub>4</sub> C	KCl	B <sub>4</sub> C/KCl	B <sub>4</sub> C <sub>(104)</sub> /KCl <sub>(200)</sub>
0.2977	0.6895	0.4318	0.0118
0.5027	0.5012	1.0030	0.0273
1.0054	0.3193	3.1488	0.1472
0.8004	0.2085	3.8388	0.2640
1.0085	0.2296	4.3924	0.3484
1.0092	0.1008	10.0119	0.7415
0.9995	0.0512	19.5215	1.3963
Al	KCl	Al/KCl	Al <sub>(200)</sub> /KCl <sub>(200)</sub>
0.2338	0.8106	0.2884	0.0651
0.5012	0.5014	0.9996	0.0560
0.8011	0.2007	3.9915	1.1789

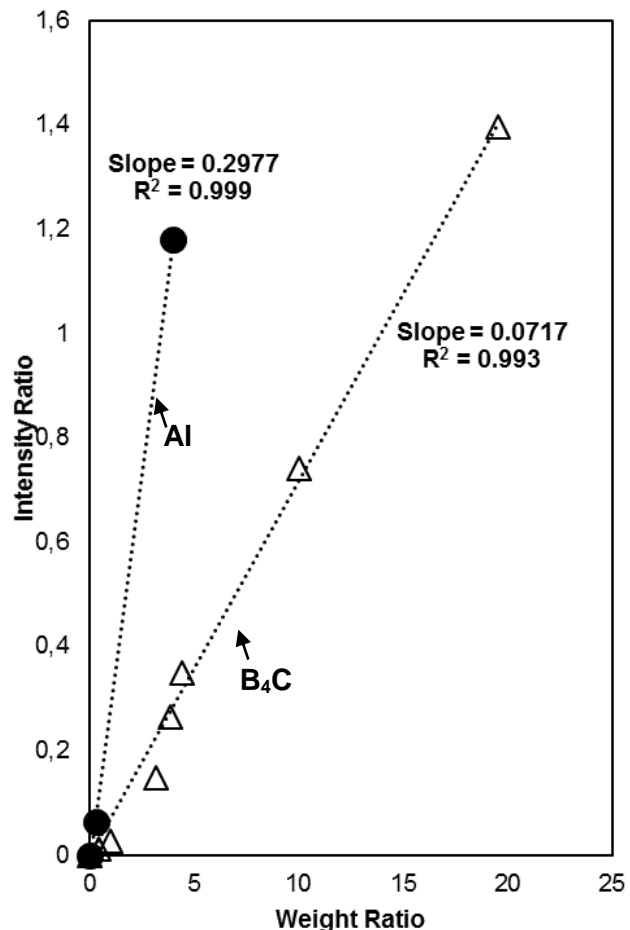


Figure 1. Reference lines for B<sub>4</sub>C<sub>(104)</sub> and Al<sub>(200)</sub> peaks (R<sup>2</sup> is the fit parameter of the data points).

Verification of reference lines were made by quantification of B<sub>4</sub>C-Al mixtures of known weight ratio. As can be seen in Table 3, amount of B<sub>4</sub>C and Al in the mixture could be calculated with the error lower than 5%.

Table 3. B<sub>4</sub>C and Al contents present in the powder mixtures with those calculated via the ratio of slopes method.

B <sub>4</sub> C and Al content in the mixture (wt. %)		Calculated B <sub>4</sub> C and Al content (wt. %)		Error (%)	
B <sub>4</sub> C	Al	B <sub>4</sub> C	Al	B <sub>4</sub> C	Al
46.6	53.4	48.3	50.9	+3.5	-4.7

Quantification shows that amount of Al calculated is slightly lower than it actually is. Besides, its accuracy is a bit lower than that of B<sub>4</sub>C whose calculated amount is slightly higher than it actually is. To the contrary, accuracy of Al quantification was higher and it increased with increasing Al weight ratio in Arslan's study [11]. That situation may be explained by the difference in the absorption coefficients of the constituents. Absorption coefficient of internal standard (Si) is 65.32 cm<sup>2</sup>/g, while the absorption of KCl, which was used as the internal standard in this study is 129.76 cm<sup>2</sup>/g, and thus much larger than that of Si used in Arslan's study. Also, chosen Al peaks differ in both studies. To understand the diffractions of Al and KCl, comparison of structure factors ( $|F^2|$ ) could be useful.  $|F|$  is defined as a ratio of amplitudes; amplitude of the wave scattered by all the atoms of a unit cell to amplitude of the wave scattered by one electron [17]. Calculated structure factor of Al<sub>(200)</sub> and KCl<sub>(200)</sub> are 11.57 and 121.42, respectively. This fact may have caused a decrease in the intensity of Al<sub>(200)</sub>.

**3.3. Amount of phases in composites**

Amount of phases in the composites were estimated by using the method described and the reference lines given in Section 3.2. Figure 2 shows the analysis lines of composite powder–KCl powder mixtures of different weight ratios. R<sup>2</sup> values of lines were in all cases higher than 0.98.

Table 4 shows the amount of B<sub>4</sub>C, Al, Si and reaction products in composites which were infiltrated under same conditions but different preforming methods. Considering the relative density of the B<sub>4</sub>C preforms and approximate amount Al before infiltration, about 28% of B<sub>4</sub>C remained unreacted in the system of cold isostatically pressed sample (CIP). This value is 41% in partially spark plasma sintered sampla (SPS). Likewise, about 73% and 58% of Al reacted during infiltration in the CIP'ed and SPS'ed samples, respectively. This result can be explained by the findings in Pyzik's study [9], which validates that sintering before infiltration provides a chemically more stable system due to decelerating of mass transfer at the B<sub>4</sub>C–Al interface.

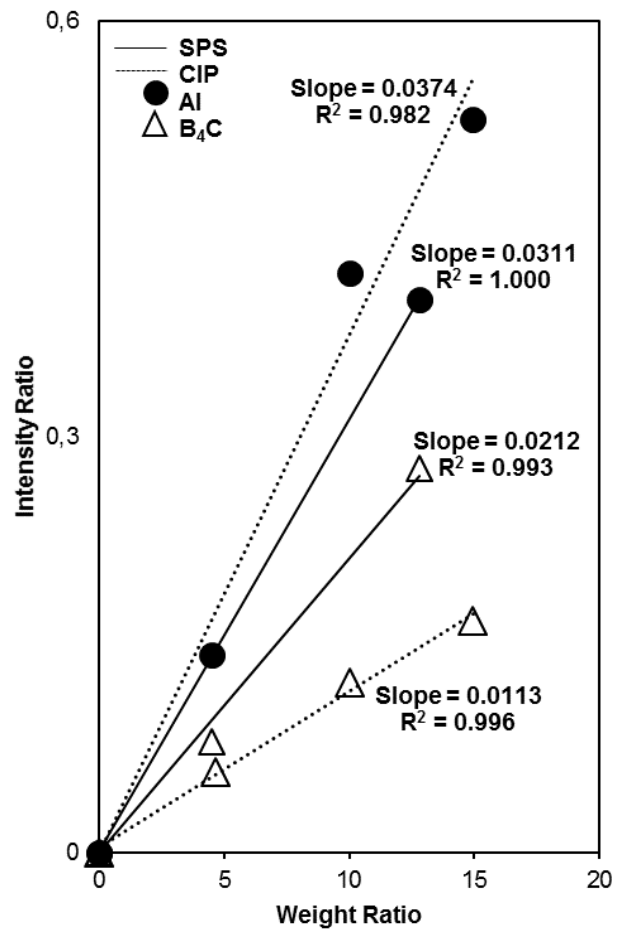


Figure 2. Estimated quantification lines of B<sub>4</sub>C–Al composites.

Table 4. Amount of phases and reaction products in composites produced by different preforming methods.

Preforming, Relative Density (%)	Amount of Phases (%)			
	B <sub>4</sub> C	Al	Si	R.P.*
CIP, 56	16±3	12±5	1–2	70–72
SPS, 76	31±3	10±4	1–2	56–59

\*R.P.: Reaction products.

Phases of the composites were identified by XRD analysis. As can be seen in Figure 3, Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>BC and AlB<sub>12</sub>C<sub>2</sub> phases are the main reaction products in both composites. As verified quantitatively, B<sub>4</sub>C is significantly higher in partially spark plasma sintered composites.

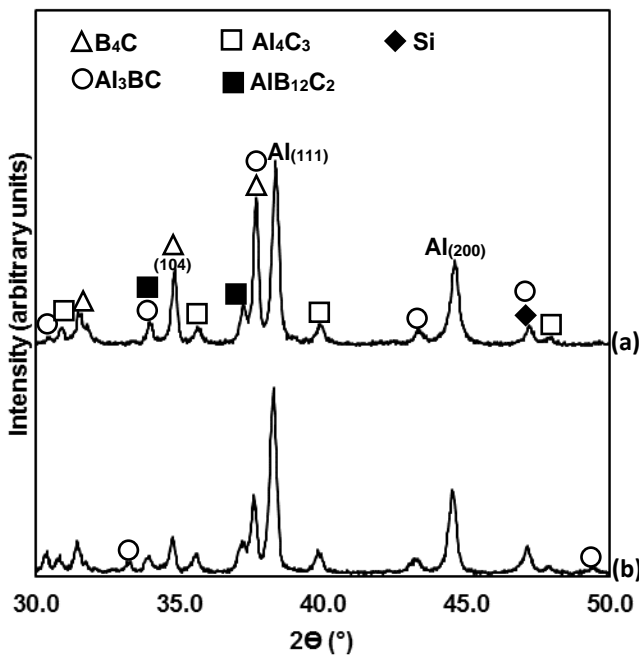


Figure 3. XRD profiles of B<sub>4</sub>C–Al<sub>12</sub>Si composites, a) prepared by SPS, b) prepared by CIP

### 3.4. Microstructure and hardness of composites

Microstructural investigation of samples were performed on the polished samples with back scattered electrons (BSE) technique. SEM investigation of polished samples provided information about uniformity and distribution of reaction products in the composites. Figure 4 shows the SEM microstructures of the composites produced under same infiltration conditions but produced with different preforming methods. Coarse B<sub>4</sub>C could be identified easily and dark small spots represent fine B<sub>4</sub>C particles. Light gray areas represent the matrix phase, whereas darker gray areas represent the reaction products. Existence of reaction products could also be verified by SEM–EDX investigations but they could not be distinguished from each other since they all include the light elements B and C. The difference in microstructure between CIP and SPS samples can be clearly seen from the micrographs. In the CIP'ed sample (Fig. 4(a)), reaction products can be seen especially in the vicinity of the fine B<sub>4</sub>C particles. Moreover, some of the coarse B<sub>4</sub>C particles have completely reacted with Al, which are shown by arrows. Also, uniformity of SPS'ed sample is higher than that of the CIP'ed sample (Fig. 4(b)). A comparison of the microstructure of CIP'ed and SPS'ed samples clearly indicates the higher B<sub>4</sub>C content and hence the limited depletion of starting powders in the latter method.

Hardnesses of samples are given in Table 4. Since both composites contain porosity less than 1% (Table 1), effect of porosity was neglected. Considering the data on Table 3 and 4, amount of unreacted B<sub>4</sub>C and hence by SPS hardness values of B<sub>4</sub>C–Al<sub>12</sub>Si composites were superior to those prepared by CIP. Hardness of B<sub>4</sub>C–Al<sub>20</sub>Si composite is also given as reference study [13]. This sample was produced by infiltration of Al<sub>20</sub>Si blocks (at 1200 °C) into B<sub>4</sub>C bodies pressureless pre-sintered at 1800 °C for 2 hours. Hardness value of this sample is

close to that of sample which was prepared by cold isostatic pressing in this study.

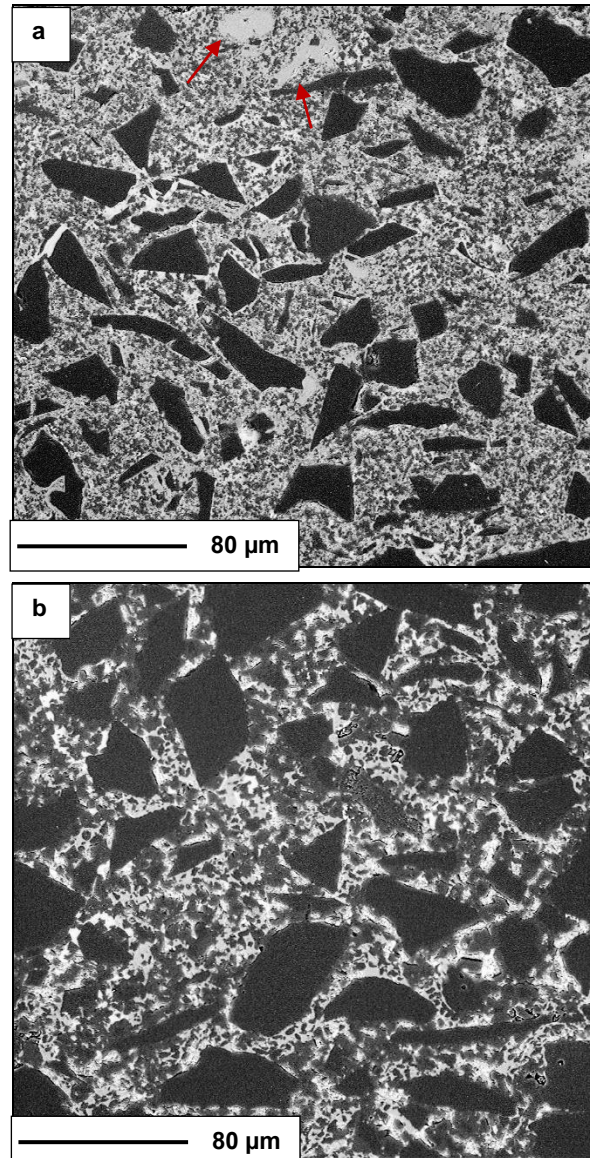


Figure 4. SEM micrographs of B<sub>4</sub>C–Al<sub>12</sub>Si composites prepared by a) CIP, b) SPS.

Table 4. Hardness values of B<sub>4</sub>C–Al<sub>12</sub>Si composites.

Preforming Method	Hardness (HR15)	Hardness[13] (HRA / equivalent HR15)
CIP	87.6 ± 1.7	57.3 / 88.9
SPS	92.4 ± 0.8	

## 5. Conclusion

B<sub>4</sub>C–Al<sub>12</sub>Si composites produced with two different preforming methods were fully infiltrated at 1300 °C for 60 minutes.

Amount of phases in the composites were fairly accurately calculated by ratio of slopes method. It was seen that SPS method enables a 45% higher amount of B<sub>4</sub>C remain in the system. Also, amount of reaction products are also

decreased about 18%. This finding was supported by the XRD, SEM analyses and hardness measurements.

## 6. Acknowledgements

The authors would like to thank Anadolu University Research Foundation for funding the present work under a contract number of 1306F144.

## References

- [1] F. Thevenot, "A review on boron carbide," *Key Engineering Materials*, vol. 56 - 57, pp. 59 - 88, 1991.
- [2] M. W. Lindley, Gazza, G .E. , "Some New Potential Ceramic-Metal Armor Materials Fabricated by Liquid Metal Infiltration," Army Materials and Mechanics Research Center, Watertown, MA1973.
- [3] A. J. Pyzik and R. T. Nilsson, "B<sub>4</sub>C/Al cermets and method for making same," ed: Google Patents, 1991.
- [4] D. C. Halverson and R. L. Landingham, "Infiltration processing of boron carbide-, boron-, and boride-reactive metal cermets," ed: Google Patents, 1988.
- [5] J. C. Viala, J. Bouix, G. Gonzalez, and C. Esnouf, "Chemical reactivity of aluminium with boron carbide," *Journal of Materials Science*, vol. 32, pp. 4559-4573.
- [6] D. C. Halverson, A. J. Pyzik, I. A. Aksay, and W. E. Snowden, "Processing of Boron Carbide-Aluminum Composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, pp. 775-780, 1989.
- [7] C. Toy and W. D. Scott, "Ceramic-Metal Composite Produced by Melt Infiltration," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 73, pp. 97-101, 1990.
- [8] J. Jung and S. Kang, "Advances in Manufacturing Boron Carbide-Aluminum Composites," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, pp. 47-54, 2004.
- [9] A. J. Pyzik and I. A. Aksay, "Microdesigning of B<sub>4</sub>C-Al cermets, Mostaghaci, H," in *Processing of Ceramic and Metal Matrix Composites*, ed Oxford: Pergamon, 1989, pp. 269-280.
- [10] M. L. Wilkins, Cline, C. F., Honodel, C.A., "Light Armor," Livermore, CA1969.
- [11] G. Arslan, Kara, F., Turan, S., "Quantitative X-ray diffraction analysis of reactive infiltrated boron carbide - aluminium composites," *Journal of the European Ceramic Society* vol. 23, pp. 1243-1255, 2003.
- [12] A. Monshi, Messer, P. F., "Ratio of slopes method for quantitative X-ray diffraction analysis " *Journal of Materials Science*, vol. 26, pp. 3623 - 3627 1991.
- [13] X.-f. Tan, F.-h. Zeng, S.-q. Wang, F. Zhou, and X. Xiong, "Effects of heat treatment on phase contents and mechanical properties of infiltrated B<sub>4</sub>C/2024Al composites," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 24, pp. 2359-2365, 7// 2014.
- [14] Eti Aluminium, *Al manufacturer*, <http://www.etialuminyum.com/>.
- [15] *The Rietveld method*. New York: Oxford Science Publications, 1993.
- [16] N. Tuncer, B. Tasdelen, and G. Arslan, "Effect of passivation and precipitation hardening on processing and mechanical properties of B<sub>4</sub>C–Al composites," *Ceramics International*, vol. 37, pp. 2861-2867, 9// 2011.
- [17] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Canada: Addison-Wesley Publishing, 1978.



# IDENTIFYING THE EFFECT OF CUTTING PARAMETERS ON SURFACE ROUGHNESS USING TAGUCHI METHOD IN CNC HORIZONTAL FACE MILLING OF AUTOMOBILE PART SURFACES

Ibrahim Sevim<sup>a</sup>, Veysel Kara<sup>b</sup>, S. Cinar Cagan<sup>a</sup> and Mustafa Ugurlu<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Mersin University, Engineering Faculty, Department of Mechanical Engineering, 33343 Ciftlikkoy, Mersin / TURKEY, E-Mail: iversevim@mersin.edu.tr

<sup>b</sup> CIMSATAS. Mersin-Tarsus Yolu 11. Km. 33004 Mersin/TURKEY, E-Mail: veysel\_k@hotmail.com

## Abstract

In this study, the cutting parameters are optimized for surface roughness as performance criteria in CNC horizontal face milling operation of an automobile part made from 24Mn5 steel. The cutting speed, depth of cut, feed rate and the number of inserts are selected as variable parameter factors. These factors are placed in an  $L_9$  ( $3^4$ ) array and an experiment plan is determined. In the experimental process, the surface roughness was measured. The signal to noise (S/N) ratio is estimated according to Taguchi method. The optimization is performed according to minimization of the performance criteria in order to determine the optimal cutting parameters and the minimum surface roughness. The effect levels of factors are determined using the variance analysis and the results are verified through experiments.

**Keywords:** Surface roughness, Taguchi method, variance analysis, milling, automobile part surfaces

## 1. Introduction

Main goals of the modern manufacturing industry is to achieve the desired surface quality, increase chip removal rate, decrease time-consuming and machining costs. Chip removal in milling operations, the minimization of surface roughness can be achieved by using of optimum values of the process parameters, such as, cutting speed, depth of cut, feed rate and the number of cutters [1-6]. The surface roughness is the most important attribute for product quality in modern manufacturing industry [7]. The prediction of surface roughness of the machined part is difficult because it is necessary to develop a model or optimization parameter that includes the influence of cutting conditions and the properties of work piece material and cutting tools.

Many surface roughness modeling and optimization systems have been studied in recent years. For example, Benardos and Vosniakos [8, 9] aimed prediction of surface roughness in CNC face milling and in machining using neural networks and Taguchi's design of experiments. Baek et al. [10] carried out optimization of feed rate in a face milling operation using a surface roughness model. Axinte and Dewes [11] studied surface integrity of hot work tool steel after high speed milling-experimental data and empirical models. Franco et al. [12] focused on a numerical model for predicting the surface profile and surface roughness as a function of feed, cutting tool geometry and tool errors factors. Wang et al. [13] analyzed the influence of cutting condition and tool geometry on surface roughness when slot end milling AL2014-T6.

Ozcelik et al. [14] determined to enable minimum surface roughness under the constraints of roughness and material removal rate, optimum cutting parameters of Inconel 718. Peigne et al. [15] focused on both properties of the cutting vibratory phenomena and their impacts on the roughness of the machined surface. Ozcelik and Bayramoglu [16] presented the development of a statistical model for surface roughness estimation in a high-speed flat end milling process under wet cutting conditions. Zhang et al. [17] presented a study of the Taguchi design application to optimize surface quality in a CNC face milling operation. Cui et al. [18] investigated the characteristics of cutting forces, surface roughness, and chip formation obtained in high and ultra-high speed face milling of AISI H13 steel. Lou et al. [19] developed surface roughness prediction technique for CNC end-milling. Yang and Chen [20] demonstrated a systematic approach for identifying optimum surface roughness performance in end-milling operations. Lin [21] proposed an optimization technique for face milling stainless steel based on the Taguchi method. Shetty et al. [22] used Taguchi's technique in machining of metal matrix composites. Bagci and Aykut [23] developed a study of Taguchi optimization method for low surface roughness value in terms of cutting parameters when face milling of the cobalt-based alloy material. Dabade et al. [24] presented analysis of surface roughness and chip cross-sectional area while machining with self-propelled round inserts milling cutter. Ghani et al. [25] outlined application of Taguchi method in the optimization of end milling parameters. Korkut and Donertas [26] investigated the influence of feed rate and speed on the cutting forces, surface roughness and tool-chip contact length during face milling. In the literature, there are numerous traditional experiment design procedures and the number of the process parameters for prediction of quality surface of the machined surface. However, they are not simplified and suit to use in experimental studies. To overcome this problem, Taguchi methods have been widely applied for optimizations process with a limited number of experiments [27, 33].

The main goal of this investigation is to obtain the lowest surface roughness using optimal milling parameters, while milling 24Mn5 steel with TiC-coated inserts. Taguchi robust design methods for optimizing the process parameters have been used in this study. Additionally, a statistical analysis of variance (ANOVA) was performed to examine the influence of process parameters.

## 2. Surface roughness and mechanics of cutting

### 2.1. Surface roughness

Surface roughness is usually known by two methods. The arithmetic mean value ( $R_a$ ) is based on the schematic illustration of a rough surface, as shown in Fig. 1. It is defined as;

$$R_a = \frac{a + b + c + \dots}{n} \quad (1)$$

where all ordinates,  $a, b, c, \dots$ , are absolute values and  $n$  number of measurements. The root-mean square roughness ( $R_q$ , formerly identified as RMS) is defined as

$$R_q = \sqrt{\frac{a^2 + b^2 + c^2 + \dots}{n}} \quad (2)$$

The datum line AB in Fig. 1 is located so that the sum of the areas above the line is equal to the sum of the areas below the line [1].

### 2.1. Mechanics of cutting

In milling, the surface roughness is affected by many parameters such as cutting speed, feed rate and depth of cut [15]. The speed of primary motion is the peripheral speed of rotary motion of the cutter,  $v_m$ , is

$$v_m = \frac{\pi \cdot D_m \cdot n_R}{1000} \text{ (m/min)} \quad (3)$$

where  $D_m$  is the outer diameter of the milling cutter in mm and  $n_R$  is the rotation rate of the cutter in rev/min. For rectilinear feed motion, its speed is called the feed rate and is denoted by  $s_f$  in mm/min. The feed per revolution,  $s$ , is

$$s = \frac{S_f}{n_R} \text{ (mm/tooth)} \quad (4)$$

If the cutter has  $z$  teeth, then during one revolution of the cutter, each tooth travels a distance  $S_z$ , which is called the feed per tooth:

$$S_z = \frac{S}{z} = \frac{S_f}{n_R \cdot z} \text{ (mm/tooth)} \quad (5)$$

## 3. Experimental work

### 3.1. Workpiece Material, Cutting Tools and Equipment

In this study, to achieve the desired surface quality, decrease time-consuming and manufacturing costs, an automobile work piece had been milled. Work piece materials was 24Mn5 steel. This material is widely used in automobile manufacturing industry. The chemical composition of this work piece is given in Table 1. The steel was manufactured by casting and heat treatment. The steel was tempered at 985°C for 3,5 hours and left in air for normalization heat treatment to remove residual stresses.

The mechanical properties of the steel are given in Table 2. Symmetric milling and the milled surfaces are shown in Fig. 2. The properties of the milling machine is given in Table 3. In the experimental studies, 345-063Q22-13M Ø63 cutter body, 4, 5 and 6 inserts milling apparatus mounted with 345R-1305M-KH hard metal inserts. Geometries and dimensions of cutter body and inserts are given in Table 4. The experiments were conducted under dry cutting conditions. In order to eliminate wear effects, unused cutters are employed for each experiment. The experiments were carried out on OKUMA MA-500HB SPACE CENTER brand milling machine as seen in Fig. 3. Mitutoyo SJ-201 surface roughness measurement apparatus was used for surface roughness measurement as seen in Fig. 4. Initial cutting parameter values were selected from the Sandvik Coromant tool catalog.

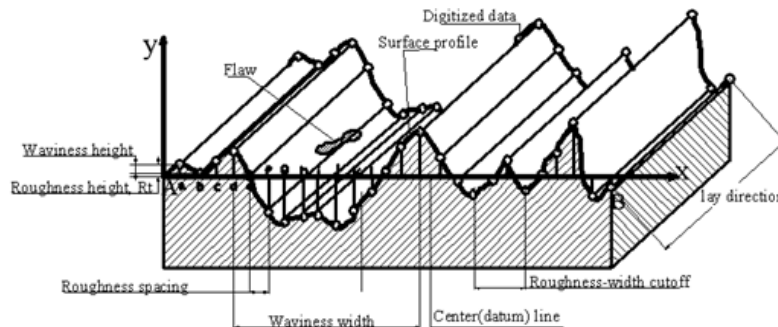


Figure. 1 Schematic illustration of surface roughness profile

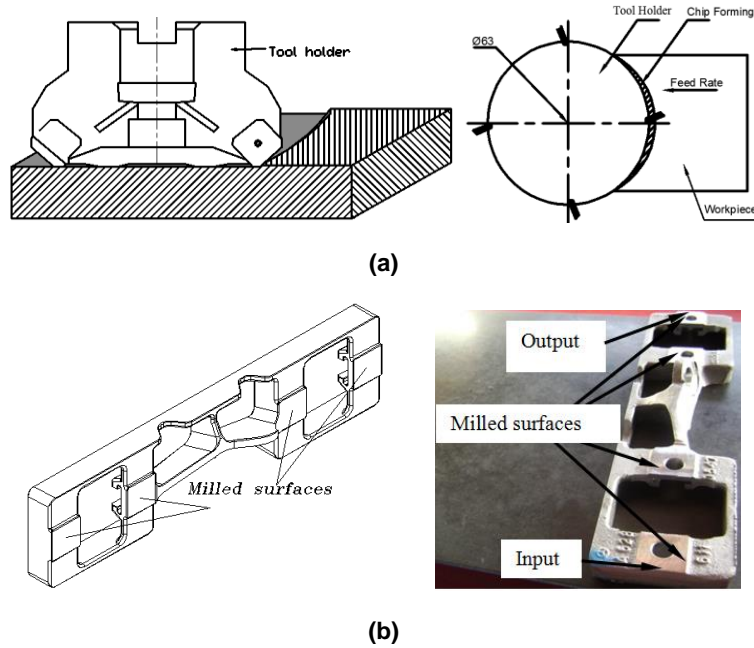


Figure 2. Milling operation of work piece: a) Symmetric milling, b) The milled surfaces

Table 1. Chemical composition of material (wt. %)

Material	C	Mn	S	P	Si	Ni	Cr	Mo	V	Cu	Al	Pb	Sn
24Mn5	0.21-27	1.10-1.40	0.05	0.55	0.30-0.50	0.30	0.20	0.15	0.02	0.35	0.08	0.02	0.03

Table 2. Mechanical properties of material

Material	Yield strength, (MPa)	Ultimate tensile strength, (MPa)	Relative elongation, (%)	Charpy Impact Strength (Joule)	Brinell Hardness (HB)
24Mn5	350	560	22	22	165-195

Table 3. The properties of the milling machine

Model	OKUMA SPACE CENTER MA-500HB
Table	500 mm x 500 mm
Travels (X-Y-Z)	700 mm x 900 mm x 780 mm
Spindle speed	6,000 min <sup>-1</sup>
Tool storage	40 tools
Motor (VAC)	30/22 kW
Floor space	3,080 mm x 5,970 mm

Table 4 Geometries and dimensions of the tool holder and insert [Sandvik Coromant catalog]

Tool Holder Standard	345-063Q22-13M	
	Parameter	Value
	D <sub>c</sub>	63 mm
	D <sub>c2</sub>	77,08 mm
	a <sub>pmax</sub>	6 mm
	dm <sub>m</sub>	22 mm
	l <sub>1</sub>	45 mm
K(Tool cutting edge)		45 °
Insert Standard	345R-1305M-KH	
	Parameter	Value
	i <sub>c</sub>	13 mm
	l <sub>a</sub>	8.8 mm
	a <sub>pmax</sub>	6 mm
	s	5,6 mm
	r <sub>e</sub>	0,8 mm

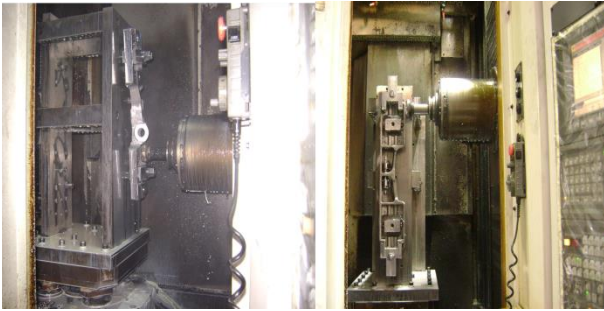


Figure 3. Photo of the experimental set up



Figure 4. Surface roughness measurement on work piece

## 4. The Experimental design

### 4.1. The Taguchi Method.

The achievement of a desirable quality of surfaces roughness is hardly possible by theoretical analysis [1-2]. Due to this difficulty, the operators use trial and error method to determine the operation conditions of the milling machines. This trial and error method requires numerous experiments to achieve the desired surface quality. The trial and error method is time-consuming and increases the manufacturing costs [3-4]. To achieve this problem, an experiment design method has been developed by Dr. Genichi Taguchi. The basic principle of Taguchi method is to use orthogonal arrays to study a large number of variables with a limited number of experiments [27, 33]. Taguchi method (orthogonal array) is widely used in solving engineering problems to significantly decrease the number experiments. The steps adopted Taguchi optimization to obtain the optimum chip removal against conditions minimum surface roughness in this study is shown in Fig. 5 [27, 33, 34].

### 4.2. Selection of Orthogonal Array

The first step of Taguchi method is the selection of a proper orthogonal array. The arrays are selected according to the number of levels and the total degree of freedom. In this study, the  $L_9$  ( $3^4$ ) array given in Table 5 is selected for 4 parameters and 3 levels. In general,  $3^4=81$  experiments are required for this selection. However, the orthogonality of the selected array reduces the number of experiments to 9. Table 6 shows the experiment variables and the  $L_9$  ( $3^4$ ) orthogonal array

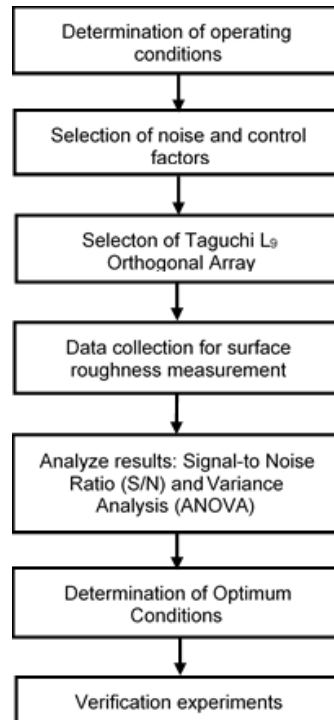


Figure.5. The steps for Taguchi optimization

Table 5. Factors and levels used in the experiment

Factors		Level		
		1	2	3
A	Cutting speed (m/min)	120	160	200
B	Feed Rate, (mm/min)	200	250	300
C	Cut Depth (mm.)	0,3	0,5	0,8
D	Number of inserts	4	5	6

Table. 6. An  $L_9$  ( $3^4$ ) Taguchi Orthogonal Array

Experiment Number	Factors			
	Cutting speed (m/min) (A)	Feed Rate, (mm/min) (B)	Cut Depth (mm.) (C)	Number of inserts (D)
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

The experimental results are then transformed into a signal to noise (S/N) using orthogonal arrays in the Taguchi robust design methods. Taguchi used the statistical arrays of signal to noise ratio (S/N) used in experiment design performance criteria in order to reduce the variables. S/N is defined as follows:

$$S/N(\eta) = -10 \log \left( \frac{1}{N} \left( \sum_{i=1}^n Y_i^2 \right) \right) \quad (6)$$

where  $Y_i$  is the surface roughness for the  $i^{th}$  test,  $n$  the number of tests and  $N$  the total number of data points.

$S/N(\eta)$  arrays can be classified as “the smallest”, “the largest” and “the target” optimal values. In this study, “the smallest optimal” value  $S/N(\eta)$  array is selected for determining the optimal cutting parameter levels in chipping process against minimum surface roughness.

### 5. Analyzing and Evaluating of the Experiments

Nine experiments are prepared. Surface roughness of each part is measured three times at input and output parts as seen in Fig. 2. The arithmetic mean of three measurements is used in S/N calculations using (1) and

(2) equations. The measured and calculated values are given in Table 7. These values are transferred to Table 8 according to “the smallest optimal” principle.

#### 5.1. Variance (ANOVA) Analysis

In this study, a statistical analysis of variance (ANOVA) was performed to examine the influence of process parameters. A statistical analysis of variance (ANOVA) is given in Table 9. For a reliability range of 95%, the standard F value is  $F_{0,05;2;18} = 3,55$  at degrees of freedom 2 between 27 groups [13-15]. P (%) value indicates influence of process parameters on the surface roughness. Cutting speed is the primary factor affecting the surface roughness (67, 34%). The feed rate is the second factor highly effecting the surface roughness (28,2%). Other parameters effects surface roughness less (Fig. 6.).

Table 7. S/N (dB) ratios and mean surface roughness (Ra), (µm) for each experiment

Exp. No	Exp. Repeat No	Input Surface Roughness (Ra) (µm)	Output Surface Roughness (Ra) (µm)	In-Out Mean Surf. Rough. Ra,(µm)	Mean Surf. Roughness Ra,(µm)	S/N Ratio (dB)
1	1	1,99	3,02	2,505	2,598	-8,321
	2	2,83	2,94	2,885		
	3	2,62	2,19	2,405		
2	1	2,72	1,95	2,335	2,327	-7,343
	2	2,83	2,06	2,445		
	3	2,38	2,02	2,200		
3	1	3,87	2,73	3,300	2,658	-8,798
	2	2,63	1,13	1,880		
	3	3,45	2,32	2,885		
4	1	3,08	2,78	2,930	2,358	-7,730
	2	2,51	2,74	2,625		
	3	2,12	0,92	1,520		
5	1	3,14	3,28	3,210	2,387	-9,312
	2	2,84	2,82	2,830		
	3	2,80	2,60	2,700		
6	1	2,76	2,39	2,575	2,877	-9,245
	2	3,43	3,33	3,380		
	3	2,46	2,89	2,675		
7	1	2,67	2,35	2,510	1,817	-5,506
	2	1,36	1,31	1,335		
	3	1,97	1,24	1,605		
8	1	2,48	1,48	1,980	1,633	-4,391
	2	2,10	1,17	1,635		
	3	1,94	0,63	1,285		
9	1	3,46	2,04	2,750	2,193	-6,970
	2	2,63	1,47	2,050		
	3	2,20	1,36	1,780		
Mean Surface Roughness (Ra), (µm)					2,320	
S/N Total						-67,615
S/N Mean						-7,513

Table 8. “The smallest optimal” selection according to S/N Ratio (dB)

Levels	Cutting speed (m/min) ( A )	Feed Rate (mm/min)( B )	Dept of Cut (mm)( C )	Number of inserts ( D )
1	-8,154	-7,186	-7,319	-7,632
2	-8,19	-6,446	-7,348	-7,364
3	-5,622	-8,338	-7,303	-6,973
$\Delta_{Max-Min}$	2,571	1,892	0,045	0,659



Table 9. ANOVA Variance Analysis Results

Variation source		Degree of Freedom	Sum of squares	Mean square	F ratio ( $\alpha = 5\%$ )	Percent P (%)
A	Cutting speed (m/min)	2	13,0205	6,51025	564,57	67,34
B	Feed Rate, (mm/min)	2	5,45285	2,72642	247,68	28,20
C	Cut Depth (mm.)	2	0,00308	0,00154	0,28	0,02
D	Number of inserts	2	0,65983	0,32992	59,98	3,44
Error		18	0,1990	0,0110	18,09	1,00
Total		26	19,3352	9,5681		100

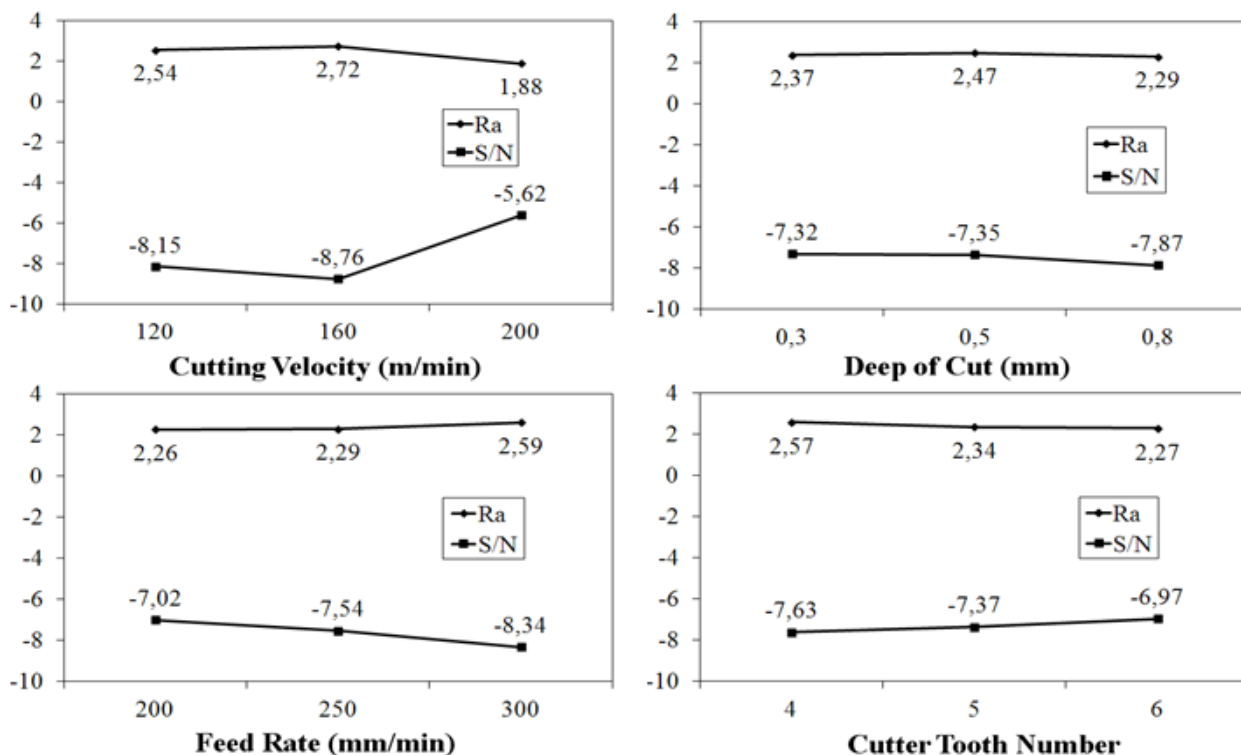


Figure. 6. Effect of factors on surface roughness and corresponding S/N ratios

5.2. Verification experiment

The test results were analyzed by ANOVA method, and the selected optimum values for the factors are defined as follows (Table 10).

Table 10. Optimum Levels of Factors selected according to Surface Roughness Ra values

A3	B2	C3	D3
200	250	0,8	6

With these values, the verification test conducted and the results were compared.

A verification experiment was done with the three levels of optimal cutting parameters and the results of the experiments are given in Table 11. The verification experiment shows that the minimum surface roughness is achieved by choose of optimal parameter values (Table 12). Each measurement was repeated at least three times.

Table 11. Verification experiment

Level	Input Surface Roughness (Ra), (μm)	Output Surface Roughness, (Ra), (μm)	Mean Surface Roughness, (Ra), (μm)
1	1,63	1,23	1,430
2	1,75	1,70	1,725
3	1,65	1,55	1,600
Mean Surface Roughness (Ra), (μm)			1,585
Standard Deviation			0,14807
S/N			-4,03

Table 12. Surface roughness value obtained from the validation experiments

Experiment Number	Optimum Levels	Surface Roughness (Ra), (μm)
10	A3B2C3D3	1,585

As a result of experiments, the factor-level combination (A2B3C3D1) and the average surface roughness value



obtained from the validation experiments, the best performance characteristics for the desired state value was reached.

### 5.3. Predicting the Minimum Surface Roughness Using Optimum Parameters

The minimum surface roughness using optimum parameters in Table 8 can be predicted by using following Equations (7) and (8).

*Minimum surface roughness predicted Mean*

$$(\bar{Y}) = \bar{A}_2 + \bar{B}_3 + \bar{C}_3 + \bar{D}_1 - 4x(\bar{Y}_i) \quad (7)$$

$$= -5,622 - 6,446 - 7,303 - 6,973 - 4x(-7,323)$$

$$= 2,344 \mu\text{m}$$

Similarly, the maximum S/N ratio is computed to identify whether the minimum surface roughness can be accepted. Additionally, the maximum S/N ratio alters from the minimum=-10dB to maximum=+∞ dB

The S/N ratio can be predicted as;

*Predicted Maximum S/N Ratio*

$$\bar{\eta}_{A3} + \bar{\eta}_{B1} + \bar{\eta}_{C1} + \bar{\eta}_{D3} - 3x(\bar{\eta}) \quad (8)$$

$$= -1,88 - 7,02 - 7,32 - 6,97 + 3x7,51$$

$$= -0,66 \text{ dB}$$

where  $\bar{Y}_i$  is average value of surface roughness or S/N( $\bar{\eta}$ ) ratio

According to this prediction, it can be concluded that the minimum surface roughness is 1,56  $\mu\text{m}$  within the range of specified cutting conditions. The value of 1,56  $\mu\text{m}$  calculated of  $R_a$  is the smallest value in experimental measurements.

## 6. Conclusions

The surface roughness is determined in milling operation using S/N ratio approach and Pareto ANOVA method. The important conclusions are given in the following:

- Experiments showed that the cutting speed and the surface roughness are inversely proportional.
- The cutting speed is the primary factor affecting the surface roughness (67, 34 %). As cutting speed increases, surface roughness decreases.
- The high feed speed results in a high surface roughness.
- Surface quality decreases under high feed speeds.
- The feed speed is the second factor highly effecting the surface roughness (28,2 %).
- Mean surface roughness and chip depth are proportional.

- Chip depth has no important effect on surface roughness.
- Chip depth has the least effect on surface roughness.
- The tooth number of cutter has an effect on the surface roughness. However the effect comes after cutting and feed speeds (3,44 %).

## 7. References

- [1] Topal, E.S., The role of the step over ratio in prediction of surface roughness in flat end milling, International Journal of Mechanical Sciences, vol. 51, 782–789, 2009.
- [2] Gologlu, C. and Sakarya, N., The effects of cutter path strategies on surface roughness of pocket milling of 1.2738 steel based on taguchi method, J. Mater. Process. Technol. vol. 206, 7-15, 2008.
- [3] Feng, C.X. and Wang, X., Development of empirical models for surface roughness prediction in finish turning, Int. J. Adv. Manuf. Technol., vol. 20, 348–356, 2002.
- [4] Davim, P.J., Design of optimization cutting parameters for turning metal matrix composites based on the orthogonal arrays. Journal of Mater. Process. Technol., vol. 132, 340–344, 2003,
- [5] Kopac, J. Bahor, M. and Sokovic, M., Optimal machining parameters for achieving the desired surface roughness in fine tuning of cold preformed steel workpieces, Int. J. Mach. Tools. Manuf., vol. 42, 707–716, 2002.
- [6] Asiltürk, I, and Akkuş, H., Determining the effect of cutting parameters on surface roughness in hard turning using the Taguchi method, Measurement, vol. 44, 1697–1704, 2011.
- [7] Mandal, N, Doloi, B., Mondal, B. and Das, R., Optimization of flank wear using Zirkoni Toughened Alumina (ZTA) cutting tool: taguchi Method and Regression analysis, Measurement, vol. 44, 2149–2155, 2011.
- [8] Benardos, P.G. and Vosniakos, G.C., Prediction of surface roughness in CNC face milling using neural networks and Taguchi's design of experiments, Robotics and Computer Integrated Manufacturing, vol. 18 343–354, 2002.
- [9] Benardos, P.G. and Vosniakos, G.C., Predicting surface roughness in machining: a review, International Journal of Machine Tools & Manufacture, vol. 43, 833–844. 2003.
- [10] Baek, D.K., Ko, T.J. and Kim, H.S., Optimization of feed rate in a face milling operation using a surface roughness model, International Journal of Machine Tools and Manufacture, vol. 41, 451–462, 2001.
- [11] Axinte, D.A. and Dewes, R.C., Surface integrity of hot work tool steel after high speed milling—experimental data and empirical models, Journal of Materials Processing Technology, vol. 127, 325–335, 2002.

- [12] Franco, P., Estrems, M., and Fuara, F., Influence of radial and axial runouts on surface roughness in face milling with round insert cutting tools, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, vol. 44, 1555–1565, 2004.
- [13] Wang, M.Y. and Chang, H.Y., Experimental Study of Surface Roughness in slot end milling Al 2014-T6, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, vol. 44, 51–57, 2004.
- [14] Ozcelik, B., Oktem, H. and Kurtaran, H., Optimum surface roughness in end milling Inconel 718 by coupling neural network model and genetic algorithm, *International Journal Advanced Manufacturing Technologies*, vol. 27, 234–241, 2005.
- [15] Peigne, G., Paris, H., Brissaud, D., Gousskov, A., Impact of the cutting dynamics of small radial immersion milling operations on machined surface roughness, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, vol. 44, 1133–1142, 2004.
- [16] Ozcelik, B. and Bayramoglu, M., The statistical modeling of surface roughness in high-speed flat end milling, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, vol. 46, 1395–1402, 2006.
- [17] Zhang, J.Z. Chen, J.C. and Kirby, E.D., Surface Roughness Optimization An End-Milling Operation Using The Taguchi Design Method, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 184, 223-239, 2007.
- [18] Cui, X., Zhao, J., Jia, C. and Zhou, Y., Surface roughness and chip formation in high-speed face milling AISI H13 steel, *International Journal Advanced Manufacturing Technologies*, vol. 61, 1-13, 2012.
- [19] Lou, M.S., Chen, C.J. and Li, C.M., Surface roughness prediction technique for CNC end-milling, *Journal of Industrial Technology*, vol. 15, 1-6, 1999.
- [20] Yang, J.L. and Chen, J.C., A Systematic approach for identifying optimum surface roughness performance in end-milling operations. *Journal of Industrial Technology*, vol.17, 1, 1-8, 2001.
- [21] Lin, T.R., Optimization technique for face milling stainless steel with multiple performance characteristics, *Journal Advanced Manufacturing Technologies.*, vol. 19, 330–335, 2002.
- [22] Shetty, R., Pai, R.B., Rao, S.S and Nayak, R., Taguchi's technique in machining of metal matrix composites, *J. Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.*, vol. 31, 1, 12–20, 2009.
- [23] Bagci, E. and Aykut, Ş., A study of Taguchi optimization method for identifying optimum surface roughness in CNC face milling of Cobalt-based alloy (stellite 6), *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 29, 940–947, 2006.
- [24] Dabade, A.U., Joshi, S.S and Ramakrishnan, N., Analysis of surface roughness and chip cross-sectional area while machining with self-propelled round inserts milling cutter. *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 132, 305–312, 2003.
- [25] Ghani, A.J. Choudhury, A.I. and Hassan, H.H., Application of Taguchi method in the optimization of end milling parameters, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 145, 84–92, 2004.
- [26] Korkut, I. and Donertas, M.A. The Influence of feed rate and speed on the cutting forces, surface roughness and tool-chip contact length during face milling, *Materials and Design*, vol. 28, 308-312, 2007.
- [27] Khoei, A.R, Masters, I. and Gethin, D.T., Design optimization of aluminium recycling processes using Taguchi technique, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 127, 96–106, 2002.
- [28] Cutting Tools- Main Catalog, Sandvik Coromant, 2006.
- [29] Gadelmawle, E.S., Koura, M.M., Maksoud, T.M.A., Elewa, I.M. and Soliman, H.H., Roughness Parameters, *Journal of Materials Processing. Technology*, vol. 123, 133–145, 2002.
- [30] Karayel, D., Prediction and control of surface roughness in CNC lathe using artificial neural network. *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, 3125–3137, 2009.
- [31] Prakasvudhisarn, C., Kunnapapdeelert, S. and Yenradee, P., Optimal cutting condition determination for desired surface roughness in end milling. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 41, 440–451, 2009.
- [32] Yang, W.H. and Tarng, Y.S., Desing optimization of cutting parameters for turning operations based on the Taguchi method. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 84, 122–129, 1998.
- [33] Oktem, H. Erzurumlu, T. and Col, M., A study of the Taguchi optimization method for surface roughness in finish milling of mold surfaces. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 28, 694–700, 2006.
- [34] Abou-El-Hossein K.A., Kadrigama, K. Hamdi M. and Benyounis K.Y., Prediction of cutting force in end-milling operation of modified AISI P20 tool steel, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 182, 241–247, 2007.

# SURFACE CHARACTERISATION OF BORIDED X210Cr12 STEEL

\*Melih OZCATAL<sup>a</sup> and Ibrahim GUNES<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Technology, Afyon Kocatepe University, 03200, Afyonkarahisar, Turkey, \*E-mail:mozcatal@aku.edu.tr, E-mail:igunes@aku.edu.tr

## Abstract

In the present study, tribological properties of borides formed on X210Cr12 steel have been investigated. The boride layer was characterized by optical microscopy, X-ray diffraction technique and the micro-Vickers hardness tester. X-ray diffraction analysis of boride layers on the surface of the steels revealed the existence of FeB, Fe<sub>2</sub>B, CrB and Cr<sub>2</sub>B compounds. Depending on the chemical composition of substrates and boriding time, the boride layer thickness on the surface of the steel ranged from 12.5 μm and 74.8 μm. The hardness of the boride compounds formed on the surface of the steels ranged from 1584 to 1876 HV<sub>0.1</sub>, whereas Vickers hardness values of the untreated the steels was 584 HV<sub>0.1</sub>.

**Keywords:** X210Cr12, Boriding, XRD, Hardness.

## 1. Introduction

Boriding is one of the methods used on steels and iron to improve their surface properties. Boriding of materials surface allows to reduce essentially a rate of corrosion, oxidation or shaping of fatigue cracks happening in an outcome of its operation [1-3].

The powder-pack boriding, which is one of the thermochemical methods, is technologically simpler and more economic in comparison with other boriding processes. The morphology of the boride layers is influenced by the presence of alloying elements in the matrix. Sawtooth-shaped layers are obtained in low-alloys steels whereas in high-alloy steels, the interfaces tend to be flat [4-6].

Boriding of various steels has been an object of scientific interest for many years due to efforts to develop and optimize the surface techniques of these materials. The application of boriding is mostly aimed to reduce the friction coefficient of sliding couple tool/worked material and to improve the wear resistance [7-9]. For practical applications, the formation of a single-phase (Fe<sub>2</sub>B) is more desirable than a dual-phase layer comprising FeB and Fe<sub>2</sub>B. This is because, although the boron rich FeB phase is harder, it is more brittle than the iron sub-boride,

Fe<sub>2</sub>B phase. Furthermore, crack formation is often observed at the FeB/Fe<sub>2</sub>B interface of a dual-phase layer, as FeB and Fe<sub>2</sub>B phases exhibit substantially different coefficients of thermal expansion. These cracks often lead to flaking and spalling when a mechanical load is applied. One of the important properties of a borided layer is that it keeps its hardness in subsequent heat treatment. Boriding is used in numerous applications in industries such as the manufacture of machine parts for plastics and food processing, packaging and tooling, as well as pumps and

hydraulic machine parts, crankshafts, rolls and heavy gears, motor and car construction, cold and hot working dies and cutting tools [10-15].

The main objective of this study was to investigate the characterization of boride layers on X210Cr12 steel and the effect of process parameters, such as temperature, time and chemical composition, on the boride layers formed on the X210Cr12 steel after powder pack boriding at different processing temperatures and times.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURES

The X210Cr12 steel contained 1.76 wt.% C, 12.80 wt.% Cr, 0.50 wt.% Mn and 0.35 wt.% Si. The test specimens were cut into Ø28x10mm dimensions, ground up to 1000G and polished using diamond solution. The boriding heat treatment was carried out in a solid medium containing an Ekabor-II powder mixture placed in an electrical resistance furnace operated at the temperature of 1123 K and 1223 K for 2 and 6h under atmospheric pressure. The microstructures of polished and etched cross-sections of the specimens were observed under a Nikon MA100 optical microscope. The presence of borides formed in the coating layer was confirmed by means of X-ray diffraction equipment (Shimadzu XRD 6000) using Cu K $\alpha$  radiation. The hardness measurements of the boride layer on each steel and untreated steel substrate were made on the cross-sections using a Shimadzu HMV-2 Vickers indenter with a 100 g load. The

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

The cross-section of the optical micrographs of the borided X210Cr12 steel at the temperature of 1123 K and 1223 K for 2 and 6 h are shown in Figure 1. As can be seen, the borides formed on the cold work tool steel substrate have a smooth morphology due to higher alloy content. It was found that the coating/matrix interface and matrix could be significantly distinguished and the boride layer had a columnar structure. Depending on the chemical composition of substrates and boriding time, the boride layer thickness on the surface of the steel ranged from 12.5 μm and 74.8 μm (Figure 2).

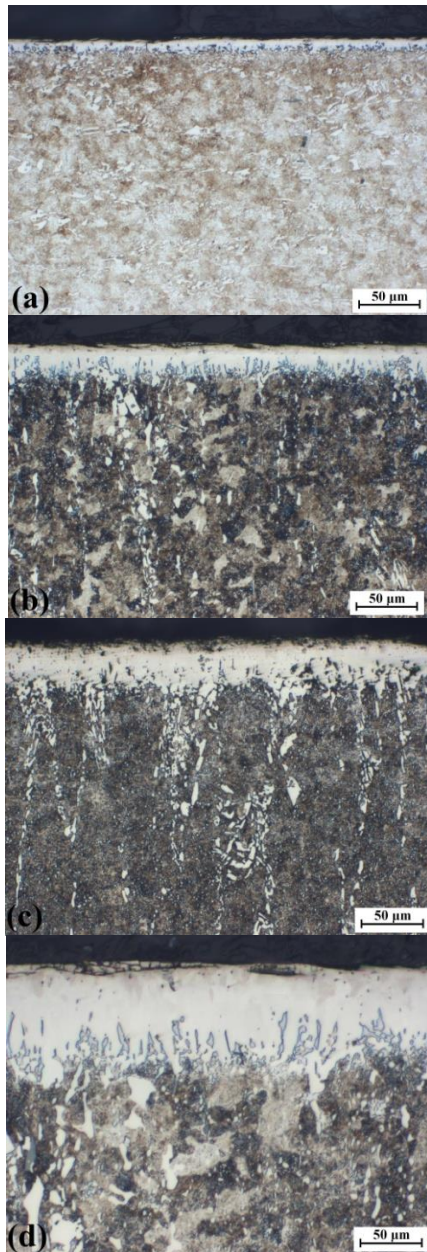


Figure 1. The cross-section of borided X210Cr12 steel a) 1123K-2h, b) 1123K-6h, c) 1223K-2h, d) 1223K-6h

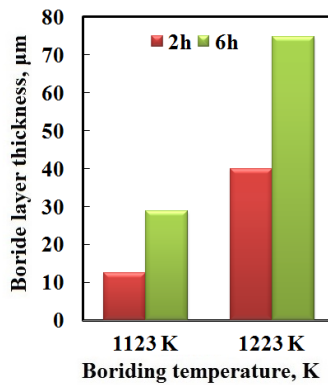


Figure 2. The thickness values of boride layers with respect to boriding time and temperatures.

In this study, the presences of borides were identified using XRD analysis in Figure 3. XRD patterns show that the boride layer consists of borides such as AB and A<sub>2</sub>B (A=Metal; Fe, Cr). XRD results showed that boride layers formed on the X210Cr12 steel contained the FeB, Fe<sub>2</sub>B, CrB and Cr<sub>2</sub>B phases, in Fig. 3.

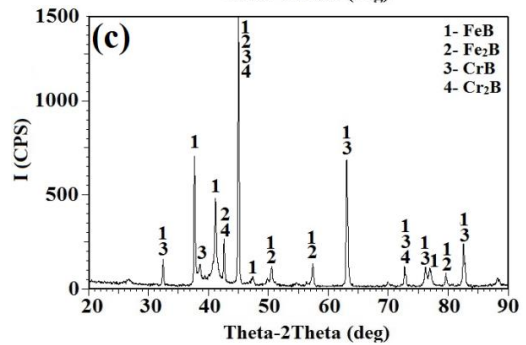
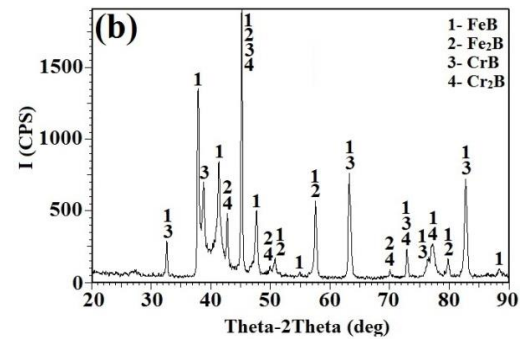
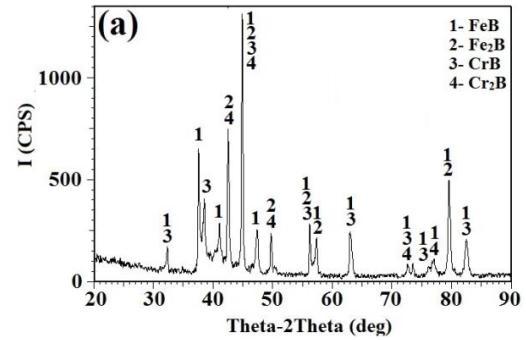


Figure 3. X-ray diffraction patterns of borided X210Cr12 steel 1123K-2h, b) 1123K-6h, c) 1223K-2h, d) 1223K-6h

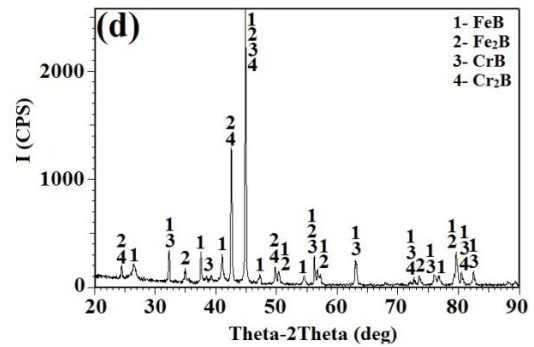


Figure 3 (continue). X-ray diffraction patterns of borided X210Cr12 steel 1123K-2h, b) 1123K-6h, c) 1223K-2h, d) 1223K-6h

Micro-hardness measurements were carried out from the surface to the interior along a line in order to see the variations in the boride layer hardness, transition zone and matrix, respectively. Micro-hardness of the boride layers was measured at 9 different locations at the same distance from the surface and the average value was taken as the hardness. Micro-hardness measurements were carried out on the cross-sections from the surface to the interior along a line; see Figure 4.

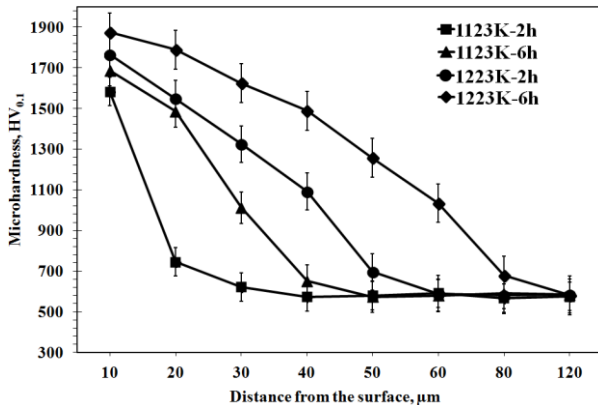


Figure 4. The variation of hardness depth in the borided X210Cr12 steel.

The hardness of the boride layer formed on the X210Cr12 steel varied between 1584 and 1876 HV<sub>0.1</sub>. On the other hand, Vickers hardness values were 584 HV<sub>0.1</sub> for the untreated X210Cr12 steel. When the hardness of the boride layer is compared with the matrix, boride layer hardness is approximately three times greater than that of the matrix.

#### 4. CONCLUSIONS

In this study, wear behavior and some of the mechanical properties of borides on the surface of borided X210Cr12 steel was investigated. Some of the conclusions can be drawn as follows.

- Boride types formed on the surface of the X210Cr12 steel have a smooth morphology.
- The boride layer thickness on the surface of the X210Cr12 steel was obtained, depending on the chemical composition of substrates, 12.5-74.8 µm.
- The multiphase boride coatings that were thermochemically grown on the X210Cr12 steel were constituted by the FeB, Fe<sub>2</sub>B, CrB and Cr<sub>2</sub>B phases.
- The surface hardness of the borided steel was in the range of 1584-1876 HV<sub>0.1</sub>, while for the untreated the steel substrate it was 584 HV<sub>0.1</sub>.

#### REFERENCES

[1] Tabur, M., Izciler, M., Gül, F., Karacan, I., Abrasive wear behavior of boronized AISI 8620 steel, *Wear*, vol.266, 1106-1112, 2009.

[2] Sinha, A. K. Boriding (Boronizing), *ASM handbook, J. Heat. Treat. No. 4*, 437-447 [OH, USA], (1991)

[3] Selcuk, B., İpek, R., Karamis M.B., A Study on Friction and Wear Behaviour of Carburized, Carbonitrided

and Borided AISI 1020 and 5115 Steels. *J Mater Process Technol*, vol.141, 189-196, 2003.

[4] Bindal, C. and Üçisik, A.H., Characterization of Borides Formed on Impurity-Controlled Chromium-Based Low Alloy Steels. *Surf. Coat. Tech*, vol.122, 208-213, 1999.

[5] Gunes, I., Boride layer growth kinetics of the borided high alloyed cold work tool steel, *Oxidation Communications*, 38, 157-165, 2015.

[6] Sen, S., Sen, U., Bindal, C., Tribological Properties of Oxidised Boride Coatings Grown on AISI 4140 steel, *Mater. Lett.* vol.60, 3481-3486, 2006.

[7] Jurci, P. and Hudakova, M., Diffusion Boronizing of H11 Hot Work Tool Steel, *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 20, 1180-1187, 2011.

[8] Gunes, I. and Dalar, A. Effect of sliding speed on friction and wear behaviour of borided gear steels, *Journal of the Balkan Tribological Association*, vol.19 325-339, 2013.

[9] Martini, C., Palombarini, G., Poli, G., Prandstraller, D.. Sliding and Abrasive Wear Behaviour of Boride Coatings, *Wear*, vol. 256, 608-613, 2004.

[10] Cimenoglu, H., Atar, E., Motallebzadeh, A., High temperature tribological behaviour of borided surfaces based on the phase structure of the boride layer, *Wear*, vol. 309, 152-158, 2014.

[11] Li, C., Shen, B., Li, G., Yang, C., Effect of boronizing temperature and time on microstructure and abrasion wear resistance of Cr12Mn2V2 high chromium cast iron, *Surf. Coat. Tech.*, vol.202, 5882-5886, 2008.

[12] Ulutan, M., Yildirim, M.M., Celik, O.N., Buytoz, S., Tribological Properties of Borided AISI 4140 Steel with the Powder Pack-Boriding Method. *Tribol. Lett.*, vol. 38, 231-239, 2010.

[13] Subrahmanyam, J., and Gopinath, K., Wear studies on boronized mild steel. *Wear*, vol 95, 287-292, 1984.

[14] Gunes, I., Wear behavior of plasma paste boronized of AISI 8620 steel with borax and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> paste mixtures, *J. Mater. Sci. and Technol.*, vol. 29, 662-668, 2013

[15] Atik, E., Yunker, U., Meric, C., The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels, *Tribol. Int.*, vol. 36, 155-161, 2003.

# CUSHIONING PERFORMANCE OF HOT WELDED POLYETHYLENE FOAMS

Fatih Darıcık<sup>a</sup>, Kerimcan Çelebi<sup>a</sup>, Yılmaz Erbil<sup>b</sup>, Serdar Güzel<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Adana Science and Technology University, Adana, Turkey, E-mail: fdaricik@adanabtu.edu.tr

<sup>b</sup> Secant Technology Development A.S, Eskişehir, Turkey, E-mail: yilmazerbil@secant.com.tr

## Abstract

Thin polyethylene foams with density of 30 kg/m<sup>3</sup> are bonded by hot welding to reach the thickness of the monolithic foam with same density. Obtained specimens are subjected to compressive impact load and cushioning performance of the foams are compared. The hot welded foams presented good cushioning and recovery behavior at both of transverse and lateral directions similar to monolithic one. It is discovered that when the desired thickness of the foam is not supplied by the manufacturers, hot welded foams with desired thickness may be freely used to cushion valued object instead of monolithic ones.

**Keywords:** Polyethylene foam, Compressive impact, Cushioning performance

## 1. Introduction

Polymeric foams have many advantages such as excellent cushioning, high energy-absorbing, good recovery, vibration isolating, low weight and low cost. Polymeric foams are excessively preferred in military applications. Especially in missile transportation systems, polymeric foams are used as cushioning material through their good recovery and moderate mechanical properties. So the compressive response of the polymeric foam is an important research subject since it is related with the persistency of polymeric foam applications.

It is well known that polymeric foams under compressive loads exhibits respectively three distinct deformation phases which are linear elastic response, deformation at constant stress and densification.

Avalle et al., (2001) studied to characterize compressive impact response of expanded polypropylene (EPP), rigid polyurethane (PUR) and modified polyamide foams by considering energy-absorption diagram. They reported that compressive impact responses of EPP and polyamide foams are similar and depended to strain rate, but PUR foam differs completely from the others because of fractures and plastic deformations take place in its rigid cellular structure [1].

Yang and Shim (2004) investigated experimentally mechanical properties of elastomeric foams for different strain rates and presented a visco-hyperelastic formulation to define their material properties. They concluded that proposed method efficiently can describe hyperelastic behavior of the material [2].

Ouellet et al., (2006) experimentally researched the effect of strain rate and the density on the compressive responses of expanded polystyrene (EPS), high density polyethylene (HDPE) and PUR foams. It is seen in their

research for EPS and HDPE foams that the strain rates of 10<sup>3</sup> is a threshold which non-linear relationship between stress and strain is exist above this threshold [3].

Song et al., (2007) studied the compressive response of low density epoxy foam at various strain rates and reported that the increase in strain rate causes to increase at the modulus of elasticity, cell-collapse strength and plateau stress [4]. Jebur et al., (2011) prepared a finite element based method to simulate isotropic hyperelastic behavior of LDPE closed cell foam under uniaxial compressive load [5].

Petel et al., (2013) compared blast wave loading and shock tube loading behaviors of open-cell polyurethane (PU) foam, micro-porous open-cell polyurethane foam and low density PE foam. They found out that gas filtration of the cellular structured foam does not clearly contribute to wave propagation through the foam [6].

Apostol and Constantinescu (2013) investigated the influence of temperature on the densification and recovery of PU foams subjected compressive loads in a wide range of strain rate. They proposed a temperature and density dependent mathematical model to obtain compressive stress-strain curves of the foams. However it was seen that the recovery behavior is not temperature and testing speed dependent, in any case of the density [7].

By considering above study it was concluded that the compressive behavior of the polymeric foams under quasi-static and impact loading are widely investigated. It was also seen that the investigations were all performed by monolithic foams. However it is well known that PE foams are manufactured in specific dimension in thickness. If the designers need PE foam outside of these specific thickness, bonding them by hot weld is common remedy. On the other hand it is also concluded by literature survey that there is no study about the compressive response of hot welded layered PE foams. This concern was the motivation of this study. In this study monolithic and hot welded layered PE foams are subjected to compressive impact loading and the cushioning performance of the foams are compared by means of the specific energy absorbed by the foams.

## 2. Material and Experimental Method

Two different PE foam sheets were supplied from different manufacturers and subjected to falling weight compression test. The foam LD29 was product of the firm Zotefoams from England and the foam XLPE30 was the product of the firm Durfoam from Turkey. The specimen was cut in dimensions ( $L \times w$ ) of 50x50 mm from the LD29 sheet whose thickness ( $t$ ) was also 50 mm. The same thickness was obtained by hot welding of XLPE30 sheet and the sheet was cut in same dimensions of LD29 specimen (Figure 1). So monolithic and layered foam specimens



were prepared. General properties of LD29 specimen and XLPE30 specimen were obtained by manufacturer's data sheets and listed in Table 1.

Specimens were then tested under dynamic compression loading to characterize their energy absorption capability and recovery properties. Tests were performed by a drop weight testing machine with  $100 \text{ s}^{-1}$  strain rate. The weight was 10.927 kg and the speed of the weight was 3 m/s.

Reaction forces and the displacements of the specimens were obtained by piezoelectric sensors and recorded by the test machine. A high speed camera was also employed to capture image during test. Compressive impact loading was repeated three times on each specimen (Figure 2 & 3). Compressive impact loading was applied on transverse plane and lateral plane of XLPE30 specimen.

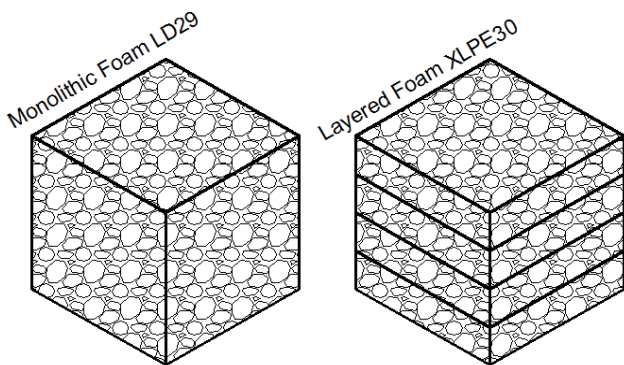


Figure 1. Illustration of the specimens

Table 1. Physical properties of PE foams [8,9]

Property	Unit	LD29	XLPE30
Nominal Density	kg/m <sup>3</sup>	29	30
Tensile Strength	kPa	375	>200
Elongation	%	140	>120
Strength at 25% Compressive Strain	kPa	64	>30
Strength at 25% Compressive Strain	kPa	131	>70

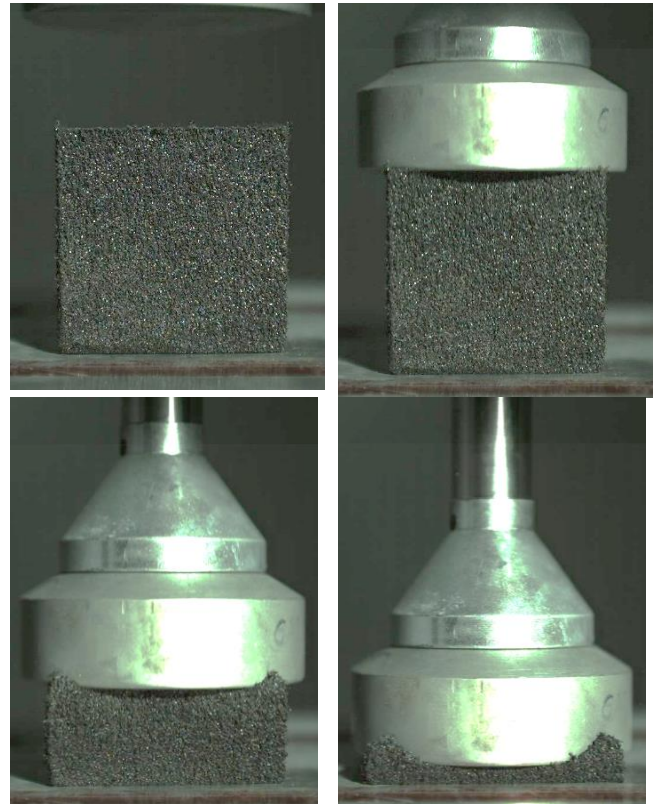


Figure 2. LD29 PE foam and its compressive impact loading test

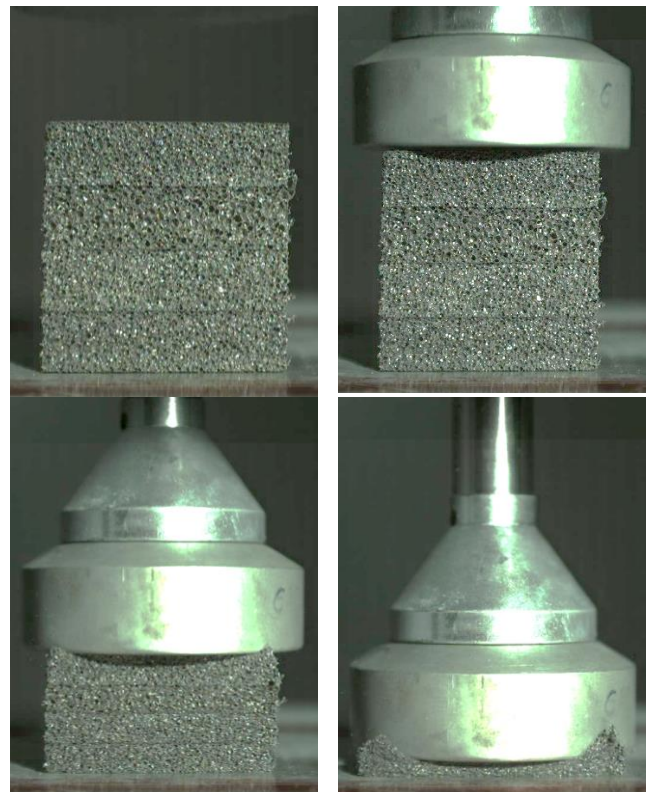


Figure 3. Hot welded layered XLPE30 PE foam and its compressive impact loading test

### 3. Results

Acquired data were used to calculate compressive stress-strain response of specimens and to obtain characteristic stress-strain curves (Figure 4-7). Three distinct regions (the linear elastic region, the stress plateau and the densification region) of each curve is shown in the graphs. Strain rate of 5% is a limit for linear elastic behavior for all three specimens since the Hookean behavior of the foams appeared. Then the elastic buckling and a small amount of plastic deformation occur at the cell walls. So the load became constant while causing a stress plateau. Stress plateau for LD29 starts at 0.04% strain point and ends at 0.47% strain point. On the other hand, the stress plateaus for transversely and laterally loaded hot welded specimens are narrower than LD29 foam. Finally densification process takes place and the stress increases immediately.

The absorbed specific energy by the specimens in each repeated test is also calculated and given in Table 2. It is clearly came in view that the foam LD29 absorbs higher energy than the hot welded XLPE foam. When comparing the first tests of each specimen, LD29 absorbs 5.60% higher energy than XLPE specimen subjected to compressive impact load on its transverse plane and 6.40% higher than laterally impacted XLPE specimen.

It is observed that energy absorption capability of LD29 foam decreases after first test. The absorbed energy during first test is 5.18% higher than the absorbed energy during second test and 5.20% higher than the third one for LD29 specimen. The absorbed energy during the second and the third tests are nearly identical. So the decrease of the absorbed energy may be the result of plastic deformation occurred at the cell walls of LD29 after first test.

XLPE30 specimen is also analyzed by means of absorbed energy during compressive impact loading. There are no significant differences at the amount of absorbed energy between the tests. When the compressive impact load is applied on the transverse plane of XLPE specimen, it is seen that the absorbed energy at the first test is just 0.72% higher the second one which was also lowest absorbed energy among the tests of XLPE. Similarly, when the compressive impact load is applied on the lateral plane of XLPE specimen, absorbed energy during the first test just 1.67% higher then the second one. Comparisons of the tests show that recovery properties of the hot welded XLPE30 foam in lateral and transverse directions are better than LD29 foam.

Table 2. Absorbed specific energy by the specimens under compressive impact loading.

Specimen	Absorbed Specific Energy (kJ/m <sup>3</sup> )		
	Test 1	Test 2	Test 3
LD29	5.3899	5.1107	5.1098
XLPE_Transverse	5.0881	5.0515	5.0620
XLPE_Lateral	5.0441	4.9600	5.0079

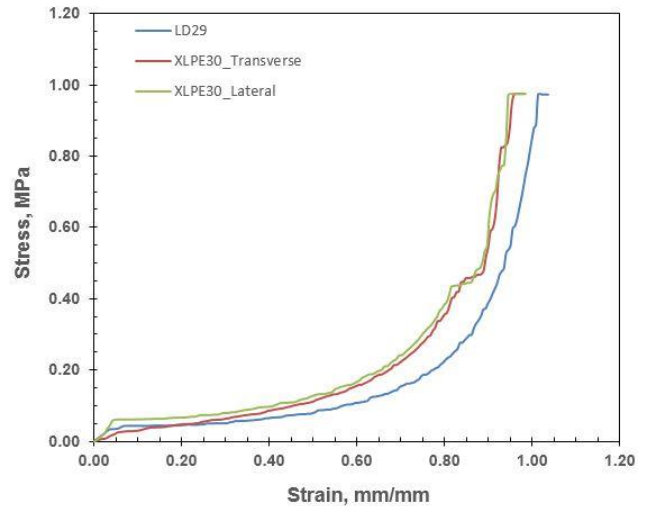


Figure 4. Comparison of the falling weight impact response of foams (First test of each specimen)

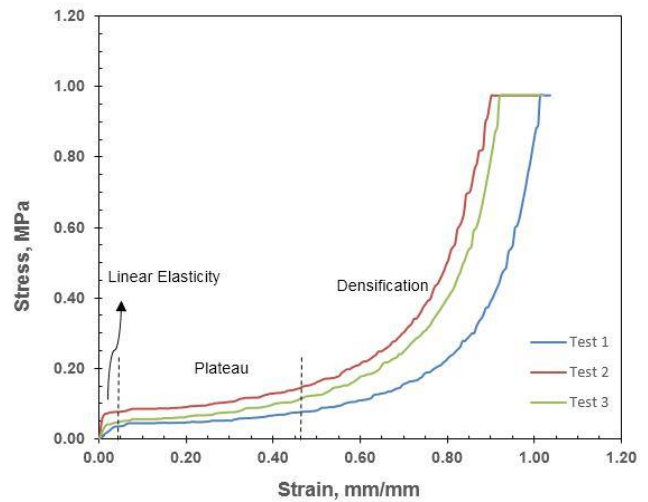


Figure 5. Falling weight impact response of LD29 foam

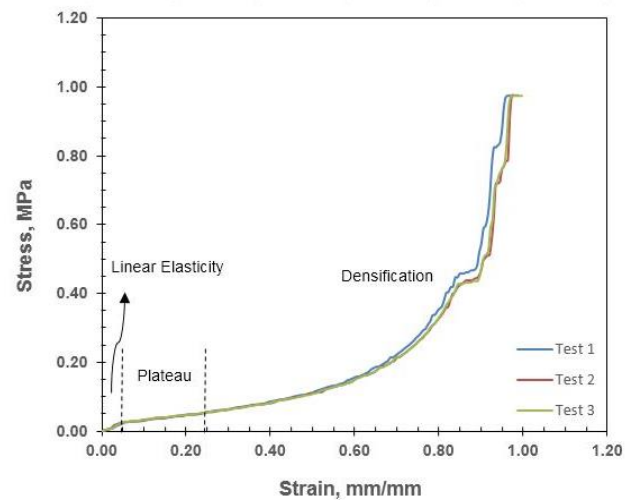


Figure 6. Falling weight impact response of XLPE30 foam transversely

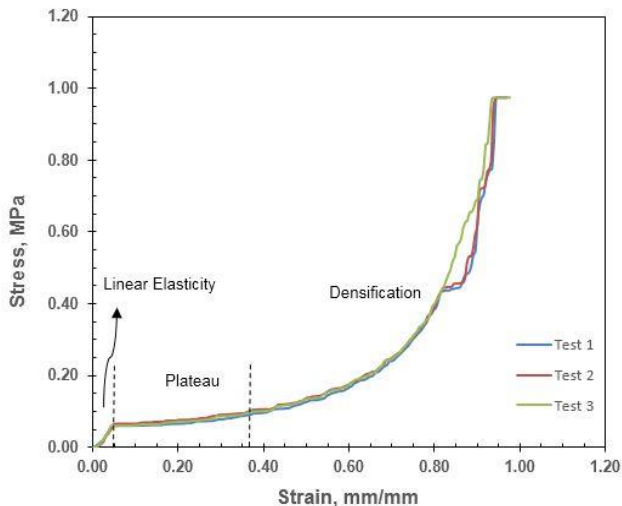


Figure 7. Falling weight impact response of XLPE30 foam laterally

#### 4. Conclusions

Hot welding is a known method to obtain polymeric foams with needed thickness. Compressive impact response of two PE foams (hot welded PE foam and monolithic foam) with same density ( $30 \text{ kg/m}^3$ ) was investigated and compared. Stress-strain curves of the foams were similar and the amount of absorbed specific energy during first tests of all specimens are so close to each other. After first tests of all specimens, second and third tests showed that the monolithic foam comprise more plastic deformation and so exhibits worse recovery performance than hot welded foam. There was no remarkable decrease for the absorbed specific energy by hot welded PE foam through repeated compressive impact tests. The transverse and the lateral compressive impact response of the hot welded PE foam were identical and not influenced by the hot welded interfaces.

In a word, it was concluded that hot welding process does not influence the cushioning performance of PE foams and hot welded foams can be used instead of monolithic PE foams.

#### 5. References

- [1] M. Avalle, G. Belingardi and R. Montanini, Characterization of Polymeric Structural Foams under Compressive Impact Loading by Means of Energy-Absorption Diagram, *International Journal of Impact Engineering*, vol 25, pp. 455-472, 2001.
- [2] L. M. Yang ve V. W. Shim, A visco-hyperelastic Constitutive Description of Elastomeric Foam, *International Journal of Impact Engineering*, vol 30, pp. 1099-1110, 2004.
- [3] S. Ouellet, D. Cronin ve M. Worswick, Compressive Response of Polymeric Foams under Quasi-Static, Medium and High Strain Rate Conditions, *Polymer Testing*, vol 25, pp. 731-743, 2006.
- [4] B. Song, W. Chen ve W. Y. Lu, Compressive Mechanical Response of a Low-density Epoxy Foam at

Various Strain Rates, *Journal of Materials Science*, vol 42, no. 17, pp. 7502-7507, 2007.

[5] Q. H. Jebur, P. Harrison, Z. Guo, G. Schubert, X. Ju ve V. Navez, Characterisation and Modelling of a Transversely Isotropic Melt-Extruded Low-Density Polyethylene Closed Cell Foam under Uniaxial Compression, *Journal of Mechanical Engineering Science*, vol 226, no. 9, pp. 2168-2177, 2011.

[6] O. E. Petel, S. Ouellet, A. J. Higgins ve D. L. Frost, The Elastic-plastic Behaviour of Foam under Shock Loading, *Shock Waves*, vol 23, pp. 55-67, 2013.

[7] D. A. Apostol ve D. M. Constantinescu, Temperature and Speed of Testing Influence on the Densification and Recovery of Polyurethane Foams, *Mechanics of Time-Dependent Materials*, vol 17, no. 1, pp. 111-136, 2013.

[8] Zotefoams Plastazote LD29 Technical Data Sheet, Available: [www.zotefoams.com](http://www.zotefoams.com). [25 1 2016].

[9] Durfoam XLPE 30 Technical Data Sheet, Available: [www.durfoam.com](http://www.durfoam.com). [25 1 2016].

## NANOCALCITE ENHANCE THE LOW VELOCITY IMPACT PERFORMANCE OF A STRUCTURAL EPOXY SYSTEM

### NANOKALSİT İÇEREN E-CAM/EPOKSİ TABAKALI KOMPOZİT PLAKANIN DÜŞÜK HIZ DARBE DAVRANIŞININ İNCELENMESİ

Hasan Yavuz ÜNAL<sup>a</sup>, Yeliz PEKBEY<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, İzmir, TÜRKİYE, hasan.yavuz.unal@ege.edu.tr

<sup>b</sup>Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, İzmir, TÜRKİYE, yeliz.pekbey@ege.edu.tr

#### Özet

Bu çalışmada, nanokalsit içeren cam fiber-epoksi kompozit plakaların, düşük hızda darbe testleri yapılarak enerji sönümlenme kapasiteleri incelenmiştir. Epoksi içerisine ilave edilen nanokalsitler, ultrasonik karıştırıcı yardımıyla epoksi içerisinde homojen bir şekilde dağılımları sağlanmıştır. Ayrıca, epoksi sistemi içerisinde yer alan nanokalsitin darbe hasar direncine olan etkilerini incelemek amacıyla, nanokalsit miktarı matris ağırlığına göre ağırlıkça %0; 0,5; 0,75 ve 1,25 olarak değiştirilmiştir. Kompozit plakalar elle yatırma yöntemiyle üretilmişlerdir. Üretilen nanokalsit takviyeli ve takviyesiz kompozit plakalar, düşen ağırlık darbe testlerine tabi tutulmuşlardır. Darbe enerjisi, darbe ucunun numuneye göre yüksekliğini değiştirilerek ayarlanmış ve darbe enerjileri 20, 30, 35 ve 40 J olarak değiştirilmiştir. Bu şekilde, nanokalsit takviyeli ve takviyesiz kompozit plakaların, maksimum tepki tepe kuvveti, yer değiştirmesi, enerji sönümlenmesi ve enerji profil diyagramları karşılaştırılmıştır. Böylece, nanokalsit miktarının, kompozit plakanın delinme enerjisini ne derecede etkilediği belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Darbe, cam fiber takviye, nanokalsit, düşük hızda darbe testi

#### Abstract

In this work, glass fiber epoxy composite plates which containing nanocalcite is subjected to low velocity impact test to investigate energy absorption capacity. Nanocalcites are added into the epoxy and dispersed homogenously in epoxy by using ultrasonic mixer. Besides, in order to investigate the effects of nanocalcite inside the epoxy system to impact damage resistance, the amount of nanocalcite is changed %0, 0.5, 0.75 and 1.25 in weight with respect to the matrix. Composite plates are manufactured with hand lay-up technique. Produced plates with or without nanocalcite reinforced, are subjected to drop weight impact test. Impact energies are arranged by changing height of the impact nose relative to the specimen and impact energies are changed as 20, 30, 35 and 40 J. In this way, nanocalcite reinforced and unreinforced composite plates maximum peak reaction force, displacement, energy absorption and energy profile diagrams are compared. Thus, the influence of the amount of nanocalcite on perforation energy of composite plate is determined.

**Keywords:** Impact, glass fiber reinforced, nanocalcite, low velocity impact test

#### 1. Giriş

Teknolojinin sürekli gelişmesiyle beraber, geleneksel mühendislik malzemeleri yerini polimer matrisli kompozit malzemelere bırakmıştır. Ağırlığı metallere göre daha az, termal ve mekanik özellikleri çok daha iyi olan polimer matrisli kompozit malzemeler, yüksek özgül rijitlik ve dayanım, yüksek tokluk, korozyon direnci ve düşük yoğunluğu nedeniyle örneğin darbenin görüldüğü araç kapı ve panellerinde, yarış bot ve kanolarında ve koruma kasklarında kullanılmaktadır [1,2]. Günlük yaşamda kullandığımız bu malzemeler sık sık düşük şiddette darbelerle maruz kalmaktadır, örneğin üzerine ağırlık, çekiç vb. düşmesi gibi. Düşen bu ağırlıklarla beraber kompozit malzemenin dayanımında düşüş meydana gelmektedir. Bu düşüşün önüne geçmek ve dayanımı arttırmak için nano takviye kullanımı araştırılmaya başlanmıştır.

Literatür incelendiğinde, nanoparçaçık ilave edilerek üretilen kompozit malzemelerin mekanik özelliklerinde iyileşme olduğu görülmüştür. Ayrıca, değişik oranlarda ve malzemede nano takviye eklemek, kompozit malzemenin darbe özelliklerini geliştirdiği çeşitli yazarlar tarafından gözlenmiştir [3,4]. Pol ve arkadaşları (2013), kütlece, % 0, 1, 2, 3, 5, 6, 7 oranlarında nanokil içeren kompozit plakalar üretmiş ve kütlece %3 nanokil içeren kompozit malzemelerin elastisite modülünde yaklaşık olarak %16, gerinimlerinde ise yaklaşık % 8'lik bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, kütlece % 5 oranında nanokil içeren kompozit malzemede en büyük enerji sönümlenme yeteneğini gösterdiği dolayısıyla da balistik performansının arttığı görülmüştür [5]. Reis ve arkadaşları, dokuma kevlar fiber kumaşlı, takviyeli epoksi matrisli kompozit malzemeye düşük hızda darbe testi uygulamışlardır. Takviye malzemesi olarak mantar tozu ve nanokil eklemiştir. Her iki takviye türünde maksimum kuvvet takviyesiz numuneye göre artarken deformasyonun azaldığı ve nanokil takviyesinin darbe dayanım özelliklerini arttırdığı görülmüştür [6]. İqbal ve arkadaşları, nanokil ile güçlendirilmiş epoksi matris ve karbon fiber kumaşla kompozit malzeme üretmişler, bu plakalara uyguladıkları düşük hız darbe testi sonuçlarına göre, nanokil hasar alanını değiştirdiği, artık gerilmeyi ve eşik enerjisini artırdığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca yapılan testlerde en iyi takviye oranı %3 olarak bulmuşlardır [7]. Taraghi ve arkadaşları, çoğul duvarlı karbon nanotüp ile güçlendirilen dokuma kevlar/epoksi tabakalı kompozitin düşen ağırlık darbe testini oda sıcaklığında ve düşük sıcaklıkta uygulamışlardır. Optimum takviye miktarını oda sıcaklığında %0,5, düşük sıcaklıkta ise %0,3 olarak bulmuşlardır [8]. Avila ve arkadaşları, cam fiber epoksi tabakalı kompozite nanokil ilave ederek, mekanik özelliklerinde iyileşme olduğunu görmüşlerdir [9].



Bu çalışmada, literatürde çok fazla çalışmaya rastlanılmamış olan nanokalsit takviyesinin düz dokuma E-cam/epoksi tabakalı kompozit plakanın darbe davranışına olan etkisi incelenecektir. Değişen oranlarda takviye miktarının deformasyon miktarını, saplanma ve delinme eşik enerjisini nasıl etkilediği, enerji profil diyagramı, kuvvet-deformasyon ve enerji-zaman eğrileri yardımıyla yorumlanacaktır. Ayrıca numunelerde oluşan hasar alanı değerlendirilecektir.

## 2. Materyal ve Metot

Bu kısımda, nanokalsitin epoksi içerisine ultrasonik karıştırıcı yardımıyla homojen dağılımı ve elle yatırma yöntemiyle üretilecek nanokalsit takviyeli ve takviyesiz kompozit plakaların üretimi anlatılacaktır. Ayrıca düşük hız darbe testinden bahsedilecektir.

### 2.1. Matrisin Hazırlanması

Nanopartikül takviyeli kompozit plakalarda en büyük problem, nanopartiküllerin kompozit içerisinde homojen olarak dağılmasıdır. Nanopartiküllerin reçine içerisinde toplanmadan homojen bir şekilde dağılması için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler içerisinde en etkili yöntemlerden biri ultrasonik karıştırma yöntemidir. Bu yöntemde, ultrasonik ses dalgaları ile toplanan nanopartiküllerin dağılımı sağlanmaktadır. Bu çalışmada, Hielscher UP-400S marka ultrasonik karıştırıcı kullanılmıştır. Afyon Adaçal firmasından temin edilen nanokalsitler, reçine ağırlığının %0; 0,5; 0,75, ve 1,25 oranlarında ilave edilmişlerdir. Epoksi reçinesi ve katalizörler Fibermak A.Ş firması tarafından temin edilmiştir. Öncelikle mekanik olarak karıştırılan nanokalsit - epoksi karışımı, daha sonra homojen çözelti oluşturabilmesi için ultrasonik karıştırıcı yardımıyla yüksek frekansta ses dalgaları ile yaklaşık olarak bir saat karıştırılmıştır. Epoksi çözeltisinin ısınıp küreleşmesini önlemek amacıyla içerisinde soğuk su devir daimi olan kap kullanılmıştır. Şekil 1' de ultrasonik karıştırıcı ve soğutma düzeneği görülmektedir. Çözelti renginin [10] 'de belirttiği üzere yarı saydam olması ve karışım akışkanlığını dikkate alarak homojen karışım elde edilmiştir.



Şekil 1. Ultrasonik karıştırıcı ve soğutma çevrimi

### 2.2. Kompozit Plakanın Üretimi

Nano takviyeli kompozit plaka, düz dokuma cam fiber kumaş ve kalsit içeren epoksi reçineden imal edilmiştir. Kullanılan E cam düz dokuma kumaş Cam Elyaf Sanayi A.Ş. firması tarafından üretilmiş olup birim ağırlığı 200 g/m<sup>2</sup> dir. Nanokalsit içeren plakalar, prepreg yani reçine emdirilmiş kumaş kullanılarak sıcak pres altında imal edilmiştir.

İstenen derişimdeki karışım daha önceden 400x400 mm boyutlarında, 15 kat kesilen [0/90] düz dokuma kumaş üzerine el yatırma tekniği kullanılarak sürülmüştür. Reçine emdirilmiş kumaşlar, oda sıcaklığında 10 gün süreyle kurumaya bırakılmıştır. Bu sayede prepreg kumaş üretimi tamamlanmıştır. Kuruması tamamlanan yarı mamul konumundaki kumaşlar, üst üste dizilerek yanmaz kağıt yardımıyla paketlenerek hidrolik sıcak pres içine yerleştirilmiştir. İlk olarak 100 MPa basınca maruz bırakılan kumaş, daha sonra oda sıcaklığından 125 oC ye ısıtılmıştır. Bu sıcaklık ve basınçta bir saat bekletilen plaka, ısıtıcının kapatılmasıyla basınç altında yavaş bir şekilde oda sıcaklığına düşürülüp pres altından alınmıştır. Üretilen plakaların fiber hacim oranı yaklaşık olarak %60 bulunmuştur. Bu şekilde, 2 mm kalınlığında, 400 mm genişliğinde kare plakalar elde edilmiştir. Kompozit plakalar, kesim işlemi sırasında delaminasyona uğramasını önlemek amacıyla, 100x100 mm ölçülerinde su jetinde kesilmiştir.

### 2.3. Düşük Hız Darbe Testi

Değişik miktarlarda nanokalsit içeren kompozit plakaların, düşük hız darbe testi oda sıcaklığında numune üzerine ağırlığın serbest bırakılmasıyla yapılmıştır. Düşük hız darbe testleri, Dokuz Eylül Üniversitesinde bulunan Fractovis Plus cihazında yapılmıştır. Şekil 2' de düşen ağırlık darbe test düzeneği görülmektedir. Bu test düzeneğinde, darbe ucu 12,7 mm çapında, 4,926 kg ağırlığında ve yarı küresel geometriye sahiptir. Numuneler cihazın alt bölümüne darbe ucu merkezden vuracak şekilde yerleştirilmiştir. Numunenin üzerine hareket etmesini önleyecek ortası delik plaka yerleştirilerek sabit sınır koşulları uygulanmıştır. Numunenin üzerindeki açıklık 76 mm çapındadır. Cihazda bulunan pnömomatik sekme durdurucu ile birden fazla darbenin önüne geçilmiştir.

Darbe testinde, değişik takviye oranları için sekme (rebounding), saplanma (penetration) ve delinme (perforation) enerjilerini tespit edebilmek için; enerji değerleri, 20, 30, 35 ve 40 J olarak alınmıştır. Darbe enerjisi,

$$E=m*g*h \quad (1)$$

denklemi kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu denklemde, m darbe ucu kütesini, g yerçekimi ivmesi ve h ise darbe ucunun numuneden yüksekliğini tanımlamaktadır. Veri toplama cihazından elde edilen veriler, excel yardımıyla işlenerek kuvvet-zaman, kuvvet-yerdeğiştirme, enerji-zaman ve darbe enerjisi-sönümlenen enerji yani enerji profil diyagramları elde edilmektedir.



Şekil 2. Düşen ağırlık darbe test düzeneği

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1. Kuvvet – deformasyon eğrileri

Kuvvet-deformasyon eğrileri kullanılarak düşük hız darbe testlerinde hasar şekli yorumlanabilir. Ayrıca bu eğriler vasıtasıyla sekme, saplanma ve delinme durumları tespit edilebilir. Bu eğrilerde, kuvvet başlangıçtan maksimuma kadar bir artış gösterir. Bu artış bölgesinin eğimi darbe eğilme rijitliği olarak tanımlanır [11]. Numunenin dayanabileceği yani büyük hasarlara uğramadan önce tolere edebileceği kuvvet, maksimum kuvvet olarak tanımlanmaktadır [7].

Şekil 3' de takviye oranları farklı nanokalsite sahip E-cam/epoksi kompozit plakaların 20, 30, 35 ve 40 J darbe enerjisinde kuvvet-deformasyon (yer değiştirme) eğrileri görülmektedir. 20 J darbe enerjisindeki eğri incelendiğinde, en yüksek darbe eğilme rijitliği, ağırlıkça %0,75 en düşük ise ağırlıkça %1,25 nanokalsit içeren numunede görülmüştür. Benzer şekilde maksimum ve minimum kuvvetler de sırasıyla bu numunelerde görülmüştür. %0,75 nanokalsit içeren numune, nanotakviyesiz (yalın) numuneye göre, maksimum kuvveti %6 oranında arttırmıştır. Kapalı formdaki bu eğrilerden, tüm numunelerde darbe ucunun sektiği (rebounding) görülmektedir. Numunelerdeki deformasyon miktarları karşılaştırıldığında ise %1,25 nanokalsit içeren numune en fazla deformasyonu, sırasıyla yalın, %0,5 ve en düşük olarak da %0,75 nanokalsit takviyeli numune göstermiştir.

30 J darbe enerjisindeki eğri incelendiğinde, tüm numunelerde artan darbe enerjisiyle birlikte maksimum kuvvette artış görülmüştür. En fazla kuvvet yine %0,75 nanokalsit içeren numunede görülmüştür. Bir önceki testin aksine takviyesiz yalın numune en düşük tepe kuvvetini göstermiştir. %0,75 nanokalsit içeren numunede tepe kuvveti, yalın numunenin tepe kuvvetine göre %13 fazladır.

%0,5 nanokalsit takviyesi içeren numune ise yalın numuneye göre %10 fazla tepe kuvvet değeri göstermiştir. Deformasyon miktarlarını karşılaştırdığımızda ise açık ara takviye içermeyen numunenin en fazla deformasyonu gösterdiği görülmektedir. Eğri yapıları incelendiğinde, %0,75 nanokalsit içeren numune kapalı formda olup, darbe ucu bir önceki teste olduğu gibi sekmiştir. %0,5 ve %1,25 nanokalsit takviyesi içeren numunelerde, eğri sola kavis alarak belirli bir deformasyon değerinde sonlanmıştır. Bu eğri yapısından bu numunelerde saplanma (penetration) olduğu tespit edilmiştir. Yalın numunede ise eğri sağ tarafa doğru sonlanmış ve numuneyi delmiştir.

35 J darbe enerjisi uygulanan tüm numunelerde, artan darbe enerjisiyle beraber tepe kuvvetinde artış görülürken, takviyesiz numune de bu görülmemiştir. Yalın numunedeki kuvvet azalmasının nedeni, bu enerji seviyesindeki darbeyi karşılamaya yeterli dayanıklılıkta olmamasıdır. Bu enerji seviyesinde %1,25 nanokalsit içeren numune de delinmiştir. Diğer iki numunede ise saplanma durumu mevcuttur. Deformasyon miktarları tüm numuneler için artış göstermiştir.

40 J darbe enerjisi uygulanan tüm numunelerde delinme görülmüştür. Artan enerji ile birlikte %0,5 – 0,75 takviyeli numunede tepe kuvvetinde artış görülmüştür. Fakat artış miktarları bir önceki enerji seviyesindeki artışa göre azalmıştır. %0,5 takviyeli numunede bir önceki enerji seviyesine göre %0,2 ; %0,75 takviyeli numunede ise bir önceki enerji seviyesine göre %3 artış olmuştur.

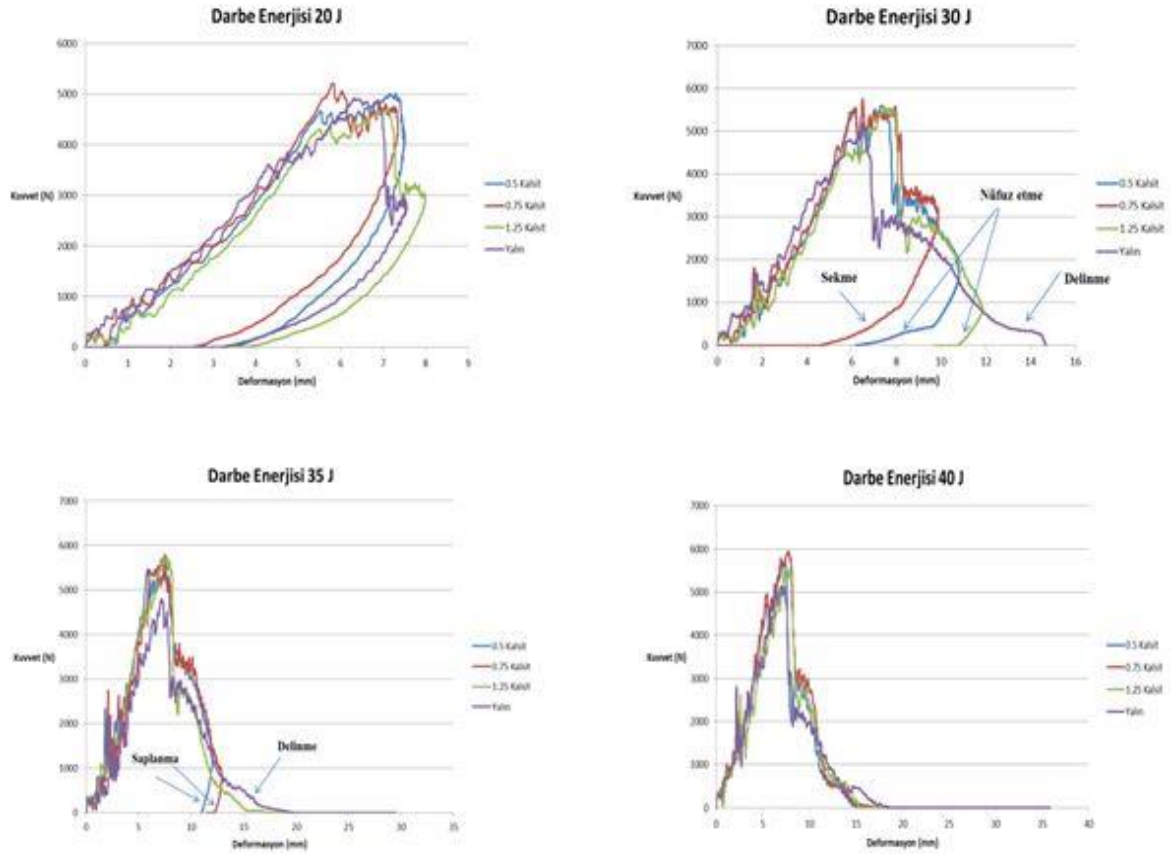
#### 3.2. Enerji – zaman eğrileri

Enerji-zaman eğrileri, uygulanan darbe enerjisinin, numune tarafından ne kadarının sönmülebildiğini tespit edilebilmesine olanak sağlar. Numune tarafından sönmülenen enerji, darbe durumunda oluşan maksimum enerji ile numunenin sisteme geri verdiği elastik enerji arasındaki fark ile bulunur. Elastik enerjinin azalması, numunenin saplanma eşik enerjisine yaklaştığını göstermektedir.

Şekil 4' de, değişik takviye oranlarındaki nanokalsit içeren kompozit plakaların değişik enerji seviyelerindeki enerji-zaman eğrileri görülmektedir. Sönmülenen enerjinin fazla olması numunenin daha fazla zarar gördüğü anlamına gelmektedir. Darbe enerjisi 20 J'de, en fazla sönmülenen enerji, takviyesiz yalın numunede görülmektedir. En az sönmülenen enerji ise %0,75 nanokalsit takviyeli numunede görülmektedir. Bu numune, uygulanan enerjinin %70' sini sönmülerken, yalın numune, %0,75 nanokalsit takviyeli numuneye göre %12 fazla enerji sönmülemektedir. İkinci olarak en fazla ise %1,25 nanokalsit takviyesi içeren numune enerji sönmülemektedir. Bu verilerin, kuvvet-deformasyon eğrisindeki veriler uyumlu olarak görülmektedir.

Darbe enerjisi 30 J' e çıkarıldığında, numunelerin sönmülediği enerji miktarı artmakta, dolayısıyla elastik enerji miktarı azalmaktadır. Elastik enerji miktarı en fazla olan %0,75 nanokalsit içeren numune olup elastik enerji miktarı, uygulanan enerjinin %13' ü seviyesine düşmüştür. %1,25 nanokalsit takviyesi içeren numune darbe enerjisinden sonra düşüş göstermemiş olup sabit bir enerji değeri göstermiştir.





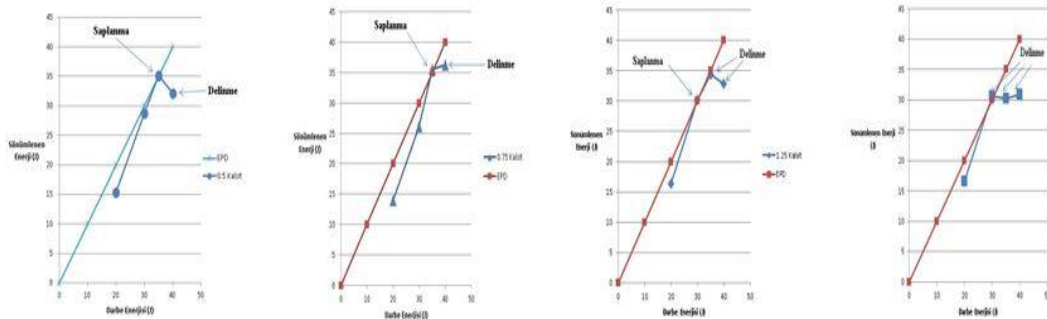
Şekil 3. Değişik takviye oranlarındaki nanokalsit içeren kompozit plakaların değişik enerji seviyelerindeki kuvvet-deformasyon eğrileri

Bu eğri, numunenin saplanma eşik değerine ulaştığı, bu değerin üzerindeki darbe enerjilerinde ise numune delinmeye uğrayacaktır. Benzer şekilde, takviye içermeyen numune maksimum enerji seviyesinden sonra hafif bir yükseliş göstermiş ve numune delinmiştir.

Darbe enerjisinin 35 J' e çıkmasıyla tüm numunelerde elastik enerjiler minimuma inmiştir. %0,5 ve %0,75

nanokalsit içeren numunelerde darbe enerjisi sönümlenme enerjisine eşit hale gelmiş olup saplanma eşik enerjisine ulaşmıştır. Yalın ve %1,25 nanokalsit içeren numuneler de ise eşik enerjisi geçilmiş ve delinmiştir.

40 J darbe enerjisinde tüm numunelerde elastik enerji olmayıp delinmiştir. Delinme sırasında en fazla enerji sönümlenmesini %0,75 nanokalsit takviyeli numune gösterirken, takviyesiz numune en az enerji sönümlenmiştir.

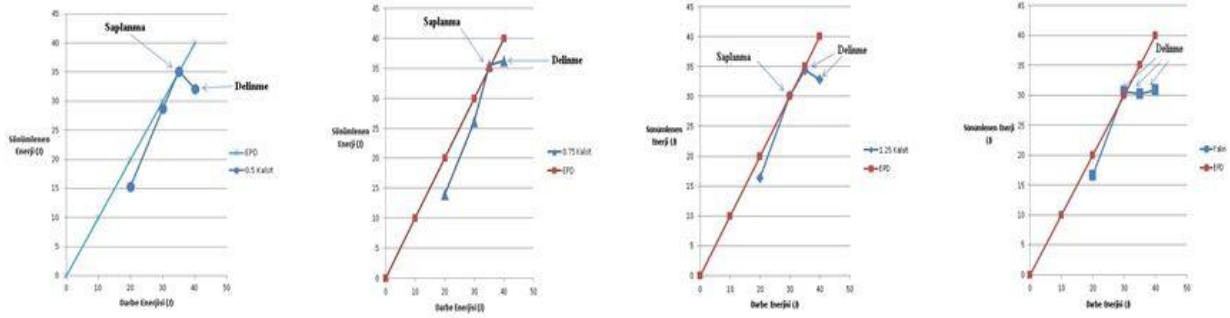


Şekil 4. Değişik takviye oranlarındaki nanokalsit içeren kompozit plakaların değişik enerji seviyelerindeki enerji-zaman eğrileri

### 3.3. Enerji Profil Diyagramı

Enerji profil diyagramı (EPD), numunelerin saplanma ve delinme eşik enerjilerinin tespiti için kullanılan yararlı bir diyagramdır [12]. Bu diyagramda, sönmülenen enerji ile darbe enerjisinin eşit olduğu noktada saplanma eşik enerjisi tespit edilir. Bu enerjinin üzerindeki değerlerde numune delinmektedir.

Şekil 5' de ağırlıkça %0- 0,5- 0,75 – 1,25 nanokalsit içeren numunelerin enerji profil diyagramları gösterilmektedir.



Şekil 5. Değişik takviye oranlarındaki nanokalsit içeren kompozit plakaların enerji profil diyagramları

### 3.4. Hasar gelişimi

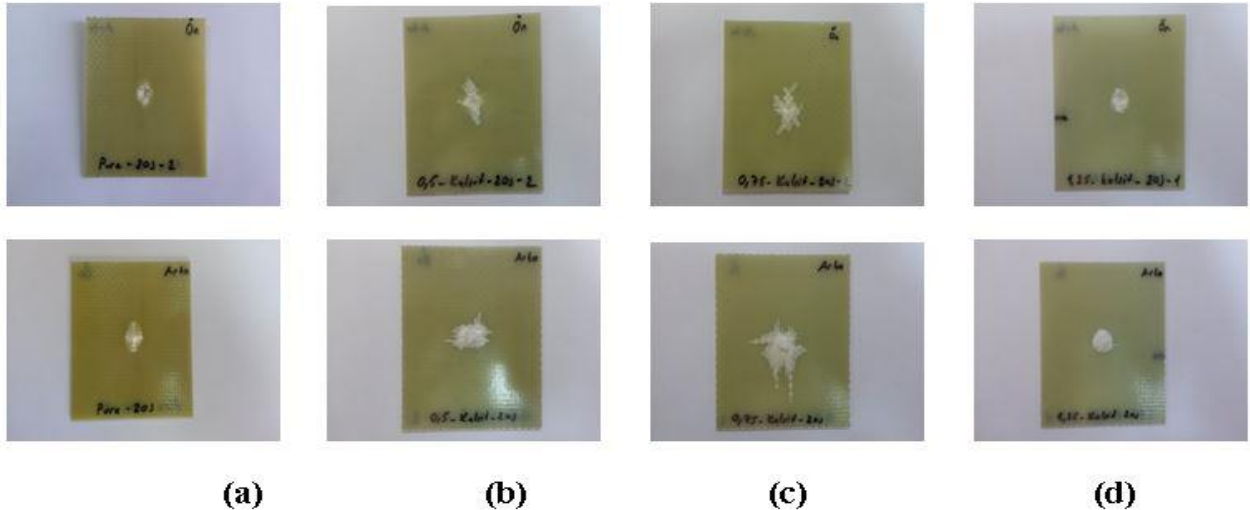
Nanokalsit takviyesinin çeşitli darbe enerjilerinde oluşturduğu hasar mekanizmaları, Şekil 6-8 de görülmektedir.

Şekil 6a' da takviyesiz düz dokuma kumaş E-cam/epoksi kompozitin 20 J darbe enerjisi altında deformasyonu görülmektedir. Darbenin alındığı yani fiberlerin bası kuvveti altında kaldığı plakaların ön yüzleri incelendiğinde, hasar

Daha önceden de belirtildiği gibi %1,25 nanokalsit takviyesi içeren ve takviyesiz yalın numunelerde daha düşük enerji seviyelerinde saplanma ve delinme eşik enerjilerine ulaşılmaktadır. Yalın numunenin saplanma eşik enerjisi yaklaşık olarak 27 J seviyesinde, %1,25 nanokalsit takviyesi içeren ise 30 J seviyesindedir. %0,5 – 0,75 nanokalsit takviyesi içeren numuneler, benzer şekilde 35 J saplanma eşik enerjisi göstermiştir. Bu değerlerin üstündeki darbe enerjilerinde numuneler delinmektedir.

alanının en fazla %0,75 nanokalsit takviyesi, daha sonrada %0,5 nanokalsit içeren numunelerde olduğu görülmektedir.

Kalsit ilavesi, hasarı fiber iplik yönlerinde genişletmiş ve kalınlık boyunca hasar ilerlemesini engellemiştir. Takviyesiz ve %1,25 nanokalsit içeren numunelerde ise hasar alanı genişlik yönünde küçük olup, kalınlık boyunca diğer numunelere kıyasla fazladır. Tüm numunelerde delinme gözlenmemiştir.



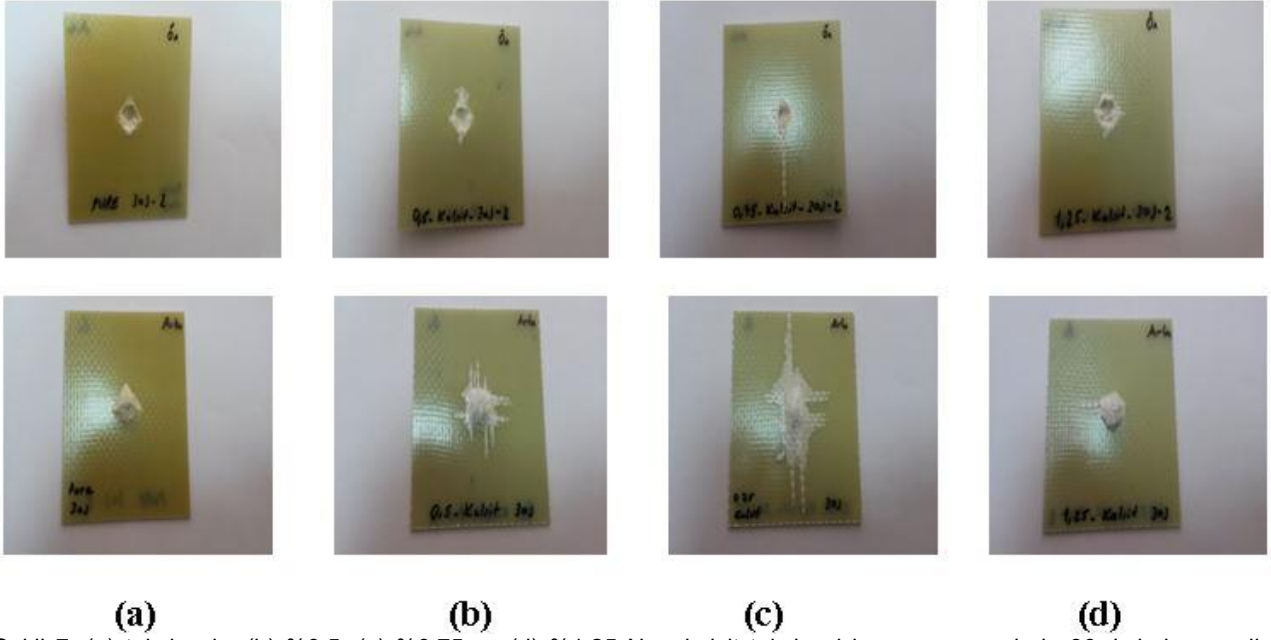
Şekil 6. (a) takviyesiz, (b) %0,5, (c) %0,75 ve (d) %1,25 Nanokalsit takviyesi içeren numunelerin 20 J darbe enerjisi altındaki hasarı

Darbe enerjisi 30 J seviyesine çıkarıldığında hasar bölgesi genişlemektedir (Şekil 7). Bir önceki teste benzer şekilde darbe alanı en fazla %0,75 nanokalsit içeren numunede görülmüştür (Şekil 7c). Delaminasyon alanı artmıştır. Şekil 7d' ye göre nanokalsit takviyesi %1,25 olan

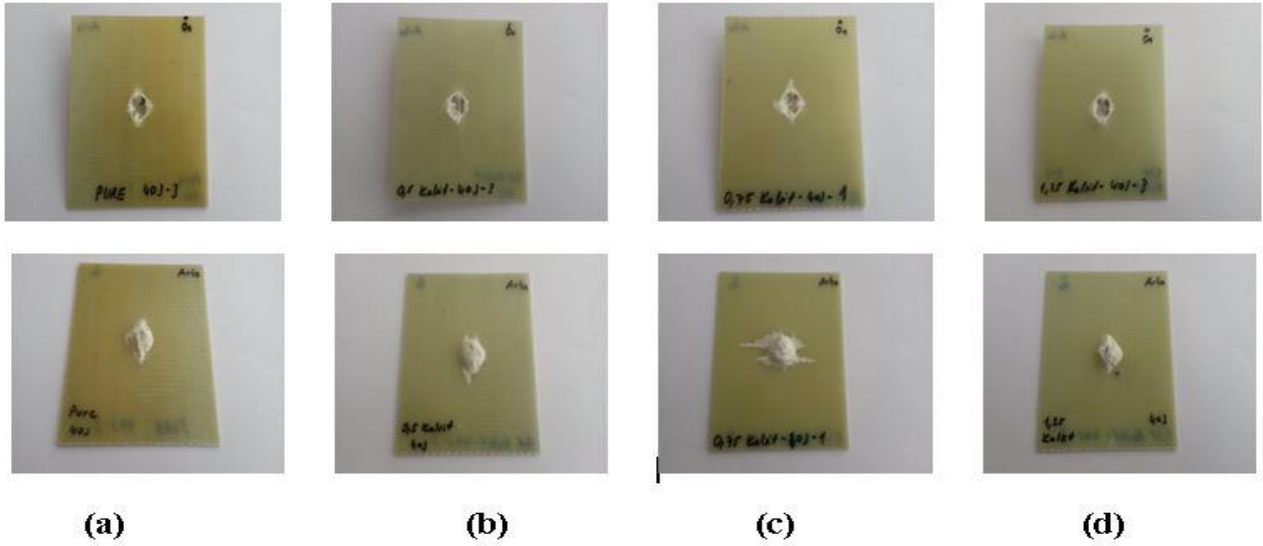
numunede kalınlık boyunca deformasyon artarken genişlik yönünde hasar alanı gözle görülür değişim göstermemektedir. Bunun nedeninin eklenen kalsitlerin topaklandığı ve fiber-matris ara yüzey bağını zayıflattığı düşünülmektedir.

Düşen ağırlık darbe testinde uygulanan enerji 40 J seviyesine çıkarıldığında, tüm numunelerin daha fazla enerji sönümleyemedikleri ve delindikleri görülmüştür (Şekil 8). Fiber kırılmaları ve delaminasyonlar ana kırılma

mekanizması olarak görülmektedir. Yalnızca %0,75 nanokalsit içeren numunede genişlik boyunca deformasyon meydana gelmiştir.



Şekil 7. (a) takviyesiz, (b) %0,5, (c) %0,75 ve (d) %1,25 Nanokalsit takviyesi içeren numunelerin 30 J darbe enerjisi altındaki hasarı



Şekil 8. (a) takviyesiz, (b) %0,5, (c) %0,75 ve (d) %1,25 Nanokalsit takviyesi içeren numunelerin 40 J darbe enerjisi altındaki hasarı

#### 4. Sonuçlar ve Tartışma

Bu deneysel çalışmada, %0, 0,5, 0,75 ve 1,25 oranlarda nanokalsit ile takviye edilmiş epoksi matrisli, düz dokuma E-cam kumaşlı kompozit malzemenin darbe özellikleri oda sıcaklığında incelenmiştir. 20, 30, 35 ve 40 J enerjilerde gerçekleşen testlerde, numunelerin saplanma ve delinme eşik enerjileri tespit edilmiştir. Testlere göre en düşük saplanma eşik enerjisi takviyesiz numunede görülürken en yüksek enerji %0,75 nanokalsit takviyesi içeren numunede görülmüştür. 40 J enerji seviyesinde, tüm numunelerde delinme meydana gelmiştir. Ayrıca bazı sonuçlar aşağıdaki gibidir:

Kuvvet-deformasyon eğrilerine göre, takviye miktarı arttıkça reaksiyon kuvvetinin tepe değeri artmıştır. Takviye oranı %1,25 olan numunede bu durum istisnaidir. Ayrıca, artan darbe enerjisiyle birlikte numunelerin tepe kuvveti değeri artmaktadır. Bu eğrilerde eğim, darbe eğilme rijitliğini vermektedir. Bu değere baktığımızda, takviye oranı %0,75 nanokalsit olan numune en iyi sonucu göstermiştir. Düşük enerji seviyesinde (20 J) tüm eğriler kapalı formda olup darbe ucu numuneden sekmiştir.

Enerji-zaman eğrilerinden numunelerin ne kadar enerji sönmüleyebildiği ve ne kadarı elastik enerji olarak geri verildiği tespit edilmiştir. En fazla enerjiyi takviyesiz numune sönmülerken; daha sonra %1,25 nanokalsit içeren numune olmuştur. Artan darbe enerjisiyle birlikte elastik enerji azalmıştır.

Takviyesiz ve %1,25 nanokalsit takviyesi içeren numuneler gelen darbeleri kalınlık boyunca deformasyonla sönmülerken, %0,5 ve %0,75 nanokalsit takviyesi içeren numuneler, genişlik yönünde deformasyona uğrayarak darbeleri sönmülemişlerdir. Numunelerin ana kırılma nedeni fiber kırılmaları ve delaminasyondur.

Sonuç olarak, reçine içerisine ilave edilen nano kalsit; kompozit plakanın darbe yükü altındaki davranışını ve hasar mekanizmasını değiştirmiştir. Reçine içerisine ilave edilen nanokalsit, kompozit plakanın darbe özelliklerini iyileştirmiştir. Ayrıca, takviye oranlarından da %0,75 nanokalsitin, en az enerjiyi absorbe ettiği ve plakada kalınlık yönünde en az deformasyonun meydana geldiği tespit edilmiştir.

#### 5. Teşekkür

Bu çalışmada, yardımlarını esirgemeyen sayın Doç. Dr. Bülent Murat İÇTEN' e ve Arş. Gör. Akar DOĞAN' a teşekkür ederiz.

#### Kaynaklar

[1] S.K.Mazumdar, "Composites Manufacturing : Materials, Product, and Process", 2002 by CRC Press LLC.

[2] Daniel Gay et. all "Composite Materials : Design and Applications", 2003 by CRC Press LLC.

[3] Koricho, E.G., Khomenko,A., Haq, M., Drzal, L.T., Belingardi,G. and Martorana,B., "Effect of hybrid (micro- and nano-) fillers on impact response of GFRP composite", Composite Structures, 134, 789–798, 2015.

[4] Reis, P.N.B., Ferreira, J.A.M., Zhang, Z.Y., Benameur, T. and Richardson, M.O.W., "Impact response of Kevlar composites with nanoclay enhanced epoxy matrix", Composites: Part B, 46, 7–14, 2013.

[5] Pol, M.H., Liaghat, G.H., ve Hajiarazi, F., "Effect of nanoclay on ballistic behavior of woven fabric composites: Experimental Investigation", Journal of Composite Materials, 13, 1563–1573, 2013.

[6] Reis, P.N.B., Ferreira, J.A.M., Santos, P., Richardson, M.O.W. and Santos, J.B., "Impact response of Kevlar composites with filled epoxy matrix", Composite Structures, 94, 3520–3528, 2012.

[7] Iqbal, K., Khan, S.-U., Munir, A. and Kim, J.-K., "Impact damage resistance of CFRP with nanoclay-filled epoxy matrix", Composites Science and Technology, 69, 1949–1957, 2009.

[8] Taraghi, I., Fereidoon, A. and Taheri-Behrooz, F., "Low-velocity impact response of woven Kevlar/epoxy laminated composites reinforced with multi-walled carbon nanotubes at ambient and low temperatures", Materials and Design, 53, 152–158, 2014.

[9] Avila,A.F., Soares, M.I. and Neto,A.S., "A study on nanostructured laminated plates behavior under low-velocity impact loadings", International Journal of Impact Engineering, 34, 28–41, 2007.

[10] Woo R.S.C, Chen Y.H., Zhu H.G., Leung C.K.Y. and Kim J.K., "Environmental degradation of epoxy–organoclay nanocomposites due to UV exposure: part I photodegradation", Compos Sci Technol, 67, 3448–56, 2007.

[11] Liu, D., Raju, B.B. and Dang, X., "Impact perforation resistance of laminated and assembled composite plates" International Journal of Impact Engineering, 24, 733-746, 2000.

[12] Aktas M., Atas C., İcten B.M. and Karakuzu R., "An experimental investigation of the impact response of composite laminates", Composite Structures, 87, 307–313, 2009.

# INVESTIGATION OF THE METALLOGRAPHIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF Fe/B<sub>4</sub>C-B COMPOSITES PRODUCED AT DIFFERENT SINTERING TEMPERATURES

## FARKLI SİNERLEME SICAKLIKLARINDA ÜRETİLMİŞ Fe/B<sub>4</sub>C-B KOMPOZİTLERİN METALOGRAFİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mustafa HAMAMCI<sup>a</sup>, Fehmi NAİR<sup>b</sup>, A. Alper CERİT<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye, mhamamci@erciyes.edu.tr

<sup>b</sup> Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye, fnair@erciyes.edu.tr

<sup>c</sup> Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye, acerit@erciyes.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, bor (B) ve farklı takviye oranlarında bor karbür (B<sub>4</sub>C) ile takviyelendirilmiş demir (Fe) matrisli kompozit malzemelerin farklı sıcaklıklarda sinterleme sonrasında mikroyapı, sertlik ve porozite özellikleri araştırılmıştır. %10 B ve dört farklı hacim oranında (%5-10-20-30) B<sub>4</sub>C içeren kompozit numuneler toz metalürjisi yöntemiyle sıcak preste üretilmiş ve koruyucu atmosfer altında üç farklı sıcaklık değerinde (1000-1150-1300°C) bir saat süreyle sinterlenmiştir. Metalografik muayeneleri yapılan numunelerin daha sonra mikro sertlik değerleri belirlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla sertlik değerleri artmıştır. En yüksek sertlik değeri 1300°C sinterleme sonunda %20 B<sub>4</sub>C takviye oranına sahip numunede ölçülmüştür. Aynı takviye oranına sahip (%10B,<sup>a</sup>%10B<sub>4</sub>C) kompozitlerden B<sub>4</sub>C takviyeli numunede sertlik daha yüksek ölçülmüştür. Numunelerin gerçek yoğunluk değerleri teorik yoğunluk değerinden düşük olmuş, B<sub>4</sub>C oranı arttıkça porozite artmış yoğunluk azalmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Fe/B<sub>4</sub>C-B kompozit, Toz metalürjisi, Sinterleme, Mikroyapı.

### Abstract

In this study, microstructure, hardness and porosity properties of iron (Fe) based composite materials, reinforced with boron (B) and different ratios of boron carbide (B<sub>4</sub>C), were investigated after sintering at different temperatures. Composites, containing 10%B and four different volume fraction (5-10-20-30%) of B<sub>4</sub>C, were produced by powder metallurgy method with hot pressing and sintered at three different temperatures (1000-1150-1300°C) under protective atmosphere for one hour. Microhardness values of samples were determined after metallographic examinations. The hardness values were increased with increasing the sintering temperature. The highest hardness was measured on 20%B<sub>4</sub>C-Fe composite at the end of sintering at 1300°C. The hardness of 10%B<sub>4</sub>C reinforced sample was measured higher than 10%B reinforced composite. The actual densities of samples were lower than theoretical density. Porosity was

increased and density was decreased with increasing the B<sub>4</sub>C content.

**Keywords:** Fe/B<sub>4</sub>C-B composite, Powder metallurgy, Sintering, Microstructure.

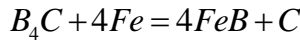
### 1. Giriş

Yüksek erime noktası (2350°C), düşük yoğunluk (2,52 gr/cm<sup>3</sup>), yüksek korozyon ve aşınma direnci, yüksek özgül dayanımı, yüksek ısıl direnci ve mekanik özellikleri ile endüstri için ideal bir malzeme olan bor karbür (B<sub>4</sub>C), 9.3 Mohs sertliği (~45 GPa HV) ile elmas ve kübik bor nitriden (CBN) sonra gelir ve sert ametall grubunda bulunur. Bor karbür, elementel bor ve karbon ile sentezlenerek veya diğer bor bileşiklerinin redüklenmesiyle üretilir. Bor karbür, metalürjide, zırh uygulamalarında, metal yüzeylerinin sertleştirilmesinde, kesici takımlarda ve aşındırıcılarda, hidrojen üretimi ve depolanmasında, cam sanayisinde, uzay ve kimya sanayisinde olmak üzere birçok kullanım alanına sahiptir.

Üzerinde yoğun olarak çalışılan ve termokimyasal bir yüzey sertleştirme işlemi olan borlamada, bor atomları yüksek sıcaklıkta ve yeterli sürede demir yüzeyine difüze edilerek Fe<sub>2</sub>B ve FeB demir-borürleri oluşur. Böylelikle metal yüzeyi yüksek sertlik ve aşınma direnci ile düşük sürtünme katsayısına sahip olurken iç kısım nispeten yumuşak ve tok yapıya sahip olur. Borlamada kullanılan bor kaynağının (B<sub>4</sub>C, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) fiziksel durumu katı, sıvı veya gaz olabilir. Fe<sub>2</sub>B ve FeB borür fazları 1100°C sinterleme sıcaklığında demir ve borun reaksiyona girmesiyle bor karbür çevresinde oluşmaya başlar [1]. Demir içerisinde katılan az miktardaki bor elementi sinterlenebilirliği, plastisiteyi ve mukavemeti sıvı faz oluşturmadan artırır [2]. %3 Bor karbür takviyeli yapıda 1000-1200°C sıcaklık aralığında başlayan sıvı faz oluşumu sinterlemeyi hızlandırır. Sıvı faz demir tozlarının tane sınırlarından yapı içerisine doğru nüfuz ederek porozite miktarını azaltır [3]. Fe-B diyagramında ağırlıkça maksimum %8,83 B içeren yapıda üç faz görülmektedir; demir içinde katı bor çözeltisi (çözünübilirlik limiti %0,0028), %3,8 B içeren Fe-Fe<sub>2</sub>B ötektığı ve %8,83 B içeren Fe<sub>2</sub>B intermetalığı. Yapıdaki B yüzdesinin değişimi Fe-Fe<sub>2</sub>B ötektığının mikroyapı ve mekanik özelliklerini etkilemektedir. B oranının ve sinterleme süresinin artmasıyla Fe<sub>2</sub>B oranı ve sertlik değerleri artmaktadır [4].



Yüksek borlama potansiyeline sahip ortamda Fe<sub>2</sub>B ile dış yüzeyden iç kısımlara doğru büyüyen FeB çok fazlı borür tabakaları görülür. Fe/Fe<sub>2</sub>B fazları alaşım elementlerinin etkisiyle daha yavaş ve ince tabakalı oluşur [5]. Borür fazlarının oluşumu üç aşamada değerlendirilmektedir. Öncelikle, Fe-B<sub>4</sub>C partiküllerinin temas bölgesinde oluşup radyal doğrultuda yönelen ve ana metal yüzeyine doğru uzanan iğnemi Fe<sub>2</sub>B kristalleri görülür. Borun büyük kısmı bu aşamada hızla oluşan kristaller tarafından tüketilir. İkinci aşamada sayıları artan kristaller birbirlerini engeller ve farklı yönlerde ilerler. Üçüncü aşamada Fe<sub>2</sub>B oluşumu iç kısımlara dikey doğrultuda yönelen tamamlanır ve en üstte FeB fazı oluşur. Reaksiyon ortamındaki oksijen demir-bor tepkimesini önemli decerede düşürmektedir [6]. 1000°C reaksiyon sıcaklığında aşağıdaki tepkime sonunda yapıdaki fazla karbonun çökmesiyle iç yapıda FeB-B<sub>4</sub>C-grafit üçlü faz yapısı meydana gelir [7],



Borlama sonunda demir bölgesinin sertliği 130 HV iken oluşan borür tabakasının sertliği 1700 HV olmaktadır. İç kısımlara doğru sertlik azalmaktadır [8]. Fe-B alaşımına %0.2-0.6 karbon ilavesiyle 1150° C'de ötektik Fe<sub>2</sub>B+FeB fazlarının oluştuğu gözlenmiştir [9]. Fe-%10B yapısına %4 Al ve %0.3-0.6 C ilave edilerek 1120-1400°C sıcaklık aralığında sinterlenmesiyle oluşan FeB intermetalikleri çeliğe gevreklik kazandırmıştır [10]. Bronz matris içerisine B<sub>4</sub>C ilavesinin mikroyapı ve mekanik özelliklerini araştıran İslak vd. [11] farklı ağırlık oranlarındaki B<sub>4</sub>C'nin sertlik ve eğilme mukavemetini etkilediğini belirtmişlerdir. Takviye oranı arttıkça sertlik ve porozite artmış, bağıll yoğunluk ve eğilme mukavemeti azalmıştır. Nowacki ve Klimek [12] 1100-1160°C'de sinterlenen Fe-B sermetinde oluşan Fe<sub>2</sub>B fazının sertliğini 1800 HV, matris fazını ise 500 HV ölçmüşlerdir.

Demir ve alaşımlarına uygulanan borlamanın mikro yapı ve mekanik özellikler üzerindeki etkilerini konu alan bir çok çalışma bulunmaktadır. Fakat borun demir atomları üzerine yayındırılması işlemi genellikle dış ortamdan yapılmakta ve sınırlı derinlikte yüzey sertliğinde artış sağlanmaktadır. Bu çalışmada, esasen dış ortamdan yayınım ile sertlik, aşınma ve mekanik özellikleri iyileştiren borlama tekniği kompozit yapı içerisinde ve her tarafında yapılmış, böylece B atomları, metal matris içerisinde Fe atomları yüzeyine homojen ve mikro boyutlarda sentezlenerek iç yapı ve diğer mekanik özellikler araştırılmıştır.

## 2. Deneysel Çalışmalar

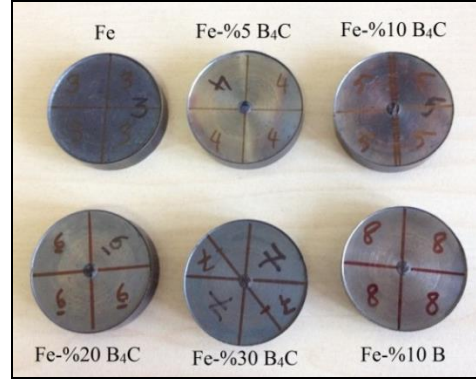
Çizelge 1'de tane boyutları belirtilen Fe-B-B<sub>4</sub>C tozları belirlenen (%0-5-10-20-30 B<sub>4</sub>C ve %10 B) hacim oranlarında hassas terazi yardımıyla tartılarak hazırlanmıştır. Ardından bu karışımlar farklı kaplar içerisine konularak üç boyutlu karıştırıcı içerisinde 1 saat süreyle karıştırılmıştır.

Numuneler hidrolik pres ünitesinde, sıcak kalıp içerisinde çift yönlü sıkıştırılarak toz metalurjisi yöntemiyle üretilmiştir. Kalıp içerisinde baskı ileten iki adet zımba ve

pul bulunmaktadır. Kalıp dış yüzeyinden ısıtılırken iç yüzeydeki sıcaklık ısı çift yardımıyla kontrol edilebilmektedir. Toz karışımı, kalıp içerisinde 500°C sıcaklığa ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilirken 700 MPa basınç sürekli olarak uygulanmıştır.

Çizelge 1. Kompozit numunelerin üretiminde kullanılan toz tane boyutları ve karışım oranları.

Hacimce karışım oranı	Tane Boyutları
Fe	Fe < 44 µm
Fe+ %5 B <sub>4</sub> C	Fe<44 µm, B <sub>4</sub> C=1-7 µm
Fe+ %10 B <sub>4</sub> C	Fe<44 µm, B <sub>4</sub> C=1-7 µm
Fe+ %20 B <sub>4</sub> C	Fe<44 µm, B <sub>4</sub> C=1-7 µm
Fe+ %30 B <sub>4</sub> C	Fe<44 µm, B <sub>4</sub> C=1-7 µm
Fe+ %10 B	Fe<44 µm, B<40 µm



Şekil 1. Sıcak pres altında üretilen homojen dağılımlı kompozit numuneler.

Üretilen kompozit numuneler (Şekil 1) 8 eşit parçaya kesilmiştir. Numune parçalarından birer tanesi mukayese amacıyla sinterlenmemiş, yoğunluk, sertlik ve iç yapı analizlerine tabi tutulmuştur. Diğer parçalar yüksek sıcaklık tüp fırınında koruyucu atmosfer altında (argon gazı) Çizelge 2'de gösterilen parametrelere göre sinterlenmiştir. Sinterleme işlemleri, 8°C/dk hızla hedef değere ulaşma, 60 dakika bekleme ve soğuma dahil 10-12 saat sürmüştür. Sinterlenen ve sinterlenmeyen numuneler bakalite alınmış, yüzeyleri parlatılmış ve mikro sertlik ölçümleri yapıldıktan sonra %5'lik nital (HNO<sub>3</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) ile dağlanarak iç yapı analizlerine geçilmiş ve mikroyapı görüntüleri alınmıştır.

Çizelge 2. Sinterleme parametreleri.

Sinterleme sıcaklığı	Sinterleme süresi
1000°C	60 dk
1150°C	60 dk
1300°C	60 dk

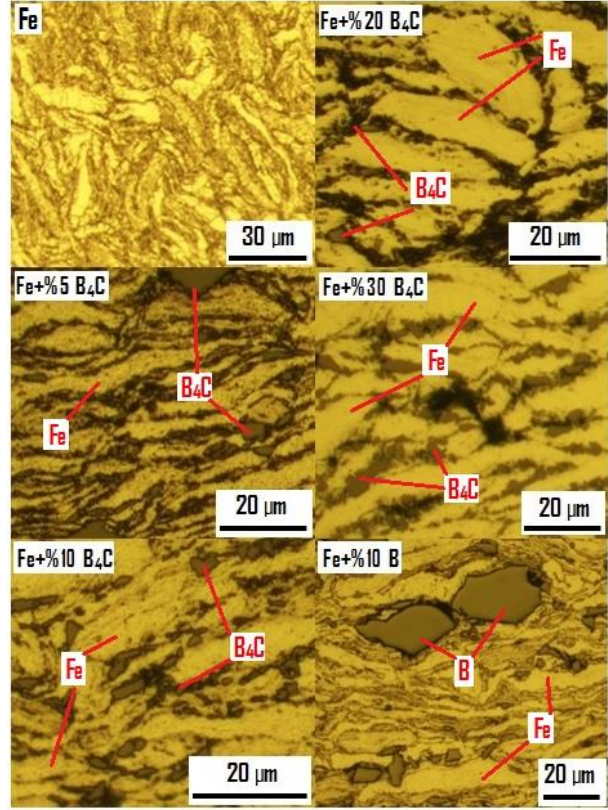
Sertlik ölçümleri vickers skalasına göre 500 gr yük altında (HV<sub>0.5</sub>) 3 farklı noktadan alınarak gerçekleştirilmiş ve aritmetik ortalamaları alınmıştır. Mikroyapı analizleri 125-1250 kat büyütme ile optik mikroskop kullanılarak yapılmıştır.

### 3. Bulgular

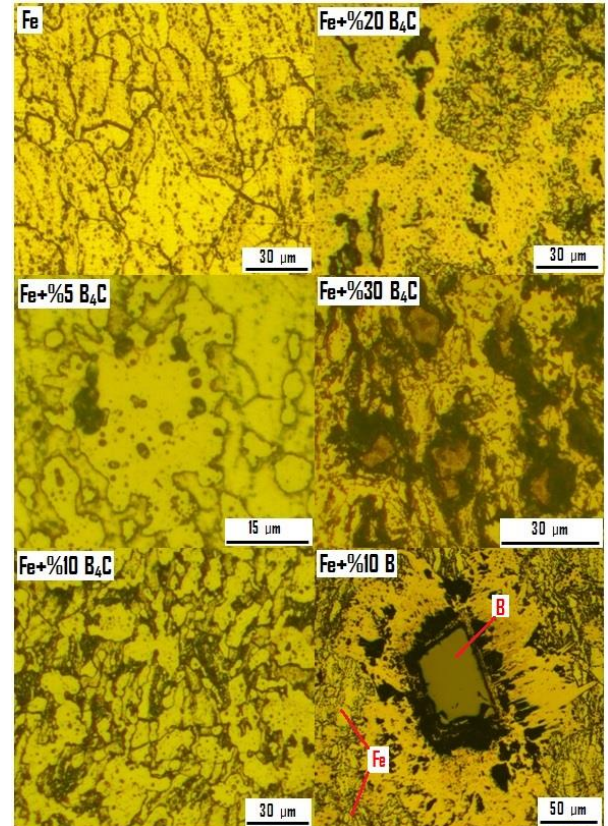
#### 3.1. Mikroyapı

Sıcaklık ve basınç altında üretilen Fe/B<sub>4</sub>C-B numunelerin sinterleme öncesindeki iç yapı görüntüleri (Şekil 2) incelendiğinde, yapı içerisinde homojen dağılımın olduğu görülmektedir. Şekil 3-4-5'te ise sinterleme sıcaklığına bağlı iç yapıdaki değişimler farklı büyütme oranlarında gösterilmiştir. Takviye elemanı bulunmayan ve pul toz geometrisine sahip olan Fe numunelerinde, sinterleme sonrasında tanelerin irileştiği ve yapı içerisinde gözeneklerin olduğu görülmektedir. Parlatma esnasında aşınmamış, matris yüzeyine göre sert, yükseklik farkı bulunan ve değişik difüzyon bölgesi geometrilerine sahip iç yapılardan ilk göze çarpan, 1000°C'de sinterlenen ve %10 B içeren numunenin mikroyapısıdır. Bu numunede, 15-20 µm ve altı boyuta sahip B taneleri tamamen çözünüp aynı yayılım geometrilerini oluştururken, 20 µm üzeri boyuta sahip B partikülleri 60 dk sinterleme süresince kısmen çözülmüş ve difüzyon bölgesinin merkezinde kalmıştır. Büyük B tozlarının oluşturduğu difüzyon bölgeleri diğerlerine göre daha büyük olmuştur. 45 µm boyuta sahip bir B partikülü yaklaşık 130 µm çapında bir difüzyon bölgesi oluşturmuştur.

Düşük takviye oranlarında görülebilen difüzyon bölgeleri ve Fe matris yüzeyi, B<sub>4</sub>C takviye oranının artmasıyla kaybolmuş ve gözenekli bir yapı oluşmuştur. B tozlarına göre küçük boyutta olan B<sub>4</sub>C tozları bütün sıcaklıklarda tamamen çözülmüştür. 1300°C'deki sinterleme sonunda %10 B ve %5-10-20 B<sub>4</sub>C içeren kompozit numunelerin eridiği görülmüştür. Eriyen numunelerde göze çarpan en önemli nokta, erimeyen numunelerde kolay şekilde ayırtılabilen borlanmış ve borlanmamış yüzeyler ile yayılım bölgelerinin eriyen numunelerde kaybolduğu, bunun yerine bazı bölgelerde düzensiz, bazı bölgelerde ise düzenli, dentritik yapıların varlığına rastlanmasıdır (Şekil 5).

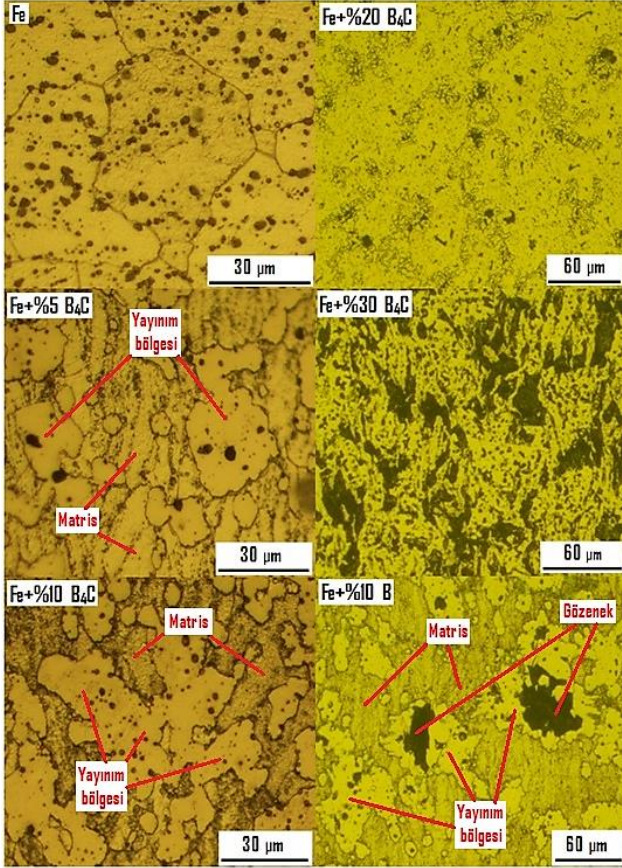


Şekil 2. Sinterleme öncesinde farklı takviye oranlarına sahip numunelerin mikroyapı görüntüleri.

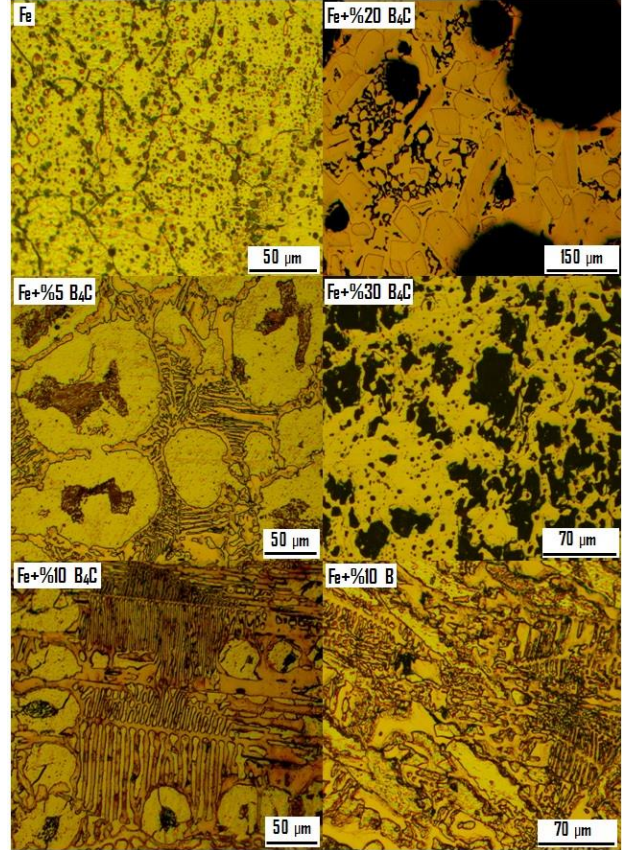


Şekil 3. 1000°C sinterleme sonrasında farklı takviye oranlarına sahip numunelerin mikroyapı görüntüleri.





Şekil 4. 1150°C sinterleme sonrasında farklı takviye oranlarına sahip numunelerin mikroyapı görüntüleri.

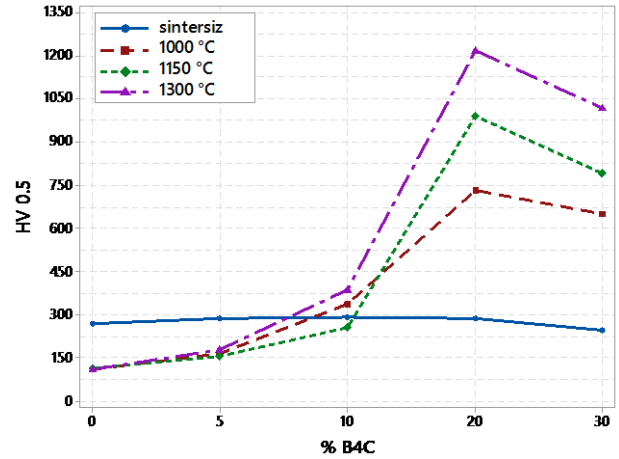


Şekil 5. 1300°C sinterleme sonrasında farklı takviye oranlarına sahip numunelerin mikroyapı görüntüleri.

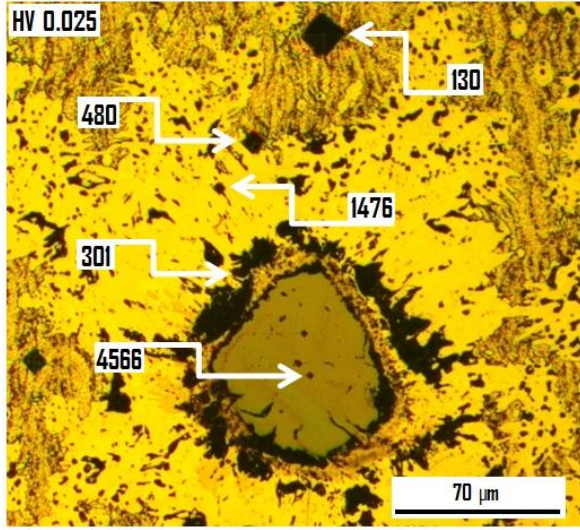
### 3.2. Sertlik

Sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası yapılan sertlik ölçümleri değerlendirildiğinde (Şekil 6), takviye oranının artmasıyla sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir. Bu artışın %20 takviye oranında optimum değere ulaştığı, bu oranın geçilmesiyle sertliğin düştüğü görülmüştür. Oranın artması, matris-takviye bağının zayıflamasına neden olabilir.

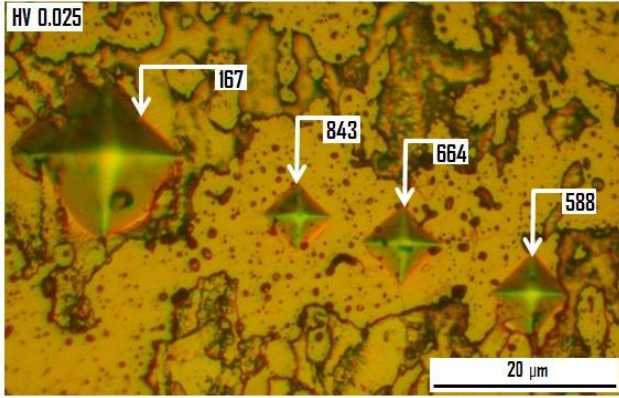
Sinterleme sıcaklığının artmasıyla da sertlik değerleri artmış (Şekil 9), en yüksek sertlik değeri, 1300°C'de bir saat sinterleme sonrasında eridiği görülen, %20 B<sub>4</sub>C takviye oranına sahip numune 1219 HV<sub>0.5</sub> olarak ölçülmüştür. Her üç sıcaklıktaki sinterleme sonunda %20 B<sub>4</sub>C takviyeli kompozit numunelerde en yüksek sertlik ölçülmüştür. İçerisine farklı oranlarda B<sub>4</sub>C ve %10 B takviyesi yapıp sinterlenmeyen numunelerin sertlik değerlerinde önemli bir değişim olmazken, sinterleme sıcaklığının artmasıyla aynı takviye oranına sahip numunelerin sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir. Şekil 7 ve 8'de yayılım alanının farklı noktalarından 25 gr yük ile yapılan mikro sertlik ölçümleriyle borlanmış bölgeler ile borlanmamış matris yüzeyi incelenmiştir. Kısmen çözünmüş B partikülünün üzerinden alınan sertlik değeri 4566 HV<sub>0.025</sub> ölçülmüş, matris yüzeyine doğru sertlik azalmıştır. B partikülü ile Fe matris arayüzeyinde, difüzyon sonucu oluşan gözenek nedeniyle sertliğin düşük çıktığı söylenebilir. (301 HV<sub>0.025</sub>).



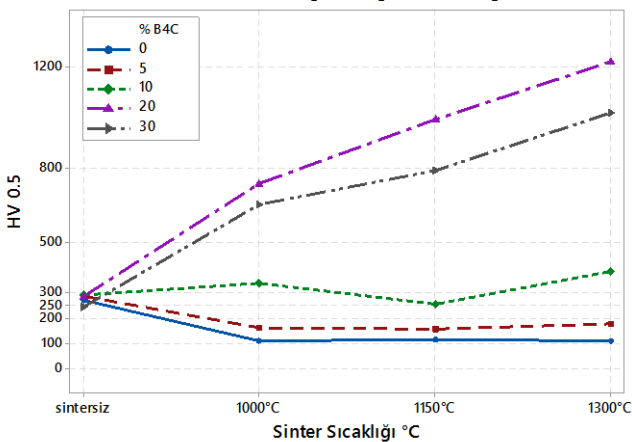
Şekil 6. Sinterleme sıcaklığı ve %B<sub>4</sub>C oranına bağlı sertlik değişimi.



Şekil 7. Bor partikülü ve yayılım bölgesi civarında sertlik dağılımı (Fe-%10B 1000°C sinterli).



Şekil 8. B<sub>4</sub>C yayılım bölgesi civarında sertlik dağılımı (Fe-%10B<sub>4</sub>C 1000°C sinterli).

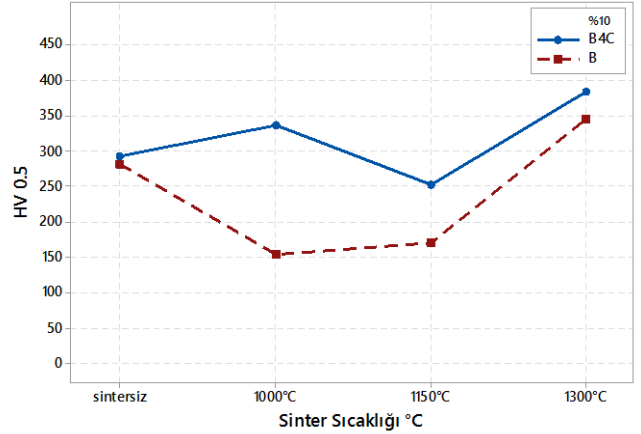


Şekil 9. Sinterleme sıcaklığına bağlı sertlik değişimi.

Yayılım bölgesinin sertliği Fe matris yüzeyine göre 5-10 kat yüksek çıkmıştır. Fe ile reaksiyon sonucu oluşan borür fazlarının (FeB, Fe<sub>2</sub>B) bu bölgede sertliği artırdığı söylenebilir. Hacimce %10 B ve %10 B<sub>4</sub>C takviyeli Fe numunelerin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimini gösteren Şekil 10'daki grafik incelendiğinde, sinter öncesi

sertlik değerleri yaklaşık aynı olmakla birlikte 1300°C sıcaklıkta en yüksek değerde ölçülmüştür.

Hacim oranlarının aynı olmasına karşın küçük partikül boyutundaki B<sub>4</sub>C taneleri yapı içerisinde her noktada ve tamamen çözünerek sertliği büyük oranda artırmıştır. Bunlara ilaveten B ve B<sub>4</sub>C partiküllerinin aynı sıcaklıktaki yayılım mekanizmalarının birbirinden farklı olmasının da sertlik dağılımı üzerinde etkisi bulunmaktadır.

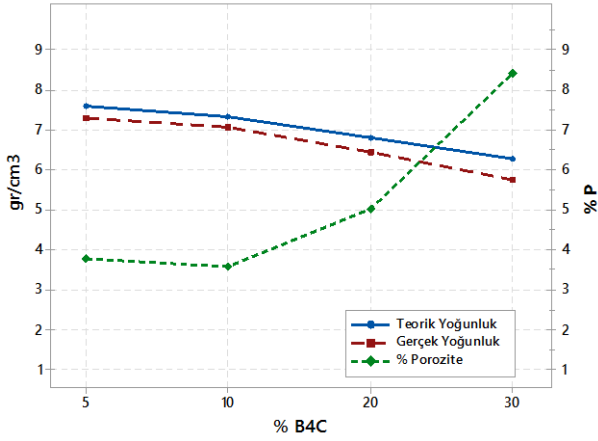


Şekil 10. %10B ve %10B<sub>4</sub>C takviyeli numunelerin sertlik değişimi.

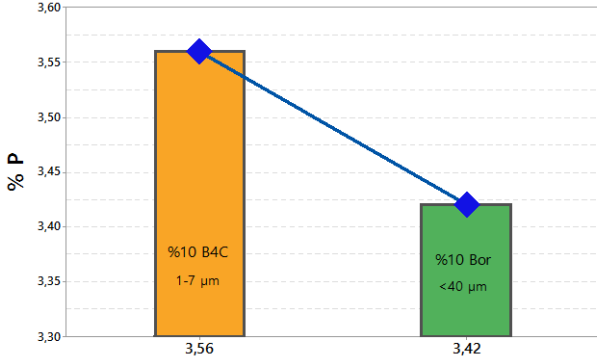
### 3.3. Porozite

Farklı takviye oranlarına sahip sıcak pres ile üretilen numunelerin yoğunlukları sinterlenmeden önce Arşimet prensibi ile ölçülmüş ve gözenek oranları hesaplanmıştır. Şekil 11 grafiği incelendiğinde gerçek yoğunluk değerlerinin her karışım oranı için hesaplanan teorik değerlerin altında olduğu görülmektedir. İki eğrinin birbirine yakın olması, numunelerin üretiminde kullanılan partikül boyutlarının, uygulanan ön kompaktlama basıncı ve sıcaklığının her numune için aynı değerde olmasıyla açıklanabilir. Numunelerde kullanılan Fe tozunun katalogta belirtilen yoğunluğu 7,87 gr/cm<sup>3</sup> boyutu <44µm, B<sub>4</sub>C yoğunluğu 2,52 gr/cm<sup>3</sup> boyutu 1-7µm, B yoğunluğu 2,34 gr/cm<sup>3</sup> boyutu <40µm'dir. Karışım kuralına göre, yoğunluğu Fe tozuna göre 2/3 daha düşük olan takviye elemanının hacim oranı arttıkça teorik yoğunluk değeri düşecektir. Gerçek yoğunluğun düşük çıkması ise, yapı içerisinde gözenek varlığını açık bir şekilde göstermektedir. Mekanik özellikler üzerinde etkisi büyük olan porozitenin artması gerçek yoğunluk değerlerini düşürmüştür. B<sub>4</sub>C takviyeli numunelerde en yüksek porozite değeri, takviye oranının en yüksek değerinde (Fe-%30 B<sub>4</sub>C) %8,43 olarak hesaplanmıştır.





Şekil 11. %B<sub>4</sub>C takviye oranına bağlı yoğunluk ve porozite değişimi.



Şekil 12. Fe-%10B<sub>4</sub>C ve Fe-%10B için porozite değerlerinin karşılaştırması.

Şekil 12'deki grafik, %10 B<sub>4</sub>C ve %10 B takviyeli kompozit numunelerin sinter öncesi porozite değerleri üzerinde iki takviye elemanının partikül boyutundaki farklılığın etkisini açık bir şekilde göstermektedir.

#### 4. Sonuç

Yapılan mikroyapı analizlerine göre 40 µm altı partikül boyutundaki B ile 1-7 µm boyutundaki B<sub>4</sub>C takviye elemanlarının aynı sinterleme sıcaklığı ve süresinde demir matris içerisindeki yayılım mekanizmalarının farklı olduğu görülmüştür. Büyük boyuttaki bazı B partikülleri (Fe-%10B) 1000°C'de 60 dk sinterleme süresince yapı içerisinde kısmen çözülmüş, oluşan difüzyon bölgeleri tamamen çözünme sonucu oluşan diğer bölgelere göre daha büyük olmuş, fakat borlanmamış matris alanlarının fazla olması sertliği düşürmüştür. B tozlarına göre küçük boyutta olan B<sub>4</sub>C tozları bütün sıcaklıklarda tamamen çözülmüştür. 1300°C'deki sinterleme sonunda %5-10-20 B<sub>4</sub>C ve %10 B içeren kompozit numunelerin eridiği görülmüş, bazı bölgelerde düzensiz, bazı bölgelerde ise düzenli geometrilere sahip fazların varlığına rastlanmıştır. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla sertlik değerleri artmıştır. %10 B<sub>4</sub>C takviye oranının sertlik artışında kritik nokta olduğu görülmüştür. En yüksek sertlik değeri %20 B<sub>4</sub>C takviye oranına sahip numunede 1219 HV<sub>0.5</sub> olarak ölçülmüştür. Üretilen numunelerin gerçek yoğunluk

değerleri teorik yoğunluk değerinden düşük olmuş, %B<sub>4</sub>C oranı arttıkça porozite artmış, yoğunluk azalmıştır.

#### Teşekkür

Bu çalışmaya vermiş oldukları maddi desteklerinden dolayı (FOA-2014-4997) Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederiz.

#### Kaynaklar

- [1] Turov, Y.V., Khusid, B.M., Voroshnin, L.G., Khina, B.B., Kozlovskii, I.L., Gas transport processes in sintering of an iron-boron carbide powder composite, Soviet Powder Metallurgy and Ceramics. vol. 28, 8, 618-622, 1989.
- [2] Korolkov, V.V. and Kibak, B., Sintering mechanism of iron powder with microadditions of boron, Powder Metallurgy and Ceramics. vol. 36, 9-10, 470-473, 1997.
- [3] Turov, Y.V., Khusid, B.M., Voroshnin, L.G., Khina, B.B., Kozlovskii, I.L., Structure formation in intersing iron-boron carbide powder composite, Powder Metallurgy and Ceramics. vol. 32, 1, 82-85, 1993.
- [4] Nowacki, J. and Klimek, L., Structure and properties of Fe-Fe<sub>2</sub>B cermets, Journal of Materials Science. vol. 27, 3651-3656, 1992.
- [5] Campos, I., Torres, R., Ramirez, G., Ganem, R., Martinez, J., Growth kinetics of iron boride layers: dimensional analysis, Applied Surface Science. vol. 252, 8662-8667, 2006.
- [6] Martini, C., Palombarini, G., Carbucicchio, M., Mechanism of thermochemical growth of iron borides on iron, Journal of Materials Science. vol. 39, 933-937, 2004.
- [7] Mizrahi, I., Raviv, A., Dilman, H., Aizenshtein, M., Dariel, M.P., Frage, N., The effect of Fe addition on processing and mechanical properties of reaction infiltrated boron carbide-based composites, Journal of Materials Science. vol. 42, 16, 6923-6928, 2007.
- [8] Ozdemir, O., Usta, M., Bindal, C., Ucisik, A.H., Hard iron boride (Fe<sub>2</sub>B) on 99.97 wt% pure iron, Vacuum. vol. 80, 1391-1395, 2006.
- [9] Filonenko, N.Y., Beryzoa, O.Y., Bezrukava, O.G., The effect of carbon on phase composition and phase transformations in Fe- B system alloys, Problems of Atomic Science and Technology. vol. 5, 87, 168-172, 2013.
- [10] Abenojar, J., Velasco, F., Martinez, M.A., Influence of carbon and aluminium additions on the Fe-10%B (wt.) system, Journal of Materials Processing Technology. vol. 144, 28-33, 2003.
- [11] Islak, S., Kir, D., Celik, E., Celik, H., Effect of boron carbide on the microstructure and the mechanical properties of segments produced using hot pressing method, Scientific Research and Essays. vol. 7, 23, 2095-2103, 2012.
- [12] Nowacki, J. and Klimek, L., The mechanism of reaction sintering of iron-iron boride cermets, Journal of Materials Science. vol. 28, 3939-3944, 1993.

# THE EFFECT OF ZIRCONIUM ON THE PROPERTIES OF HOMOGENIZED AA6082 ALUMINIUM ALLOY

## ZİRKONYUMUN HOMOJEN AA6082 ALÜMİNYUM ALAŞIMININ ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Fulya Kahrıman<sup>a</sup>, Muzaffer Zeren<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye,  
E-posta: fulya.kahrıman@kocaeli.edu.tr

<sup>b</sup> Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, Türkiye,  
E-posta: zeren@kocaeli.edu.tr

### Özet

AA6082 alüminyum alaşımı özellikle otomotiv sektöründe yapısal parçaların üretiminde kullanılmaktadır. Bu alaşım çökelti sertleşebilen alüminyum alaşımları grubunda olduğundan, alaşıma Cr, Mn, Zr, Sc gibi elementlerinin ilavesi fiziksel ve kimyasal özellikleri önemli miktarda değiştirmektedir. Bu çalışmada AA6082 alaşımına zirkonyum etkisi, yaşlandırma işleminin bir fonksiyonu olarak elektriksel iletkenlik ve sertlik değerlerinin bulunması ve Avrami eşitliklerinin kullanılması ile faz dönüşüm kinetiklerinin belirlenmesi ile incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** AA6082, Zirkonyum, Yaşlandırma, Kinetik

### Abstract

AA6082 aluminum alloy is particularly used in the manufacture of structural parts in automotive industry. The minor addition of alloying elements such as Cr, Mn, Zr, Sc to alloy composition could produce a significant precipitation hardening response and enhance the both physical and chemical properties. In this work, the effect of zirconium in the AA6082 alloy was investigated from the variation of electrical conductivity and hardness values as a function of aging time and then determination of the phase transformation kinetics using Avrami equations.

**Keywords:** AA6082 alloy, Zirconium, Aging, Kinetics

### 1. Giriş

6xxx serisi alüminyum alaşımlarında özellikle proses esnasında yeniden kristalleşmeyi yavaşlatmak için Mn, Cr, Zr ve Sc gibi bazı alaşım elementi ilaveleri yapılmaktadır. Bu elementlerin oluşturduğu ikincil faz partikülleri, Al matrikste tane içinde ve tane sınırında dislokasyon hareketlerini engellerler. Bu partiküller yüksek sıcaklıkta da oldukça kararlıdır. Tane sınırlarının hareketini yavaşlatarak tane büyümesini engellerler ve yapının yüksek sıcaklıklarda da korunmasını sağlarlar [1-11].

Çökelti sertleşebilen alaşımların faz dönüşüm kinetikleri, elektriksel iletkenlik ve matris içindeki çökeltilerin hacim oranları arasındaki lineer ilişkiye dayanarak Avrami eşitliğinin hesaplanması ile bulunabilir. Bu yaklaşım bazı bakır alaşımlarında yaşlandırma kinetiğine alaşım elementlerinin etkisini anlamak için kullanılan yararlı bir model olmuştur [12-15]. Bu çalışmada, aynı model AA6082 alaşımının yaşlanma kinetiğine Zr elementinin etkisini incelemek için kullanılmıştır.

### 2. Deneysel Çalışma

Deneysel çalışmada kullanılan alaşımların kimyasal kompozisyonları Çizelge 1'de verilmiştir. Alaşımın kimyasal analizi, optik emisyon spektrometresi ile yapılmış olup elementel değerler yapılan üç analizin ortalama değerini göstermektedir. Deneysel çalışmada, AA6082 alaşımı "Alaşım 1" ve % 0.3 Zr (% ağırl.) içeren alaşım "Alaşım 2" olarak bahsedilmiştir.

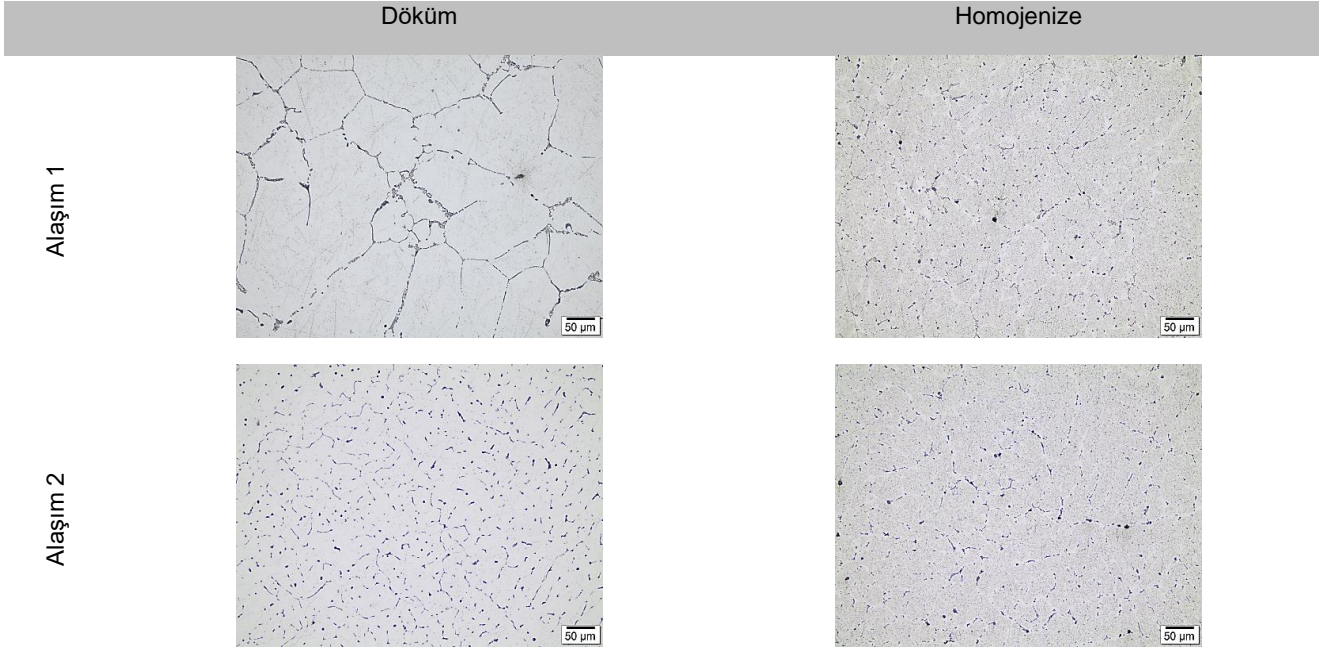
Çizelge 1. Alaşımların kimyasal kompozisyonları (% ağırl.).

Alaşım	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ti	Zr
1	kalan	0.87	0.28	0.01	0.64	0.83	0.01	0.02
2	kalan	0.80	0.24	0.02	0.51	0.79	0.01	0.32

Alaşımlar dikey yarı sürekli döküm yöntemi ile 152 mm çapında ve 2000 mm uzunluğunda biyetler şeklinde dökülmüştür ve 580 °C'de 6h homojenizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 1'de alaşımların döküm ve homojenize konumda mikroyapıları verilmiştir. Ticari AA6082 alaşımının genel mikroyapısı interdendritik

bölgelerde çeşitli intermetalikleri içeren  $\alpha$ -Al matriksden oluşmaktadır. Interdendritik bölgelerde, çubuk şekilli  $Mg_2Si$ , ötektik şeklinde  $\alpha-AlFeMnSi$  ve  $\beta-AlFeSi$  çökeltileri bulunmaktadır [1]. Alaşım 2, Zr'un Al ile oluşturduğu çökeltilerden dolayı daha ince bir mikroyapıya sahiptir [2, 3].





Şekil 1. Alaşımların döküm ve homojenize konumda Optik mikroskop mikroyapıları görüntüleri.

Alaşımlara bir seri yapay yaşlandırma işlemi uygulanmıştır. Numuneler 550 °C'de 3h çözeltiye alınıp su verildikten sonra 180 °C'de 0-20h arasında yaşlandırılmıştır. Numunelerin yüzeyleri incelemeler için metalografik olarak

hazırlanmıştır. Alaşımların elektrik iletkenlikleri 60 kHz'de Autosigma 3000 Girdap akımları (Eddy Current) yöntemi ile ölçülmüştür. Alaşımların sertlik ölçümleri Future Tech makro Vickers cihazı ile 1 kgf yük kullanılarak yapılmıştır.

## 2.1. Yaşlanma Kinetiği

Yaşlandırma sırasında matris içinde ikincil faz partiküllerinin çökmesi alaşımın elektrik iletkenliğinin değişmesine neden olmaktadır. Yaşlandırma süresinin bir fonksiyonu olarak iletkenlik ve sertliğin değişimi ile faz dönüşüm kinetiği bulunmuştur. Avrami eşitliği kullanılarak alaşımların iletkenlik değerleri hesaplanmış olup, ölçülen ve hesaplanan iletkenlik değerleri karşılaştırılmıştır. Alaşımların çökelti hacim oranları ve iletkenliklerine bağlı olarak faz dönüşüm kinetik eğrileri grafiksel olarak çizilmiştir.

### 2.1.1. Çökelti Hacim Oranlarının Hesaplanması

Yaşlanma sırasında, aşırı doymuş katı çözeltinin dekompozisyonu ile birlikte ince ikincil faz çökeltileri matris içinde dağılmaktadır. Çökelti hacim oranı yaşlandırma süresinin bir fonksiyonu olarak eşitlik 2.1'de verilen gibi hesaplanabilir:

$$f = \frac{V^P}{V_B^P} \quad (2.1)$$

Burada,  $V^P$ : belirli bir zamanda birim hacim içerisinde oluşan çökelti hacmi,  $V_B^P$ : faz dönüşümü tamamlanmaya

kadar yeteri uzun bir zaman boyunca birim hacimde çökeltilerin balans hacmidir. Yaşlandırma prosesi öncesinde hem  $V^P$  hem de  $f$  değerinin sıfır olarak kabul edilir ve alaşımın elektriksel iletkenliği  $\sigma_0$  olarak ifade edilir. Yaşlandırmada belirli bir zaman sonrasında veri bir sıcaklıkta, (i) faz dönüşümünün tamamlandığı, (ii)  $V^P$  ve  $V_B^P$  değerlerinin eşdeğer olduğu, (iii) hacim kesrinin "1" değerine ulaştığı kabul edilir. Bu durumda, alaşımın maksimum bir elektriksel iletkenlik değerine ( $\sigma_{max}$ ) ulaşır. Martinton yasasına göre,  $\sigma$  ve  $f$  arasındaki lineer ilişki denklem 2.2 ve 2.3'de verilmiştir:

$$\sigma = \sigma_0 + (\sigma_{max} - \sigma_0)f \quad (2.2)$$

$$f = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_{max} - \sigma_0} \quad (2.3)$$

Çökelti hacim kesri, herhangi bir zamanda elektriksel iletkenlik değerinin bilinmesi ile denklem 2.3'e göre hesaplanabilir. 180 °C'de 0-20h yaşlandırılan alaşımların ölçülmüş elektriksel iletkenlik ve hesaplanmış çökelti hacim kesir değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. 180 °C'de 0-20h yaşlandırılan alaşımların ölçülmüş elektriksel iletkenlik ve hesaplanmış çökelti hacim kesir değerleri.

t (h)	Alaşım 1		Alaşım 2	
	$\sigma$ (MS/m)	f (%)	$\sigma$ (MS/m)	f (%)
0	22.70	0.00	23.47	0.00
2	23.17	11.11	23.57	2.78
4	23.40	16.55	24.00	14.72
6	23.90	28.37	24.70	34.17
8	24.53	43.33	25.00	42.50
10	25.13	57.45	25.73	62.78
12	25.43	64.61	25.50	68.89
14	25.97	77.30	26.20	75.83
16	26.13	84.63	26.57	86.11
18	26.67	93.85	26.83	93.33
20	26.93	100.00	27.07	100.00

### 2.1.2. Avrami Eşitliklerinin Belirlenmesi

sabitini etkiler.  $b$  ve  $n$  sabitleri aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir:

Avrami eşitlikleri, zaman bağımlı birçok faz dönüşüm kinetiğinin hesaplanmasında yaygın olarak kullanılır [12]. Dönüşen hacim aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir:

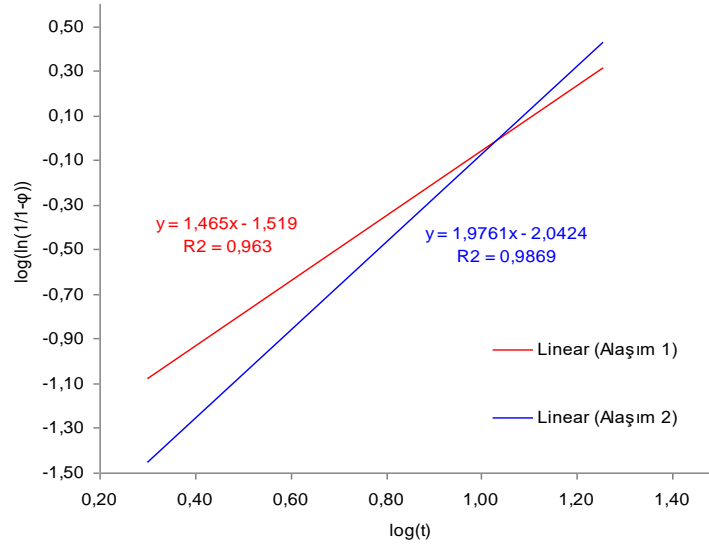
$$1 - f = \exp(-bt^n) \quad (2.5)$$

$$f = 1 - \exp(-bt^n)$$

$$(2.4) \quad \lg\left(\ln \frac{1}{1-f}\right) = \lg b + n \lg t \quad (2.6)$$

Burada,  $f$  dönüşen hacim oranı (örneğin, çökelti hacmi),  $b$  reaksiyon sabiti,  $n$  Avrami üsteli,  $t$  yaşlandırma süresidir. Faz dönüşümünün türü ve çekirdeklenme yöreleri de  $n$

Çizelge 2'deki veriler kullanılarak  $\lg[\ln(1/(1-f))]-\lg t$  diyagramı çizilebilir (Şekil 2). Şekil 1'deki eğrilerin eğiminden ve interseptinden sırası ile  $n$  ve  $b$  değerleri elde edilir.



Şekil 2. 180 °C’de yaşlandırılan alaşımlar için  $\lg[\ln(1/(1-f))] - \lg t$  ilişkisi.

Çizelge 3’de 180 °C’de 0-20 saat aralığında yaşlandırılan alaşımlar için Avrami eşitliklerinde kullanılan sabitler listelenmiştir. Çizelge 4 ise alaşımlar için hesaplanan Avrami faz dönüşüm eşitliklerini ve hesaplanan elektriksel iletkenlikleri göstermektedir.

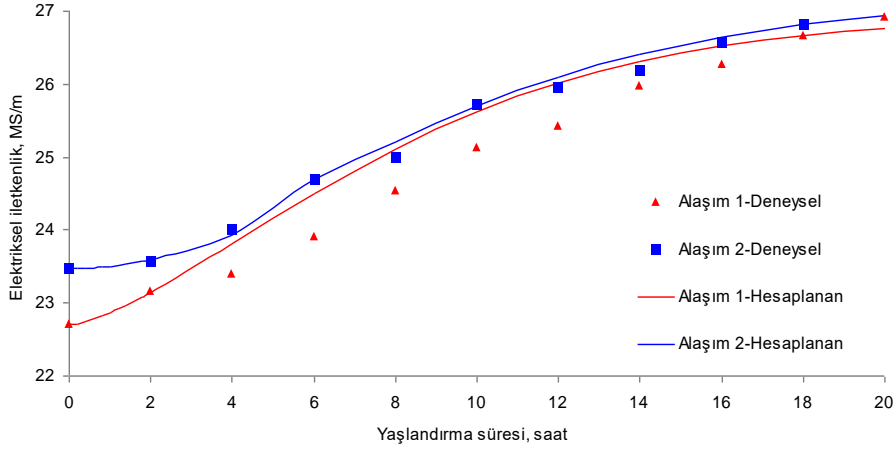
Çizelge 3. 180 °C’de yaşlandırılan alaşımlar için  $\sigma_{max}-\sigma_0$ ,  $n$  ve  $b$  değerleri.

Alaşım	$\sigma_{max}-\sigma_0$	$n$	$b$
1	4.23	1.4650	0.0403
2	3.60	1.9761	0.0089

Çizelge 4. 180 °C’de yaşlandırılan alaşımlar için Avrami faz dönüşümü ve elektriksel iletkenlik kinetik eşitlikleri.

Alaşım	Eşitlik
1	$\sigma = 22.70 + 4.23 f$ $f = 1 - \exp(-0.0403 t^{1.465})$
2	$\sigma = 23.47 + 3.60 f$ $f = 1 - \exp(-0.0089 t^{1.976})$

Hesaplanmış iletkenlik değerleri ile ölçülmüş iletkenlik değerleri benzerlik göstermektedir (Şekil 3). Zr içeren alaşım tüm yaşlandırma boyunca daha yüksek iletkenlik değerlerine sahiptir.

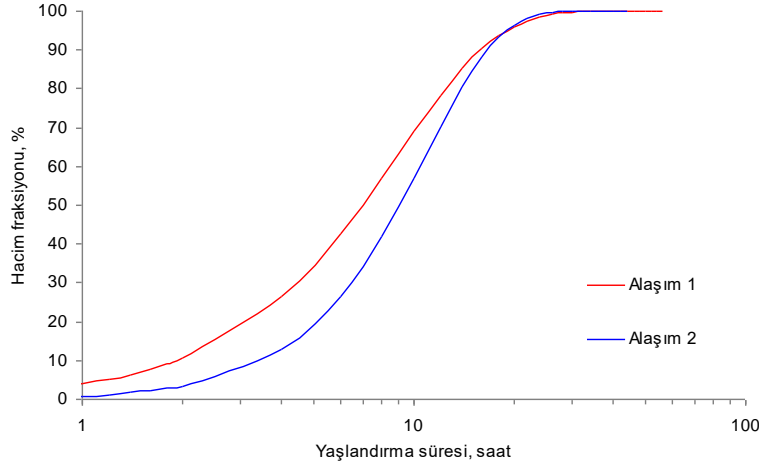


Şekil 3. 180 °C'de yaşlandırılan alaşımların deneysel ve hesaplanmış elektriksel iletkenlik değerleri.

### 2.1.3. Faz Dönüşüm Kinetik Eğrileri

Çizelge 4'deki eşitlikler kullanılarak Şekil 4'de gösterildiği gibi dönüşüm dinamiğini gösteren tipik S-eğrileri çizilebilir.

Eğriler, Zr içeren alaşımda % 50 dönüşümün gerçekleşmesinin daha uzun sürelere ihtiyaç duyduğunu göstermiştir. Bu sonucu anlamak için alaşımların fiziksel metalurjisinin anlaşılması gerekmektedir.



Şekil 4. 180 °C'de yaşlandırılan alaşımların faz dönüşümünü gösteren kinetik eğrileri.

Literatürdeki diğer çalışmalara benzer olarak, bu çalışmada da matris içinde çökelen çökeltilerin etkisi incelenmiştir [13-15]. Alaşımların döküm yapısında blokvari Al<sub>3</sub>Zr çökeltilerinin yanında çeşitli Mg/Fe/Al-Si esaslı çökeltiler bulunmaktadır. Çözeltiye alma işlemi 550 °C'de 3h gerçekleştirilmesine rağmen, bu çökeltilerin birçoğu su verilmiş matrisde ve yaşlandırılmış mikroyapıda kısmen kalırlar. Bilindiği üzere, yaşlanma sırasında Al-Mg-Si alaşımlarında çökelti sıralaması aşağıdaki gibidir:

A (Aşırı doymuş çözelti) → Guinier-Preston (GP) zonu → β'' → β' → β

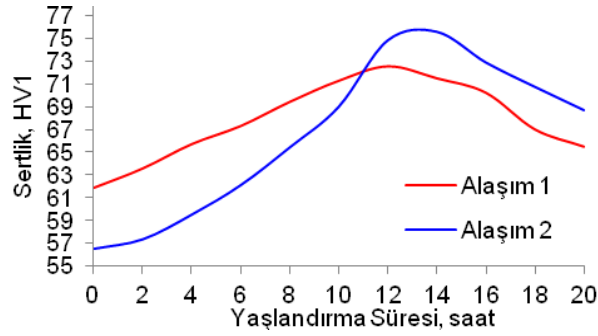
Bu çökelti sıralamasında, (i) koherent GP zonu disk benzeri şekle sahiptir, (ii) matris ile uyumlu iğnesel şekilli β'' çökeltileri maksimum sertlik elde edilmesinde önemli rol oynarlar, (iii) çubuk şeklindeki β' çökeltileri yarı uyumlu hegzagonal metastabil yapılardır (iv) β çökeltileri kübik yapıda ve uyumsuz denge fazi olarak bilinir. Yaşlanma sırasında, denge dışı uyumlu çökeltilerin oluşumu, çökeltilerin etrafında oluşan gerinme alanının varlığından dolayı mukavemet artışı sağlar. Uyumsuz denge çökeltilerinin oluşumu sertlikte bir miktar düşüşe neden olur. Devam eden yaşlandırma süreleri, çökeltilerin kabalaşmasına ve mukavemetin daha fazla düşmesine neden olur [16-19]. Al-Mg-Si alaşımlarında uyumlu çökeltiler nedeniyle meydana gelen çökelti sertleşmesi, çökelti-matris arasında uyum nedenli gerinme alanı, istifi hata enerjilerinin etkileşimi, modülüs etkileşimleri,

arayüzey enerjileri ve kafes sürtünme gerilmesi nedenlidir. Oluşan gerinme alanı yerel olarak yüksek mukavemete sebep olabilir. Yerel mukavemet artışı, uyumlu çökeltilerin hacim oranının, çökelti yarıçapının, gerinme alanının artışı ile artar ve dislokasyon vektörlerinin yer değişimi ile azalır [19]. Zr ilavesinin olumlu katkısı, aşırı doymuş katı çözeltilerin dekompozisyonu sırasında uyumlu metastabil  $Al_3Zr$  çökeltilerinin yüksek yoğunluğuna bağlıdır [18]. Bazı çalışmalar, Al alaşımlarına ağırlık % 15 Zr ilavesinin, dönüşümün sonraki aşamalarını önemli derecede yavaşlatırken, çökeltme reaksiyonunun başlangıç aşamasını düşük oranda etkilediğini göstermiştir. Bu alaşımlarda Zr içeren partiküllerin kabalaşma oranının, Zr içermeyen çökeltilerinkinden çok daha yavaş olduğu bulunmuştur [20]. Al içinde Zr'un difüzyonu  $Al_3Zr$  çökeltilerinin termal kararlılığını etkiler. 400 °C'de Al içinde Zr'un difüzyon katsayısı ( $1.20 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ ), Cu'nun ( $2.27 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ ) ve Mg'nun ( $6.14 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ ) difüzyon katsayılarından daha düşüktür. Bu nedenle  $Al_3Zr$  çökeltileri, mukavemet artışı sağlayan  $\theta$ - $Al_2Cu$  ve  $\beta$ - $Mg_2Si$  gibi diğer geleneksel çökeltilerden termal olarak daha karardır [21]. Tüm bu

bilgiler, Zr içeren alaşımda dönüşüm kinetiğinin neden yavaş olduğunu açıklamaktadır.

## 2.2. Özelliklerin Değerlendirilmesi

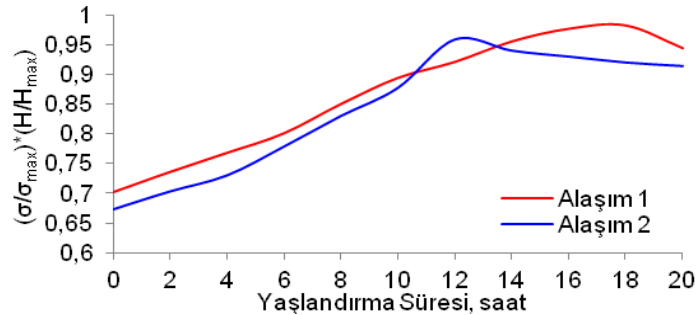
Çözeltiyeye alma ve su verme işlemi ile aşırı doymuş bir matris elde edilir. Bu durumda alaşımların elektrik iletkenlikleri en düşük değerdedir. Yaşlandırma öncesinde alaşımların elektrik iletkenlikleri Alaşım 1 ve 2 için sırasıyla 22.70 MS/m ve 23.47 MS/m ölçülmüştür. Elektriksel iletkenlik, yaşlandırma sırasında Al kafesten impurite atomlarının uzaklaştırılması ve su verme sırasında oluşan kafes distorsiyonunun giderilmesi ile artırılabilir.  $\alpha$ -Al matrisinde impurite atomlarının çökmesi elektrik iletkenlik değerlerinin artışına katkı sağlayabilir. Sertlik değerleri, yaşlanma sırasında oluşan çökeltilerin bir fonksiyonu olarak artırılabilir. Yaşlanma süresine bağlı olarak, alaşımların sertlik değerlerinin değişimi Şekil 5'de verilmiştir. Alaşım 1 maksimum sertlik değerine (72.5 HV1) 12 saatte ulaşır iken, Alaşım 2 maksimum değere (75.6 HV1) 14 saatte ulaşmıştır.



Şekil 5. Yaşlandırma süresinin bir fonksiyonu olarak alaşımlarda sertlik değişimi.

Alaşımların mukavemet ve elektrik iletkenlik kombinasyonunu optimize etmek için,  $[(H/H_{max}) * (\sigma/\sigma_{max})]$  değerleri hesaplanabilir. Şekil 6 yaşlandırma süresinin

fonksiyonu olarak  $[(H/H_{max}) * (\sigma/\sigma_{max})]$  grafiğini göstermektedir.



Şekil 6. Yaşlandırma süresinin bir fonksiyonu olarak  $[(H/H_{max}) * (\sigma/\sigma_{max})]$  değişimi; H: sertlik,  $\sigma$ : iletkenlik.



## 5. Sonuçlar

Bu çalışmada, zirkonyumun AA6082 alaşımının özelliklerine etkisi elektrik iletkenlik ve sertlik değerleri bulunarak Avrami kinetik denklemlerinin hesaplanması ile dönüşüm kinetiği üzerinden incelenmiştir. Literatürdeki diğer alaşım gruplarındaki çalışmalara benzer şekilde, hesaplanan değerler ile deneysel çalışmada ölçülen değerler birbirine uyum göstermiştir. Bu sonuçlara göre AA6082 alaşımına Zr ilavesi, (i) yaşlanma sırasında kinetiğin yavaşlamasına neden olmuştur. Bu veriler alüminyum alaşımlarının ekstrüzyonu sırasında Zr içeren alaşımlarda rekristalizasyonun kısmen önlenmesini açıklamaktadır, (ii) Zr'un Al ile oluşturduğu çökeltilerden ( $Al_3Zr$ ) dolayı daha yüksek sertlikte daha ince bir mikroyapı ve özellik artışı sağlanmıştır.

## Kaynaklar

- [1] Mrówka-Nowotnik G., Sieniawski J., Wierzbńska M.. Intermetallic phase particles in 6082 aluminum alloy. AMSE 28. 69-76. 2007.
- [2] Birol Y.. Impact of partial recrystallization on the performance of 6005A tube extrusions. Eng. Fail. Anal. 17. 1110-1116. 2010.
- [3] Ocenasek V, Slamova M.. Resistance to Recrystallization due to Sc and Zr Addition to AlMg Alloys. Mater. Charact. 4. 157-162. 2001.
- [4] ZakHarov V V.. Effect of Scandium on the Structure and Properties of Aluminum Alloy. Met. Sci. Heat Treat. 45. 246-253. 2003.
- [5] Cabibbo M., Evangelista E.. A TEM Study of The Combined Effect of Severe Plastic Deformation and (Zr), (Sc+Zr)-Containing Dispersoids on an Al-Mg-Si Alloy. J Mater Sci. 41. 5329-5338. 2006.
- [6] Yin Z., Pan Q., Zhang Y., Jiang F.. Effect of Minor Sc and Zr on the microstructure and mechanical properties of Al-Mg Based Alloys. J. Mater. Sci. Eng. A. 280. 151-155. 2000.
- [7] Røyset J., Tundal U., Eiso O., Furu T.. Al-Mg-Si Alloys with Improved crush Properties. Hydro Aluminium R&D and Technology. Norway.
- [8] Røyset J., Rødland M M., Tundal U., Reiso O.. Effect of Alloy Chemistry and Process Parameters on the Extrudability and Recrystallization Resistance of 6082 Aluminum Alloy. Hydro Aluminium R&D and Technology. Norway.
- [9] Saral R.. Process control in aluminum extrusion. Master of Science Thesis. Yıldız Technical University. İstanbul Turkey, 2005.
- [10] Hallem H.. Precipitation Behaviour and Recrystallisation Resistance in Aluminium Alloys with Additions of Hafnium, Scandium and Zirconium. The Norwegian University of Science and Technology. NO-7491 Trondheim Norway. 2005.
- [11] Clouet E., Barbu A., Lae' L., Martin G.. Precipitation kinetics of  $Al_3Zr$  and  $Al_3Sc$  in aluminum alloys modeled with cluster Dynamics. Acta Mater. 01-038. 1-13. 2005.
- [12] Sinha I., Mandal R K.. Avrami exponent under transient and heterogeneous nucleation transformation conditions. J. of Non-Cryst. Solids. 357(3). 919-925. 2011.
- [13] Lei J., Liu P., Jing X., Zhao D., Huang J.. Aging kinetics in a CuNiSiCr alloy. J. Mater. Sci. Technol. 20. 727-730. 2004.
- [14] Lei Q., Li Z., Pan Z Y., Wang M P., Xiao Z., Chen C.. Dynamics of phase transformation of Cu-Ni-Si alloy with super-high strength and high conductivity during aging. T. Nonferr. Metal. Soc. 20. 1006-1011. 2010.
- [15] Atapek Ş H.. Effect of cobalt on the aging kinetics and the properties of a CuCoNiBe alloy. Mater. Test. 57(1). 17-21. 2015.
- [16] Zhang H., Wang Y., Shang S L., Ravi C., Wolverton C., Chen L Q., Liu Z K.. Solvus boundaries of (meta)stable phases in the Al-Mg-Si system: First-principles phonon calculations and thermodynamic modeling. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 34. 20-25. 2010.
- [17] Lityńska-Dobrzyńska L.. Effect of heat treatment on the sequence of phases formation in Al-Mg-Si alloy with Sc and Zr additions. Arch. Metall. Mater. 51(4). 555-560. 2006.
- [18] Liu M., Wu Z., Yang R., Wei J., Yu Y., Skaret P C., Roven H J.. DSC analyses of static and dynamic precipitation of an Al-Mg-Si-Cu Prog. Nat. Sci.: Materials International. 25. 153-158. 2015.
- [19] Mukhopadhyay P.. Alloy Designation, Processing, and Use of AA6XXX Series Aluminium Alloys. International Scholarly Research Network ISRN Metallurgy. 2012. 1-15. 2012
- [20] Røyset J., Ryum N.. Scandium in aluminium alloys. Int. Mater. Rev. 50(1). 19-44. 2005.
- [21] Fan Y.. Precipitation Strengthening of Aluminum by Transition Metal Aluminides. Master of Science Thesis, Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA 01609. ABD. April 2012.

# INVESTIGATION OF AA6060 ALUMINUM ALLOY POWDERS PRODUCTION IN MELT SPINNING METHOD

## MELT SPINNING METODUYLA AA6060 ALUMINYUM ALAŞIMI TOZ ÜRETİMİNİN İNCELENMESİ

Sultan ÖZTÜRK<sup>a</sup>, Sefa Emre SÜNBLÜ<sup>b</sup>, Kürşat İCİN<sup>c</sup>, Bülent ÖZTÜRK<sup>d</sup>, Murat EROĞLU<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Trabzon, E-posta: suozturk@ktu.edu.tr

<sup>b</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Trabzon, E-posta: sunbulsefa@ktu.edu.tr

<sup>c</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Trabzon, E-posta: kursaticin@ktu.edu.tr

<sup>d</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Trabzon, E-posta: bozturk@ktu.edu.tr

<sup>e</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Trabzon, E-posta: meroglu@ktu.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada melt spinning yöntemiyle dokulu disk kullanarak AA6060 alüminyum alaşımı tozları, değişik üretim parametreleri denenerek üretilmiş, üretim parametrelerinin tozların şekline, ortalama toz boyutuna ve boyut dağılımına etkileri incelenmiştir. Toz boyutuna bağlı olarak mikroyapı değişimleri araştırılmıştır. Metal şerit üretme yöntemi olan melt spinning metoduyla ilk defa olarak, dokulu disk kullanılarak toz üretimi gerçekleştirilmiştir. İndüksiyon ısıtma ile yapılan metal eritme ve toz üretimi işlemi yüksek vakum altında gerçekleştirilmiştir. Disk hızı, püskürtme basıncı, sıvı metal sıcaklığı ve nozul-disk arası mesafe gibi melt spinning parametrelerinin toz şekli ve boyutuna etkileri araştırılmıştır. Mastersizer yardımıyla elde edilen ortalama toz boyutları ( $d_{50}$ ), üretim parametrelerine bağlı olarak 161 ile 274  $\mu\text{m}$  aralığında değişmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Melt spinning, Toz üretimi, AA6060 alüminyum alaşımı, Hızlı katılaştırma

### Abstract

In this study, AA6060 aluminium alloy powders have been produced with melt spinning method by using textured Wheel. The effect of production parameters such as wheel speed, ejecting pressure, the melt temperature, and the nozzle-wheel gap have been investigated with respect to the particle shape, the mean particle size and the particle distribution. The microstructural properties of the powders were examined with respect to powder size. The mean particle sizes were obtained in the range of 161 – 274  $\mu\text{m}$  depending on process parameters.

**Keywords:** Melt spinning, Powder production, AA6060 aluminum alloy, Rapid solidification.

### 1. Giriş

Melt spinning tekniği, indüksiyon ısıtma yöntemiyle eritilmiş sıvı metalin, yüksek hızda dönmekte olan bakır disk üzerine püskürtülmesi ve diskin santrifüj kuvveti etkisi ile incelerek şerit şeklinde katılaşması işlemidir [1]. Bu teknik günümüzde uzun ve sürekli amorf şeritler üretmek için yaygın şekilde kullanılan bir üretim yöntemidir [2, 3]. Elde edilen şeritler toz haline getirilmek üzere öğütme işlemine tabi tutulurlar veya bazı uygulamalarda olduğu gibi, öğütülmeksizin doğrudan şerit olarak da kullanılırlar. Melt spinning yöntemi, literatürde, sürekli formda, 100  $\mu\text{m}$  altı kalınlıkta şerit üretme yöntemi olarak bilinse de, bu

yöntemle alaşımın fiziksel özelliklerine bağlı olarak kısa şerit, elyaf, pul ve toz gibi ürünler elde etmek de mümkündür [4]. Webster [4] melt spinning yöntemiyle düz disk kullanarak 1mm x 1mm x 50 $\mu\text{m}$  boyutlarında tozlar üretmiştir. Melt spinning yönteminde alaşımın fiziksel özelliklerine bağlı olmaksızın toz üretebilmek için kullanılan diskin yüzey özelliklerini değiştirmek gerekir. Genellikle yüzeyi pürüzlendirilmiş, dokulu olarak isimlendirilen disklerle bu işlem gerçekleştirilmektedir [5]. Girintili-çıkıntılı hale getirilmiş disk yüzeyine basınçlı gaz yardımıyla gönderilen sıvı metal disk yüzeyinde tutunarak diskin santrifüj enerjisi ile bir tür atomize olarak çok küçük damlacıklar halinde savrulur ve toz halinde katılaşır [6]. Elde edilen tozların ortalama toz boyutu ve boyut dağılımı proses parametrelerine bağlı olarak değişmektedir [7]. Melt spinning yönteminde, şerit üretimini ve şerit boyutlarını etkileyen tüm parametreler, toz üretiminde de benzer etkiyi göstermektedir. Başta alaşım türü olmak üzere, disk hızı, püskürtme basıncı, aşırı ısıtma miktarı ve nozul-disk arası mesafe gibi parametreler toz boyutlarını etkilemektedir [8,9].

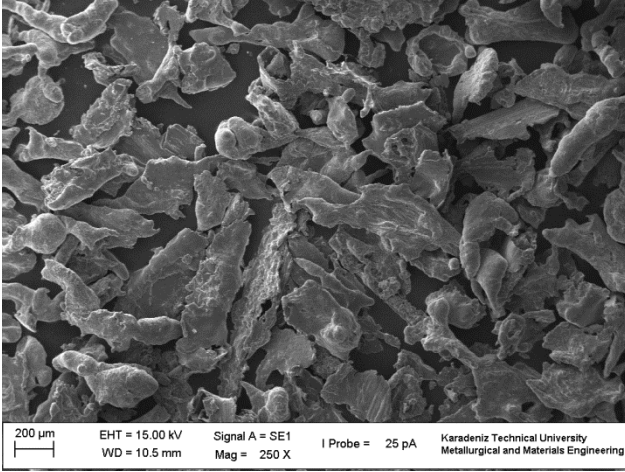
Melt spinning yöntemi, yüksek soğuma hızı, ekonomikliği ve kolaylığı sebebiyle en popüler hızlı katılaştırma tekniklerinden biridir [10, 11]. Bu yöntemle ayrıca, eş eksenli hücreli, nanokristalin ve amorf yapı malzemeler üretmek mümkündür [12]. Hızlı katılaştırma ile malzemelerin katı çözünürlük sınırını genişler, segregasyon seviyesini azalır, tane boyutunu küçültür ve homojenlik artar [13, 14]. Özellikle katı çözünürlük sınırının genişlemesi ve mekanik özelliklerin iyileşmesinden dolayı melt spinning tekniği, alüminyum alaşımları için tercih edilmektedir [15]. Melt spinning yöntemiyle üretilen alüminyum alaşımları özellikle uçak, havacılık ve uzay endüstrisi ile taşımacılık, otomotiv, bina ve yapı, enerji tüketimi, elektronik endüstrilerinde, motor parçaları, yarı motor parçaları, pistonlar, hidrolik parçaları, robot parçaları, tıbbi ürünler, spor aletleri üretiminde kullanılmaktadır [10-12, 14, 16].

Bu çalışmada, dokulu disk kullanılarak melt spinning yöntemiyle AA6060 alüminyum alaşımı tozları üretilmiştir. Üretim parametrelerinin toz boyutlarına, morfoloji ve mikroyapıya etkileri incelenmiştir.

### 2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada, kimyasal bileşimi % ağırlık olarak, 0,35-0,6Mg, 0,3-0,6Si, 0,1-0,3Fe, 0,15Zn, 0,1Cu, 0,1Ti, 0,1Mn, 0,05Cr ve kalan Al, olan AA6060 alüminyum alaşımı kullanılmıştır (ASTM B221-14). AA6060 alüminyum alaşımı tozların üretimi, Karadeniz Teknik Üniversitesi,



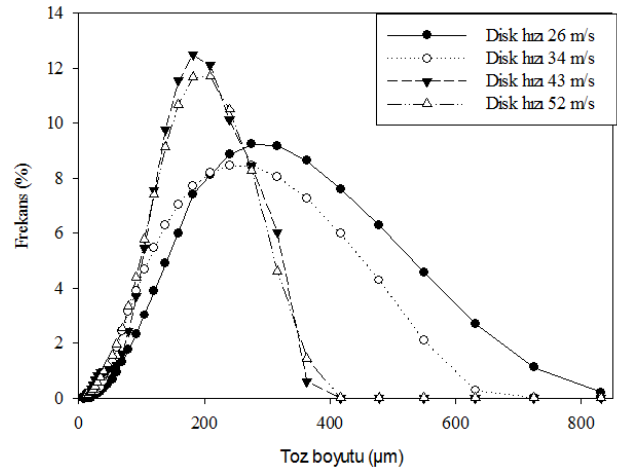


Şekil 3. AA6060 alüminyum alaşımına ait -250/180 µm elek aralığı tozların morfolojileri

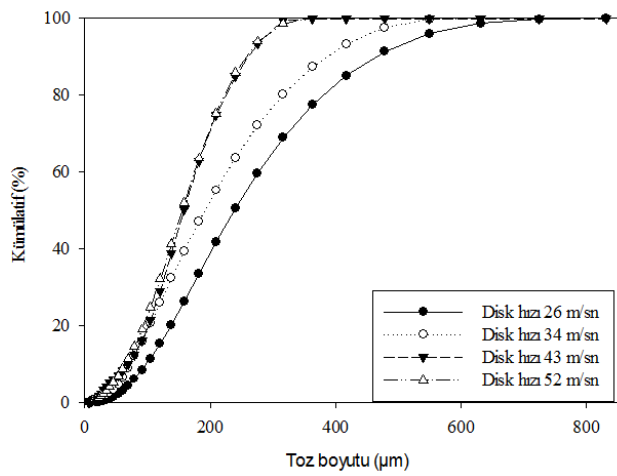
Üretim parametrelerinin toz boyut dağılımına ve ortalama toz boyutuna etkisini araştırmak amacıyla atomizasyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen tozlardan 250 µm elek altına geçenler değerlendirilmeye alınmıştır. Konileme-dörtleme yöntemiyle elde edilen tozlardan örnekler alınarak, lazerli toz boyut analiz cihazında (mastersizer) frekans grafikleri ile kümülatif boyut dağılımı grafikleri elde edilmiştir. Kümülatif boyut dağılımı grafiklerinde %50 kümülatif noktaya karşılık gelen değer ortalama toz boyutu ( $d_{50}$ ) olarak alınmıştır. Deneysel çalışmalar bölümünde belirtilen proses parametrelerine göre bulunan sonuçlar Şekil 4-11'de verilmiştir.

Disk hızının üretilen AA6060 alüminyum alaşımı tozların frekans ve kümülatif dağılıma etkisi Şekil 4'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, artan disk hızı ile boyut dağılım aralığı daralmakta ve düşük toz boyutu yönünde dağılım sergilemektedir. Bu çalışmada atomizasyon sonrası 250 µm elek altına geçen tozlar boyut hesaplamalarında kullanılmıştır. Ancak, Şekil 4 incelendiğinde, boyut dağılımı eğrilerinin çoğunlukla 250 µm üstünde olduğu görülecektir. Oysa 250 µm üzerinde tozların olmaması gerekirdi. Bunun sebebi tozların şekli ile açıklanabilir. Şekil 3'ten de görüldüğü üzere, tozlar genellikle çubuksu şekle sahiptirler. Eleme işleminde tozlar elek altına en küçük boyutlarından, yani çubuk çapından geçmektedir. Tozun eşdeğer çapı eleme işleminde hesaba katılamamaktadır. Aynı tozların lazerli parçacık analiz cihazında (mastersizer) yapılan boyut hesaplamalarında aynı tozların tüm yüzeyi taranmak suretiyle tüm boyut işleme dâhil edilmektedir. Bu yüzden mastersizer'dan elde edilen eğriler 250 µm boyutunu geçmektedir. Bu durum aynı zamanda toz şekli küresel dışında herhangi bir şekilde olduğunda elek analizinin yetersizliğini de ortaya koymaktadır.

Disk hızının ortalama toz boyutuna etkisi Şekil 5'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, artan disk hızı ile ince boyutta toz üretiminin arttığı ve ortalama toz boyutunun azaldığı gözlemlenmiştir. 26, 34, 43 ve 52 m/s disk hızlarında elde edilen ortalama toz boyutu ( $d_{50}$ ) değerleri sırasıyla 274, 220, 181 ve 177 µm olarak bulunmuştur [19, 20].

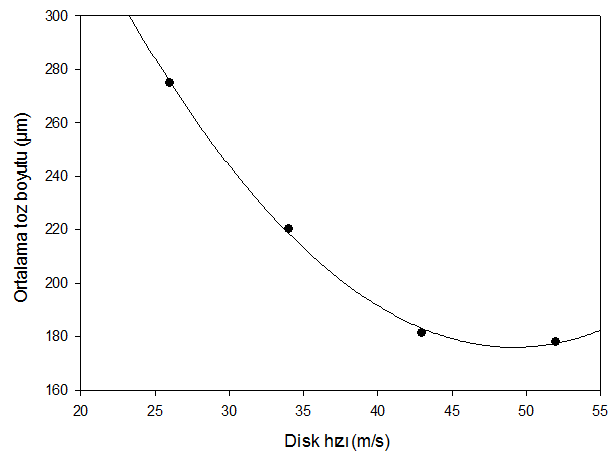


(a)



(b)

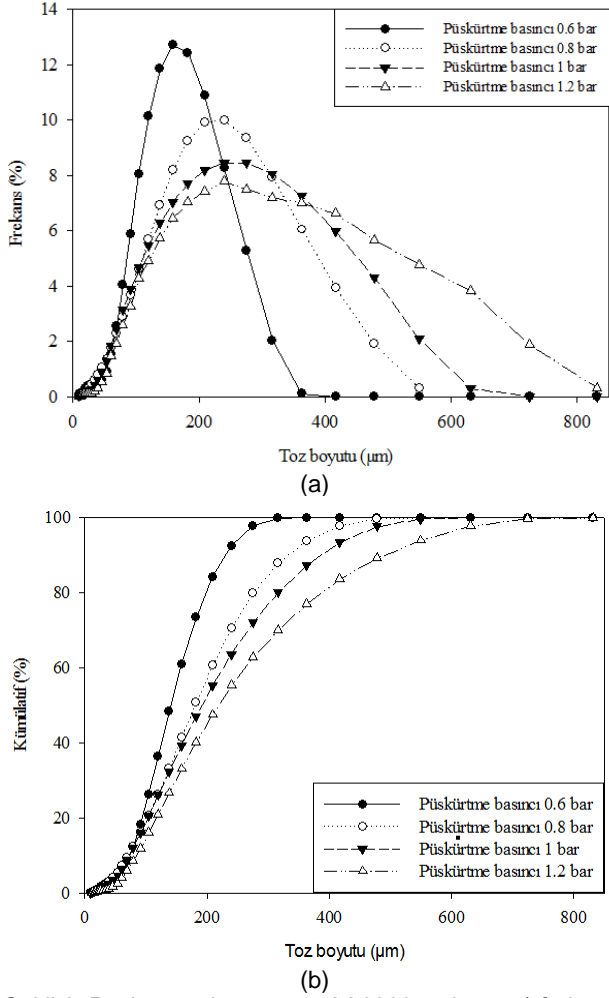
Şekil 4. Melt spinning yöntemi ile üretilen . AA6060 alüminyum alaşımı tozlarda disk hızının; a) frekans, b) kümülatif boyut dağılımına etkisi



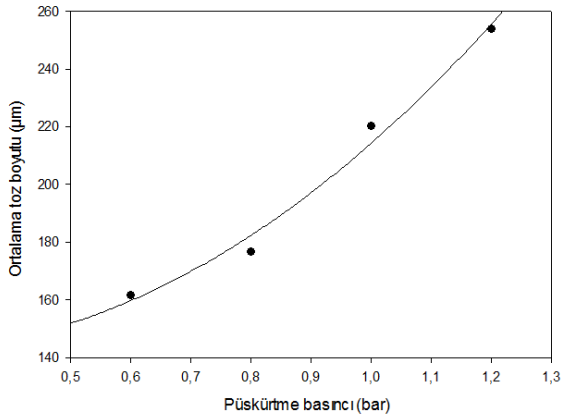
Şekil 5. Disk hızının ortalama toz boyutuna etkisi

Püskürtme basıncının frekans ve kümülatif boyut dağılımı ile ortalama toz boyutuna etkisi Şekil 6 ve 7' de verilmiştir. Azalan püskürtme basıncıyla toz boyutu azalmakta, frekans ve kümülatif dağılım eğrileri sol tarafa, ince boyutlu toz yönüne doğru kaymaktadır. 0,6, 0,8, 1 ve 1,2 bar

püskürtme basınçlarında elde edilen  $d_{50}$  değerleri sırasıyla 161, 176, 220 ve 253  $\mu\text{m}$  olarak bulunmuştur.



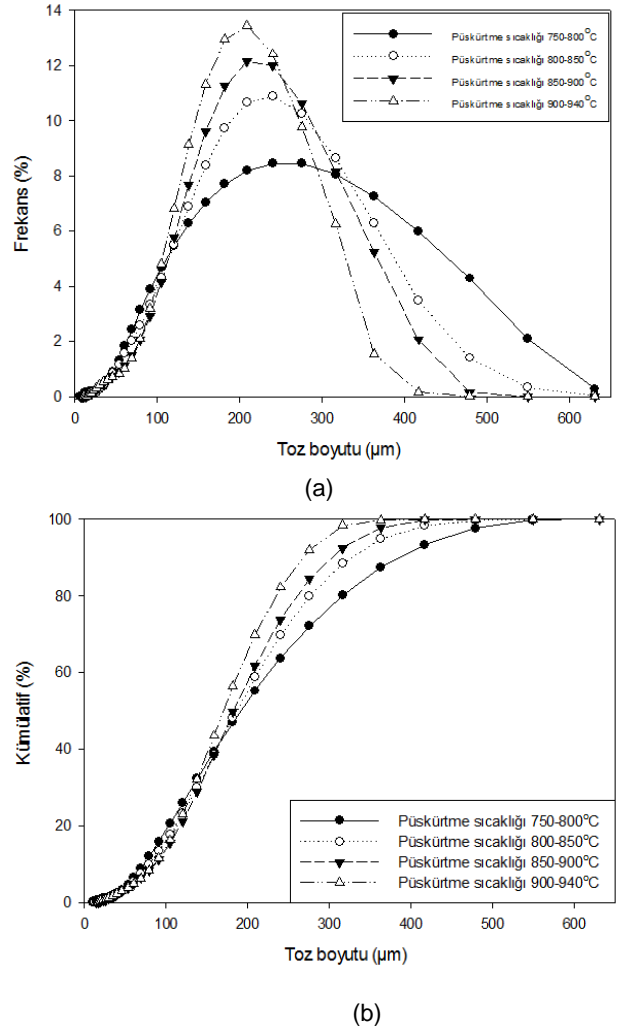
Şekil 6. Püskürtme basıncının AA6060 tozların; a) frekans, b) kümülatif boyut dağılımına etkisi



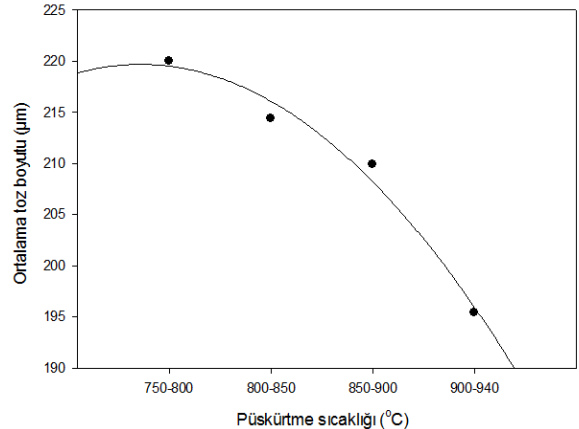
Şekil 7. Püskürtme basıncının ortalama toz boyutuna etkisi

Sıvı metal sıcaklığının frekans, kümülatif boyut dağılımı ve ortalama toz boyutuna etkisi Şekil 8 ve 9'da gösterilmiştir. Artan metal sıcaklığı ile boyut dağılım aralıkları daralmış, ince boyutlu toz yüzdeleri artmıştır. 750-800, 800-850,

850-900 ve 900-940°C sıcaklık aralıklarındaki ortalama toz boyutu değerleri ( $d_{50}$ ) sırasıyla 220, 214, 209 ve 195  $\mu\text{m}$  olarak bulunmuştur.



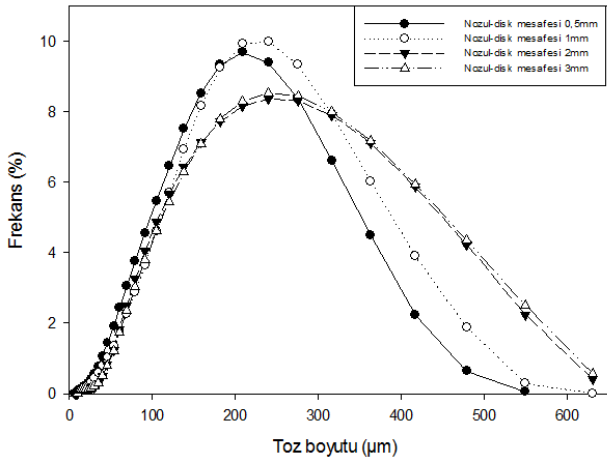
Şekil 8. Üretilen AA6060 tozlarında sıvı metal sıcaklığının; a) frekans, b) kümülatif boyut dağılımına etkisi



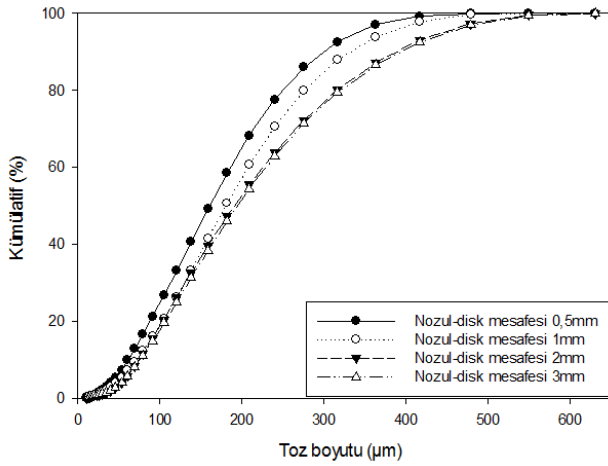
Şekil 9. Sıvı metal sıcaklığının ortalama toz boyutuna etkisi

Şekil 10 ve 11'de nozul-disk mesafesinin frekans, kümülatif boyut dağılımı ve ortalama toz boyutuna etkisi görülmektedir. 0,5, 1, 2 ve 3 mm nozul-disk arası mesafelerde elde edilen  $d_{50}$  değerleri sırasıyla 184, 207, 218 ve 223  $\mu\text{m}$  olarak bulunmuştur.



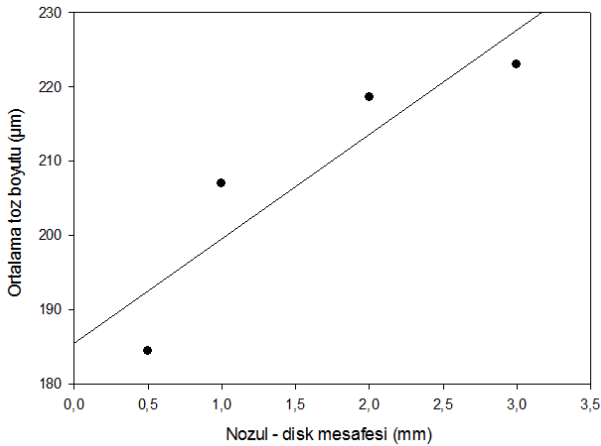


(a)



(b)

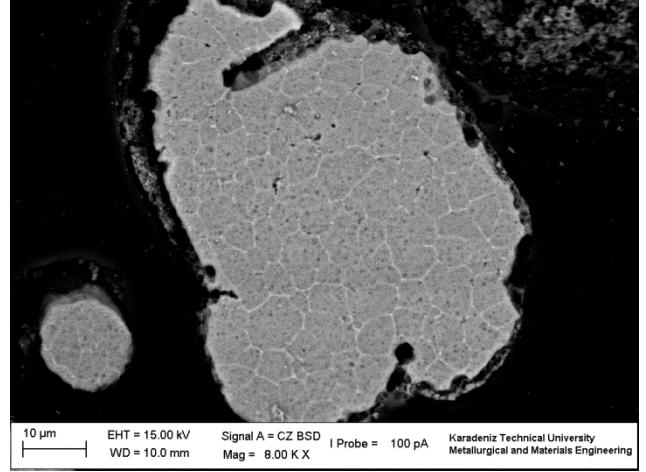
Şekil 10. Melt spinning yönteminde nozul-disk arası mesafenin; a) frekans, b) kümülatif boyut dağılımına etkisi.



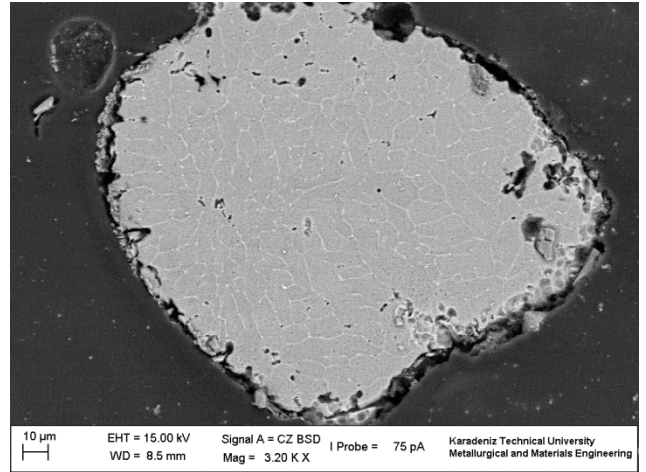
Şekil 11. Nozul - disk mesafenin ortalama toz boyutuna etkisi

Melt spinning yöntemi ile üretilen AA6060 alüminyum alaşımı tozların mikroyapı incelemeleri sonucunda, genel olarak eş eksenli hücreli bir yapının oluştuğu, azalan toz boyutuyla ortalama hücre boyutunun azaldığı belirlenmiştir.

A Yapılan incelemeler sonucunda, 46, 57, 72, 85, 98, 115, 127, 142, 161 ve 193 µm boyutlarındaki tozlar için ortalama tane boyutları sırasıyla 4,8, 5,2, 5,8, 6, 6,3, 6,8, 7, 7,6, 7,9 ve 8,3 µm olarak bulunmuştur. Üretilen tozların mikroyapıları Şekil 12 ve 13'te verilmiştir.



Şekil 12. AA6060 alüminyum alaşımı tozun mikroyapısı, toz boyutu 57 µm.



Şekil 13. AA6060 tozu mikroyapısı, toz boyutu 161 µm.

#### 4. Sonuçlar

1. Melt spinning yöntemiyle dokulu disk kullanarak üretilen AA6060 tozları genellikle çubuksu, pulsu, yapraksı ve düzensiz şekilde olup, toz boyutuna bağlı olarak parçacık şekli değişmiştir.
2. Disk hızı, püskürtme basıncı, sıvı metal sıcaklığı ve nozul-disk mesafe gibi melt spinning parametrelerinin toz şeklini etkilemediği tespit edilmiştir.
3. Melt spinning parametrelerinin ortalama toz boyutunu etkilediği gözlenmiştir.
4. Üretim parametreleri arasında en düşük ortalama boyutta tozlar 0,6 bar püskürtme basıncında elde edilmiştir.

5. Üretilen tozların mikroyapıları genellikle eşeksenli hücresel olup, azalan toz boyutuyla ortalama hücre boyutu azalmıştır.

## 5. Referanslar

- [1] M. S. El-Eskandarany, "1. Introduction," in *Mechanical Alloying - Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy (2nd Edition)*, ed: Elsevier, 2015.
- [2] T. S. Sudarshan and T. S. Srivatsan, *Rapid Solidification Technology: An Engineering Guide*. Technomic Publishing Company, 1993.
- [3] M. Kamal and U. S. Mohammad, "Chill-Block Melt Spin Technique," in *Review : Chill-Block Melt Spin Technique : Theories and Application*, ed Sharjah, UAE: Bentham Science Publishers, 2012, pp. 42-69.
- [4] D. Webster, "Properties and microstructure of aluminum-copper-magnesium-lithium alloys," *Metallurgical Transactions A*, vol. 10, pp. 1913-1921, 1979/12/01 1979.
- [5] S. Saritaş, M. Türker, and N. Durlu, *Toz Metalurjisi ve Parçacıklı Malzeme İşlemleri*, 2007.
- [6] S. Saritaş and C. Doğan, "Metal Powder Production By Centrifugal Atomization," *Int. Journal of Powder Metallurgy*, vol. 30, pp. 419-427, 1994.
- [7] F. C. Campbell, "8.2.2 Atomization," in *Metals Fabrication - Understanding the Basics*, ed: ASM International.
- [8] Y.-W. Kim and T.-H. Nam, "The effect of the melt spinning processing parameters on the martensitic transformation in Ti50–Ni35–Cu15 shape memory alloys," *Scripta Materialia*, vol. 51, pp. 653-657, 2004.
- [9] Y.-w. Kim, Y.-m. Yun, and T.-h. Nam, "The effect of the melt spinning processing parameters on the solidification structures in Ti–30at.% Ni–20at.% Cu shape memory alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 438-440, pp. 545-548, 2006.
- [10] K. Dehghani, M. Salehi, M. Salehi, and H. Aboutalebi, "Comparing the melt-spun nanostructured aluminum 6061 foils with conventional direct chill ingot," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 489, pp. 245-252, 2008.
- [11] L. Katgerman and F. Dom, "Rapidly solidified aluminium alloys by meltspinning," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 375-377, pp. 1212-1216, 2004.
- [12] X. Dong, L. He, and P. Li, "Gradient microstructure and multiple mechanical properties of AlSi9Cu alloy ribbon produced by melt spinning," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 612, pp. 20-25, 2014.
- [13] E. Karaköse and M. Keskin, "Investigation of microstructural, mechanical and thermal properties of rapidly solidified Ni–7 wt% Si alloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 553, pp. 181-191, 9/15/ 2012.
- [14] M. L. Öveçoğlu, N. Ünlü, N. Eruslu, and A. Genç, "Characterization investigations of a melt-spun ternary Al–8Si–5.1Cu (in wt.%) alloy," *Materials Letters*, vol. 57, pp. 3296-3301, 2003.
- [15] T. Sudarshan and T. Srivatsan, *Rapid solidification technology: an engineering guide*: CRC Press, 1993.
- [16] Z. Chen, Y. Lei, and H. Zhang, "Structure and properties of nanostructured A357 alloy produced by melt spinning compared with direct chill ingot," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 7473-7477, 2011.
- [17] O. D. Neikov, I. Murashova, N. A. Yefimov, and S. Naboychenko, *Handbook of non-ferrous metal powders: technologies and applications*: Elsevier, 2009.
- [18] W. E. Frazier and J. J. Thompson, "Microstructural and phase characterization of RST A1-Ti-X alloys. Final report, 1 October 1987-1 July 1988," AD-A-203734/9/XAB; NADC-88007-60 United StatesThu Feb 07 19:56:59 EST 2008NTIS, PC A03/MF A01.GRA; GRA-89-80321; ERA-14-026728; EDB-89-070916English, 1988.
- [19] J. W. Xie, Y. Y. Zhao, and J. J. Dunkley, "Effects of processing conditions on powder particle size and morphology in centrifugal atomisation of tin," *Powder Metallurgy*, vol. 47, pp. 168-172, 2004.
- [20] S. M. Sheikhaliev, Z. I. Sheikhalieva, and J. J. Dunkley, "Spin atomisation makes tighter, safer aluminium," *Metal Powder Report*, vol. 63, pp. 28-30, 2// 2008.

# PRODUCTION OF ALUMINUM MATRIX COMPOSITES BY DIFFERENT PARAMETERS

## İN SITU ALÜMİNYUM MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN FARKLI PARAMETRELERLE ÜRETİMİ

Metin ÖNAL<sup>a</sup>, Mehmet GAVGALI<sup>b</sup>,

<sup>a</sup>Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye, monal@yyu.edu.tr

<sup>b</sup>Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye, mgavgali@atauni.edu.tr

### Özet

In situ metal matrisli kompozitler (MMK); üretim esnasında takviye fazların metal matris içerisinde kimyasal reaksiyonlarla sentezlendiği çok fazlı malzemelerdir. Bu çalışmada farklı sinterleme sıcaklığı, fırında bekletme süresi ve ısıtma/soğutma hızı parametrelerinin in situ reaksiyonlu sıcak presleme (SP) yöntemiyle üretilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiB<sub>2</sub> takviyeli MMK'lerin üretimi üzerine etkileri incelenmiştir. Başlangıç bileşenleri olarak Al-TiO<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozları kullanılmıştır. Toz karışımları 900-1000°C sıcaklıklarda ve 15-60 dakika aralığında değişen bekletme sürelerinde sinterlenmişlerdir. Elde edilen kompozitlerin mikroyapıları XRD ve SEM teknikleri ile incelenmiştir. Pin-on-disk aşınma testine tabi tutulan numunelerin sertlik değerleri mikro-vickers sertlik yöntemiyle ölçüldü. Elde edilen sonuçlara göre; üretim sıcaklığındaki, bekletme süresindeki ve ısıtma/soğutma hızlarındaki artış ile orantılı olarak elde edilen partiküllerin sayısı da artmıştır. Uygulanan bu parametreler kompozitlerin mikro sertliklerinin ve aşınma dirençlerinin artışına neden olmuştur.

**Anahtar kelimeler:** kompozit, partikül, sertlik, aşınma

### Abstract

In situ metal matrix composites (MMCs) are multiphase materials that reinforcing phases are synthesised in the metal matrix by chemical reactions during fabrication. In this study effects of different sintering temperature, holding time in furnace and heating/cooling rate parameters on producing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiB<sub>2</sub> reinforced MMCs by in situ reactions through HP (hot pressing) method were investigated. Al-TiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders were used as preliminary components. Powder mixtures were sintered at 900-1000°C temperatures in the range of 15-60 minutes holding times. Microstructures of obtained composites were investigated by XRD and SEM techniques. Hardness values of samples was measured by micro-vickers hardness method subjected to pin-on-disc wear test. According to the results, obtained particle numbers have increased with up at the production temperature, holding time and heating/cooling rate. Applied these parameters caused increasing micro- hardness and wear resistance of the composites.

**Keywords:** composite, particle, hardness, wear

### 1. Giriş

Geliştirilmiş fiziksel ve mekanik özellikleri, malzeme ve enerji kazancı bakımından hafif olmaları nedeni ile metal matrisli kompozitler (MMK) yeni malzemeler olarak dikkati çekmektedir. Bu özelliklerinin yanında iyi sürtünme ve aşınma özellikleri nedeni ile aşınmaya karşı uygulamalarda sürtünen ve aşınan bölgelerin veya parçanın tamamının bu malzemelerden yapılması giderek yaygınlaşan metal matrisli kompozit uygulamalarındandır. Matrise dışarıdan katılan veya matris bünyesinde oluşturulan takviye elemanları kompozitin başta sertlik olmak üzere korozyon ve aşınma direnci gibi özelliklerini değiştirmektedirler [1]. Takviye elemanları genellikle partikül, whisker ve fiber şeklindedirler [2]. Bu konunun seçiminde, nispeten daha düşük maliyetli olan sıcak presleme yöntemi ve daha homojen bir mikroyapı oluşmasına elverişli olan in situ üretim tekniğinin avantajları etkili olmuştur. Literatürde nadir olarak yer alan farklı ısıtma/soğutma hızlarının mikroyapı üzerine olan etkisi çalışmanın özgülüğünü oluşturmaktadır.

Başlangıç materyali olan Al-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozları karıştırıldıktan sonra üretim kalıbı içerisinde sinterleme fırınına yerleştirilip üretim öncesi ve sonrasında malzeme yoğunluğunun artması amacıyla preslenerek, belirlenen işlem parametreleri (sinterleme sıcaklığı, fırında tutma süresi ve farklı ısıtma-soğutma hızları) uygulandıktan sonra elde edilen kompozitlerin diferansiyel termal (DTA) ve XRD analizleri, taramalı elektron mikroskopu (SEM) yardımıyla mikroyapı incelemeleri ve EDS analizleri ile birlikte mikro sertlik ölçümleri yapılmış ve pin-on-disk cihazında aşınma davranışları incelenmiştir.

### 2. Deneysel İşlemler

Kompozit üretimleri için fiziksel özellikleri Tablo 1'de verilen Al, TiO<sub>2</sub> ve B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> başlangıç tozları karışım halinde kullanıldı. Yapılan tüm karışımlar toplam 25 gr.'lık numuneler elde edilecek şekilde hazırlandı.

Tablo 1. Başlangıç tozlarının özellikleri

TOZ	SAFLIK (%)	BOYUT (µM)	YOĞUNLUK (GR/CM <sup>3</sup> )
Al	99	1-5	2,699
TiO <sub>2</sub>	94	0,3-1	4,260
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98,5	1-2	2,470

Kompozit malzemelerin üretimi için konvansiyonel sıcak presleme yöntemi kullanıldı. Başlangıç tozları iki saat süreyle üç boyutlu bir turbula mikser içerisinde homojen olarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi bittikten sonra toz karışımları, nem gidermek amacıyla kurutma fırınında 70°C sıcaklıkta bir saat süreyle bekletildi. Hazırlanan toz karışımları tek eksenenden basmalı kare bir kalıp içerisine yerleştirildi. Kompozit malzemelerin yoğunluğunu artırmak amacı ile uygulanması gereken soğuk presleme işlemi, 70 bar basınç altında 2 saat süreyle gerçekleştirildi. Daha sonra içerisinde toz karışımı bulunan kalıp, argon (Ar) gazı atmosferi altında (Şekil 3.1'de sol arka taraftaki Argon tüpü vasıtasıyla) hazır tutulan ve kompozit malzeme üretimleri için özel olarak dizayn edilmiş, 1200°C sıcaklığa kadar çıkabilen elektrikli bir fırın içerisine yerleştirildi. Üretim sıcaklığına ulaşıldıktan sonra toz karışımları farklı sürelerde ve sıcaklıklarda sinterlendiler. Numuneler, yerinde reaksiyonların gerçekleşmesinin ardından eriyik sıcaklığı, Al'un yarı sıvı-yarı katı sıcaklık aralığına düşürülüp elde edilen üretimleri yoğunlaştırmak amacıyla sıcak olarak tekrar preslendiler. Sıcak presleme esnasında hem poroziteyi azaltmak hem de eriyiğin kalıp dışına sızmasını engellemek amacıyla maksimum 10 barlık bir basınç uygulandı. Kompozit malzemelerin üretimleri için sinterleme süreleri 15-30-45 ve 60 dakika olarak seçilmiştir. Isıtma hızı, ilk üretilen numune grubunda; 900°C için - 6,45°C/dak. ve 1000°C için - 5,82°C/dak. olarak tespit edilmiştir. Soğutma işlemi ise iki farklı soğuma aşamasından ibarettir. Bunlardan ilkinin, numunelerin belirlenen sinterleme süresinin sonuna gelindikten sonra matrisin yarı katı-yarı sıvı sıcaklığa düştüğü 580°C'e kadar fırın içerisinde bekletme; ikincisini ise fırından çıkarıldıktan sonra oda sıcaklığında soğutma işlemleri oluşturmaktadır. Bu yüzden ilk numune grubu için uygulanan çevrim **yavaş ısıtma/yavaş soğutma (Y/Y)** olarak isimlendirilmiştir. İkinci numune grubunda ise ısıtma ve soğuma hızları çok daha yüksektir ve soğutma işlemleri ilkinin göre daha farklıdır. Şöyle ki; yine iki aşamadan oluşan soğumanın ilki fırın içerisindeki numunelerin sıcaklığının 580°C'e, dış hava kaynaklı bir fan vasıtasıyla hızlıca düşürülmesi ve fırından çıkarıldıktan hemen sonra 0,35 L/dak.'lık sabit su debisi altında, kalıbın çatlamasını önleyecek şekilde alt kalıba su verilerek soğutulmasından oluşmaktadır. Bu numune grubuna uygulanan çevrim ise **hızlı ısıtma/hızlı soğutma (H/H)** olarak adlandırılmıştır. Tablo 2'de her iki çevrime de ait dotalar bulunmaktadır.

**Tablo 2. Her iki çevrime ait ısıtma ve soğutma hızları**

Numune Grubu	Isıtma hızı (°C/dak) (900°C - 1000°C)	Fırında soğ. hızı	Oda sic. soğutma hızı
(Y/Y)	6,45 - 5,82	6,97 - 6,42	5,53 - 5,44
(H/H)	18,29 - 17,5	23,01 - 22,08	42,7 - 40,51

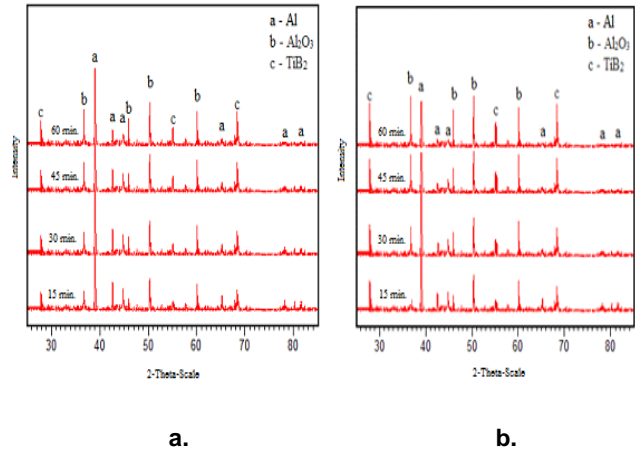
Üretilen kompozit malzemelerden en az iki numune çıkarılarak XRD analizleri, SEM ve EDS incelemeleri, pin-on-disk test cihazında aşınma deneyleri ve mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Aşınma deneyleri için numuneler 15 mm x 15 mm x 4 mm (en-boy-kalınlık) ebatlarında

hazırlanmışlardır. Üretilen kompozitler, 20 N yük altında, 2000 m kayma mesafesinde 2 m/s kayma hızıyla aşınma testine tabi tutuldular. Kompozitlerin mikrosertlik ölçümleri (vickers) ise 100 gf-kuvvet ile 10 saniye boyunca, her numuneden en az 5 ölçüm alınarak gerçekleştirildi (Innovatest 422D).

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1 Kompozit Numunelerin XRD Analizleri

AYNI MİKTARDAKİ TOZ KARIŞIMLARININ, FIRIN İÇERİSİNDE SIRASIYLA 15-30-45 VE 60 DAKİKA ARALIKLARLA, 900°C VE 1000°C SICAKLIKTA BEKLETİLEREK SİNERLENMELERİNDEN SONRA ELDE EDİLEN KOMPOZİTLERİN XRD ANALİZLERİ ŞEKİL 1'DE VERİLMEKTEDİR.



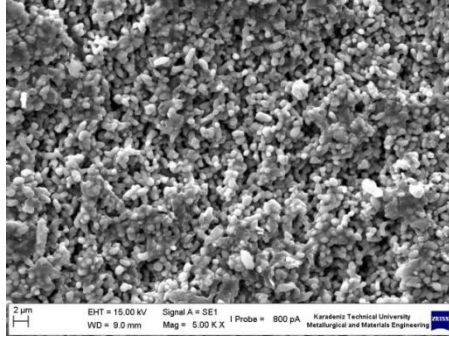
Şekil 1. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş kompozitlerin XRD analizleri **a.** 900°C **b.** 1000°C

Kompozitlerin XRD analizlerinde iç yapılarında, matris bileşeni olan alüminyumun yükselen sıcaklık ve artan fırında bekletme süreleri ile azaldığı görülmektedir. Buradan alüminyum miktarının azalması sonucunda, kompozitlerin bünyesinde sentezlenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partiküllerinin sayısında artış yaşandığı dolayısıyla artan sıcaklık ve bekletme süresi ile birlikte reaksiyona giren alüminyum miktarının arttığı sonucu çıkarılabilir. Lü ve arkadaşları 2001'de yaptıkları çalışmada, kompozit içerisindeki TiB<sub>2</sub> takviye elemanlarının hacim içeriğinin artmasıyla birlikte başlangıçta reaksiyona sokulan Al, Ti ve B elementlerinin azalmaya başladığını dolayısıyla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiB<sub>2</sub> miktarında artış olduğunu gözlemişlerdir [3]. Sıcaklığın yükselmesiyle beraber oluşan takviyelerin yoğunlukları da artmaktadır. Her iki çevrimde de üretilen numunelerin XRD analizleri benzerlik göstermektedir.

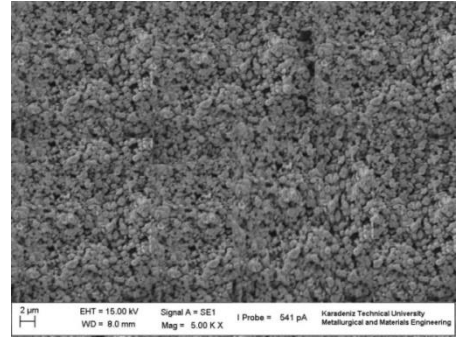
#### 3.2 Kompozit Numunelerin SEM Görüntüleri

Üretilen kompozitlerin 5.000 büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 2'deki gibidir.

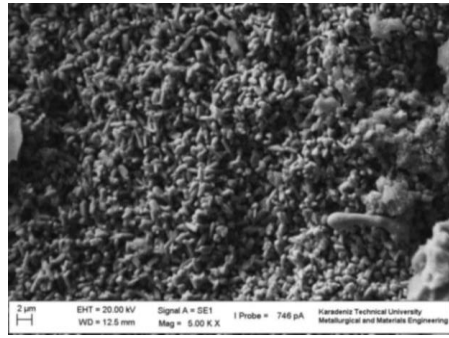




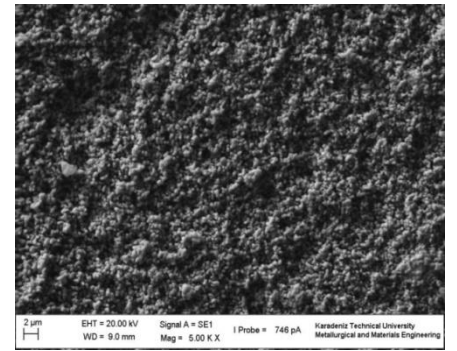
a.



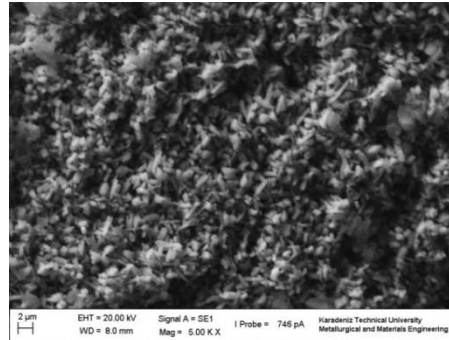
e.



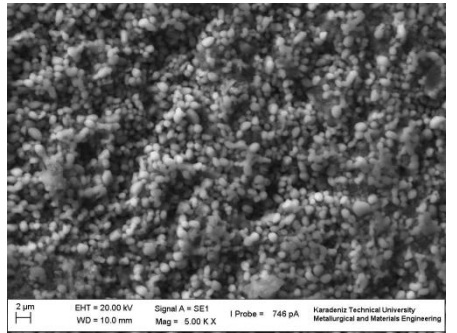
b.



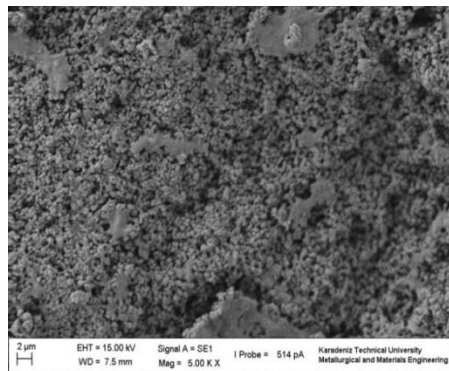
f.



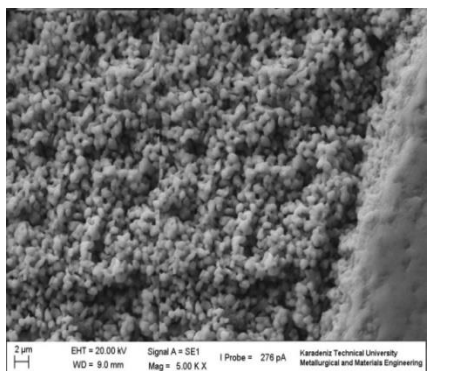
c.



g.



d.



h.

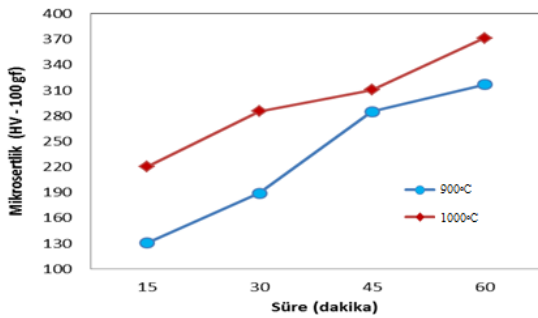
Şekil 2. Farklı sıcaklık ve bekleme sürelerinde sinterlenmiş kompozitlerin SEM görüntüleri (x5.000)  
a.900°C – 15 dak. b.900°C – 30dak. c.900°C – 45dak. d.900°C – 60dak e.1000°C – 15 dak f.1000°C – 30 dak  
g.1000°C – 45 dak h. 1000°C – 60 dak



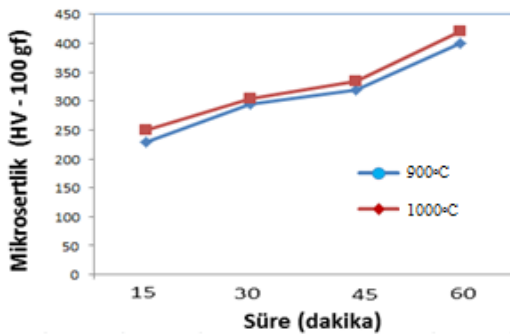
Şekil 2'de fırında bekletme süresinin artmasıyla birlikte (15-60 dakika) oluşan partiküllerin sayısında da artış görülmektedir. Dikici ve arkadaşlarının, saf alüminyum içerisinde  $Al_2O_3$  partikül sentezlenmesi ile ilgili yaptıkları çalışmada sinterleme süresinin arttıkça mikron altı büyüklüklerdeki  $\alpha-Al_2O_3$  partiküllerinin oluşum hızında ve sayısında hızlı bir artış olduğunu belirtilmektedir [4].  $1000^\circ C$ 'de sinterlenmiş kompozitlerin partiküllerinin artan sinterleme süreleri ile birlikte irileştikleri gözlenmiştir (g-h). German M.-R., sinterleme ile ilgili çalışmalarında benzer şekilde partikül irileşmesine dair bilgilerin varlığından söz etmektedir [5]. Buradan sıcaklığın partikül boyutları üzerinde etkili olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

### 3.3 Kompozit Numunelerin Mikrosertlikleri

Kompozitlerin mikrosertlik değerlerinin sıcaklıkla ve fırında bekletme süresiyle değişimini gösteren grafik Şekil 3'deki gibidir. Her iki sıcaklıkta da, artan bekletme süreleri ile mikrosertlik değerlerinin arttığı görülmektedir. 2. grupta yer alan hızlı ısıtma ve hızlı soğutma şartları uygulanan numunelerin sertlik değerlerinin 1. grup numunelerine göre daha fazla olduğu ölçülmüştür.



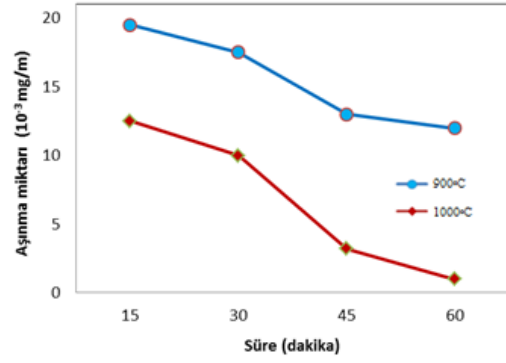
Şekil 3. 1. Grup numunelerin mikrosertlik değerleri



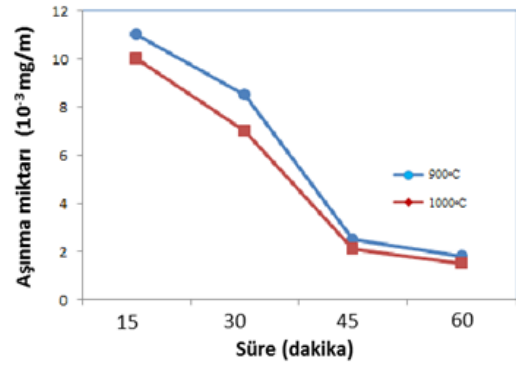
Şekil 4. 2. Grup numunelerin mikrosertlik değerleri

### 3.4 Kompozit Numunelerin Aşınma Miktarları

Üretilen kompozitlerin 20 N yük altında, 2000 m kayma mesafesinde ilk ağırlıkları ile aşınmadan sonraki ağırlıklarının ölçülmesi neticesinde oluşan ağırlık kaybının sinterleme süresi ile değişimini gösteren grafik Şekil 5 ve 6'daki gibidir. Aşınma miktarı 'mg/m' cinsinden hesaplanmıştır.



Şekil 5. 1. Grup numunelerin aşınma miktarları



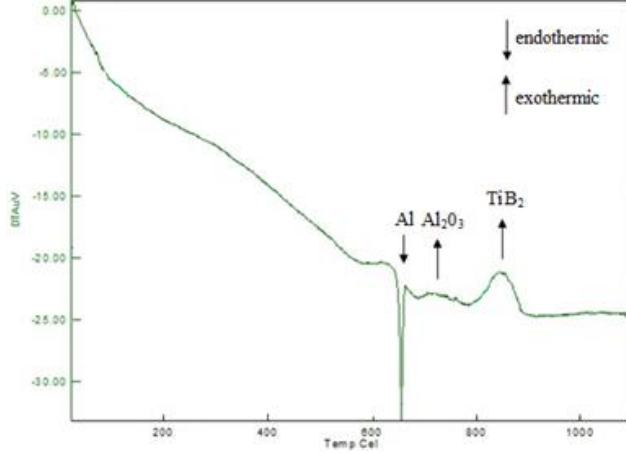
Şekil 6. 2. Grup numunelerin aşınma miktarları

Şekil 5 ve 6'da görülen grafiklerde, kompozitlerin mikrosertlik değerleriyle uyumlu olacak şekilde aşınma miktarının da artan sıcaklık/süre ve hızlandırılan ısıtma/soğutma çevrimi ile azaldığı görülmektedir. Oluşan sert seramik partikül sayılarının artışı ile birlikte kompozitlerin sertlik değerleri de artmakta dolayısıyla aşınma dirençleri de yükselmektedir. Kök 2005'de, 2024 alüminyum alaşımı matris içerisinde vorteks yöntemiyle elde ettiği  $Al_2O_3$  partiküllerinin sayı ve boyutlarındaki artışın kompozitlerin aşınma direncini artırdığına dikkat çekmektedir [6].

Balcı ve arkadaşlarının 2014'de mekanik alaşımlama yöntemiyle alüminyum matris içinde  $TiB_2$  elde etmek amacıyla yaptıkları çalışmada, takviye elemanlarının miktarlarındaki artış ile birlikte kompozitlerin sertlik değerlerinin de arttığını belirtmektedirler [7].

### 3.5 Başlangıç Tozlarının DTA Analizi

Toz karışımının hangi sıcaklıklarda reaksiyon vereceklerini tespit edebilmek amacıyla yapılan DTA analizine ait eğri Şekil 7'de verilmektedir. Grafikte; aşağı doğru olan yönlenmeler endotermik yani ısı alan bir reaksiyonu, yukarı doğru olanlar ise ekzotermik yani ısı veren reaksiyonları göstermektedir. Burada Al'un ergimesi endotermik,  $Al_2O_3$  ve  $TiB_2$ 'ün oluşumları ise yeni bağ oluşumlarını kanıtlar niteliğinde ekzotermiktir.



Şekil 7. Toz karışımının DTA analizi

Şekil 7'deki DTA analizindeki endotermik pik; Al'un yaklaşık olarak 670°C'deki ergimesine tekabül etmektedir. Al'un ergimesinden sonra 720°C civarında alümina ( $Al_2O_3$ ) bileşiğinin, hemen ardından ise 840°C yakınlarında  $TiB_2$  fazının oluşacağı gözlenmektedir. Tekmen vd. (2008)'nin yaptıkları DTA eğrisi analizlerinde yaklaşık olarak bu sıcaklıklarda endotermik ve ekzotermik pikler oluştuğunu belirtmektedirler [8].

Literatürde yer alan üretim şartlarının genelinde ya düşük sıcaklıklar tercih edilmiş ya da yüksek sıcaklıklar da uzun süreler beklenilmediği gözlenmiştir. Dolayısıyla çalışmaların birçoğunda intermetalik bir faz olan  $Al_3Ti$ 'nin varlığından söz edilmektedir. Hem 1. grup hem de 2. grup numunelerin XRD analizleri ile SEM görüntülerinde  $Al_3Ti$  fazına rastlanılmamıştır. Bunun nedeni birkaç farkı yaklaşımla açıklanabilir. Bunlardan birincisi; bahsedildiği gibi seçilen her iki grup numune için de seçilen üretim sıcaklıklarının bir hayli yüksek olmasıdır. İkinci bir yaklaşım; seçilen sıcaklıklarda yapılan sinterleme süresinin uzun olmasıdır. Çünkü artan sıcaklık ve süre ile birlikte bir geçiş fazı olan  $Al_3Ti$  fazı çözünerek daha kararlı olan  $TiB_2$  fazına dönüşmektedir [9]. Bir diğer yaklaşım ise; uygulanan ısıtma ve soğutma çevrimlerinde bu fazın oluşması için gereken sıcaklık aralığının hızlı bir şekilde geçilmiş olabileceğidir. Çünkü tozların DTA analizinde Al,  $Al_2O_3$  ve  $TiB_2$  piklerinin haricinde herhangi bir pik bulunmamaktadır.

#### 4. Sonuçlar

Çalışma sonucunda;

- Alüminyum matris içerisinde sıcak presleme metoduyla in situ fazların başarıyla sentezlediği, başlangıç tozlarının oksit formlarının kullanılması sayesinde üretim maliyetlerinin düşürülebileceği ve ikinci bir takviye fazı elde edilebileceği anlaşılmaktadır.
- Sinterleme sıcaklığının ve süresinin, matris içerisinde daha fazla takviye elemanı sentezlenmesi hususunda etkin bir parametre olduğu dolayısıyla kompozitlerin sertlik ve aşınma dirençlerinin yükseldiği görülmektedir.

- Sinterleme öncesi uygulanan soğuk presin daha yüksek, sıcak presin ise daha düşük basınçlarda olacak şekilde uygulanması sayesinde daha yoğun kompozitler elde edilebilmektedir.
- Uygulanan ısıtma/soğutma çevrimlerinin, istenmeyen fazların elimine edilebilmesine ve kompozit numunelerin mikrosertliklerinin ve aşınma dirençlerinin artışına önemli katkılar sağladığı görülmüştür.

Konuyla ilgili yapılacak olan çalışmalarda; seramik partiküllerin sentezlenebileceği sıcaklık ve sinterleme sürelerinin, enerji maliyetlerini azaltabilmek amacıyla, optimize edilmesi üzerinde durulması faydalı olacaktır. Çalışmanın öncelikli hedeflerinden birisi; eş zamanlı olarak uygulanan basınç ve sıcaklığın neticesinde yoğunluğu artırılmış kompozit numuneler elde edebilmektir. Bu çalışmada porozitelerin önüne geçilerek kompozit numunelerin yoğunluğunun artırılabilirliği gözlenmiştir. Dolayısıyla yapılacak olan çalışmalarda basınç, sıcaklık ve sinterleme sürelerinin bir fonksiyonu olan yoğunluğun nasıl daha da artırılabilirliği ve ulaşılacak en yüksek yoğunluk miktarı üzerinde durulabilir.

#### Kaynaklar

- [1] Sharifi M.E., Karimzadeh F., Enayati H.M., Preparation of  $Al_2O_3$ - $TiB_2$  nanocomposite powder by mechanochemical reaction between Al,  $B_2O_3$  and Ti, *Advanced Powder Technology*, 22, 526- 531, 2011.
- [2] S.C. Tjong, Lau C.-K., Properties and abrasive wear of  $TiB_2/Al$ -4%Cu composites produced by hot isostatic pressing, *Composites Science and Technology*, 59, 1999.
- [3] Lü. L, Lai, M.O., Su, Y., Teo, H.L., Feng, C.F., In situ  $TiB_2$  reinforced Al alloy composites, *Scripta Materialia*, 45, 1017-1023, 2001.
- [4] Dikici B., Gavali M., The effect of sintering time on synthesis of in-situ submicron  $\alpha$ - $Al_2O_3$  particles by the exothermic reactions of CuO particles in molten pure Al, *Journal of Alloys and Compounds* 551, 101-107, 2013.
- [5] German M.-R., *Sintering Theory and Practice Book*, ISBN 978-0471057864, 1996.
- [6] Kök M., Abrasive wear of  $Al_2O_3$  particle reinforced 2024 aluminium alloy composites fabricated by vortex method, *Composites: Part A* 37, 457-464, 2006.
- [7] Balcı Ö., Ağaoğulları D., Gökce H., Duman İ., Öveçoğlu L.-M., Influence of  $TiB_2$  particle size on the microstructure and properties of Al matrix composites prepared via mechanical alloying and pressureless sintering, *Journal of Alloys and Compounds* 586, S78-S84, 2014.

- [8] Tekmen, C., Tsunekawa, Y., Okumiya, M., In situ TiB<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formation by DC plasma spraying , *Surface & Coating Technology*, 202, 4170-4175, 2008.
- [9] Dikici, B., Al/TiC metal matriksli nano kompozitlerin sıcak pres yöntemiyle üretilmesi ve karakterizasyonu, Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2008.

# THE EFFECT OF FEED RATE AND CUTTING SPEED OF MICRO MILLING WCu COMPOSITE MATERIAL ON TOOL WEAR

## WCu KOMPOZİT MALZEMESİNİN MİKRO FREZELENMESİNDE İLERLEME VE KESME HIZININ TAKIM AŞINMASINA ETKİSİ

Ali ERÇETİN<sup>a</sup>, Muzaffer ERDOĞAN<sup>b</sup>, Kubilay ASLANTAŞ<sup>c</sup>, Ömer EKİNCİ<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye, E-posta: aliercetin@bingol.edu.tr

<sup>b</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, Türkiye, E-posta: merdogan@aku.edu.tr

<sup>c</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, Türkiye, E-posta: aslantas@aku.edu.tr

<sup>d</sup>Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye, E-posta: oekinci@bingol.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada 1000 °C de sinterlenerek üretilen WCu 70/30 kompozit malzemesinin mikro frezeleme işlemine tabi tutulması sonucu kesici takım uçlarında meydana gelen aşınmalar incelenmiştir. Takım aşınması üzerinde farklı ilerleme hızlarının etkisini belirlemek için bir dizi mikro frezeleme testleri sabit kesme hızı ve sabit kesme derinliğinde gerçekleştirilmiştir. Mikro frezeleme işleminde çapı 0.5 mm olan iki ağızlı parmak freze takımlar kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak WCu kompozit malzemesinin sinterleme işlemi sonrası yüzey görüntüleri ve mikro frezeleme işlemi sonrasında kesici takımların aşınan yüzeylerine ait görüntüler elde edilmiştir. Takım aşınmasına bakılarak WCu 70/30 kompozit malzemesinin mikro frezeleme işleminde uygun kesme ve ilerleme hızları belirlendi. Sonuçlar gösterdi ki, minimum takım aşınması en düşük ilerleme hızında ve maksimum kesme hızında meydana gelmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Mikro frezeleme, takım aşınması, SEM, kompozit malzeme.

### Abstract

In this study, the wears that occurred on the cutting tool edges as a result of being subjected to micro-milling process of W-30%wtCu composite material produced by sintering at 1000 °C were investigated. A series of micro-milling tests were carried out at a constant cutting speed and cutting depth to determine the effect of different feed rates on tool wear. End-mill tools with a diameter of 0.5 mm and two flutes were used in the micro-milling process. Surface images of composite material after sintering and worn surfaces' images of cutting tools after micro-milling process were obtained by utilizing scanning electron microscopy (SEM). Suitable cutting speed and feed rate for micro-milling of W-30%wtCu composite material were established by observing tool wear. The results showed that minimum tool wear had taken place at minimum feed rate and maximum cutting speed.

**Keywords:** Micro milling, tool wear, SEM, composite material.

### 1. Giriş

Tungsten elementinin yüksek sertliğe ve yüksek ergime sıcaklığına sahip olması sayesinde WCu kompoziti dayanıklı bir yapıya sahiptir [1, 2]. W ve Cu elementlerinin

arasındaki ergime sıcaklığı farkının oldukça yüksek olması, WCu kompozit malzemelerinin sinterleme işlemiyle birleştirilmesini zorlaştırmaktadır [2-4]. Sinterlenmiş üç farklı tane yapısına sahip WCu malzemesinin türevleri üzerinde yapılan araştırmada, farklı kesme hızı ve ilerleme hızına bağlı olarak oluşan yüzey pürüzlülüğü ve takım aşınma durumu tespit edilmiştir. Mikro frezeleme işleminde yüzey pürüzlülüğü, kesici takım ucunun ilerleme ve kesme hızına bağlı olarak değiştiği görülmüştür [2, 3].

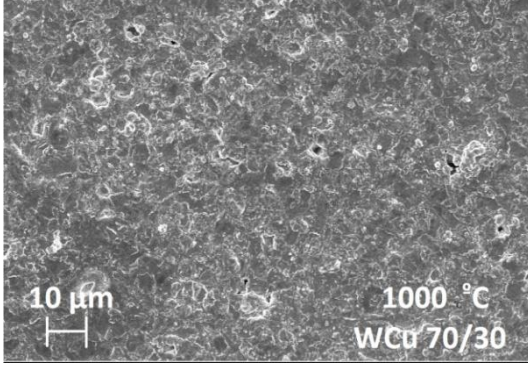
Farklı türdeki üç malzeme üzerinde uygulanan deney sonucunda talaş derinliğinin artışı ile takım ömrünün olumsuz etkilendiği saptanmıştır [5]. Mikro kesici takım uçlarının çaplarının küçük olmasından dolayı oluşan kesme kuvvetleri küçüktür. Bu nedenle yüksek torka ihtiyaç vardır [6]. Mikro frezeleme geleneksel frezeleme yöntemine benzemektedir ancak önemli farklılıklar bulunmaktadır. Kesici takımın hızlı bir şekilde aşınması veya kırılması mikro frezeleme işleminde başlıca sorunlar arasındadır. Kesme hızı, ilerleme hızı gibi parametrelerin seçimi bu yüzden önemlidir [7-11].

Bu çalışmada WCu kompozit malzemesinin mikro frezeleme işleminde farklı kesme ve ilerleme hızları uygulanarak kesici takım aşınmasına etkileri araştırılmıştır.

### 2. Materyal ve Metot

Mikron boyutlarındaki W ve Cu metal tozları ağırlıkça WCu 70/30 oranlarında karıştırılmıştır. 40 mm x 8 mm kesimine sahip bir kalıp içerisinde 500 MPa basınç altında presleme işlemine tabi tutulmuştur. Preslenen numuneler 1000 °C sıcaklığında 1,5 saat süre sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi sonrasında numunelerin metalografik incelemeleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Merkezi'nde, Leo 1430 VP markalı SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. Mikro frezeleme işlemi sonrasında aşınan kesici takımların metalografik incelemeleri için Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan Jeol JSM-6510 markalı SEM/EDX cihazı kullanılmıştır.

WCu 70/30 kompozit malzemesinin 1000 °C'de sinterleme sonrası yüzeyine ait SEM görüntüsü Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1. WCu kompozit malzemesinin 1000 °C'de sinterleme sonrası SEM görüntüsü

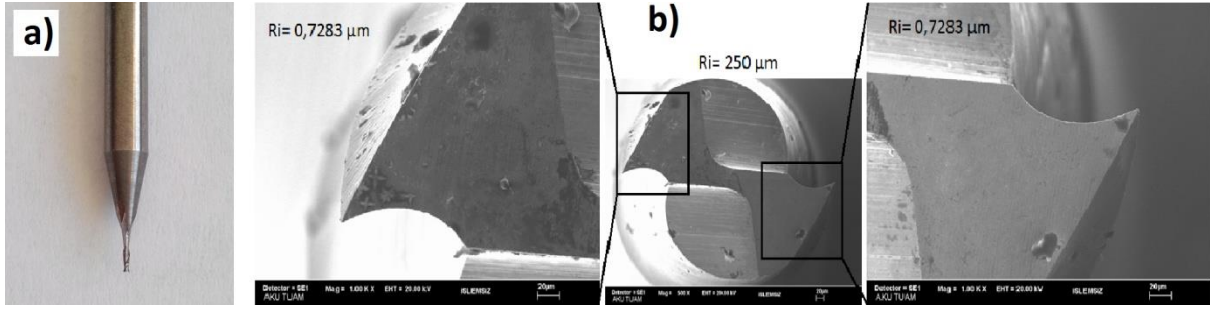
Mikro frezeleme çalışmaları Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Laboratuvarında, CNC üç eksen dik işleme tezgâhında, kuru kesme şartlarında yapılmıştır. 0,1 mm kesme derinliğinde üç farklı mikro frezeleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Birinci işlem 15,71 m/dk kesme hızı ve 50 mm/dk ilerleme hızında, ikinci işlem 31,42 m/dk kesme hızı ve 50 mm/dk ilerleme hızında, üçüncü işlem 15,71 m/dk kesme hızı ve 25 mm/dk ilerleme hızında

gerçekleştirilmiştir. Birinci mikro frezeleme işleminde 48 mm mesafesinde mikro kanal açılması sonucu, takım ağızlarının oldukça yıprandığı görülmüş ve ikinci, üçüncü mikro frezeleme işlemlerindeki parametrelerin seçimi gerçekleştirilmiştir.

Kesici takım olarak, %92 WC ve %8 Co bileşiminden oluşan kaplamasız kesici takımlar kullanılmıştır (Şekil 2a). Sıfır kesici takımın çapı 500 μm değerindedir. Sol kesici ağızı 0,7283 μm, sağ kesici ağızı 0,7283 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 2b). Ayrıca kesici takıma ait diğer karakteristik ve geometrik özellikler Çizelge 1'de verilmektedir.

Çizelge 1. Kesici takıma ait geometrik ve karakteristik özellikler.

Şaft Çapı (mm)	Sertlik (HV 0.05)	Takım çapı (μm)	Kesici köşe radüsü (μm)	Ağız Sayısı	Helis açısı, Θ(°)
3.2	1680	500	728.3	2	30



Şekil 2. Mikro freze kesici takımının kullanılmadan önceki görüntüleri (a) Makro foto, (b) SEM.

### 3. Bulgular ve Tartışma

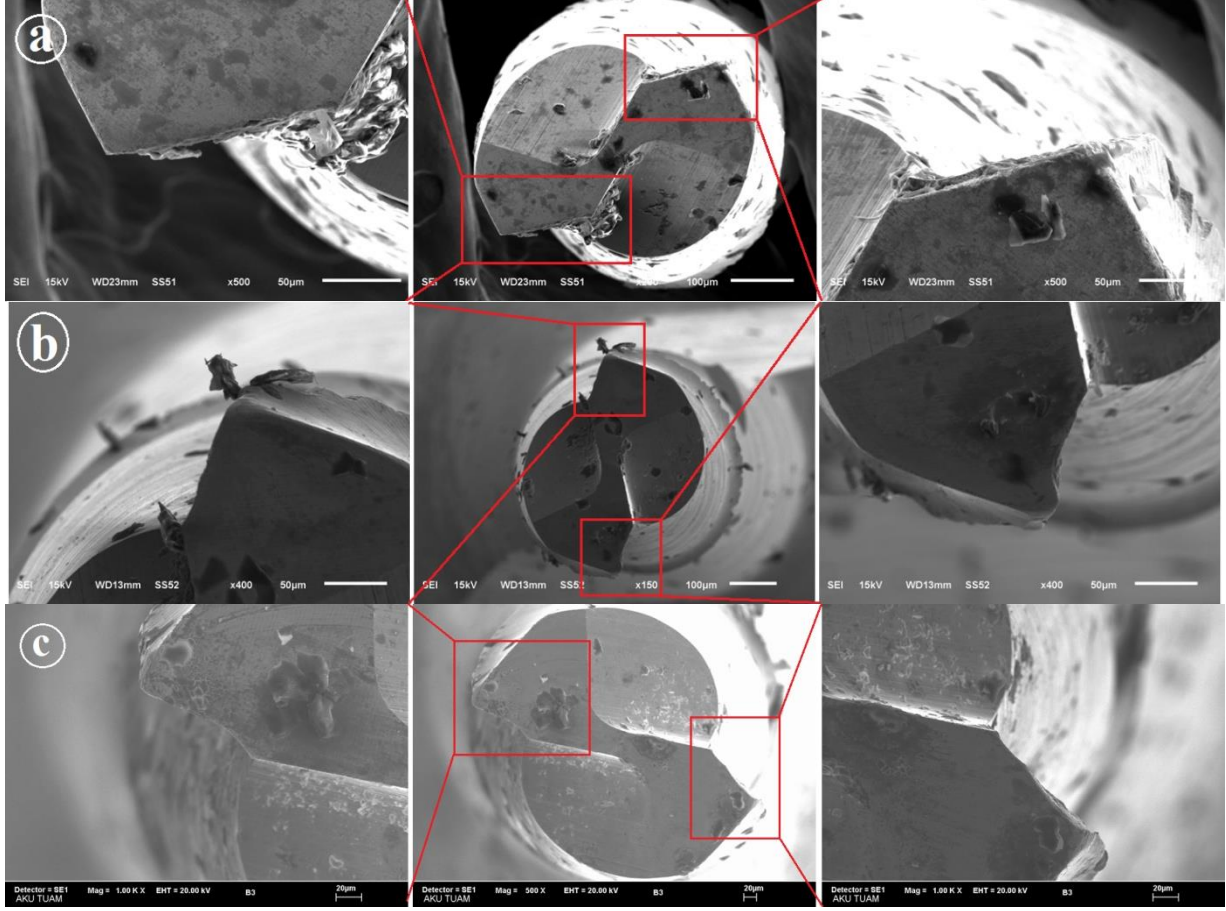
15,71 m/dk kesme hızı ve 50 mm/dk ilerleme hızında birinci mikro frezeleme işlemi sonucu aşınan kesici takıma ait SEM görüntüsü şekil 3a'da verilmektedir. İlerleme hızının diğer mikro frezeleme işlemlerine göre fazla olmasından dolayı kesici takım ağızındaki geometrinin bozulduğu ve oluşan talaş yapışmalarının daha yoğun bir şekilde görüldüğü söylenebilir. Ayrıca kesici ağızlar aşınmaktan daha çok mikro kırılmalara maruz kalmıştır (şekil 3a).

Kesme hızının artırıldığı (31,42 m/dk) ikinci mikro frezeleme işleminde, takım geometrisinin birinci frezeleme

işlemindeki kesici takımdan daha iyi durumda olduğu görülmektedir (şekil 3b).

İlerleme hızının 25 mm/dk ya düşmesiyle üçüncü mikro frezeleme işleminde kesici takım aşınmasını azaltmıştır. Ayrıca çok az bir talaş sıvanması(BUE) oluşumu ve takım geometrisinde oluşan bozulmalarda azalmalar gözlenmiştir (şekil 3c).





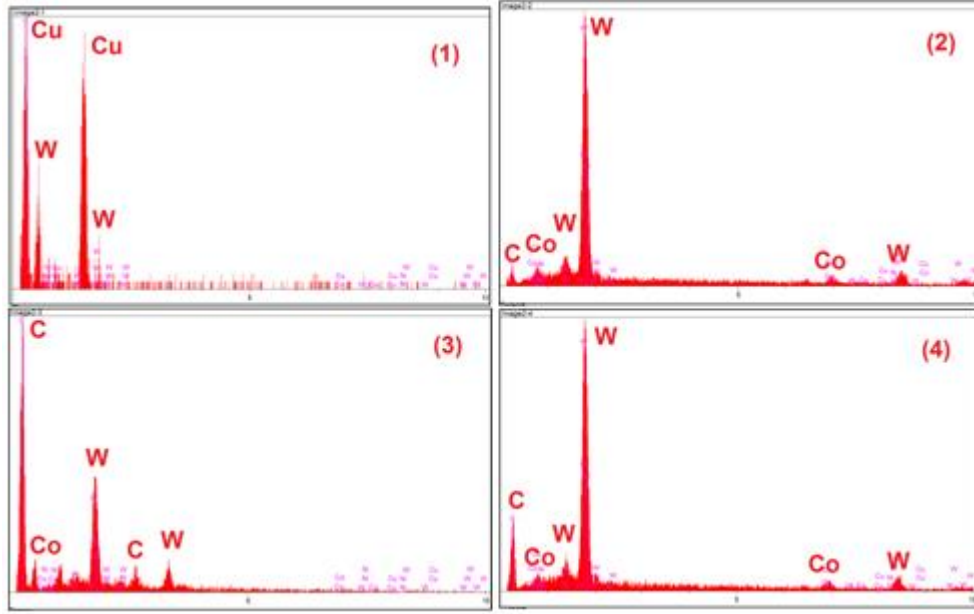
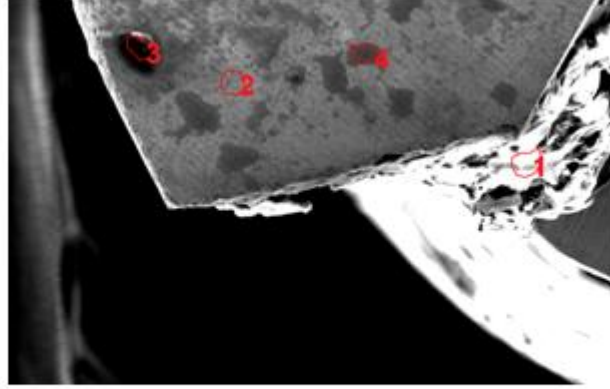
Şekil 3. Birinci, ikinci ve üçüncü mikro frezeleme işlemlerinde aşınan kesici takıma ait SEM görüntüsü, (a) 15,71 m/dk kesme hızı, 50 mm/dk ilerleme hızı, (b) 31,42 m/dk kesme hızı, 50 mm/dk ilerleme hızı, (c) 15,71 m/dk kesme hızı, 25 mm/dk ilerleme hızı.

Birinci mikro frezeleme işleminde kesici takım ağızına yapışan ve yüzeyde oluşan elementel değişimleri de incelemek üzere EDX analizi yapılmıştır (Şekil 4).

Takım ağızındaki yığılma (1 nolu bölge) incelendiğinde bol miktarda Cu ve W elementlerine rastlanmıştır. Bu element dağılımına bakarak takım ağızındaki yığılmanın WCu 70/30 malzemesine ait talaş birikintisi olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 4(1)).

2 ve 4 nolu bölgelere bakıldığında kesici takım içyapısında mevcut elementlerden bol miktarda rastlanmıştır. Cu elementine rastlanmadığı için işlediğimiz malzemeye ait talaş parçaları içermediği kanısına varılmıştır (Şekil 4(2), Şekil 4(4)).

Şekil 4'teki 3 nolu bölge incelendiğinde siyah lokal bir birikinti görülmektedir. EDX analizine bakıldığında karbon oranının oldukça fazla olduğu görülmektedir. Ancak bu partikülün karbon oranının çok olmasının takım iç yapısından gelme olasılığından ziyade, mikro işleme esnasında oluşan ısıl gerilmeler, sürtünme sonucu takım ve iş parçası arasında partiküllerin yanarak karbon oranı yüksek yanmış talaş olduğu düşünülmektedir (Şekil 4(3)). Bu analizle diğer takım uçlarında ve yüzeylerinde karmış lokal partiküller hakkında fikir yürütmemize olanak sağlayabilmektedir.



Şekil 4. Birinci mikro frezeleme işleminde aşınan kesici takım ağızına ait SEM/EDX analizi

#### 4. Sonuçlar

Bu bildiri 1000 °C'de sinterlenerek üretilen WCu 70/30 kompozit malzemesinin mikro frezeleme işleminde, kaplamasız WC kesici takımların farklı kesme ve ilerleme hızlarında aşınma performanslarını sunar. Takım aşınması çoğunlukla abrazyon aşınmasıdır. Kesme bölgelerinde talaş yapışması/sıvanması ve kesici uçta kırıntılar meydana gelmiştir. Yüksek ilerleme hızlarında kesici ağızlar daha çok kırılmalara maruz kalmıştır.

İlerleme hızının arttığı uygulamalarda kesici takımında daha çok talaş yapışmasının oluşumu gözlenmiştir. Kesme hızının artırıldığı mikro frezeleme işleminde ısı tesiri altındaki bölgesel alanın büyümesine neden olarak kesici takımın daha çok aşınmasına neden olmuştur. Bu aşınmalar sonucunda takım ucu radüs değerlerinin büyümelerine, takım çapının küçülmesine sebep olmaktadır. Takım ucu radüs artışı nedeniyle parçadan talaş kaldırmak zorlaşmaktadır. Takım çapının küçülmesiyle ise işleme mesafesi arttıkça açılan mikro kanalların genişliği sürekli azalacaktır.

#### Teşekkür

Bu çalışmaya 14.FEN.BİL.39 numaralı proje ile sağladığı maddi destekten dolayı Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Komisyonu (AKÜBAPK)'ya ve 213M517 nolu Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) projesine katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

#### Kaynaklar

- [1] Sepulveda J.L., Valenzuela, L.A. and Wellman B., Advances Cu/W technology, Metallic Powder Review, PM Special Feature. 24-27, 1998.
- [2] Uhlmann, E., Piltz, S. and Schauer, K. Micro milling of sintered tungsten-copper composite materials, Journal of Materials Processing Technology. vol. 167, 402-407, 2005.
- [3] Erçetin, A., Manufacturing, Characterization and Micro Machinability of W+Cu+(X) Electrode Utilized in Resistance Welding Through Powder Metallurgy

- Method, Master Thesis, Afyon Kocatepe University, 2015.
- [4] Zhang, X.Q., Peng, Y.H. and Ruan, X.Y., Simulation and fracture prediction for sintered materials in upsetting by FEM, *J. Mater. Process. Technol.* vol. 105, 253–257, 2000.
  - [5] Son, S.M., Lim, H.S. and Ahn, J.H., Effects of the friction coefficient on the minimum cutting thickness in micro cutting, *International Journal of Machine Tools & Manufacture.* vol. 45, 529-535, 2005.
  - [6] Rooks, B., The shrinking sizes in micro manufacturing, *Assembly Automation.* vol. 244, 352-356, 2004.
  - [7] Rahman, M., Kumar, A.S. and Prakash, J.R.S., Micro milling of pure copper, *J. Mater. Process. Technol.* vol. 116(1), 39-43, 2001.
  - [8] Uçun, I., Aslantas, K. and Bedir, F., An experimental investigation of the effect of coating material on tool wear in micro milling of Inconel 718 super alloy, *Wear.* vol. 300(1-2), 8-19, 2013.
  - [9] Uçun, I., Aslantas, K. and Bedir, F., The effect of minimum quantity lubrication and cryogenic pre-cooling on cutting performance in the micro milling of Inconel 718, *Proc IMechE B: J. Eng. Manuf.* vol. 229(12), 2134-2143, 2015.
  - [10] Bissacco, G., Hansen, H.N. and Slunsky, J., Modelling the cutting edge radius size effect for force prediction in micro milling, *CIRP. Ann-Manuf. Technol.* vol. 57(1), 113-116, 2008.
  - [11] Aramcharoen, A., Mativenga, P.T., Yang, S., Cooke, K.E. and Teer, D.G., Evaluation and selection of hard coatings for micro milling of hardened tool steel, *Int. J. Mach. Tools. Manuf.* vol. 48, 1578-1584, 2008.

## BORONIZING OF INCONEL 625 ALLOY

### INCONEL 625 ALAŞIMININ BORLANMASI

Hüseyin ÇAKIR<sup>a</sup>, Erdoğan KANCA<sup>b</sup>, Ali GÜNEN<sup>c</sup>, Mehmet DEMİR<sup>b</sup>, Faruk ÇAVDAR<sup>b</sup>

<sup>a</sup> İskenderun Teknik Üniversitesi, İskenderun MYO, İskenderun, Hatay,

<sup>b</sup> İskenderun Teknik Üniversitesi, Makine Mühendisliği, İskenderun, Hatay

<sup>c</sup> İskenderun Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İskenderun, Hatay

E-posta: aligunen2013@gmail.com

#### Özet

Bu çalışmada Inconel 625 nikel bazlı süper alaşımının 900oC sıcaklıkta ve 2, 4 ve 6 saatlik değişken sürelerde, atmosfer kontrollü fırında yapılan borlama ısıl işlemi ile kaplanabilirliği incelenmiştir. Borlama işlemi sonucunda yüzeyde silisid tabakası, borür tabakası ve geçiş bölgesinden oluşan bir kaplama tabakası elde edilmiştir. Kaplama işlemi sonucunda borür tabakası ve geçiş bölgesinin artan süre ile arttığı, silisid tabakasının ise azaldığı tespit edilmiştir. Oluşan borür tabakası sertlik değerinin ana matris sertliğinin yaklaşık olarak 6 katına kadar çıktığı tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Kaplama, Borlama, Inconel, Kaplama, Süperalaşım

#### Abstract

In this study coatability of Inconel 625 nickel-based superalloy at 900 °C for 2, 4 and 6 hours of variable duration, in the controlled atmosphere was investigated. As a result of boriding processes a silicide layer, boride layer and transition region formed on the surface. The layer thickness and hardness value increased with increasing duration, but the silicide layer has been found to decrease. The boride layer hardness was found to be up to 6 times higher than the non-borided sample.

**Keywords:** Inconel 625, Coating, Boriding, Superalloy

#### 1. Giriş

Gelişen teknoloji ile birlikte endüstride kullanılan malzemeler günümüz ihtiyaçlarına cevap verebilmek amacıyla her geçen gün yeni geliştirilen malzemelere yerini bırakmaktadır. 1800 yıllara doğru maden bilimci ve kimyacı olan William Gregor tarafından Titanyum keşfedilmiş, titanyum oksitten titanyumu elde etmek yüz yıldan fazla bir süre almıştır. 1900'lü yıllarda Titanyum alaşımları sahip olduğu mekanik özellikleri dolayısıyla endüstride hızlı bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır [1]. Ancak Titanyum ve alaşımlarının yüksek sıcaklıklardaki korozyona (oksitlenme) uğramaları oda sıcaklığına göre 7-8 kat olması insanoğlunu yüksek sıcaklıklarda kullanılmak üzere yeni malzeme oluşumları üzerine araştırmaya sevk etmiştir. 1950-1970 yılları arasında Östenitik paslanmaz çeliklerin bir modifikasyonu şeklinde ilk süper alaşımlar geliştirilmiştir [2].

Süper alaşımlar genel olarak nikel, nikel demir ve kobalt bazlı olarak sınıflandırılmaktadır. Bu alaşımların 900-1050 C'ye kadar mekanik özellikleri ve metalürjik kararlılıklarını korumaları karakteristik özellikleri olarak dikkat çekmektedir [3]. 1980'lerde gelişen teknoloji ile bazı elementlerin süper alaşımlara katılabilme olanağının artmasıyla bu alandaki çalışmalar artmış ve bu alaşımlara has spesifik özellikler kazandırılmıştır. Ni- bazlı alaşımlar korozyon [4,5] ve oksidasyona karşı mükemmel dayanıklılığı [4,6] ile bilinmektedir. Süper alaşımlar özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında sıklıkla tercih edilirler. Süper alaşımların başlıca uygulama alanları: Uçak motorları ve endüstriyel gaz türbinlerinin; yanma odaları, pervane kanatçıkları, diskler ve şaftlarda, nükleer güç sistemlerinde; kontrol çubukları, yağlar ve akış valflerinde, uzay araçlarında aerodinamik araç zırhları, roket motor parçaları, petrokimya sanayisinde; reaksiyon kapları, borular, pompalar, ısıl işlem ekipmanları tepsiler, karıştırıcılar, konveyör bantları vb. birçok spesifik alanın önemli kısımlarıdır [2].



Şekil 1. Nikel esaslı süperalaşımların etkin olarak kullanıldığı gaz türbin motoru [7].

Inconel 625, nikel krom bazlı süper alaşım sınıfındandır. Yüksek mukavemeti, kolay işlenebilme özelliği (kaynakla birleştirme dahil) ve üstün korozyon direncinden dolayı kullanılan bir alaşımdır. Inconel 625 'in çalışma sıcaklık aralığı dondurucu soğuklardan 982°C ye kadardır. Inconel 625 'in yüksek mukavemeti nikel-krom tabanı üzerine, molibden ve niobyum katkılarının pekiştirici etkisinden ileri gelmektedir. Bu nedenle, Inconel 625 için diğer nikel esaslı alaşımlarda olduğu gibi çökelme sertleşmesi işlemlerine ihtiyaç duyulmaz. Inconel 625 içeriğindeki bu elementlerin bir diğer görevi ise hem oksidasyon ve karbürizasyon gibi yüksek sıcaklık etkileri hem de alışılmadık derecede zor korozyon ortamlarına karşı mükemmel bir korozyon direnci sağlar. Inconel 625'i deniz suyunda kullanım için mükemmel bir seçim haline getiren başlıca özellikleri; karınalanma ve çatlak korozyonu gibi bölgesel korozyona uğramaması, yüksek korozyon yorulma dayanımı, yüksek çekme mukavemeti ve klorid iyon gerilim korozyonu çatlmasına dayanıklı olmasıdır. Ancak, düşük yüzey

sertliğinden dolayı Inconel 625 alaşımının aşındırıcı veya yapışkan aşınma koşullarında kullanılması durumunda uygun aşınma koruması gerektirir [8].

Çizelge 1. Inconel 625 Süperalaşımının fiziksel ve mekanik özellikleri

Inconel 625 Alaşımının Fiziksel Özellikleri	
Öz Kütle	8,44 gr/cm <sup>3</sup>
Erime Noktası	1290-1350 °C
Küri Sıcaklığı	-196 °C
Inconel 625 Alaşımının Mekanik Özellikleri	
Ortalama Çekme Direnci	827-1034 MPa
Çalışma Sıcaklığı	982 °C
Sertlik	152-230 HV

Günümüzde metal yüzeylerinin dış ortamların etkilerinden korunması, kullanımları sırasında maruz kaldıkları aşınma, sürtünme korozyon ve yorulma, etkilerini en aza indirmek amacıyla çok geniş çeşitlilikte yüzey modifikasyonu işlemleri uygulanmaktadır. Malzeme yüzeyinin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde en kolay ve en ekonomik yöntemlerin başında yüzey sertleştirme işlemleri gelir. Bu yöntemler malzeme yüzeyinde nitür, karbür veya borür oluşturularak yüzeyin sert, mukavemetli ve aşınmaya dayanıklı olmasını sağlarken matris kısmında herhangi bir sertlik değişimi meydana getirmediklerinden statik ve dinamik yüklere maruz kalan malzemelerde meydana gelecek enerjiyi absorbe ederek tokluk sağlar. Bu yöntemlerin başında borlama ısıl işlemi gelir. Borlama, termokimyasal bir yüzey sertleştirme işlemi olup, esas itibarıyla metal yüzeyine borit atomlarının difüzyonu olarak adlandırılabilir. Bu işlem yüksek sıcaklıkta düşük atom çapına sahip bor atomlarının metalik malzemelerin yüzeyinden içeriye doğru difüzyonu ile gerçekleşmektedir. Borlama işleminin fiziksel durumu katı, sıvı, gaz ya da plazma halinde olabilir. Borlanmış malzemeler yüksek yüzey sertlikleri ve yüksek aşınma dirençleri ile karakterize edilirler [9]. Borür tabakasının önemli bir özelliği ise sahip olduğu yüksek sertlik değerini, 900-1000 °C' ye ulaşan sıcaklıklarda dahi kendini koruyabilmesidir. Bu sayede yüksek sıcaklıklarda da sahip olduğu tribolojik özellikleri kaybetmeden aşınma ve korozyona karşı daha iyi direnç gösterir [10]. Bu durum süper alaşımların çalışma koşulları göz önüne alındığında bor kaplamalar ile bu malzeme grubunun kullanım alanının daha da geliştirilebileceği öngörülmektedir. Ancak, demir esaslı malzemelerden sermetlere kadar geniş birçok araştırma ve endüstriyel uygulamalarda kendine yer bulan borlama ısıl işlemi süper alaşımlarda henüz yeni çalışılan bir konudur.

Bundan dolayı bu çalışmada Inconel 625 alaşımının ticari EKabor 2 tozu ile kaplanabilirliği incelenmiştir. Kaplama işleminin ardından kaplanmış numunelerin optik görüntüleri, sertlik değerleri incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metod

Borlama işlemine tabi tutulan numunenin spektral analiz Tablo 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Çalışmada kullanılan Inconel 625 alaşımının kimyasal bileşimi

Kimyasal Bileşim (% Ağırlıkça)										
Ni	Cr	Fe	Mo	Nb	Co	Mn	Al	Ti	Si	Diğer
58	20-23	5	8-10	3,15-4,15	1	0,5	0,4	0,4	0,5	3,05

Numunelerin kaplama işleminden önce yüzeydeki istenmeyen oksit ve tabakalarını ortadan kaldırmak için 600 'lük zımpara ile yüzeyleri temizlenmiştir. Numunelerin yüzey sertleştirme işlemi için; %95EKabor 2 tozu ve % 5 arasında NaBF<sub>4</sub> (aktivatör) ile bir toz harmanı oluşturuldu. Süre parametrelerine göre üç adet numune ve pota hazırlanmıştır. Oluşturulan toz harmanı içerisinde numunelerin tamamı kaplama tozunun içerisine gömülerek bor'un oksijene karşı affinitesi göz önünde bulundurulduğundan potanın yüzeyi %100 SiC ile kapatılmıştır. Toz harmanı içerisindeki 3 ayrı potaya konulan numuneler 900 °C'de hazır bekletilen fırının içerisine alınıp, ilk pota 2.saatte diğer pota 4.saatte ve son potada 6.saatte fırından çıkartılmıştır. Kaplama işleminin ardından numuneler açık havada soğumaya bırakılmıştır. Potadan çıkarılan numunelerin karışmaması için yüzeyinde aktivatör tozundan meydana gelen yapışmalar fırçalama tekniği ile giderilmiş ve asetat kalemiyle numaralandırılmıştır.

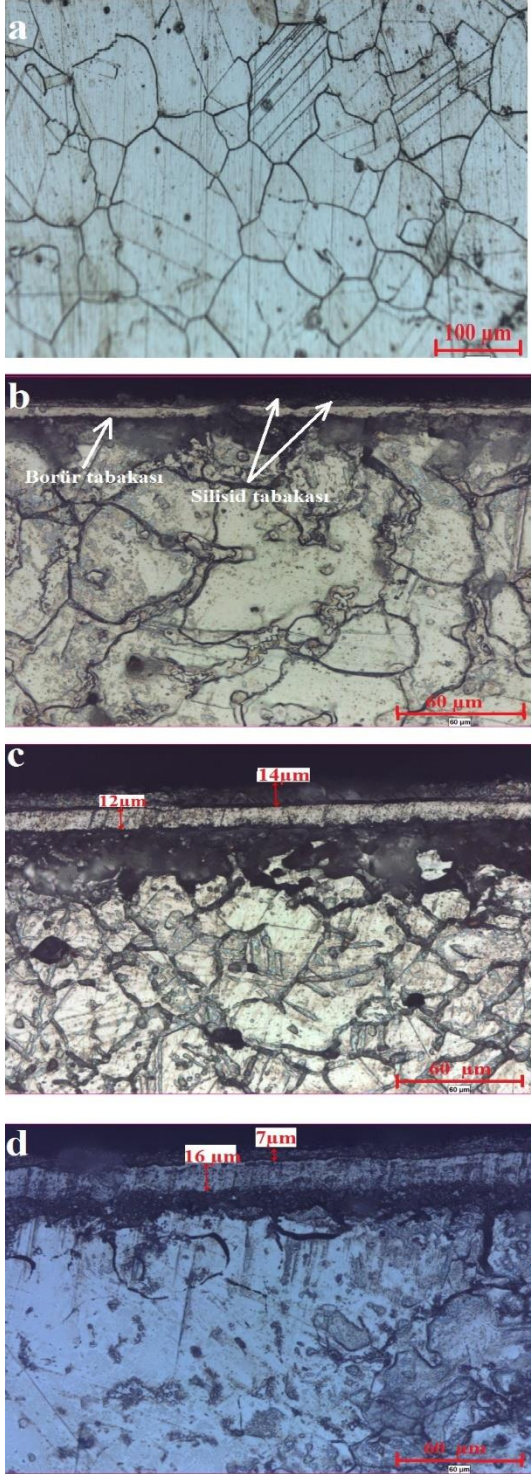
Borlanan 1x1 ebadındaki numunenin metalografik inceleme için dikdörtgen kesit yüzeyleri görünecek şekilde soğuk bakalıte alınmıştır. Bakalıte alınan numunelerin kesit yüzeyleri parlatma cihazı ile sırasıyla 180-240-320-400-600-800-1000-1200-1500'lük zımparalama işleminden sonra önce alümina pasta sonra 1 µm elmas pasta ile parlatma işlemleri yapılmıştır. Parlatma işleminden sonra numuneler %5 Nitrik asit, %10 Asetik asit ve %15 Hidroklorik asit çözeltisi ile dağlanarak mikroyapılar ortaya çıkarılmıştır. Daha sonra numunelerin optik görüntüleri, sertlik değerleri ve XRD analizleri yapılmıştır.

## 3. Araştırma ve Bulgular

### 3.1. Metalografi Çalışmaları ve Yüzey Karakterizasyonu

Şekil 2'de herhangi bir işlem uygulanmayan ve 900 °C'de 2, 4 ve 6 saat süre ile borlanmış Inconel 625 alaşımının optik mikroyapıları görülmektedir.





Şekil 2. a) İşlemsiz b) 2 saat c) 4 saat d) 6 saat süre ile 900 °C'de EKabor 2 tozu ile borlanmış Inconel 625 alaşımının optik görünümüleri

Optik mikroyapılarından görüldüğü üzere borlanmış numunelerin tamamında iki katmanlı tabaka elde edilmiştir. Sertlik ölçümleri sonucunda üstteki tabakanın silisid tabakası alttaki tabakanın ise borür tabakası olduğu görülmüştür (Şekil 2 ve Şekil 3). Silisid tabakası özellikle aşınma uygulamalarında istenmeyen tabakadır.

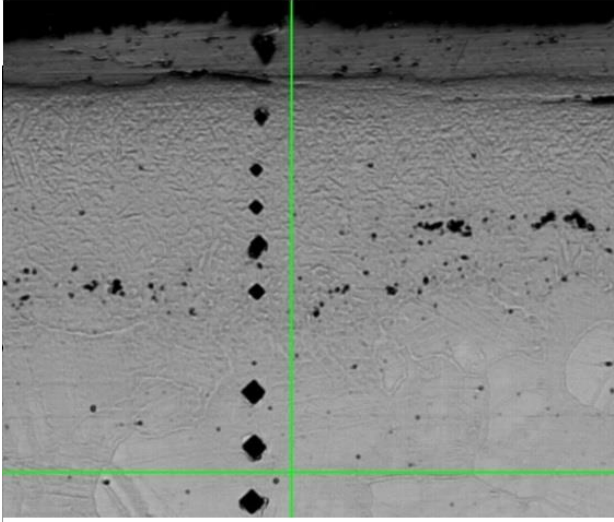
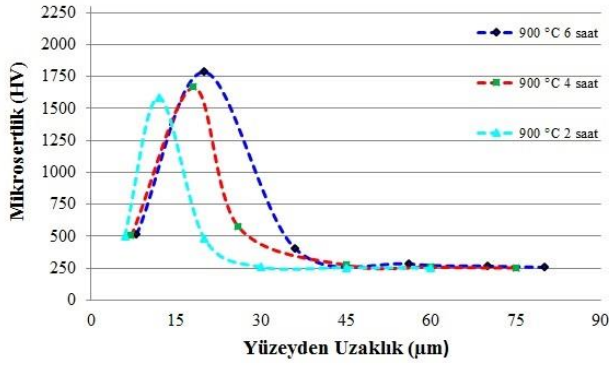
Silisid tabakası ilk olarak Hunger ve Trute (1994) tarafından ileri sürülmüştür. Yazarlar Ni bazlı alaşımlarda EKabor içeriğindeki Si'e bağlı olarak bu tabakanın meydana geldiği ve borür tabakasının büyümesini engellediğini belirtmişlerdir [11]. W. Muhammad ve ark. (1999) 600 °C'nin üzerinde SiC oksitlenmesi sonucu yüzeyde SiO<sub>2</sub> oluşturduğunu, ardından bu oksit tabakasının aktivatörün (KBF<sub>4</sub>) ayrışması sonucu ortaya çıkan BF<sub>3</sub> ile reaksiyona girerek koruyucu tabakayı ortadan kaldırdığı ve SiC tekrardan oksidasyona maruz bırakması sonucu Ni ile Ni<sub>2</sub>Si oluşturan SiF<sub>4</sub> gazının oluşumuna bağlamışlardır [12].

Silisid tabakasının yüzeyde düşük sertlik (500 HV) değerinde olmasından dolayı istenmeyen bir tabakadır. DENG ve ark. (2014) Borlanmış 718 Inconel alaşımına ısı işlemin etkilerini inceledikleri çalışmalarında Silid tabakasının yalnızca 500 HV sertlikte olduğu ve aşınma direnci uygulamalarında bu tabakanın önceden kaldırılması gerektiğini belirtmişlerdir [13]. Baydoğan ve ark. (2015) Ekabor tozu ile borlanmış Inconel 718 süper alaşımının aşınma dirençlerini inceledikleri çalışmalarında artan borlama süreleri ile birlikte silisid tabakası kalınlıklarının arttığı, aşınma işlemi sonucu silisid tabakasının kalktığı ve malzemenin yüzeyinden daha çok parça kaldırdığını belirtmişlerdir [14].

Yapılan çalışmada meydana gelen borür tabakası ve geçiş bölgeleri uzun sürelerde artar iken literatürün aksine [2] silisid tabakasının azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum Silisid tabakasının işlemin başında olduğu artan süre ile birlikte ortamdaki serbest O<sub>2</sub> ve Si azalmasına bağlı olarak bu tabaka oluşumunun azaldığı düşünülmektedir.

Borlanmış Inconel 625 numunelerinde artan borlama süresi ile kaplama tabaka kalınlıklarının arttığı tespit edilmiştir. Borlanmış numunelerde 2 saat bekletilen numunede oluşan kaplama tabakası kalınlığı yaklaşık 6 µm, iken 4 saatlikte bu kalınlık yaklaşık 12 µm ve 6 saatlikte ise yaklaşık 16 µm dir. Elde edilen kaplama kalınlıkları literatür ile kıyaslandığında daha incedir. Bunun sebebi daha düşük sıcaklıklarda ve 5 kat daha düşük sürelerde borlama işlemi uygulanmış olmasıdır. Ancak elde edilen sertlik değerleri literatürdeki çalışmalarla benzerlik göstermiştir. Sertlik değerleri Silisid tabakasından sonra hızlı bir şekilde artmakta ve borür tabakasında maksimum sertlik değerlerinden sonra matrise doğru bir azalma tespit edilmiştir (Şekil 3). Numunelerden alınan mikro sertlik değerlerinin 2 saatlik numunede 1588 HV0.05, 4 saatlik numunede 1666 HV0.05 ve 6 saatlik numunede ise 1787 HV0.05 olduğu tespit edilmiştir. Borlanmamış Inconel 625 alaşımının sertliğinin 260 HV civarında olduğu göz önünde bulundurulduğunda borlama işlemi sonu 6 kat'ı aşan sertlik artışı meydana geldiği belirlenmiştir.

Inconel 625 numunesinin sertlik değeri kaplama sonrası yüzeyden matrise doğru kademeli olarak azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum borlama tabakasının altında çeliklerde olduğu gibi bir geçiş bölgesinin oluştuğunu göstermektedir. Borlama işlemi ile yüzeydeki sertlik artışı ile aşınmaya direnç gösterirken kademeli sertlik düşüşü ile darbeli ortamlarda çalışma olanağı sağlayacağı öngörülmektedir.



Şekil 3. Borlanmış Inconel 625 alaşımlarının sertlik değerleri grafiği ve sertlik izleri görünümü

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada Inconel 625 alaşımının 900 °C de 2 saat, 4 saat ve 6 saat süre ile EKabor 2 tozu ile borlama işlemine tabi tutulmuş sonrasında ise optik incelemeleri ve sertlik değerleri tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- 1- Kutu borlama tekniği ile düşük süre ve sıcaklıklarda kaplama tabakaları elde edilmiştir.
- 2- Elde edilen kaplama tabakası silisid ve borür içerikli olduğu tespit edilmiştir.
- 3- Artan borlama süresi ile borür tabakası ve sertlik değerlerinin arttığı, silisid tabakasının ise azaldığı tespit edilmiştir.
- 4- Inconel 625 alaşımının sertlik değerinde 6 kat'ı aşan değerler elde edilmiştir.

#### Teşekkür Bölümü

Bu çalışma Mustafa Kemal Üniversitesi BAP tarafından 13911 no'lu proje ile desteklenmektedir. Yazarlar olarak çalışmaya maddi katkılarından dolayı Mustafa Kemal Üniversitesi BAP birimine teşekkür ederiz.

#### Kaynaklar

- Leyens, C., Peters, M., "Titanium and titanium alloys", Wiley-VCH, 2003.
- Diñç, H., Inconel 718 Süperalaşımının Termokimyasal Borlanması, Yüksek Lisans Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2013.
- Pollock, T. M., Tin, S., (2006). Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: Chemistry, Microstructure, and Properties. Journal Of Propulsion And Power Vol. 22, No. 2.
- Ueda, N., Mizukoshi, T., Demizu, K., Sone, T., Ikenaga, A., Kawamoto, M., Boriding of nickel by the powder-pack method, Surf. Coat. Technol. 126 (2000) 25–30.
- Petrova, R.S. Suwattanont, N. Pallegar, K.K., Vangaveti, R., Boron coating to com-bat corrosion and oxidation, Corros. Rev. 25 (2007) 555–569.
- Zhao, S., Xie, X., Smith, G.D., The oxidation behavior of the new nickel-based superalloy Inconel 740 with and without Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> deposit, Surf. Coat. Technol. 185 (2004) 178–183.
- Loria, E.A., 1992, Recent Development in The Progress of Superalloy 718, JOM 44 (6), 33–36
- Special Metals Corporation, 2013 (Aug 13) INCONEL and INCOLOY are trademarks of the Special Metals Corporation group of companies.
- Şen, Ş. Özbek, I. Sen, U. ve Bindal, C., 2001. Mechanical behavior of borides formed on borided cold work tool steel, Surface and Coat. Technol. Vol. 135, 173-177.
- Karamış, M.B, Nair, F, Selçuk, B. 1995. Borlanmış malzemelerin tribolojik özellikleri, 6. Denizli Malzeme Sempozyumu Bildiri Kitabı S:446-454. Gunes, I., Ulker, S. and Taktak, S., 2011. "Plasma paste boronizing of AISI 8620, 52100 and 440C steels", Mater. and Des. 32 pp. 2380-2386.
- Hunger, H.J., Trute, G., (1994). Successful boronizing of nickel based alloys, Materials Science Forum Vols, 163-165 (1994) pp 341-348.
- [1]. Muhammad, W., Hussain, K., Tauqir, A., Ulhaq, A., Khan, A.Q., (1999). Evaluation of halide-activated pack boriding of INCONEL 722, Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 30A 670-674.
  - [2]. Deng, D., Wang, C., Liu, Q., Niu, T., Effect of standard heat treatment on microstructure and properties of borided Inconel 718, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 25(2015) 437–443.
  - [3]. Baydoğan, M., Diñç, H., Motellabzadeh, A., Çimenoğlu, H., Thermochemical Boriding of Inconel 718 Superalloy, Academic Journal of Science, CD-ROM. ISSN: 2165-6282 :: 2(2):385–389 (2013).

# HAZARDOUS WASTE DECLARATIONS OF NEVŞEHİR CITY AND EVALUATION OF HAZARDOUS WASTE RECOVERY FACILITIES

## NEVŞEHİR İLİ TEHLİKELİ ATIK BEYANLARI VE TEHLİKELİ ATIK GERİ KAZANIM TESİSLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Seval ARAS<sup>a</sup>, Feray YÜMÜN<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Nevşehir HBV Üniv., Müh.-Mim. Fak., Çevre Müh. Böl. Nevşehir, saras@nevsehir.edu.tr

<sup>b</sup>Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüğü, Nevşehir, feray.yumun@csb.gov.tr

### Özet

Çevre ve Şehircilik Bakanlığında lisans almış geri kazanım ve bertaraf tesislerinin kabul ettikleri atıkların, prosesler sonucunda oluşabilecek nihai ürün ve atıkların kayda alınması, raporlanması ve izlenmesi amacı ile "Çevre Bilgi Sisteminde" "Atık Yönetimi Uygulaması" başlığı altında "Kütle Denge Sistemi" oluşturulmuştur. Lisans almış tesisler tarafından 2013 yılından itibaren çevrimiçi kütle denge girişleri yapılmaya başlanmıştır. Nevşehir ilinde Çevre İzin Lisans Yönetmeliğine göre lisans almış 6 adet tehlikeli atık geri kazanım tesisi ve 1 adet Geçici Faaliyet Belgesi almış tesis bulunmaktadır. Elde edilen verilere göre; Nevşehir ilinde Tehlikeli Atık Beyan Sistemine atık üreticileri tarafından 2009 yılında 533.389 kg atık; 2014 yılında ise 482.042 kg atık beyan edilmiştir. Nevşehir ilinde bulunan lisanslı tehlikeli atık geri kazanım tesislerinin kütle denge sistemine yapmış oldukları beyana göre yaklaşık atık miktarı 9007.718 kg'dır. Bu miktarın yaklaşık %89'u geri kazanılmış, %11' de bakiye atık olarak diğer bertaraf tesislerine gönderilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, "Kütle Denge Sistemi" ne kayıtlı bulunan tehlikeli atık geri kazanım tesislerinin 2013-2015 yılları arasında yapmış oldukları beyanlar ve yapılması gerekenler hakkında bilgi verilmesidir.

**Anahtar kelimeler:** Atık, Geri Kazanım, Nevşehir

### Abstract

A "Mass Balance System" has been established under the title of "Waste Management Practise" in "Environmental Information System" aiming to record, report and review of the waste which is accepted by the recycling and disposal facilities licenced by The Ministry of Environment and Urban Planning, and the final product and the remaining of the waste after recycling processes applied. "Mass Balance System" entries are begun to be made online by the licenced facilities since 2013. In Nevşehir there are 6 hazardous waste recycling facilities licenced and 1 facility who received a Temporary Operating Certificate in accordance with the Environmental Permit and Licensing Regulation.

According to the data obtained; the amount of waste declared by the waste producers to the Hazardous Waste Declaration System is 533.389 kilograms in 2009 and 482.042 kilograms in 2014. According to the declaration to the "Mass Balance System" by the hazardous waste recycling facilities in Nevşehir, the approximate waste amount is 9007.718 kilograms. 89% of this amount is

recycled, 11% is sent to other disposal facilities as remaining waste.

The aim of this study is to inform about the declarations of the waste recycling facilities licenced to the "Mass Balance System" between 2013 and 2015 and what more needs to be done.

**Keywords:** Waste, Recycling, Nevşehir

### 1. Giriş

Üretim ve kullanım faaliyetleri sonucu ortaya çıkan, insan ve çevre sağlığına zarar verecek şekilde doğrudan veya dolaylı biçimde alıcı ortama verilmesi sakıncalı olan her türlü maddeye atık denir. Ülkemiz genelinde faaliyet gösteren sanayi kuruluşları üretimleri sonucu oluşan ve Atık Yönetimi Yönetmeliği'ne göre A (tehlikeli) ve M (tehlikelilik özelliği analiz ile tespit edilen) kodlu atıkların kaynağında minimum düzeye indirecek tedbirleri alıp ayrı ve geçici depolamakla; atık kodlarını belirleyerek endüstriyel atık yönetim planı oluşturmakla, atıklarının kayıt altına almakla, lisanslı taşıyıcı araçlarla lisanslı geri kazanım veya bertaraf tesislerine göndermekle ve çevre bilgi sistemine doğru beyanları yapmakla yükümlüdürler [1].

Tehlikeli atıkların geri dönüşümünü yapan tesisler lisans aldıkları tarihten itibaren tesise kabul edilen atık türü, miktarı, kullanım miktarı ve stok durumunu Kütle Denge Sistemi üzerinden beyan etmek zorundadırlar.

Bu çalışma ile; Nevşehir ilinde bulunan Kütle Denge Sistemine kayıtlı olan lisanslı firmaların 2013-2015 yılları arasındaki beyanlar incelenerek kabul edilen atık türü, miktarı, kullanım miktarı ve stok durumu incelenmiş, veriler ve yapılması gerekenler belirlenerek çözüm önerileri sunulmuştur.

### 2.MATERYAL VE METOD

Tehlikeli atık geri kazanım tesislerinin değerlendirilmesi için en iyi yol iş akım şeması ve proses özetlerine göre tesisin işleyişi hakkında bilgi sahibi olmak ve Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından oluşturulmuş <http://online.cevre.gov.tr> yazılımı üzerinde bulunan Kütle Denge Sistemini kontrol etmektir.

Ülkemizde bulunan sanayi tesisleri de bünyelerinde oluşan tehlikeli atıkları 2009 yılından itibaren Tehlikeli Atık Beyan sistemi (TABS) üzerinden beyan etmektedirler. Tehlikeli Atıkların beyanının yapılabilmesi için yıl içerisinde teslim edilen tehlikeli atıklara ait düzenlenmiş Ulusal Atık Taşıma Formunda (UATF) belirtilen bilgiler girilmelidir. Ulusal Atık



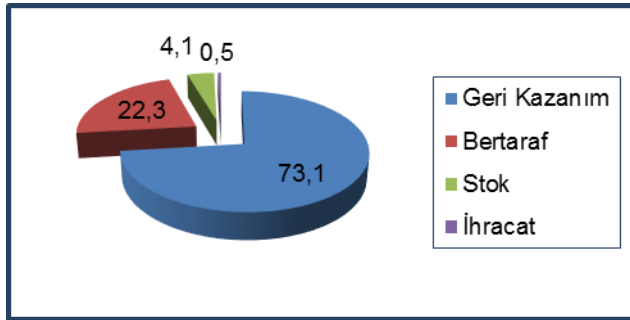
Taşıma Formu olmadan tehlikeli atıkların teslimi, taşınması ve bertaraf edilmesi yasaktır. Dolayısıyla bildirim yapılırken UATF'ü olmayan hiçbir atık için beyan yapılamaz. Ulusal Atık Taşıma Formu "Üretici", "Taşıyıcı" ve "Alıcı" olmak üzere üç kısımdan oluşur. "Üretici", atık üreticisi anlamındadır ve bu kısım üretici firmalar tarafından doldurulur. "Taşıyıcı", atığı taşıyan lisanslı taşıyıcıları ifade TABS' da yer alan tehlikeli atık verisi; atık üreticilerinin gerçekleştirdikleri beyanlardan, tesiste oluşan ve geri kazanım/bertaraf amacıyla atık işleme tesisine gönderilen tehlikeli atık verisini içermektedir. 2009 yılından itibaren TABS sistemi üzerinden beyanlar yapılmakta olup yıllara göre Türkiye geneli TABS kullanan tesisler ve toplam atık beyanları aşağıda belirtilen Tablo 1'de gösterilmiştir [3].

**Tablo 1:** Yıllara göre Türkiye geneli tehlikeli atık miktarları

	2009	2010	2011	2013	2014
TABS kullanan	15.664	18.685	18.428	32.803	39.134
Toplam miktar (ton)	629.933	786.418	938.498	1.373.368	1.413.220

2014 yılı beyanlarına göre Türkiye Geneli oluşan 1.413.200 ton tehlikeli atığın 1.033.598 tonu geri kazanılmış, 314.826 tonu bertaraf edilmek üzere gönderilmiş, 58.225 tonu stokta ve 6.571 tonu ihracatta değerlendirilmiştir.

**Şekil 1:** 2014 yılı Türkiye geneli Tehlikeli Atık durum dağılımı



Türkiye geneli tehlikeli atık dağılım oranlarına baktığımızda oluşan atıkların %0.5'i ihracat; %4.1'i stok; %22.3'ü bertaraf edilmek üzere ve %73.1'i geri kazanım olmak üzere değerlendirilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü üzere geri kazanım oranı atığın değerlendirilmesinde oldukça büyük bir paya sahiptir.

eder ve "Taşıyıcı" bölümü onlar tarafından doldurulur. "Alıcı", atığı alıp kullanan firmaları tanımlar. Bunlar geri kazanımcılar veya bertarafçılar olabilir. "Alıcı" kısmı da bunlar tarafından doldurulur [2].

### 3. BULGULAR

Nevşehir ilinde sanayi alanı halen gelişmeye devam etmektedir. İlde 9 adet Küçük Sanayi Sitesi, 1 adet Organize Sanayi Bölgesi, 1 adet İslah Organize Sanayi Bölgesi mevcuttur. İlimizde Endüstri İhtisas Bölgesi ilan edilmiş alan yoktur. İlde bulunan sanayi kuruluşları sayısı Bilim Sanayi ve Teknoloji İl Müdürlüğü verilerine göre sanayi sicil belgesine sahip büyüklü küçüklü 627 adettir [4].

**Tablo 2:** Nevşehir ilinde yıllara göre oluşan atık miktarları

Yıl	Tesis İçi (kg)	Tesis Dışı (kg)	Stok (kg)	İhraç (kg)	TOPLAM (kg)
2009	503.910	24.406	5.073	-	533.389
2010	86.770	55.921	3.208	-	145.899
2011	726.032	90.671	53.905	-	871.508
2012	666.399	308.177	32.897	-	1007.473
2013	0,294	389.757	22.285	-	412.336
2014	10.020	443.837	26.985	1.200	482.042

Nevşehir' de TABS'n de beyan edilen atık miktarları yıllara göre değişkenlik göstermektedir. Tablo 2'de verildiği gösterilmek üzere 2009 yılında 533.389 kg atık beyan edilirken, 2014 yılında 482.042 kg atık beyan edilmiştir.

Nevşehir'de Çevre İzin Lisans Yönetmeliği'ne göre Tehlikeli Atık Geri Kazanım konusunda lisans almış 6 adet tesis bulunmaktadır [5]. 1 adet tesis ise Geçici Faaliyet Belgesi ile işletmeye devam etmektedir. Bu tesislerden 5 tanesi aynı zamanda atık taşıma lisansı belgesine sahiptir.

Tablo 3'te ilde faaliyet gösteren tesislerin adları, izin lisans konuları ve geri kazandıkları atıkların atık yönetimi yönetmeliğine göre kodları yer almaktadır [6].

**Tablo 3:** Nevşehir ilinde faaliyet gösteren tehlikeli atık geri kazanım tesisleri.

FİRMA ADI	FAALİYET ALANI	İZİN LİSANS KONULARI	TEHLİKELİ ATIK GERİ KAZANIM KODLARI
VARILCI GERİ DÖNÜŞÜM San.veTic.Ltd.Şti	Tasnif edilmiş materyallerin geri kazanımı	Atıksu Deşarjı, Tehlikeli Atık Geri Kazanım, Tanker Temizleme	150110
ÇELİKLER METAL BAKIR VE KABLO ÜR.PAZ. san.ve tic.ltd.şti.	Tehlikeli atıkların ıslahı ve bertaraf edilmesi, Tehlikesiz atıkların ıslahı ve bertaraf edilmesi	Hava Emisyon, Tehlikeli Atık Geri Kazanım, Tehlikesiz Atık Geri Kazanım	100304 ,100308 100309 ,170410
KADİR SAÇ BORU METAL SANAYİ İNŞAAT NAKLİYAT tic ltd şti.	Tasnif edilmiş materyallerin geri kazanımı, Hurdaların parçalara ayrılması	Ambalaj Atığı Toplama ve Ayırma, Hurda Metal /ÖTA İşleme, Tehlikeli Atık Geri Kazanım	120110 170409
ER METAL MADENCİLİK san.ve tic.ltd.şti.	Tehlikeli atıkların ıslahı ve bertaraf edilmesi, Tehlikesiz atıkların ıslahı ve bertaraf edilmesi, Hurdaların parçalara ayrılması	Tehlikeli Atık Geri Kazanım, Tehlikesiz Atık Geri Kazanım, Atık Elektrikli ve Elektronik Eşya İşleme	160215,170410
YİĞİTLER METAL MADENCİLİK GERİ DÖNÜŞÜM san. ve tic. ltd şti	Hurdaların parçalara ayrılması, Tehlikesiz atıkların ıslahı ve bertaraf edilmesi, Tehlikeli atıkların ıslahı ve bertaraf edilmesi, Tasnif edilmiş materyallerin geri kazanımı	Tehlikesiz Atık Geri Kazanım, Hurda Metal /ÖTA İşleme, Tehlikeli Atık Geri Kazanım, PCB Arındırma, Atık Elektrikli ve Elektronik Eşya İşleme	120116, 120120 150110,150111 160107,160121 160213,160215 170409,170410 170903,191211
KYS GERİ DÖNÜŞÜM KİMYA TAAHHÜT NAKLİYAT VE ARACILIK HİZMETLERİ PETROL ÜRÜNLERİ san.ve tic.ltd.şti.	Tehlikeli atıkların ıslahı ve bertaraf edilmesi	Tehlikeli Atık Geri Kazanım	120120,150110 160107,170204 170409,170410
RADÖKSAN METALURJİ VE MADEN san.ve tic.ltd.şti.	Diğer demir dışı metallerin dökümü	Hava Emisyon, Tehlikeli Atık Geri Kazanım, Tehlikesiz Atık Geri Kazanım	100304,100309 100315,120120

**Tablo 4:** Nevşehir ili Tehlikeli Atık lisanslı firmaları kütle-denge form bilgileri

Atık Kodu	İşleme Yönü	Ürün Kodu	Gelen Toplam	Çıkan Toplam	Bakiye Toplamı	İden Toplam
150202	R4	-	0	0	1982	0
150202	-	-	14868	0	0	16850
170410	R4	-	0	14990	0	0
170410	-	-	14990	0	0	0
150110	R12	-	0	6492659	0	0
150110	-	-	6894615	0	0	0
150202	R12	-	0	0	2130	0
150202	-	-	0	0	0	2020
160708	R12	-	0	0	6655	0
160708	-	-	0	0	0	6400
160709	R12	-	0	0	50500	0
160709	-	-	0	0	0	48850
190813	R12	-	0	0	50000	0
190813	-	-	0	0	0	48060
120120	R4	-	0	1850	0	0
120120	-	-	1850	0	0	0
130308	R12	-	0	0	1863	0
130308	-	-	0	0	0	1863
150110	R4	-	0	2680	0	0
150110	-	-	4980	0	0	0
150202	R12	-	0	0	528	0
150202	-	-	0	0	0	528
160209	R12	-	0	45040	0	0
160209	-	-	150900	0	0	0
160213	R12	-	0	287710	0	0
160213	-	-	287710	0	0	0
160215	R12	-	0	118450	1330	0
160215	-	-	117120	0	0	0
170410	R4	-	0	326350	0	0

Atık Kodu	İşleme Yönü	Ürün Kodu	Gelen Toplam	Çıkan Toplam	Bakiye Toplamı	İden Toplam
170410	-	-	326350	0	0	0
190207	R12	-	0	0	4783	0
190207	R4	-	0	0	4960,2	0
190207	-	-	0	0	0	9743,2
191003	R12	-	0	0	5,1	0
191003	-	-	0	0	0	5,1
191005	R12	-	0	0	133	0
191005	-	-	0	0	0	133
191211	R12	-	0	0	966	0
191211	R4	-	0	0	88299	0
191211	-	-	0	0	0	89265
200121	R12	-	0	8867,6	3417,6	0
200135	R12	-	0	164490	0	0
200135	-	-	164490	0	0	0
120109	R4	-	0	0	70	0
120120	R4	-	0	375670	0	0
120120	-	-	517200	0	0	0
170409	R4	-	0	6300	0	0
170409	-	-	6300	0	0	0
120120	R12	-	0	160000	0	0
120120	-	-	237838	0	0	0
150110	R12	-	0	16400	0	0
150110	-	-	197235	0	0	0
160107	-	-	53049	0	0	0
170204	R12	-	0	2100	0	0
170204	-	-	2100	0	0	0
170410	-	-	16123	0	0	0
190207	R12	-	0	0	130	0

Nevşehir ilinde bulunan geri kazanım tesislerinde çevre görevlileri bulunmakta ve tesise giren-çıkan atıkların Kütle Denge Sistemine beyanları yapılmaktadır [5]. Yapılan beyanlar incelendiğinde atık kodları, işleme yöntemi ve gelen-işlenen toplam atıklar Tablo 4'de verilmektedir. Tesislerinin kütle denge sistemine yapmış oldukları beyana göre yaklaşık atık miktarı 9007.718 kg'dır. Bu miktarın yaklaşık %89'u geri kazanılmış, %11' de bakiye atık olarak diğer bertaraf tesislerine gönderilmiştir.



#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Nevşehir İlinde bulunan lisanslı tehlikeli atık geri kazanım tesislerinin KDS'ne yapmış oldukları beyanlar incelenmiş geri kazanılan ürünler, bakiye atık miktarları ve kodları hakkında bilgi verilmiştir. TABS beyanlarında endüstrilerin üretim kapasiteleri, ürettikleri ürünler v.s gibi sebeplerden dolayı tehlikeli atık miktarları oldukça farklılık göstermektedir (Tablo 2).

2009 yılında endüstrilerin beyanlarının büyük bir bölümünü boş beyan olarak yaptığı, 2013 yılından itibaren ise beyan satırı olan beyan sayılarında artışlar olduğu gözlemlenmiştir. Endüstrilerde oluşan tehlikeli atıklar Ulusal Atık Taşıma Formaları (UATF) ile lisanslı taşıyıcılar vasıtası ile taşınmaktadır. Geri kazanım ve bertaraf tesisleri de bu formları ayrıca onaylamaktadır. 2013 yılından itibaren tesisler tarafından UATF'lerin daha düzenli kullanılması beyanların da doğruluğunu artırmıştır. İlimizde bulunan endüstri tesislerinin büyük bir çoğunluğunda tehlikeli atık oluşmaktadır. Verilen beyanların doğruyu yansıtmaması çevreye verilen değerin artırılmasıyla birlikte hazırlanan çözümlerde yerinde ve kararlı adımlar atılmasına yardımcı olacaktır. Sanayicinin bu konuda bilinçlendirilmesi, gerekiyorsa caydırıcılığın maddi cezalarla artırılması gerekmektedir.

Çevre İzin ve Lisans Yönetmeliği'ne tabi olan tesislerde çevre görevlisi bulunması sebebiyle beyanların daha doğru ve güvenilir olduğu tespit edilmiştir.

Nevşehir İlinde bulunan lisanslı tesislerin kütle denge tablolarında yapılan incelemede tesislere gelen, işlenen ve bakiye atık olan kodların düzenli olarak girildiği görülmüştür. Bulgular bölümünde verilen tablo 4 incelendiğinde 130308 (Sentetik yalıtım ve ısı iletim yağları), 160708 (Yağ içeren atıklar), 160709 (Diğer tehlikeli maddeler içeren atıklar), 190207 (Ayrışmadan oluşan yağ ve konsantrasyonlar), 190813 (Endüstriyel atık suyun diğer yöntemlerle arıtılmasından kaynaklanan tehlikeli maddeler içeren çamurlar), 1901003 (Tehlikeli maddeler içeren uçucu atık parçacıkları ve tozlar), 1901005 (Tehlikeli maddeler içeren diğer kalıntılar ve tozlar), 191211 [Atıkların mekanik işlenmesinden kaynaklanan tehlikeli maddeler içeren diğer atıklar (karışık malzemeler dahil)], 200126 (20 01 25 dışındaki sıvı ve katı yağlar) kodları ile oluşan bakiye atıkların bertaraf tesislerine gönderildiği anlaşılmıştır.

Tablo 3'te lisanslı geri kazanım tesislerinin işlenmiş oldukları kodlar belirtilmiştir. Buna göre 150202 [Tehlikeli maddelerle kirlenmiş emiciler, filtre malzemeleri (başka şekilde tanımlanmamış ise yağ filtreleri), temizleme bezleri, koruyucu giysiler], 120120 (Tehlikeli maddeler içeren öğütme parçaları ve öğütme maddeleri), 150110 (Tehlikeli maddelerin kalıntılarını içeren ya da tehlikeli maddelerle kontamine olmuş ambalajlar), 160107 (Yağ filtreleri), 160209 (Poliklorlu bifeniller içeren transformatörler ve kapasitörler), 160213 (160209dan 160212 ye kadar olanların dışındaki tehlikeli parçalar içeren ıskarta ekipmanlar), 160215 (İskarta ekipmanlardan çıkartılmış tehlikeli parçalar), 170204 (Tehlikeli maddeler içeren ya da tehlikeli maddelerle kontamine olmuş ahşap, cam ve plastik), 170409 (Tehlikeli maddelerle kontamine olmuş metal atıkları), 170410 (Yağ, katran ve diğer tehlikeli maddeler içeren kablolar), 200121 (Flüoresan lambalar ve diğer cıva içeren atıklar), 200135 (200121 ve 200123 dışındaki tehlikeli parçalar içeren ve ıskartaya çıkmış elektrikli ve elektronik ekipmanlar) ürünlerin tesislere geri

kazanılmak üzere kabul edildiği ve işlendiği anlaşılmıştır [6].

Çevre görevlileri tarafından KDS'ye veri girişleri sürekli yapılabilmektedir. Atıkların tesiste işlenip, satışa sürülmesinden sonra formlar onaylanmaktadır. Satışı henüz gerçekleşmeyen ürünlerin onayının beklemesi nedeni ile gelen ürün, işlenen miktar ve bakiye atık miktarı arasında rakamsal farklılıklar gözlemlenmektedir (Tablo 4). Sonuç olarak sanayi tesislerinde etkili bir atık yönetimi yapılabilmesi için;

- Atığın olduğu kaynakta atık üretimini en az düzeye indirecek tedbirlerin alınması,
  - Atıkların ayrı toplanması ve yönetmeliğe uygun alanlarda geçici depolanması,
  - Üretilen atıklar ve atıkların önlenmesi ile azaltılmasına yönelik atık yönetim planlarının hazırlanarak Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüklerine sunulması,
  - Proseste oluşan bütün atıklar için Atık Yönetimi Yönetmeliği'ne göre uygun kodlarda ve doğru beyanların yapılması,
  - Atık Yönetimi Yönetmeliğinin Ek-4'ünde (M) işareti ile tanımlanan ve ek-3/B'de belirtilen özellikleri içermediği iddia edilen atıkların Bakanlıkça yetkilendirilmiş laboratuvarlarca yapılan analizlerle tehlikesiz olduğunun belgelenmesi,
  - Ayda 1000 kilogramdan fazla atık üreten tesislerin geçici depolama alanları için Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüklerinden gerekli izinlerin alınması,
  - Tehlikeli atık bertaraf ve geri kazanım tesislerinin Çevre İzin ve Lisans Yönetmeliği'ne göre gerekli izinleri alması,
  - Üretim sektöründe çevre dostu teknolojilere ve çevre yatırımlarına verilen desteklerin artırılması,
  - Küçük çaplı sanayi tesislerinde oluşabilecek tehlikeli atıkların doğru beyan edilebilmesi için eğitim programlarının KOSGEB tarafından düzenlenmesi ve bu sayada bilincin artırılması,
  - Kalkınma Ajansları ve KOSGEB tarafından atığın geri kazanılmasına yönelik projelere destek oranının artırılması,
  - Çevre Mühendislerinin ve çevre görevlilerinin sanayi tesislerinde bulundurulması, iç tetkiklerin şeffaf bir şekilde yapılması, aylık değerlendirme tutanaklarının düzenlenmesi gerekmektedir.
- Ayrıca tesislerdeki atık yönetiminin Çevre Mevzuatına uygunluğunun etkin denetimlerle yürütülmesi için Çevre ve Şehircilik İl Müdürlüklerinin personel ve araç sayılarının artması önemlidir.

#### 5. KAYNAKLAR

- [1] YÜMÜN, F., "Nevşehir İli Tehlikeli Atık Potansiyelinin Araştırılması", Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü. Yüksek Lisans tezi 2016-114 s.
- [2] Atık Yönetimi Yönetmeliği Resmi Gazete 29314, 02.04.2015
- [3] Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Atık Yönetim Dairesi Başkanlığı, Tehlikeli Atıklar Şube Müdürlüğü Tehlikeli Atık İstatistikleri (2014)
- [4] Bilim Sanayi ve Teknoloji İl Müdürlüğü Brifingi (2015)

[5] Nevşehir İli Çevre Durum Raporu (2014).

[6] Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Çevre Bilgi Sistemi, 2015.

# STRUCTURE AND USE OF REINFORCED WOOD BASED COMPOSITE PANELS

## GÜÇLENDİRİLMİŞ AHŞAP KOMPOZİT LEVHALARIN YAPISI VE KULLANIMI

Elif Yurttaş<sup>a</sup>, Nadir Ayrılmış<sup>a</sup>, Turgay Akbulut<sup>a</sup>

<sup>a</sup>İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Bahçeköy, Sarıyer, İstanbul, Türkiye, E-posta:yurttas.e@hotmail.com; nadiray@istanbul.edu.tr; takbulut@istanbul.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada ahşap esaslı kompozitlerin kullanım yerinde fiziksel ve mekanik özelliklerini arttırmak amacıyla kullanılan çeşitli malzemeler ve uygulama teknikleri anlatılmıştır. Bu kapsamda, ahşap esaslı kompozitlerin üretim teknolojisi, ticari olarak uygulanan çeşitli metal içerikli güçlendiriciler, sentetik elyaflar ve nano boyutlu güçlendiriciler hakkında bilgi verilmiştir.

**Anahtar kelimeler:**ahşap esaslı kompozitler, güçlendirici materyal, nano malzeme, sentetik elyafla, teknolojik özellikler

### Abstract

In this study, the materials which improved the physical and mechanical properties of wood based composites were investigated. In addition the application techniques for there in forcement of wood-based were presented. Forth is aim, various metal reinforcement materials, *synthetic textiles*, and *nanomaterials used in wood-based composites were explained.*

**Keywords:**wood-based composites, reinforcing material, nano material, *synthetic textiles*, *technological properties*

### 1. Giriş

Masif ağaç malzemenin yapıda kullanımını sınırlayan bazı istenmeyen özellikleri bulunmaktadır. Üç farklı yönde farklı özellikler göstermesi sebebiyle anizotropik bir malzeme olması, budak olan noktalardan kırılma riskinin oldukça yüksek olması, biyolojik dayanıklılığının düşük olması, yanması, rutubetli ortamlarda boyutlarında değişim gibi olumsuz özellikleri bulunmaktadır [1,2]. Bu olumsuz özelliklerin giderilmesi için mühendislik ürünü ahşap esaslı kompozit levhalar üretilmeye başlanmıştır.

### 2. Genel

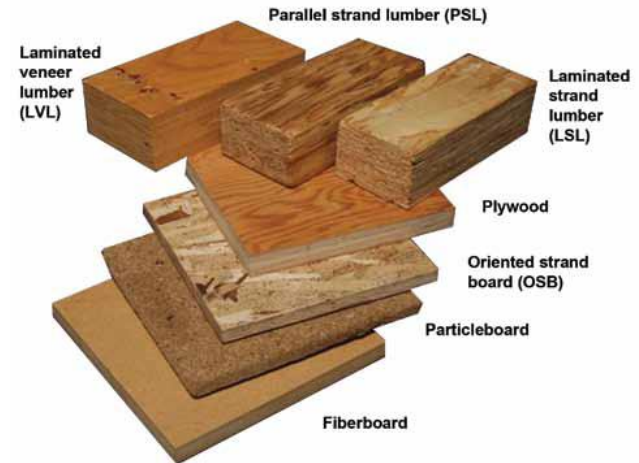
Ahşap esaslı kompozitler, çeşitli formlardaki odun materyalinin uygun yapııştırıcılar ile birleştirilmesi esasına dayanmaktadır ve lif levhadan lamine kirişlere kadar geniş yelpazede çeşitli ürünleri kapsamaktadır. Ahşap esaslı kompozitler yapısal ve yapısal olmayan bina içi ve dışı ortamlarda; kaplama levhası, mobilya yapımında ve yapısal amaçlı olarak geniş kullanım imkanları nasahiptirler.



Şekil 2. Yapısal amaçlı kullanılan Glulam kerestelerine kontrplak giydirilmiş I kirişleri ile güçlendirme.

### 2.1. Ahşap Esaslı Kompozitlerin Sınıflandırılması

Şekil 2'de ahşap esaslı kompozitlerin bir sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 3. Ahşap Esaslı kompozit levha örnekleri [4].

1) **Levha Ürünleri:** Kontrplak, Kontrtabla, Yongalevha (particleboard), Etiket yongalı levha (waferboard), Şerit yongalı levha (flakeboard), OSB (oriented strand board), Liflevha (MDF, HDF, İzolasyon levhası).

2) **Yapısal Kompozitler:** Yapısal kompozit keresteler PSL (Parallel Strand Lumber), LSL (Laminated Strand Lumber), OSL (Oriented Strand Lumber), LVL (Laminated Veneer Lumber), GLULAM (Glued Laminated Timber), Yapısal levha ürünleri [Yapısal kontrplaklar, yapısal flake boardlar (wafer board, OSB), Ahşap I kirişler, COM-PLY keresteler

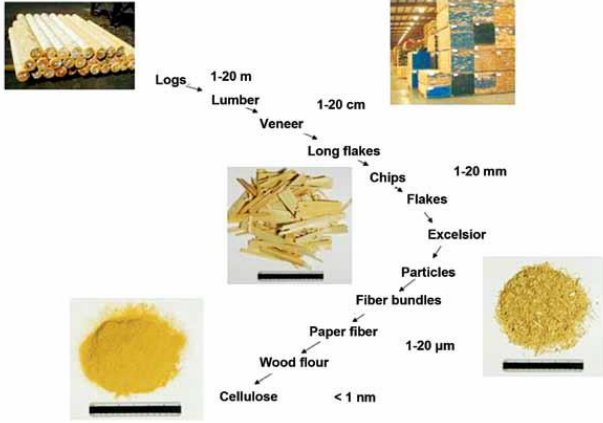
3) Mekanik Olarak Lamine Edilmiş Elemanlar

#### 4) Kalıplanmış Ürünler (Molded Products)

5) Odun-Odun Dışı Ürün Kompozitleri: Bağlayıcı olarak inorganik maddelerin kullanıldığı kompozitler (Alçılı levhalar, magnezyum çimentolu levhalar, portland çimentolu levhalar), Odun lifi- termoplastik kompozitleri (Yüksek termoplastik içerikli kompozitler, düşük termoplastik içerikli kompozitler, dokunmamış tekstil tipi kompozitler) [3].

### 2.2. Ahşap Esaslı Kompozitlerin Üretimi

Ahşap esaslı ürünler geleneksel olarak lifler, küçük boyutlu ve şerit yongalar, kaplamalar, keresteleri kapsamaktadır.



Şekil 3. Büyükten küçüğe ahşabın ana elemanları [4].

Geleneksel ahşap esaslı kompozitlerin levha ağırlığına yaklaşık % 90 oranında odun hammaddesi içermektedir. Geleneksel ahşap esaslı levhaların üretiminde kullanılan temel ahşap elemanlar kaplamalar, şeritler, yongalar ve liflerdir. Ahşap esaslı kompozit üretiminde kullanılan bu elemanlar farklı boyut ve şekillerde kullanılabilir [3].



Şekil 4. (soldan sağa saat yönünde) kıymıklar, testere talaşı, lif, büyük yongalar, etiket yongalar ve şerit yongalar [4].

Kullanılacak elemanların boyutu ve geometrisi üretilen ürünü ve performansını büyük ölçüde etkilemektedir. Geleneksel ahşap esaslı kompozit levhaların kullanım yerine uygunluğu dikkate alınarak; özgül ağırlık, yoğunluk, hammadde ve üretim yöntemi gibi belirleyici özelliklere göre sınıflandırılmaktadır [3].

### 3. Güçlendirilmiş Ahşap Kompozit Levhalar

Güçlendirilmiş ahşap esaslı kompozit levhalar, geleneksel levhalardan farklı olarak yüksek mukavemet, boyutsal stabilizasyon, ısıl stabilite, yangına ve çürümeye karşı yüksek dayanım göstererek kullanım yerlerinde istenilen koşulları optimum şekilde sağlamaktadır.

Bir malzemeden aynı anda birçok özellik istenebilir. Ancak bu malzeme kendi başına istenen özelliklerin tümünü karşılayabilir. Örneğin yüksek mekanik performansa sahip bir ahşap esaslı malzemeye ihtiyaç duyulan bir alanda aynı anda sağlamlık, aşınma dayanımı, darbe dayanımı ve hafif olması istenebilir. Ve bu özellikleri ahşap esaslı bir levhanın tek başına karşılaması oldukça güçtür. Bu gibi durumlarda her biri belli bir özelliği ile iyi olan malzemeler ahşap kompozitin bir fazını oluşturacak şekilde bir araya getirilerek güçlendirilmesiyle istenen özelliklere sahip olabilecektir.

Bir kompozitte genellikle 2 tip faz vardır; matris faz ve takviye faz. Bu fazlar birbirlerinden farklı fiziksel özelliklere sahiptir ve bir araya getirilmeleri ile oluşan kompozit malzeme her ikisinden farklı özelliklere kavuşur.

- **Matris fazı**; kompozit malzemenin sürekli fazını oluşturmakta olup yük uygulandığında yükü takviye malzemeye aktarır ve kompozitin darbeye karşı dayanımı ve mukavemet gibi mekanik özellikleri üzerinde de etkisi önemlidir.
- **Takviye faz**; kompozitlerde yük taşıyıcı olarak görev yapan ve malzemenin mukavemetini arttıran fazdır. Mukavemetin artması ve kullanım özelliklerinin iyileşmesi takviye fazla matris fazın birbiriyle uyumuna ve bağlanma kuvvetlerine bağlıdır. Takviye faz tanecek veya elyaf formunda olabilir.

Bu iki fazın özellikleri, ihtiyaç duyulan nitelikleri karşılayacak şekilde kontrol edilebilir

Güçlendirme işlemleri 3 farklı şekilde yapılmaktadır.

1. Levhalarda katman oluşturarak; levha alt, üst ve iç kısımlarına tabaka oluşturacak şekilde yapılan güçlendirmelerdir. Yaygın kullanılan çeşitli güçlendiriciler aşağıda verilmiştir [1];
  - Metal levhalar
  - Cam elyaf
  - Aramid elyaf
  - Karbon elyaf
2. Tutkalla güçlendirici malzemeler ilave ederek; farklı yüzeyler arasında daha iyi iç bağ oluşturarak yapışma mukavemetini arttırmaya yönelik güçlendirmelerdir. Tutkala katılan çeşitli güçlendiriciler aşağıda verilmiştir;
  - Nanoselüloz
  - Karbon nanofibriller
  - Nano inorganik materyaller ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  gibi)
  - Yanmayı geciktirici kimyasallar: borlu ve fosfatlı bileşikler
3. Ahşap esaslı levhaya şeritler veya tanecekler şeklinde katılan güçlendiriciler ekleyerek; burada ilave edilen güçlendiriciler sürekli bir tabaka veya katman oluşturmamaktadır
  - Doğal lifler
  - Metal tozları, vb.



#### 4. Nanoselüloz çözeltisine daldırma ile güçlendirme

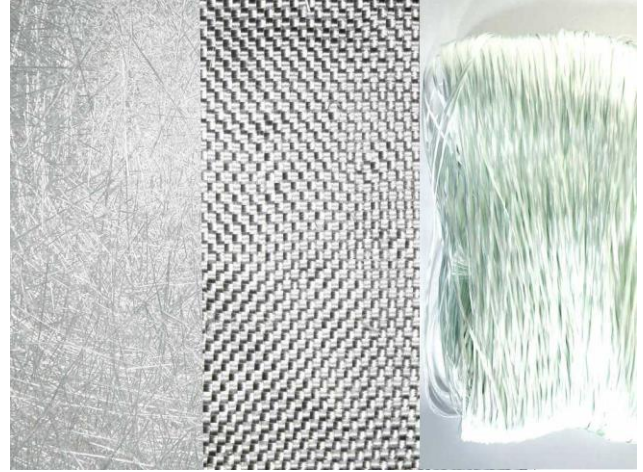
##### 3.1. Yapılmış Güçlendirme Çalışmaları

1) Nanoselüloz ile güçlendirme: Yüksek dayanımlı ve hafif özelliklere sahip olmasının yanı sıra mekanik,ısı ve biyolojik bozunma özelliklerinde iyileşme sağlamaktadır.



Üre-formaldehid (UF) ve Melamin-Üre-formaldehid (MUF) tutkalları yaygın olarak ahşap-bazlı panellerin üretiminde kullanılmaktadır. Stefan Veigel ve Diğ. tarafından [5] yapılan çalışmaya göre; bu tutkallarselüloz nanolifler (CNFs) ekleyerek yonga levhaları (particleboard) ve orientedstrand board (OSB) levhalarının mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Çalışmada tutkal ağırlığına oranla % 0, 1 ve 3 (CNFs) sulu çözeltisi tutkallara ilave edilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda; ağırlıkça% 1 oranında CNF ilave edilmiş UF tutkalı kullanılarak hazırlanan yonga levhalar, saf UF tutkalı ile üretilen yonga levha levhalarına göre kalınlığına şişme oranının azaldığı ve tutkalın daha iyi iç bağ yaparak yapışma ve eğilme mukavemetinin arttığı gözlemlenmiştir. Tutkal mukavemetinin atması mekanik özellikler için OSB nin mekanik özellikleri üzerinde daha fazla iyileştirici etkisi olduğu tespit edilmiştir.

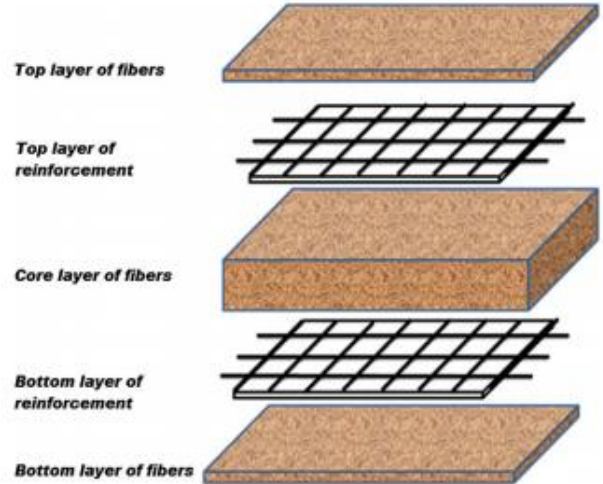
2) Cam elyafı ile yapılan güçlendirme: Elyaf takviyeli kompozitler arasında en bilinen ve kullanılanıdır.Cam elyafı özel olarak tasarlanmış ve dibinde küçük deliklerin bulunduğu özel bir ocaktan üretilmiş camin itilmesiyle üretilir. Bu ince lifler soğutulduktan sonra makaralara sarılarakkompozit hammaddesi olarak nakliye edilir.



Şekil 6. Cam elyaf örnekleri.

Bekir Cihat Bal ve Hamit Özyurt' un yaptıkları çalışmada, tabakalı kaplama kerestelerinin cam elyaf ile güçlendirilmesiyle teknolojik özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmaya göre; cam elyaf dokuma ve kavak kaplama kullanılarak tabakalı kaplama kereste üretilmiştir. Bir kontrol grubu ve 3 farklı cam elyaf destekli deney grubu oluşturulmuştur. Üretilen malzemenin, eğilme direnci, elastikiyet modülü, çekme-makaslama direnci, şok direnci, yoğunluğu, kalınlığına şişme ve su alma gibi bazı önemli teknolojik özellikleri belirlenmiştir. Test sonuçlarına göre, cam elyaf dokuma desteğinin yoğunluğu, elastikiyet modülünü ve şok direncini önemli derecede artırdığı, çekme-makaslama direncini, kalınlığına şişme ve su alma yüzdelere azalttığı belirlenmiştir.

3) Sentetik metal dokuma ile güçlendirme:



Şekil 6. MDF'nin metal dokuma ile güçlendirilmesi.

Mohebbi ve Diğ. [6] yılında yaptığı bu çalışmada; orta yoğunluktaki lif levhanın (MDF) sentetik metal dokuma ile güçlendirilmesi ile mekanik özellikler üzerine etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmaya göre; MDF levhaları geleneksel şekilde üretilmiştir. Bununla birlikte, levha kalınlığının dörtte biri kadar kalınlıkta metal dokuma levhaya üre formaldehit tutkalı, bazı kısımlarda da epoksi tutkalı kullanılarak güçlendirme yapılmıştır. Yapılmış olan



güçlendirme ile MDF'nin bükülme, çekme mukavemeti ve darbe yükü direnci değerleri üzerinde önemli derecede iyileşme sağlanmıştır.

4) Nanoselüloz içeren malzemeye daldırma yöntemiyle güçlendirme; MDF, yongalevha ve OSB gibi ahşap kompozit levhalar nano sıvı kimyasallar ile daldırma yöntemi ile muamele edilmektedir. Mantanis ve Papadopoulos [7] yaptıkları bir araştırmada ahşap esaslı kompozit (MDF, yongalevha ve OSB) levhaları nano kimyasal içerikli (SurfaPore™)malzemesine daldırma işlemi uygulanarak ahşap esaslı levhaların kalınlığına şişme değerlerinde azalması amaçlamışlardır. Yapılan çalışmada; geleneksel şekilde üretilen levha örnekleri %65 bağıl nem ve 20 °C de kondisyonlanan 50 mm x 50 mm boyutlarında hazırlanarak oda sıcaklığında olan nanoselüloz içerenSurfaPore™çözeltilisine 30 sn boyunca daldırılmış ve sonrasında çıkarılan örnekler üzerindeki fazla kimyasal temizlendikten sonra 24 saat tekrar kondisyonlandırmıştır. Çalışmanın sonucunda, nanoselüloz bileşiği ile geliştirilmiş SurfaPore™ileyapılan daldırma uygulaması ile sırasıyla MDF, yonga levha ve OSBlevhalarındaboyutsal stabilitelelerini korumaları açısından iyi bir sonuç göstermiştir.

#### 4. Sonuçlar

Ahşap esaslı kompozit malzemelerin mobilya endüstrisinde, yapı sektöründe, iç ve dış mekanlarda çok geniş bir kullanım yelpazesi vardır. Bu ürünlerin özellikleri, hammadde odunun fiziksel şeklinde yapılan değişiklikler, levha yoğunluğu, kullanılan tutkalın cinsi ve miktarı, su ve yangına karşı dayanımı artırmak, ayrıca çeşitli fiziksel ve mekanik etkilere karşı performansını artırmak amacıyla eklenen farklı özellikteki maddeler ile güçlendirilerek kullanım alanları arttırabilir. Ülkemiz deprem bölgesinde yer aldığından tek veya iki katlı yapılarda deprem bakımından betonarme yapılar yerine güçlendirilmiş ahşap esaslı kompozit malzemelerin kullanımı, yer altından gelecek güçlü titreşimleri absorbe edebilecek esnekliğe sahip olması ve beton gibi yıkılmaması bakımından önem arz etmektedir.

#### Kaynaklar

- [1] Arıcasoy, O., Kompozit sektör raporu, İstanbul ticaret odası, Aralık, 2006.
- [2] Bal, B. C. and Bektaş, I.,Thephysicalproperties of heartwood and sapwood of Eucalyptusgrandis Pro LignoVol. 8(4), 35-43, 2012.
- [3] Güller, B., Odun kompozitleri, Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi DergisiSeri: A, Sayı: 2, Vol. 51, 135-160, 2001.
- [4] Cai Z, Ross R. Chapter 11: Mechanicalproperties of wood-basedcompositematerials. Forest ProductsLaboratory.Woodhandbook–Wood as an engineeringmaterial. Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-113. USDA Forest Service, Forest ProductsLaboratory, Madison WI, USA, 2010.
- [5] Veigel, S,Rathke, J.,Weigl, M. and Wolfgang Gindl-Altmatter, Particleboard and orientedstrand board preparedwithnanocellulose-reinforcedadhesive, Journal of Nanomaterials,Article ID 158503, 8 pages p: 1-8, 2012, <http://dx.doi.org/10.1155/2012/158503>
- [6] Mohebbi, B.,Tavassoli, F. andNajaf, S.K., Mechanicalproperties of medium density fiberboardreinforcedwith metal and

- wovensyntheticnets, Eur. J. WoodProd. Vol. 69, 199–206, 2011.
- [7] Mantanis, G. and Papadopoulos, A., N., Reducingthethicknessswelling of woodbasedpanelsbyapplying a nanotechnologycompound,EurWoodProd J. Vol. 68, 237-239, 2010.

## MARTENSITIC PHASE TRANSFORMATION AND SHAPE MEMORY MECHANISM FOR SHAPE MEMORY ALLOYS

### ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARDA MARTENSİTİK FAZ DÖNÜŞÜMÜ VE ŞEKİL HATIRLAMA MEKANİZMASI

Mehmet Kaya<sup>a</sup>, Kadri Can Atlı<sup>b</sup>, Tuğba Yıldız Saygılı<sup>a</sup>, Ömer Çakmak<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Metallurji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Adıyaman Üniversitesi, 02040 Adıyaman, Türkiye,

<sup>b</sup>Makine Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Anadolu Üniversitesi, 26555, Eskisehir, Türkiye  
mehmetkaya75@hotmail.com, canatli@gmail.com tsaygili@adiyaman.edu.tr, omrcakmak@outlook.com,

#### Özet

Dışarıdan uygulanan etkilere karşısında istenilen tepkilerin alınabildiği malzemeler akıllı malzeme olarak adlandırılır. Bunların en önemli sınıfını *Şekil Hatırlamalı Alaşımlar* (ŞHA) oluşturur. Uygun termomekanik işlemler gerçekleştirildiğinde önceden sahip olunan şekil ya da büyüklüğü kazanabilen alaşımlara ŞHA denir. ŞHA'da mikroskobik seviyedeki martensitik faz dönüşümleri, makroskobik seviyede şekil değişmesine neden olur. Bu tür alaşımlar, martensit fazda deforme edildikten sonra, üzerlerindeki yük kaldırılıp ve martensit fazdan ana faza (austenit faz) dönüşecek şekilde ısıtıldıklarında tekrar eski şekillerini alırlar.

**Anahtar kelimeler:** Şekil hatırlamalı alaşımlar, Martensitik faz dönüşümü, Difüzyonsuz faz dönüşümü

#### Abstract

Smart materials are a class of materials which have properties that can be changed by external stimuli. Shape memory alloys (SMAs) are an important class of smart materials, which, upon deformation, can return to their undeformed shape or geometry upon heating. This shape or geometry change is only possible when appropriate thermomechanical procedures are applied on the SMA. The martensitic phase transformation that takes place microscopically in the SMA leads to a macroscopic shape change. SMAs, once deformed in the low-temperature martensite phase, can recover their undeformed shapes, when they are unloaded and heated to the high-temperature austenite phase.

**Keywords:** Shape memory alloys, Martensitic phase transformation, Diffusionless phase transformation

#### 1. Giriş

Bazı metal ve alaşımlar, dışarıdan uygulanan sıcaklık, basınç, ışık ve manyetik gibi etkiler altında belirli özellikler sergilemelerinden dolayı teknolojide yaygın olarak kullanılmaktadır. Dışarıdan uygulanan etkilere karşı istenilen tepkilerin alınabildiği bu tür malzemeler akıllı malzeme olarak adlandırılmaktadır. Bunlardan bazıları; ŞHA, akıllı (smart) polimerler, kompozitler, pizelektrik materyaller, termopizelektrik materyaller, elektrik şiddetli (electrostrictive) seramikler, pizoseramikler, magnetik şiddetli materyaller, çok kristalli ferroelektrik seramikler, elektrolojikal (electrorheological) akıcılar ve bazı tersine çevrilebilir jellerdir. Bunlardan en yaygın kullanılanları

ŞHA'dır. ŞHA; medikal endüstri, havacılık endüstrisi ve otomotiv endüstrisi gibi alanlarda birleştirme özelliği, yay ve akıllı malzeme olarak kullanılmaktadır [1, 2].

Metal ve alaşımlarda görülen faz dönüşümleri genel olarak difüzyonlu ve difüzyonsuz olmak üzere ikiye ayrılır. Difüzyonsuz faz dönüşümlerine ait ilk gözlemler 1864'de Sorby, 1866'da Tschernoff ve 1878'de Martens tarafından demir esaslı alaşımlarda yapılmıştır. 1895 yılında Osmond, Martens'in tarifine uygun bir gözlem yapmış ve elde ettiği ürün faza Martensit, bunun yüksek sıcaklık fazına Austenit ve bu dönüşüme de Martensitik Faz Dönüşümü adını vermiştir. Metal ve alaşımların içyapılarında meydana gelen değişmelerin anlaşılmasına öncülük eden ve katihal fiziği ile fiziksel metalurjide büyük bir öneme sahip olan martensitik faz dönüşümü olayı, ilk olarak Alman fizikçi metalurjist Adolph Martens tarafından demir esaslı alaşımlarda gözlenmiştir. Daha sonraları yapılan çok sayıda araştırma ile büyük bir gelişmeye sahip olan martensitik dönüşümler, demir esaslı alaşımların yanı sıra geniş çapta soy metal bakır esaslı alaşımlarda ve metalik özellik taşımayan bazı maddelerde de gözlenmiştir [2, 3].

Bir malzemenin özellikleri mikro yapısı ile ilgilidir. Şekil hatırlamalı alaşımlarda mikroskobik seviyedeki martensitik faz dönüşümleri, makroskobik seviyede şekil değişmesine neden olmaktadır. Martensitik dönüşüm, austenit faz olarak adlandırılan dönüşüm öncesi kristal yapının, sıcaklık ve uygulanan basıncın ayrı-ayrı veya birlikte etkisiyle martensit yapıya dönüşmesi olayıdır. Birçok metal ve alaşım sisteminde gözlenen ve birinci dereceden yapısal bir faz dönüşümü olan bu dönüşümlerin en önemli özelliği, atomların ilk komşuluklarının dönüşüm sonrasında korunarak difüzyonsuz olarak gerçekleşmesidir. Bu dönüşümler, termoelastik ve termoelastik olmayan martensitik dönüşümler olmak üzere ikiye ayrılır. Şekil hatırlamalı alaşımlar da basınç ve sıcaklık etkili, termoelastik martensitik dönüşüm karakterdedir [2, 4]. Bu çalışma ŞHA'nın temelini oluşturan martensitik faz dönüşümlerini ve şekil hatırlama mekanizmasını açıklamayı hedeflemektedir.

#### 2.Şekil Hatırlamalı Alaşımların Tarihçesi

Şekil Hatırlama Etkisinin (ŞHE'nin) keşfi 1930'lara dayanır. A. Ölander 1932'de Au-Cd alaşımının suni elastik davranışını keşfetti. 1938'de Greninger ve Mooradian bir Cu-Zn alaşımının sıcaklığının artması ve azalması ile martensitik fazın oluşmasını ve yok olmasını gözlemledi. 1960'larda Buehler ve arkadaşları (Şekil 1), U.S. Naval Ordnance Laboratuvar'ında eşatomlu NiTi alaşımının ŞHE'ni keşfettiler. Bu alaşım Nitinol (Nikel Titanyum Naval

Ordance Laboratuvar) adında ticarileştirildi. Alaşımın dikkate değer özellikleri tesadüfen keşfedildi. Alaşım numunelerine çekiçle vurularak darbe testleri uygulanıyordu. Birkaç darbeden sonra araştırmacılar numuneleri pencere kenarına bırakıp öğle yemeğine gittiler ve geri döndükleri zaman, numunelerin kendi kendilerine düzleşmiş olduğunu gördüler. [5, 6]. 1968 yılında NiTi alaşımının değeri Johnson ve Alicandri tarafından implant malzemesi olarak kullanılması ile değeri daha da arttı. NiTi alaşımının biyomalzeme olarak kullanımı, geleneksel metal alaşımlarında olmayan ısıl ŞHE ve superelastiklik özelliklerinden dolayıdır. NiTi alaşımı tıbbi amaçlarla ilk defa 1970'lerde kullanıldı. NiTi alaşımı 1980'lerde dışıer düzeltilmesi ve deneysel ortopedik uygulamalarda destek amaçlı olmak üzere ve 1990'ların ortasında tıpta stent uygulamalarında kullanıldı [5].



Şekil 1. William J. Buehler, 1968

### 3. Martensitik Faz Dönüşümü

Yapısal faz dönüşümleri difüzyonlu ve difüzyonsuz olmak üzere iki guruba ayrılır. Difüzyonsuz faz dönüşümleri; en genel şekilde, yüksek sıcaklık fazında belirli bir kristal yapıda bulunan numunenin sıcaklık, basınç, gerilme veya bunların farklı kombinasyonlarının etkisiyle daha küçük serbest enerjili düşük sıcaklık fazındaki farklı bir kristal yapıyı tercih etmesi şeklinde bilinir. Difüzyon olmadığı için dönüşüm öncesi atomik komşuluklar dönüşümden sonra da aynı kalır. Bu nedenle difüzyonsuz dönüşümler "askeri dönüşümler" olarak adlandırılır. Difüzyonlu dönüşümler ise atomların birlikte hareketini kapsamadığından ve yer değiştirme atomik boyutlardan büyük olabildiğinden dolayı "sivil dönüşümler" olarak adlandırılır [4].

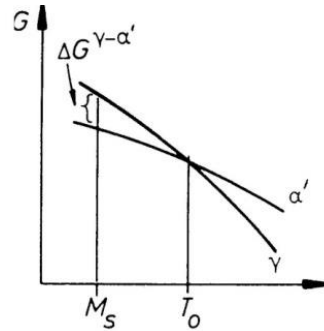
Difüzyonsuz bir faz dönüşümü olan martensitik dönüşüm ilk defa 1876 yılında demir esaslı alaşımlarda görülmesinin yanında yaklaşık 80 yıl sonra şekil hatırlamalı alaşımlarda da gözlenmiştir. Martensitik dönüşümler atomların birlikte hareketiyle meydana geldiklerinden difüzyonsuz dönüşümlerdir. Martensitik dönüşüm, malzeme yüksek sıcaklık austenit fazından ani soğutulduğunda, bir  $M_s$  sıcaklığında başlar ve martensit bitiş sıcaklığı  $M_f$  de dönüşüm tamamlanır. Eğer sıcaklık arttırılırsa; oluşan martensit, austenit başlangıç sıcaklığı olan  $A_s$  sıcaklığında austenit faza dönüşmeye başlar ve austenit bitiş sıcaklığı olan  $A_f$  de dönüşüm tamamlanıp tekrar austenit faz elde edilir. Kural olarak tüm metaryaller soğutma ve ısıtma sıcaklığı yeteri kadar hızlı tutulduğunda difüzyonsuz dönüşüme uğrayabilirler. Birçok metalik veya metalik olmayan kristaller, mineraller ve bileşiklerde martensitik dönüşüm meydana gelebilir [3, 4]. Martensitik

dönüşümlerin genel karakteristikleri şu başlıklar altında özetlenebilir [2].

- Martensitik faz, ara bir katı çözeltilidir.
- Kristaldeki atomların dönüşüm öncesindeki komşulukları dönüşüm sonrasında da korunduğundan dönüşümde difüzyon yoktur.
- Sıcaklığın düşmesi ile plaka şekilli hızlı hacim dönüşümü mevcuttur.
- Dönüşüm sınırlı bir şekil değişikliği ile meydana gelir. Dönüşümün soğuk işlem ile de desteklenmesi mümkündür.
- Ürün faz, ana faz üzerinde belirli düzlemlere yerleşir ve belirli yönelimlere sahiptir. Bu düzleme habit (alaşım) düzlemi denir. Bir martensitik dönüşümde bozulmamış olarak kalan ve ana faz ile ürün fazı ayırtan düzlem, habit (alışkanlık, yerleşme) düzlemi olarak bilinir.
- Dönüşümde kristal örgü kusurları da oluşur.

Şekil 2'de görüldüğü gibi  $T_0$  sıcaklığında bulunan austenit fazın sıcaklığının hızla düşürülmesi ile bir  $M_s$  sıcaklığında martensit plakaları çekirdeklenmeye başlar.  $T_0-M_s$  farkı, dönüşümü başlatmak için gerekli enerji olan sürücü kuvvetle ilgilidir. Dönüşüm için her iki fazın serbest enerji farkı dışında, yüzey enerjisi ve dönüşüm zorlanma enerjisi gibi ek bir enerjiye ihtiyaç vardır [4].

Martensit plakaları kristal yüzeyinde oluşursa, yüzey kabartıları şeklinde gözlenir. Bu yüzey kabartıları gelişigüzel oluşmamakta ve yüzeydeki çıkıntı eğimleri kristal yönelimine bağlı değerler almaktadır. Bu nedenle; yüzey kabartıları, martensitik dönüşümün mikroskobik olarak gözlenen en önemli özelliklerinden birisidir. Martensitik faz, alaşımın cinsine bağlı olarak; ince plaka, iğne, kama ve benzeri şekillerde gözlenir. Martensit faz; ikizlenmeler, yığılma kusurları, dislokasyonlar gibi örgü kusurları içermektedir [4, 7].



Şekil 2. Austenit ve martensit için serbest enerji sıcaklık diyagramı (G; Serbest enerjili,  $\Delta G$ ; Sürücü kuvvet, T; sıcaklık,  $\gamma$ ; austenit,  $\alpha'$ ; martensit)

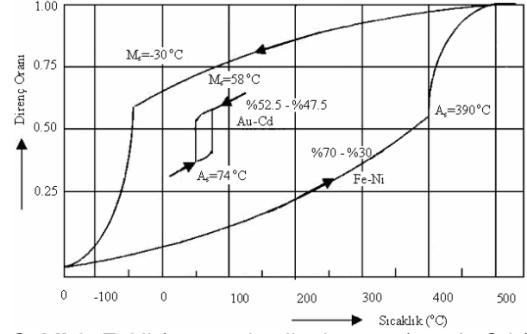
Martensitik dönüşümlerin termoelastik (örneğin Au-Cd) ve termoelastik olmayan (örneğin Fe-Ni) olmak üzere iki tipi vardır. Şekil 3'de Fe-Ni ve Au-Cd alaşımları için sıcaklığa karşı elektrik direnç değişiminin grafiği görülmektedir. Termoelastik martensitik dönüşümlerde dönüşüm histerizesi ( $A_s-M_s$ ) küçük, termoelastik olmayanlarda ise geniş bir dönüşüm histerisi görülmektedir. Dönüşüm histerizesi büyük olduğu zaman dönüşümün gerçekleşmesi için gerekli olan serbet enerji değişimi ve sürücü kuvvet de artmaktadır. Termoelastik olmayan Fe-Ni martensit

dönüşümünde yaklaşık 400 °C kadar geniş bir dönüşüm histerize aralığı görülürken termoelastik dönüşüm özelliği sergileyen Au-Cd alaşımında dönüşüm histerize aralığı yaklaşık 15 °C kadar olup daha dardır [8]. Termal etkili martensitik dönüşümler aynı zamanda izotermal ve atermal olmak üzere de iki guruba ayrılır. Şekil hatırlamalı alaşımlar izotermal martensitik dönüşüm özelliği gösterirler [3, 9]. Bunun yanında şekil hatırlama özelliğinin oluşması için ana faz düzenli olmalıdır. Ayrıca dönüşümün gerçekleşmesi için deformasyon, dislokasyon kayması ile değil ikizlenme benzeri bir mekanizma ile meydana gelmelidir [4].

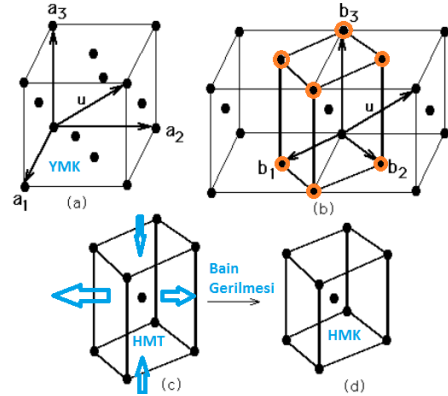
İzotermal martensitik dönüşüm, sıcaklığın düşürülmesi sonucu bir kritik sıcaklığa ( $M_s$ ) ulaşıldığı zaman martensit plakaların çekirdeklenmesi ile başlar. Sıcaklığın düşüşüyle birlikte martensit plakaların sayısı artmaya devam eder. Martensit bitiş sıcaklığına ( $M_f$ ) ulaşıldığında dönüşüm tamamlanır. Aynı işlemin tersi olarak, eğer sıcaklık yükseltirse plakalar kaybolmaya başlar.  $T_0$  sıcaklığının üstünde austenit başlama sıcaklığında ( $A_s$ ) bu defa martensit faz içerisinde austenit faz oluşmaya başlar. Austenit bitiş sıcaklığında ( $A_f$ ) dönüşüm tamamlanır.  $A_s$  sıcaklığı ile  $M_f$  sıcaklığı aynı değerde değildir. Yani austenit-martensit dönüşümler tersinir dönüşümlerdir. İzotermal dönüşümün gerçekleşebilmesi için ortamın sıcaklığının değiştirilmesi ya da dışarıdan bir zor uygulanması gerekmektedir. Şekil hatırlamalı alaşımlar izotermal martensitik dönüşüm sergilerler. Bazı şekil hatırlamalı alaşımlarda, sıcaklık dışında basınç ve magnetik alan da martensitik dönüşüme katkıda bulunabilir.

Atermal martensitte, ana (austenit) fazdaki numunenin sıcaklığı  $M_s$  sıcaklığına düşürüldüğünde, dönüşüm, martensit plaka çekirdeklerinin oluşumu ile değil de, ani bir patlama (burst) reaksiyonu ile yapının dönüşümüne uğrayacak kısmının tamamen martensit faza dönüşmesi şeklinde meydana gelir. Alaşımın dönüşecek bütün kısmı bu sıcaklıkta martensit faza dönüşür ve dönüşüm tamamlanır. Bu dönüşüm esnasında şekil hatırlama olayı gözlenmez [10].

Termoelastik olmayan bir dönüşüm için soğutma sırasında bir martensit plakası belli bir büyüklüğe kadar büyür, daha sonra yapılacak soğutma için daha fazla büyüme gerçekleşmez. Büyüme adımı, soğutma sırasında artan sürücü kuvvet ile termodinamik dengede kalma eğilimindedir. Çünkü arayüzey açık bir şekilde sabitlenir. Sabitlenen arayüzey ısıtma sırasında geri hareket etmez. Bunun yerine ana faz, sabitlenen martensit plakalar arasında çekirdeklenir ve bir plakanın tamamı orijinal ana faz yönelimine geri dönemez [11, 12].



Şekil 3. FeNi ( termoelastik olmayan ) ve AuCd ( termoelastik olan ) alaşımlarında martensit dönüşümlerinin histerize eğrileri [8].

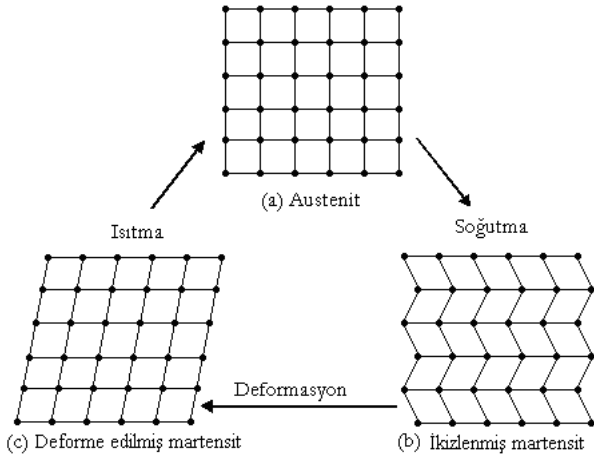
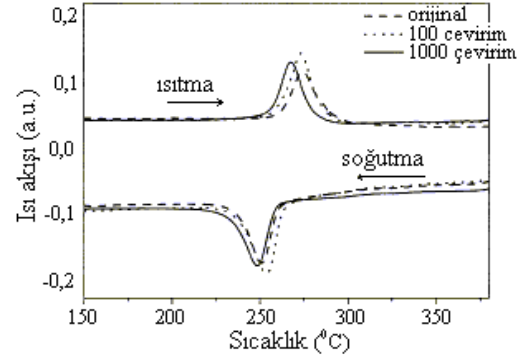
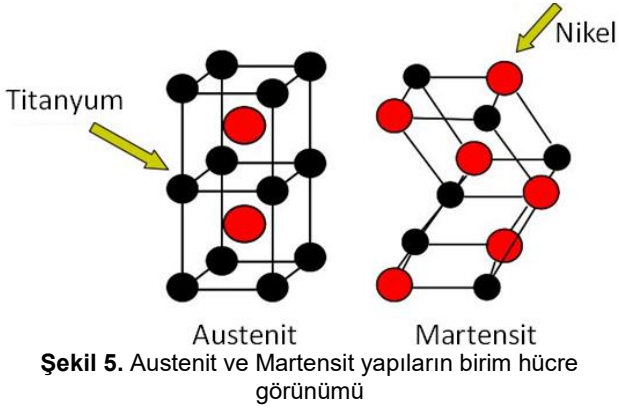


Şekil 4. Bain tarafında modellenen ymk-hmt-hmk kristal yapı dönüşümünün mekanizması.

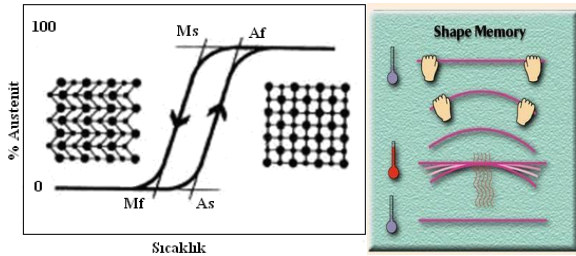
Difüzyonsuz bir faz dönüşümü olan martensitik dönüşümün kristolografisi ilk defa Bain tarafından Fe-esaslı alaşımlar için tanımlanmıştır. Bain; yüzey merkezli (ymk) iki birim hücreden bazı atomların küçük yerdeğiştirmeleri sonucu austenit yapıdan hacim merkezli tetragonal (hmt) yapının oluştuğunu belirtmiştir (Şekil 4). Fe-asalı alaşımlarda yüzey merkezli kübik (ymk) austenit yapıdan hacim merkezli tetragonal (hmt) martensit yapı oluşurken diğer alaşımlardan farklı kristal yapıya sahip martensit yapılar oluşabilmektedir [13].

#### 4.Şekil Hatırlama Mekanizması

Alaşımlardaki şekil hatırlama etkisi, alaşımların izotermal türü termoelastik martensitik dönüşüm özelliği göstermelerinden ve deformasyonun kayma ile değil, ikizlenme ile olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 5'de, austenit-martensit dönüşümün birim hücre türünden değişimi, mikro mekanizması (Şekil 6) ve makroyapı değişimi (Şekil 7) şematik olarak gösterilmektedir. Düzenli ana austenit fazı  $M_s$  sıcaklığının aşağısına kadar soğutulduğu zaman martensit faz oluşur. Bu durumda, dönüşüme ikizlenme ve benzeri deformasyonlar eşlik etmelerinden dolayı makro şekil değişimi olmaz. Martensit,  $M_f$  sıcaklığının aşağısında bir dış gerilmeye uğradığı zaman ikizlenme sınırları hareket eder ve kaybolur. Deforme edilmiş martensit, ısıtıldığı zaman martensitten ana austenit faza ters dönüşüm gerçekleşir ve böylece, ana orijinal şekil tekrar elde edilir [14].



**Şekil 6.** Isıtma-soğutma ve deformasyon ile austenit ve martensit dönüşümünün mikroyapı mekanizması



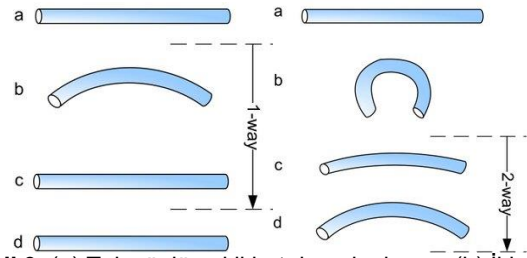
Numunelerin ısıtılması ve soğutulması ile dönüşüm sıcaklıklarının belirlenmesi için diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) tekniği kullanılır. Şekil 8'da bir NiMnGa alaşımı için farklı termal çevrimlerden sonra DSC eğrileri gösterilmektedir [15]. Şekilde gösterildiği gibi ısıtma sırasında DSC eğrisi üzerinde belirgin bir endotermik pik vardır. Bu pik, tetragonal martensitten kübik austenite ters martensitik dönüşüm ile ilgilidir. Burada  $A_s$  sıcaklığında ( $262,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) austenit dönüşüm başlar ve  $A_f$  sıcaklığında ( $287,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) tamamlanır. Soğutma sırasında austenitten martensite ilk martensitik dönüşüm gerçekleşir. Bu durum, bir egzotermik pik ile DSC eğrisi üzerinde gösterilmektedir. Dönüşüm martensit başlama sıcaklığı  $M_s$  ( $260,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ile başlar ve martensit bitiş sıcaklığı  $M_f$  ( $237,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ile tamamlanır.

## 5.Şekil Hatırlamalı Alaşım Türleri

1. Tek Yönlü Şekil Hatırlamalı Alaşım
2. Çift Yönlü Şekil Hatırlamalı Alaşım
3. Suni Elastiklik

Şekil 9.a'da gösterildiği gibi bazı şekil hatırlamalı alaşımlar (ŞHA), martensit fazda ( $T < M_f$  sıcaklığında) deformasyona uğratıldıkları zaman şekilleri değişir ve deforme amacıyla uygulanan zorun kaldırılması sonucu numune kendi orijinal şekline geri dönmeyi. Isıtma sonucu kritik bir sıcaklığın ( $T > A_f$ ) üzerinde zor kalkarak numune orijinal şekline geri döner. Sıcaklık tekrar düşürüldüğünde, numune deforme edilmiş şeklini tekrar kazanamaz. Alaşımların bu tür özelliklerine tek yönlü şekil hatırlama olayı denir. Tek yönlü şekil hatırlama olayı NiTi, TiNb, NiAl, CuZn, CuZnSi, CuZnSn, FePt ve FeMnC gibi birçok alaşım sisteminde görülmektedir.

Bazı alaşımlarda ise sadece sıcaklığın fonksiyonu olarak ısıtma ve soğutma ile şeklini değiştirebilen çift yönlü şekil hatırlama olayı görünür (Şekil 9.b). Numune martensit fazda deforme edildiği zaman tek yönlü şekil hatırlamada olduğu gibi şekli değişir. Numune ısıtıldığı zaman austenit faza geçer ve orijinal şeklini alır. Eğer numune tekrar soğutulursa yapı martensit faza geçer ve numune tekrar deforme edilmiş şeklini alır. ŞHA'nın bu tür özelliğine çift yönlü şekil hatırlama olayı denir.



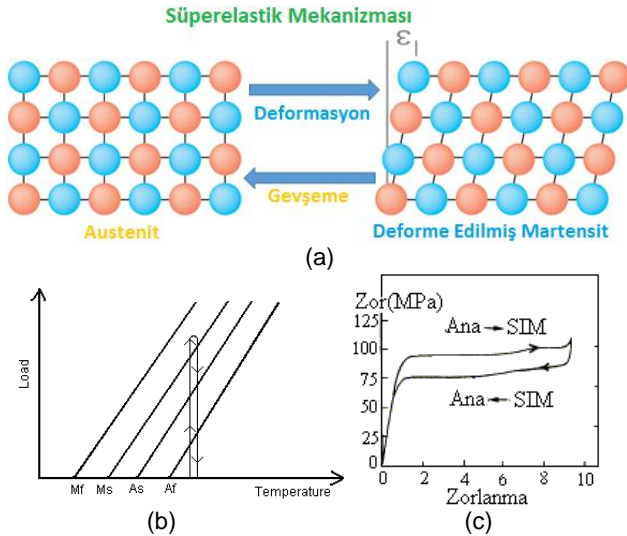
**Şekil 9.** (a) Tek yönlü şekil hatırlamalı alaşım, (b) İki yönlü şekil hatırlamalı alaşım

Çift-yönlü ŞHE iki farklı termomekanik eğitimle elde edilebilir. Birinci eğitimde, numuneler  $M_f$  sıcaklığı aşağısında soğutulur ve istenen şekilde bükülür. Sonra  $A_f$  üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılır ve austenit şeklini alması için serbest bırakılır. Bu işlem 20-30 defa tekrarlanır. Böylece numune eğitilmiş olur. Bundan sonra numune  $M_f$  sıcaklığı altına soğutmayla programlanmış şeklini alır ve  $A_f$  sıcaklığı



üzerine ısıtmayla bir diğer şeklini alır. İkinci eğitimde ise, numune, gerilim-etkili martensitin tercihli varyantlarını üretmek için tam  $M_s$  sıcaklığı üzerinde deforme edilir. Sonra  $A_f$  sıcaklığı üzerinde ısıtmayla numune original şeklini alır. Bu işlem 20-30 defa tekrarlanır. Eğitim aynı zamanda dönüşüm sıcaklığında, histerize genişliğinde değişmeye ve makroskobik dönüşüm zorlanmasında azalmaya neden olur. Eğitim için optimal şartları belirlemek zordur. Çünkü eğitim çevriminin sayısı yetersiz ise iki yönlü "kararsız" ŞHE oluşur. Aşırı eğitim, eğitimin verimini azaltan istenmeyen etkiler oluşturur [5, 16-18].

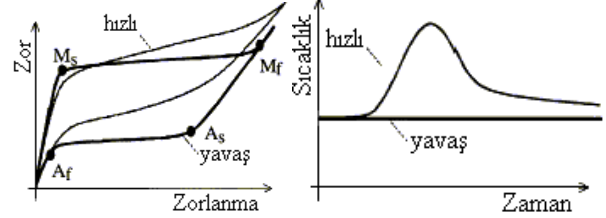
ŞHA martensit dönüşümlere bağlı olarak süperelastiklik veya suni elastiklik özellikleri de sergilerler. Belirli bir yüksek sıcaklıkta (austenit fazda) ŞHA, dışarıdan uygulanan bir yükü alışımlışın dışında geniş bir deformasyon sergileyebilirler [14]. Deformasyonun bu geniş miktarı yük boşaltıldıktan sonra elastik olarak tamamen ortadan kalkabilir. Süperelastik denilen bu olay yüklenme-boşaltma (loading-unloading) işlemleri sırasında austenit-martensit ve martensit-austenit ters dönüşümleri ile gerçekleşir [19, 20]. Süperelastik dönüşümün mekanizması şematik olarak Şekil 10.a ve Şekil 10.b'de gösterilmektedir [21]. Dönüşümün zor-zorlanma eğrisi ise Şekil 10.c'deki gibi gösterilebilir. Üst plato zor altındaki martensit oluşumuna karşılık gelirken, alt plato zor kaldırıldığı zaman zor-etkili martensit oluşumunun tersini gösterir [14]. Şekil 11'de ise şekil hatırlatma etkisi ve süperelastiklik etkisinin meydana geldiği gerilme ve sıcaklık alanları gösterilmektedir. ŞHA, süperelastik deformasyon davranışı özelliğinden faydalanılarak birçok alanda akıllı ve fonksiyonel yapılar geliştirmek için kullanılmaktadır. Özellikle, biyomedikal mühendislik alanlarında kullanılmaktadır. Örneğin; süperelastik NiTi damarlar, kan damarları takviye etmek için kullanılmaktadır [21].



**Şekil 10.** Süperelastik mekanizmasının şematik gösterimi (a,b), [21]. (c), Süperelastik davranışın zor-zorlanma eğrisi [14].

Martensitik dönüşüme duyarlı bir alaşıma, ters dönüşümün zor uygulanmadan tamamlandığı bir sıcaklıkta ( $T > A_f$ ) zor uygulanırsa Şekil 10.c'deki gibi zor-zorlanma eğrisi elde edilir. Zor etkisiyle  $M_s$  de martensit plakaları oluşmaya başlar ve zor uygulandığı süre devam eder. Kopma meydana gelinceye kadar alaşım plastik olarak deforme

olur. Eğer uygulanan zor kaldırılırsa ters dönüşüm başlar ve martensit kesri ana faz elde edilinceye kadar azalarak tamamen ana faza dönüşür. Zor varken ve kaldırıldığında elde edilen eğrinin kapattığı bölge, kaybolan enerji miktarını belirler. Bu tür dönüşüm, suniesneklik olarak adlandırılır [3, 22]. Şekil 11'de gerilim-birim şekil değiştirme eğrisi üzerinde dönüşüm noktaları gösterilmektedir.



**Şekil 11.** Faz dönüşümlerinin başlama ve bitişinin belirtisi ile izotermal ve izotermal olmayan sunielastiğin şematiği. A → M ( $M_s$ ,  $M_f$  noktaları) ve M → A ( $A_s$ ,  $A_f$  noktaları) [22].

## 6.Sonuç

Metal ve alaşımlarda görülen yapısal faz dönüşümleri difüzyonlu ve difüzyonsuz olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Difüzyonsuz bir faz dönüşümü olan martensitik dönüşümler ŞHA'nın özelliklerini sergilemesinde temel bir olay olup dönüşüm çeliklerdeki gibi kayma ile değil ikizlenme mekanizması ile gerçekleşmektedir. ŞHA'da görülen martensitik yapı ikizlenme ile gerçekleştiğinden dolayı çeliklerdekinin aksine austenit yapıya göre sert değil yumuşaktır.

## Kaynaklar

- [1] Mckelvey A.L. and Ritchie R.O., Fatigue-Crack Growth Behavior in the Superelastic and Shape-Memory Alloy Nitinol, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 32A, 731-743, 2001.
- [2] Kaya, M., Toz metalürjisi ile üretilen şekil hatırlamalı alaşımların metalürjisi ve mekanik karakteristiklerinin incelenmesi, Doktora tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2008.
- [3] Kayalı, N., Cu-Zn-Al Alaşımlarında Matensit Stabilizasyonu ve Yaşlandırma Etkileri, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ. 1993.
- [4] Porter, D.A. and Easterling, K.E., Phase Transformations in Metals and Alloys, 1 Second Edition, Chapman & Hall, T.J. Press (Padstow) Ltd., UK. 1992.
- [5] Ryhanen, J., 1999, Bicompatibility evaluation of Nichel Titanium shape memory metal alloy, Oulu University Library, 118. 1999.
- [6] Schiller, E.H., Heat Engine Driven by Shape Memory Alloys: Prototyping and Design, Thesis submitted to the Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for a degree of Master of Science in Mechanical Engineering, 72, 2002.
- [7] Kazanç, S., Zor Etkili Difüzyonsuz Faz Dönüşümlerinin Bilgisayar Benzetimi İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ. 2000.
- [8] Khaled Mohamed Mostafa, 2009, A Study of Iron Based Alloys by Positron Annihilation Spectroscopy, PhD Thesis, Ghent University, Mei 2009

- [9] Çakmak, S., Bakır Bazlı Alaşımlarda Martensit Varyantların Grup Kombinasyonları, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 1992.
- [10] Nishiyama, Z., Martensitic Transformation, Academic Press, NEW YORK, 1978.
- [11] ESKİL, M., Şekil Hatırlamalı CuZnAl Alaşımlarında Soğutma Hızı Etkileri ve Çökelti Kinetikleri, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2000.
- [12] Olson G.B. and Owen W.S., Martensite, ASM International, The Materials Information Society, USA 1992.
- [13] Kauffmann-Weiss, S., Kauffmann, A., Niemann, R., Freudenberger, J., Schultz, L., and Fahler, S., Twinning Phenomena along and beyond the Bain Path, *Metals*, 4, 319-336, 2013.
- [14] Yang, C.C. and Nakae, H., Foaming Characteristics Control during Production of Aluminum Alloy Foam, *Journal of Alloys and Compounds*, 313, 188-191, 2000.
- [15] Ma, Y.Q., Jiang, C.B., Feng, G. and Xu, H.B., Thermal Stability of The Ni<sub>54</sub>Mn<sub>25</sub>Ga<sub>21</sub> Heusler Alloy with High Temperature Transformation, *Scripta Materialia*, 48, 365-369, 2003.
- [16] Dimitris C.L, Pavlin B.E, Modeling of transformation-induced plasticity and its effect on the behavior of porous shape memory alloys, *Mechanics of Materials* 36 865–892, 2004.
- [17] Liu, Yinong, Liu, Yong and Humbeeck, Jan Van, Two-way shape memory effect developed by martensite deformation in NiTi, *Acta mater*, 47-1, 199-209, 1999.
- [18] Simon, A.A., Shape memory response and microstructural evolution of a severe plastically deformed high temperature shape memory alloy (NiTiHf), Submitted to the Office of Graduate Studies of Texas A&M University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science, 68, 2004.
- [19] Auricchio, F., and Sacco, E., Thermo-Mechanical Modelling of A Superelastic Shape-Memory Wire under Cyclic Stretching-Bending Loadings, *International Journal of Solids and Structures*, 38, 6123-6145, 2001.
- [20] Slutsker, J., and Roytburd, A.L., Control of Intrinsic Instability of Superelastic Deformation, *International Journal of Plasticity*, 18, 1561-1581, 2002.
- [21] Yan, W., Wang, C.H., Zhang, X.P. and Mai, Y-W., Theoretical Modelling of The Effect of Plasticity on Reverse Transformation in Superelastic Shape Memory Alloys, *Materials Science and Engineering*, A354, 146-157, 2003.
- [22] Bernardini, D. and Vestroni, F., Non-Isothermal oscillations of Pseudoelastic Devices, *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 38, 1297-1313, 2003.

## BIOMATERIALS AND CORROSION

### BİYOMALZEME VE KOROZYON

Abdurrahman YOLUN, Mehmet KAYA, Abdurrahman AKKUŞ

Metallurji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Adıyaman Üniversitesi, 02040 Adıyaman, Türkiye  
abdurrahmanyolun@gmail.com; mehmetkaya75@hotmail.com; a.akkus02@gmail.com

#### Özet

Bugüne kadar kullanılan implant materyaller arasında titanyum çok önemli bir yere sahiptir. Titanyumun biyoyumluluğu üzerine birçok araştırma yapılmış ve güvenilirliği ispatlanmıştır. Titanyum iyi bir implant malzeme olmasına rağmen Ti-esaslı alaşımlar korozyona uğramaktadırlar. İmplantların korozyonla bozunumu implantın türüne, kullanıldığı bölgeye ve bölgenin hareketine bağlı olarak değişmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyomalzeme, Titanyum, Korozyon, Biyoyum,

#### Abstract

Titanium is very important material among the implant materials used so far. There are a lot of researches on biological compatibility of titanium, and it has been proven reliability. Although Ti is a good implant material, Ti-based alloys corrode in body. Corrosion degradation of the implant varies depending on type of implant, the using region and mobility of the region.

**Key Words:** Biomaterials, Titanium, Corrosion Biocompatibility,

#### 1. Giriş

İmplantların kullanımları, yüksek başarı oranları ve hasta talebi ile giderek artmaktadır. Artan yaşam süresi, yaşa bağlı diş kayıplarının artması, sabit protezlerde görülebilen başarısızlıklar, hareketli bölümlü protezlerin kısıtlı performansı, dişsizliğin olumsuz psikolojik etkisinin önlenmesi, implantın çevre sert ve yumuşak dokulardaki olumlu etkileri nedeniyle implant tedavisi daha sık tercih edilmektedir. İmplant uygulamalarında uzun dönemli başarılı sonuçlar elde edilebilmesi için, implantların uygulama yöntemlerinin, implantlarda kullanılan materyallerin çeşitlerinin ve implant yüzey özelliklerinin kemik ile bütünleşme etkisinin iyi tanımlanması gerekmektedir [1].

Günümüzde kullanılan dental implantlar aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır;

- Komşu sert ve yumuşak dokular ile uyumlu olmalı
- Korozyona dirençli olmalı
- Toksik ve alerjik olmamalı
- Mekanik ve termal gerilimlere dirençli olmalı
- Gerektiğinde şekillendirilebilmeli

- Yüzeyi kaplanabilmeli ve şekillendirilebilmeli
- Yapımı, uygulanması ve vücut dokularıyla uyumu kolay ve yeterli olmalıdır [2,3].

Bilimsel anlamda yeni bir alan olmasına karşın, uygulama açısından tarihi, insanlık tarihiyle yaşattır. Mısır mumyalarında bulunan yapay göz, burun ve dişler bu durumu açıklamaya yönelik en iyi kanıtlardır. Altının diş hekimliğinde kullanımı 2000 yıl öncesine kadar uzanmaktadır. 19. yy ortasından itibaren vücut içi implantların kullanımı hız kazanmıştır. 1880'de fildişinden yapılmış protezler vücut içine yerleştirilmiştir. İlk metal protez vitilyum 1938'de üretilmiştir. Fakat daha sonraları bu protez, ciddi anlamda metal korozyonuna uğramış ve canlı organizmalar için tehlike oluşturmuştur [4]

Titanyum alaşımlarının yüksek kuvvet yoğunluk oranı ve koroziv ortamlardaki mükemmel dayanıklılığı bu materyalin başka alanlarda da yaygın olarak kullanımına olanak sağlamıştır. Titanyumun düşük maliyetlerde kolay bulunabilir olması materyali bazı uygulamalarda vazgeçilmez hale getirmiştir. Titanyum metal son derece reaktif ve oksijene yüksek bir afinitesi vardır. Bu nedenle, metal yüzeyi hava veya nem ile temasa geçtiği anda çok hızlı bir şekilde yüzeyde oksit film tabakası oluşur. Doğal olarak oluşan oksit tabakası 10 nm kalınlıkta olur ve göz ile görülemez, ancak kimyasal olarak çok dirençlidir. Titanyum, diş hekimliğinde en yaygın osseointegre implantlar olarak diş eksikliklerinin tedavisinde kullanılan bir elementtir. Titanyumun büyük bir kısmı tükürük ile temasta değildir. Korozyon sonucu salınan titanyumun gıda ile alınan titanyum değerlerinin çok altında kalmaktadır. Yapılan çalışmalarda, titanyumun olağanüstü biyoyumluluk özelliğinin yanında korozyona diğer metallerle göre daha fazla dirençli olduğu ve alerjik reaksiyonlara neden olmadığı bildirilmiştir. Korozyon sonucu metaller ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonu sonucu materyal özelliklerinin olumsuz yönde etkilenmesine neden olur. Korozyon yüzeyde pürüzlenmelere, restorasyonlarda zayıflamalara ve yüzeyde ayrışmalara neden olduğu için, dental materyallerin korozyona karşı dirençli olmaları kritik bir öneme sahiptir. Yüzeyden ayrılmalar yumuşak dokularda renklemelerin oluşmasına ve alerjik reaksiyonlara neden olabilir. Metal protezlerin biyoyumluluğu, vücut içerisinde korozyona uğramalarıyla ilgilidir. İnsan vücudu su, çözünmüş oksijen, protein, klorür ve hidrosit gibi çeşitli iyonlar içerir. Bu nedenle, biyomateryal olarak kullanılan metaller için oldukça koroziv bir ortamdır. Materyal korozyon sonucunda zayıflar, daha da önemlisi korozyon ürünleri doku içerisine girerek hücrelere zarar

verebilir. Korozyon ağız ortamındaki materyalin yüzey özelliğini değiştirerek materyalden kopmalara ve böylelikle materyalin zayıflamasına, metal ve metal alaşımlarının bünyesinde barındırdığı elementlerin ayrışmasına ve toksik reaksiyonlara neden olur. Metal ve alaşımlarından ayrılan elementler, komşu yüzeylerde renkleşmelere, ağızda ödeme, ait bulgular gibi alerjik reaksiyonlara neden olabilir. Bu yüzden in vivo kullanılacak metal protezlerin, serum, tükürük veya farklı sentetik tampon çözeltiler içinde test edilmeleri gereklidir [5].

## 2. Biyomalzemeler

Biyomalzemeler, insan vücudundaki canlı dokuların işlevlerini yerine getirmek ya da desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da sentetik malzemeler olup, sürekli olarak veya belli aralıklarla vücut akışkanlarıyla temas ederler. 19. yüzyıl ortasından itibaren yabancı malzemelerin vücut içinde kullanımına yönelik ciddi ilerlemeler kaydedilmiştir. Örneğin, 1880'de fildişi protezler vücuda yerleştirilmiştir. İlk metal protez, vitilyum alaşımından 1938'de üretilmiştir. 1960'lara kadar kullanılan bu protezler, metal korozyona uğradığında ciddi tehlikeler yaratmıştır. 1972'de alumina ve zirkonya isimli iki seramik yapı herhangi bir biyolojik olumsuzluk yaratmadan kullanılmaya başlanmıştır. Ancak, inert yapıdaki bu seramikler dokuya bağlanamadıklarından çok çabuk zayıflamışlardır. Aynı yıllarda geliştirilen biyoaktif seramikler (biyocam ve hidroksiapatit) ile bu problem çözülmüş bulunuyor. İlk başarıyı sentetik implantlar, iskeletteki kırıkların tedavisinde kullanılan kemik plakalarıydı. Bunu 1950'lerde kan damarlarının değişimi ve yapay kalp vanalarının geliştirilmesi, kalça protezleri izledi. Kalp ile ilgili cihazlarda esnek yapının sentetik bir polimer olan poliüretan kullanılırken, kalça protezlerinde paslanmaz çelik öne geçti. Kısacası, son 30 yılda 40'ı aşkın metal, seramik ve polimer, vücudun 40'dan fazla değişik parçasının onarımı ve yenilenmesi için kullanıldı. Biyomalzemeler, yalnızca implant olarak değil, ekstrakorporeal cihazlarda (vücut dışına yerleştirilen ama vücutla etkileşim halindeki cihazlar), çeşitli eczacılık ürünlerinde ve teşhis kitlerinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Günümüzde, yüzlerce firma tarafından çok sayıda biyomalzeme üretilmektedir. Ancak, halen biyomalzemedeki kaynaklanan sorunlar da var. Bunların çözümünde doku mühendisliği ve gen tedavisi alternatif yaklaşımlar sunuyorlar. Özellikle nanoteknoloji, bilişim teknolojileri ve fabrikasyon yöntemlerindeki gelişmelere paralel olarak daha mükemmel biyomalzemelerin geliştirilmesi hedefleniyor. Biyomalzemeler temel olarak tıbbi uygulamalarda kullanılmalarına karşın, biyoteknolojik alanda da kullanılmaktadır. Bunlar arasında hücre teknolojisinde hücre ve hücresel ürün üretiminde destek malzeme olarak, atık su arıtılmasında adsorban malzemesi olarak, biyosensörlerde, biyoayırma işlemlerinde, enzim, doku, hücre gibi biyoaktif maddelerin immobilizasyonunda ve biyoçiplerdeki kullanımları sayılabilir [6].

Bununla birlikte ortopedik implant olarak kullanılacak bir malzemenin mekanik özellikleri vücut içerisinde implante edildiği bölge ile mekanik empedansının (uyumunun) sağlanması için gerekli fiziksel koşulları sağlamalı ve aynı zamanda vücut içerisindeki kimyasal dayanımı yüksek olmalıdır. İmplant malzemesi olarak kullanılacak malzemelerde bu özelliklerden mekanik ve kimyasal özellikler en önemlisidir. Metaller sağlamlıkları, şekillendirilebilir olmaları ve yıpranmaya karşı dirençli olmaları nedeniyle implant malzemesi olarak birçok uygulamada tercih edilir [7].

Yaygın olarak kullanılan biyomalzemelerin canlı vücut içerisine yerleştirildikten sonra meydana gelebilecek birtakım sorunlar aşağıdaki gibidir.

### a) İmplant ile ilişkili olanlar

- Korozyon
- Yorulma
- Kırılma
- Mekaniksel uyumsuzluk
- Plastik deformasyon
- Yük kalkanı
- Yüzey aşınması

### b) Doku ile ilişkili olanlar

- Kemik erimesi
- Fibröz doku oluşumu
- Enfeksiyon
- Metal alerjisi
- Arayüz ayrışması

Biyomalzemeler kullanıldıkları yere göre fiziksel yada kimyasal olarak birtakım bozunmalara uğrarlar. Bunlar;

- 1- Mekaniksel bozunum
  - Aşınma
  - Gerilme
  - Kırılma
  - Sürünme
- 2- Elektrokimyasal bozunum
  - Korozyon
- 3- Biyokimyasal reaksiyonlar ile bozunma
  - Amine, ester bağlarının hidrolizi
  - Oksidiyona ve redüksiyon
  - Mineral çökmesi
  - Fibröz doku oluşumu
- 4- Fizikokimyasal bozunum

## 3. Biyoyumluluk

Biyoyumluluk vücudun biyomalzemeyi kabul edebilirliği olarak tanımlanır. Bu yüzden hem biyomalzeme, hem biyomalzemenin takıldığı vücut ortamı incelenmelidir. Seramikler, metaller, polimerler ve kompozit biyomalzemeler biyomalzeme olarak kullanılabilen ve insan sağlığına uyum sağlamaktadırlar. Biyomalzemelerin istenilen mekanik özelliklerinin yanı sıra, bu malzemelerin biyoyumluluğu vücut uzuvları ve organlarının tedavisinde ve değiştirilmesinde oldukça önemlidir. Yeni biyomalzemeler piyasaya çıkmadan önce, vücut içerisinde istenilmeyen bir

etkiye neden olmamaları amacıyla detaylı biyolojik testlere tabi tutulmaktadır. Vücut dışında ve vücut içerisindeki testler yapılmalı ve bunu takiben klinik deneylerle malzemenin biyolojik güvenilirliğinin yanında performansı tespit edilmelidir. Kullanılan biyomalzemenin vücut içerisinde kullanıldığı bölgeye göre özenle seçilmesi gerekmektedir. Organ ve hücre kültürlerinin çeşitli biyomalzemelere karşı verdiği reaksiyonlar değerlendirilerek bu malzemelerin hücrelere zarar verip vermediği anlaşılabilir. Genellikle korozyon direnci yüksek olan malzemeler hücre ve organ kültürlerinde de nötr görülmektedir. Biyomalzeme çevresinden alınan doku örneklerinin morfolojik incelemesi, biyomalzemenin biyolojik uyumluluğu hakkında fikir verebilir. Titanyum hariç, ortopedi ve travmatolojide kullanılan tüm metaller için biyomalzeme çevresindeki kapsül kalınlığı ile bu kapsüldeki metal iyon konsantrasyonu arasında bir kolerasyon bulunmuştur. Titanyum kalınlığı yüksek olsa bile fibröz kalınlığın kalınlaşmadığı dikkat çekmektedir.

Biyolojik ortamlar için biyomalzeme tasarımı, birbiri ile etkileşen üç ayrı dinamik unsurun varlığından dolayı son derece zordur. Bunlar;

- Biyomateryal yüzeyinin kimyasal yapısı
- Biyomalzeme-doku ara yüzey tabakasının kimyasal yapısı
- Biyomalzemeyi çevreleyen konakçı hücrenin oluşacak biyomalzeme-doku etkileşimine yanıtıdır.

Vücutta kullanılacak biyomalzemeler, konakçı canlıda oluşturabilecekleri biyolojik etkilere göre sınıflandırılmışlardır. Bunlar;

#### **a- Biyotolere Etki**

Biyomalzeme uygulandığı bölgede, sınırlı fibröz doku ile çevreleniyorsa biyotolere etkiden söz edilir. Günümüzde kullanılan çoğu biyomalzemede bu durum görülmektedir.

#### **b- Biyoinert Etki**

Biyomalzeme, uygulandığı kemik dokuyla, arada sınırlı fibröz bir doku olmadan birleşir. Çoğu zaman biyomalzemeler uygulandıkları dokuyu, dokularda kendilerine uygulanan materyali etkilemek çabasıdadırlar. Biyoinert etki, bu tür etkileşimlerin görülmediği biyomalzeme-doku ilişkisine verilen addır. Çok sayıda araştırmacı gerçekte biyoinert bir biyomalzeme olmadığına inanmaktadır.

#### **c- Biyoaktif Etki**

Biyomalzeme, uygulandığı dokuda, benzer hücrelerin oluşumunu yardım ediyorsa biyoaktif etkiden söz edilebilir.

#### **d- Toksik etki**

Ortopedi ve travmatolojide kullanılan biyomalzemeler birçok testten geçtikten ve biyoyumluluğu onandıktan sonra kullanım alanına girmektedirler. Tüm bu testlere rağmen biyomalzemelerin allerjik, mutajenik, kanserojenik ve inflamatuvar etkileri olabilir. Bu yüzden, kullanılacak biyomalzemenin test sonuçları çok önemlidir [4]

#### **4. İmplantın Mekanik Davranışı**

İmplantların üretiminde kullanılan materyaller incelendiğinde, literatürdeki ilk implant materyalinin Maya uygarlığı döneminde deniz hayvanlarının kabuğunun yapısında büyük oranda bulunan hidroksilapatit olduğu görülmektedir. Modern implantolojide bu güne kadar kullanılmış ve halen kullanılmakta olan materyaller olarak karbon, pirolitik karbon, vitroz karbon, seramik gibi materyaller sayılabilir. Metal alaşımları içinde ilk olarak paslanmaz çelik ve krom-kobalt alaşımları kabul edilebilir özelliklerinden dolayı tercih edilmişlerdir. Altın, palladyum, tantalum, platin ve bu metallerin alaşımları da implant materyali olarak kullanılmıştır. Fakat bu materyaller inert olmadıklarından ve çok pahalı olduklarından dolayı günümüzde kullanılmamaktadır [1].

Teknolojinin gelişmesi ile beraber kullanılan malzemelerin fiziksel veya kimyasal özelliklerinin geliştirilmesi ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Mühendislik uygulamaları düşünülecek olursa bunun temelinde aşınma ve korozyon yatmaktadır. Bu sorunları aşabilmek için yüksek aşınma veya korozyon direncine sahip malzemeler kullanılabilir. Fakat bu yöntem maliyetleri artırır. Bu da üreticiye ekonomik anlamda zarar vereceği için en son çareler arasında kalmasına sebep olmuştur. Dolayısı ile malzemeyi tamamen değiştirmek yerine malzemenin sadece yüzey özelliklerini modifiye ederek istediğimiz özellikte yani korozyon ve aşınma direnci artırılmış malzeme elde edilebilmektedir [8].

İdeal bir implant malzeme biyoyumlu, kırılma direnci, aşınma direnci, korozyon ve yeteri kadar dayanıklı olmak zorundadır. İmplantın tasarım prensipleri malzemenin fiziksel özellikleri ile uyumlu olmak zorundadır. Diş implantlarının üretimi için kullanılan implant malzemeler onlar diş yerine kullanıldığında kimyasal bileşenlerine veya biyolojik yanıtlarına göre sınıflandırılabilir. Diş implantları kimyasal açıdan bakıldığında metal, seramik ve polimerden oluşabilir [9,10].

Titanyumun yüzeyinde meydana gelen katı oksit tabakası metalin korozyonla aşınmasını önlerken aynı zamanda ortaya çıkabilecek ürünlerin kimyasal maddelerle tepkime vermesinin önüne geçmektedir. [11].

İmplant malzeme olarak kullanılan titanyumun biyomalzeme olarak kullanımının avantajları şu şekildedir;



- Vücut içerisine uzun süreli yerleştirilen implantasyonlarda en iyi biyouyumluluğa sahiptir.
- Metaller içerisinde düşük yoğunluğa sahip olduğu için daha hafiftir.
- Vücuda enjekte edilen maddelerle birlikte kimyasal reaksiyona girme olasılığı ve alerjik özelliği az olan bir metaldir.

Vücut içerisinde kullanılan implant malzemeler kullanılan bölgedeki fiziksel yüklerle ve malzeme özelliklerine göre değişkenlik göstermektedir.

Tablo 1. Titanyum alaşımlarının kullanıldığı bazı yerler [12].

Kullanıldığı yer	Titanyum alaşımı
Gaz türbin motoru malzemesi	Ti-5,8Al-4Sn-3,5Zr-0,7Nb-0,5Mo-0,35Si-0,06C Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo Ti-4Al-4Mo-2Sn-0,5Si
Uçak gövdesi	Ti-10V-2Fe-3Al Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Ti-15Mo-2,8Al-3Nb-0,2Si
Balistik zırh	Ti-6Al-1,8Fe-0,2Si
Jeotermal ve açık denizde kullanılan borular	Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al
İyi spor malzemeleri (hafif ve yüksek dayanımlı)	Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al
Diş ve medikal uygulamalar	Vanadyumsuz ve Ti-6Al-4V eşdeğer alaşımlar
Medical ortopedik aletler	NiTi-Cu

Titanyum ve titanyum alaşımları kemiğin elastik modülüne en yakın olan metalik biyo malzemelerdendir.

Tablo 2. Biyometallerin mekanik özellikleri

	Young's Modülü (E)(GPa)	Akma Dayanımı (MPa)	% Uzama
FeCrNiMo (316L)	210	450	40
CoCr (döküm olarak)	200	500	8
CoNiCr (dövülerek)	220	850	20
Ti-6Al-4V	105	900	13
Ti-5Al-2,5Fe	105	900	15
Cp-Ti	100	300	40
Cp-Ta	200	300	40
Cp-Nb	120	250	70

Günümüzde, saf titanyum ve Ti-6Al-4V biyomedikal alanında oldukça yaygın kullanılmaktadır. Ancak saf titanyumun sert doku yerine kullanılması problemlidir ve aynı zamanda yeterli dayanımı göstermemektedir. Ti-6Al-4V'de vanadyumun toksik etkileri olduğu vurgulanmaktadır. Ayrıca, bu tür

alaşımlar uzun süre zarfında Alzheimer, sinir ve kemik yumuşaması gibi sağlık problemlerine sebep olabilmektedir. Bundan dolayı biyomedikal uygulamalar için Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2,5Fe gibi vanadyumsuz alaşımlar geliştirilmiştir. Bu alaşımlar başarılı sert doku değişimleri için güvenle uygulanabilirler [12].

Titanyum kemik dokusunun etrafını sararak kemik bütünleşmesine neden olmaktadır. Bu durum implantın doku ile bütünleşmesine olanak sağlamaktadır. İmplantın mikroyapısı dahil bu özellikler, yüzey bileşeni, tasarım faktörleri ve karakteristik yapısına bağlıdır.



Şekil 1. Titanyum ve alaşımlarında üretilen implant [13]

Ortopedik cihazlarda en çok kullanılan metalik malzeme titanyum ve alaşımları olup, kemik dokusu ile yüksek biyo uyumluluk, yüksek korozyon direnci, yüksek mukavemet ve yüksek elastik modül özellikleri nedeniyle tercih edilmektedir. Titanyum ve alaşımlarından üretilen implant ürünler genel olarak kalça protezleri, diz protezleri, çeşitli plaka ve çivi sabitleyici gibi malzemeler oluşturur. Ortopedik biyomalzemelerin uzun süreli başarısı genel olarak implant ile doku arasındaki osseointegrasyon sürecine bağlıdır. Bu süreçte implant ile doku arasında steril bir ortamın oluşması bakteriyel enfeksiyon riskini azaltmaktadır [13].

## 5. İmplant Malzemelerde Görülen Hasarlar

İmplant olarak kullanılan bir malzemenin performansı bazı parametrelere göre değişiklik göstermektedir. Bunlar;

- Malzemeye ait mekanik,
- Fiziksel ve kimyasal özellikler,
- Malzeme üzerinde oluşan gerilme sistemi
- Çalışma ortamıdır.

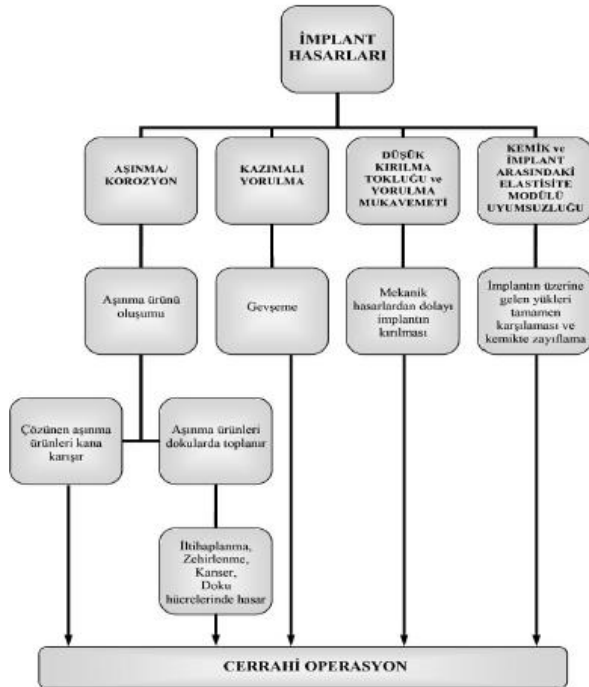
Bunun yanında bu malzemelerde istenmeyen birtakım hasarlara sebep olan etmenler oluşmaktadır. Bunlar ise;

- Hatalı tasarım,
- Yanlış malzeme seçimi
- Üretimden kaynaklanan hatalar

- Montaj hataları
- Yetersiz kalite kontrol ve test işlemleri
- Yanlış kullanım
- kullanım sırasında oluşan mekanik, kimyasal, termal ve diğer hasarlardır.

İmplant malzemelerin kullanılamaz hale gelmesine ve cerrahi operasyona sebep olan hasar mekanizmaları ve bunların sebep olduğu etkiler Çizelge 1 de görülmektedir.

Çizelge 1. İmplant malzemelerde görülen hasarlar ve etkileri [14]



## 6. Korozyon

Her biyomalzemede kaçınılmaz olan bazı hasarlar oluşmaktadır. Bunların başında korozyon son derece önemli bir yere sahiptir. Malzemede korozyona bağlı hasar başlıca üç biçimde gerçekleşir. Bunlar;

- Genel korozyon,
- Noktasal korozyon
- Korozyon çatlakları

Genel korozyon bütün yüzeyi etkilerken, noktasal korozyonda krater ya da iğne şeklinde yerel çukurlar oluşur veya yüzeyin altı oyulur. Genel korozyonda metal çözünmesi yavaşlar ve ortaya çıkan korozyonun neden olduğu maddelerden ötürü kolaylıkla fark edilerek önlem alınabilir.

Noktasal korozyonda ise ortaya çıkan korozyonun yarattığı maddeler fark edilmeyecek kadar azdır. Bundan dolayı parça delinip sızma gibi bir belirti görülmeden. Bu duruma gelindiğinde ise sistemin bütününde dolaylı oluşacak hasar, korozyon

hasarının kendisinden çok daha ağır sonuçlara yol açabilir.

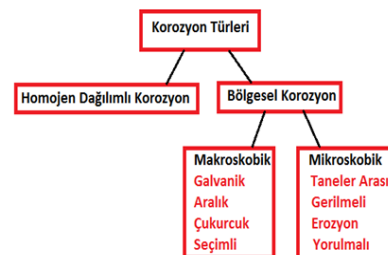
Korozyon çatlakları ise en tehlikeli korozyon biçimi olup, noktasal korozyon gibi çok zor fark edilir. Mekanik zorlama altındaki çatlak uçlarında çentik etkisiyle oluşan gerilme yığılmaları ile kesit daralması sonucu ortaya çıkan aşırı zorlama, kırılmaya yol açabilir. Korozyon çatlaklarının hem tane sınırlarından hem de tane içlerinden ilerlemesi mümkündür. [14].

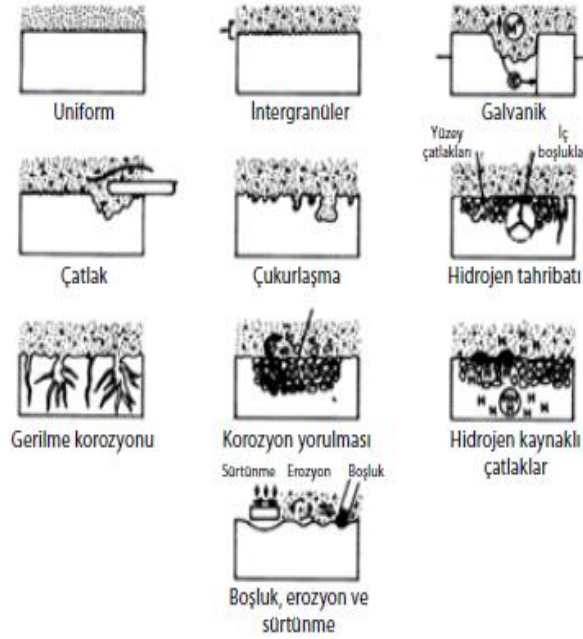
Sürekli olarak veya belirli aralıklarla vücut akışkanlarıyla (örneğin kan, tükürük salgısı) temas eden biyomalzemeler zamanla korozyona uğramaktadır. Değişik ortamlarda oluşan korozyon olayları birbirlerinden oldukça farklılık arz etmektedir. Bu sistemlerde çoğunlukla oluşan korozyon türleri aşağıda verilmiştir. Biyomalzemelerde çok sık görülen korozyon çeşitleri Çizelge 2 de verilmiştir.

İmplant uygulamalarında en sık rastlanan aşınma mekanizmalarını yapışma, bilenme, yorulma ve korozif olmak üzere dört grupta incelemek olasıdır. Eklem protez yüzeylerinde olduğu gibi birbirine sürtünen iki yüzeyden daha dayanıklı olanı diğerinden partiküller alır. Kaçınılması zor olan bu durum zamanla yüzeylerde düzensizliğe yol açar. Bu tip aşınma yapışma aşınması olarak tanımlanırken, birbiri ile temas halindeki iki yüzey arasında olan minimal hareket mikro düzeyde de olabilir [15].

Titanyumun çekme dayanıklılığı, sertlik, elastisite modülü ve ısı geçirgenliği açısından çok iyi fiziksel özelliklere de sahip olduğu bilinmektedir. Hareketli protez yapımında titanyum materyalinin kullanımı son on yıl içinde artış göstermiştir. Titanyum materyali, total protezlerin damak plaklarında kullanılmakta olup, iskelet protezlerinde, ısı geçirgenlik özelliği, hafifliği ve inceliği büyük avantajlar sağlamıştır. CoCr alaşımlarının çok iyi mekanik özelliklere sahip olmasına rağmen titanyumun yukarıda bahsedilen özelliklerini yansıtmadıklarını bilinmektedir. Titanyum mükemmel korozyon direnci nedeniyle çoğunlukla biyomedikal alaşımlarla ilgili korozyon çalışmalarında kullanılmaktadır. Bunun yanında Titanyumun korozyon direncinin düştüğü durumlar da vardır. Buna rağmen, titanyum ve titanyum alaşımları medikal ve dental uygulamalardaki implant malzemesi olarak birinci seçenek olarak yerini korumaktadır [14].

Çizelge 2. Korozyon türleri





Şekil 2. İmplantlarda meydana gelen korozyon mekanizmalarının şematik gösterimi.

## 7. Sonuç

Biyoyumlu olarak üretilen İmplant malzemelerin vücut dokuları ve sıvıları ile fiziksel ya da kimyasal olarak etkileşimleri kaçınılmazdır. Üretilen her implant malzemenin vücut içinde uzun süreli olarak kalması istenildiği halde korozyon etkisinin sonucunda kullanılan implant malzemesi yenisi ile değiştirilmektedir. Bu durumun hem hastanın sağlık durumuna hem de maliyeti açısından düşünüldüğünde oldukça problem teşkil etmektedir. İmplant malzemenin vücut içinde veya vücut dışında korozyona uğramaları konusunda bu sorunu aşmanın yegane yolu her anlamda biyoyumlu olan malzemeler üretmek ve teşvik etmektir.

## 8. KAYNAKLAR

- [1] Duymuş, Z.Y. ve Güngör, H., (2013). Dental implant materyalleri Atatürk Üniversitesi Diş Hek. Fak. Dergisi Cilt:23, Sayı: 1, Yıl: 2013, Sayfa: 145-152
- [2] Davies, JE., (1998). Mechanisms of endosseous integration J Prosthodontics 11: 391-401
- [3] O'Neal, RB., Sauk, JJ., Someman, MJ., (1992). Biological Requirements for material integration. JOral Imp 1992; 18: 243-55.
- [4] Gür, A.K. ve Taşkın, M., (2004). Metalik Biyomalzemeler Ve Biyoyum, Fırat Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Bölümü,
- [5] Kazancıoğlu, H. O., Kılıç, S. ve Ak,G., (2014) Titanyum Dental İmplantlarda Korozyon Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Derg. J Dent Fac Supplement: 8, Sayfa: 82-87

- [6] Kahraman, N., (2013). Metalik implant malzeme Yüzeylerinin biyoyumlu Polimerlerle kaplanarak biyo aktif Hale getirilmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi.
- [7] Pekşen, C., Doğan, A., (2011). İmplant Dayanımı Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Elazığ. TOTBİD Dergisi 122-128
- [8] Aygün, A., (2015). zirkonyum alaşımlarının sert seramik kaplama ile yüzey modifikasyonu ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi.
- [9] Grandin, H. M., Berner, S. and Dard, M., (2012). A Review of Titanium Zirconium (TiZr) Alloys for Use in Endosseous Dental Implants
- [10] Reham B. O., Michael V. S., (2015). A Critical Review of Dental Implant Materials with an Emphasis on Titanium versus Zirconia
- [11] Çalışkan, N., (2012). Antibakteriyel dental titanyum implantların hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [12] Subaşı, M. ve Karataş, Ç., (2012). Titanyum ve Titanyum Alaşımlarından Yapılan İmplantlar Üzerine İnceleme, Politeknik Dergisi Cilt:15 Sayı: 2 s. 87-103,
- [13] Altuncu, E., Üstel, F., (2011). Medikal kaplamalar ve teknolojik beklentiler, Teknik yazı, Türk Mühendis ve mimar odaları birliği
- [14] Yıldız, F., (2009). Farklı yüzey işlemlerinin metalik İmplant malzemeler üzerine etkileri, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [15] Akan, F.N., (2011). Biomimetik Yöntemle Hidroksiapatit Kaplama, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

# EFFECT OF AUSTENITIZATION TEMPERATURE ON TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF MICRO-ALLOYED STEEL

Mustafa Ulutan<sup>a</sup>, Koray Kılıçay<sup>b</sup>, and Esad Kaya<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Eskisehir Osmangazi University, Eskisehir, Turkey, E-mail: mulutan@ogu.edu.tr

<sup>b</sup> Eskisehir Osmangazi University, Eskisehir, Turkey, E-mail: kkilicay@ogu.edu.tr

<sup>c</sup> Eskisehir Osmangazi University, Eskisehir, Turkey, E-mail: esatkaya@ogu.edu.tr

## Abstract

The present work focus on the effect of austenitization temperature on microstructure and tribological behaviours of commercial vanadium-titanium micro-alloyed steel 38MnVS6. Test samples were conventionally heat treated in three different temperatures (850°C, 900°C and 950°C) and quenched in oil. Modified microstructures and worn surfaces were characterized by the optical microscopy (OM), the scanning electron microscopy (SEM), and the worn surface is also analysed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results indicated that the application of lower austenitization temperature significantly show higher wear resistance and improve the hardness slightly. However, quenching process is also increasing coefficient of friction comparison to untreated condition.

**Keywords:** Micro-alloy steel, Hardening, Wear.

## 1. Introduction

For almost all industrial sector wear is an essential problem to which components in motion and contact are subjected. Reducing the wear makes machine elements operative fatigue life longer [1]. This goal can be accomplished by changing microstructure. Microstructural changes can be obtained in steel by using different heat treatment techniques or alloying.

Micro-alloyed steels, which have been improving over the few decades, are of considerable interest in mostly automotive and rail way industry [2-4]. Because they can offer a better ratio of strength and toughness as compared to other commercial high alloy steels [3].

Alloying or micro-alloying additions have been the usual approaches to achieve better mechanical and tribological properties in steels [3]. In past, these properties mostly were achieved by adding mainly carbon and the other basic elements on alloy steels. In Micro-alloyed steels, strength can be gained by increasing pearlite volume fraction in microstructure. Grain refinement and precipitation hardening can be done by element additions such as Al,Nb or Ti for grain size control [5] and V for precipitation hardening [6]. Recent studies have been made shows that remarkably wear resistance can be obtain by different microstructural modifications along with micro-alloying addition for steels [1, 3, 7-9]. Therefore, a need is revealed for examining other steel microstructures such as bainite and martensite that are harder than pearlite and ferrite phases. A diversity of microstructures in micro-alloyed steels can be gained with respect to austenitization temperature, cooling rate and the chemical composition [2, 10]. In literature, there are many studies

that are focussing on the effect of different microstructure for good combination of strength and high wear resistance. In some rail steel applications, micro-alloyed steels with pearlitic microstructure are considered as optimal but recent researches shows that bainitic microstructure with micro-alloying additions improve better strength and toughness together with high hardness [11, 12]. Contrarily obtain of higher wear resistance is also reported for pearlitic microstructure in micro-alloy steel [13]. It has been also confirmed by the other studies that pearlitic microstructure performs better wear resistance due to higher working hardenability comparison to bainitic structures [7].

Clayton and Devanathan [8] studied that wear behaviour of pearlitic and different forms bainitic structure including upper and lower bainite. They observed that pearlitic microstructures show better wear performance than upper bainite. But they also showed that the wear resistance of mixture of upper and lower bainitic microstructure is better than pearlitic steels. Shipway et al.[9] investigated that wear behaviour of lower bainite. Research showed that particularly lower bainite performs better than pearlitic structures in terms of wear resistance.

In literature, tribological researches for micro-alloyed steel with classical composition of bainitic and pearlitic microstructure were observed. However, tribological studies in the literature for pearlitic and martensitic structure in a micro-alloy steel is limited and indefinited. The aim of the present work is conversion of pearlite-ferrite microstructures to martensitic-bainitic matrix and improve tribological behaviour of micro-alloy steels. 38MnVS6 micro-alloyed steel was selected as test material which is generally used for automotive components as crankshafts, push rods, rotating bearings, axle journals, hubs and piston heads [4].

## 2. Materials and Methods

38MnVS6 micro-alloyed steel was used as a heat treatment in this study. The chemical composition of 38MnVS6 micro-alloyed steel is shown in Table 1. Steel samples were prepared by cutting them to 10x10x10 mm<sup>3</sup>. The prepared samples were austenitized at three different temperatures 850°C, 900 °C and 950°C for 40 min, and then cooled to room temperature in quenching oil. Figure 1 shows a flowchart with the applied process in this work in order to compare the quenched with untreated ones.



Table 1. Chemical composition of 38MnVS6 steel.

Element	C	Mn	V	Cr	Ni	Ti	Mo
wt. %	0.39	1.4	0.16	0.08	0.06	0.01	0.01

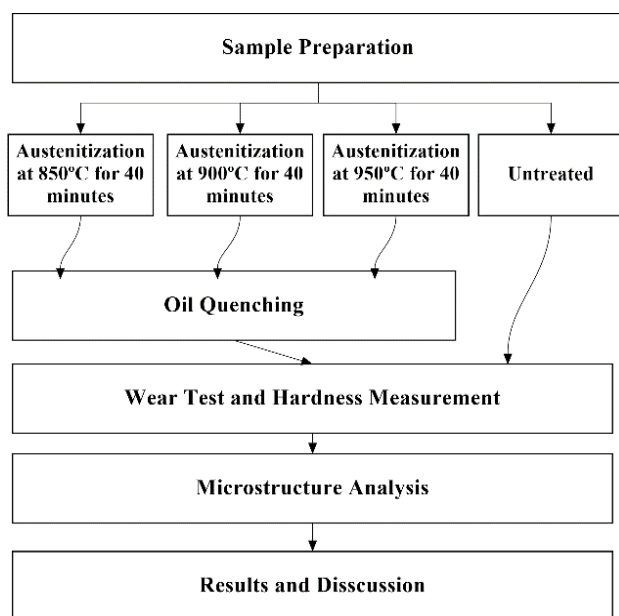


Figure 1. Workflow of the study.

Heat treated samples were cut using the wet-cutting method for microstructural and wear tests. The microstructure samples were ground using Struers MD dac 220 and 600 grit magnetic grinding discs and were then polished with 3 µm diamond solutions. After polishing, to obtain clear microstructural images, the samples were etched with with 2% nital solution. The prepared samples were examined by Nikon optical and Zeiss Supra 50 VP SEM microscopes, and microstructural images were obtained at various magnification scales. Concurrently, EDS analysis was performed using an Oxford Instruments X-ray EDS instrument.

The hardness tests (HRC) were conducted on the samples in accordance with ASTM E18 standard with Zwick Rockwell hardness tester by using C scale. The total of preliminary and main load was 150 kgf for measurements. Specimens were ground using 220 mesh abrasive papers to eliminate obvious inclusions at the surface, and then dried. Five measurements were done in each sample and average hardness values were calculated from these data.

Wear experiments were performed using a CSM-Tribometer wear test instrument with the ball on disk wear geometry that is defined in the ASTM G99 test standard. Sample surfaces were polished and prepared to have a surface roughness of approximately 0.1 µm prior the wear tests. During the tests, the coefficients of friction and wear distance were simultaneously recorded. In all tests, 100Cr6 balls with certified sphericity and content with a diameter of 3 mm were used as a counter body. The experiments were conducted at 20°C, 35-40% relative humidity, 5 N load, 100 m wear distance, and at a linear

speed of 5 cm/s. Maximum Hertzian contact pressure was calculated according to Hertz contact theory and is 1,880 GPa. After the wear experiments, the surface roughness values and profiles of the worn zone were measured with a Mitutoyo SurfTest SJ-400 profile measurement device. From these measured values, the cross-section area values of the worn section surfaces were determined. The wear rates were calculated using these area values. After the experiments, the samples were compared with respect to the calculated wear rates, the coefficients of friction, and the SEM-EDS analyses performed on the worn surfaces.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Microstructure and Hardness

Figure 2 shows the optical and Figure 3 shows the SEM microstructure of untreated, 850°C, 900°C and 950°C heat treated samples, respectively. As it can be clearly seen in Figure 2 (a), untreated sample was composed of ferrite and pearlite phases. Also, the pearlite and ferrite grain is in a banded distribution. After the heat treatment, the microstructure of sample completely changed needle-shaped martensite and bainitic structures. This proved that heat treatment performed successfully. It is clear that the increase in austenitization temperature was associated with an increase in grain coarsening. Higher cooling rates suppress the austenite-ferrite transformation and increase the nucleation rate of martensite and bainite. As expected, the steel treated at 850 °C showed very fine martensitic and bainitic microstructure, due to lower austenitization temperature.

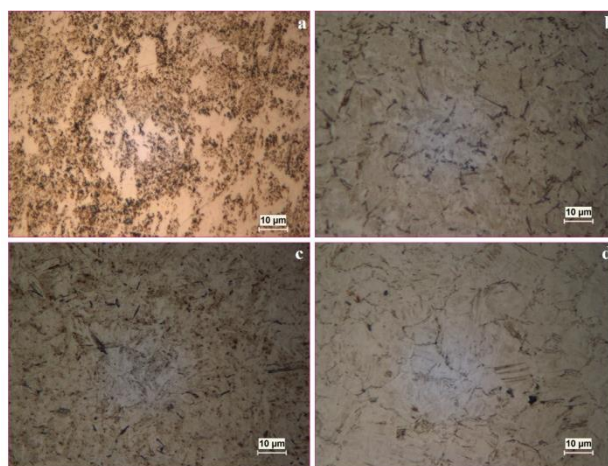


Figure 2. Optical microstructure image of the untreated (a), 850°C (b), 900°C (c), 950°C (d) samples



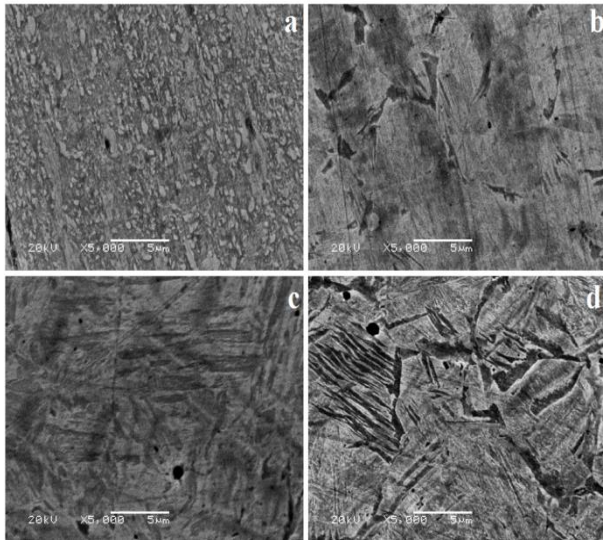
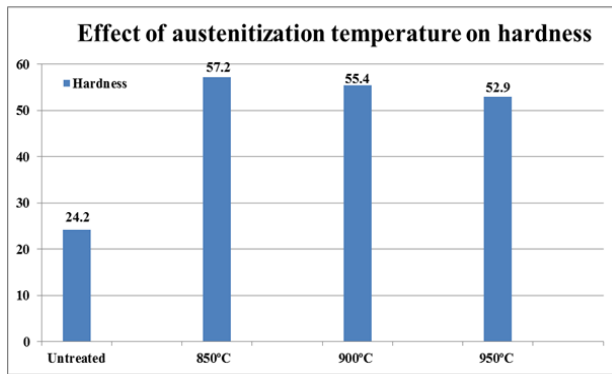


Figure 3. SEM microstructure image of the untreated (a), 850°C (b), 900°C (c), 950°C (d) samples.

The hardness values of all samples are given in Figure 4. Mean hardness values are calculated using five different measurement values. A uniform hardness distribution is obtained along the microstructure for all samples. It was determined that the hardness value increased about 2.3 times by the heat treatment. Due to the very fine microstructure of martensite and bainite, as expected, the highest hardness value was measured in the sample heat treated at 850 °C. Hardness of process samples decrease with the increase in treatment temperature as shown in Figure 4.



		850°C	900°C	950°C	Untreated
Measurement 1	HRC	59	55	52	24
Measurement 2	HRC	56	56	52.5	23
Measurement 3	HRC	57	55	51	24
Measurement 4	HRC	57	54	55	26
Measurement 5	HRC	57	57	54	24
Mean	HRC	57.2	55.4	52.9	24.2
Hardness	HB	606.2	574	528.4	248.3

Figure 4. Hardness variation for all conditions.

### 3.2. Wear and Friction

The coefficient of friction (COF) values against the sliding distance for the samples are presented in Figure 5. The average COF values of the untreated, 850°C, 900°C, 950°C samples was measured 0.453, 0.542, 0.630 and 0.514, respectively. When the samples of the friction diagram is examined, it can be clear seen that high value and fluctuations in beginning of the experiment. After the 10 meters sliding distance, friction is more stable and steady-state. In addition, the COF curves of 850°C and 950°C smoothly fluctuated and almost convergent to each other. All specimens that heat treated at different austenitization temperature exhibited higher COF than untreated condition specimen. As it examined the EDS results of worn surface (Fig. 8-a) shows that lower COF values for the untreated condition is based on formed iron oxides compounds. This oxide film decreases adhesion between the two metal contact and it leads to low friction of coefficient [14].

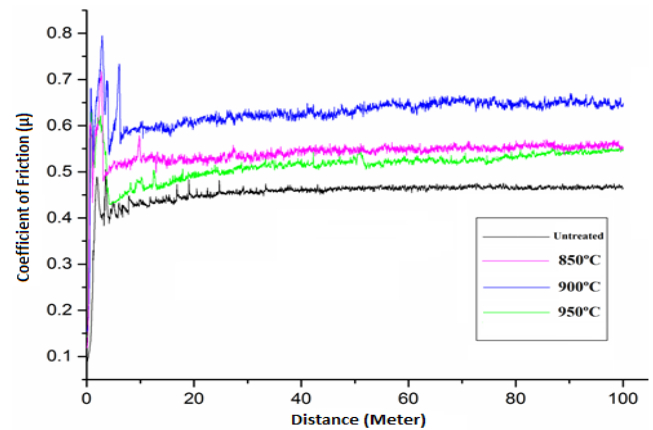


Figure 5. COF based on the wear test distance.

The wear rates were calculated using the worn surface profiles. Figure 6 shows the sliding wear rates of the untreated and heat treated samples. It can be seen that the sliding wear rates of the sample treated at different temperatures is lower than the untreated sample. The increase of the wear resistance with heat treating can be explained that martensite and bainite microstructure increases the hardness. The sample austenitized at 850°C exhibited the highest wear resistance. Furthermore increasing the austenitization temperature from 850°C to 950°C led to an increase in the wear rate. It is common fact that the hardness is often used to predict the wear resistance of materials exposed to abrasion [1]. For this reason, increasing the austenitization temperature is required to be effective cooling rate. If not, increasing the austenitization temperature from 850°C to 950°C is expected due to decrease hardness.

SEM micrographs and the EDS analysis results of the worn surfaces are presented in Figure 7 and 8, respectively. High chromium content in the all worn surfaces determined that, 100Cr6 wear ball transferred the worn surface with adhesion mechanism.

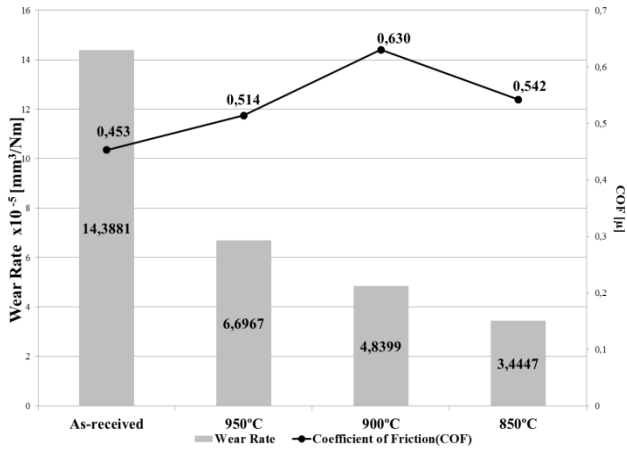


Figure 6. Coefficient of friction and the wear rate values of the samples.

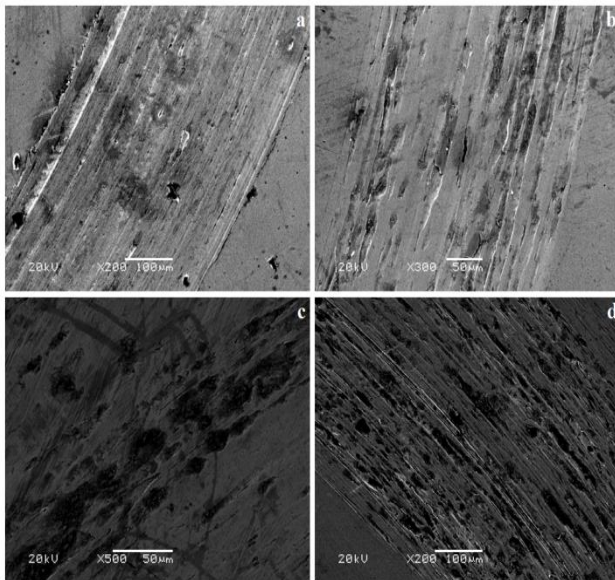


Figure 7. SEM micrographs of the worn surfaces: untreated (a), 850°C (b), 900°C (c), 950°C (d)

Figure 8(a) shows that the untreated sample exhibited deep and wide wear scars on their worn surfaces. It is also clear that untreated sample is exposed to intense plastic deformation which caused abrasive wear. In EDS analysis, highest oxides ratios is observed on the worn surface of the untreated sample which indicate wear mechanism is also oxidative.

In contrast, relatively shallow wear section is observed for heat treated samples. Analysis shows that main wear mechanism for treated sample is abrasive. In EDS analysis, oxides ratios is observed on the worn surface of the treated sample which indicate wear mechanism is also oxidative. But oxidative wear mechanism of treated sample is lower than untreated sample.

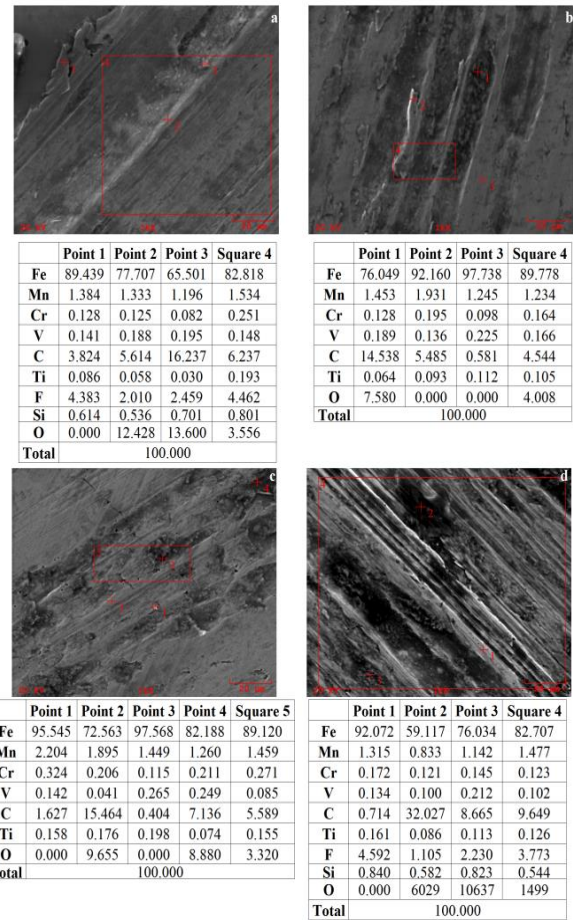


Figure 8. EDS analysis results of the worn surface: untreated (a), 850°C (b), 900°C (c), 950°C (d)

#### 4. Conclusion

In the present study, vanadium-titanium medium carbon micro-alloy 38MnVS6 steel was heat treated at different austenitization temperature. The effect of the different austenitization temperatures were used on the microstructural and tribological properties of the samples had been investigated. According to the experimental results, main conclusions can be drawn as follows.

- Heat treatment is a very effective method for improve the wear resistance of micro-alloy steel.
- Austenitization temperature is directly influencing the microstructure, hardness and together with wear resistance of 38MnVS6 micro-alloyed steel.
- Hardness value increased about 2.3 times by the heat treatment. The sample austenitized at 850°C exhibited a highest mean hardness value (57.2 HRC).
- All conditions improved the wear resistance with respect to untreated sample. The sample austenitized at 850°C exhibited a highest wear resistance.
- Coefficient of friction (COF) values slightly increased by the increasing of heat treatment temperatures.

## 5. Acknowledgement

This study was supported by the Scientific Research Council of Eskisehir Osmangazi University (ESOGÜ BAP), Project No: 201515D20

## References

1. Bialobrzeska, B. and P. Kostencki, Abrasive wear characteristics of selected low-alloy boron steels as measured in both field experiments and laboratory tests. *Wear*, 328-329: p. 149-159. 2015
2. Naylor, D.J., Microalloyed Forging Steels. *Materials Science Forum*, 284-286: p. 83-94. 1998
3. Chattopadhyay, C., et al., Improved wear resistance of medium carbon microalloyed bainitic steels. *Wear*, 289: p. 168-179. 2012
4. Krauss, G., *Steels Processing, Structure, and Performance*. Ohio: ASM International. 2005
5. Srivatsan, T.S., A review of: "Fundamentals Of Microalloying Forging Steels" edited by G. Krauss and S.K. Banerji TMS, Warrendale, Pennsylvania 658 pages, hardcover, 1984. *Materials and Manufacturing Processes*, 5(1): p. 125-127. 1990
6. Katsuki, F., et al., Abrasive wear behavior of a pearlitic (0.4%C) steel microalloyed with vanadium. *Wear*, 264(3-4): p. 331-336. 2008
7. Kalousek, J., D.M. Fegredo, and E.E. Laufer, The wear resistance and worn metallography of pearlite, bainite and tempered martensite rail steel microstructures of high hardness. *Wear*, 105(3): p. 199-222. 1985
8. Clayton, P. and R. Devanathan, Rolling/sliding wear behavior of a chromium-molybdenum rail steel in pearlitic and bainitic conditions. *Wear*, 156(1): p. 121-131. 1992
9. Shipway, P.H., S.J. Wood, and A.H. Dent, The hardness and sliding wear behaviour of a bainitic steel. *Wear*, 203-204: p. 196-205. 1997
10. Matlock, D.K., G. Krauss, and J.G. Speer, Microstructures and properties of direct-cooled microalloy forging steels. *Journal of Materials Processing Technology*, 117(3): p. 324-328. 2001
11. Bhadeshia, H.K.D.H. and J.W. Christian, Bainite in steels. *Metallurgical Transactions A*, 21(3): p. 767-797. 1990
12. Lee, K.M. and A.A. Polycarpou, Wear of conventional pearlitic and improved bainitic rail steels. *Wear*, 259(1-6): p. 391-399. 2005
13. Robles Hernández, F.C., et al., Mechanical properties and wear performance of premium rail steels. *Wear*, 263(1-6): p. 766-772. 2007
14. Er, Ü., 15b35h Borlu çeliğinin kuru kayma koşullarında sürtünme ve aşınma davranışının incelenmesi. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, (25). 2011

# THERMAL PROCEDURE EFFECT ON Co-Al HIGH TEMPERATURE MAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOY

F. Dagdelen<sup>1</sup>, S. Buytoz<sup>2</sup>, M. Kok<sup>1</sup>, T. Malkoç<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Firat University, Dept. of Physics, 23119, Elazığ, Turkey

<sup>2</sup>Firat University, Dept. of Metallurgy and Materials Engineering, 23119, Elazığ, Turkey

## Abstract

CoAl binary alloys are a high temperature shape memory alloys (HSMA) and these alloys also show magnetic properties. Due to these properties, Co-Al alloys have gained interest. In the present study, the two thermal procedure effects of Co14%Al (% atomic percentage) high temperature ferromagnetic shape memory alloy (HFSMA) which was produced in Arc melter under high vacuum. The two procedure was followed as follows. First one, the homogenization of Co-Al shape memory alloy (SMA) samples were improved at 1200 °C for 20 hours. Second one, small particles of samples were cut from ingot and these samples were annealed at 1200 °C for 30 min. After these procedure, Martensitic transformation temperature, Curie temperature, activation energy, crystal structure, microstructure and microhardness of CoAl alloy were investigated and these measurement result was compared with each other.

**Keywords:** magnetic properties, shape memory effect, CoAl, martensitic transformation, curie temperature

\*This work has been supported by Firat University Research-Project Unit (Project No: FF:13.05)

## 1. Giriş

Co-Al alloy is one of the most important for many Co-based alloys, such as shape memory material and hard magnets, a.i. This alloy is known as Ferromagnetic Shape Memory Alloy (FSMA) [1]. CoAl based Ferromagnetic Shape Memory Alloys are used in medical fields and many engineering due to the unique behavior reverting back to their original shape by unloading or upon subsequent heating at a specific temperature due to martensitic transformation [2]. Recently, because of these properties, a series of FSMA have been fabricated Co-based alloys and these materials have been investigated in the structures, the thermal behaviours and the magnetic properties [6].

The phase transformation of CoAl alloy is thought from fcc( $\gamma$ ) to hcp( $\epsilon$ ), and this transformation is one of the simplest transformation crystallographically. Furthermore, CoAl SMAs have higher transformation temperature than

other SMAs. The concentration of Al in Co matrix is over 15at.%Al at increased temperatures above 1200 C and the martensitic transformation temperature decrease including Al content [5]. One of features of CoAl SMAs is also their ferromagnetic properties. There is not enough information about Co-Al magnetic shape memory alloys [3]. Aim of this study is investigation of thermal properties, crystal and microstructure of This shape memory alloys.

## 2. Experimental Procedure

Co-at%14 Al binary alloy was produced by using arc-melter under vacuum, re-melting was applied for a few times so as to increase the homogeneity of alloy. The homogenization of Co-Al shape memory alloy (SMA) samples were improved at 1200 °C for 20 hours. Small particles of samples were cut from ingot and these samples were annealed at 1200 °C for 30 min. After annealed, samples were quenched in ice brined water. After thermal treatment, transformation temperatures of homogenized and annealed Co-Al alloys were determined by Perkin Elmer Differential Scanning Calorimetry at the heating rate of 20, 25, 30 and 40 °C/min. in the nitrogen atmosphere. The Curie temperature of alloys determined by special designed TG measurement System under magnetic field. Crystal structure and micro structure of Co-Al samples was determined using Bruker Discover D8 XRD measurement system and Nikon Eclipse MA200 optical microscope.

## 3. Result and Discussions

Figure 1. shows thermoelastic martensitic transformation temperature has been obtained by DSC measurements. Additionally, results of transformation temperature have been summarized in Table 1. According to results, Co-%14Al magnetic shape memory alloy exhibits high temperature shape memory effects. Because, austenite start temperature is over than 200 °C. Other important point of attention is Temperature Transformation Region (TTR) which is calculated from  $A_f - M_f$ . This interval has high value and in accordance with literature [2]. Curie temperature of Alloys was determined TG/DTA measurement system under magnetic field. Both of alloys has high Curie temperature as 716.7 °C. The annealing procedure has not been changed to the curie temperature

**Table 1.** Transformation temperature of Co-%14Al samples at the heating/cooling rate of 20 °C/min.

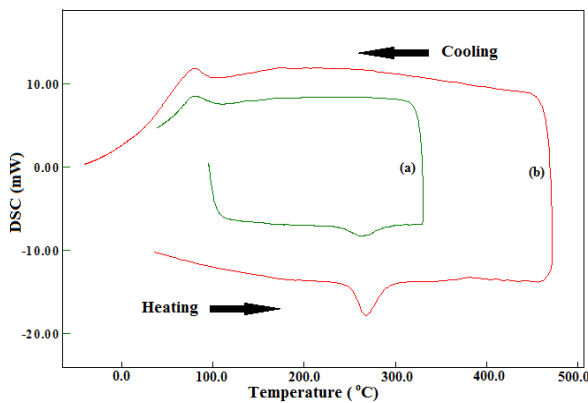
Alloys	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	TTR (A <sub>f</sub> -M <sub>f</sub> ) (°C)	ΔH <sub>ave</sub> (J/g)
Homogenized	239.2	285.0	104.0	58.8	716.7	226.2	3.41
Annealed	250.4	296.1	96.5	26.1	716.7	270.0	4.56



of alloys. If we compare with homogenized and annealed Co-%14Al shape memory alloys in each other, transformation temperature, TTR and average enthalpy change  $\Delta H_{ave} = (\Delta H_{heating} + \Delta H_{cooling})/2$  are increased by annealing. Activation energy of Co-Al alloys, when transformation was occurred, determined by Kissinger method as follow equation:

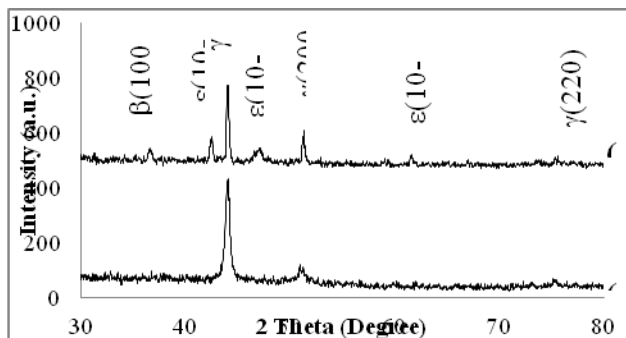
$$d(\ln(\alpha/T_p^2))/d(\ln 1/T_p) = -E/R \quad (1)$$

where  $R$  is the ideal gas constant ( $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $E$  is the activation energy,  $\alpha$  is the rate of heating and  $T_p$  is the temperature for the maximum peak in the DSC curve during transformation. Calculated activation energy for homogenized, annealed alloys were 120.72 kJ/mol and 85.86 kJ/mol respectively. According to these result, the activation energy of Co-Al alloys decreased by annealing.



**Figure 1.** DSC curves of (a) homogenized and (b) annealed Co-%14Al Magnetic shape memory alloys.

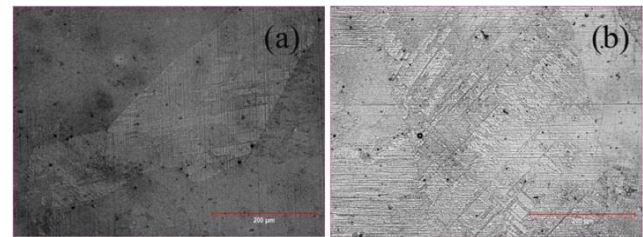
The XRD patterns of Co-Al alloys are shown in Figure 2. These patterns are indexed to literature [3-6]. There are three phases in Co-Al shape memory alloy. The main peaks belong to  $\gamma(111)$  and  $\epsilon(0002)$  phases.  $\beta$  phase is seen in Figure 2 b in which the alloy is exposed annealing at 1200 °C for 30 minute. Additionally, the number of diffraction peaks increase with annealing procedure. The  $\beta$  phase formation can be increased with the transformation temperature of CoAl alloy. (As seen DSC results). Besides, TTR can increase with  $\beta$  phase formation.



**Figure 2.** XRD diffractograms of (a) homogenized and (b) annealed Co-%14Al Magnetic shape memory alloys.

Figure 3 demonstrate optical microscopy image of CoAl shape memory alloy. It is seen that, grain size has been

increased by annealing. It is a known fact: expansion takes place by applied temperature. In figure, The band structure is named as  $\epsilon$  phase. However, dark region in Figure 3 b, show  $\beta$  phase.



**Figure 3.** Optical microscopy images of (a) homogenized and (b) annealed Co-%14Al Magnetic shape memory alloys.

Average vickers hardness value of homogenized and annealed CoAl alloys is 203 and 180 HV respectively. Generally, hardness value of alloys can be increase with annealing, however, in this study hardness value decreased. The reason of this can be explained by XRD result. According to the XRD result,  $\beta$  phase disappeared with annealed. And thus, by disappearing  $\beta$  phase, hardness value can be reduce.

## Conclusions

In conclusion, thermal properties, the microstructure and crystal structure of a shape memory alloy CoAl, which was obtained by melting, was investigated in this study. According to DSC measurement result, CoAl shape memory alloys show high temperature shape memory property and temperature transition region is lager. In the XRD pattern of alloy, there is two dominant peak belong to  $\gamma$  and  $\beta$  phase, by heat treating number of peaks increase. Microstructure analysis in accordance with XRD result. Vicker microhardness value of alloys is found as almost 200 HV.

## References

- [1] K. Niitsu and et al, J. Alloy compd. 509, 2697 (2011)
- [2] T. Omori and et al. Mater Sci Eng A 438-440, 1045 (2006)
- [3] K. Ando and et al. Mater Trans 47-9, 2381 (2006)
- [4] J. Kopecek and et al, Acta phys Pol A 122, 475 (2012)
- [5] T. Omori and et al, Scrip Mater 52, 565 (2005)
- [6] F. Cheng and et al, Int J Mod Phys B 23, 1931 (2009)
- [7] T. Omori and et al, Mater Trans 44, 2732-2735 (2003)



# THE EFFECT OF PYROLYSIS PARAMETERS ON THE YIELD AND SULPHUR CONTENT OF WASTE TIRE PRODUCTS

Tuba Bahtlı (Aksoy)<sup>a</sup>, Derya Yeşim Hopa<sup>b</sup>, Şerife Yalçın Yastı<sup>c</sup>, , Veysel Murat Bostancı<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Necmettin Erbakan University, Konya, Turkey, E-mail: taksoy@konya.edu.tr

<sup>b</sup> Afyon Kocatepe University, Afyon, Turkey, E-mail: dyhopa@aku.edu.tr

<sup>c</sup> Selçuk University, Konya, Turkey, E-mail: syasti@selcuk.edu.tr

<sup>d</sup> Necmettin Erbakan University, Konya, Turkey, E-mail: vmuratb@hotmail.com

## Abstract

This study is about to determine sulphur contents of carbon black or liquid carbon obtained by the pyrolysis method of tire wastes. Those products would be used as either an alternative carbon source or a binder for MgO-carbon refractory bricks. The granulated waste tires were pyrolyzed in a fixed-bed reactor in N<sub>2</sub> atmosphere, under different conditions. The effect of pyrolysis conditions on the yield and on the amount of Sulphur content of the pyrolytic oil were investigated. The maximum oil yield was obtained with temperature 450°C, heating rate 10°C/min and N<sub>2</sub> flow rate 0.5 L/min.

**Keywords:** Pyrolysis, waste-tire, fixed-bed reactor, sulphur, refractory, carbon

## 1. Introduction

Carbon based refractories especially MgO-C refractory bricks are among the main costs of the iron-steel industry. MgO-C refractories produced by the use graphite and MgO are usually used in blast furnace, arc furnace, ladle furnace, basic oxygen converters, various crucibles used for metal smelting [1]. It is of great importance to investigate important variables such as the amount of carbon, carbon type, magnesite type and particle size, binder type (pitch, resin) and the annealing temperatures to improve the performance. for these bricks [1].

Graphite is among the main materials used in high technology applications due to its superior properties such as high temperature strength, low density, high evaporation temperature, wetting ability and thermal shock-resistant [2, 3]. But graphite is an imported raw material. Then it's important to gain an alternative carbon sources to refractories industry by using waste materials, and make production economically by reducing the use of imported graphite widely used as a carbon source.

This study is about to determine sulphur contents of carbon black or liquid carbon obtained by the pyrolysis method of tire wastes under different conditions. Those products would be used as either an alternative carbon source or a binder for MgO-carbon refractory bricks .Also, this study would lead to investigate the subject, which hasn't studied yet., about the effect of sulphur content to refractories properties.

Major environmental problem is disposing of waste tires [4]. Dumped waste tires in landfills causes serious environmental problems [5]. So uncontrolled dumping waste tires inhibited

by laws [6]. In Turkey, 175 bin 186 tons waste tire is generated in 2014 [7].

Pyrolysis is a recycling process that can be deal with waste tires. This process have a lot of advantages; derived liquid product can be used as a fuel directly or mixing with petroleum refined oils. Liquid product is also an important as source of refined chemicals. Derived gas product can be used as a fuel, derived solid product can be considered as a fuel and low grade carbon black [8].

## 2. Materials and Methods

Granulated waste tires with a particle size  $0.85 < D_p < 1.6$  mm were supplied by Selçuk Rubber and Plastic Plant in Konya /Turkey (Member of LASDER and waste tire grinding company).

Pyrolysis experiments were carried out in a fixed-bed reactor under nitrogen atmosphere at temperatures of 400 °C, 450 °C, 500 °C. Experiments were carried out at different heating rates of 10 °C/min, 15 °C/min and 20 °C/min. The effect of different flow rates of nitrogen at 0.5, 1, 1.5 L/min was also investigated.

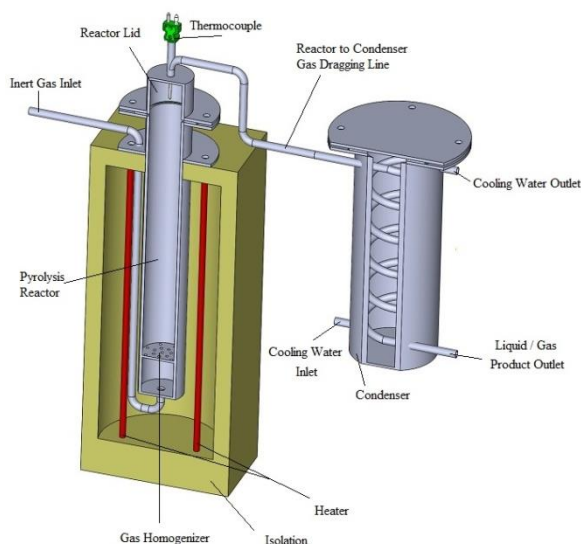


Figure 1. Pyrolysis Reactor

## 3. Results

### 3.1. Analysis of Feedstock

Proximate analyses of waste tires were determined according to ASTM standards. Proximate analyses of waste tires and ASTM standards are shown in Table 1.

**Table 1.** Proximate Analyses of Waste Tires

Unit	Moisture	Ash	Volatile Matter	Fixed Carbon
%	0.24	8.66	62.63	28.47
Method	MX-50 Moisture Analyzer	ASTM D 3174	ASTM D 3175	Calculated by difference

**3.2. Pyrolysis Yield of Waste Tires**

**3.2.1. Effect of temperature on product yields**

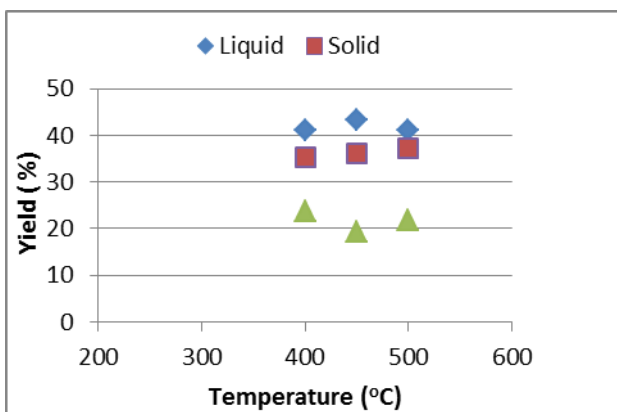
Pyrolysis of waste tires were carried out at 400,450,500 °C temperatures, 20 °C/min heating rate and 1L/min N<sub>2</sub> flow rate . Results are shown in Table 2 and Figure 2.

The liquid product yield obtained by pyrolysis method indicates that more liquid product amounts mean more decomposition of constituents. Maximum liquid product yield was observed at 450 °C temperature.

**Table 2.** Pyrolysis Yields of Waste Tires at Different Temperatures (% wt)

(\*) Calculated by Mass Difference

Heating Rate	Temperature	Solid Product Yield	Liquid Product Yield	Gas Product Yield (*)
20 °C/min	400 °C	35.19 ±0.02	41 ±0.01	23.81 ±0.01
	450 °C	36.11 ± 0.53	43.25 ±1.21	19.35 ±2.21
	500 °C	37.32 ±0.368	41 ±0.02	21.68 ±0.368



**Figure 2.** Product yields as a function of temperature

**3.2.2. Effect of heating rate on product yields**

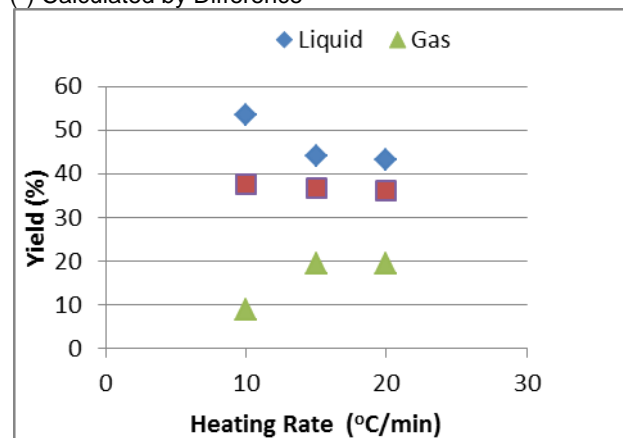
Because of the fact that, the maximum oil yield was observed at 450 °C, the pyrolysis experiments were carried out at this temperature; and with different heating rates of 10, 15 ,20 °C/min. N<sub>2</sub> flow rate was kept constant at 1L/min.. Results are shown in Table 3 and Figure 3.. Maximum liquid product yield was observed at 10 °C/min heating rate. Then 10 °C/min heating rate was determined

as the optimum heating rate where the most intense separation occurred

**Table 3.** Pyrolysis Yields of Waste Tires at Different Heating Rates (% wt)

Temperature	Heating Rate	Solid Product (%)	Liquid Product (%)	Gas Product (%) (*)
450 °C	10 °C/min	37.69 ±0.45	53.33 ±0.79	8.98 ±1.24
	15 °C/min	36.70 ±0.43	44 ±0.55	19.3 ±0.87
	20 °C/min	36.11 ± 0.53	43.25 ±1.21	19.35 ±2.21

(\*) Calculated by Difference



**Figure 3.** Product yields as a function of heating rate

**3.2.3. Effect of purging gas (N<sub>2</sub>) flow rate on product yields**

Pyrolysis of waste tires were carried out at 450 °C temperature; 10 °C/min heating rate ; and at different N<sub>2</sub> flow rates of 0.5 L/min , 1 L/min,1.5 L/min. Maximum liquid product yield was observed at 0.5 L/min. Results are shown in Table 4 and Figure 4..

**Table 4.** Pyrolysis Yields of Waste Tires at Different N<sub>2</sub> Gas Flow Rates (% wt)

Temp.	Heating Rate	N <sub>2</sub> Gas Flow Rate	Solid Product (%)	Liquid Product (%)	Gas Product (%) (*)
450 °C	10 °C/min	0.5 L/min	36.97± 0.38	45,95± 0,58	3.08 ±0.20
		1 L/min	37.69± 0.45	53.33± 0.79	8.98 ±1.24
		1.5 L/min	35.88± 0.23	41.3± 0.14	22.82 ±0.08

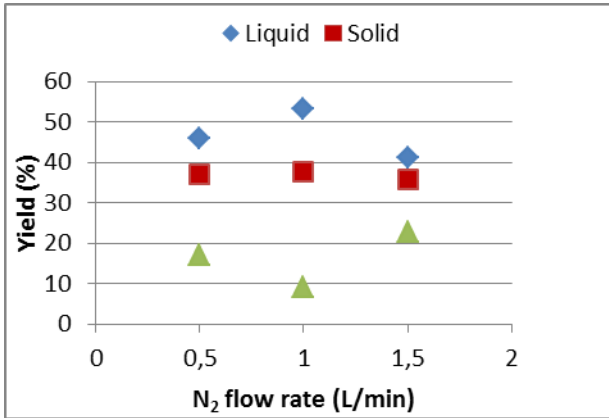
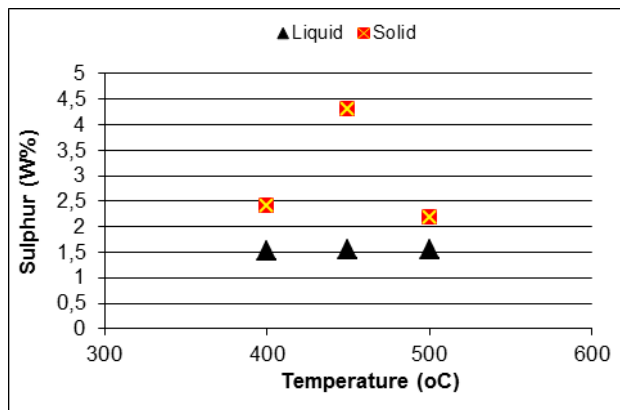


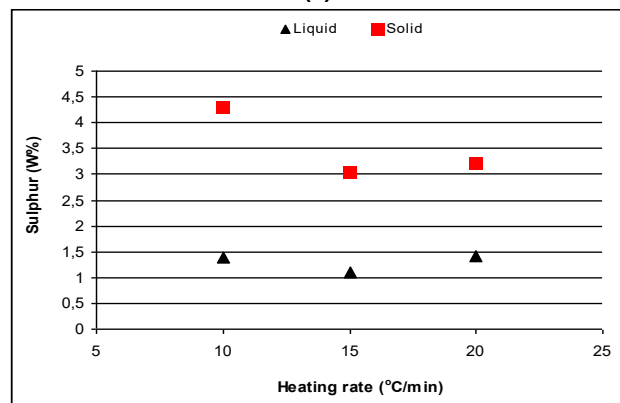
Figure 4. Product yields as a function of N<sub>2</sub> flow rate

### 3.2.4. Effect of temperature, heating rate and (N<sub>2</sub>) flow rate on sulphur content of solid and liquid products

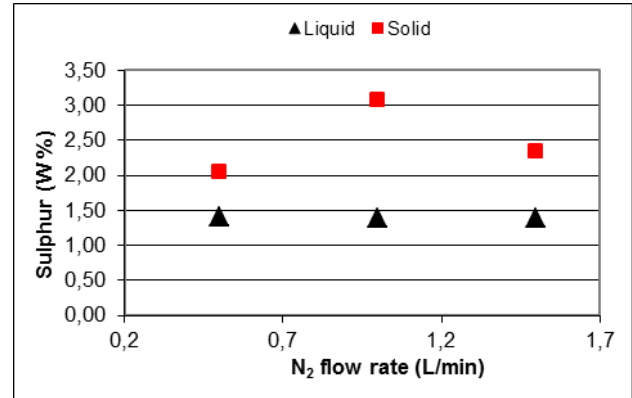
The sulphur content of solid and liquid product obtained by pyrolysis of waste tires were carried out at a) 400,450,500 °C temperatures, 20 °C/min heating rate and 1L/min N<sub>2</sub> flow rate;b) 10, 15, 20 °C/min heating rate 450 °C and 1L/min N<sub>2</sub> flow rate; c) 0.5 L/min , 1 L/min,1.5 L/min, 450 °C temperature, 10 °C/min heating rate. Results are shown in Figure 5.



(a)



(b)



(c)

Figure 5. The sulphur content of solid and liquid products as a function of a) temperature b) heating rate, c) N<sub>2</sub> flow rate

While we compare the results of product yields and sulphur contents as a function of temperature, heating rate and N<sub>2</sub> flow rate, it was observed that there is no big difference of sulphur amount in liquid products as a function of those different parameters. Otherwise sulphur content of solid products increased as liquid product yields increased. This situation could be described that more decomposition of liquid product from solid caused the increase in sulphur amount of rest solid product.

Considering the use of solid and liquid carbon products, obtained by pyrolysis of waste tire, in refractories; sulphur content in solid products is more important parameter then the liquid product yield. For refractory industry heating rate temperature and N<sub>2</sub> flow rate parameters would be chosen at optimum levels where sulphur contents of solid and liquid products would be minimum.

## 3. Conclusions

450 °C temperature, 10 °C/min heating rate and 1 L/min n<sub>2</sub> flow rate were determined as the best conditions for the maximum liquid product yield. For refractory industry heating rate temperature and N<sub>2</sub> flow rate parameters would be chosen where sulphur contents of solid and liquid products would be minimum.

## Acknowledgment

This study is supported by 115M371 numbered Tubitak Project

## 4. References

- [1] L.H. Van Vlack, Physical Ceramics for Engineers, Addison-Wesley Publishing Co. Inc., Reading, Massachusetts, 1964.
- [2] YILMAZ,E, Grafit Katkılı Yüksek Alüminalı Dökülebilir Refrakterlerin Mekanik ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 1-11, 2007.
- [3]. DPT, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Taş Ve Toprağa Dayalı Ürünler Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara, 2-46, 2001.
- [4] Rodriguez,I.,M,Pyrolysis of Scrap Tires,Fuel Processing Technology,72,9-22,2001.

- [5] Berrueco,C.,Esperanza,E.,Mastral,F.,J.,Pyrolysis of waste tires in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*,74,1-2,245-253,2004.
- [6] Çevre ve Orman Bakanlığı, Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Kontrolü Yönetmeliği,2006.
- [7] <http://www.csb.gov.tr/turkce/?Sayfa=faaliyetdetay&Id=1317>
- [8] Yanık,J., Ucar,S., Evaluation of two different scarp tires as hydrocarbon source by pyrolysis, *Fuel*,84,1884-1892,2005.

# EFFECT OF SINTERING TEMPERATURES ON A COMMERCIALY SYNTHETIC HYDROXYAPATITE

## SİNERLEME SICAKLIKLARININ TİCARİ SAFLIKTAKİ BİR SENTETİK HİDROKSİAPATİTE ETKİSİ

Süleyman Serdar PAZARLIOĞLU<sup>a</sup>, Serdar SALMAN<sup>b</sup>

<sup>a-b</sup> Marmara Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalürji Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE, spazarlioglu@marmara.edu.tr, ssalman@marmara.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada; 350 MPa basınç altında preslenmiş olan ticari saflıktaki bir sentetik hidroksiapatitin (CSHA) mikroyapısal ve mekanik özelliklerine sinterleme sıcaklıklarının etkisi incelenmiştir. Sinterleme boyunca meydana gelen mikroyapısal değişimler taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizleri ile belirlenmiştir. Mekanik özelliklerin belirlenmesinde yoğunluk, sertlik ve basma mukavemeti testleri kullanılmıştır. XRD analizleri neticesinde; 1200°C' de HA' nın yanı sıra β-trikalsiyum fosfat (β-TCP) ve 1300°C' de HA, β-TCP, α-TCP ve CaO fazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. SEM mikroyapı incelemeleri neticesinde, belirtilen bu sıcaklıklarda oluşan bu ikincil veya üçüncül fazlar nedeni ile mikro çatlak oluşumlarının meydana geldiği belirlenmiştir. En yüksek yoğunluk ve sertlik değerlerinin 1300°C' de, en yüksek basma dayanımının ise 1100°C' de sinterlenmiş olan numunelerde olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Hidroksiapatit, Sinterleme

### Abstract

In this study, the effect of sintering temperatures on the microstructural and mechanical properties of a commercially synthetic hydroxyapatite (CSHA) pelleted at 350 MPa was investigated. Microstructural changes occurred during sintering was determined by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis. For evaluation of mechanical properties density, microhardness and compressive strength measurements were used. XRD analysis show that HA and β-tricalcium phosphates (β-TCP) at 1200°C and HA, β-TCP, α-TCP ve CaO phases are formed at 1300°C. As a result of the SEM examinations at these temperatures formation of microcracks was detected due to these second and/or third phases. The highest density and microhardness values were obtained at 1300°C, while the highest compressive strength was obtained at 1100°C.

**Keywords:** Hydroxyapatite, Sintering

### 1. Giriş

Kimyasal formülü  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  olan HA, kemik ve dişin mineral bileşenleri ile benzer özelliklere sahip olması nedeni ile biyouyumluluk özelliğine sahip malzemelerden birisi olup kemik ile direkt olarak bağlanabilme özelliğine sahiptir[1-2]. HA, sulu kimyasal çökeltme, hidrotermal

çökeltme, mekano-kimyasal yöntemle çökeltme ve hidroliz yöntemi gibi çeşitli kimyasal yöntemlerle [3-6] sentezlenebileceği gibi koyun[7-8], sığır[9-11], mercan[12], hindi[13-14] ve yumurta kabukları [15-17] gibi biyolojik kaynaklardan da üretilebilmektedir. Bahsi geçen bu üretimlerin dışında ticari saflıkta olmak üzere çeşitli firmalardan da temin edilebilmektedir. HA' nın mikroyapısal ve mekanik özelliklerine sinterlemenin etkisi üzerine çok sayıda çalışma bulunmaktadır[18-19].

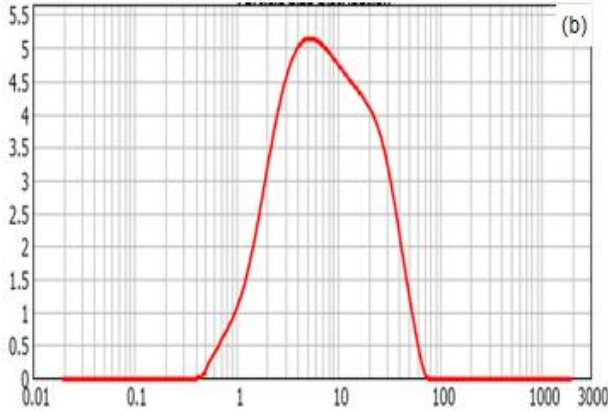
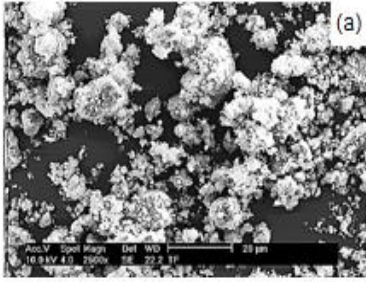
Sinterleme prosesi ile tok ve dayanıklı seramiklerin üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Sinterleme; ön şekillendirilmiş mamullerin yakılması neticesinde yoğunlaştırılmasıdır. Yoğunlaşma, final ürünü oluşturan tozların dayanıklı agregatlar oluşturacak şekilde sıcaklığında etkisiyle birbirleri ile bağlanmalarıdır. Sinterleme neticesinde ön şekillendirilmiş parçalarda yoğunlaşma ve sinterleme koşullarına bağlı olarak küçülme meydana gelmektedir[20].

Bu çalışmada sinterlemenin ticari saflıktaki bir sentetik hidroksiapatite etkisi incelenerek literatürde yer alan diğer ticari saflıktaki sentetik hidroksiapatitlere kıyaslanması yapılmıştır. Bu amaçla 350 MPa basınç altında sinterlenerek hazırlanan numuneler 5 farklı sıcaklıkta 4 saat süre ile sinterlenmiştir. Bir dizi test ile sinterlenmiş olan numunelerde sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak meydana gelen mikroyapısal ve mekanik özelliklerdeki değişimler incelenmiştir.

### 2. Deneysel İşlemler

Bu çalışmada Şekil 1'de gösterildiği üzere Across Organics firmasından temin edilmiş olan CSHA tozları (Belçika, CAS Number: 1306-06-5) British 7253 standartına uygun olacak şekilde 11 mm boyunda 11 mm çapında olmak üzere 350 MPa (yaklaşık olarak 3.32 tonluk kuvvette) basınç altında preslenmiştir (Şekil 2) [21].





Şekil 1 CSHA'nın (a) SEM mikroyapı görüntüsü (b) Toz tane boyutu dağılımı



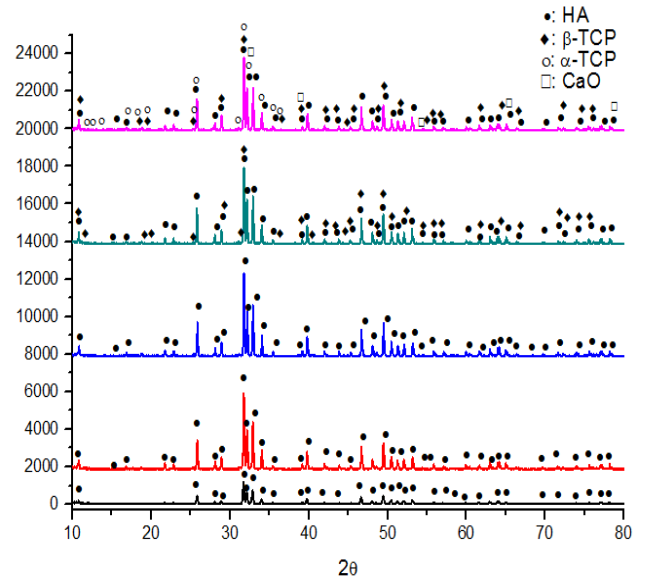
Şekil 2 British 7253 standartına göre peletlenmiş olan numunelerin boyutları

Presleme esnasında %2 oranında çinko stereat ile etil alkolden oluşan karışım yağlayıcı olarak kullanılarak, hem CSHA tozlarının birbiri üzerinde rahatça hareket etmesi hem de kalıp duvarlarının aşınması engellenmeye çalışılmıştır. Presleme işleminde sonra numuneler 1 gün boyunca kurutulup, sırasıyla 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C ve 1300°C sıcaklıkta +5°C/dakikalık ısıtma ve soğutma rejimlerinde Nabertherm LHT 12/70 marka ayarlanabilir kontrol ünitesine sahip fırında atmosferik koşullarda 4 saat süre ile sinterlenmiştir. Çinko stereat kalıntılarının uzaklaştırılması amacı ile numuneler +2°C/dakikalık ısıtma rejiminde 300°C sıcaklığa ısıtılmıştır. Sinterleme işlemleri sonrası yoğunluk, mikrosertlik ve basma mukavemeti testleri ile sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak mekanik özelliklerdeki değişimler belirlenmiştir. Yoğunluk ölçümleri destile su içerisinde Arşimet Terazisi ile gerçekleştirilmiştir. Mikrosertlik ölçümleri öncesi numuneler sırasıyla 800, 1200 ve 2500 meshlik zımparalarda zımparalanmış ve 3 ve 1 mikronluk elmas pastalarda parlatılmıştır. Mikrosertlik ölçümleri Shimadzu HMV marka cihazda 200 gr yükün 20 saniye

boyunca numune yüzeyine batırılması ile gerçekleştirilmiştir. Basma testleri Devotrans marka universal test cihazında (50 kN kapasiteli) 2 mm/dakikalık hızda gerçekleştirilmiştir. Mikroyapısal özelliklerin belirlenmesinde SEM ve XRD analizleri kullanılmıştır. SEM analizleri JOEL marka SEM cihazında, ilgili numunelerin altın kaplanması sonrası gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri Philips marka XRD cihazında 10°-80° arasında gerçekleştirilmiştir. Rietveld analizi kullanılarak oluşan fazların % oranları belirlenmiştir.

### 3. Sonuçlar

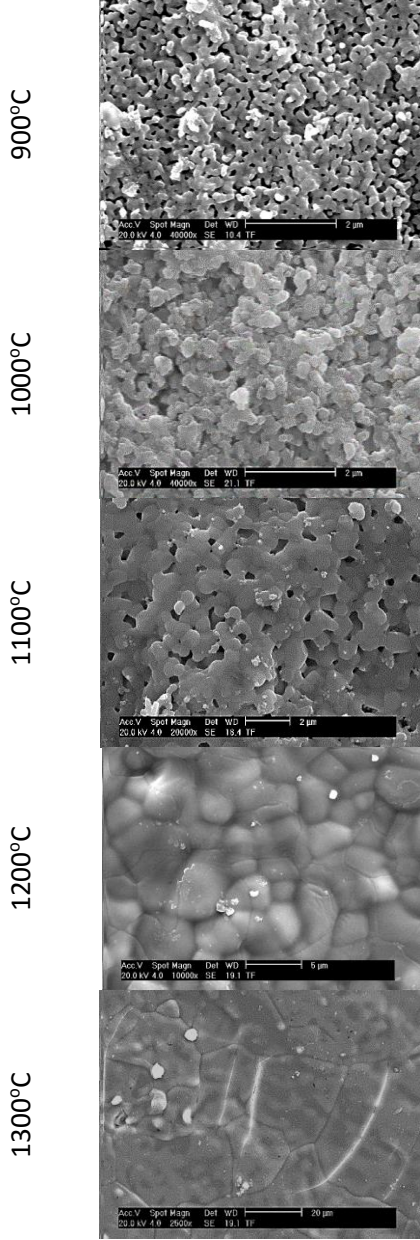
Şekil 3' den de görüleceği üzere; düşük sıcaklıklarda %100 oranında HA piklerini ihtiva eden CSHA, 1200°C' den itibaren bozunmaya başlamış ve HA ile  $\beta$ -TCP fazlarını ihtiva etmektedir. 1300°C' de belirtilen bu fazların yanı sıra  $\alpha$ -TCP ve CaO fazlarının meydana geldiği belirlenmiştir. Rietveld analizi ile CSHA'nın 1200°C' de %96,2 oranında HA ve %3,8 oranında  $\beta$ -TCP' i, 1300°C' de ise %94,2 oranında HA, %4,1 oranında  $\beta$ -TCP, %1,6 oranında  $\alpha$ -TCP ve %0,1 oranında CaO ihtiva ettiği belirlenmiştir. Bu oranlardan da görüleceği üzere  $\beta$ -TCP oranında azalmanın meydana geldiği tespit edilmiştir. Belirtilen bu oranlar F. Moztarzadeh ve diğerleri tarafından da belirlenmiştir[22].



Şekil 3 Sinterleme sıcaklıklarına göre XRD analizi neticeleri

Şekil 4' de yer alan SEM mikroyapı görüntülerinden de görüleceği üzere; 900°C, 1000°C ve 1100°C sıcaklıklarda sinterlenen numuneler yüksek oranda olmak üzere gözenekler ihtiva etmekte iken belirtilen bu sıcaklıklarda artan sinterleme sıcaklıkları ile birlikte gözenek oranları giderek azalmakta ve CSHA tanecikleri arasındaki boyunların boyutları artış göstermektedir. Bunun nedeni; Faik Oktar ve Gültekin Göller' in belirttiği üzere belirtilen bu sıcaklıkların yetersiz sinterlemeye neden olmasından ileri

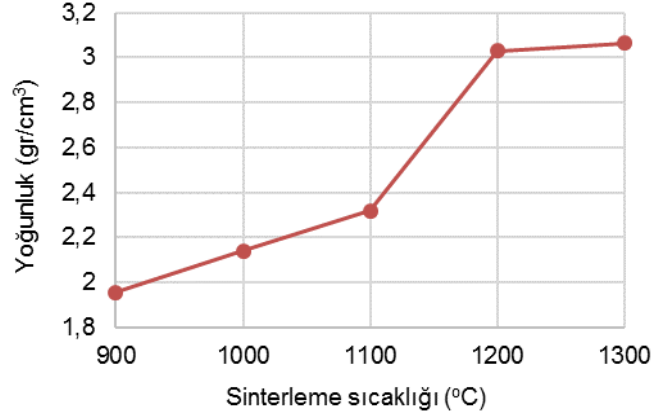
gelmektedir[23]. Ancak, 1200°C ve 1300°C sıcaklıklarda mikroçatlak oluşumlarının meydana geldiği belirlenmiştir. Bunun nedeni oluşan ikincil ve/veya üçüncül fazların genişleme ve büzülme oranların HA' dan farklı olmasıdır[24-25].



**Şekil 4** Farklı sıcaklıklarda sinterlenen CSHA' nın SEM mikroyapı görüntüleri

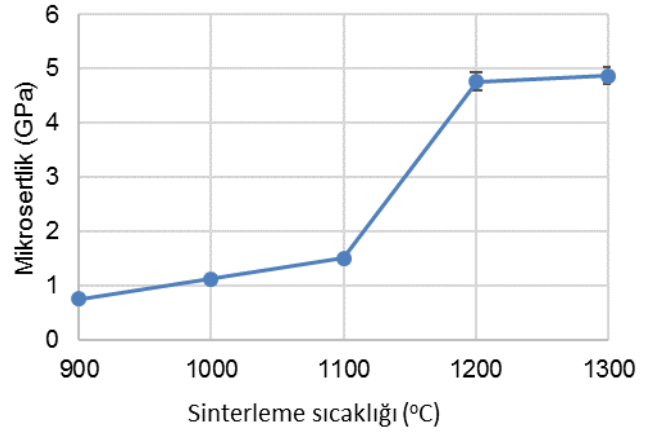
Şekil 5' de görüldüğü üzere CSHA' nın yoğunluk değerleri artan sinterleme sıcaklıkları ile birlikte artış göstermektedir. 900°C' de  $1,95 \pm 0,01 \text{ gr/cm}^3$  olan yoğunluk değeri, 1000°C' de  $2,14 \pm 0,05 \text{ gr/cm}^3$  e, 1100°C' de  $2,31 \pm 0,02 \text{ gr/cm}^3$  e ulaşmıştır. Bu sıcaklıktan itibaren yoğunluk değerinde yüksek oranda bir artış gözlemlenmiş ve %30' luk bir artış ile 1200°C' de  $3,02 \pm 0,01 \text{ gr/cm}^3$  e çıkmıştır. CSHA' nın yoğunluk değeri, 1200°C' ye kıyasla düşük oranda artış göstererek 1300°C' de ise  $3,06 \pm 0,02 \text{ gr/cm}^3$  e çıkmıştır.

Her ne kadar 1300°C' de en yüksek yoğunluk değerine ulaşılsa da, yoğunlaşma 1200°C' de tamamlanmaktadır.



**Şekil 5** Sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak CSHA' nın yoğunluk değerlerindeki değişim

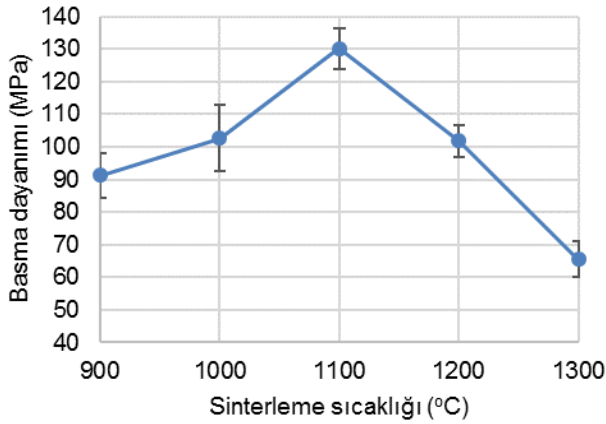
Yüksek sıcaklıktaki yoğunluk değerlerindeki düşük oranlı artışın nedeni A.J. Ruys ve diğerlerinde belirttiği üzere, HA seramiklerin sigmaoidal bir davranış göstermesidir[26]. Sinterleme işlemi neticesinde yaklaşık olarak %98 oranda kısmi yoğunluk değerine ulaşılmıştır. Şekil 4' de görüleceği üzere CSHA' nın mikro sertliklerinin tipki yoğunluklarındaki artış gibi artan sinterleme sıcaklıkları ile birlikte artış gösterdiği belirlenmiştir. 900°C' de  $0,76 \pm 0,01 \text{ GPa}$  olan mikrosertlik değeri, 1000°C ve 1100°C' de sırasıyla %47 ve %97' lik artış göstermiştir. 1200°C' de  $4,76 \pm 0,16 \text{ GPa}$  olan mikrosertlik değeri 1300°C' de  $4,87 \pm 0,15 \text{ GPa}$  ulaşmıştır (Şekil 6).



**Şekil 6** Sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak CSHA' nın mikrosertlik değerlerinin değişimi

Şekil 7' de görüldüğü üzere CSHA' nın basma dayanımı 1100°C' ye kadar artış göstererek  $130,2 \pm 6,22 \text{ MPa}$ ' ya ulaşmış, artan sıcaklıklarla birlikte 1200°C ve 1300°C' de ise giderek azalmıştır. En düşük basma mukavemetinin  $65 \pm 5,59 \text{ MPa}$  ile 1300°C' de sinterlenmiş olan numunelere ait olduğu belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda basma dayanımlarındaki azalmaların nedenleri; meydana gelen ikincil ve/veya üçüncül fazlardan ve bu fazların

genleşme katsayılarının HA' dan farklı olması sebebi ile mikro çatlak oluşumlarına neden olmasından ileri gelmektedir.



Şekil 7 Sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak CSHA' nın basma mukavemetindeki değişimler

#### 4. Değerlendirme

Bu çalışma neticesinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

- 1- CSHA' ya ait en yüksek yoğunluk ve sertlik değerleri 1300°C' de meydana gelmiştir.
- 2- CSHA' nın basma mukavemeti oluşan ikincil fazlar sebebi ile 1200 ve 1300°C' de azalma göstermektedir.

#### Kaynaklar

- [1] Eun-Jung Lee, Su-Yeon Chae, Hyoun Kim and Hae-Won Kim, Improvement in Biocompatibility of Fluoridated Apatite with Addition of Resorbable Glass, J. Am. Ceram. Soc. 89 [5] (2006) 1748-1751.
- [2] Dj. Veljović, B. Jokić, R. Petrović, E. Palcevskis, A.Dindune, I.N. Mihailescu and Dj. Janačković, Ceramics International 35 (2009) 1407-1413.
- [3] H.S. Liu, T.S. Chin, L.S. Lai, S.Y. Chiu, K.H. Chung, C.S. Chang, M.T. Lui, Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method, Ceram. Int. 23 (1997) 19–25.
- [4] P. Shuk, W. Suchanek, T. Hao, E. Gulliver, R.E. Riman, M. Senna, K.S. Ten Huisen, V.F. Janas, Mechanochemical-hydrothermal preparation of crystalline hydroxyapatite powders at room temperature, J. Mater. Res. 16 (2001)1231–1234.
- [5] N. Atsushi, S. Kiyoko, Y. Shunro, Y. Shunro, K. Motoki, T. Shinichi, O. Masayuki, Novel synthesis method of hydroxyapatite whiskers by hydrolysis of alpha tricalcium phosphates in Mixture softwater and organic solvent, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 2029–2032.
- [6] S.C. Wu, H.K. Tsou, H.C. Hsu, S.K. Hsu, S.P. Liou, W.F. Ho, A hydrothermal synthesis of eggshell and

fruit waste extract to produce nanosized hydroxyapatite, Ceram. Int. 39 (2013) 8 183–18188.

- [7] Nermin Demirkol, Onur Meydanoglu, Hasan Gokce, Faik Nuzhet Oktar and Eyup Sabri Kayali, Comparison of Mechanical Properties of Sheep Hydroxyapatite (SHA) and Commercial Synthetic Hydroxyapatite (CSHA)-MgO Composites, Key Engineering Materials Vols. 493-494 (2012) 588-593.
- [8] Nermin Demirkol, Faik Nuzhet Oktar and Eyup Sabri Kayali, Mechanical and Microstructural Properties of Sheep Hydroxyapatite (SHA)–Niobium Oxide Composites, Acta Physica Polonica A, 121 (2012), 274-276.
- [9] C.Y. Ooi, M. Hamdi, S. Ramesh, Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone, Ceram. Int. 33 (2007) 1171–1177.
- [10] Nasser A.M. Barakat, K.A. Khalil, Faheem A. Sheikh, A.M. Omran, Babita Gaihre, Soeb M. Khild, Hak Yong Kim, Physiochemical characterizations of hydroxyapatite extracted from bovine bones by three different methods: Extraction of biologically desirable Hap, Materials Science and Engineering C 28 (2008) 1381–1387
- [11] Nasser A.M. Barakat, Myung Seob Khil, A.M. Omrand, Faheem A. Sheikh, Hak Yong Kim, Extraction of pure natural hydroxyapatite from the bovine bones bio waste by three different methods, Journal of Materials Processing Technology 209 (2009) 3408–3415
- [12] M. Sivakumar, T.S. Sampath Kumart, K.L. Shantha and K. Panduranga Rao, Development of hydroxyapatite derived from Indian coral, Biomaterials 17 (1996) 1709-1714
- [13] Serdar Pazarlioglu, Yahya Bozkurt, Hasan Gokce, Serdar SALMAN, The effect of yttrium oxide on the microstructural and mechanical properties of biologically derived hydroxyapatite, Acta Physica Polonica A, 127 4 (2015), 1403-1406
- [14] Serdar Pazarlioglu, Hasan Gokce, L. Sevgi Ozyegin, Serdar Salman, The effect of sintering on the microstructural and mechanical properties of Meleagris gallopova hydroxyapatite, Journal of Biomedical Materials & Engineering, 24 4 (2014) 1751-1769
- [15] Greta Gergely, Ferenc Weber, Istvan Lukacs, Attila L. Toth, Zsolt E. Horvath, Judit Mihaly, Csaba Balazsi, Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell, Ceram. Int. 36 (2010) 803–806
- [16] Eric M Rivera, Miguel Araiza, Witold Brostow, Victor M Castaño, J.R Díaz-Estrada, R Hernández, J.Rogelio Rodríguez, Synthesis of hydroxyapatite from eggshells, Materials Letters 41 1999 128–134
- [17] K.P. Sanosha, Min-Cheol Chu, A. Balakrishnan, T.N. Kim, Seong-Jai Cho, Utilization of biowaste eggshells to synthesize nanocrystalline hydroxyapatite powders, Materials Letters 63 (2009) 2100–2102

- [18] Kothapalli, C. Wei, M., Vasiliev, A., and Shaw, M. T., 2004, Influence of Temperature and Concentration on the Sintering Behavior and Mechanical Properties of Hydroxyapatite," *Acta Mater.*, 52, 5655–5663.
- [19] Muralithran, G., and Ramesh, S., "The Effect of Sintering Temperature on the Properties of Hydroxyapatite," *Ceram. Int.*, 2000, 26, 221–230.
- [20] Gültekin Göller, Faik Nüzhet Oktar, Sintering effects on mechanical properties of biologically derived dentine hydroxyapatite, *Materials Letters* 56 (2002) 142 – 147
- [21] F.N. Oktar, Hydroxyapatite–TiO<sub>2</sub> composites, *Materials Letters* 60 (2006), 2207–2210
- [22] A. Behnamghader, N. Bagheri, B. Raissi, F. Moztaazadeh, Phase development and sintering behaviour of biphasic HA-TCP calcium phosphate materials prepared from hydroxyapatite and bioactive glass, *J Mater Sci: Mater Med* (2008) 19: 197–201
- [23] Faik Nüzhet Oktar, Gültekin Göller, Sintering effects on mechanical properties of glass-reinforced hydroxyapatite composites, *Cer. Int.* 28 (2002) 617–621
- [24] Pauchiu E. Wang, T. K. Chaki, Sintering behaviour and mechanical properties of hydroxyapatite and dicalcium phosphate, *Journal Of Materials Science Materials In Medicine* 4(1993) 150-158
- [25] A. Tampieri, G. Celotti, F. Szontagh, E. Landi, Sintering and characterization of HA and TCP bioceramics with control of their strength and phase purity, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 8 (1997) 29
- [26] Ruys AJ, Wei M, Sorrell CC, Dickson MR, Brandwood A, Milthorpe BK, Sintering effects on the strength of hydroxyapatite, *Biomaterials.* 1995 Mar;16(5):409-15.

# MECHANICAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF SiC PARTICLE REINFORCED AT DIFFERENT RATES CU MATRIX COMPOSITE MATERIALS

## FARKLI ORANLARDA SiC PARTİKÜL TAKVİYESİ YAPILMIŞ Cu MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Özgür Özgün<sup>a</sup>, Zülküf Balalan<sup>b</sup>, Ömer Ekinci<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye, E-posta: oozgun@bingol.edu.tr

<sup>b</sup>Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye, E-posta: zbalalan@bingol.edu.tr

<sup>c</sup>Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye, E-posta: oekinci@bingol.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, toz metalurjisi (T/M) yöntemi ile farklı oranlarda SiC partikül takviyeli Cu matrisli kompozit malzemeler üretilmiştir. Saf Cu tozu içerisine ağırlıkça %5-25 aralığındaki farklı oranlarda SiC partikül ilavesi yapılarak hazırlanan karışımlar 500 MPa basınç ile şekillendirilmiştir. Şekillendirilen parçalar farklı SiC oranları için optimum sinterleme sıcaklığının tespit edilmesi amacıyla farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Sinterleme işlemlerinin başarısı yoğunluk ölçümleri ve mikroskop incelemeleri ile değerlendirilmiştir. En iyi sonucu veren sinterleme parametreleri ile üretilen kompozitlerin mikroyapı ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışınları analizi (XRD) ile gerçekleştirilirken mekanik özelliklerinin belirlenmesinde sertlik ölçümleri kullanılmıştır. Mikroyapı incelemeleri, üretilen kompozitlerde nispeten ince ve eşeksizli tanelerden oluşan Cu matris içerisinde SiC takviye fazının homojen bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Artan SiC oranıyla birlikte elde edilebilen bağlı yoğunluk değerinin düşmesine rağmen sertliğin çarpıcı bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Bakır, SiC, kompozit, sinterleme, mikroyapı, sertlik

### Abstract

In this study, SiC particle reinforced at different rates Cu matrix composite materials were produced by means of powder metallurgy method. The prepared mixtures by adding SiC particle percent by weight between %5-25 at different rates into the pure Cu powder were shaped with a 500 MPa pressure. The shaped parts were sintered at different temperatures for different rates of SiC so as to determine optimum sintering temperature. The success of sintering process was assessed with density measurements and microscope examinations. Mechanical and microstructural properties of the composites produced were investigated via the sintering parameters which gave the best result. While microstructure investigations were conducted with scanning electron microscope and x ray diffraction (XRD), hardness measurements were used for determining mechanical properties. Microstructure investigations showed that in the composites produced, SiC reinforced phase dispersed homogeneously in Cu matrix that consists of relatively fine and equiaxed grains. Although relative density value decreased with increasing

SiC rate, it was observed that hardness increased strikingly.

**Keywords:** Copper, SiC, composite, sintering, microstructure, hardness

### 1. Giriş

Bakır endüstride en yaygın kullanıma sahip yapısal metalik malzemelerden biridir [1]. Bakırın bu denli geniş kullanım alanı bulmasında sahip olduğu iyi ısı ve elektriksel iletkenlik büyük rol oynamaktadır [2]. İyi ısı ve elektriksel iletkenliğe ek olarak bakır yüksek korozyon ve oksidasyon direncine [3] ve iyi süneklik ve tokluğa [4] sahiptir. Bakırın kullanımı çoğunlukla yüksek elektrik ve ısı iletkenlik gerektiren uygulamalara yöneliktir [5]. Ancak çeşitli uygulamalar için gerekli aşınmaya dayanıklı parçalar iyi ısı iletkenliğine yanında bakırın üstün sertlik ve aşınma dayanımına sahip olmasını da gerektirmektedir [1]. Yeterli mukavemetin yanında ısının iyi iletilerek ortamdan uzaklaştırılmasının kritik öneme sahip olduğu havacılık [6,7], elektronik ve petrokimyasal uygulamalar için yüksek miktarda Cu içeriğine sahip kompozitlerin geliştirilmesine yönelik oldukça yoğun çalışmalar yapılmaktadır [8-14]. Yüksek iletkenlik ile birlikte yüksek dayanıma sahip bu tür kompozitlerin geliştirilmesi Cu içerisine oksitler, borürler, karbürler ve nitrürler gibi seramiklerin homojen dağılımı bir şekilde ilave edilmesiyle mümkündür [9,11,12]. Takviye etme, sertliği, mukavemeti, abrazyon direncini, sürünme dayanımını, takviye elemanının cinsine bağlı olarak termal iletkenliği ve boyutsal kararlılığı geliştirebilmektedir [15]. Böylece metal matrisli kompozitler takviye edilmemiş metallere daha yüksek sıcaklıklardaki servis şartlarında kullanılabilirler [2].

Takviye elemanı olarak kullanılan katı partiküller arasında en çok uygulanan ve çalışılan SiC'dür. SiC partiküller yarıiletken malzemeler ve yapısal seramik malzemeler gibi uygulamalar için büyük teknolojik öneme sahip olup, mükemmel aşınma ve erozyon direnci, ısı iletkenlik, mekanik ve fiziksel özellikler ile birlikte yüksek mukavemete sahiptirler [16,17]. Son yıllarda SiC üstün ve ayarlanabilir dielektrik özelliklerinden dolayı elektronik endüstrisinde yeni uygulamalar bulunmaktadır [18]. Kompozit malzemelerin korozyon direnci, mikrosertliği ve aşınma direnci SiC partiküllerinin ilavesi ile önemli miktarda artırılabilir.

Bu çalışmada, T/M yöntemi ile SiC takviyeli Cu matrisli kompozit malzemeler üretilmiştir. Ağırlıkça %5-25

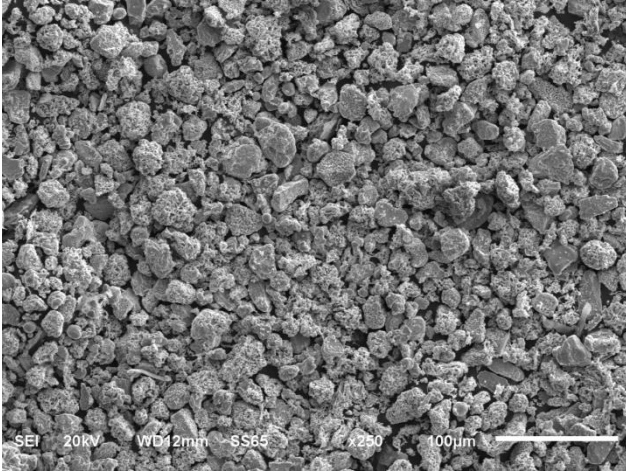


aralığında farklı oranlarda SiC partikül takviyesi yapılarak üretilen kompozit malzemelerin mikroyapı ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Mikroyapı incelemeleri, XRD ve SEM çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir. Mekanik özellik karakterizasyonunda sertlik ölçümlerinden yararlanılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Materyal

Deneysel çalışmalarda partikül boyutu 75 µm'nin altında olan Cu tozu kullanılmıştır. Şekil 1'de deneysel çalışmalarda kullanılan Cu tozunun SEM görüntüsü verilmiştir. Kullanılan SiC tozunun partikül boyutu 45 µm'nin altındadır.



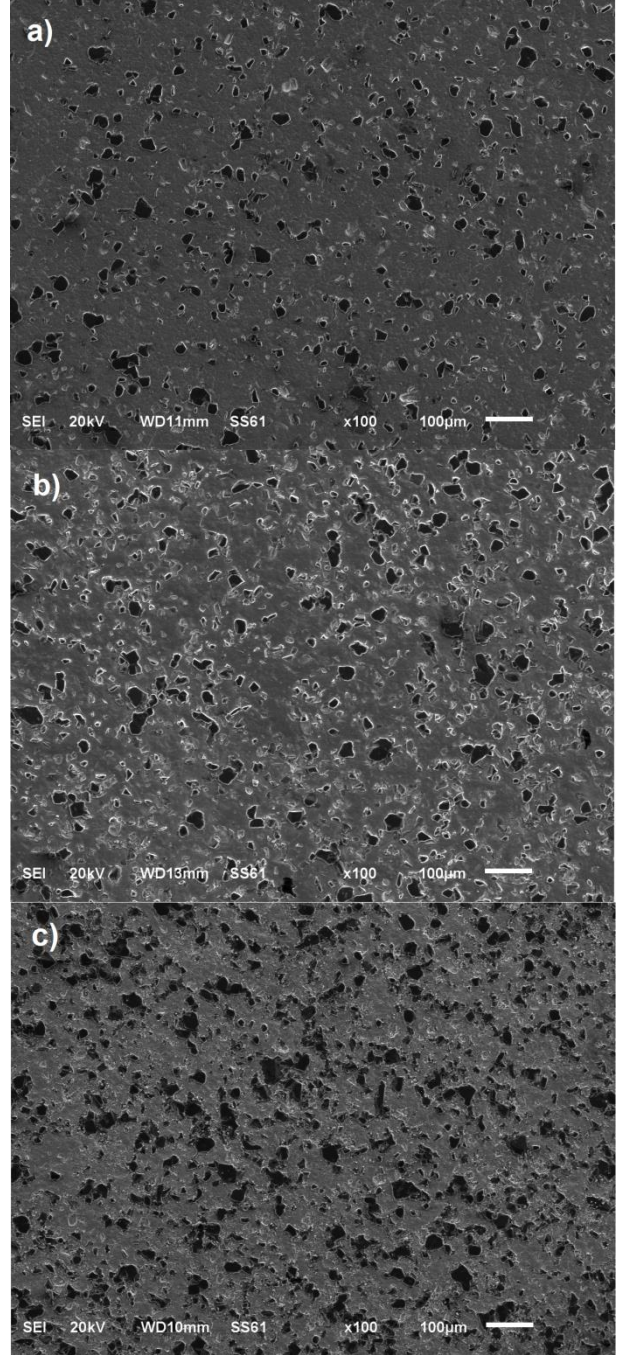
Şekil 1. Çalışmalarda kullanılan Cu tozunun SEM görüntüleri.

### 2.2. Metot

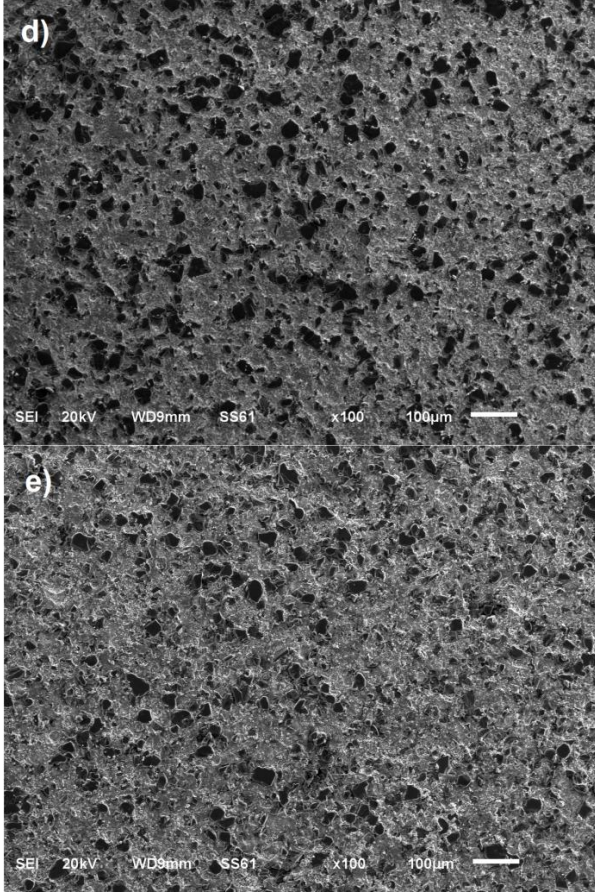
Çalışmada Cu tozu içerisine ağırlıkça %5, %10, %15, %20 ve %25 olmak üzere 5 farklı oranda SiC partikül ilavesi yapılmıştır. Karıştırma işlemi, aglomerasyonu engellemek için konteynir içerisine çelik bilya ilave edilerek turbula karıştırıcıda 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Karıştırılmış tozlar hidrolik preste 500 MPa basınç uygulanarak 13 mm çapında silindirik numuneler şeklinde preslenmiştir. Preslenen numuneler yüksek saflıktaki azot atmosferinde 900–960 °C arasındaki farklı sıcaklıklarda 75 dk bekletme süresi ile sinterlenmişlerdir. Sinterleme işlemi, Protherm marka tüp fırında alümina altlık kullanılarak yapılmıştır. Sinterlenen numunelerin yoğunluğu Arşimet prensibine göre yoğunluk kitine sahip Redwag marka hassas terazide belirlenmiştir. Sertlik ölçümleri Emco-test marka Durascan 20 model sertlik ölçüm cihazında Vickers yöntemi ile 10 g yük uygulanarak yapılmıştır. XRD analizi Rigaku Ultima IV X-Ray Diffractometer cihazında Cu X-ışını tüpü ( $\lambda=1,5405$ ) kullanılarak 0.02/0.4 derece/saniye tarama hızı ile yapılmıştır. SEM JEOL JSM 6510 taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

## 3. Bulgular ve Tartışma

Şekil 2'de farklı oranlarda SiC partikül ilavesi yapılarak üretilen kompozit malzemelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde SiC partiküllerinin herhangi bir bölgede aglomere olmadıkları ve Cu matris içerisinde homojen bir şekilde dağılım sergilediği görülmektedir.

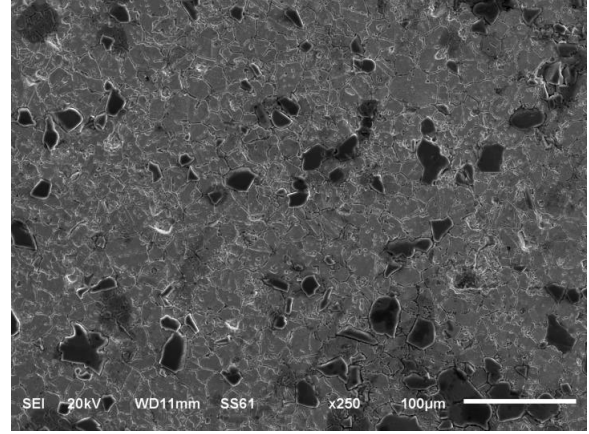






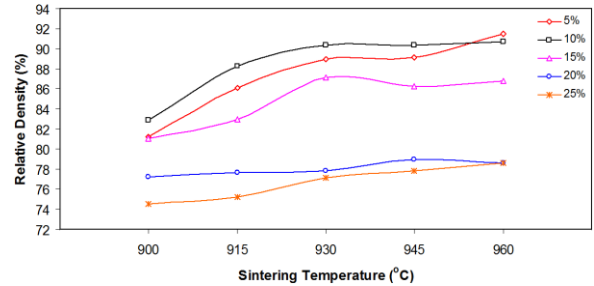
Şekil 2. Farklı oranlarda SiC partikül ilavesi yapılmış Cu matrisli kompozitlerin SEM görüntüleri: a) %5, b) %10, c) %15, d) %20, e) %25.

Şekil 3'te 960 °C'de sinterlenen ağırlıkça %5 SiC partikül içeren numunenin dağlanmış SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntüde eşeksenli olan tanelerin ortalama boyutunun 30-40 µm mertebelerinde olduğu (ASTM tane boyutu 6) görülmektedir. Tane irileşmesinin olmamış olması mekanik özellikler açısından olumludur. Bunun yanında mikroyapıda bol miktarda tavlama ikizi oluştuğu görülmektedir. SEM görüntüsünde SiC partiküllerinin tamamının Cu matrisin tane sınırlarına yerleşmiş olduğu görülmektedir. Genel olarak matris içerisinde belirgin gözenekler görülmemektedir. Ancak bazı Cu-SiC arayüzlerinde gözeneklerin var olduğu tespit edilmiştir.



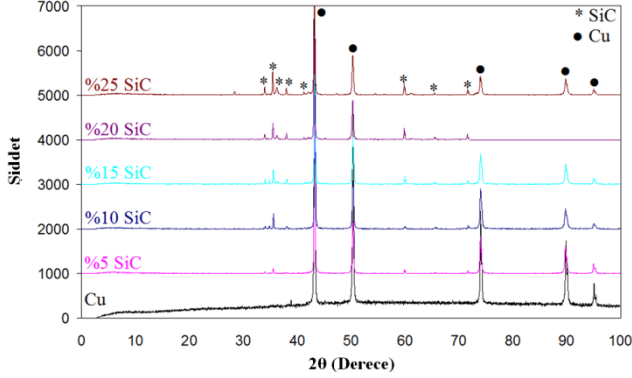
Şekil 3. 960 °C'de sinterlenmiş %5 SiC içeren kompozitin dağlama sonrası alınmış SEM görüntüsü.

Şekil 4'te farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin bağıl yoğunluk değerleri verilmiştir. Sinterleme sıcaklığındaki artışla birlikte kompozitlerin genel olarak bağıl yoğunluk değerlerinin arttığı görülmektedir. Efe ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada SiC takviyeli Cu matrisli kompozitlerin üretiminde sinterleme sıcaklığındaki artışın bağıl yoğunluk değerlerini düşürdüğü belirtilmiştir [19]. Bunun nedeni yüksek sıcaklıkta oluşan oksitlere bağlanmış [19]. Şimdiki çalışmada sinterleme sıcaklığındaki artışla birlikte bağıl yoğunluk değerlerinin artmasının, kullanılan sinterleme atmosferinin oksidasyonu engellenmesi sayesinde olduğu düşünülmektedir. Yoğunluk ölçümleri SiC oranındaki artışın elde edilebilecek bağıl yoğunluk değerlerini düşürdüğünü göstermiştir. Daha önce yapılmış farklı çalışmalarda da SiC oranının artmasıyla Cu matrisli kompozitlerin relatif yoğunluk değerlerinin azaldığı bildirilmiştir [19, 20]. SiC oranındaki artışın bağıl yoğunluk değerinde meydana getirdiği azalmanın, artan Cu-SiC arayüzeyinin sinterleme esnasında Cu atomlarının hareketlerini engelleyen bariyerler gibi davranmasından kaynaklandığı belirtilmektedir [21]. Şekil 3'te verilen SEM görüntüsünde bazı Cu-SiC arayüzlerinde gözenekler olduğu belirtilmişti. Buna dayanılarak bağıl yoğunluğun artan SiC oranı ile düşüş sergilemesinde Cu matrisin SiC partiküllerini ıslatma kabiliyetinin de etkili olduğu söylenebilir. Şimdiki çalışmada en yüksek bağıl yoğunluk değeri %5 SiC partikül ilavesi yapılmış kompozitin 960 °C'de sinterlenmesi ile elde edilmiş olup, bu değer %91,52 olmuştur.



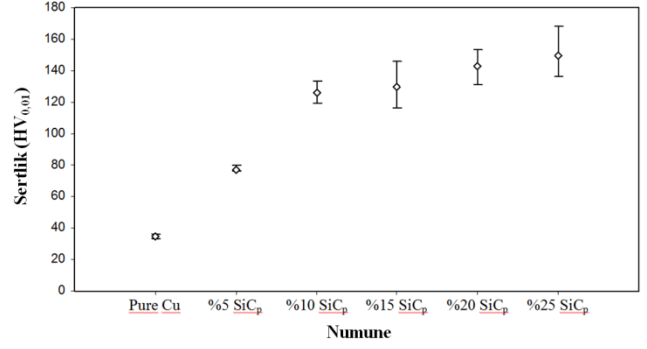
Şekil 4. Üretilen kompozitlerde bağıl yoğunluk değerlerinin sinterleme sıcaklığına ve SiC oranına bağlı olarak değişimi.

Şekil 5'te üretilen numunelerin XRD paternleri verilmiştir. XRD analizi her SiC takviye oranı için en yüksek bağıl yoğunluğun elde edildiği numuneye uygulanmıştır. Artan SiC partikül oranı ile birlikte XRD paternlerinde SiC'e ait piklerin belirginliği ve şiddeti artış sergilerken, Cu'a ait piklerin şiddetinde azalma görülmektedir. XRD analizi, sinterleme işleminin yüksek saflıktaki azot gazı atmosferinde yapılması sayesinde tespit edilebilir bir oksidasyonun olmadığını göstermiştir. Farklı araştırmacılar tarafından yapılan önceki çalışmalarda da artan SiC fazı oranı, XRD analizinde SiC fazına ait piklerin şiddetindeki artış ile belirtilmiştir [19, 22].



Şekil 5. Üretilen kompozit parçaların XRD paternleri.

Şekil 6'da SiC takviye oranına bağlı olarak kompozit numunelerin sertliğinde meydana gelen değişim görülmektedir. Sertlik ölçümleri her SiC takviye oranı için en yüksek bağıl yoğunluğun elde edildiği numunelere uygulanmıştır. Artan SiC oranı ile sertlikte çarpıcı bir artış olmaktadır. Ancak bu artış doğrusallık göstermemektedir. Düşük oranlardaki SiC ilaveleri saf bakıra göre sertlikte çok ciddi bir artış sağlarken, devam eden SiC oranı artışının sertlikte sağladığı artış oranı giderek azalmaktadır. Saf bakırdan üretilip 960 °C'de sinterlenen numuneden ölçülen ortalama sertlik değeri 39,95 HV<sub>0,01</sub> iken en yüksek sertlik değeri ağırlıkça %25 SiC içeren 960 °C'de sinterlenmiş kompozitte elde edilmiştir (ortalama 149,6 HV<sub>0,01</sub>)'dir. Efe ve arkadaşları partikül boyutu 10 µm olan Cu tozuna ağırlıkça %1-5 aralığında SiC (partikül boyutu 1 µm) takviyesi yaparak kompozit parçalar üretmişlerdir. Ürettikleri kompozitleri 280 MPa basınçla şekillendirip 900-950 °C aralığında sinterlemişler ve sinterleme işleminin hemen sonunda numuneler sıcakken 850 MPa'lık bir basınçla ikinci bir presleme şlemi uygulamışlardır. Sonuçta en yüksek sertliği en yüksek SiC içeriğine sahip (ağırlıkça %5) numunede 154 HV olarak tespit etmişlerdir [19]. Şimdiki çalışmada ağırlıkça %5 SiC içeren numunenin 960 °C'de sinterlenmesi sonucu elde edilen sertlik değeri 80 HV<sub>0,01</sub> olmuştur. Şimdiki çalışmada sertlik değerlerinin bu şekilde farklı çıkmasının kullanılan tozların partikül boyutları arasındaki farktan ve Efe ve arkadaşlarının numunelere sinterleme işlemi sonrası uyguladıkları ilave presleme işleminden kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 6. Üretilen kompozitlerin sertlik değerleri.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada geleneksel toz metalurjisi tekniği ile farklı oranlarda SiC partikül takviyeli Cu matrisli kompozitler üretilerek mikroyapı ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalardan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Genel olarak sinterleme sıcaklığındaki artışın bağıl yoğunluğu olumlu etkilediği görülmüştür.
- SiC oranı arttıkça ulaşılabilecek bağıl yoğunluk değerlerinin düştüğü tespit edilmiştir.
- Üretilen kompozitlerin eşeksenli tanelerden oluşan bir matrise sahip olduğu ve ortalama tane boyutunun ASTM 6'ya denk geldiği müşahede edilmiştir.
- SiC oranındaki artışla birlikte sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür.

#### Kaynaklar

- [1] Liang, Y., Zhao, Q., Zhang, Z., Li, X. and Ren, L., Effect of B<sub>4</sub>C particle size on the reaction behavior of self-propagation high-temperature synthesis of TiC–TiB<sub>2</sub> ceramic/Cu composites from a Cu–Ti–B<sub>4</sub>C system, Int. J. Refract. Met. H. vol. 46, 71–79, 2014.
- [2] Akramifard, H.R., Shamanian, M., Sabbaghian, M. and Esmailzadeh, M., Microstructure and mechanical properties of Cu/SiC metal matrix composite fabricated via friction stir processing, Mater. Design vol. 54, 838–844, 2014.
- [3] Barmouz, M., Basharati Givi, M.K. and Seyfi J. On the role of processing parameters in producing Cu/SiC metal matrix composites via friction stir processing: Investigating microstructure, microhardness, wear and tensile behavior, Mater. Charact. Vol. 62, 108–117, 2011.
- [4] Barmouz, M., Asadi, P., Basharati Givi M.K. and Taherishargh, M., Investigation of mechanical properties of Cu/SiC composite fabricated by FSP; Effect of SiC particles size and volume fraction, Mater. Sci. Eng. A vol. 528, 1740–1749, 2011.
- [5] Dieter, J.E., Mechanical Metallurgy, New York, McGraw-Hill, 1961.
- [6] Biselli, C., Morris, D.G. and Randall, N., Mechanical alloying of high-strength copper alloys containing TiB<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersoid particles, Scripta Metall. Mater. vol. 30, no. 10, 1327–1332, 1994.
- [7] Ma Z.Y. and Tjong, S.C., High temperature creep behaviour of in-situ TiB<sub>2</sub> particulate reinforced copper-

- based composite, *Mater. Sci. Eng. A* vol. 284, 70–76, 2000.
- [8] Dong, S.J., Zhou, Y., Shi, Y.W. and Chang BH. Formation of a TiB<sub>2</sub>-reinforced copper based composite by mechanical alloying and hot pressing, *Metall. Mater. Trans. A* vol. 33A, 1275–1280, 2002.
- [9] Gu, L.Y., Liang, G.Y. and Zheng, Z.B., Investigation of in situ Cu–TiB<sub>2</sub> composite on the copper using later melting synthesis, *J. Mater. Eng. Perform* vol. 16, no. 5, 54–58, 2007.
- [10] Lee, j., Kim, N.J., Jung, J.Y., Lee, E.S. and Ahn, S., The influence of reinforced particle fracture on strengthening of spray formed Cu–TiB<sub>2</sub> composite, *Scripta Mater.* vol. 39, no. 8, 1063–1069, 1998.
- [11] Xu, Q., Zhang, X., Han, J., He, X. and Kvanin, V.L., Combustion synthesis and densification of titanium diboride-copper matrix composite, *Mater. Lett.* vol. 57, 4439–4444, 2003.
- [12] Bozic, D., Cvijovic-Alagic, I., Dimcic, B., Stasic, J. and Rajkovic, V., In-situ processing of TiB<sub>2</sub> nanoparticle-reinforced copper matrix composites, *Sci. Sintering* vol. 41, 143–150, 2009.
- [13] Dudina, D.V., Mali, V.I., Anisimov, A.G. and Lomovsky, O.I., Shock compression of Ti–B–Cu powder mixtures: microstructural aspects, *Mater. Sci. Eng. A* vol. 503, no. 1-2, 41–44, 2009.
- [14] Ruzic, J., Stasic, J., Rajkovic, V. and Bozic, D., Strengthening effect in precipitation and dispersion hardened powder metallurgy copper alloys, *Mater. Design* vol. 49, 746–754, 2013.
- [15] Callister, W.D., *Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 2007.
- [16] Grosjean, A., Rezrazi, M., Takadoun, J. and Berçot, P., Hardness, friction and wear characteristics of nickel–SiC electroless composite deposits, *Surf. Coat. Technol.* Vol. 137, 92–96, 2001.
- [17] Apachitei, I., Tichelaar, F.D., Duszczyk, J. and Katgerman L., The effect of heat treatment on the structure and abrasive wear resistance of autocatalytic NiP and NiP–SiC coatings, *Surf. Coat. Technol.* vol. 149, 263–278, 2002.
- [18] Zhao, H.F., Tang, W.Z., Li, C.M., Chen, G.C., Lu, F.X., and Cai YH., et al., Thermal conductive properties of Ni–P electroless plated SiCp/Al composite electronic packaging material, *Surf. Coat. Technol.* vol. 202, 2540–2544, 2008.
- [19] Efe, G.C., Yener, T., Altinsoy, I., Ipek, M., Zeytin, S. and Bindal C. The effect of sintering temperature on some properties of Cu–SiC composite, *J Alloy Compd* 509: 6036-6042, 2011.
- [20] Prosviryakov, A.S., SiC content effect on the properties of Cu–SiC composites produced by mechanical alloying, *J. Alloy. Compd.* vol. 632, 707-710, 2015.
- [21] Zhu, J., Liu, L., Zhao, H., Shen, B. and Hu, W., Microstructure and performance of electroformed Cu/nano-SiC composite, *Mater. Design* vol. 28, no. 6, 1958–1962, 2007.
- [22] Ming, H., Yunlong, Z., Lili, T., Lin, S., Jing, G. and Peiling, D., Surface modifying of SiC particles and performance analysis of SiCp/Cu composites, *Appl. Surf. Sci.* vol. 332, 720–725, 2015.

# INVESTIGATION OF FAILURE MECHANISMS OF THERMAL BARRIER COATINGS (TBC): CHEMICAL FAILURE AND FAILURES RESULTING FROM CMAS EFFECT

## TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN (TBC) HASAR MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ: KİMYASAL HASAR VE CMAS ETKİSİ SONUCU OLUŞAN HASARLAR

Abdullah Cahit KARAOĞLANLI<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 74100, Bartın, Türkiye, E-posta: karaoglanli@bartin.edu.tr

### Özet

Termal Bariyer Kaplamalar (TBC), gaz türbin motorlarında türbin bıçağı ve kanatçığı gibi sıcak bölge komponentlerinin yüksek sıcaklık etkilerinden ısı olarak korunmasının ve agresif çevre koşullarından minimum düzeyde etkilenmesinin sağlanması amacıyla havacılık endüstrisinde yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. TBC'ler kullanım koşulları altında, farklı birçok hasar mekanizması neticesinde bozunmaya uğramaktadır. TBC'lerin ömrünü sınırlayan ana hasar mekanizmalarını sıcak korozyon, termo-mekanik hasarlar, sinterleşme, erozyon, kimyasal hasar ve CMAS (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) atağı oluşturmaktadır. Bu çalışmada, TBC'lerin kullanım ömürleri üzerinde negatif etki oluşturan kimyasal hasar ve CMAS etkisinin oluşum mekanizmalarına değinilmiş ve uygulamadaki karşılaşılan hasar tipleri karşılaştırmalı olarak açıklanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Termal Bariyer Kaplama (TBC), Gaz türbinleri, Kimyasal hasar, CMAS (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)

### Abstract

Thermal barrier coatings (TBCs) are widely used in the aerospace industry as a means to provide protection for the components of gas turbine engines such as turbine blades against high temperature effects, and severe environmental conditions. TBCs are subject to deterioration under service conditions due to several different failure mechanisms. Main failure mechanisms limiting the service life of TBCs involve the hot corrosion, thermo-mechanical failures, sintering, erosion, chemical failures and CMAS (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) attack. In this study, the chemical failures, that has an adverse effect on the service life of TBCs, as well as the formation mechanism of CMAS effect were addressed and the failure types encountered in applications were defined comparatively.

**Keywords:** Thermal Barrier Coating (TBC), Gas turbines, Chemical failure, CMAS (CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>)

### 1. Giriş

Termal bariyer kaplamalar (TBC), tipik olarak süper alaşım olan bir altlık malzeme, MCrAlY alaşımından oluşan metalik bir bağ kaplama ve ısı izolasyonu tabakası olarak kullanılan seramik esaslı bir üst kaplamadan oluşmaktadır

1,2]. TBC'ler genellikle havacılık endüstrisinde güç üretiminde kullanılan gaz türbin motorlarının, yanma odası, türbin bıçağı ve kanatçıkları gibi metalik komponentlerinin yükselen sıcaklıklardaki agresif çevre koşullarına karşı korunmasında kullanılmaktadır. Isıl izolasyon amaçlı olarak kullanılan TBC'ler genel olarak atmosferik plazma sprej (APS) ve elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) yöntemleri kullanılarak üretilmektedir [3,4]. APS yöntemi kullanılarak üretilen TBC'ler poroziteli, yüksek oksit içeriğine sahip ve lamelli bir mikroyapıya sahiptir. EB-PVD tekniği kullanılarak üretilen TBC'ler ise APS tekniği ile üretilen kaplamalara oranla daha yoğun, porozitesi ve oksit içeriği daha düşük düzeyde olup kolonsal bir mikroyapıya sahiptirler. Kolonsal yapının yükselen sıcaklıklardaki kolonlar arası dayanımı APS yöntemine göre daha yüksek olmakla birlikte, düşük porozite içeriğine bağlı olarak ısı iletim katsayısı daha yüksektir [5,6].

TBC'ler çalışma koşulları altında farklı birçok faktör ve faktörlerin neticesinde hasara uğrar. Görülen hasar mekanizmalarının en baskın olanı termal olarak büyüyen oksit bir tabaka (TGO)'ya bağlı olan oluşumlardan kaynaklanmaktadır. TGO tabakası metalik bağ ve seramik üst tabaka ara yüzeyinde yüksek sıcaklık koşulları altında gerçekleşen reaksiyonun ürünü olarak oluşum göstermektedir [7-9]. TGO tabakası oksijenin içeriye alüminyumun ise dışa doğru difüzyonu neticesinde ağırlık olarak alüminadan oluşmakla birlikte, artan sıcaklıklarda karışık oksit yapıları da ara yüzeyde oluşmaktadır.

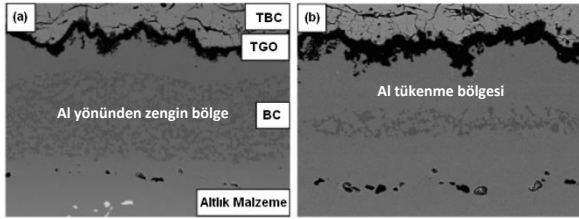
Bu oluşumlar artan sıcaklık ve zaman bağlı olarak ara yüzeyde ayrılma ve kalkma gibi hasarları beraberinde getirerek TBC yapısının bütünlüğünü bozmaktadır [9,10]. Oluşan hasar mekanizmaları yüksek sıcaklık sonucunda üst tabakada oluşan sinterleşme adı verilen mekanik özellik değişimleri, ısı genleşme uyumsuzluklarını, ısı iletim katsayısı değişikliklerini ve motorun içindeki kimyasal etkileşimleri beraberinde getirerek TBC'leri hızlı bir şekilde hasara uğratmaktadır. Bağ kaplamanın oksidasyonu ve üst kaplamanın sinterleşmesine bağlı gerçekleşen ana hasar unsurları oksidasyon bölümünde ayrıntılı olarak incelenmektedir [10-12]. Bu çalışmada, TBC'lerin servis kullanım koşullarında ortaya çıkan ve negatif etki oluşturan kimyasal hasar ve CMAS etkisine ait oluşum mekanizmalarına değinilmiş ve uygulamadaki karşılaşılan hasar tipleri karşılaştırmalı olarak açıklanmıştır.



## 2. Kimyasal Hasar

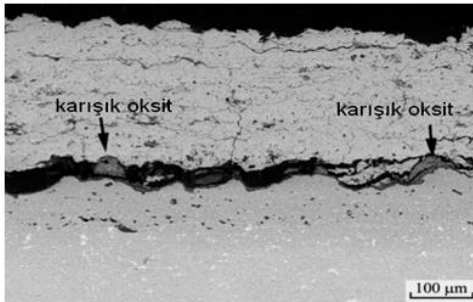
Kimyasal hasarın temel nedeni bağ kaplamanın oksitlenmesidir. Üst kaplamanın gözenekli yapısından ötürü içerideki bağ kaplamaya sızan oksijen, burada kaplamayı oluşturan metalle birleşerek oksit oluşturur. MCrAlY bağ kaplamalardaki Al, oksijene bağlanarak  $\alpha$ -alümina ile TGO'yu oluşturur. Buradaki Al,  $\beta$ -çökeltilerden gelmektedir.  $\beta$  fazındaki Al, TGO'ya doğru difüze olarak oksitlenmektedir. Fakat belirli bir zaman sonunda Al yönünden zengin olan faz Al'ünü kaybetmeye başlar ve bu durum TGO yapısında farklı oksitlerin oluşmasının yolunu açar [13-16].

Şekil 1'de VPS tekniğiyle üretilmiş bağ kaplamada 1150 °C sıcaklıkta gerçekleşen izotermal oksitlenme sonrasında, 10 ve 50 saatlik oksidasyon sonrasındaki Al yönünden oluşan fakir alanlar gösterilmektedir. Yüzeye yakın olan bölgede  $\beta$  fazı yok olunca, aşağıdaki bölgelerden Al'un difüze olması zorlaşır. Bu noktadan sonra Al yerine  $\gamma$  matriksindeki Ni veya Co gibi diğer metaller yüzeyde oksitlenmeye ve spinelleri oluşturmaya başlarlar [13,15]. Spineller genellikle bölgesel ve çok hızlı artan hacimsel değişikliklere neden oldukları ve gözenekli-kırılgan yapıya sahip oldukları için TGO'nun bütünlük yapısını tehlikeye atmaktadırlar [17].



Şekil 1. VPS tekniğiyle üretilmiş bağ kaplamada 1150 °C sıcaklıkta izotermal oksitlenme sonrasında Al yönünden fakir alanların oluşması; a. 10 saatlik oksidasyon sonrası, b. 50 saatlik oksidasyon sonrası [14].

Termal çevrim sonrasında, TBC bağ ve üst kaplama ara yüzey yapısındaki karışık oksitlerin oluşumu ve sonrasındaki çatlak oluşumu Şekil 2' de gösterilmektedir. Oluşan bu ikincil oksit ve spinellerin içerisinde bulunan kusurlar, çatlak oluşumuna yol açmakta ve bu çatlak yapıları da üst tabaka içine doğru büyüyerek hasar oluşumuna sebebiyet vermektedirler [16].

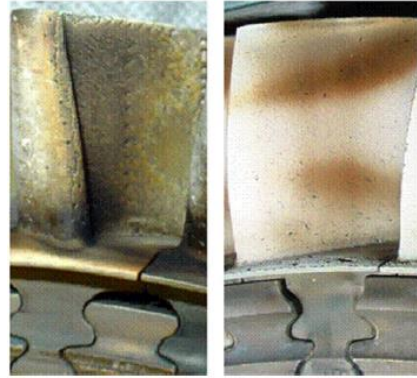


Şekil 2. Karışık oksitlerin etkisiyle hasar oluşumu [17].

Sonuç olarak ister  $\alpha$ -alüminanın dalgalı yapısı veya üniform olmayan büyümesinden, ister spinel veya karışık oksitlerin hızlı büyümesinden kaynaklınsın, TGO yapısında istenmeyen çıkıntılar gerilmelere ve dolayısıyla çatlaklara neden olur. Kaplamada sadece düzlem içi gerilmeler olsaydı, yukarıdaki gibi çatlakların oluşması için itici güç olmayacağından dolayı malzeme hasara uğramazdı. Fakat kaplamanın ara yüzeyi pürüzsüz olmadığı için, ara yüzeye dik olan mikro gerilmeler oksit tabakasının çıkıntılarının ucunda oluşmakta ve dolayısıyla çatlakların oluşmasına ve ilerlemesine sebep olmaktadır [18].

## 3. CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) etkisi

CMAS; toz, kaya v.b. içerikli partiküllerin bir çevresel birikme formu olup, bu tür partiküller türbinlerin sıcak bölge parçaları gibi uygulamalarda, servis esnasında sıklıkla TBC'ler de hasara sebebiyet vermektedir. TBC'ler de yüksek sıcaklıklarda Ca, Mg, Al, Si gibi kationların yüzeyde ergiyerek birikmesi sonucunda CMAS etkisi gerçekleşmektedir. CMAS ve YSZ'nin etkileşimiyle camsı soda-silikat fazı oluşur ve açık boşluklardan TBC'nin içine sızar. TBC'lerde ki CMAS etkisi biriktirme yöntemleriyle yakından alakalıdır. EB-PVD kaplamalar kolonsal mikroyapılarından dolayı CMAS atağına karşı daha savunmasızdırlar. Termal çevrimler sırasında bu faz ile YSZ arasında ısıl genleşme farkı sonucu ve uzama toleransının azalmasıyla çatlaklar oluşarak hasar gerçekleşir [19-21]. Şekil 3'de gösterildiği gibi yanma gazlarının içinde bulunan CMAS toz parçacıkları uçak kanadı yüzeylerinde birikme oluşturarak, hasara sebebiyet vermektedir.



Şekil 3. CMAS toz parçacıklarının türbin uçak kanatlarında birikmesine ait görünüm; a. türbin uçak kanat basınç yüzeyleri, b. türbin uçak kanat ön kenarları [22].

## 4. Sonuçlar

Gelecekte, uçak türbin motorlarının verimlilik ve performanslarını artırmak için hedeflenen yüksek türbin giriş sıcaklıklarının eldesi yeni nesil TBC sistemlerinin ve alternatif malzemelerin geliştirilmesi kaçınılmaz hale gelmiştir. Havaçılık endüstrisinde kullanılan TBC'ler, yüksek sıcaklık çalışma koşulları altında meydana gelen oksijen ve alaşım elementlerinin difüzyonu ile kimyasal

hasar ve CMAS etkisi sonucunda kullanım amaçları olan ısı izolasyon özelliklerini kaybetmekte ve kullanılamaz hale gelmektedir. Belirlenen bu hedefler doğrultusunda, TBC sistemlerinin kullanımdaki hasarlarının iyi etüt edilmesi ve azaltıcı/önleyici yönde gerekli tedbirlerin alınması büyük önem arz etmektedir. Bu sebeple TBC'lerin yaşam döngüsünü azaltıcı etki oluşturan özellikle kimyasal hasar ve CMAS etkisi gibi ana hasar unsurlarına yönelik, yeni tip TBC sistemlerinin dizaynı ve alternatif malzeme arayışları, araştırmacı ve endüstriyel kullanıcılar için gündün güne artan oranda bir ilgi odağı oluşturmaktadır.

## Kaynaklar

- [1] Vasen R., Giesen S., Stover D., Lifetime of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Comparison of Numerical and Experimental Results, *Journal of Thermal Spray Technology*, 18(5-6), 835-845, 2009.
- [2] Karaoglanli, A.C., Doleker, K.M., Demirel, B., Turk A., Varol, R., Effect of Shot Peening on the Oxidation Behaviour of Thermal Barrier Coatings, *Applied Surface Science*, 354, Part B, 314-322, 2015.
- [3] Scrivani A., Rizzi G., Berndt C.C., Enhanced thick thermal barrier coatings that exhibit varying porosity, *Materials Science and Engineering A-structural materials properties microstructure and processing*, 476 (1-2), 1-7, 2008.
- [4] Sridharana S., Xie L., Jordan E. H., Gella M., Murphy K.S., Damage evolution in an electron beam physical vapor deposited thermal barrier coating as a function of cycle temperature and time, *Materials Science and Engineering A*, 393 (1-2), 51-62, 2005.
- [5] Lima C.R.C., Guilemany J.M., Adhesion Improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF Thermally Sprayed Bond Coats, *Surface and Coatings Technology*, 201, 4694-4701, 2007.
- [6] Chen W.R., Wu X., Marple B.R., Nagy D.R., Patnaik P.C., TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats, *Surface and Coatings Technology*, 202, 2677-2683, 2008.
- [7] Yoshida M., Abe K., Aranami T., Harada Y., High-Temperature Oxidation and Hot Corrosion Behavior of Two Kinds of Thermal Barrier Coating Systems for Advanced Gas Turbines, *J. Thermal Spray Technol.*, 5, 3, 259-268, 1996.
- [8] Taylor T.A., Walsh P.N., Thermal expansion of MCrAlY alloys, *Surface and Coatings Technology* 177-178, 24-31, 2004.
- [9] Far M.R., Absi J., Mariaux G., Shahidi S., Effect of residual stresses and prediction of possible failure mechanisms on thermal barrier coatings system by finite element method, *Journal of Thermal Spray Technology*, 19, 5, 1054-1061, 2010.
- [10] Fox A.C., Clyne T.W., Oxygen Transport by Gas Permeation through the Zirconia Layer in Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Surface and Coatings Technology*, 184, 311-321, 2004.
- [11] Taylor M.P., An oxidation study of an MCrAlY overlay coating, *Materials at High Temperatures*, 22, 3-4 (4), 433-436, 2005.
- [12] Karaoglanli, A.C., Altuncu ., Ozdemir I., Turk A., Ustel F., Structure and Durability Evaluation of YSZ+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite TBCs with APS and HVOF Bond Coats Under Thermal Cycling Conditions, *Surface and Coatings Technology*, 205, 369-373, 2011.
- [13] Evans A.G., Mumma D.R., Hutchinson J.W., Meier G.H., Pettit F.S., Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, *Progress in Materials Science*, 46 (5), 505-553, 2001.
- [14] Hasegawa M., Kagawa Y., Microstructural and Mechanical Properties Changes of a NiCoCrAlY Bond Coat with Heat Exposure Time in Air Plasma-Sprayed Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> TBC Systems, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 3 (4), 293-301, 2006.
- [15] Jang H.J., Park D.H., Jung Y.G., Jang J.C., Choi S.C., Paik U., Mechanical characterization and thermal behavior of HVOF-sprayed bond coat in thermal barrier coatings (TBCs), *Surface and Coatings Technology*, 200, 4355-4362, 2006.
- [16] Kooparkping T., Damrongrat S., Niranatlumpong P., Al-rich precipitation in CoNiCrAlY Bondcoat at high temperature, *Journal of Thermal Spray Technology*, 14, 264-267, 2004.
- [17] Li Y., Li C.J., Zhang Q., Yang G.J., Li C.X., Influence of TGO composition on the thermal shock lifetime of thermal barrier coatings with cold-sprayed MCrAlY bond coat, *Journal of Thermal Spray Technology*, 19 (1-2), 168-177, 2010.
- [18] Clyne T.W., Gill S.C., Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and their Effect on Interfacial Adhesion- A Review of Recent Work, *J. Thermal Spray Technol.*, Vol:5, 401-418, 1996.
- [19] Aygün A., Novel Thermal Barrier Coatings(TBCs) that are resistant to high temperature attack by CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) glassy deposits, PhD thesis, The Ohio State University, 1-176, 2008.
- [20] Steinke T., Sebold D., Mack D.E., Vasen R., Stover D., A novel test approach for plasma-sprayed coatings tested simultaneously under CMAS and thermal gradient cycling conditions, *Surface and Coatings Technology*, 205 7, 2287-2295, 2010.
- [21] Li L., Hlitchman N., Knapp J., Failure of Thermal Barrier Coatings Subjected to CMAS Attack, *Journal of Thermal Spray Technology*, 19 (1-2), 148-155, 2010.
- [22] Strangman T., Raybould D., Jameel A., Baker W., Damage mechanisms, life prediction, and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine airfoils, *Surface and Coatings Technology*, 202,4-7, 658-664, 2007.

# MECHANICAL PROPERTIES OF SILANE TERMINATED URETHANE / EPOXY INTERPENETRATING NETWORK

Mustafa ÇAKIR, Emre AKIN\*

Marmara University, Faculty of Technology, Metallurgy and Materials Engineering Department, Göztepe / Istanbul  
\*emre.akin@marmara.edu.tr

## Abstract

In this study it was attempted to improve mechanical properties in diglycidyl ether of bisphenol-A based epoxy resin. For his purpose, were prepared in various ratios such as, Epoxy/STU (silane terminated urethane) crosslinked with TEOS IPN. Mechanical properties of these materials such as tensile strength, hardness, impact resistance were investigated. In synthesizing silane terminated urethane polymer, 3-isocyanato propyl trimethoxy silane (ICPTMS) and Poly (hexamethylene carbonate) diol were used. Synthesized STU which contains in poly ( hexamethylene carbonate) with urethane groups at both ends of the chain was added in TEOS (tetraethoxysilane) solution for providing Si-O-Si network between the STU oligomers as a crosslinkage. That reaction was occurred by sol-gel method. By the mixture of Epoxy and STU, varied from 0 % wt. to 10 % wt. of STU, STU/E IPN was obtained simultaneously. The samples were characterized mechanically by tensile, impact, hardness. Particles dispersion and fracture surfaces morphologies were characterized by scanning electron microscopy (SEM). Impact resistance and hardness of neat epoxy resin considerably improved via manufacturing STU/E IPN.

**Keywords:** Epoxy/STU IPN (interpenetrating networks), Silane terminated urethane, Mechanical Properties

## 1. Introduction

Properties of epoxy which is a superior kind of thermosetting polymers such as high tensile strength, stiffness, hardness, high glass transition temperature, low shrinkage during the curing process, thermal, electrical properties, good dimensional stability, a resistance to moisture, corrosion and chemicals. These unique properties have been attractive considerably for widespread engineering applicability. Various epoxies structures and composites are widely used in different industrial segments because of their structural characteristics. However there are some constraints about neat epoxy polymers such as low fracture resistance and undesirable brittle properties due to high crosslink density of the epoxy network [1,2]. These constraints has been limited its engineering applicability. For this reason researches have focused on creating significant epoxy composite improvements and they have been studying for improving mechanical properties, especially toughness [8,2,7].

Up to now researches have conducted some studies to occur various structures by incorporating long hydrocarbon chains, different reinforcing organic or inorganic nanoparticles, rubber, thermoplastics into the epoxy matrix to improve mechanical properties of the epoxy matrix. Sol-

gel process which is widely used to obtain organic-inorganic hybrids as proper matrix for composites due to its unique properties, generally include hydrolysis and condensation reactions [7,5,9]. As a result of that process Si-O bonds can be bonded covalently between polymer chains as crosslinked bonding by sol-gel process. Also it is well known that the integrating of siloxane into the epoxy resin concludes the improvement of physico-mechanical properties, thermal stability and anticorrosive characteristics that include good processability, flexibility, toughness, UV, chemical and very good thermo oxidative stability [10]. On the other hand occurring a secondary component in epoxy such as low molecular weight rubbers functionally terminated engineering thermoplastics, rigid phase, and interpenetrating polymer networks (IPN) to improve high fracture toughness, mechanical properties [6]. Interpenetrating polymer network (IPN) is indicated in literature as a unique kind of polymer alloys have chemically dissimilar crosslinked polymer chains, are entangled at molecular scale in network of second polymer chain exhibits excellent properties due to their multi networks [3,8,11]. Moreover, composites have interpenetrating networks structure (IPN) have been exhibiting higher strength, toughness and wear resistance than the other composite structures such as fibre/matrix, layered, laminar or particle/matrix type structure [11,12]. In this study, silane terminated urethane (STU + pre-hydrolyzed TEOS) crosslinked with TEOS hybrid solutions were prepared by the sol-gel method. Silane terminated urethane (STU + pre-hydrolyzed TEOS) hybrid solution was used for toughening in IPN. That solution was added in epoxy matrix and developed STU/E IPN exhibited so high impact resistance and hardness compared to neat epoxy [7,12] Samples were characterized mechanically by tensile, impact, and hardness tests. Fracture surfaces morphologies were characterized by scanning electron microscopy (SEM). STU was confirmed by FT-IR spectrum.

## 2. Materials and Method

### 2.1. Materials

Epoxy resin Epikote 828 based on diglycidyl ether of bisphenol-A based (reactive resin) and its curing agent Epikure F 205 hardener were purchased from Hexion. BDMA (Benzy dimethylamine) accelerator, Tetrahydrofuran (THF), Dimethyleformamide (DMF), Poly (hexamethylene carbonate) diol (Mn: 2000), 3-isocyanato propyltrimethoxysilane (ICPTMS), tetraethoxysilane (TEOS), ethanol and p-toluenesulfonic acid (PTSA, catalyst) Dibutyltin dilaurate (DBTL) as a catalyst were purchased from Aldrich. Teflon mold was purchased from APT PTFE Parts. All the materials were used as received.

## 2.2 Synthesis of Silane Terminated Urethane

Poly (hexamethylene carbonate) diol (50,00g or 0,025 mole) and 3-isocyanatopropyltrimethoxysilane (ICPTMS) (12.368 g) were charged to a 250 ml three-neck round bottom flask, fitted with a thermometer pocket, water condenser and a magnetic stirrer, filled with 100 ml DMF/THF as 50/50 % wt. Dibutyltin dilaurate, at a concentration of 0.3%, was added to the reaction flask as a catalyst. The temperature was raised to 60 C° and the mixture was stirred for 24 hr. As a result of these reactions, Silane terminated urethane polymer was synthesized which has urethane group at both ends of the chain. Completion of the reaction was verified with the characteristic of -NCO peak at 2275 cm<sup>-1</sup> which was disappeared in the FT-IR spectrum (Fig 1). The resultant mixture was stored in a refrigerator at +4 C°.

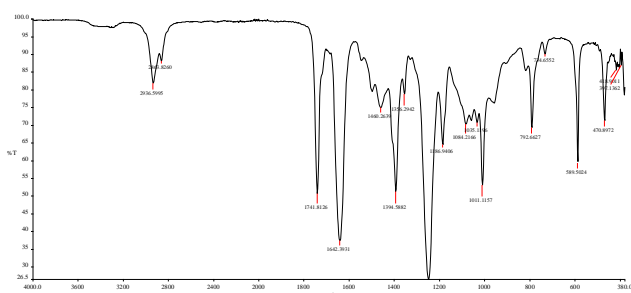


Figure 1. FTIR spectrum of STU

## 2.3 Pre-hydrolysis of TEOS

Four times of 0,025 mole, 20,833 grams of (0,1 mol) TEOS, water and p-toluenesulfonic acid (catalyst) in ethanol were mixed at room temperature. The water/silicate ratio is calculated as r=3. The mixture was left overnight at room temperature.

## 2.4 Preparation of Epoxy/STU IPN (STU/E IPN)

Prepared solution of STU, pre-hydrolyzed TEOS were mixed for two hours. The mixture was prepared by reacting 4 mole equiv. of pre-hydrolyzed TEOS solution with 1 mole equiv. of a STU polymer. Then this solution was varied from 1 to 10 wt % consecutively and added into the epoxy resin, stirred as homogeneous. After the stirring, degassing of the solution was heated at 40 °C in drying vacuum oven for 15 minutes. Before pouring all samples into the Teflon molds, BDMA was added into the epoxy resin as accelerator. Finally, the solutions were poured into Teflon molds. IPNs were occurred as simultaneously.

## 2.5 Characterization of Test Specimens

All samples were varied from 1 to 10 wt% consecutively. Three samples were tested for each wt. % value up to wt. % 10 ratios. An average of these three values was used for the results. The samples were characterized by mechanically, scanning electron microscope (SEM), FT-IR spectrum.

In order to characterize STU/E IPN specimens mechanically Zwick Z010 equipment was used with crosshead speed of 5 mm/min. at room temperature. The

tensile tests was performed according to ASTM D 638. Izod Impact resistance was performed by using unnotched samples according to ASTM D 256 on a Ceast Resil Impact Analyzer using a hammer of 5.4J. The fractured surfaces of the specimens for evaluating fracture surfaces, the dispersion and agglomeration of STU/E IPN were observed by the JEOL JSM-5910 LV.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 Tensile, Impact and Hardness Results

Mechanical tests were performed to determine the overall effect of the STU on the performance of IPN composite. Mechanical properties of STU/E IPN showed that ultimate tensile strength decreased up to 10% wt of STU while impact resistance increased.

Table 1, the tensile properties of specimens

%	Tensile Strain %	Tensile Strength
F0	6,29	37,55
1	6,34	37,58
2	6,78	37,86
3	7,56	38,15
4	8,37	39,15
5	8,67	36,82
6	8,90	35,96
7	8,95	34,1
8	9,25	33,95
9	9,40	31,65
10	9,88	31,85

Ultimate tensile strength–strain values relation to STU ratio are shown in Fig. 1. From neat epoxy to 10 % wt. ultimate strength of the STU/E IPN decreased in agreement with increasing in strain. Neat epoxy presented a tensile strength of 37.55 MPa, which decreased to 24.9 MPa (33% decrease, at 10 % wt.) by the addition of STU within the range of 0 % wt. to 10 % wt. Reduction in ultimate tensile strength was also observed in a different study on Epoxy /UAR (Urethane Acrylate Resin) IPN composites. In F.J. Hua et.al. [3] study is parallel with our study in term of decreasing trend in tensile strength due to the incorporating soft segments in epoxy matrix.

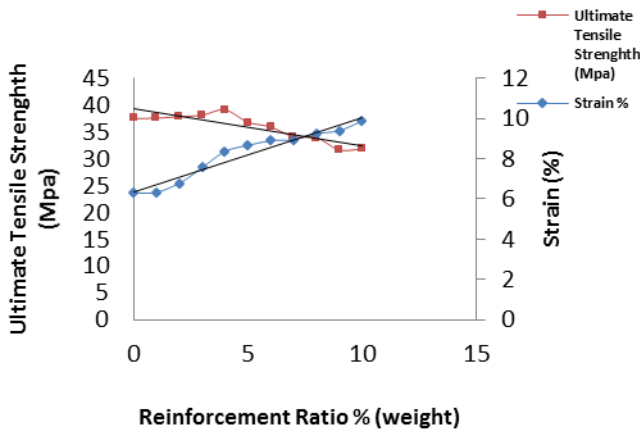


Figure 2. The relationship between reinforcement ratio and tensile strength

While the tensile strength of STU/E IPN decreased tensile strain increased by the addition of STU within the range of 0 % wt. to 10 % wt. i.e. 9.88 (57 % rise, strain) in comparison to neat epoxy, i.e. 6.29, which is an indication of improved ductility and toughness of the STU/E IPN [5,2]. Two different trends, increasing and decreasing, have been presented in Fig.1 by incorporation with STU in epoxy matrix.



Figure. 3 The izod impact performance of specimens

The samples exhibited the maximum impact strength value of 10% wt. of the STU/E IPN (12.35 kJ/m<sup>2</sup>), show that the presence of well-dispersed and consisting of flexible PU linkages, long linear methylene groups in STU leading to more ductility of the matrix.[6,4]

The dispersivity of crosslinked STU in epoxy matrix demonstrates that the incorporation of the crosslinked STU in the epoxy forming IPN improved the toughness of the neat epoxy due to the optimum concentration of crosslinked STU/ Epoxy IPN which the networks of the epoxy and the crosslinked STU ( with TEOS ) occurred an interpenetrated network (IPN) providing the entanglements of the chains. It is needed enough energy to promote the crack through both STU and epoxy networks by molecular interactions and relaxations simultaneously. Hence, IPNs requires high cracking energy [2].

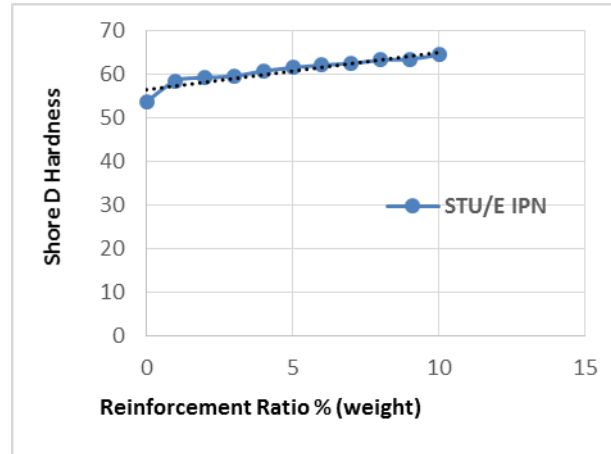


Figure 4. The hardness results of specimens

Hardness values were given in Fig.3. The hardness of neat epoxy is 53,78 Shore D, which increased to 64,55 Shore D ( 20 % rise ) by the addition of 10 % wt. of STU. By addition of 1 % wt. of STU it was observed huge increase and then increasing is going up in more stability. This increase originated from Si-O-Si crosslinkages between STU oligomers [1,4]

### 3.2 Surface Morphology

Mechanical test results were confirmed by SEM. The samples in the range from 0 % wt. to % 10 wt. at high ratios ductile fracture surfaces take the place of brittle fractures. Moreover, at 10% wt. agglomeration of the second phase was occurred and dispersivity is not homogeneous in Fig.6. Hence, it is easily observed the effect of these factors in Fig.2 [2]

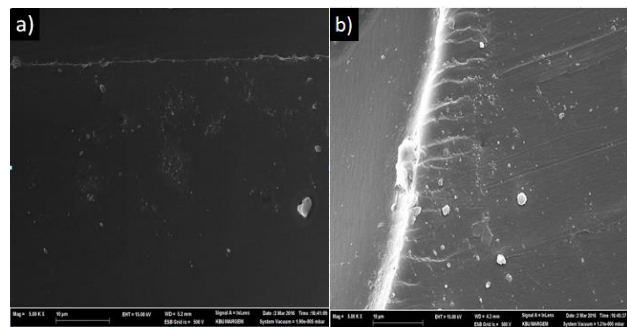


Fig. 5 SEM analysis on the tensile fracture surface of specimens; a) F2, b) F10

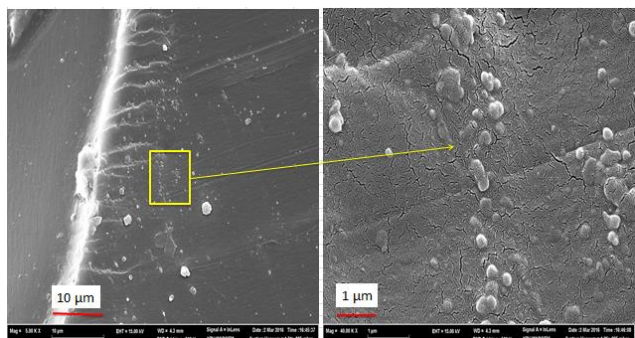




Fig. 6 SEM analysis of agglomeration of the second phase at 10 % wt. on the tensile fracture surface

#### 4. Conclusions

In this study, we manufactured STU/E IPN for improving mechanical properties of epoxy, these manufactured samples characterized by SEM, FT-IR. It is well known that one of the most important constraints of epoxy is brittleness. STU crosslinked with TEOS was synthesized as soft modifier which is oligomer has urethane linkage and methylene groups terminated with silane. STU was also crosslinked with TEOS by sol-gel method. For the reason that a network of  $\text{—Si—O—Si—}$  was obtained between the chains. Due to that crosslinkage the hardness of the STU/E IPN was increased compared to neat epoxy [1,5] That new structure belongs to so high hardness and great toughness due to the soft segments and  $\text{Si—O—Si—}$  network. In SEM images at high ratio (10% wt.) ductile fracture was observed while brittle fracture occurred as smooth surface. Hence, that confirmed the increasing of impact resistance in the range from 0 % wt. to % 10 wt. On the other hand, at % 10 wt. we can see the agglomeration of the second phase that is the other reason of decreasing the tensile strength along with  $\text{Si—O—Si}$  bonding and soft segment, STU. These information obtained from the present study will be useful for the researchers working in the development of new different toughening agents for structural applications of epoxy [5,7].

#### 5. References

1. By Takahiro Gunji, Shotaro Itagaki, Takashi Kajiwara, Yoshimoto Abe, Tadashi Hatakeyama and Ryuichi Aoki, Preparation and Properties of Siloxane/Epoxy Organic-Inorganic Hybrid Thin Films, Self-Standing Films, and Bulk Bodies, The Society of Polymer Science, Japan (2009)
2. R., K., Jena, C., Y., Yue, Development of nanocomposite for rigid riser application: Diallyl bisphenol A modified Bismaleimide / epoxy interpenetrating network and its nanocomposite ( $\text{NH}_2\text{-MWCNT}$ ), Composites Science and Technology 124 (2016), pp. 27-35
3. F., J., Hua, C., P., Hu, Interpenetrating polymer networks of epoxy resin and urethane acrylate resin, European Polymer Journal 36 (2000), pp. 27-33
4. X. Yuan Z.F. Yue X. Chen S.F. Wen L. Li T., The protective and adhesion properties of silicone-epoxy hybrid coatings on 2024 Al-alloy with a silane film as pretreatment, Corrosion Science 104, (2006), pp. 84-97
5. F. Piscitelli, G.G. Buonocore, M. Lavorgna, L. Verdolotti, S. Priol, G. Gentile, L. Mascia, Peculiarities in the structure e Properties relationship of epoxy-silica hybrids with highly organic siloxane domains, Polymer 63 (2015), pp. 222-229
6. D. Manjula Dhevi, S.N. Jaisankar, Madhvesh Pathak, Effect of new hyper branched polyester of varying generations on toughening of epoxy resin through interpenetrating polymer networks using urethane

linkages, European Polymer Journal 49 (2013), pp. 3561–3572

7. Ł., Byczyn'sk, Thermal degradation kinetics of semi-interpenetrating polymer network based on polyurethane and siloxane, Thermochimica Acta 560 (2013), pp. 55–62

8. D., Rosu, et. al., Effect of UV radiation on some semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and epoxy resin, Polymer Degradation and Stability 97 (2012), pp. 1261-1269

9. M.J. Palimi, M. Rostami, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh Surface modification of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nanoparticles with 3-amino propyltrimethoxy silane (APTMS). Part 1: Studying the mechanical properties of polyurethane/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nanocomposites, Thermochimica Acta 560 (2013), pp. 55–62

10. Jerzy J. Chru'sciela, El'zbieta Le'sniak, Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates, Progress in Polymer Science 41 (2015), pp. 67–121

11. Nur Suraya Anis Ahmad Bakhtiar, Hazizan Md. Akil, Muhammad Razlan Zakaria, Muhammad Helmi Abdul Kudus, Muhammad Bisyrul Hafi Othman, New generation of hybrid filler for producing epoxy nanocomposites with improved mechanical properties Materials and Design 91 (2016), pp. 46–52

12. M., T., Tilbrook, et. al., On the mechanical properties of alumina-epoxy composites with an interpenetrating network structure, Materials Science and Engineering A 393 (2005), pp. 170–178

# INVESTIGATION OF WEAR PROPERTIES OF POLYMERS CONTAINING GRAPHENE OXIDE

## GRAFEN OKSİT İÇEREN POLİMERLERİN AŞINMA YÜZEY MORFOLOJİSİNİN İNCELENMESİ

İlyas KARTAL, Mustafa ÇAKIR, Yalçın BOZTOPRAK,

Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Göztepe/ İSTANBUL

ilyaskartal@marmara.edu.tr

### Özet

Grafen benzersiz bir düzlemsel yapısı yanı sıra yeni elektronik özellikler, olağanüstü yük taşımacılığı, optik, termal ve mekanik özelliklere sahiptir. Son gelişmeler grafen bazlı malzemelerin, elektronik ve optoelektronik cihazlar, kimyasal sensörler, nanokompozitler ve enerji depolama üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Bu çalışmada grafen farklı ağırlık yüzdelerinde UV ile sertleşebilen Laromer reçinesine ilave edildi, Numuneler oranlarında UV ile sertleşebilen reçineye ağırlıkça % 0, %0.5, %1, %1.5, %2 grafen ilavesi ile hazırlanmıştır. Elde edilen bu malzemenin sertlik, aşınma ve aşınma yüzey morfolojisi incelendi.

**Anahtar kelimeler:** UV ile kür, grafen oksit, organik kaplama, nano kompozit, aşınma

### Abstract

Graphene has a unique planar structure, as well as novel electronic properties, exceptional charge transport, thermal, optical, and mechanical properties. Recent progress has shown that the graphene-based materials can have a profound impact on electronic and optoelectronic devices, chemical sensors, nanocomposites and energy storage.

In this study graphene in different weight percentages was added to UV curable Laromer resins, and subsequently tests were conducted to check the variation in properties of the samples. Test samples were prepared by the addition of 0%, 0.5%, 1%, 1.5% and 2% weight percentages of graphene into UV curable resin. Wear surface morphology and wear, hardness of this material was investigated.

**Keywords:** UV curable, graphene oxide, organic coating, nano composites, wear

### 1. Giriş

Aşınma; "kullanılan malzemelerin başka malzemelerle (katı, sıvı veya gaz) teması neticesinde mekanik etkenlerle yüzeyden parçacıkların ayrılması sonucunda meydana gelen ve istenmeyen yüzey bozulması" şeklinde tanımlanabilir [1]. Aşınma, endüstriyel uygulamalarda çok

sık karşılaşılan bir problemdir. Malzemelerin aşınma davranışları servis şartlarının yanı sıra malzemelerin mikro yapı ve mekanik özellikleri gibi birçok malzeme özellikleri tarafından belirlenir. Üretilen parçaların şekilleri, maruz kaldıkları yüklem biçimleri, servis koşulları ve malzeme özellikleri aşınmayı doğrudan veya dolaylı olarak etkiler. Bir sistemin aşınma sistemi olarak isimlendirilebilmesi için; aşınan malzeme, karşı malzeme, ara malzeme, yük ve hareket gibi temelde beş unsurdan oluşması gerekmektedir. Bütün bu unsurların oluşturduğu sistem teknikte "tribolojik sistem" olarak adlandırılır [2].

Polimerlerin tribolojik davranışları metallere çok farklıdır. Polimerik malzemelerin aşınma davranışları üzerine çok sayıda çalışmalar mevcuttur. Polimerik malzemelerin hem katkısız halde hem de dolgu maddeleri ilave edilerek aşınma davranışlarını inceleyen birçok çalışma yapılmıştır [3-7].

UV ile sertleşen reçineler mekanik, elektrik ve kimyasal özelliklerinden dolayı endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada UV ile sertleşebilen Laromer reçinesine grafen ilave edilmesiyle üstün özelliklere sahip hibrid polimerin aşınma özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan numunelerin sertlikleri tespit edilmiş ve belirli şartlar altında taber aşınma testine tabi tutulmuştur. Test sonrasında aşınma yüzey morfolojisi incelenmiştir.

Bu çalışmada öncelikle grafen sentezi gerçekleştirildi. UV ile sertleşen epoksi reçine içine farklı oranlarda sentezlenen grafen katılarak kompozit hazırlanarak aşınma ve yüzey özellikleri incelenecektir.

### 2. Deneysel

#### 2.1 Malzemeler

UV ile kür olabilen reçine (LAROMER LR 9000) BASF'den tedarik edildi. UV başlatıcı (1-hidroksi-sikloheksil-fenil-eton), sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), fosforik asit ( $H_3PO_4$ ), potasyum permanganat ( $KMnO_4$ ), hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), hidrojen klorür % 30 (HCl), etil alkol ( $C_2H_6O$ ), tetrahidrofur (THF) ve dibutiltin dilaurat katalizör Sigma-Aldrich'den alınmıştır. Grafit Morgan Türkiye'den sağlanmıştır. Teflon kalıp yerel tedarikçilerden temin edilmiştir.

## 2.2 Grafen Oksitin Sentezi

Grafen oksit, geliştirilmiş bir Hummers metodu olan Tour metoduna göre sentezlenmiştir. Bu amaçla; İki litre büyüklüğünde üç boyunlu balon içerisinde 360 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 40 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ilave edilip karıştırılmış homojen bir karışım sağlandıktan sonra 3 gr grafit pulu ve 18 gr KMnO<sub>4</sub> karışıma ilave edilmiştir. Reaksiyon ekzotermik olduğu için reaksiyon sıcaklığı 35-40 °C sıcaklığa çıkmıştır. Bir saat sonra reaksiyon sıcaklığı 50 °C çıkarılmış ve 12 saat bu sıcaklıkta 200 rpm dönüş hızında mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak reaksiyon tamamlanmıştır. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra destile sudan yapılmış buz üzerine dökülmüştür. Çözelti içerisinde buzlu ortamda 3ml %30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilmiştir. Karışım polyester filtre ile süzülümüş ve 8000 rpm de 30 dakika santrifüj edilerek çökeltme sağlanmış, üzerinde kalan çözelti boşaltılarak ayrıştırıldı. Geriye kalan katı 200 ml etanol, 200 ml % 30 HCl ile yıkandıktan sonra 3 defa da 200 ml etanol ile arka arkaya yıkanmıştır. Tekrar etanol ilave edilen karışım polyester filtre ile tekrar süzülümüşür. Karışım 8000 rpm de 30 dakika santrifüj edilmiştir. Son olarak THF ile üç defa yıkanarak ve santrifüj edilerek çözücü değiştirilmiştir.

## 2.3 Formülasyonların Hazırlanması

İzosiyanat fonksiyonel UV ile kür olabilen LAROMER LR 9000 reçinesi içerisinde belirli oranlarda % 0,5, % 1, %1,5, % 2 ) grafen oksit ilave edilerek ultrasonik banyo içerisinde 30 dakika karıştırılmıştır. Karışıma toplam ağırlığın % 3'ü UV başlatıcı ve toplam ağırlığın % 0,3'ü dibutiltin dilaurate ilave edilerek karıştırılmıştır. Karışım Teflon kalıplara dökülerek aşınma numuneleri elde edilmiştir. Teflon dökülen karışım düşük basınçlı cıva lamba ve 3mm / dakika konveyör hızında UV kurutucu ile kurutulmuştur.

## 2.4. Karakterizasyonlar

Numunelerin ASTM D 4060 taber aşınma testi CS 10 aşındırıcı ile yapılmıştır. Grafen yapısı gereği aşınma tur sayısı düşük tutulmuştur. Ayrıca Shore sertlik yöntemine göre sertlik değerleri tespit edilmiştir. SEM görüntüleri FEI-SRION-XL 30 model cihaz yardımı ile elde edilmiştir.

## 3. Sonuçlar

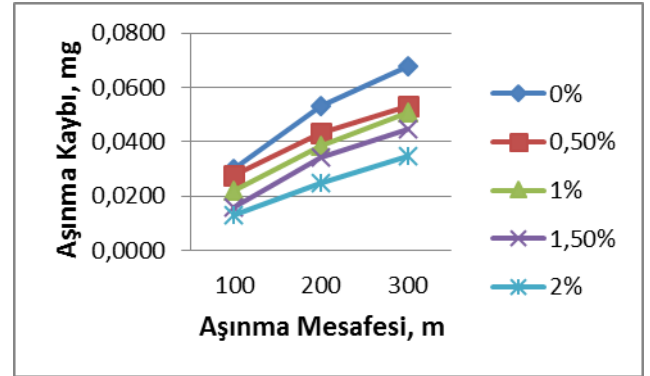
UV ile sertleşebilen reçine içerisinde değişik oranlarda grafen oksit ilave edilmiştir. Hazırlanan bu formülasyonlar UV ile sertleştirilerek numunelere önce Shore sertlik testi yapılmıştır.

Kaplamaları karakterize etmede kullanılan en yaygın test yöntemi sertlik ölçümüdür. Yapılan bu çalışmada kaplamanın sertliği Shore D yöntemi ile karakterize edilmiştir. Kompozitin sertlik değerleri tablo 1'de verilmiştir. Buna göre; Shore-D ile ölçülen sertlik değeri grafen oksit oranındaki artma ile düşmektedir. Grafen oksit ilave edilmemiş numunenin sertlik değeri 72 iken % 2 grafen oksit ilavesi ile bu değer 57 değerine kadar düşmüştür.

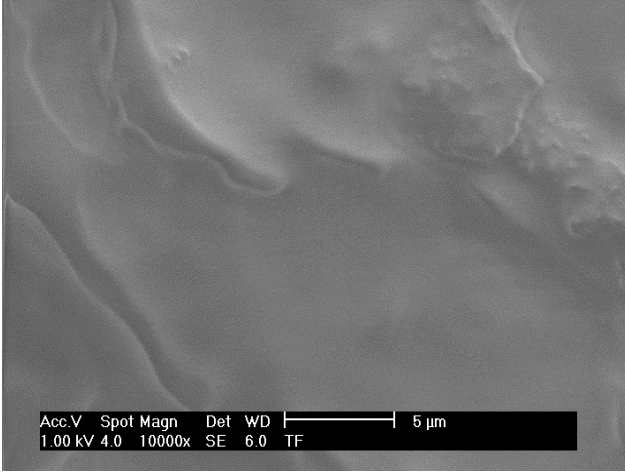
Tablo 1. Kompozitin Sertlik değeri

Numune Adı	Sertlik (Shore-D)
% 0	72
% 0,50	69
% 1	65
% 1,50	62
% 2	57

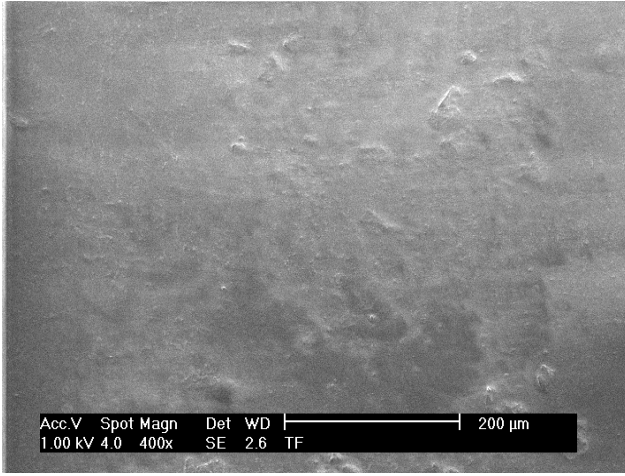
Grafen oksit içeren polimerlerin mekanik özellikleri üzerine yapılan çalışmalarda, grafen oksitin polimerin mukavemetini artırmanın yanında tokluk değerinde de artmaya neden olduğu rapor edilmiştir. Grafen oksit oranının % 1 ine kadar malzemenin çekme mukavemetinde artma meydana geldiği görüldüğü çalışmalardan bilinmektedir.[8] Bu kompozitin aşınma deneyi sonucu şekil 1'de grafik olarak verilmiştir. En fazla aşınma kaybı ise saf numunede olmuştur. Grafen miktarı arttıkça aşınma kaybı azalmıştır. En az aşınma kaybı % 2 grafen içeren numunede olmuştur. Aşınma mesafesi 100 metreden 200 metreye çıkınca grafen içeriğine bağlı olarak kısmi seviyede aşınma kaybında azalma görülmüştür. Grafen içeriğine bağlı olarak çok az miktarda da olsa aşınma kaybı azalmıştır. Şekil 2'de ise numune yüzeylerine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 2a grafen içermeyen numunenin, şekil 2b ise ağırlıkça % 2 grafen içeren numuneye ait görüntüler olup 2b de yapıdaki grafen açıkça görülebilmektedir.



Şekil 1. Kompozitin aşınma deneyi grafiği



2a



2b

Şekil 2. Numune yüzeylerine ait SEM görüntüsü (2a. O numunesi, 2b. % 2 grafen içeren numune)

- [4] Liu C, Ren L, Arnell RD, Tong J, Abrasive Wear Behaviour of Particle Reinforced Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Composites, Wear, 1999
- [5] Rajesh JJ, Bijwe J, Tewari US, Abrasive Wear Performance of Various Polyamides, Wear, 2002
- [6] Unal H, Sen U, Mimaroglu A, Abrasive Wear Behaviour of Polymeric Materials, Materials & Design, 2004
- [7] Sudhakar, K.V., Sampathkumaran, P., Dwarakadasa, E.S., "Dry sliding wear high density Fe-2%Ni based P/M alloy", Wear, 2000
- [8] Çakır M, Boztoprak Y, Kartal İ, Grafen Oksit İçeren Polimerlerin Kaplama Performansının İncelenmesi, Uluslararası Malzeme Bilimi ve Teknolojisi Konferansı (IMSTEC'16), 2016

#### 4. Değerlendirme

İzosiyonat fonksiyonel UV ile kür olabilen LAROMER LR 9000 reçinesi içerisine belirli oranlarda grafen oksit katılması ile yapılan serbest filmlere yapılan testler sonuçları değerlendirildiğinde; grafen oksit miktarının UV reçinesi içerisindeki oranı arttıkça sertlik değeri, düşmektedir. Aşınma miktarı ise grafen içeriğinin artması ile azalmıştır. Aşınma tur sayısı arttıkça grafenin artışı ile aşınma kaybı kısmi olarak azalmıştır. En fazla aşınma kaybı ise saf numunede olmuş ve diğer numunelere göre daha fazla oranda aşınmıştır.

#### 5. Kaynaklar

- [1] DIN 50320, "Verschleiss", Dezember, 1979
- [2] H.Ö. Gülsoy, M.K. Bilici, Y. Bozkurt, S. Salman, Bor Katkılı Demir Esaslı Toz Metal Parçaların Aşınma Davranışlarının İncelenmesi, 1. Uluslar arası Mesleki ve Teknik Eğitim Teknolojileri Kongresi, Eylül 2005
- [3] Tevruz, T. Tribological Behaviours of Carbon-Filled PTFE Dry Journal Bearings, Wear, 221, 1998

# USAGE OF HIGH VELOCITY OXY-FUEL (HVOF) SPRAY COATING PROCESS IN WEAR BASED APPLICATIONS

## AŞINMA ODAKLI UYGULAMALARDA YÜKSEK HIZLI OKSİ-YAKIT (HVOF) SPREY KAPLAMA PROSESİNİN KULLANIMI

Kadir Mert Döleker<sup>a</sup>, Abdullah Cahit Karaoğlanlı<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Bartın Üniversitesi, Bartın, Türkiye, E-posta: kmdoleker@bartin.edu.tr

<sup>a</sup> Bartın Üniversitesi, Bartın, Türkiye, E-posta: karaoğlanli@bartin.edu.tr

### Özet

Termal sprey kaplamalar yaygın olarak endüstriyel uygulamalarda kullanılan malzemelerin yüzey özelliklerini geliştirmek amacıyla kullanılmaktadır. Bir termal sprey kaplama yöntemi olan HVOF prosesi son yıllarda aşınmaya maruz kalan parçalara uygulanmaktadır. Bu kapsamda, HVOF yöntemi ile üretilen birçok aşınmaya dirençli kaplama geliştirilmiştir. Bu çalışmada, HVOF yöntemi ve özelliklerine genel olarak değinilmiştir, ve aşınma uygulamalarına maruz bırakılan HVOF yöntemi kullanılarak üretilmiş bazı kaplamalardan bahsedilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Termal sprey kaplama, Yüksek hız oksî-yakıt (HVOF), Aşınma, Endüstriyel uygulamalar

### Abstract

Thermal spray coatings are widely used in industrial applications in order to improve surface properties of materials. Recent years, HVOF method which is a thermal spray coating process is applied components exposed to wear. In this content, lots of wear resistant coatings produced by HVOF method were developed. In this study, HVOF method and properties were generally touched on and some coatings produced by HVOF method exposed to wear applications were mentioned.

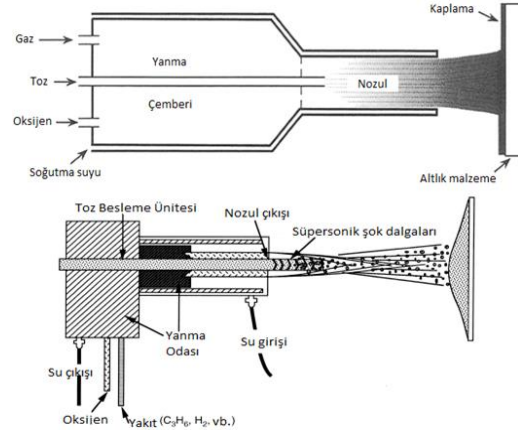
**Keywords:** Thermal spray coating, High velocity oxy-fuel (HVOF), Wear, Industrial applications

### 1. HVOF Kaplama Yöntemine Giriş

Termal sprey kaplama yöntemleri ile toz, tel ya da çubuk halindeki metal, seramik, sermet ve bazı polimerik esaslı malzemelerin, ergime noktasına yakın veya üstündeki sıcaklıklara ısıtılarak altlık bir malzeme üzerine biriktirilmesi ile kaplama üretimi sağlanmaktadır. Hızlanarak altlığa çarpan dropletler (damlacıklar) katılırken, partiküller ince lamel şeklindeki yüzeye yapışırlar ve birbirlerini kenetlerler [1].

HVOF metodu, ilk olarak 1958 yılında Union Carbide tarafından icat edilmiştir. Ticari kullanımını 1980 yılından sonra başlamıştır [2]. HVOF kaplama yöntemi, ısıtılan tozları yüksek hızda püskürtülmesi amacıyla geliştirilmiş bir termal sprey kaplama yöntemidir. HVOF kaplama yönteminde, kaplama tozları, yanan gazların oluşturduğu alev bölgesine enjekte edilmektedir. Beslenen toz partiküller ergimiş olarak ya da yarı ergimiş formda altlık üzerine püskürtülmesi ile kaplama üretimi sağlanmaktadır. HVOF yönteminin en belirgin karakteristik özelliği, çok katlı elmas şekilli görünebilir bir alev çıkarmasıdır. Çıkış

nozulunda basınçlı yanıcı gazlar serbest olarak genişler ve bu sayede süpersonik hızlara ulaşılmaktadır. Şekil 1' de HVOF kaplama sistemlerinin şematik gösterimi verilmiştir [1, 2].



Şekil 1: HVOF metodunun şematik gösterimi [1, 2].

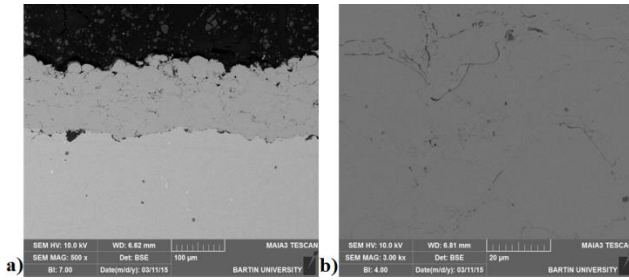
Yüksek hızlara ulaşmak ve farklı metotlarda kullanım için birden fazla HVOF tabancası kullanılmaktadır. Birçok HVOF cihazına erişmek artık günümüzde mümkün olmaktadır. Dizayn olarak birbirlerine benzer olsalar da, tabanca dizayn konseptleri farklı olmaktadır. Gaz çeşitlerine bağlı olarak farklı dizayn edilmiş değişik nozul konfigürasyonları, tabanca ağırlıkları, partikül enjekte sistemleri ve soğutma sistemleri bulunur, bunlara bağlı olarak farklı verimler elde etmek mümkündür [3, 4]. Tabancalar temel olarak yüksek basınç ile su soğutmalı yanma odası ve uzun bir nozuldaki oluşmaktadır. Yakıt olarak kerosen, asetilen, propilen, doğal gaz ve hidrojen, oksijen ile beraber yanma odasına içerisine beslenmektedir. Yanma, yüksek basınçlı sıcak alevin, hızının artarak nozul altında kuvvetli şekilde beslenmesi ile meydana gelir. Tozlar aksel olarak yanma odasına yüksek basınç altında beslenebilir ya da basıncı daha az olduğu laval tipi nozul boyunca beslenir. Bir başka tabanca sisteminde ise daha basit bir sistem olan yüksek basınçlı yanma nozulu ve hava kapağı kullanılmaktadır. Yanıcı gazlar ve oksijen yüksek basınçta sisteme gönderilir, yanma nozulunun dışında meydana gelir fakat hava kapağının içerisine basınçlı hava ile desteklenmiştir. Basınçlı hava sıkışır ve alevi hızlandırır ve HVOF tabancaları için soğutucu gibi bir rol oynar. Toz yüksek basınçta aksel olarak nozulun merkezinden beslenmektedir [3-5].

İçten yanmalı bir jet yardımı ile HVOF tabancaları ile 2100 m/s' lik gaz hızlarına ulaşarak kaplama üretimi gerçekleştirilmektedir. Diğer termal sprey metotlarında (Soğuk Sprey metodu hariç) bu hız 1360 m/s dolaylarında iken artık daha da yüksek hızlara ulaşılmaktadır. Yüksek



hızlara ulaşan gazlar bu sayede partikül hızlarının 400 ile 800 m/s'lik hızlara ulaşmasını sağlamaktadır. Çıkan bu hızlar düşük hızlı yanma proseslerine göre çok yüksektir [5,6]. HVOF yöntemi sayesinde ulaşılan yüksek kinetik enerji, yüksek hızlara ulaşılmasını sağladığından yoğun bir kaplama yapısı elde etmek mümkündür. Yüksek hızlara ulaşmanın diğer avantajları daha yüksek kaplama kalınlıklarına erişmek, daha az pürüzlü yüzey elde etmek ve en önemlisi düşük oksit içerikli yapılar elde etmektir. Yüksek hız sayesinde kaplama yapısında dekarburizasyon, oksidasyon ve partiküllerin buharlaşması azalmaktadır. HVOF prosesi sadece WC-Co ve NiCr-CrC için uygun olmayıp, aşınma ve korozyon dirençli Inconel (NiCrFe), Trialloy (CoMoCr) ve Hasteloy (NiCrMo) gibi malzemelerin kaplamasında da uygun bir termal spray yöntemidir [3]. Uygun ekipman, işlem parametreleri ve toz seçimi ile yüksek yoğunluklu ve 69 MPa' yı aşan yapılaşma mukavemeti değerlerine HVOF yöntemi ile erişilmektedir. Kaplama kalınlıkları genellikle 0,05 mm ile 0,5 mm arasındaki değerler arasında olmaktadır. Fakat bazı gerekli durumlarda daha kalın kaplama değerlerine erişmekte mümkün olmaktadır [1, 7].

HVOF yöntemi ile termal bariyer kaplamaların (TBC) bağ kaplama tabakası olan MCrAlY içerikli kaplamalar Vakum Plazma Sprey (VPS) yöntemine bir alternatif olarak yapılmaktadır. Düşük porozite ve VPS' ye göre daha uygun üretim maliyetleri sebebiyle daha çok tercih edilmektedir [7]. Şekil 2' de yoğun ve düşük oksit içeriğine sahip, HVOF yöntemi ile kaplanmış CoNiCrAlY alaşımına ait farklı ölçeklerde SEM mikroyapı resimleri görülmektedir.



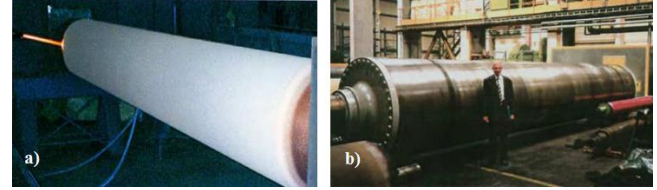
Şekil 2: HVOF yöntemi ile CoNiCrAlY kaplanmış altlık malzemenin; a) 100 µm, b) 20 µm ölçekte ki SEM mikroyapıları.

Altlık yüzeyine çarpan yüksek kinetik enerjili partiküllerin yüksek kalitede bir kaplama üretimi için tamamen erimesi gerekmektedir. Bu karbid sermet tipi kaplamalar için kesinlikle bir avantajdır. HVOF kaplamalar diğer termal spray kaplama işlemlerinin birçoğunda bulunmayan sertlik ve yüksek yoğunluk gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. HVOF prosesi ile tüm metaller ya da sermetler üretilebilmektedir. HVOF kaplamaların öncelikli kullanım alanı ise aşınma dirençli kaplama üretimi için olmaktadır iken diğer alanlarda da hızla kullanımı artmaktadır [4, 9, 10].

## 2. HVOF Tekniğinin Aşınma Alanındaki Genel Uygulamaları

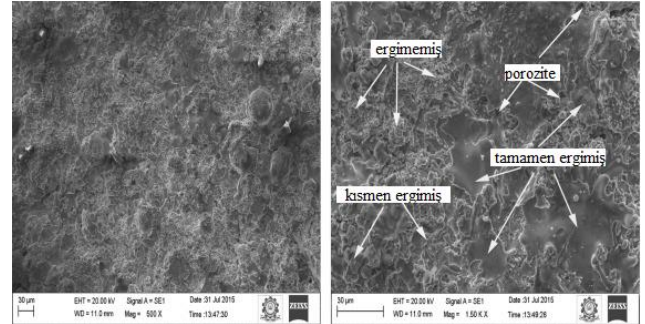
Günümüzde endüstriyel uygulamalarda aşınmaya maruz kalan birçok makine parça ve ekipmanlarında artık kaplama teknolojilerinden yararlanılarak yapılan yüzey modifikasyonları sayesinde malzemelerin ömrünü uzatmak mümkün olmaktadır. Termal spray kaplamaların

yaygınlaşması ile birçok makine bileşeninde artık aşınma, korozyon ve diğer dış hasar etkilerine karşı koruma sağlanmaktadır. Termal spray kaplama yöntemleri arasında verim, performans ve uygulanabilirlik açısından HVOF kaplamalar özellikle metal esaslı, alaşım ve sermet kaplamaların üretiminde büyük kolaylık sağlamaktadır. Birçok makine teçhizat ve ekipmanlarında çeşitli aşınma hasarlarına karşı HVOF kaplama yöntemi kullanılarak önlem alınmaktadır. Şekil 3' te NiCrBSi ve WC-Co ile kaplanmış kağıt haddesi verilmiştir.



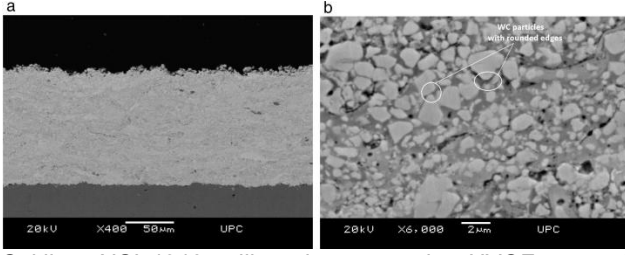
Şekil 3: HVOF yöntemi kullanılarak kaplanmış kağıt hadde makineleri a) NiCrBSi ve b) WC-Co [11].

NiCrBSi kaplamalar yaygın olarak aşınma, oksidasyon, sıcak korozyon gibi koşullar altında çalışan makine parçalarına uygulanan bir kaplama tipidir. Düşük sertlik değerlerine sahip olması sebebiyle direkt aşınma uygulamalarında tercih edilmese de korozyon ve aşınmanın birlikte görüldüğü uygulamalarda daha yaygın kullanılır. Ayrıca takviye elemanı olarak daha sert fazların (WC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vb.) ilavesi ile aşınma direncinde de iyileştirmeler yapılabilmektedir. Şekil 4' te AISI304 çelik altlık malzeme üzerine HVOF yöntemi ile kaplanmış NiCrSiB/WC-Co kaplama tabakasının üst yüzey SEM mikroyapı görüntüsü verilmiştir [12].



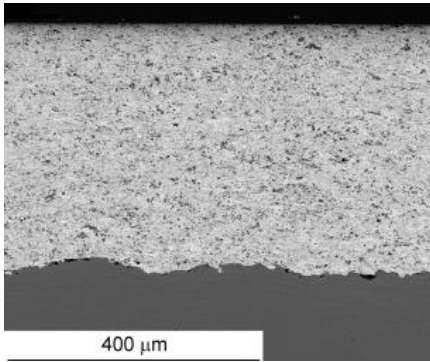
Şekil 4: AISI304 altlık malzeme üzerine HVOF yöntemi ile kaplanmış NiCrSiB/WC-Co kaplama tabakasının düşük ve yüksek büyütmede üst yüzeyden görünümü [12]

WC-CoCr sermet kaplama yapısı seramik sert WC fazından ve daha yumuşak olan CoCr metal matriksinden oluşmaktadır. HVOF yöntemi kullanılarak yoğun ve sert olarak üretilebilen WC-CoCr kaplamalar aynı zamanda iyi tokluk ve yüksek korozyon direncine sahip olmaktadır. Şekil 4' te HVOF yöntemi ile üretilmiş WC-CoCr kaplamanın enine kesit mikroyapı resmi verilmiştir. Süpersonik hızlara ulaşan püskürtme hızları sayesinde tozların alevle reaksiyona girme süresi çok kısa olduğundan düşük oksitli ve düşük poroziteli bir kaplama yapısı elde edilmiştir. Kaplama yapısında bulunan WC partikülleri sayesinde aşınma direnci sağlanırken, CoCr ile hem yapılaşma adezyonu hemde daha yoğun kaplama üretimi sağlanmaktadır [13].



Şekil 5: AISI 4340 çelik malzeme üzerine HVOF yöntemi ile biriktirilmiş WC-CoCr sermet kaplama yapısının enine kesit SEM görüntüsü; a) düşük büyütme (x400) ve b) yüksek büyütme (x6.000) [13].

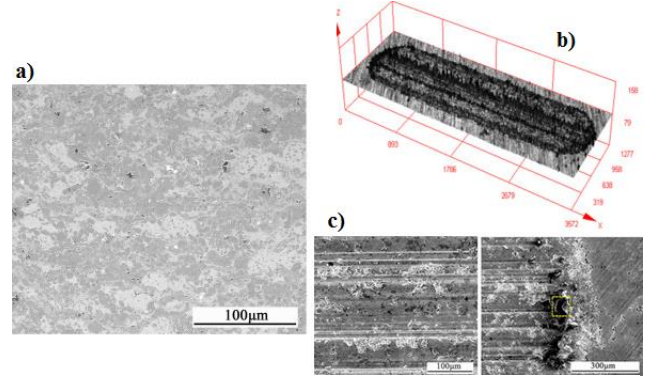
WC-12Co sermet kaplama kuru ile sulu erozyon korozyonuna karşı WC-10Co-Cr kaplamadan daha kaplamaya göre daha dirençlidir [14].



Şekil 6: HVOF yöntemi ile üretilmiş WC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni kaplamasının enine kesit SEM mikroyapı resmi [14]

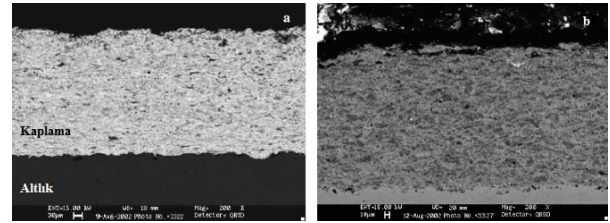
WC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni kaplama yapısının oda koşullarında gevrek olması aşınma direncinin WC-CoCr' a kıyasla daha düşük olmasına sebep olmakta iken, oksidasyon direncinin daha yüksek olması ise yüksek sıcaklık aşınmalarında daha iyi performans göstermesini sağlamaktadır. Her iki kaplama, HVOF yöntemi ile başarılı ve yoğun bir şekilde üretilebildiğinden, düşük ve yüksek sıcaklık aşınmalarında kullanılabilirler. Şekil 6' da HVOF tekniği ile üretilmiş WC-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ni kaplamanın enine kesit görüntüsü verilmiştir [15].

NiCr-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> uzay ve havacılık, petrokimya endüstrisi, termal güç jeneratörlerinde, demir esaslı metalürji ve gemi parçalarında yüzey parçalarının özelliklerine modifikasyon yapmak amacıyla yaygın olarak kullanılan bir kaplama tipidir. Yüksek sıcaklık oksidasyon, korozyon ve aşınmasına karşı üstün performans sergilemektedir. HVOF yöntemi yardımıyla yoğun düşük porozite ve oksitli yapılar elde edilebilmektedir. Yaklaşık 1.88% poroziteli, ortalama 62 MPa yapışma mukavemet değeri ve 879 vickers (Hv) sertliğine sahip kaplama üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekilde 1045 çelik altlık malzeme üzerine biriktirilmiş NiCr-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> kaplama tabakasının SEM mikroyapısı, aşınma sonrası profili ve aşınma izleri verilmiştir [16].



Şekil 7: HVOF yöntemi biriktirilmiş NiCr-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> kaplama yapısının; a) SEM mikroyapı resmi, b) aşınma sonrası aşınma profili ve c) aşınma izlerinin SEM mikroyapısını temsil etmektedir [16].

Co ve Cr' un bağlayıcı olarak ve WC' ün de yüksek sertliğe sahip olması sebebiyle özellikle abrasiv aşınma uygulamalarında kullanılan WC-10Co-4Cr'un HVOF yöntemi ile kaplanmış görüntüsü Şekil 8a da verilmiştir. Aynı şekilde Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20(NiCr)' ün HVOF yöntemi ile kaplandıktan sonraki SEM mikroyapı görüntüsü Şekil 8b' de verilmiştir. Her iki kaplama HVOF yöntemi ile verimli ve arzu edilen özelliklerde kaplanabilmesi nedeniyle özellikle abrasiv aşınmaya maruz kalan parçalara uygulanabilmektedir. Abrasiv aşınma testleri sonrası WC-10Co-4Cr' un daha üstün performans gösterdiği rapor edilmiştir [17].



Şekil 8: HVOF yöntemi ile kaplanmış numunelerin enine kesit resimleri; a)WC-10Co-4Cr ve b) Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20(NiCr) [17].

CrC-37WC-18M (M=Ni, Co ya da az miktarda Fe) tipi kaplamalar WC-CoCr ve CrC-NiCr kaplamalarının özelliklerinin kombinasyonu olarak üretilen sermet kaplamalardır. Hulka ve arkadaşları yaptıkları çalışmada HVOF yöntemi ile başarılı bir şekilde %1,63 poroziteye sahip ve yaklaşık 1045 Hv sertlikli kaplama üretmişlerdir. Disk üzerinde aşınma ve tekerli abrazyon testlerine tabi tutarak aşınma özelliklerini incelemişlerdir [18].

### 3. Sonuç

HVOF kaplama yöntemi endüstriyel uygulamalarda, makine ekipman ve parçalarında kullanılan malzemelerin maruz kaldığı hasarlara karşı ömürlerini uzatmak amacıyla tercih edilen bir termal sprey kaplama tekniğidir. HVOF yöntemi ile nispeten düşük sıcaklık ve yüksek partikül hızlarında biriktirme işlemi yapıldığından yoğun, düşük poroziteli ve düşük oksit içeriğine sahip kaplama yapıları elde etmek mümkün olup, bu şekilde birçok metalik, sermet ve alaşımların kaplanması mümkün olmaktadır. Servis koşulları altında özellikle aşınmaya maruz kalan parçalarda daha uzun ömürlere çıkılması HVOF sprey kaplama prosesi ile elde edilebilmektedir. Bahsedilen

avantaj ve sağladığı üstün özellikleri sebebiyle HVOF sprey kaplama prosesi önümüzdeki yıllarda daha da artan öneme sahip olmakla birlikte, endüstriyel uygulamalardaki kullanımı da günden güne artış gösterecektir.

[18] Hulka, I., Şerban, V.A., Secoşan, I., Vuoristo, P., Niemi, K., Wear properties of CrC-37WC-18M coatings deposited by HVOF and HVAF spraying processes, Surf. Coat. Tech., vol. 210, 15-20, 2012.

## Kaynaklar

- [1] Tucker, R.C., ASM Handbook Volume 5 Surface Engineering, Ohio: ASM International, 2004.
- [2] Davis, J.R., Handbook of Thermal Spray Technology, Ohio: ASM International, 2004.
- [3] Dorfman, M.R., Handbook of Environmental Degradation of Materials, New York Elsevier, 2012.
- [4] Pawlowski, L., The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition, Chichester: John Wiley & Sons, 2008.
- [5] Heimann, R. B., Plasma - Spray Coating, Weinheim: Wiley-VCH, 1996.
- [6] Bose, S., High Temperature Coatings, Burlington: Butterworth-Heinemann, Elsevier, 2007.
- [7] Doleker, K.M., Bilyalı dövme işleminin termal bariyer kaplamaların oksidasyon davranışı üzerine etkisi, Bartın Üniversitesi, 2015.
- [8] Herman, H., Sampath, S., Stern (Ed.), K.H., Thermal spray coatings, metallurgical and ceramic protective coatings, Chapman & Hall, London, UK, 1996.
- [9] Manjunatha, M., Kulkarni, R.S., Krishna, M., Investigation of HVOF Thermal Sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr Cermet Carbide Coatings on Erosive Performance of AISI 316 Molybdenum steel, Proc. Mater. Sci., vol. 5, 622-629, 2014.
- [10] Jones, M., Horlock, A.J., Shipway, P.H., McCartney, D.G., Wood, J.V., A comparison of the abrasive wear behaviour of HVOF sprayed titanium carbide- and titanium boride-based cermet coatings, Wear, vol. 251(1-12), 1009-1016, 2001.
- [11] Fauchais, P. and Vardelle, A., Thermal Sprayed Coatings Used Against Corrosion and Corrosive Wear, Advanced Plasma Spray Applications, Dr. Hamid Jazi (Ed.), InTech, 2012.
- [12] Praveen, A.S., Sarangan, J., Suresh, S., Channabasappa, B.H., Optimization and erosion wear response of NiCrSiB/WC-Co HVOF coating using Taguchi method, Ceramics International, vol. 42(1), 1094-1104, 2016.
- [13] Picas, J.A., Rupérez, E., Punset, M., Forn, A., Influence of HVOF spraying parameters on the corrosion resistance of WC-CoCr coatings in strong acidic environment, Surf. Coat. Tech. vol. 225, 47-57, 2013.
- [14] Hawthorne, H.M., Arsenault, B., Immarigeon, J.P., Legoux, J.G., Parameswaran, V.R., Comparison of slurry and dry erosion behaviour of some HVOF thermal sprayed coatings, Wear, vol. 225-229, 1999, 825-834.
- [15] Bolelli, G., Berger, L.-M., Bonetti, Lusvarghi, M. L., Comparative study of the dry sliding wear behaviour of HVOF-sprayed WC-(W,Cr)<sub>2</sub>C-Ni and WC-CoCr hardmetal coatings, Wear, vol. 309 (1-2), 96-111, 2014.
- [16] Lin, L., Li, G.-L., Wang, H.-D., Kang, J.-J., Xu, Z.-L., Wang, H.-J., Structure and wear behavior of NiCr-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coatings sprayed by supersonic plasma spraying and high velocity oxy-fuel technologies, Appl. Surf. Sci., vol. 356, 383-390, 2015.
- [17] Murthy, J.K.N. ve Venkataraman, B., Abrasive wear behaviour of WC-CoCr and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-20(NiCr) deposited by HVOF and detonation spray processes, Surf. Coat. Tech., 200(8), 2642-2652, 2006.

# THE EFFECTS OF Li<sub>2</sub>O IN THE MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> GLASS-CERAMICS SYSTEM PRODUCED FROM MAGNESITE WASTE

Cansu Utkan<sup>a</sup>, Nuray Canikoğlu<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Sakarya University, Sakarya, Turkiye, E-mail: utkancansu@gmail.com

<sup>b</sup> Sakarya University, Sakarya, Turkiye, E-mail: nurayc@sakarya.edu.tr

## Abstract

In this study, the magnesite waste is used for MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (MAS) glass-ceramics production, economically. The effects of heat treatment temperature on crystallization behavior and precipitated phases in the produced glass-ceramics are investigated. Crystallization behavior of glasses in the presence of Li<sub>2</sub>O as a nucleation agent was studied. As raw materials, 20%wt. quartz, 35% magnesite waste, 25% kaolinite, 20% alumina and excess 2,5% Li<sub>2</sub>O are mixed according to cordierite chemical formula (2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub>). Mixing process is carried out for 2 h using zirconia balls in the distilled water media and then prepared mixture is dried at 110°C for 24 h. The powder mixture is melted in an alumina crucible at 1500°C for 2 h. The glasses are casted into a graphite mould, and then an annealing process is carried out at 600°C for 1 h to remove thermal residual stresses. Produced glasses are applied to differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) to detect the crystallization temperatures. The samples are heated for the glass-ceramic transformation at 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C and 1200° for 1,3,5 and 10 h. Produced samples are characterized by X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM-EDS).

**Keywords:** MAS glass-ceramics; Magnesite waste; Li<sub>2</sub>O

## 1. Introduction

The system MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> is well known to be suitable for the production of high-strength glass-ceramics [1]. Glass-ceramics in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (MAS) system have attracted much interest on account of their superior mechanical and thermal properties, i.e., high strength and stability at high temperatures [2]. In the ternary MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, such compounds as mullite, cristobalite, tridymite, enstatite, forsterite, and sapphirine were developed. Cordierite has a low thermal expansion coefficient, a low dielectric constant, a high chemical durability, a high thermal resistance (refractoriness), and excellent mechanical properties [3]. Generally, in glass-ceramics, the microstructure is important for determining the properties of the material. Therefore, the design of the parent glass, the nucleating agent, and the selective heat treatments are critical for achieving a homogenous fine to ultrafine microstructure [4].

The cordierite glass has a high melting temperature (≥1600 °C). It is difficult to obtain dense glass-ceramics below 1000 °C because the cordierite-based glasses have high viscosity and narrow sintering temperature range. Because glass powder sintering proceeds by viscous flow, the decreasing glass viscosity shows good effect on its sinterability. In order to fabricate dense glass-ceramics, it may be a critical factor to select adequate glass composition and flux, which reduces glass viscosity [5].

Many researchers have reported the effects of nucleating agent and heat treatments, such as TiO<sub>2</sub> [6], NiO [7], ZrO<sub>2</sub> [8], MgF<sub>2</sub> [9], CeO<sub>2</sub> [10] and ZnO [11], on the crystallization of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass. However the effect of Li<sub>2</sub>O on crystallization behavior has not been researched in detail.

The main goal of this study is produced the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramic from industrial waste and investigated to the effect of Li<sub>2</sub>O as a nucleating agent.

## 2. Experimental

MAS (MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) glass-ceramic material is intended to be economically produced from magnesite waste in this study. As raw materials are used magnesite waste (from KUMAŞ Company), kaoline, quartz and alumina (from Çelvit Company) for this. The XRF chemical analysis of magnesite waste and the chemical compositions of other raw materials are shown in Table 1. Used as Li<sub>2</sub>O source Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 98.5% pure is supplied by Merck. Prepared compositions and samples codes are given in Table 2.

Table 1. The chemical composition of raw materials

	Magnesite Waste	Kaolinite	Quartz	Alumina
SiO <sub>2</sub>	35.61	52.12	99.1	0.52
MgO	33.34	0.05	0.06	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.04	33.84	0.28	99.425
TiO <sub>2</sub>	0.22	0.45	0.05	-
CaO	2.73	0.15	0.10	-
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.05	0.17	0.055
K <sub>2</sub> O	0.02	0.13	-	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.04	0.55	0.05	-
L.O.I <sup>a</sup>	19.77	12.45	0.19	-

<sup>a</sup>Loss on ignition

Table 2. Prepared compositions and sample codes

Raw materials	%wt. compound	
	M	MLi
Magnesite waste	35	35
Quartz	20	20
Kaolinite	25	25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	20
Li <sub>2</sub> O (excess)	-	2,5

Raw materials are mixed for 2 h using zirconia balls in the distilled water media and then prepared mixture is dried at 110°C for 24 h. The powder mixture is melted in an alumina crucible at 1500°C for 2 h using a Heraeus electric furnace. The glasses are casted into a graphite mould, and then an annealing process is carried out at 600°C for 1 h to remove thermal residual stresses. Produced glasses are applied to differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) (Model: NETZSCH STA)

for glass transition ( $T_g$ ) and crystallization ( $T_{Cr}$ ) temperatures determination. The samples are heated for the glass-ceramic transformation at 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C and 1200°C for 1,3,5 and 10 h. X-ray diffraction analysis was performed using a Rigaku Ultima X-ray diffractometer and  $CuK\alpha$  radiation. A Joel 6060 LV scanning electron microscope (SEM) with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) was used for microstructural analysis of glass-ceramics. Also, hardness values of the sintered samples were measured by Vickers microhardness method.

### 3. Results and Discussion

Fig. 1 was shown DTA curves of the glass powders of M and MLI samples. The glass transition temperatures ( $T_g$ ) of M and MLI glasses were observed at around 744°C and 714°C, respectively. In both glasses were shown the exothermic peaks at around 912°C and 1000°C, these temperatures were determined as the crystallization temperatures ( $T_{Cr}$ ). Hunger at al. [12] were reported the similar DTA results in  $MgO/Al_2O_3/TiO_2/ZrO_2/SiO_2$  glass ceramics system. In this study, the temperature of the exothermic peak and the glass transition was decreased with the presence of  $Li_2O$  in the glass composition. In all sintered samples, crystallization was observed by XRD analysis given in Fig 2 and Fig 4.

Figure 2 shows the XRD patterns of M sample after heat treatment at different temperatures. In MAS composition produced from magnesite waste without  $Li_2O$  was started to form cordierite phase at 1150°C according to this XRD analysis. Increasing the temperature up to 1150°C showed that cordierite and magnesium silicate phases ( $Mg_2SiO_4$ ,  $MgSiO_3$ ) were also formed. Thus, MAS glass-ceramics was produced from magnesite waste, economically. This is important for recycling of industrial waste materials.

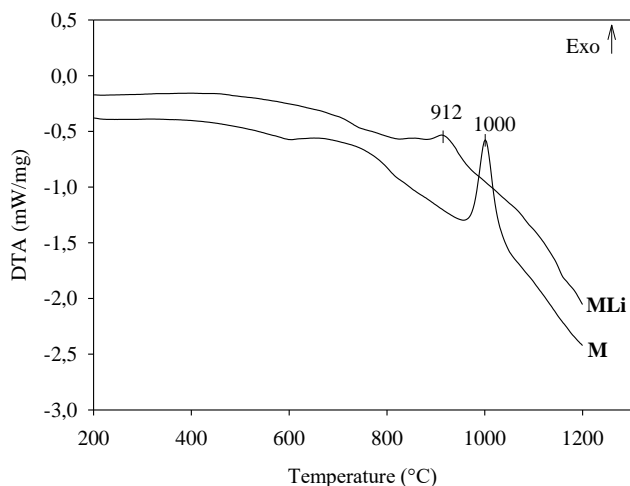


Figure 1. DTA analysis of the glass powders of M and MLI samples at a heating rate of 10°C/min

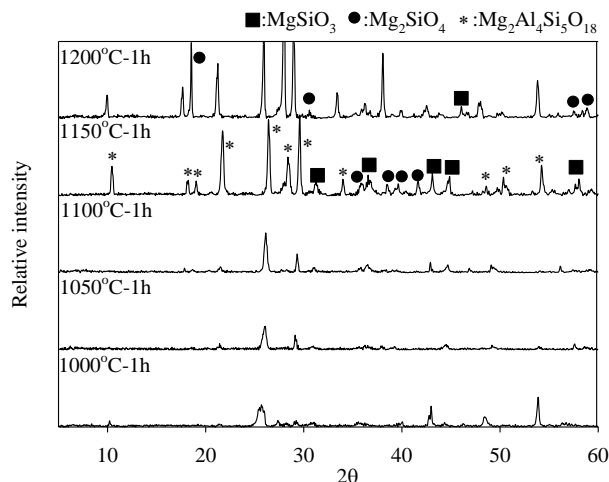


Figure 2. XRD analysis of M sample after firing at 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C for 1 h

Figure 3 shows the XRD pattern of produced MLI glass sample. Here, the amorphous structure was shown for MAS composition with  $Li_2O$ . Figure 4 shows the XRD pattern MLI sample after heat treatment at different temperatures and times. In the sample lithium aluminum silicate ( $LiAlSi_3O_8$ ) and magnesium silicate phases ( $Mg_2SiO_4$ ,  $MgSiO_3$ ) were formed between 1000°C and 1150°C. The cordierite formation was started after from 1150°C for 3 h. The presence of  $Li_2O$  was led to form lithium aluminum silicate ( $LiAlSi_3O_8$ ). In the sintered samples at 1200°C were observed cordierite ( $Mg_2Si_5Al_4O_{18}$ ), lithium aluminum silicate ( $LiAlSi_3O_8$ ), forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ) phases and shown in Figure 3 the glassy phase formation wasn't seen. Azavedo et al. [13] were worked the effect of mechanochemical activation in the  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  system. Their study, forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ) and enstatite ( $MgSiO_3$ ) at 950°C, spinel ( $MgAl_2O_4$ ) between 950°C and 1250°C and cordierite ( $Mg_2Al_2Si_5O_{18}$ ) were observed at 1250°C. In this study, the composition was prepared according to the MAS composition. Thus, cordierite formation was expected. Here, the increasing time was caused increase in the peak intensities of  $Mg_2SiO_4$  phases, therefore this situation was decreased the peak intensities of cordierite phase. As seen from the XRD analysis, the optimum conditions were determined as 1200°C for 1 h. Used magnesite waste as raw materials, allowed the formation of cordierite at low temperature.



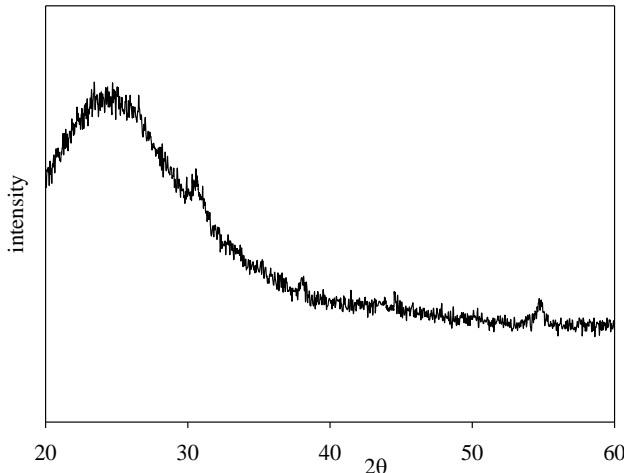


Figure 3. XRD analysis of MLI glass sample

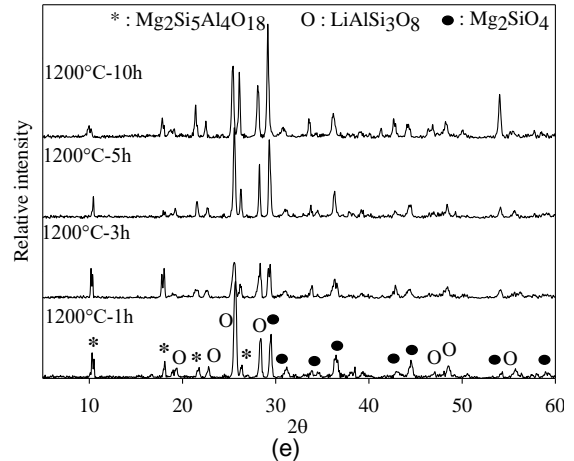
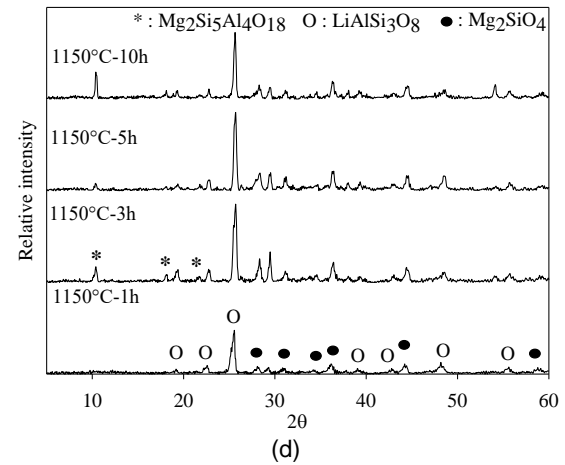
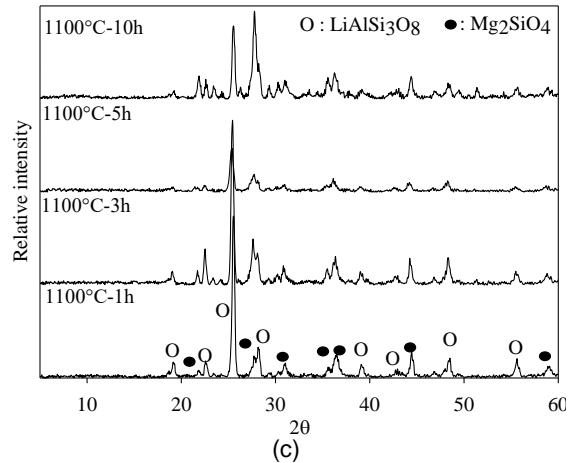
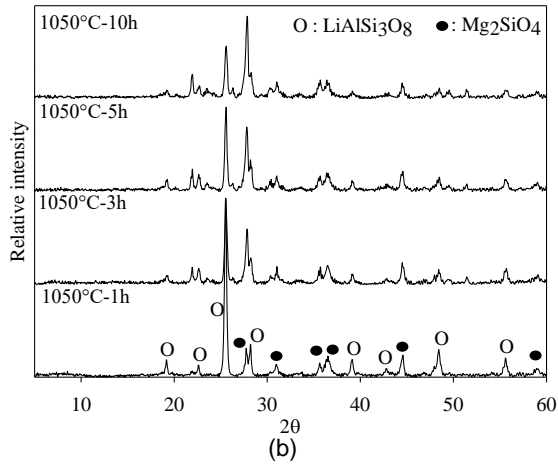
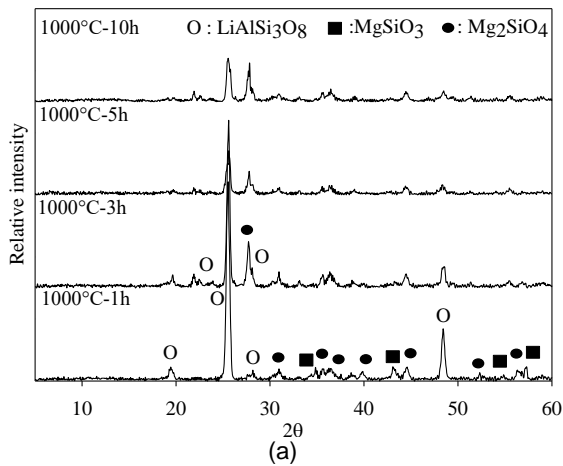


Figure 4. XRD analysis of MLI sample after firing at (a) 1000°C, (b) 1050°C, (c) 1100°C, (d) 1150°C, (e) 1200°C for 1-3-5-10 h

The optimum heat-treatment procedures for a dense and crystallized glass-ceramic could be developed by considering the following factors. (1) Transition temperature of glass,  $T_g$ : It determines the starting sintering temperature. (2) Crystallization temperature ( $T_p$ ): It determines the temperature that the crystal phase starts to grow. When crystallization occurs, it would decrease the densification. (3) Sintering rate: Whether glass-ceramic powders can be fully sintered before densification stops depends on the sintering rate. It is revealed that both factors (1) and (2) contributes the temperature region for efficient densification [14].

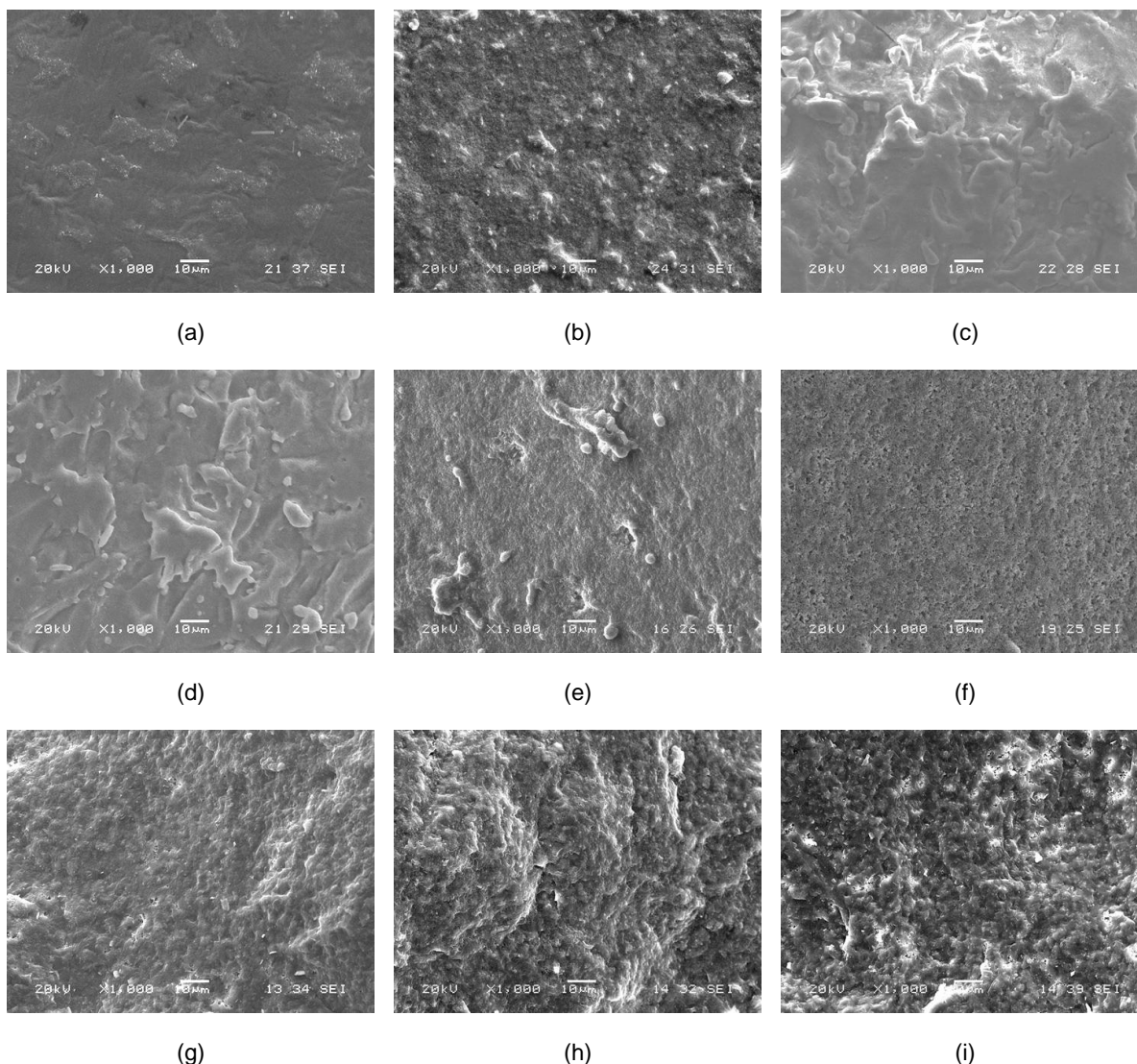


Figure 5. SEM analysis of MLI samples after firing at (a) 1000°C-1h, (b) 1150°C-1h, (c) 1150°C-3h, (d) 1150 °C-5h, (e) 1150 °C-10h, (f) 1200°C-1h, (g) 1200°C-3h, (h) 1200°C-5h, (i) 1200°C-10h

In Figure 5 was given the SEM analysis of fractured surface of MLI samples sintered at different temperatures. The microstructure of samples was irregular at 1000°C and 1150°C. With increasing temperature at 1200°C, the microstructure was changed and also observed smaller grain size, the dense structure.

silicate ( $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ ). They have reported that, aluminosilicate glasses containing lithium were usually studied as the main component of glass-ceramics which were characterized by a very low thermal expansion characteristics, great creep resistance and excellent thermal shock resistance.

Table 1 showed the microhardness of MLI samples after sintering in different temperatures and times and also formed the crystalline phases. The microhardness was measured by Vickers Hardness. The highest hardness value was determined as 1368 HV in sintered sample at 1200°C for 1 h. At the same time, this sample was determined the optimum as XRD analysis given in Figure 4. Shao et. al [15] were obtained the hardness of  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  system as 850 HV. In the structure was determined cordierite,  $\alpha$ -quartz, cristobalite, aluminum titanate phases. In our study, formed forsterite and lithium aluminum silicate phases were increased the hardness. Kuryaeva et. al [16] were produced the lithium aluminum

Table 1. Microhardness of MLI samples after sintering

Sintering Conditions	Microhardness (HV)	Crystalline phases
1000°C-1h	1374	MgSiO <sub>3</sub> , Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , LiAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
1150°C-1h	1288	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , LiAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
1150°C-3h	1208	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , LiAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , Mg <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub>
1150°C-5h	1227	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , LiAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , Mg <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub>
1150°C-10h	1305	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , LiAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , Mg <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub>
1200°C-1h	1368	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , LiAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , Mg <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub>
1200°C-3h	1271	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , LiAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , Mg <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub>
1200°C-5h	1259	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , LiAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , Mg <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub>
1200°C-10h	1295	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , LiAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , Mg <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub>

#### 4. Conclusion

In this study was studied the effect of Li<sub>2</sub>O for the MAS glass-ceramic system. In addition to, the availability of magnesite waste was investigated for MAS glass-ceramic production. It was seen that, the magnesite waste in through oxide components were used to produce MAS glass ceramic. Also, this study was proved that the presence of Li<sub>2</sub>O in the initial MAS mixture decreased the sintering temperature. The MAS glass-ceramic with Li<sub>2</sub>O additive was produced with sintering at 1200°C for 1 h.

**Acknowledgement:** This work has been supported by Commission for Scientific Research Projects (BAPK) in Sakarya University (BAPK, project number: 2012-01-08-019).

#### 5. References

- [1] Dittmer, M., Müller, M., Rüssel, C., Self-organized nanocrystallinity in MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses with ZrO<sub>2</sub> as nucleating agent, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, 1083-1088, 2010.
- [2] Maeda, K., Yasumori, A., Effect of molybdenum and tungsten oxides on nucleation and crystallization behaviors of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 427, 152-159, 2015.
- [3] Al-Harbi, O.A., Hamzawy E.M.A., Nanosized cordierite sapphirine-spinel glass-ceramics from natural raw materials, *Ceramics International*, vol. 40, 5283-5288, 2014.
- [4] Azin, N.J., Camerucci, M.A., Cavalieri, A.L., Crystallisation of non-stoichiometric cordierite glasses, *Ceramics International*, vol. 31, 189-195, 2005.
- [5] Chen, G.H., Liu, X.Y., Sintering, crystallization and properties of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system glass-ceramics containing ZnO, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 431, 282-286, 2007.
- [6] Wange, P., Höche, T., Rüssel, C., Schnapp, J.D., Microstructure-property relationship in high-strength MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glass ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 298, 137-145, 2002.
- [7] Dugué, A., Dymshits, O., Cormier, L., Cochain, B., Lelong, G., Belin, S., Zhilin, A., Structural evolution of Ni environment in lithium, magnesium and zinc aluminosilicate glasses and glass-ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 413, 24-33, 2015.
- [8] Patzig, C., Höche, T., Hu, Y., Ikeno, H., Krause, M., Dittmer, M., Gawronski, A., Rüssel, C., Tanaka, I., Henderson, G.S., Zr coordination change during crystallization of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> glass ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 384, 47-54, 2014.
- [9] Goswami, M., Sarkar, A., Mirza, T., Shrikhande, V.K., Sangeeta, Gurumurthy, K.R., Kothiyal, G.P., Study of some thermal and mechanical properties of magnesium aluminium silicate glass ceramic, *Ceramics International*, vol. 28, 585-592, 2002.
- [10] Wang, J., Chen, W., Luo, L., Crystallization behavior and microwave dielectric property of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> glass-ceramic, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 464, 440-445, 2008.
- [11] Mirhadi, B., Mehdikhani, B., Askari, N., Effect of zinc oxide on microhardness and sintering behavior of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass ceramic system, *Solid State Sciences*, vol. 14, 430-434, 2012.
- [12] Hunger, A., Carl, G., Gebhardt, A., Rüssel, C., Young's moduli and microhardness of glass-ceramics in the system MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> containing quartz nanocrystals, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 122, 502-506, 2010.
- [13] d'Azevedo, C.A., Garrido, F.M.S., Medeiros, M.E., The Effect of Mechanochemical Activation on the Reactivity in the MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 83, 3, 649-655, 2006.
- [14] Chen, G.H., Effect of replacement of MgO by CaO on sintering, crystallization and properties of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system glass-ceramics, *J Mater Sci.*, vol. 42, 7239-7244, 2007.

- [15] Shao, H., Liang, K., Zhou, F., Wang, G., Hu, A., Microstructure and mechanical properties of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> glass-ceramics, *Materials Research Bulletin*, vol. 40, 499-506, 2005.
- [16] Kuryaeva, R.G., Dmitrieva, N.V., Surkov, N.V., Refractive index and compressibility of LiAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> glass in the pressure range up to 6.0 GPa, *Materials Research Bulletin*, vol. 74, 360-366, 2016.

# CHEMICAL TREATMENT OF PLASTIC RECYCLING FACILITY WASTEWATERS

## PLASTİK GERİ DÖNÜŞÜM TESİSİ ATIKSULARININ KİMYASAL ARITIMI

Serkan Şahinkaya

Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Nevşehir, Turkey  
serkansahinlaya@gmail.com

### Özet

Bu çalışmada, Fenton prosesi ile plastik geri dönüşüm tesislerinin yıkama sularının arıtımı araştırılmıştır. Atıksudan giderilecek hedef parametre olarak, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) seçilmiştir. Çalışma kapsamında, pH,  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca optimum şartlarda zamana bağlı olarak kirletici konsantrasyonundaki değişim incelenmiştir. Deneysel çalışmanın sonucunda optimum şartlar, pH = 3,  $[Fe^{2+}] = 250$  mg/L ve  $[H_2O_2] = 250$  mg/L olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında, KOİ gideriminin ilk 5 dakikada reaksiyon bileşenlerinin ortamdaki varlığından dolayı çok hızlı gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Sonuç olarak Fenton prosesinin bu tür endüstriyel atıksuların giderimi için verimli bir proses olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Atıksu, Fenton, geri dönüşüm, plastik.

### Abstract

In this study, treatment of the plastic recycling facility wastewaters was investigated via Fenton process. As the target parameter in the wastewater, chemical oxygen demand (COD) was selected. The optimization of initial pH,  $Fe^{2+}$  concentration and  $H_2O_2$  concentration was carried out. Also change in COD concentration as a function of time under optimal conditions was examined. As a result of the study, optimum experimental conditions were determined as pH = 3,  $[Fe^{2+}] = 250$  mg/L and  $[H_2O_2] = 250$  mg/L. Under these conditions, due to the abundant presence of reaction components in the reaction mixture, COD removal was occurred rapidly in the first 5 minutes of reaction period. Consequently, Fenton process was determined as an efficient process for the treatment of plastic recycling facility wastewaters.

**Keywords:** Wastewater, Fenton, recovery, plastic.

### 1. Giriş

Plastiğin ilk endüstriyel ölçekli üretimi 1940'lı yıllarda gerçekleştirilmiş ve o günden bu yana plastik malzemelerin üretimi sürekli artmıştır [1]. Petrol türevi bir malzeme olan plastik, refah seviyesindeki artış ile birlikte ambalajlar, elektronik eşyalar, otomotiv parçaları gibi hayatımızda yer alan hemen her türlü eşyanın üretiminde yer almakta ve kullanımları sonunda da atık olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak plastik türü malzemelerin atık olarak ortaya çıkması sonucu, doğada bozunması 1000 yıl sürmektedir. Öte yandan, 1000 ton plastiğin geri dönüşümü 14000 kWh enerjiden tasarruf edilmektedir; böylece Türkiye için tasarruf edilecek rakamın yıllık 4 milyon Mwh olduğu

tahmin edilmektedir [2]. Bu nedenlerle plastik kökenli atıkların geri kazanımı hem doğadaki atık miktarını azaltarak çevresel hem de atıkları geri kazandırarak ekonomik açılarından önem arz etmektedir. Ülkemizde de plastik atıklarının geri kazanımının gerçekleştirildiği tesislerin sayısı her geçen yıl artmaktadır. Plastik geri kazanımı ülkemizde ambalaj atığı, atık kablo geri kazanımı, elektronik atık geri kazanımı gibi farklı sınıflara ayrılmaktadır. Bu çalışmada ise, polietilen bazlı ambalaj atığı geri kazanım tesisinin atıksularının Fenton prosesi ile arıtımı üzerinde çalışılmıştır.

Plastik ambalaj atıklarının geri dönüşümü şu sıra ile gerçekleştirilmektedir: atıkların tesise kabulü, geri dönüştürmeye uygun olan atıkların kırılması ve ince çapak haline getirilmesi, çapakların yıkanması, susuzlaştırılması ve ergitilerek granül ham madde haline getirilmesi. Bu atık plastikten geri dönüştürerek ham madde üretim prosesinde, atıksu, plastik çapaklarının yıkanmasından kaynaklanmaktadır. Bu tür atıksularda başlıca kirletici parametreler ise, kimyasal oksijen ihtiyacı ile askıda katı madde ve renktir. Ülkemizde bu tür atıksular, geri kazanım tesisinin içinde bulunan bir ön arıtma tesisinde durultulduktan sonra yıkama amacıyla tekrar kullanılmakta ve böylece çevre dostu bir geri kazanım faaliyeti gerçekleştirilmektedir. Tekrar tekrar kullanılan yıkama suyu bir süre sonra yıkama için kullanılamayacak derecede kirlenmekte ve yıkama suyunun tazelenmesi gerekmektedir. Bu durumda yıkama suyu ya dışarı edilmeli ya da bir arıtma tesisine gönderilerek arıtılmalıdır. Bu çalışma da ise yıkama atıklarının bir ileri oksidasyon prosesi olan Fenton prosesi ile arıtımı çalışılmıştır.

Klasik Fenton prosesi, asidik şartlarda ferro demir ( $Fe^{2+}$ ) ile hidrojen peroksidin ( $H_2O_2$ ) reaksiyonu sonucunda bilinen en güçlü ikinci oksidant radikal olan hidrosilin ( $OH^*$ ) üretimine dayanmaktadır [3].  $OH^*$  seçici olmayan, organik ve inorganik kökenli yapıları oksitleyebilen bir radikaldir. Fenton prosesi, özellikle endüstriyel atıksularının arıtımında sıklıkla kullanılan bir ileri oksidasyon prosesidir. Ancak literatürde plastik geri dönüşüm tesislerinin atıksularının Fenton prosesi ile arıtımı üzerine yapılmış bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışmanın amacı, plastik geri dönüşüm tesisi atıksularının Fenton prosesi ile arıtılması ve arıtım verimine etki eden pH ile  $Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarının parametrelerinin optimizasyonlarının yapılmasıdır. Çalışma kapsamında hedef parametre, KOİ seçilmiştir.

### 2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan atıksu, Nevşehir ilindeki bir plastik geri dönüşüm tesisinden alınmıştır. Plastik geri dönüşüm tesisi yıkama atıksuyunun karakteristiği Çizelge 1'de sunulmuştur. Çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik



derecede saflıktadır. Çözeltilerin hazırlanmasında ultra saf su kullanılmıştır.

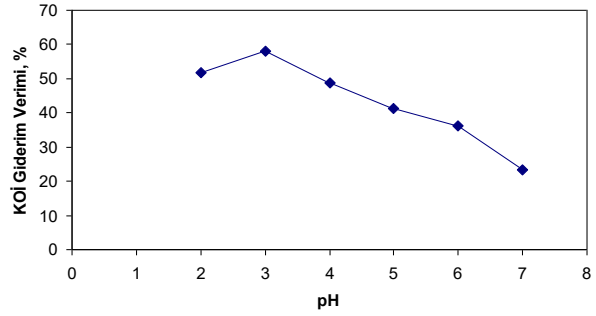
Çizelge 1. Yıkama atıksuyunun temel karakteristiği.

Parametre	Değer
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	665 mg/L
Askıda katı madde (AKM)	120 mg/L
Yağ - gres	18 mg/L
Renk	115 pt-Co
pH	8,2

Bu çalışmada Fenton prosesi, Mtops marka altılı jar testi cihazında dört aşamada gerçekleştirilmiştir. Bunlar, atıksu pH'ının asidik şartlara ayarlanması, oksidasyon, pH'ın nötralizasyonu ve çökeltme. pH'ın asidik şartlara ayarlanması için 0.1 ve 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılmıştır. pH'ın istenen değere ayarlanmasından sonra, önce istenen konsantrasyonu sağlayacak kadar Fe<sup>2+</sup> dozlaması ve akabinde de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozlaması yapılmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozlaması ile birlikte 1 saatlik reaksiyon süresinin başladığı kabul edilmiştir. Reaksiyon süresinin tamamlanmasından sonra, ortam pH'ı 0.1 ve 1 N'lik NaOH çözeltileri kullanılarak nötralize edilmiş ve 30 dakika süre ile çökeltmeye bırakılmıştır. Sonrasında üst duru fazdan numuneler pipetle alınarak, içerisinde mangan oksit (MnO<sub>2</sub>) bulunan beherlerde bekletilerek kalıntı hidrojen peroksitin KOİ sonuçlarına pozitif girişim yapmasını önlemek için bozundurulmuştur [4, 5]. KOİ ölçümlerinden önce numuneler membram filtre kâğıdından süzölmüş ve ölçümlerde bu süzöntü kullanılmıştır. Analizler, Standart Metotlara uygun olarak yapılmıştır [6].

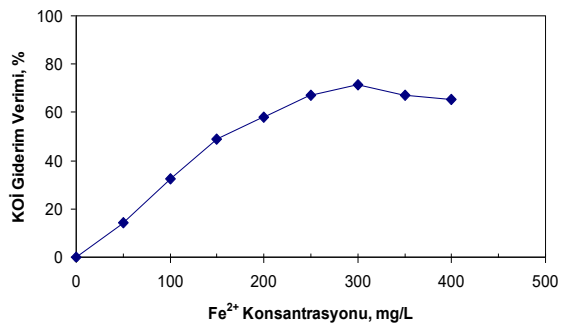
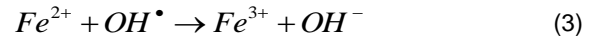
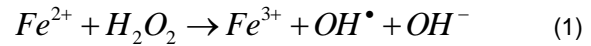
### 3. Bulgular ve Tartışma

Çözelti pH'ı, Fenton prosesinde katalizör vazifesi gören demirin türünü değiştirdiği ve böylece üretilen OH• radikali miktarını da etkilediği için, optimize edilmesi gereken en önemli parametrelerden birisidir [3]. Bu çalışmada, pH'ın KOİ giderimine etkisi diğer parametrelerden önce, pH 2 – 7 aralığında 200 mg/L Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Reaksiyon ortamının başlangıç pH'ının 3'den 2'ye düşmesi verimin % 58'den % 52'ye azalmasına neden olmuştur. Bu durum üç farklı nedenden dolayı gerçekleşmiştir: (1) kuvvetli asidik şartlarda H<sup>+</sup> iyonunun radikal süpürücü etkisi, (2) H<sup>+</sup> iyonunun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona gererek H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup> olarak stabilize etmesi, (3) pH < 3'de Fe<sup>3+</sup>'ün Fe(OH)<sup>2+</sup> olarak daha yavaş reaksiyona giren bir bileşiğe dönüştürülmesi [4]. Başlangıç pH'ı 3'ün üstüne yükseltildiğinde ise, Şekil 1'de gösterildiği gibi verim sürekli azalmıştır. Bunun nedeni ise, pH > 4 olduğu zaman, reaksiyon ortamında ferro demirin, ferik hidroksil bileşiklerine dönüşmesidir [5]. Deneysel çalışmanın sonucunda optimum pH, maksimum verimin de elde edildiği pH 3 olarak tespit edilmiştir. Bu çalışmada bulunan sonuçlar, Fenton prosesi ile yapılmış literatürdeki çalışmalar ile örtüşmektedir.



Şekil 1. pH'ın KOİ giderimine etkisi.

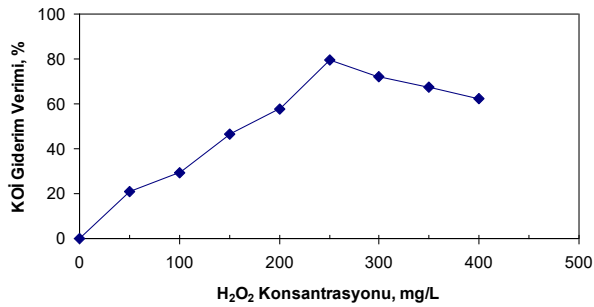
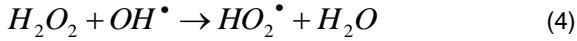
Katalizör ferro demir miktarının az olması oksidasyon veriminin düşük olmasına neden olurken; aşırı miktarda ferro demirin reaksiyonda kullanılması hem radikal süpürücü etki yaparak reaksiyon veriminin düşmesine neden olmakta hem de tehlikeli atık sınıfına giren kimyasal arıtma çamurunun oluşumunu arttırmaktadır [7]. Bu nedenlerle, ferro demir dozunun optimize edilmesi, Fenton prosesinin en önemli hususlardandır. Ferro demir miktarı, pH 3'de 200 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda 50 – 400 mg/L konsantrasyon aralığında denenmiştir. Şekil 2'de gösterildiği gibi, artan demir miktarı ile Eşitlik 1 ve 2'ye uygun olarak 300 mg/L Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonuna kadar KOİ giderim verimi artmıştır [8]. 300 mg/L konsantrasyonunda maksimum verim elde edilmiştir ve % 71,4 giderim verimi elde edilmiştir. Artan demir konsantrasyonları ise, Eşitlik 3'te gösterildiği gibi, radikal süpürücü etkiye neden olmuştur [8]. Demir konsantrasyonunun çalışıldığı bu deneylerde optimum doz ise % 67'lik verimin elde edildiği 250 mg/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi.

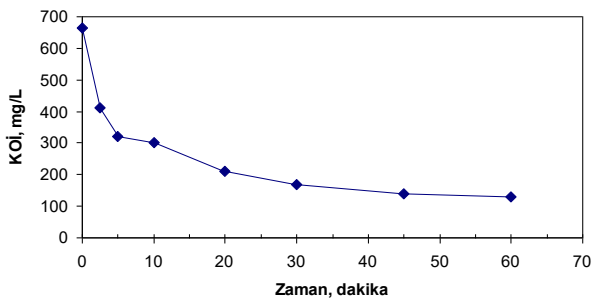
Hidrojen peroksit, Fenton reaksiyonu sonucunda üretilen OH• radikallerinin esas kaynağıdır. Ancak aşırı miktarda kullanılması hem arıtma maliyetini arttıracak hem de oksidasyonu gerçekleştiren hidroksil radikallerinin süpürülmesine neden olduğu için, optimize edilmesi

gerekmektedir [4]. Çalışma kapsamında  $H_2O_2$  optimizasyonu, optimum pH olarak belirlenen pH 3'te ve optimize edilmiş demir konsantrasyonunda (250 mg/L) 0 – 400 mg/L aralığında incelenmiştir. Deneysel sonuçlar Şekil 3'te gösterilmiştir. 250 mg/L  $H_2O_2$  konsantrasyonuna kadar artan  $H_2O_2$  konsantrasyonu ile KOİ giderim verimi Eşitlik 1 ve 2'ye uygun olarak sürekli yükselmiştir. Daha yüksek  $H_2O_2$  konsantrasyonlarında ise, fazla  $H_2O_2$ 'in süpürücü etkisinden dolayı KOİ giderim verimi azalmıştır (Eşitlik 4) [9]. Böylece optimum  $H_2O_2$  konsantrasyonu, % 80 verimin elde edildiği 250 mg/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.  $H_2O_2$  konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi.

Fenton prosesi için optimum şartlar, pH 3,  $[Fe^{2+}] = 250$  mg/L ve  $[H_2O_2] = 250$  mg/L olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda, zamana bağlı olarak KOİ konsantrasyonunun değişimi oda sıcaklığında çalışılmış ve deneysel sonuçlar Şekil 4'te gösterilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere, ilk 5 dakikada Eşitlik 1'e uygun olarak  $Fe^{2+}$  ile  $H_2O_2$ 'nin reaksiyonunun çok hızlı gerçekleşmesi sonucunda, KOİ'nin % 52'si giderilmiştir. Bir saatlik reaksiyon sürede % 80 verim elde edilirken; ilk 5 dakikada bu kadar yüksek bir giderim verimi elde edilmesinin nedeni, reaksiyon bileşenleri olan  $Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$ 'nin ortamda bol bulunmasıdır [4, 5]. Reaksiyon bileşenlerinin ortamda azalması sonucunda, Şekil 4'ten anlaşılacak üzere KOİ giderim hızı da azalmıştır. Böylece KOİ gideriminin iki aşamada gerçekleşmiştir: ilk 5 dakikadaki hızlı oksidasyon aşaması ve kalan 55 dakikadaki yavaş oksidasyon aşaması. Bu sonuç literatürdeki Fenton prosesi üzerine yapılmış çalışmalarla örtüşmektedir [4, 5, 7].



Şekil 4. Zamana bağlı KOİ konsantrasyonunun değişimi.

#### 4. Sonuç

Bu çalışma, plastik geri dönüşüm tesisine ait gerçek endüstriyel atıksuların Fenton prosesi ile arıtımı üzerine yapılmıştır. Çalışma kapsamında Fenton prosesinin esas işletme parametreleri olan başlangıç pH'ı ile  $Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarının optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmalarının sonucunda, optimum şartlar, pH = 3,  $[Fe^{2+}] = 250$  mg/L ve  $[H_2O_2] = 250$  mg/L olarak belirlenmiştir. Artan  $Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarının, radikal süpürücü etkilerinden dolayı arıtma verimini düşürdüğü belirlenmiştir. Belirlenen bu optimum şartlarda, yıkama atıksuları % 80 arıtma verimi elde edilmiştir. Ayrıca optimum şartlar altında, Fenton prosesinin özellikle ilk 5 dakikada hızla gerçekleştiği ve sonrasında giderim veriminin azaldığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, Fenton prosesinin bu tür endüstriyel atıksuların fizikokimyasal arıtımı için uygun olduğu tespit edilmiştir.

#### Kaynaklar

- [1] Al-Salem, S.M., Lettieri, P. and Baeyens, J., Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review, Waste Manage., vol. 29, 2625-2643, 2009.
- [2] [http://www.plasfed.org.tr/47-plastik\\_ile\\_ilgili\\_dogrular](http://www.plasfed.org.tr/47-plastik_ile_ilgili_dogrular), 2009.
- [3] Gogate, P.R., Pandit, A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment. I: Oxidation technologies at ambient conditions, Adv. Environ. Res., vol. 8, 501–551, 2004.
- [4] Ozdemir, C., Tezcan, H., Sahinkaya, S., Kalıpcı, E., Pretreatment of olive oil mill wastewater by two different applications of Fenton oxidation processes, Clean Soil Air Water, vol 38, 1152–1158, 2010.
- [5] Guclu, D., Sirin, N., Sahinkaya, S., Sevimli, M.F., Advanced treatment of coking wastewater by conventional and modified Fenton processes, Environ. Prog. Sustain., vol. 32, 176-180, 2013.
- [6] APHA, American Public Health Association, Standard Methods for Examinations of Water and Wastewater, 21th ed., American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA, 2005.
- [7] Ozdemir, C., Koden, M.K., Sahinkaya, S., Kalıpcı, E., Color removal from synthetic textile wastewater by sono-Fenton process, Clean – Soil, Air, Water , vol. 39, 60–67, 2011.
- [8] Walling, C., Fenton's reagent revisited, Acc. Chem. Res. vol. 8, 125–131, 1975.
- [9] Chamarro, E., Marco, A., Esplugas, S., Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, Water Res. vol. 35, 1047–1051, 2001.

# TREATMENT OF ENAMEL PLATING INDUSTRY WASTEWATERS VIA FENTON PROCESS

## EMAYE KAPLAMA ATIKSULARININ FENTON PROSESİ İLE ARITIMI

Serkan Şahinkaya

Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Nevşehir, Turkey  
serkansahinkaya@gmail.com

### Özet

Bu çalışma kapsamında, emaye kaplama atıksularının Fenton prosesi ile arıtımı araştırılmıştır. Bu tür atıksular, ağır metal ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) konsantrasyonları yüksek olabilen atıksulardır. KOİ, atıksudan giderilecek hedef parametre olarak seçilmiştir. Çalışmada, başlangıç pH'ı,  $Fe^{2+}$  konsantrasyonu ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca optimum şartlarda zamana bağlı olarak KOİ konsantrasyonundaki değişim de araştırılmıştır. Optimum deneysel şartlar, pH = 3,  $[Fe^{2+}] = 150$  mg/L ve  $[H_2O_2] = 250$  mg/L olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda, KOİ gideriminin ilk 5 dakikada reaksiyon bileşenlerinin ortamdaki yeterli varlığından dolayı çok hızlı gerçekleştiği ve, sonrasında giderim hızının ve veriminin azaldığı gözlemlenmiştir. Sonuçta Fenton prosesinin bu tür endüstriyel atıksuların giderimi için verimli bir proses olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Atıksu, emaye, Fenton, KOİ.

### Abstract

In this study, treatment of enamel plating industry wastewater was experienced by Fenton process. In this kind of industrial wastewaters, heavy metal and chemical oxygen demand (COD) content may be high. COD was selected as the target parameter in the wastewater. The optimization of initial pH,  $Fe^{2+}$  concentration and  $H_2O_2$  concentration was performed for an efficient treatment. Also change in COD concentration as a function of time under optimal conditions was investigated. As a result of the study, optimum experimental conditions were determined as pH = 3,  $[Fe^{2+}] = 150$  mg/L and  $[H_2O_2] = 250$  mg/L. Under these conditions, due to the abundant presence of reaction components in the reaction mixture, COD removal was occurred rapidly in the first 5 minutes of reaction period, and later on the removal rate and efficiency were decreased in the remained period. Consequently, it was determined that Fenton process is an efficient process for the treatment of this kind of industrial wastewaters.

**Keywords:** Wastewater, enamel, Fenton, COD.

### 1. Giriş

Emaye kaplama endüstrisine ait atıksular kimyasal oksijen ihtiyacı ile ağır metal içeriği yüksek, renkli ve siyanür içerebilen atıksulardır. Atıksuyun bu karmaşık ve zehirliliği yüksek karakteristiğinden dolayı, deşarjından önce arıtılması çok zorunludur [1]. Bu amaçla genellikle kimyasal veya fizikokimyasal arıtma uygulamalar tercih

edilmektedir. Bu çalışmada ise, emaye kaplama atıksularının Fenton prosesi ile arıtımı üzerinde çalışılmıştır.

Fenton prosesi uygulaması basit, ileri teknoloji ve kalifiye eleman gerektirmeyen bir ileri oksidasyon prosesidir. Bu fizikokimyasal arıtma metodu, asidik reaksiyon ortamında ferro demir ( $Fe^{2+}$ ) ile hidrojen peroksidin ( $H_2O_2$ ) reaksiyonuna dayanmaktadır [2]. Reaksiyon sonucunda bilinen en güçlü ikinci oksidant radikal olan hidrosil ( $OH^*$ ) üretilmektedir.  $OH^*$  seçici olmayan, organik ve inorganik kökenli yapıları oksitleyebilen bir radikaldir. Fenton prosesi, özellikle kesikli üretimin yapıldığı endüstriyel atıksuların arıtımında kullanılabilen prosesidir. Bu özellikleri ile emaye kaplama atıksuları için de ideal olabilmektedir. Fenton proses, dört aşamada yürütülmektedir. Bunlar, pH ayarlaması, reaksiyon aşaması, nötralizasyon ve çöktürmedir [2]. Prosesin verimli işletilmesi ve kimyasal sarfiyatlarının azaltılması için, pH ve reaksiyon bileşenleri olan  $Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$  dozlarının optimize edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmanın amacı, emaye kaplama tesisi atıksularının Fenton prosesi ile arıtılması ve arıtım verimine etki eden pH ile  $Fe^{2+}$  ve  $H_2O_2$  konsantrasyonlarının optimizasyonlarının yapılmasıdır. Çalışma kapsamında hedef parametre olarak KOİ seçilmiştir.

### 2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan atıksu, bir metal kaplama tesisinden temin edilmiştir. Metal kaplama tesisine ait atıksuyun bazı önemli parametreleri ölçülerek, Çizelge 1'de sunulmuştur. Çalışmada analitik derecede saflığa sahip kimyasallar kullanılmış ve Merck firmasından temin edilmişlerdir. Deneysel çözeltilerin hazırlanmasında, ultra saf su kullanılmıştır.

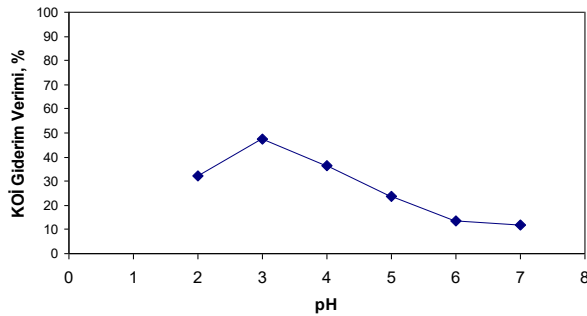
Çizelge 1. Atıksu karakteristiği.

Parametre	Değer
Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)	590 mg/L
Askıda katı madde (AKM)	410 mg/L
Yağ - gres	23 mg/L
Demir	5,1 mg/L
pH	7,1

Fenton prosesi üzerine olan deneysel çalışma, Mtops marka altılı jar testi cihazında 500 mL atıksu hacminde gerçekleştirilmiştir. Atıksuların başlangıç pH'larının asidik şartlara ayarlanması için 0.1 ve 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri kullanılmıştır. pH'ın ayarlanmasından sonra, istenen dozlarda sırasıyla Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozlaması gerçekleştirilmiş ve 1 saatlik reaksiyon süresinin başladığı kabul edilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca, reaksiyon ortamı 90 rpm hızında karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda, ortam pH'ı 0.1 ve 1 N'lik NaOH çözeltileri kullanılarak 7,5'a ayarlanmış ve karıştırma durdurularak oluşan demir floklarının çökeltmesi için 30 dakika süre ile çökeltmeye bırakılmıştır. Sonrasında üst duru fazdan 50 mL hacminde numuneler alınarak, içerisinde mangan oksit (MnO<sub>2</sub>) bulunan behelerle kısa bir süre bekletilerek kalıntı hidrojen peroksidin KOİ sonuçlarına pozitif girişim yapmasını önlemek amacıyla bozundurulmuştur [3, 4]. KOİ ölçümlerinden önce numuneler 0,45 µm por çaplı membran filtre kağıtları kullanılarak süzölmüş, ve KOİ analizlerinde bu süzöntüler kullanılmıştır. Analizler, Standart Metotlara uygun olarak yapılmıştır [5].

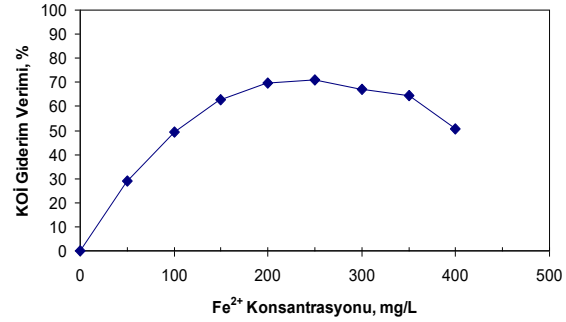
### 3. Bulgular ve Tartışma

Fenton prosesinde ortam pH'ı, katalizör vazifesi gören demirin türünü değiştirerek arıtma verimini doğrudan etkileyebilen önemli bir parametredir [2]. Bu nedenle, verimli ve işletmesi ucuz bir arıtma için optimize edilmesi gerekmektedir. Çalışma kapsamında, pH'ın etkisi, pH 2 – 7 aralığında 100 mg/L Fe<sup>2+</sup> ve 200 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında KOİ giderim verimine bağlı olarak çalışılmış ve deneysel sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir. Reaksiyon ortamının başlangıç pH'ının 3'den 2'ye düşmesi ile KOİ giderim verimi % 47'den % 32'ye düşmüştür. Asidik şartların gerekli olduğu Fenton prosenin arıtma verimindeki bu düşüşün başlıca nedenleri, kuvvetli asidik şartlarda H<sup>+</sup> iyonunun OH<sup>\*</sup> radikallerini süpürmesi, H<sup>+</sup> iyonunun H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona gerek daha stabil bir yapı olan H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>a dönüştürmesi ve pH < 3'de demirin Fe(OH)<sup>2+</sup> olarak daha yavaş reaksiyona giren bir bileşiğe dönüştürülmesidir [3]. pH'ı 3'ün üstüne yükseltildiğinden ise, reaksiyon ortamında ferro demirin, ferik hidroksil bileşiklerine dönüştürülmesi sonucuna KOİ giderim verimi sürekli azalmıştır [4]. Bu deneysel çalışmanın sonucunda optimum başlangıç pH'ı, maksimum verimin de elde edildiği pH 3 olarak belirlenmiştir. pH otimizasyonu aşamasında bulunan bu sonuçlar, Fenton prosesi ile yapılmış literatürdeki çalışmalar ile örtüşmektedir [2-4].

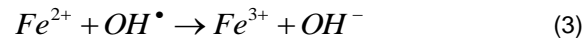
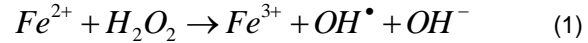


Şekil 1. pH'ın KOİ giderimine etkisi.

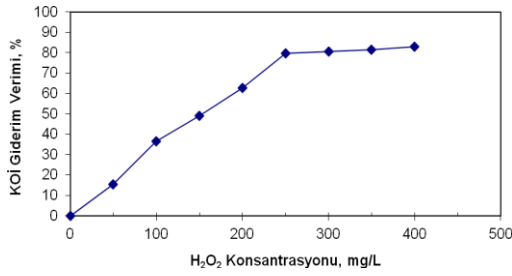
Fenton prosesinde optimize edilmesi gereken bir diğer önemli parametre, reaksiyonda katalizör vazifesi gören ferro demirdir [2]. Ferro demir miktarının az olması OH<sup>\*</sup> radikalinin üretim verimini düşürerek oksidasyon veriminin düşmesine neden olurken; aşırı miktarda kullanılması ise hem radikal süpürücü etki yaparak reaksiyon veriminin düşmesine hem de tehlikeli atık sınıfına giren kimyasal arıtma çamurunun fazla üretilmesine neden olmaktadır [6]. Bu nedenlerle, uygulanacak ferro demir dozunun optimize edilmesi çok önemlidir. Ferro demir optimizasyonu, pH 3'te 200 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda 50 – 400 mg/L Fe<sup>2+</sup> konsantrasyon aralığında çalışılmıştır. Şekil 2'de gösterildiği gibi, artan demir miktarı ile Eşitlik 1 ve 2'ye uygun olarak 250 mg/L Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonuna kadar KOİ giderim verimi artmıştır [7]. 250 mg/L konsantrasyonunda maksimum verim elde edilmiştir ve % 71,1 giderim verimi elde edilmiştir. Daha yüksek ferro demir konsantrasyonları ise, Eşitlik 3'te gösterildiği gibi, radikal süpürücü etkiye neden olmuş ve KOİ giderim verimini azaltmıştır [7]. Böylece optimum ferro demir dozu, % 69,5'lik verimin elde edildiği 250 mg/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 2. Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi.

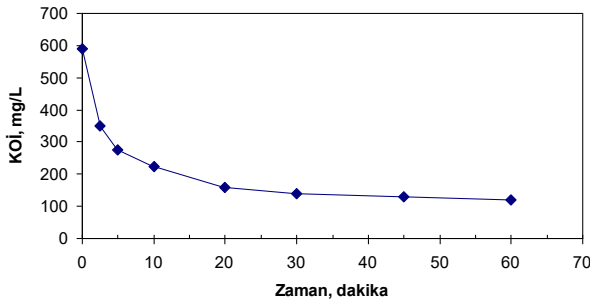


Fenton reaksiyonunda üretilen OH<sup>\*</sup> radikallerinin esas kaynağı kullanılan hidrojen peroksittir (Eşitlik 1). Ancak aşırı miktarda uygulanması, arıtma maliyetini arttırmaktadır. Ayrıca, hidroksil radikallerinin süpürülmesine neden olarak arıtma veriminin de düşmesine neden olabilmektedir [2]. Bu çalışmada H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimizasyonu, optimize edilmiş olan pH ve ferro demir dozlarında yani, pH 3'te ve 150 mg/L Fe<sup>2+</sup> dozunda, 0 – 400 mg/L aralığında çalışılmıştır. Deneysel sonuçlar ise Şekil 3'te sunulmuştur. Şekilden de anlaşılacağı üzere, artan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozu ile, KOİ giderim verimi sürekli artmıştır. Ancak bu artış 250 mg/L'den sonra ihmal edilebilir seviyede kalmıştır. Böylece, optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu, % 79,7 verimin elde edildiği 250 mg/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunun KOİ giderimine etkisi.

Fenton prosesi ile emaye kaplama atıksularından KOİ giderimi için optimum şartlar, pH 3, [Fe<sup>2+</sup>] = 150 mg/L ve [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 250 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda, zamana bağlı olarak KOİ konsantrasyonunun değişimi oda sıcaklığında denenmiş ve sonuçlar da Şekil 4'te verilmiştir. Bu şekilde de gösterildiği gibi, ilk 5 dakikada Eşitlik 1'e uygun olarak ortamda Fe<sup>2+</sup> ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'in yeterli miktarda bulunması sonucunda, KOİ'nin % 58,6'sı giderilmiştir. Reaksiyon bileşenlerinin ortamda azalması sonucunda, Şekil 4'te de gösterildiği gibi, KOİ giderim hızı da azalmıştır. Böylece emaye kaplama atıksularından KOİ gideriminin iki aşamada gerçekleştiği ve bunların ilk 5 dakikadaki hızlı oksidasyon aşaması ve kalan 55 dakikadaki yavaş oksidasyon aşaması olduğu görülmüştür. Bu sonuç literatürdeki Fenton prosesi üzerine yapılmış çalışmalara benzerdir [2-4].



Şekil 4. Zamana bağlı KOİ konsantrasyonunun değişimi.

#### 4. Sonuç

Bu çalışma, emaye kaplama tesisine ait gerçek bir endüstriyel atıksudan Fenton prosesi ile KOİ giderimi araştırılmıştır. Çalışma kapsamında Fenton prosesinin esas işletme parametreleri olan başlangıç pH'ı ile Fe<sup>2+</sup> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarının optimizasyonları üzerinde durulmuştur. Deneysel çalışma sonucunda, optimum şartlar, pH = 3, [Fe<sup>2+</sup>] = 150 mg/L ve [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 250 mg/L olarak belirlenmiştir. Artan Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonunun, radikal süpürücü etkilerinden dolayı arıtma verimini düşürdüğü, öte yandan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonundaki artışın ihmal edilebilir bir artışa neden olduğu belirlenmiştir. Bu optimum şartlarda, emaye kaplama atıksuyunda % 82 arıtma verimi elde edilmiştir. Ayrıca optimum şartlarda, KOİ gideriminin hızlı ve yavaş oksidasyon aşamaları olmak üzere iki aşamada gerçekleştiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, Fenton prosesi, bu tür endüstriyel atıksuların

fizikokimyasal arıtımı için verimli bir proses olduğu görülmüştür.

#### Kaynaklar

- [1] Özdemir, C., Karataş, M., Şahinkaya, S., Argun, M.E., Physico-chemical studies of enamel cover industry wastewater, Asian Journal of Chemistry, 21 (2), 964 – 970, 2009.
- [2] Gogate, P.R., Pandit, A.B., A review of imperative technologies for wastewater treatment. I: Oxidation technologies at ambient conditions, Adv. Environ. Res., vol. 8, 501–551, 2004.
- [3] Ozdemir, C., Tezcan, H., Sahinkaya, S., Kalıpcı, E., Pretreatment of olive oil mill wastewater by two different applications of Fenton oxidation processes, Clean Soil Air Water, vol 38, 1152–1158, 2010.
- [4] Guclu, D., Sirin, N., Sahinkaya, S., Sevimli, M.F., Advanced treatment of coking wastewater by conventional and modified Fenton processes, Environ. Prog. Sustain., vol. 32, 176-180, 2013.
- [5] APHA, American Public Health Association, Standard Methods for Examinations of Water and Wastewater, 21th ed., American Public Health Association/ American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA, 2005.
- [6] Ozdemir, C., Koden, M.K., Sahinkaya, S., Kalıpcı, E., Color removal from synthetic textile wastewater by sono-Fenton process, Clean – Soil, Air, Water , vol. 39, 60–67, 2011.
- [7] Walling, C., Fenton's reagent revisited, Acc. Chem. Res. vol. 8, 125–131, 1975.



# AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON ENERGY-EXERGY ANALYSIS OF ALUMINUM AND STEEL MATERIAL MADE OF NOZZLES USING OF COUNTER FLOW RANQUE-HILSCH VORTEX TUBE

## ALÜMİNYUMUN VE ÇELİK MALZEMEDEN ÜRETİLMİŞ NOZUL KULLANILAN KARŞIT AKIŞLI RANQUE-HILSCH VORTEKS TÜPÜNDE ENERJİ-EKSERJİ ANALİZLERİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Volkan KIRMACI

Bartın Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye, E-posta: volkankirmaci@bartin.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, iç çapı 10 mm, gövde uzunluğu 100 mm olan karşıt akışlı bir Ranque - Hilsch Vorteks tüpde, Alüminyumun ve Çelik malzemeden üretilmiş 2, 4 ve 6 nozul sayılarında, basınçlı akışkan olarak hava kullanıldığı, 2.0 bar 'dan 0.5 bar aralıklarla 7.0 bar basınç değerlerine kadar, ekserji analizi ile sistemdeki kayıp iş ve verim hesaplanmış ve deneyler sonucunda elde edilen veriler değerlendirilerek, performansın artırılmasına yönelik önerilerde bulunulmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Ranque-Hilsch vorteks tüp, enerji ayrışımı, ekserji analizi

### Abstract

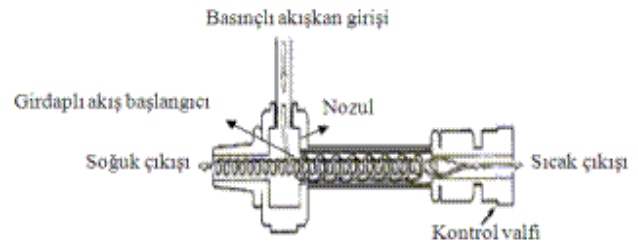
In this study, in a counterflow Ranque - Hilsch vortex tube having an inside diameter of 10 mm, a body length of 100 mm, with 2, 4 and 6 nozzle numbers, where air are used as the pressured fluids, in a range from 2.0 bar to 7.0 bar with 0.5 bar increments, with exergy analysis the lost work and efficiency were calculated, and evaluating the data obtained via the experiments in the counterflow Ranque - Hilsch vortex tube suggestions were made to increase the performance.

**Keywords:** Ranque-Hilsch vortex tube, energy separation, exergy analysis

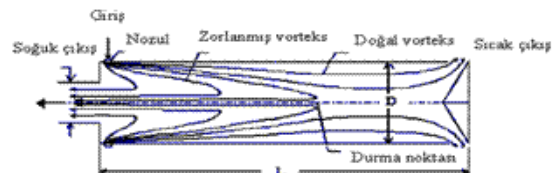
### 1. Giriş

Vorteks tüp, George Joseph Ranque tarafından 1931 yılında bulunmuş ve Rudolph Hilsch tarafından 1947 yılında geliştirilmiştir [1]. Vorteks tüpleri, iki araştırmacının isimleri ile Ranque Vorteks Tüpü (RVT), Hilsch Vorteks Tüpü (HVT) ve Ranque-Hilsch Vorteks Tüpü (RHVT) olarak adlandırılmaktadırlar. RHVT, basit bir boru oluşan, kontrol vanası hariç hareketli bir parçası bulunmayan bir sistemdir. RHVT basınçlı akışkan ile çalışarak aynı anda hem soğutma hem de ısıtma işlemi meydana gelir [2]. RHVT'ler normal soğutma cihazlarına göre birçok avantajları vardır. Vorteks tüpünün diğer soğutma sistemlerine göre avantajları; basit geometriye sahiptirler ve imalatları kolaydır, ebatları küçük ve hafiftir, hareketli mekanik elemanları yoktur ve sızdırmazlık elemanı kullanılmamasını gerektirmezler, hareketli elemanları olmadığından minimum aşınma oluşur, kullanılması emniyetli ve portatifdir, ilk yatırım ve bakım maliyetleri düşüktür, rejime gecikmesiz olarak ulaşırlar, fanlar, ısı değiştiriciler, soğutkan, sızıntı oluşturabilen borular veya

tesisat malzemeleri gerektirmezler, ekolojik açıdan zararsızdırlar, elektriksel ve kimyasal güç gerektirmezler, bakım gerektirmezler, sıcaklık ayarı kolayca yapılabilmektedir [3-5]. RHVT'lerin diğer soğutma sistemlerine göre dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar; düşük ısı verime sahiptirler. Bu ise uygulama alanlarına önemli sınırlamalar getirmektedir, gürültü seviyeleri yüksektir, hazır basınçlı akışkan kaynağı gerektirirler. Karşıt akışlı RHVT çalışma prensibi, nozullardan vorteks tüpe teğetsel olarak gönderilen basınçlı akışkan, vorteks tüpün silindirik yapısından dolayı, girişteki basınca ve hıza bağlı olarak, vorteks tüp içerisinde yüksek hızlarda dönmeye başlar. Yüksek hızlarda dönen akışkanın tüp cidarındaki sürtünmeden dolayı, tüp cidarı ve tüp merkezindeki akışkan arasında basınç farkı oluşur. Tüp cidarı yakınındaki akışkanın hızı, tüp cidarındaki sürtünmenin etkisinden dolayı tüp merkezindeki akışkanın hızına göre daha düşüktür ve merkezdeki akışkan tüp cidarındaki akışkanı ivmelendirmeye çalışır. Bu nedenle merkezdeki akışkan tüp cidarındaki akışkana enerji transfer eder ve vorteks tüpün geometrik yapısına bağımlı olarak bir durma noktasından sonra ters yönde hareket ederek, soğuk çıkış tarafından vorteks tüpü terk eder. Enerji transfer eden soğuk akışkan, enerji transfer edilen akışkan ise sıcak akışkandır (Şekil 1-2) [6-9].



Şekil 1. Karşıt akışlı RHVT yapısı.



Şekil 2. RHVT içindeki soğuk ve sıcak akış hareketi.

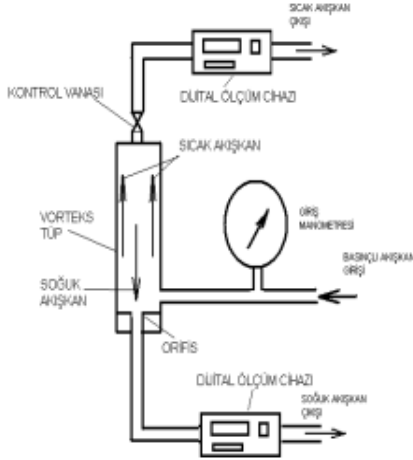
Bu çalışmada, iç çapı 10 mm, gövde uzunluğu 100 mm olan karşıt akışlı RHVT 'de alüminyumun ve çelik malzemeden üretilmiş 2, 4 ve 6 nozul sayılarında giriş basıncı 2.0 bar' dan 7.0 bar basınç değerine kadar 0.5 bar

aralıklarla basınçlı hava kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, RHVT'de sıcak akışkan çıkış tarafındaki kontrol vanası tam açık konumda bırakılarak ekserji analizi ile sistemdeki kayıp iş ve verim hesaplanmıştır.

## 2. Deneysel Çalışma

### 2.1. Deneysel Sistem

Bu çalışmada, iç çapı 10 mm, gövde uzunluğu 100 mm olan karşıt akışlı RHVT kullanılmıştır. RHVT genişliği 55 cm, yüksekliği 33 cm, kalınlığı 1,2 mm olan bir sac levha üzerine yatay konumda sabitlenmiş ve aynı ölçülerde, derinliği 30 cm olan bir çantanın içerisine Şekil 3' de ki gibi yerleştirilmiştir. RHVT giren havanın basıncını ölçmek için %5 hassasiyetinde PAKKENS marka gliserinli manometre, hacimsel debilerini ölçmek için %3 hassasiyetinde TSI (Trust. Science, Innovation) marka debimetreler RHVT çıkışlarına bağlanmıştır. Ayrıca kullanılan debimetre ile bağlandığı noktadaki basınç ve hacimsel debi değerleri okunmaktadır. RHVT çıkan soğuk ve sıcak akışkanların sıcaklıklarını ölçmek için  $\pm 1$  °C hassasiyetinde olan dijital termometreler kullanılmıştır. Dijital termometrelerin problemleri RHVT sıcak ve soğuk çıkış taraflarından 1 cm ilerisine 1 mm çapında delinmiş tüpün merkezine gelecek şekilde yerleştirilmiş, etrafı silikonla kapatılarak sızdırmazlık sağlanmıştır. Sistemde basınçlı akışkan kaynağı olarak kompresör kullanılmıştır. Sistem elemanları arasındaki bağlantılar basınca dayanıklı pnömatik hortum vasıtasıyla yapılmıştır.



Şekil 3. RHVT deneysel sistem.

### 2.2 Deneylelerin Yapılışı

RHVT'nün girişi ile hava kompresörü arasında, 10 bar basınç dayanımı olan pnömatik hortum, quick kuplin vasıtasıyla bağlanmıştır. Hava kompresörü çalıştırılmış ve tüpün akışkan girişindeki vana yardımıyla deneylerde başlangıç basıncı olan 2.0 bar 'lık basınç sağlanmıştır. Yapılan basınç ayarlamasının sonra RHVT'ün sıcak ve soğuk akışkan çıkışına monte edilen ölçüm cihazlarında okunan sıcaklık değerleri sabit oluncaya kadar aynı basınçta hava, kompresörden gönderilmiştir. RHVT girişteki basınç, RHVT den çıkan sıcak ve soğuk akışkanın sıcaklık değerleriyle birlikte hacimsel debileri de okunmuştur. Daha sonra 2.5 bar olan basınç değerindeki deneye başlamadan önce RHVT'ün soğuk ve sıcak akışkan sıcaklığını ölçen dijital termometre ile ortam sıcaklığını ölçen dijital termometrelerin eşit sıcaklık değerine gelinceye kadar beklenmiş ve okunan değerler

eşitlendikten sonra 2.0 bar olan basınç değerindeki deneyler yapılmaya başlanmıştır. Daha sonra 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5 ve 7.0 bar basınç değerlerinde alüminyumun ve çelik malzemesinden imal edilmiş olan bütün nozullarla tekrarlanmıştır. Tüm deneyler 21 °C'lik ortam sıcaklığında yapılmıştır. Deneyde elde edilen sonuçların doğruluğu için bir deney 3 kez tekrarlanmış ve elde edilen değerlerin ortalamaları alınmıştır.

## 3. Bulgular ve Tartışma

Bir giriş ve bir çıkışlı sürekli akışlı açık sistemler için kütle korunumu,

$$\sum m_{gir} = \sum m_{çks} \quad (1)$$

$m_{gir}$  : Girişteki akışkanın kütleli debisi, kg/s

$m_{çks}$  : Çıkıştaki akışkanın kütleli debisi, kg/s

şeklinde yazılabilir.

Eşitlik 1 vorteks tüpü için Eşitlik 2 şeklinde yazılabilir.

$$m_{çks} = m_a + m_b \quad (2)$$

Vorteks tüpünde performans önemli ölçüde etki eden soğuk akışkanın kütle debisinin, girişteki akışkanın kütle debisine oranı  $y_c$  olarak tanımlanmış ve Eşitlik 3 ile verilmiştir.

$$y_c = \frac{m_b}{m_{gir}} \quad (3)$$

$m_a$  : Sıcak akışkanın kütleli debisi, kg/s

$m_b$  : Soğuk akışkanın kütleli debisidir, kg/s

Vorteks tüplerde, sıcak çıkış tarafında bulunan vananın açılıp kapanması ile  $y_c$  oranı değişmektedir. Yapılmış olan bu deneysel çalışmada, vorteks tüpün sıcak akış çıkışındaki vana tam açık konumda bırakılarak deneyler yapıldığından  $y_c$  oranı değişmemektedir. Deneyler sırasındaki  $y_c$  oranı yaklaşık olarak 0.36 olmaktadır. Girişteki akışkan sıcaklığı ( $T_{gir}$ ) ile soğuk uçtaki akışkan sıcaklık ( $T_{sgk}$ ) farkı, soğuk akışkan sıcaklık farkı  $\Delta T_{sgk}$  olarak tanımlanmış ve Eşitlik 4 ile verilmiştir.

$$\Delta T_{sgk} = T_{sgk} - T_{gir} \quad (4)$$

Girişteki akışkan sıcaklığı ( $T_{gir}$ ) ile sıcak uçtaki akışkan sıcaklık ( $T_{sck}$ ) farkı, sıcak akışkan sıcaklık farkı  $\Delta T_{sck}$  olarak tanımlanmış ve Eşitlik 5 ile verilmiştir.

$$\Delta T_{sck} = T_{sck} - T_{gir} \quad (5)$$

Deneysel sistemin performansı, sıcak akışkanın sıcaklığı ile soğuk akışkanın sıcaklığı arasındaki fark olan cinsinden Eşitlik 6 ile ifade edilmiştir [14-16].

$$\Delta T = T_{sck} - T_{sgk} \quad (6)$$

Vorteks tüpü için ekserji denkleği:

$$E_{gir} - E_{çkş} - E_k = \Delta E \quad (7)$$

Ekserji kaybı, Eş. 5 ile verilmiştir.

$$E_k = \dot{m}_{gir} e_{gir} - \dot{m}_{çkş} e_{çkş} \quad (8)$$

Vorteks tüpü için tersinmezlik hızı I Eş. 9, 2. yasa verimi ise Eş. 10, Eş. 11 - 14' de verilmiştir.

$$I = \dot{m}_{gir} e_k \quad (9)$$

$$n_{II} = \frac{\sum \dot{m}_{çkş} e_{çkş}}{\sum \dot{m}_{gir} e_{gir}} \quad (10)$$

$$\sum \dot{m}_{çkş} e_{çkş} = \dot{m}_{gir} e_{gir} - E_k \quad (11)$$

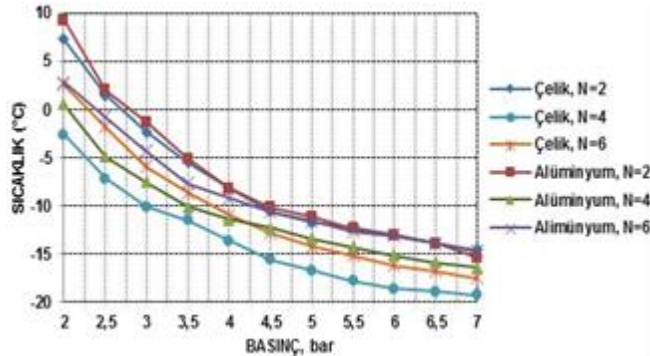
$$n_{II} = \frac{\sum \dot{m}_{gir} e_{gir} - E_k}{\sum \dot{m}_{gir} e_{gir}} \quad (12)$$

$$n_{II} = \frac{\sum \dot{m}_{gir} e_{gir} - T_0 \Delta S_{toplaml}}{\sum \dot{m}_{gir} e_{gir}} \quad (13)$$

$$n_{II} = 1 - \frac{T_0 \Delta S_{toplaml}}{\sum \dot{m}_{gir} e_{gir}} \quad (14)$$

formüllerleriyle hesaplanabilirler [10-15].

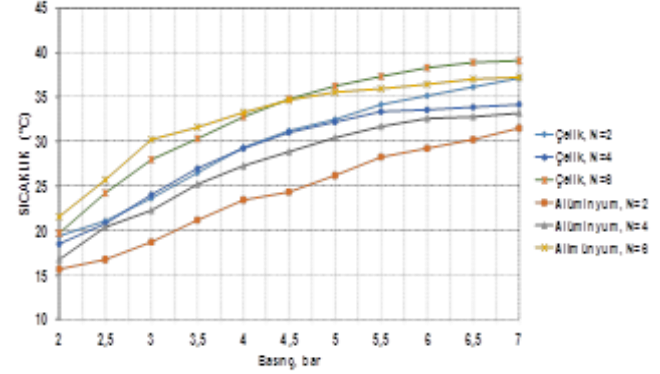
RHVT de basınçlı akışkan olarak havanın kullanıldığı alüminyumun ve çelik malzemeden yapılmış 2, 4 ve 6 nozullarında (N) giriş basıncı ( $P_{gir}$ ) 2.0 bar' dan 0.5 bar aralıklarla 7.0 bar basınç değerine kadar karşıt akışlı RHVT'ün soğuk akışkan çıkış ucunda ölçülen sıcaklıklar ( $T_{soğ}$ ) sırasıyla Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Alüminyum ve Çelik Nozul için  $T_{soğ}$  değişimleri.

Alüminyumun ve çelik malzemeden yapılmış N sayıları için ölçülen en düşük  $T_{soğ}$  değer Çelik için N=4 ve  $P_{gir}=7.0$  bar değerinde  $T_{soğ}$  değeri  $-19.3^{\circ}\text{C}$ ; olarak ölçülmüştür (Şekil 4).

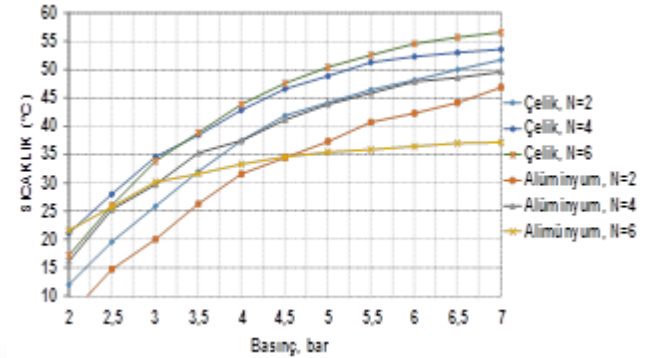
RHVT 'de alüminyum ve çelik malzemeden yapılmış tüm nozullarda giriş basıncı ( $P_{gir}$ ) 2.0 bar 'dan 0.5 bar aralıklarla 7.0 bar basınç değerinde sıcak akışkan çıkışında ölçülen sıcaklıklar ( $T_{sck}$ ) Şekil 5'de verilmiştir.



Şekil 5. Alüminyum ve Çelik Nozul için  $T_{sck}$  değişimleri.

Alüminyumun ve çelik malzemeden yapılmış N sayıları için ölçülen en yüksek  $T_{sck}$  değer Çelik malzeme için N=6 ve  $P_{gir}=7.0$  bar değerinde  $T_{sck}$  değeri  $39.1^{\circ}\text{C}$ ; olarak tespit edilmiştir (Şekil 5).

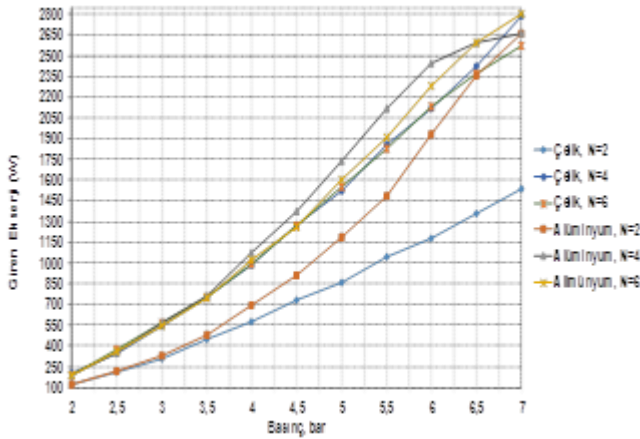
RHVT de alüminyumun ve çelik malzemeden yapılmış tüm nozullarda giriş basıncı ( $P_{gir}$ ) 2.0 bar' dan 0.5 bar aralıklarla 7.0 bar basınç değerlerindeki RHVT performans değeri olarak da adlandırılan sıcak akışkan çıkış ucunda ölçülen  $T_{sck}$  ile soğuk akışkan çıkış ucunda ölçülen  $T_{sgk}$  arasındaki fark olan,  $\Delta T$  değerleri Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Alüminyum ve Çelik Nozul için  $\Delta T$  değişimleri.

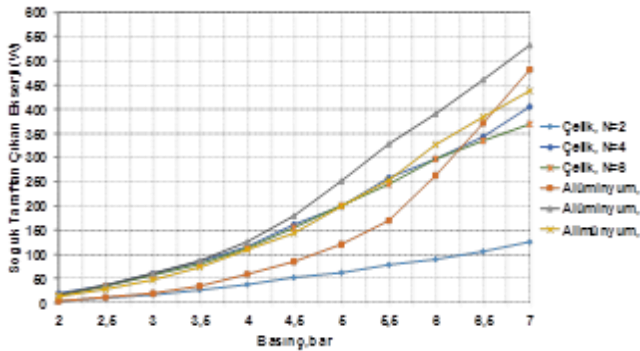
Alüminyumun ve çelik malzemeden yapılmış N sayıları için ölçülen en yüksek  $\Delta T$  değer Çelik malzeme için N=6 ve  $P_{gir}=7.0$  bar değerinde  $\Delta T$  değeri  $56.6^{\circ}\text{C}$  olarak tespit edilmiştir (Şekil 6).

Şekil 7'de Alüminyumun ve çelik malzemeden 2, 4 ve 6 nozul sayılarında, Giren Toplam Ekserji ( $\dot{E}_{GIR}$ ) değerleri grafik olarak verilmiştir. Bütün N için değerleri incelendiğinde, en düşük değer Alüminyum malzemeden yapılmış ve N=2  $P_{gir}=2.0$  bar giriş basıncında  $118,44 \text{ W}$ , en değer ise Alüminyumda yapılmış  $P_{gir}=7.0$  bar giriş basıncında, N=6 da  $2800.35 \text{ W}$  olarak hesaplanmıştır.



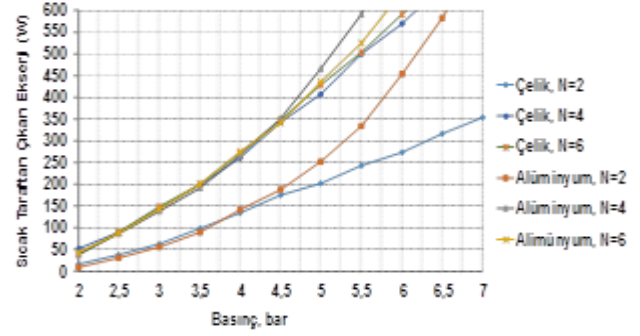
Şekil 7. Alüminyum ve Çelik nozul için giren toplam ekserji değişimleri.

Şekil 8'de Alüminyumun ve çelik malzemenin 2, 4 ve 6 nozul sayılarında, Soğuk Akım Tarafından Çıkan Ekserji ( $\dot{E}_{soğ}$ ) değerleri grafik olarak verilmiştir. Bütün nozul sayıları (N) için değerleri incelendiğinde, en düşük değer Çelik malzemenin yapılmış ve N=2  $P_{gir}=2.0$  bar giriş basıncında 3,49 W, en değer ise Alüminyumda yapılmış  $P_{gir}=7.0$  bar giriş basıncında, N=4 da 533 W olarak hesaplanmıştır.



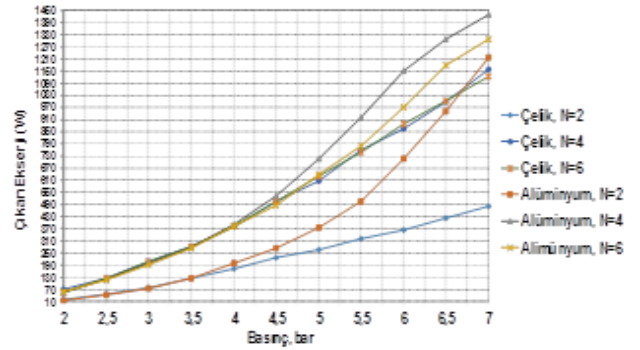
Şekil 8. Alüminyum ve Çelik Nozul için soğuk taraftan çıkan ekserji değişimleri.

Şekil 9'da Alüminyumun ve çelik malzemenin 2, 4 ve 6 nozul sayılarında, Sıcak Akım Tarafından Çıkan Ekserji ( $\dot{E}_{sıcak}$ ) değerleri grafik olarak verilmiştir. Bütün nozul sayıları (N) için değerleri incelendiğinde, en düşük değer Alüminyum malzemenin yapılmış ve N=2  $P_{gir}=2$  bar giriş basıncında 10,32 W, en değer ise Alüminyumda yapılmış  $P_{gir}=7.0$  bar giriş basıncında, N=4 da 894,80 W olarak hesaplanmıştır.



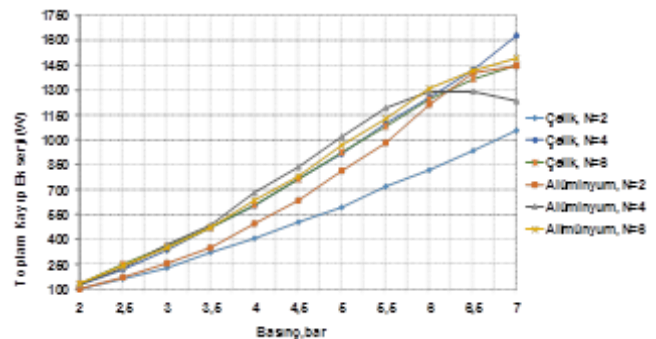
Şekil 9. Alüminyum ve Çelik Nozul için sıcak taraftan çıkan ekserji değişimleri.

Şekil 10'da Alüminyumun ve çelik malzemenin 2, 4 ve 6 nozul sayılarında, Çıkan Toplam Ekserji ( $\dot{E}_{CKS}$ ) değerleri grafik olarak verilmiştir. Bütün N için değerleri incelendiğinde, en düşük değer Alüminyum malzemenin yapılmış ve N=2  $P_{gir}=2$  bar giriş basıncında 14,04 W, en değer ise Alüminyumda yapılmış  $P_{gir}=7.0$  bar giriş basıncında, N=4 da 1427,84 W olarak hesaplanmıştır.



Şekil 10. Alüminyum ve Çelik nozul için çıkan toplam ekserji değişimleri.

Şekil 11'de Alüminyumun ve çelik malzemenin 2, 4 ve 6 nozul sayılarında, Toplam Kayıp Ekserji ( $\dot{E}_{KYP}$ ) değerleri grafik olarak verilmiştir. Bütün N için değerleri incelendiğinde, en düşük değer Çelik malzemenin yapılmış ve N=2  $P_{gir}=2$  bar giriş basıncında 101,98 W, en değer ise Çelik malzemenin yapılmış  $P_{gir}=7.0$  bar giriş basıncında, N=4 da 1628,24 W olarak hesaplanmıştır.

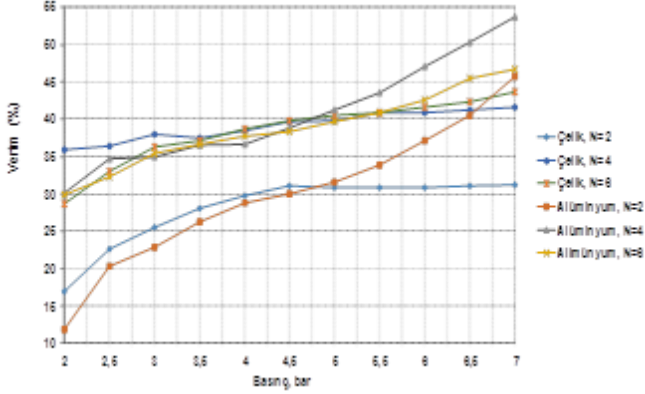


Şekil 11. Alüminyum ve Çelik nozul için toplam kayıp ekserji değişimleri.

Şekil 12'de Alüminyumun ve çelik malzemenin 2, 4 ve 6 nozul sayılarında, çıkıştaki toplam ekserjinin girişteki toplam ekserjiye oranı olan ve ikinci yasa verimi olarak



adlandırılan ( $\eta_{II}$ ) değerler verilmiştir. Bütün N için değerleri incelendiğinde, en düşük değer Alüminyum malzemeden yapılmış ve N=2  $P_{gir}=2$  bar giriş basıncında %11,85, en değer ise Alüminyum malzemeden yapılmış  $P_{gir}=7.0$  bar giriş basıncında, N=4 da %53.67 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 12. Alüminyum ve Çelik nozul için ikinci yasa verimi değişimleri.

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Deneyel olarak yapılan bu çalışmada,  $\gamma/c$  oranı sabit tutulmuştur. İç çapı 10 mm, gövde uzunluğu 100 mm olan karşıt akışlı RHVT, nozul sayısı 2, 4 ve 6 olan polyamid, alüminyumun ve çelik malzemelerinden yapılmış, basınçlı akışkan olarak hava kullanılan, 2.0 bar' dan başlayarak 7.0 bar basınç değerine kadar 0.50 bar aralıklarla soğutma, ısıtma performansları deneyel olarak incelenerek, ekserji analizi ile sistemdeki kayıp iş ve verim hesaplanmıştır. Yapılmış olan bu çalışmanın sonuçları dikkate alınarak incelendiğinde nozul sayısı altıdan daha fazla olacak şekilde ve farklı nozul geometrilerinde için deneyler yapılabilir.

#### Kaynaklar

[1] Özkul, N., Uygulamalı Soğutma Tekniği. Makina Mühendisleri Odası, Yayın No:115, Ankara, s. 24-25, 1999.

[2] Althouse, A.D., Turnquist, C.H. and Bracciano, A.F., Modern Refrigeration and Air Conditioning, The Goodheart-Willcox Company Inc., South Holland, pp. 633, 1979.

[3] Özgür, A.E. Vorteks Tüplerin Çalışma Kriterlerine Etki Eden Faktörlerin ve Endüstrideki Kullanım Alanlarının Tespiti, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2001.

[4] Yılmaz, M., Çomaklı, Ö., Kaya, M. ve Karslı, S., Vorteks Tüpleri: 1 Teknolojik Gelişim. Mühendis ve Makina, 47 (553), 46-54, 2006.

[5] Kırmacı, V., Cebeci, İ., and Balalı M.Y., Altı Nozullu Karşıt Akışlı Vorteks Tüpünün Performansının Deneyel Olarak İncelenmesi. Bartın Üniversitesi Mühendislik ve Teknoloji Bilimleri Dergisi, 1 (1), p. 77-90, 2013.

[6] Fröhlingsdorf, W. and Unger, H., Numerical Investigations of Compressible Flow and The Energy Separation in The Ranque-Hilsch Vortex Tube. International Journal of Heat And Mass Transfer, 42, p. 415-422, 1999.

[7] Kırmacı, V., Uluer, O. and Dincer, K., Exerg Analysis and Performance of a Counter flow Vortex Tube: An Experimental Investigation with Various Nozzle Numbers at Different Inlet Pressures of Air, Oxygen, Nitrogen And Argon. Journal of Heat Transfer-Transactions of The Asm., 12, 121701–121701, 2010.

[8] Kırmacı, V. and Uluer, O., An Experimental Investigation Of The Cold Mass Fraction, Nozzle Number And Inlet Pressure Effects On Performance Of Counter Flow Vortex Tube. Journal Of Heat Transfer-Transactions Of The Asme, 131 (8), pp. 081701- 081709, 2009.

[9] Behera, U., Paul, P. J., Kasthuriengan, S., Karunanithi, R., Ram, S. and Jacob S. CFD analysis and experimental investigations towards optimizing the parameters of Ranque–Hilsch vortex tube. International Journal of Heat and Mass Transfer, 48, 1961–1973, 2005.

[10] Dincer, K., Başkaya, Ş., Üçgöl, İ. ve Uysal, B.Z., Giriş Ve Çıkış Kütleli Debilerinin Bir Vorteks Tüpün Performansına Etkisinin Deneyel İncelenmesi. 14.Ulusal Isı Bilimi Ve Tekniği Kongresi Bildiri Kitabı, p. 13-18, 2003.

[11] Kırmacı, V. and Uluer, O., The Effects Of Orifice Nozzle Number On Heating And Cooling Performance Of Vortex Tubes: An Experimental Study. Instrumentation Science And Technology, 36 (5), p. 493-502, 2008.

[12] Kırmacı, V., Uluer, O. and Dincer, K., Exerg Analysis and Performance of a Counter flow Vortex Tube: An Experimental Investigation with Various Nozzle Numbers at Different Inlet Pressures of Air, Oxygen, Nitrogen And Argon. Journal of Heat Transfer-Transactions of The Asm., 12, 121701–121701, 2010.

[13] Dincer, K., and Başkaya, Ş., Ekserji Analiz Metoduyla Karşıt Akışlı Ranque Hilsch Vorteks Tüpün Tapa Açısının Ekserji Verimliliğine Etkisinin Değerlendirilmesi. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 24, 3, pp. 533-538, 2009.

[14] Kırmacı, V., Exergy Analysis And Performance Of A Ranque-Hilsch Counter Flow Vortex Tube Having Various Nozzle Numbers At Different Inlet Pressures Of Oxygen And Air. International Journal Of Refrigeration, 32 (7), p. 1626-1633, 2009.

[15] Pinar, A., Uluer, O., and Kırmacı, V., Optimization Of Counter Flow Ranque-Hilsch Vortex Tube Performance Using Taguchi Method. International Journal Of Refrigeration, 32 (6), p. 1487-1494, 2009.



# EFFECT OF SINTERING PARAMETERS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA CERAMICS

## SİNERLEME PARAMETRELERİNİN YİTRİYA STABİLE ZİRKONYA SERAMİKLERİNİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Emre Yalamaç<sup>a</sup>, Elif Sıla Ergani<sup>a</sup>, Mücahit Sütçü<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 45140, Manisa, Türkiye  
E-posta: emre.yalamac@cbu.edu.tr, E-posta: elifsilaergani@gmail.com

<sup>b</sup> İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye  
E-posta: mucahit.sutcu@ikc.edu.tr

### Özet

%3 mol yttria partikülleriyle stabilize edilmiş zirkonya (3Y-PSZ) seramiklerin özelliklerine sinterleme sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. Sinterlenen peletlerin göreceli yoğunluğu, sinterleme sıcaklığının 1300°C'den 1500°C'ye artmasıyla %93,06'dan %97,06'ya yükselmiştir. Sinterlenen peletlere Vickers sertlik testi ve iz kırığı testleri uygulanmıştır. Sertlik, sinterleme sıcaklığının artmasıyla 1308 HV1'den 1374 HV1'e artmıştır. Diğer yandan, iz kırığı tokluğu da sinterleme sıcaklığının artmasıyla artış göstermiştir. Bu sonuçlar zirkonya seramiklerinin tane boyutunun mekanik özellikleri üzerinde önemli etkisi olduğunu gösterir.

**Anahtar kelimeler:** Zirkonya, Sertlik, Tokluk, İz kırığı

### Abstract

The effect of sintering temperature on the properties of 3 mol % yttria partially stability zirconia (3Y-PSZ) ceramics was investigated. The relative density of the sintered pellet rapidly increases from 93,06 to 97,06 % with increasing of temperature from 1300 to 1500°C. The Vickers hardness test and indentation fracture toughness of sintered pellets were measured. The hardness increased with increasing sintering temperature (1308 to 1374 HV1). On the other hand, Indentation fracture toughness increased with increasing temperature. This result shows that grain size significant influence on the mechanical properties of zirconia ceramics.

**Keywords:** Zirconia, Hardness, Toughness, Indentation fracture

### 1. Giriş

İleri teknoloji seramiklerden olan zirkonya (ZrO<sub>2</sub>) dayanımı ve sertliği yüksek bir seramiktir. Zirkonya saydamlık, elektrik ve ısı iletimine direnç, dimanyetizma, kimyasal kararlılık gibi üstün özelliklere sahip olmasının yanı sıra yüksek ergime sıcaklığı, asidik kimyasal maddelere karşı yüksek direnci, korozyon ve aşınmaya karşı dayanıklılığı, düşük termal genleşme katsayısı, yüksek kırılma tokluğu ve yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olmasıyla ilgi çeken bir malzemedir [1-3].

Saf ZrO<sub>2</sub>, üç polimorfik kristal yapıya sahiptir: monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (c). Bu üç polimorf hemen hemen aynı kristal yapıya ve benzer kimyasal bileşimlere

sahiptir. ZrO<sub>2</sub>, yapısında hangi polimorfun bulunacağı sıcaklığa ve basınca bağlıdır. Zirkonyanın, tetragonal-monoklinik faz dönüşümü sırasında görülen %3-5'lik hacim artışının malzemenin dayanım ve tokluğunu arttırdığı bilinmektedir [3]. m-ZrO<sub>2</sub> fazından, t-ZrO<sub>2</sub> fazına dönüşümüyle meydana gelen hacim artışının neden olduğu hasar, saf ZrO<sub>2</sub>'dan malzeme üretimini imkansız hale getirir. Bu nedenle ZrO<sub>2</sub>'nın bütün mühendislik uygulamaları, kısmen veya tamamen stabilize edilmiş bir mikroyapıya ihtiyaç duyar. Stabilizasyon terimi, esas olarak düşük sıcaklıklarda c-ZrO<sub>2</sub> fazını kararlı hale getirmek için kullanılır. Dolayısıyla kısmen stabilize edilmiş ZrO<sub>2</sub>, diğer polimorfları da içerir. İlave oksit malzemeler, genellikle t-ZrO<sub>2</sub> çökeltilerinin mevcut olduğu c-ZrO<sub>2</sub> yapısını stabilize etmek için yapılır. Temel ilaveler, oda sıcaklığından erime sıcaklığına kadar c-ZrO<sub>2</sub> fazının kararlı olmasını sağlayan ve ZrO<sub>2</sub> ile katı çözeltiler oluşturan MgO, CaO ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksit bileşenleridir. Bu ilaveler sayesinde, malzemede yer alan t-m faz dönüşümünün neden olduğu hacim genleşmesi, önemli oranda azaltılabilir [1, 2].

Zirkonya seramikleri için kırılma tokluğu ve sertlik değerinin yüksek olması uygulama alanlarında avantajlı olmasını sağlamaktadır.

Casellas ve arkadaşları [4] tetragonal yapıli zirkonya tozunun sinterleme ve ısıli işlemler sonrası tane boyutu 4 µm ve altındaki değerlere kadar tetragonal kristal yapısını soğutma sırasında bile koruduğunu gözlemlenmişlerdir. Stres etkisi altında yüksek ısıli işlemler uygulanmış zirkonya seramiklerinde tetragonal yapıdan monoklinik yapıya dönüşümü monoklinik yapının oranının artmasıyla tespit etmişlerdir.

Eicher ve arkadaşları [5] tane boyut değişiminin (110 - 480 nm) zirkonyanın mekanik ve hidrotermal bozunma üzerine etkilerini incelemişlerdir. Eğme dayanımının tane boyutu artmasıyla arttığı gözlenmiştir. Bunun nedenini iri tanelerde faz dönüşüm toklaşması olarak belirtmişlerdir.

Martin [6] iki farklı ticari zirkonya tozunu soğuk izostatik presleme sonrası pelet üretilip 1100-1650°C sıcaklık aralığında farklı sürelerde 0-50 saat bekleterek zirkonya seramikleri üretmiştir. Üretilen zirkonyaların vickers sertlik değerleri tane boyutu arttıkça düşmüş buna karşılık iz kırığı tokluk değerlerinin tane boyutu artışı (0,4 -1,8 µm) ile arttığını gözlemlenmiştir.

Chu ve arkadaşlarının [7], kısmi yttria stabile zirkonya (3Y-PSZ) seramiklerin özelliklerine sinterleme

parametrelerinin etkilerini araştırdıkları bir çalışmada, numunelerini 1473 ve 1573 K'de sinterlemişlerdir ve göreceli yoğunluk % 70,5'den % 93,6'ya ulaşmıştır. Fakat daha yüksek sıcaklıklarda (1773 K) yapılan sinterlemelerin yoğunluğu sadece % 96,6'ya çıkardığını ölçmüşlerdir. Vickers sertlik değerlerinin sinterleme sıcaklığı artışıyla arttığını gözlemlemişlerdir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Malzeme

Zirkonya tozu Tosoh (TZ-3YS-E kodlu zirkonya tozu) firmasından temin edilmiştir. Ticari tozun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir. Bu tozlar, mikronaltı zirkonya tozlarının püskürtmeli kurutma ile üretilmiş granül formundadır (Şekil 1).

Çizelge 1. Zirkonya tozunun bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri [8].

Gerçek tane boyutu (D50) (µm)	0,09
Granüle boyut (D50) (µm)	60
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ağ. %)	5,2 ± 0,5
HfO <sub>2</sub> (ağ. %)	< 5,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ağ. %)	≤ 0,1 ~ 0,4
SiO <sub>2</sub> (ağ. %)	≤ 0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ağ. %)	≤ 0,01
Na <sub>2</sub> O (ağ. %)	≤ 0,06
Spesifik yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	7 ± 2



Şekil 1. Granül formundaki zirkonya tozu [8].

Mikronaltı tane boyutuna sahip 5 g yttria stabil zirkonya tozu %5'lik PVA (polivinilalkol) bağlayıcı ile karıştırılarak, homojen bir karışım hazırlanmıştır. Pelet üretimi için hazır hale gelen homojen toz karışımı, 100 MPa basınç altında, oda sıcaklığında, tek eksenli hidrolik preste 10 mm çapında silindirik çelik kalıpta preslenerek altı adet pelet üretilmiştir. Peletlerin yarısı 1300°C'de (Z<sub>13</sub>), ve diğer yarısı 1500°C'de (Z<sub>15</sub>), 10°C/dk'lık ısıtma hızında 2 saat süreyle sinterlenmiştir.

### 2.2. Karakterizasyon

Kullanılan zirkonya tozlarının tane boyutunu belirlemek için önce Mastersizer 3000 cihazı yardımıyla hacimsel tane boyut analizi yapılmıştır.

Sinterlenmiş numunelerin yoğunluğu, ASTM-C373 standardına göre Arşimed prensibi ile belirlenmiştir [9]. Sonra karakterizasyon işlemleri için soğuk kalıplama işlemi ile bakalıte alınan numunelere zımparalama ve parlatma işlemleri yapılmıştır. Yüzeyi parlatılmış numunelere iki farklı yük altında (HV1 ve HV5) vickers izi sertlik testi

uygulanmıştır. Sertlik değerleri aşağıdaki 1 denklemi kullanılarak, her bir iz için optik olarak belirlenmiş çentiğin, diagonal uzunluğundan hesaplanır [10].

$$HV = 1,854 P / d^2 \quad (1)$$

Burada; HV Vickers sertliğini, P uygulanan yükü (kgf) ve  $d(d_1 \cdot d_2)$  ortalama diagonal uzunluğunu ( $d_1$  ve  $d_2$  = köşegen uzunlukları, mm) göstermektedir.

Çalışmada iz kırığından yola çıkılarak sinterlenen peletlerin iz kırığı tokluk değeri ( $K_{IC}$ ) Vickers iz yöntemi ile ölçülmüştür.  $K_{IC}$  değerlerini hesaplamalarında Anstis ve arkadaşlarının geliştirdiği aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır [11].

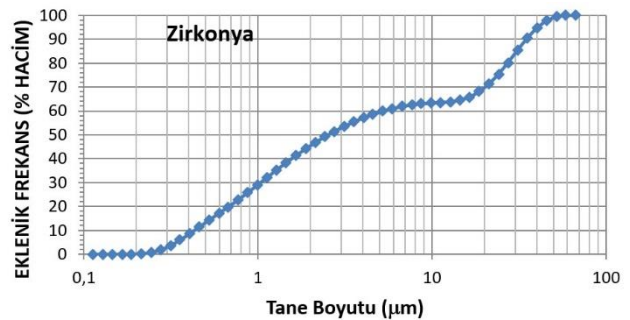
$$K_{IC} = \xi \left( \frac{E}{H} \right)^n P c^{-3/2} \quad (2)$$

Bu formülde  $\xi$  malzemede bağımsız bir sabit ve değeri 0,016'dır, n vickers testinde üretilen radyal çatlaklar için boyutsuz sabitidir ve değeri 0,5 olarak alınır, H sertlik değeri, E elastisite modülü, P vickers testinde iz yükü, c iz yüzeyinden ölçülen ortalama çatlak uzunluğu (Palmqvist çatlak uzunluğu) şeklinde ifade edilir.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 2'de zirkonya tozunun lazer ışını kırınımı yöntemiyle yapılan tane boyut analizi sonucu verilmektedir. Tozun hacimsel eklenik frekans sonuçları incelendiğinde bir kambur görülmektedir ve bu dağılımın tam mono-model olmadığını yani granül yapıdaki zirkonya tozlarının analiz sırasında sadece bir kısmının dağıtılabildiğini ve dolayısıyla elde edilen ortalama 3 µm tane boyut analiz sonucunun literatür (Çizelge 1) sonuçlarından farklı çıkmasının nedeni olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 2'de farklı sıcaklıkta sinterlenen numunelerinin teorik, ortalama arşimed ve göreceli yoğunluk değerleri verilmiştir. Bu sonuçlara göre beklenildiği üzere sinterleme sıcaklığının artmasına bağlı olarak göreceli yoğunluk değeri % 93,06'dan % 97,06'ya artmıştır.

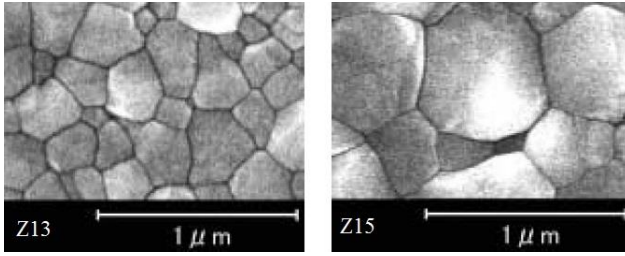


Şekil 2. Zirkonya tozlarının tane boyut analizi.

Çizelge 2. Z<sub>13</sub> ve Z<sub>15</sub> için teorik, ortalama arşimed ve göreceli yoğunluk değerleri.

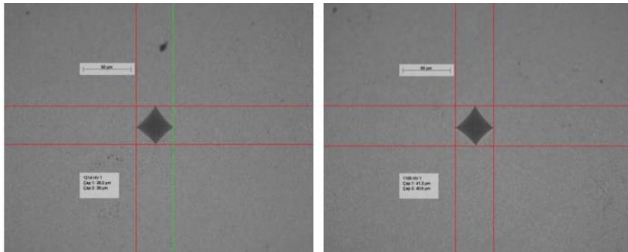
Numune kodu	$\rho_{\text{teorik}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{arşimed}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_{\text{göreceli}}$ (%)
Z <sub>13</sub>	6,05	5,63	93,06
Z <sub>15</sub>	6,05	5,87	97,06

Şekil 3'te verilen SEM görüntüsüne göre, sinterlenme sıcaklığının artmasına bağlı olarak sinterlenmiş zirkonya bünyede mikroyapıyı oluşturan tanelerin boyutlarının büyüdüğü bilinmektedir [8].



Şekil 3. 1300 (Z<sub>13</sub>) ve 1500°C (Z<sub>15</sub>)'de sinterlenmiş numunelerin mikroyapı görüntüleri [8].

Tüm numunelerin parlatılmış yüzeylerinden en az beşer adet 1 kgf (HV1: 9,8 N) yük uygulanarak vickers sertlik ölçümleri alınmıştır. Şekil 4'te 1500 ve 1300°C'de sinterlenen numunelerden alınan vickers sertlik testi ucu ile numuneler üzerine bırakılan örnek izler görülmektedir.



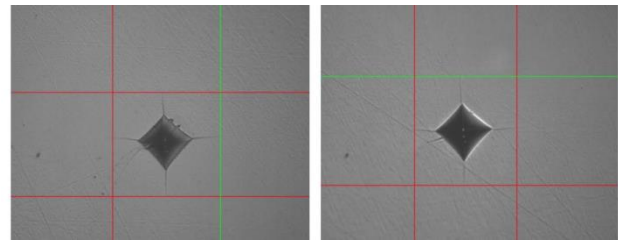
Şekil 4. Z<sub>15</sub> ve Z<sub>13</sub> için HV1 yük uygulanarak oluşturulmuş örnek vickers iz görüntüsü.

Çizelge 3'te Z<sub>15</sub> ve Z<sub>13</sub> için altı numuneye HV1 yükü beşer adet uygulanan sertlik iz sonuçları verilmiştir. Elde edilen verilere bakıldığında 1500°C'de sinterlenen numunelerin sertliklerinin ortalaması 1374, 1300°C'de sinterlenen numunelerin ise 1308 HV1'dir. Bu sonuçlara göre, 1500°C'de sinterlenen numunelerin test sonuçları 1300°C'de sinterlenen numunelerin test sonuçlarından daha yüksektir. Sinterleme sıcaklığının artması ile artan yoğunluk sonuçlarına bakılarak sertlik değerlerinde de artış gözlenmiştir.

Çizelge 3. Z<sub>13</sub> ve Z<sub>15</sub> için HV1 yük uygulanarak yapılan sertlik testi ortalama sonuçları.

Numune Kodu	Z <sub>13</sub>	Z <sub>15</sub>
Ortalama (HV1)	1308	1374
Standart Sapma	21,09	25,57

İzin köşelerinden çatlak oluşmasını sağlayacak yüklerle yapılan deneyde oluşturulan çatlak boyları belirlenmiş ve denklem (2) yardımıyla iz kırığı tokluğu (K<sub>IC</sub>) hesaplamaları yapılmıştır. Altı numune için Şekil 5'te 5 kgf (HV5: 49 N) yük uygulanarak oluşturulmuş vickers iz ile Palmqvist çatlak görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 5. Z<sub>15</sub> ve Z<sub>13</sub> için HV5 yük uygulanarak oluşturulmuş örnek vickers iz ile Palmqvist çatlak görüntüleri.

Vickers sertlik testi ucu kullanılarak HV5 yük ile yapılan iz kırığı testi sonuçları ise Çizelge 4'te verilmiştir. Elde edilen verilere göre, 1500°C'de sinterlenen numunelerin sertliklerinin ortalaması 1363, 1300°C'de sinterlenen numunelerin ise 1289 HV5'tir. Uygulanan yük miktarının artırılması sertlik değerlerinin bir miktar düşmesine neden olmuştur.

Çizelge 4. Z<sub>13</sub> ve Z<sub>15</sub> için HV5 yük uygulanarak yapılan sertlik testi ortalama sonuçları.

Numune Kodu	Z <sub>13</sub>	Z <sub>15</sub>
Ortalama (HV5)	1289	1363
Standart Sapma	7,49	32,07

2 nolu formülde kullanılan H değerinin her iz için ayrı ayrı hesaplanması gerektiğinden dolayı iz kırığı testi esnasında yapılan HV5 vickers sertlik testi sonuçları verilmiştir. Hesaplanan K<sub>IC</sub> değerleri ve bu değerlerin ortalamasının bulunduğu Çizelge 5'te görülmektedir.

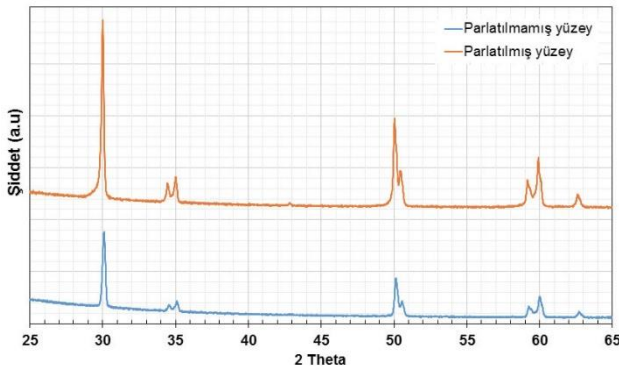
Çizelge 5. Z<sub>13</sub> ve Z<sub>15</sub> numunelerinden elde edilen değerler ile hesaplanan kırılma tokluğu değerleri.

Numune Kodu	Z <sub>13</sub>	Z <sub>15</sub>
Ortalama (MPa.m <sup>1/2</sup> )	4,43	5,12
Standart Sapma	0,22	0,19

1500°C'de sinterlenen Z<sub>15</sub> numunesinin K<sub>IC</sub> değerlerinin de Z<sub>13</sub>'e göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara bakıldığında sinterleme sıcaklığı ile yoğunluk ve tane boyutu artmıştır. Artan tane boyutu ile HV1 ve HV5 yükü yapılan sertlik sonuçlarının her ikisinde artma görülmüştür. Aynı zamanda kırılma tokluğu değerleri de artmıştır.

Kalıntı gerilmeleri pek çok şekilde malzemede oluşmaktadır bunlardan biri yüzey işlemleridir [12]. Sertlik ve iz kırığı tokluğu testleri için numunelerin yüzeyleri öncelikle zımparalama ve parlatma işlemlerinin uygulanması zorunludur. Bu işlemler sırasında zirkonya seramiklerinin yüzeyinde kalıntı gerilimi oluşup oluşmadığı araştırılmıştır. Kalıntı gerilmeleri incelemesi için zirkonya seramiklerinin patlatılmış ve parlatılmamış yüzeylerine X-ışını kırınımı (XRD) analizi yapılmıştır. Şekil 6'da XRD sonuçları verilmektedir.

Bu sonuçlara göre zımparalama ve parlatma işlemleri sonrası zirkonya yüzeyinden daha yüksek şiddetlerde kırınım olduğu fakat bunun yanında parlatılmamış yüzeye göre pik açılarının (30° ve 50° gibi) genişlediği gözlenmiştir. Bu sonuçlar literatür ile uygunluk göstermekte dolayısıyla yüzeyde oluşturulan kalıntı gerilmelerinin kristal yapıda çarpılmalara neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6. Parlatılmış ve parlatılmamış numune yüzeyine yapılan XRD sonuçları.

## Kaynaklar

- [1] Ö. Kırmalı and A. K. Özdemir, "Zirkonya Esaslı Seramikler," Sağlık Bilim. Dergisi, İnönü Üniversitesi, vol. 2, pp. 15–18, 2012.
- [2] T. Boyraz, "Farklı Yöntemlerle Şekillendirilmiş CaO/MgO Katkılı Stabilize Edilmiş ZrO<sub>2</sub> Esaslı Seramiklerin Fiziksel ve Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi," İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [3] M. Arın, "Zirkonya Seramiklerinin ve ZrO<sub>2</sub>-Tin Kompozitlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu," İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [4] D. Casellas, J. Alcalá, L. Llanes, and M. Anglada, "Fracture variability and R-curve behavior in yttria-stabilized zirconia ceramics," J. Mater. Sci., vol. 36, no. 12, pp. 3011–3025, 2001.
- [5] J. Eichler, J. Rödel, U. Eisele, and M. Hoffman, "Effect of grain size on mechanical properties of submicrometer 3Y-TZP: Fracture strength and hydrothermal degradation," J. Am. Ceram. Soc.,

- vol. 90, no. 9, pp. 2830–2836, 2007.
- [6] M. Trunec, "Effect of grain size on mechanical properties of 3Y-TZP ceramics," Ceram. - Silikaty, vol. 52, no. 3, pp. 165–171, 2008.
- [7] H. L. Chu, C. L. Wang, H. E. Lee, Y. Y. Sie, R. S. Chen, W. S. Hwang, and M. C. Wang, "Effect of sintering process parameters on the properties of 3Y-PSZ ceramics," IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., vol. 47, p. 012005, 2013.
- [8] Tosoh Zirconia Powder, "Specification and typical properties Grades: TZ-3Y-E, 3YS-E, 3YB-E, 3YSB-E, 3YSB-C," 2004.
- [9] Bulk Density of Fired Whiteware, "Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products," ASTM C373-88, vol. 88, no. Reapproved. pp. 1–2, 1999.
- [10] Hardness, "Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics," ASTM C1327-03. 2003.
- [11] G. Anstis and P. Chantikul, "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements," J. Am. Ceram. Soc., vol. 46, no. September, pp. 533–538, 1981.
- [12] T. Pradell, P. Glaude, S. D. Peteves, and E. Bullock, The measurement of residual stress in engineering ceramics. ECSC-EEC-EAEC Brussels Luxembourg, 1990.

# PRODUCTION OF CAS (CaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub>) CERAMICS FROM FLY ASH AND EGGSHELLS

## UÇUCU KÜL VE YUMURTA KABUĞUNDAN CAS (CaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub>) SERAMİKLERİN ÜRETİMİ

Zafer Yavuz MERKİT, Nil TOPLAN

Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Sakarya, Türkiye, E-posta: zafermerkit@gmail.com

### Özet

Bu çalışmada atık hammadde olarak uçucu kül ve yumurta kabuğuna ilaveten SiO<sub>2</sub> hammaddesi kullanılarak CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAS) üçlü denge diyagramına göre düşük ergime sıcaklığına sahip ağ. % 27.5 CaO-%15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -% 57.5 SiO<sub>2</sub> içeren CAS bileşimi başlangıç bileşimi olarak belirlenmiştir. Tartılan hammaddeler bilyalı değirmende yaş olarak 3 saat homojen karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Etüvde kurutma işlemi ardından 294 MPa basınç altında silindirik kalıpta preslenen numuneler 10°C/dk ısıtma hızında 1000°C-1250°C sıcaklık aralığında 1-5 saat süre ile sinterlenmiştir. Başlangıç tozlarının ve üretilen CAS seramiklerin mikroyapıları incelenmiş ve faz analizleri belirlenmiştir. 1250°C'de 5 saat sinterlenen numuneler 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde korozyon testine tabi tutulmuş ve 15 gün boyunca oluşan ağırlık değişimleri hesaplanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** CAS seramikler, uçucu kül, yumurta kabuğu, korozyon

### Abstract

In this present study, lower melting point of CAS composition which contain 27.5 wt.% CaO - 15 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 57 wt.% SiO<sub>2</sub> according to ternary phases diagram of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAS), was determined as the starting materials using fly ash and egg shells as a waste raw materials and pure SiO<sub>2</sub>. The calculated amounts of oxides for the indicated compositions were ball milled for 3 h using distilled water as the milling media. After drying, the powders pressed in cylindrical mould under the pressure of 294 MPa. The samples were fired in an electric furnace with a heating rate of 10 °C.minute<sup>-1</sup> at 1000°C to 1250°C for periods of 1-5 hour. Then, the fired samples were cooled to room temperature in the furnace. Microstructure of starting raw material's powder and produced CAS ceramics were investigated and their phases analysis was determined. The samples which sintered 5 hour at 1250°C was leached in 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at room temperature and weight changes were calculated for 15 days.

**Keywords:** CAS ceramics, fly ash, eggshell, corrosion

### 1. Giriş

Endüstri devrimi dünyayı değiştirmiş, insanlık büyük ilerleme kaydetmiş fakat endüstrileşme doğal ortama olumsuz etkileri olabilecek atıkların üretimini de beraberinde getirmektedir. Son 50 yıldır özellikle endüstriyel olarak gelişmiş ülkelerde çevre bilinci, çevreyi kirleten atıkların yönetimi ve en uygun şekilde zararsız hale getirilmeleri konularında hassasiyetler gelişmiş ve önemli baskı grupları oluşmuştur. Bu alanda özellikle artan endüstrileşmeyle paralel olarak katı atıkların miktarları da artmaktadır. Bu atıklar genelde, termik santral uçucu külleri, metalurjik cürüfler, asbest içeren atıklar, farklı ortamlardan alınan çamur şeklindeki atıklar gibi toksik ve zararlı atıklar olup çevreye, toprağa, suya karışıtlarında çevresel sorunlara neden olmaktadır [1,2].

Kimyasal bileşim olarak, atık malzemelerde (MSW uçucu kül, kağıt çamuru vb.) baskın oksit büyük oranda silikadit (SiO<sub>2</sub>) ve bunu Alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve Kireç (CaO) yakından takip ederken son olarak flaks oksitler (alkali ve demir) gelir [3]. Bu yüzden bu atık malzemeler CAS (CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) esaslı seramik ve cam-seramik üretimi için hammadde kaynağıdır ve bu atıkların CAS sistemi içerisinde seramik ve cam-seramik olarak değerlendirilmesi; başlangıç bileşimi ve ısıtma şartlarının kontrolü ile istenilen özelliklere sahip çeşitli kristal fazlar elde edebilmekle mümkündür [4].

Uçucu küller, endüstride kullanılmayan düşük kaliteli kömürlerin termik santrallerde yakılarak elektrik enerjisi üretimi sırasında yan ürün olarak büyük miktarlarda ortaya çıkan atık malzemelerdir. Uçucu küllerin ancak küçük bir kısmı çimento, beton ve tuğla üretimi gibi alanlarda değerlendirilebilmekte geriye kalan kısmı ise, genellikle büyük hacimli havuzlarda veya düzenli depolama sahalarında birikmekte, az da olsa deniz deşarjı uygulaması yapılmaktadır. Bu atıkların bertaraf edilmesi ise hem ekonomik yönden hem de çevresel yönden büyük bir yük oluşturmaktadır [1,5-7].

Uçucu küller kimyasal olarak SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, MgO ve TiO<sub>2</sub> oksitlerinin karışımı olup, Kuvars, Mullit, Hematit, Manyetit ve Gibsit mineral fazlarını içermektedir. Tane boyutunun küçüklüğü nedeniyle öğütme masraflarının olmayışı, cam, cam-seramik ve seramik üretimine uygun oksitlerden oluşması, maliyetinin



çok düşük olması ve rezervinin bol olması uçucu külü cam, cam-seramik ve seramik üretiminde avantajlı bir hammadde kılmaktadır. Uçucu küllerden katma değeri yüksek ürünler elde etmeye yönelik yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu ürünlerin en önemlileri inşaat sektöründe olup; diğer kullanım alanları; jeoteknik uygulamalar, cam ve aşınmaya dirençli malzemeler, döküm kumu, kompozit üretimi, refrakter, yer ve duvar karosu ile antibakteriyel seramiklerdir. Ayrıca uçucu küller  $Al_2O_3$  ve  $SiO_2$  cam yapıcı oksitleri içermesinden dolayı nükleer santral atığı olan borat mineralinin camlaştırma yöntemi ile immobilizasyonunda da kullanılmaktadır [1,4,7-10].

Günümüzde, yeni saf malzemeler bulmaya büyük bir ilgi vardır ve yumurta kabuğu da bu malzemelerden biridir. Yumurtanın büyüklüğüne göre ağırlık % 7.8-13.6'sını yumurta kabuğu oluşturmaktadır. Yumurta kabuğu kalsiyum karbonat ( $CaCO_3$ ) ihtiva eder aynı zamanda organik maddeler, su, magnezyum karbonat ( $MgCO_3$ ) ve kalsiyum fosfat ( $Ca_3(PO_4)_2$ ) içerir.  $CaCO_3$  (%96), yumurta kabuğunun en önemli bileşenidir [11]. Bu yüzden araştırmacılar yumurta kabuğunun, CRT camlarından cam köpük üretimi ve poroz  $Si_3N_4$  üretiminde köpükendirici eleman olarak kullanılması üzerine araştırmalar yapmışlardır [12,13].

Termik santral uçucu küllerin cam seramik malzemelerin üretiminde özellikle silika kaynağı olarak değerlendirilmesi çalışmalarına ek olarak bu çalışmada; ikincil atık olarak yumurta kabuğu da kullanılarak mümkün olduğunca az hammadde sarfiyatı ile korozyon ve aşınmaya dayanımının gerekli olduğu alanlarda alternatif olarak kullanılabilen CAS esaslı seramiklerin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Böylelikle iki farklı atık malzeme kullanılarak üretilen nihai ürün eldesi ile çevre kirliliğinin önlenmesine destek olunacak ve atık kullanımı ile hammadde rezervleri kullanılmadan katma değeri yüksek ürünler elde edilmiş olacaktır.

## 2. Deneysel Çalışmalar

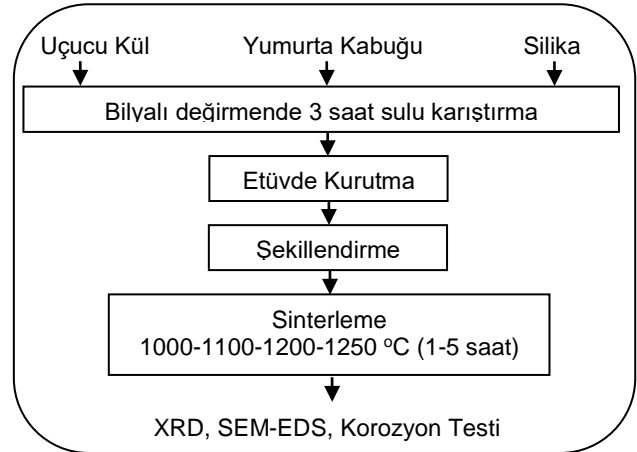
### 2.1. CAS Seramiklerin Üretimi

Mevcut çalışmada, CaO kaynağı olarak tavuk yumurta kabuğu; silika ve alümina kaynağı olarak Tunçbilek termik santral uçucu külü ve bileşimi tamamlamak üzere  $SiO_2$  kaynağı olarak saf kuvars CAS hammaddeleri olarak seçilmiştir. Başlangıç hammaddesi olan tavuk yumurta kabukları kaynatılıp yıkanarak üzerindeki kirlilerden temizlenmiş ve kabuk ile zarları birbirinden ayrılmıştır. Etüv fırında  $100^\circ C$ ' de 5 saat kurutulan yumurta kabukları, Retsch RS 100 marka halkalı değirmende 5 dk boyunca 700 devir/dk öğütülmüştür. Şekil 1'de yumurta kabuğunun toz haline getirilme aşamaları görülmektedir.



Şekil 1. Yumurta kabuğunun toz haline getirilmesi

CAS seramiklerin üretim akım şeması Şekil 2'de, deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Tablo 1'de verilmiştir. CAS bileşimini ( $CaO$  %27.5,  $Al_2O_3$  %15 ve  $SiO_2$  %57.5) oluşturacak şekilde yumurta kabuğu, uçucu kül ve silika tozu tartılmış ve homojen karışımı sağlamak üzere MSE marka bilyalı değirmende 3 saat süre ile 200 devir/dk hızla yaş olarak karıştırılmıştır. Etüvde kurutmanın ardından, MSE MP20 marka hidrolik pres yardımı ile 294 MPa basınç altında silindirik kalıp kullanılarak şekillendirilmiştir. Tabletler halindeki CAS numuneler Nabertherm P330 marka sinter fırınında  $10^\circ C/dk$  ısıtma hızı ile  $1000^\circ C-1250^\circ C$  sıcaklık aralığında 1-5 saat süreyle sinterlenmiştir.



Şekil 2. Deneysel çalışma akış diyagramı

Tablo 1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri[14]

Kimyasal Analiz (%)	Hammaddeler		
	Silika	Uçucu Kül	Yumurta Kabuğu
$SiO_2$	100	58.25	0.109
$Al_2O_3$	-	16.66	0.04
$CaO$	-	1.95	51.76
$MgO$	-	5.08	0.367
$Na_2O$	-	0.33	0.11
$K_2O$	-	1.37	0.083
$Fe_2O_3$	-	12.91	0.122
$SO_3$	-	0.76	0.597
Kızdırma Kaybı	-	2.09	46.63
$P_2O_5$	-	-	0.177
Cl	-	0.002	-

### 2.2. CAS Seramiklerin Karakterizasyonu

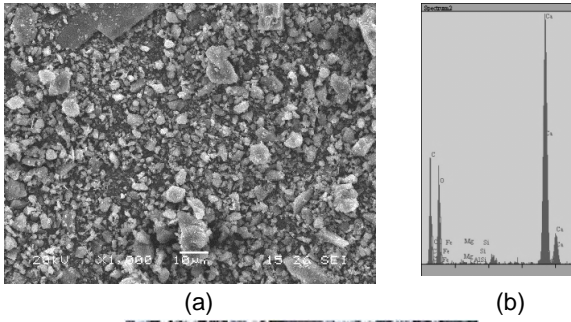
$1250^\circ C$ 'de 5 saat sinterleme sonucu üretilen CAS esaslı seramikler; %95 saflıkta MERCK marka 0.1 N sülfirik asit

çözeltisinde 15 gün boyunca oda sıcaklığında bekletilmesi ile ağırlık değişimleri ölçülerek korozyon testlerine tabi tutulmuş ve oluşan ağırlık kayıpları tespit edilmiştir. Rigaku marka DMAX/2200 model X-ray difraktometresinde (XRD) CuK $\alpha$  ışınımı kullanılarak tarama açısı (2 $\theta$ ) 10-90° arasında olacak şekilde, 1100 °C 3 saat ve 1250 °C 2 saat sinterlenen numunelerin faz analizi gerçekleştirilmiştir. Mikroyapısal incelemeler JEOL marka 6060 LV model taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

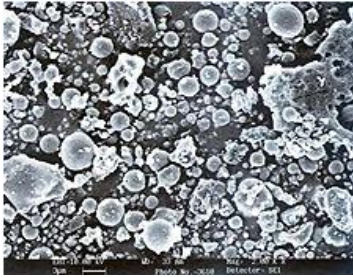
### 3. Deneysel Sonuçlar

#### 3.1. Mikroyapı Analizi

Şekil 3.a'daki yumurta kabuğuna ait SEM görüntüsünde tozların düzensiz şekilli ve farklı boyut aralıklarında olmasının halkalı değirmende gerçekleştirilen öğütme işleminden kaynaklandığı belirtilebilir. Şekil 3.b'de tavuk yumurtası kabuğu tozunun genel EDS analizinde baskın bileşen olarak, kalsiyum karbonat bileşenini oluşturan Ca, C ve O elementlerine ait pikler görülmektedir.



(a) (b)



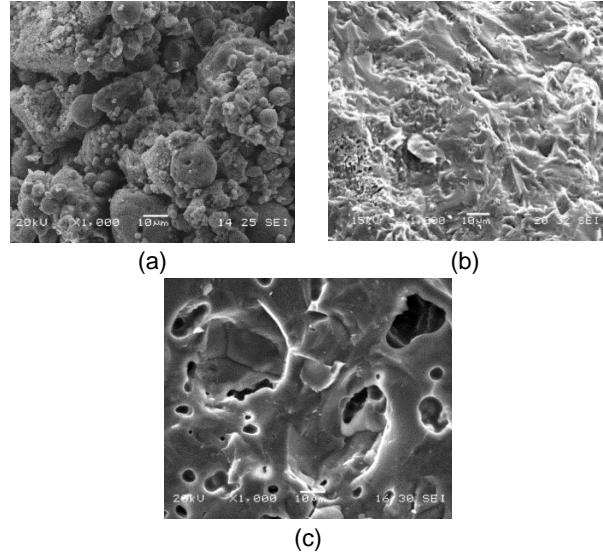
(c)

Şekil 3. (a) Yumurta kabuğu tozu SEM ve (b) EDS analizi, (c) Uçucu kül tozuna ait mikroyapı

Şekil 3.c'de Tunçbilek termik santrali uçucu külüne ait SEM mikroyapı görüntüsünden, 0.5-15  $\mu$ m arasında değişen büyüklüklerde ve çoğunluğu küresel olan taneciklerden oluştuğu görülmüştür [14].

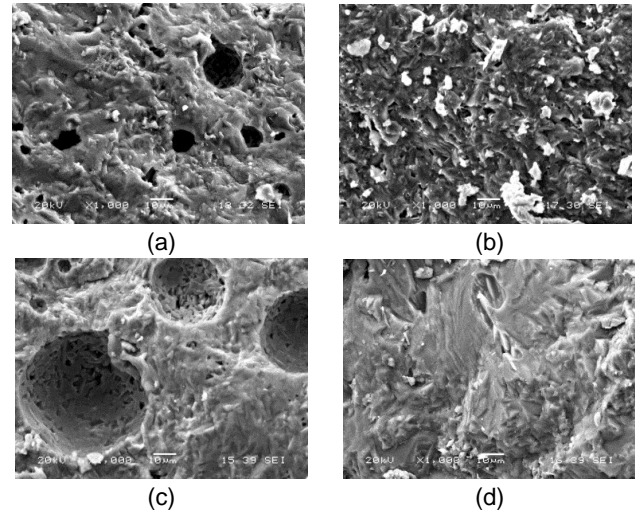
CAS seramik tozlarının preslendikten sonra farklı sıcaklıklarda 1 saat sinterlenmesi sonucu oluşan ürünlerden alınan kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 4'de verilmiştir. Şekil 4.a'dan tozların 1000°C 1 saat sinterleme şartlarının yeterli olmadığı gözlenirken, sinterleme mekanizmasının katı-hal sinterlemesi olduğu söylenebilir. Sıcaklığın 1200 °C'ye yükseltilmesi ile camlaşmanın

yoğunlaştığı; 1250 °C'lerde ise yapıya poroziteli camı yapının hakim olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4. (a) 1000 °C, (b) 1200 °C ve (c) 1250 °C'lerde 1 saat süre sinterlenen CAS seramiklere ait kırık yüzey SEM mikroyapıları

Şekil 5. a, b'de 1200 °C ve 1250 °C'lerde 2 saat süre ile sinterlenen numunelerin kırık yüzey SEM görüntülerinden süre ve sıcaklık arttıkça porozite azalmakla beraber por boyutu belirgin bir şekilde artmıştır. Por oluşumunun CaCO<sub>3</sub> dekompozisyonundan kaynaklandığı belirtilebilir [15]. CaCO<sub>3</sub> dekompozisyonu sonucu açığa çıkan CaO anortit oluşumunu başlatmaktadır [16].



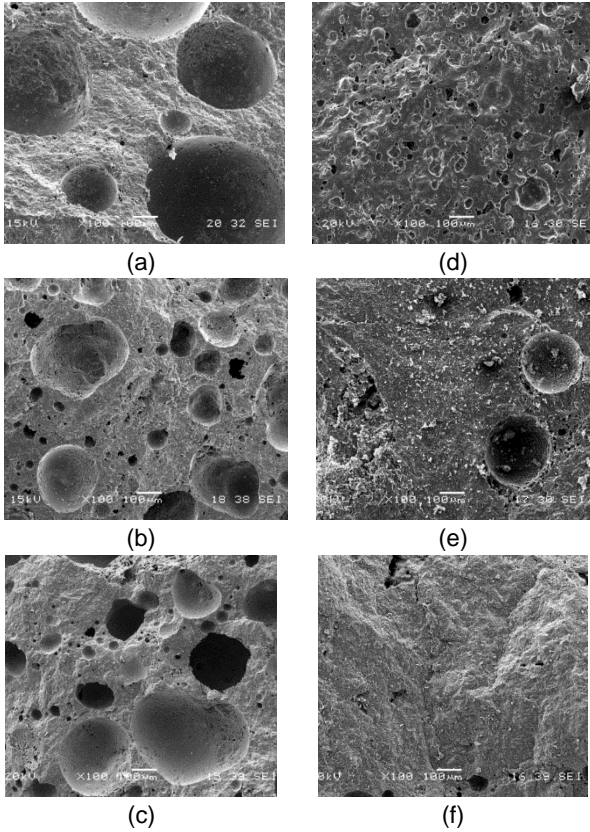
Şekil 5. (a) 1200 °C 2 saat, (b)1250 °C 2 saat, (c) 1200 °C 5 saat ve (d) 1250 °C 5 saat süre ile sinterlenen CAS seramiklere ait kırık yüzey SEM görüntüleri

Uygulanan her iki sıcaklıkta camı fazın yapıya hakim olduğu görülmektedir. Şekil 5.c'de por içerisinde gözlenen yoğun kristalin yapılar; ısıl işlem sırasında kalsit dekompozisyonu sonucu porlar içerisinde CaO miktarının bölgesel artması ile anortit oluşumunun diğer yüzeylere

oranla daha belirgin bir şekilde gerçekleştiğinin göstergesidir [17].

1200°C'lerde süre arttıkça yapıdaki porozitelerin arttığı dikkat çekmektedir. Porozitelerin bileşimde bulunan yüksek ergime sıcaklığına sahip bileşenlerden kaynaklandığı ve görüntü analizi için numunenin kırılması esnasında yüzeyden koparak uzaklaştığı düşünülmektedir. 1250°C'ye çıkıldığında uçucu kül bünyesinde bulunan ve düşük ergime sıcaklığına sahip alkali oksitlerin oluşturduğu camsı yapıyla porozitelerin azaldığı belirtilebilir.

Şekil 6.'da 1200°C'de ve 1250°C'de 1 saat, 2 saat ve 5 saat, sinterlenen kırık yüzey CAS seramik malzemelere ait SEM mikroyapılarından, 1200°C'de sürenin artması ile yapıdaki porozitelerin azalmadığı, 1250°C'ye çıkıldığında ise sinterleme süresi atıkça porozitenin azaldığı gözlenmiştir. 1200°C'de 2 saat ve 1250°C'de 5 saat sinterleme sonucu elde edilen numunelerin SEM görüntüsü ve EDS analizleri Şekil 7'de görülmektedir.



Şekil 6. a, b, c. 1200°C, d, e ve f. 1250°C'de 1, 2 ve 5 saat süre ile sinterlenen CAS seramiklerin kırık yüzey mikroyapıları

EDS tablosu incelendiğinde 1, 3, 4 ve 5 kodlu bölgelerin daha yoğun yapıya sahip olduğu ve 2 kodlu bölgenin ise poroziteli olduğu gözlenmiştir. 1 kodlu bölgenin SiO<sub>2</sub> ve CaO ağırlıklı olduğu, 2 kodlu bölgede ise CaO miktarının azalıp, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarının zenginleştiği, 3 ve 4 kodlu bölgelerin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> yönünden daha zengin olduğu, 5

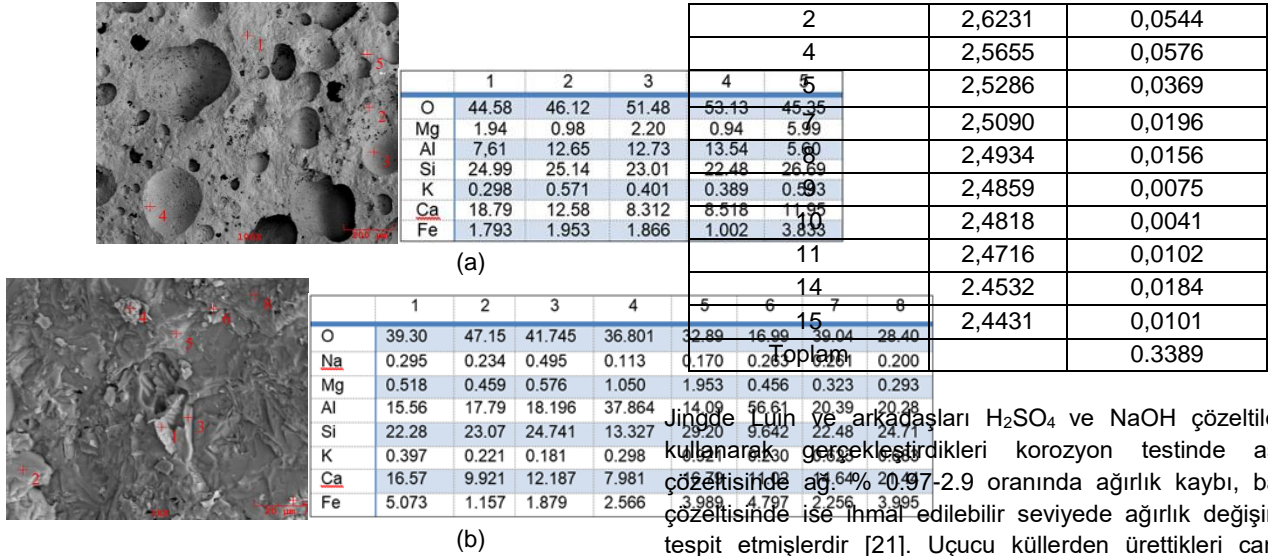
kodlu bölgenin ise Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranının düşük olduğu belirlenmiştir.

1250 °C'de 5 saat sinterlenen numunelere ait SEM görüntüsü ve EDS analizlerinde kodlanan 8 bölgeden 8 kodlu bölgenin CaO'ce en zengin bölge, 4 kodlu bölgenin ise en zayıf bölge olduğu; 6 kodlu bölgenin alümina açısından en zengin bölge 5 kodlu bölgenin ise silikanın en zengin olduğu bölge olduğu belirlenmiştir. EDS analizinde atom numarası yüksek olan element daha açık renkte gözüktüğünden; Ca elementi en açık renkli bölgelerde Al ve Si elementleri ise daha koyu renkli alanlarda gözlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının 1200°C'den 1250°C'ye ve süresinin 2 saatten 5 saate artması ile poroziteli yapının daha yoğun porozitesiz yapıya değişim göstermiştir. Lu ve arkadaşları çalışmalarında % 50-70 oranında uçucu kül kullanarak köpük cam üretimi gerçekleştirmişlerdir. Üretilen köpük camların SEM görüntüleri mevcut çalışmada 1200°C'lerde sinterlenen cam numunelerle benzerlik göstermektedir [18].

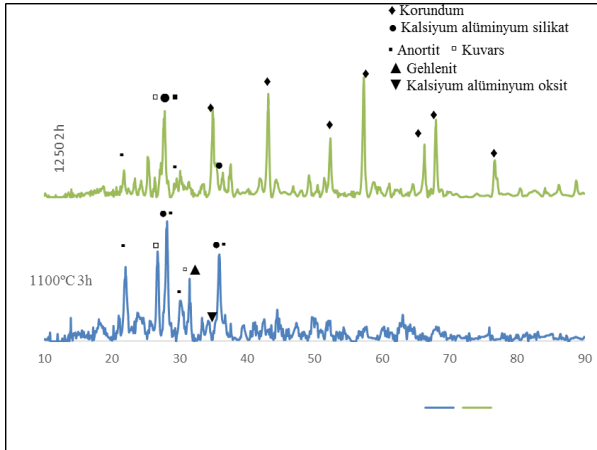
### 3.2. Faz Analizleri

Şekil 8.'de 1100°C'de 3 saat ve 1250°C'de 2 saat sinterlenmiş CAS numunelerin XRD analizleri verilmiştir. 1100°C ve altı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin sinterleme işleminden yaklaşık 1 hafta sonra kendi kendilerine parçalandıkları gözlenmiştir. Bu olay kalsiyum alüminyum oksit (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) çimento fazının hidratasyonundan kaynaklanmış olabilir. Bu sıcaklığın üzerinde ise böyle bir problemle karşılaşmamıştır. Şekildeki faz analizinden numuneler arasındaki faz farklılıkları görülebilmektedir. 1100 °C'de 3 saat sinterlenen örneklerde baskın faz anortit (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>), kuvars (SiO<sub>2</sub>), kalsiyum alümina silikat (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>) ve gehlenit (2CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>) olmakla beraber, düşük pik şiddetlerinde kalsiyum alüminyum oksit (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fazı da görülmektedir. M. Erol ve çalışma grubu CAS sistemine yakın Afşin Elbistan yöresi uçucu külü ile yaptıkları çalışmalarında benzer pik şiddetlerinde gehlenit fazını rapor etmişlerdir [19]. 1200 °C'de 2 saat sinterlenen numunelerde gehlenit ve kalsiyum alüminyum oksit fazları kaybolurken baskın faz olarak korundum (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ile beraber anortit ve kalsiyum alüminyum silikat fazları görülmektedir. Kağıt sanayii atık çamurlarının değişik tuğla bünyelerinde değerlendirilmesi isimli çalışmada M. Sütçü ve arkadaşları kağıt atık çamurundan ürettiği tuğlaların XRD analizlerinde, kullanılan atık miktarının artmasına paralel olarak yapıda anortit ve gehlenit fazlarının arttığını ve bununla birlikte basma dayanım değerlerinin düştüğünü tespit etmişlerdir [20]. Jingde Lu ve arkadaşları uçucu kül ile ilgili çalışmalarında anortit, mullit, diopsit, kalsit ve wollastonit fazlarına ulaşmışlardır [21].





Şekil 7. (a) 1200 °C'de 2 saat ve (b) 1250 °C'de 5 saat sinterlenen numunelerin SEM görüntüleri ve EDS analizleri



Şekil 8. 1100°C'de 3 saat ve 1250°C'de 2 saat sinterlenmiş numunelerin XRD analizleri

### 3.3. Korozyon Dayanımı

1250°C'de 5 saat sinterlenerek üretilen CAS esaslı seramikler; %95 saflıkta MERCK marka 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 15 gün boyunca oda sıcaklığında bekletilerek ağırlık değişimleri ölçülerek korozyon testine tabi tutulmuş ve tespit edilen ağırlık kayıpları Tablo 2'de verilmiştir. Tablodaki sonuçlar incelendiğinde 15 gün (360 saat) sonunda CAS esaslı seramik numunelerde %12.18 oranında ağırlık değişimi olduğu belirlenmiştir. 1 saat asit çözeltisinde bekletilen numunede ise yaklaşık olarak %0.31 oranında ağırlık değişimi gözlenmiş olup; bu değer üretilen malzemenin korozyon dayanımının iyi olduğunun göstergesi olarak belirtilebilir.

Tablo 2. Korozyon testi ağırlık değişimi değerleri

Ölçüm süresi (gün)	Ağırlık (g)	Ağırlık kaybı (g)
0	2,7820	-
1	2,6775	0,1045

Jin ve ark. arkadaşları H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaOH çözeltileri kullanarak gerçekleştirdikleri korozyon testinde asit çözeltisinde ağırlık kaybı, baz çözeltisinde ise inhar edilebilir seviyede ağırlık değişimi tespit etmişlerdir [21]. Uçucu küllerden ürettikleri cam-seramikleri CH<sub>3</sub>COOH, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaOH çözeltilerinde korozyon testine tabi tutan araştırmacılar en yüksek ağırlık kaybı değerlerini HCl çözeltisinde tespit etmişlerdir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içindeki en düşük ağırlık kaybı 850°C'de ağırlık kaybı olarak 0.15 olarak bulunmuştur [22]. Mei Yang ve arkadaşları atıklardan üretilen CAS esaslı cam seramik numunelerinde HCl içerisindeki ağırlık kaybının alkali çözeltide gerçekleştirilen deneylerden daha fazla olduğunu tespit etmişler ve bu durumu oluşan gehlenit fazının HCl çözeltisinde jelleşme göstermesi ile açıklamışlardır [23]. Cheng ürettiği 5 g'lık numuneleri kaynar 50 ml asit/alkali (ağırlık %20) çözeltide 1 saat süre ile bekleterek ağırlık değişimini tespit etmiş olup; en yüksek ağırlık değişimi değerleri HCl çözeltisinde bekletilen numunelerde görülmüştür [24].

## 4. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada uçucu kül, yumurta kabuğu ve çok az miktarda (yaklaşık % 5 saf) SiO<sub>2</sub> kullanılarak sitokiyometrik olarak ağırlıkça %57.5 SiO<sub>2</sub>, %27.5 CaO ve %15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren CAS esaslı seramik üretilmiştir. Yapılan faz analizlerinde 1100 °C'de 3 saat sinterlenen örneklerde anortit, kuvars, kalsiyum alüminyum silikat ve gehlenit fazı belirgin olarak görülmekle beraber ısıl işlem sıcaklığının artması ile beraber 1200 °C'de baskın fazlar anortit ve korundum olarak tespit edilmiştir. 1200 °C'de oluşan belirgin poroz yapı, sıcaklığın 1250 °C'ye çıkarılmasıyla yapıda oluşan camlaşma nedeni ile azalmıştır. 0.1N'luk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 15 gün boyunca gerçekleştirilen korozyon testinde toplam ağırlık kaybı 0.3389 gr bulunmuştur.

### Teşekkür

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje no: 2015-50-01-009) Deneysel çalışmalarındaki katkılarından dolayı lisans öğrencilerim Selin DOĞAÇ, İ.Etem EROĞLU,

Mesut BACAK'a teşekkür eder, başarılarının devamını dilerim.

## KAYNAKLAR

- [1] Günay, V., Yılmaz, Ş., Cam-Seramikler Bilim ve Teknolojisi. TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü, 2010.
- [2] André Zimmer (2010). Ceramic Products from Waste, Ceramic Materials, Wilfried Wunderlich (Ed.), ISBN: 978-953-307-145-9, InTech.
- [3] Raupp-Pereira, F., Hotza, D., Segadães, A.M. and Labrincha, J.A., Ceramic formulations prepared with industrial wastes and natural sub-products, *Ceramics International*. vol. 32, 2, 173–179, 2006.
- [4] Yoon, S.D., Lee, J.U., Lee, J.H., Yun, Y.H., Yoon, W.J., Characterization of Wollastonite Glass-ceramics Made from Waste Glass and Coal Fly Ash, *J. Mater. Sci. Technol.* vol. 29, 2, 149-153, 2013.
- [5] Cheng, T.W. and Chen, Y.S., On formation of CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass–ceramics by vitrification of incinerator fly ash, *Chemosphere*. vol. 51, 9, 817–824, 2003.
- [6] Hojamberdiev, M., Kameshima, Y., Nakajima, A., Okada, K. and Kadrova, Z., Preparation and sorption properties of materials from paper sludge, *Journal of Hazardous Materials*. vol. 151, 2–3, 710–719, 2008.
- [7] Erol, M. M., Küçükbayrak, S., Ersoy-Mericioğlu, A., Endüstriyel atıklardan cam, cam-seramik ve seramik üretimi, *İTÜ Dergisi/D Mühendislik*. vol. 6, 5-6, 106-119, 2007.
- [8] Sheng, J., Vitrification of borate waste from nuclear power plant using coal fly ash. (I) Glass formulation development, *Fuel*. vol. 80, 10, 1365-1369, 2001.
- [9] Sultana, P., Das, S., Bhattacharya, A., Basu, R. and Nandy, P., Novel Utilization of Bauxite – Treated Fly Ash – Based Ceramics for its Antibacterial Activity, *International Journal of Applied Ceramic Technology*. vol. 9, 3, 550–560, 2012.
- [10] Wang, S., Zhang, C. and Chen, J., Utilization of Coal Fly Ash for the Production of Glass-ceramics With Unique Performances: A Brief Review, *J. Mater. Sci. Technol.* vol. 30, 12, 1208–1212, 2014.
- [11] Buasri, A., Chaiyut, N., Loryuenyong, V., Wongweang, C., and Khamsrisuk, S., Application of Eggshell Wastes as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production, *Sustainable Energy*. vol. 1, 2, 7-13, 2013.
- [12] Chen, M., Wang, C., Wang, H., Fan, L., Xia, H. And Shi, Z., Fabrication of hierarchically porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foam ceramics with stamen-like cell structure, *Materials Letters*. vol. 132, 119–122, 2014.
- [13] Fernandes, H.R., Andreola, F., Barbieri, L., Lancellotti, I., Pascual, M.J., Ferreira, J.M.F., The use of egg shells to produce Cathode Ray Tube (CRT) glass foams, *Ceramics International*. vol. 39, 8, 9071–9078, 2013.
- [14] Türker, P., Erdoğan, B., Katnaş, F., Yeğinoğlu, A., Türkiye'deki Uçucu Küllerin Sınıflandırılması ve Özellikleri, Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, Fersa Matbaacılık, Ankara, 2009.
- [15] Ponsot, I., Bernardo, E., Bontempi, E., Depero, L., Detsch, R., Chinnam, R.K., Boccaccini, A.R., Recycling of pre-stabilized municipal waste incinerator flyash and soda-lime glass into sintered glass-ceramics, *Journal of Cleaner*. vol. 89, 224–230, 2015.
- [16] Ke, S., Cheng, X., Wang, Y., Wang, Q., Wang, H., Dolomite, wollastonite and calcite as different CaO sources in anorthite-based porcelain, *Ceramics International*. vol. 39, 4953–4960, 2013.
- [17] Traoré, K., Kabré, T.S. and Blanchart, P., Gehlenite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix, *Ceramics International*. vol. 29, 377–383, 2003.
- [18] Chen, B., Wang, K., Chen, X. and Lu, A., Study of Foam Glass with High Content of Fly Ash Using Calcium Carbonate as Foaming Agent, *Materials Letters*. vol. 79, 263–265, 2012.
- [19] Erol, M., Küçükbayrak, S. and Ersoy-Mericioğlu, A., Characterization of sintered coal fly ashes, *Fuel*. vol. 87, 1334–1340, 2008.
- [20] Sütçü, M., Akkurt, S., Kağıt Sanayii Atık Çamurlarının Değişik Tuğla Bünyelerinde Değerlendirilmesi, Uluslararası Katılımlı VII. Seramik Kongresi, TE148, 2008.
- [21] Luan, J., Li, A., Su, T., Cui, X., Synthesis of nucleated glass-ceramics using oil shale fly ash, *Journal of Hazardous Materials*. vol. 173, 427–432, 2010.
- [22] Cheng, T.W., Ueng, T.H., Chen, Y.S., Chiu, J.P., Production of glass-ceramic from incinerator fly ash, *Ceramics International*. vol. 28, 779–783, 2002.
- [23] Yang, M., Guo, Z., Deng, Y., Xing, X., Qiu, K., Long, J., Li, J., Preparation of CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass ceramics from coal gangue, *International Journal of Mineral Processing*. vol. 102–103, 112–115, 2012.
- [24] Cheng, T.W., Effect of additional materials on the properties of glass-ceramic produced from incinerator fly ashes, *Chemosphere*. vol. 56, 127–131, 2004.



# INVESTIGATION OF PITTING FORMATION IN CURVILINEAR INVOLUTE TOOTH PROFILE GEARS WHICH FIRST TIME MANUFACTURED USING AISI 8620 STEEL

## AISI 8620 ÇELİĞİ KULLANILARAK İLK DEFA İMAL EDİLEN EĞRİSEL EVOLVENT PROFİLLİ DİŞLİ ÇARKLARDA PULLANMA HASARI OLUŞUMUNUN ARAŞTIRILMASI

Mahir UZUN<sup>a</sup>, Mehmet Mehdi MUNİS<sup>b</sup>, Hayrettin DÜZCÜKOĞLU<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Bingöl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bingöl, Türkiye, E-posta: muzun@bingol.edu.tr

<sup>b</sup>Bingöl Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bingöl, Türkiye,

E posta:mehmetmehdimunis@hotmail.com

<sup>c</sup>Selçuk Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye,

E- posta:hayduzcukoglu@hotmail.com

### Özet

Bu çalışmada, konvansiyonel imalat yöntemleri ile imal edilemeyen ancak CNC freze tezgahları kullanılarak AISI8620 çeliğinden ilk defa başarılı şekilde imal edilen ve sementasyon yüzey sertleştirme işlemi uygulanan eğri evolvent profilli dişli çarkların diş yanağında oyuklaşma oluşumu incelenmiştir. Bu dişli çarklar için deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar, oluşan temas çizgisi göz önünde bulundurularak hertz yüzey basıncı ile ilişkilendirilerek desteklenmiştir. Eğri evolvent profilli dişli çarklarda oluşan temas çizgisi aynı diş genişliğine sahip düz dişli çarkta oluşan temas çizgisinden daha büyük olduğundan, concav-convex dişli çarklarda temas bölgesinde oluşan maksimum hertz basıncı, düz dişli çarklarda temas bölgesinde oluşan maksimum hertz basıncından daha düşük olmaktadır. Bu nedenle oyuklaşma oluşumu concav-convex dişli çarklarda oldukça geciktirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** dişli çarklarda yorulma hasarı, pullanma, dişli çarklarda aşınma.

### Abstract

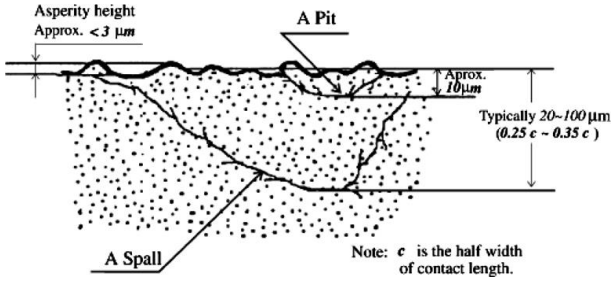
When curvilinear profiled involute gears compared to spur gears and herringbone profiled gears, they work less noise, is better load-carrying capability proven by studies in the literature. However, these gears cannot be manufactured with standard manufacturing methods. For this reason, it is not widely used in industries of these gears. In this study, in order to ensure the availability of curvilinear profiled involute gears which are not widely used due to difficulties enforced in manufacturing methods have been manufactured with 3D printer which can be an alternative manufacturing methods and accuracy analysis of these gears have been performed.

**Keywords:** Curvilinear tooth profile gear, gear manufacturing methods, manufacturing method with 3D printer

### 1. GİRİŞ

Dişli çarklarda diş yanağı üzerinde yüzey pullanması en sık görülen çalışma hasarlarından biridir[1]. Oyuklaşma bir yorulma olayıdır ve temas yüzeyinin kademe kademe bozulması sonucu oluşur. Oyuklaşma yüzeyden küçük kırılmaların oluşması şeklinde görülebileceği gibi, tekrarlı yüklemeler sonucunda çatlak başlangıcı şeklinde görülebilen bir hasardır. Gerçekte çatlak yeterince büyüdükünde, yüzey boyunca kırılma meydana gelir[2]. Bu hasar türü temas noktasında kırılmanın başlangıcını oluşturan mikro çatlakların başlangıcı kabul edilir.[3-4]. Pullanma sertleştirme şeklinde ısıl işlemler sırasında gözlemlenebilir. Yüzey temas sonucu yorulmanın iki temel şekli mevcuttur. Bunlar pullanma ve oyuklaşmadır. Karıncalaşma(oyuklaşma) hasarı çok yüzeysel çatlaklar şeklinde oluşur. Pullanma ise temas noktasında daha derin oyuklardan meydana gelir. Derinlik oyuklaşmada 10 µm, pullanmada ise 20-100µm dur (Şekil1)[5]. Bir çok çalışmada bu iki hasar türünü birbirinden ayırmak kolay değildir ve aynı hasar türü olarak tanımlanmaktadır. Son yıllarda yapılan bir çok çalışmada temas noktasında çatlak başlangıcı ve gelişmesi tam olarak tanımlanamamıştır. Yağlamanın ilk başlangıç aşamasından sonra hidrolik çatlak mekanizması çatlak ilerleme hızını artırır. Küçük bir çatlak oluştuğunda, gerilme yoğunlaşmaları birleşir ve yüksek yağlama basıncı çatlak içinde büyük kuvvet oluşturarak çatlak hızla ilerlemesine yol açar. Oyuklaşmanın diş yanak yüzeyinden ya da yüzey altından başladığı bilinmektedir. Yüzey kalitesi oyuklaşmayı çok etkiler. Kaliteli bir yüzeyde ve iyi bir yağlamada ise yüzey altından oyuklaşma oluşur[6]. Son yıllarda standart olmayan dişli çarklar olarak adlandırılan, geleneksel dişli çarklardan farklı dişli çarklar üretilmektedir. Eğri evolvent dişli çarklar bu dişli çarklardandır. Bu dişli çarklar CNC freze tezgahları kullanılarak başarılı şekilde imal edilmiştir[7]. İmalatlarının zorluğundan, endüstride kullanım alanı bulunmayan bu dişli çarklar için geliştirilen başarılı imalat yöntemlerinden sonra, bu dişli çarkların gürültü ve gerilme analizleri ve eğri evolvent dişli çarklar için kuru sürtünmeli aşınma deneyleri de yapılmıştır[8]. Hidrolik çatlak gelişimi, yüksek viskozite değerine sahip

yağlayıcı kullanılarak bastırılabilir. Bu şekilde bir yağlayıcı kullanımı, yağın çatlak içine ve uç kısmına girmesine engel olur[9]. Yorulma aşınması, yüzey iyileştirme ve yağlama gibi belirli malzeme parametrelerinden etkilendiği gibi, yük, hız ve temas şekli gibi mekanik parametrelerden de ciddi şekilde etkilenir[10]. Oyuklaşma oluşumu esnasında oluşan çukurların boyutu sertleştirilmemiş yüzeylerde 0,5-5 mm boyutunda olabilir. Sertleştirme işlemi uygulanmış yüzeylerde ise ancak yüzey büyütülerek oyuk gözlenebilir[11].



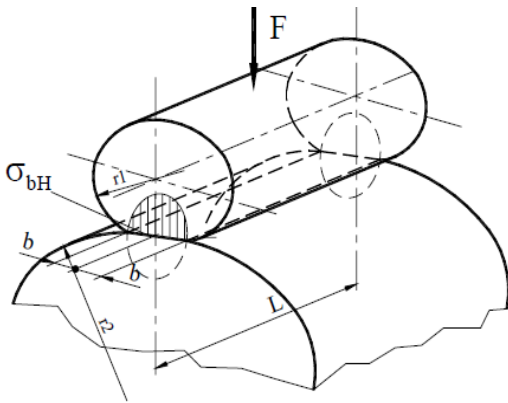
Şekil 1 Pitting and spalling [5]

Yüzey hasarının sebeplerini öğrenebilmek için bir çok sayısız deney yapmak gerekir. Yükün en aza indirilmesi ve temas noktasında eğriliğin optimum olması için dişlilerin geometrileri optimize edilmelidir. Yükün dağılımı Şekil 1'de verilmiştir. Yuvarlak yüzeyli iki cisim bir birine kuvvet altında dokunuyorlarsa, dokunma yerlerinde deformasyon oluşur. Bu dokunma yerlerindeki basma gerilmeleri, Hertz yüzey basıncı olarak adlandırılır. Dişli çarkların temas yüzeylerinde meydana gelen gerilme hesapları Hertz' in ortaya koyduğu teoriye göre yapılır[12].

$$\sigma_{BHmax} = -\sqrt{\frac{F.E}{2\pi.r.L(1-\nu^2)}} \quad (1)$$

Eşitlik 1' de  $F$  uygulanan normal yük,  $E$  elastisite modülü,  $r$  temas eden silindirin radyüsü,  $L$  temas çizgisinin uzunluğu, ve  $\nu$  poisson oranını ifade etmektedir. Genelde poisson oranı 0,3 alınır ve  $r$  ise dişlilerde equivalentradius olan  $\rho_e$  olarak alınır;

$$\rho_e = \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} \quad (2)$$



Şekil 2. Yuvarlak cisimlerde yüzey basıncı[12]

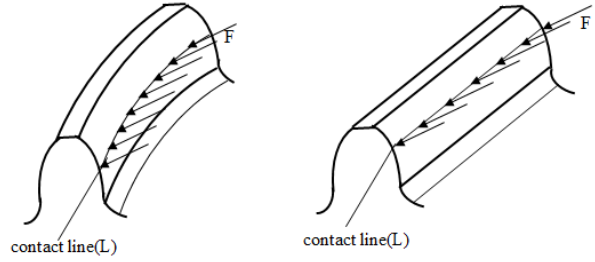
Eşitlik1' de  $\rho_e$  değeri yerine yazılırsa;

$$\sigma_{BHmax} = 0,418 \sqrt{\frac{F.E}{\rho_e.L}} \quad (3)$$

Maksimum yüzey gerilmesi taksimat dairesi üzerinde oluşur. Bu durumdaki temas bölgesi büyüklüğü Eşitlik4'ten elde edilir. Dişli temas yüzeyinde temas bölgesi altında oluşan maksimum kesme gerilmesi Eşitlik 5'te verilmiştir[6].

$$b_c = 3.04 \sqrt{\frac{F.\rho_e}{L.E}} \quad (4)$$

$$\tau_{max} = 0.3\sigma_{Hmax} \quad (5)$$



Şekil 3. Diş yüzeylerinde temas çizgisi

Eşitlik3'ten görüleceği üzere, temas çizgisinin uzunluğunun artması, temas bölgesinde oluşacak maksimum gerilmeyi azaltacaktır. Şekil 2'den görüleceği üzere aynı dişli büyüklüklerine sahip düz dişli çarklardaki temas çizgisi, concav-convex dişli çarklarda oluşan temas çizgisinden daha küçük değere sahiptir. Bu da, concav-convex dişli çarklarda temas bölgesinde oluşacak maksimum hertz basıncının, düz dişli çarklarda temas bölgesinde oluşan maksimum hertz basıncından daha düşük olduğunu gösterir.

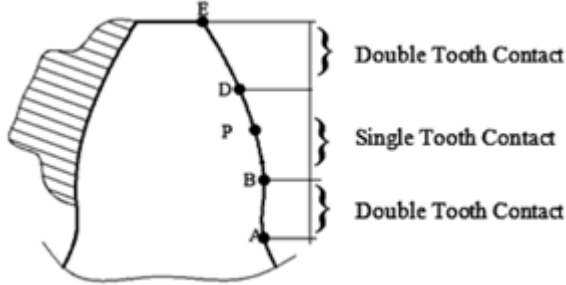
Bu çalışmada iki farklı diş profillerine sahip eğriselevovent profilli(concav-convex) dişli çarkların CNC tezgahları kullanılarak üretilmişlerdir (Şekil4). Daha sonra farklı tork değerlerinde ve farklı çalışma hızlarında deneyleri yapılarak oyuklaşma davranışları gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar aynı ölçülere sahip düz dişli çarklardan elde edilen sonuçlarla kıyaslanmıştır.



Şekil 4. Concav-convex dişli çarklar

Dişli çarkların teması üç aşamada incelenmiştir. Birinci aşamada tahrik edilen dişlinin diş dibi ile tahrik edilen dişlinin diş ucunun birleşme aşamasıdır. Bu aşamada yuvarlanma ve kayma aşamaları mevcuttur [9]. Ayrıca her iki dişli yükü paylaşır. İkinci aşamada ise dişliler

yuvarlanma dairesi hizasına gelir, burada kayma sıfırdır ve sadece yuvarlanma hareketi mevcuttur. Bu aşamada bir dişte oluşan kuvvet maksimum seviyededir. Son aşamada ise dişler artık birbirlerinden ayrılmaya başlamışlardır ve kayma doğrultusunda hareket ederler. Bu aşamada iki diş, diş yükünü paylaşırlar(Şekil5).



**Şekil 5.** Bir diş üzerindeki temas noktalarındaki yük dağılımı [13-17]

Dişli çarkların dişlileri birbirleri üzerinde hem yuvarlanırlar hem de kayarlar. Yuvarlanma hızı faydalıdır çünkü yağlayıcı temas yüzeyleri arasında sürükler ve yağ filmi tabakasının kalınlığını artırır ve pürüzlü temasların etkisini azaltır. Kayma hızı ise sürtünmeden dolayı ısı oluşumunu artırır ve pürüz oluşumunu artırır. Temas yüzeyinde yorulma hasarı;yuvarlanma dairesi boyunca, diş dibinde ve diş üstünde meydana gelir. Yuvarlanma dairesinin üzerinde ve altında, yuvarlanmaya kaymada eşlik eder. Eğer önemli sürtünme kuvvetleri mevcutsa, yüzey gerilmeleri yüzey altı gerilmeleri aşar ve çatlak, malzemenin içerisine doğru ilerlemeye başlar. Yuvarlanma temas yorulma ömrünü tahmin etmek teorik doğrulukla neredeyse imkansızdır. Yuvarlanmalı temas yorulması deneyler ile tespit edilebilir ancak, deney düzeneği ve deney şartları sonuçları etkiler.Yuvarlanmalı temas yüzey yorulma deneylerinin sonuçları her zaman için görecelidir, ama malzeme ve proses seçimi bu sonuçların belirlenmesinde son derece önemlidir. Dişli çarkta oyuklaşma formu oluşmadan önce bir oyuk hasarı oluşur. Başlangıç çukurlaşması denilen bu hadise oyuklaşmanın ilk aşamasıdır. İlk başlangıç çukurlaşması(oyuklaşması) diş profili yük taşımaya devam ettiği sürede ilerler. Dişliler, başlangıç çukurlaşmalarında değiştirilmezler, eğer bu durum dişlilerde aşırı gürültüye sebebiyet vermezse hatta bir süre sonra bu durum iyileşir.Yüksek hertz basıncı nedeni ile başlangıç oyuklaşması bölüm dairesi üzerine yayılır. Dişlilerde oyuklaşma, dişli yanaklarında temas yüzeylerinde çukurların oluşması ile karakterize edilir. Temas yüzeyi yorulma hasarı yüzeyden gelişebildiği gibi yüzey altı hasarı olarak ta gelişebilir.

Temas yorulmasının iki şekli vardır.Yüzeysel ve yüzeyaltı yorulması. Çatlak çekirdeği temas yüklemesi altında çatlakın yukarı veya aşağı doğru gelişmesine sebep olur. Çatlak bir defa başladı mı değişen hertz basıncı tarafından artık ilerler. Dişler önemli ölçüde zayıflamamış olmasına rağmen evolvent form tolerans değerlerinin altına düştüğünden gürültü oluşabilir.Eğer dişliler bu yükleme şartlarında çalışmaya devam ederlerse bu orta dereceli çukurlar önemli ölçüde derinleşir ve büyürler.

Çukurlaşma hasarı düz dişlileri daha fazla etkiler. Çünkü düz dişliler hareketi sorunsuz iletmek için çok doğru diş

profiline sahip olmalıdırlar. Başlangıç oyuğu dişlinin hassasiyetini azaltır ve üniform olmayan aşınmaya sebebiyet vererek dinamik yüklerin artmasına sebebiyet vererek gürültünün artmasına neden olur. Bu nedenle diş yanağının formu korunduğu sürece dişlinin servis ömrü artırılmış olur. Bu çalışma sonucunda eğrisevolvent diş profili düz dişliye göre daha fazla temas oranına sahip olduğundan, hertz basıncının temas çizgisi boyunca daha düşük olması ve bunun sonucunda da diş yüzeyinde oyuklaşmanın daha az olduğu görülmüştür. Bu durum, eğrisevolvent dişli çarkların çalışma ömrünün düz dişlilere kıyasla daha uzun olacağını göstermiştir.

## 2. MATERYAL ve METOT

Deneylerde AISI 8620 çeliği kullanılmıştır. Dişlilerin yüzey pürüzlülüğü Ra 0,2µm ve 0,5µm arasında üretilmiş ve dişli çarkın yüzeyi temizlenmiştir. Bu malzemenin ve deney esnasında kullanılan yağların özellikleri Tablo 1, Tablo 2 ve Tablo 3'te verilmiştir. Yaptığımız deneysel çalışmalarında geliştirdiğimiz profilin aşınma etkisini gözlemleyebilmek için katkılı yağ yerine baseoil kullanılmıştır. Bu deneyde yağ kullanılmasının amacı; temas yüzeyleri arasında oluşan yüksek ısıyı azaltmaktır. Isı tamamen ortadan kaldırılamaz ancak istenilen belirli değerler arasında tutulabilir [13-16].

**Tablo 1.** Dişli malzemesinin kimyasal bileşimi.

C	Si	Mo	Mn	Fe	P	S	Cr
0.39	0.03	0.1	0.792	98.	0.01	0.02	0.7
8	3	6	5	7	9	7	7

**Tablo 2.**Dişli çarkın büyüklükleri

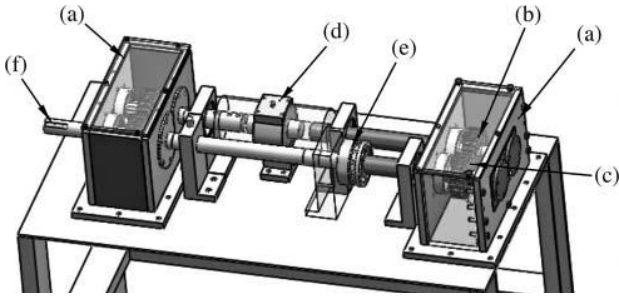
Parameter	Curvilinear (pinion) gear	Curvilinear driving gear
Module (mm)	6	6
Number of teeth	15	15
Profile shift factor (mm)	0.133	0.133
Standard meshing angle (deg.)	20	20
Tooth profile Radius (mm)	53	53
Tooth width (mm)	20	20

**Tablo 3.**Baseoil yağının kimyasal özellikleri

Property	Unit	Guarantee
Density at 15 C <sup>0</sup>	kg/l	0.888
Carbon residue, Rams bottom	wt%	0.2
Flash point	C <sup>0</sup>	246
Pour point	C <sup>0</sup>	-9.4
Viscosity kinematics at 40C <sup>0</sup>	cSt	95-100
Viscosity kinematics at 100C <sup>0</sup>	cSt	10.8-11.6
Viscosity index		95

### 2.1. Dişlilerin Çukurlaşma Deneyi

Dişlilerin çukurlaşma testi, FZG dişli test cihazında yapılmıştır. Diş yüzeylerinde oluşan oyuklaşmanın tespiti için bu tezgah kullanılmıştır (Şekil 6). Hertz yüzey basıncının oyuk oluşumuna etkisini incelemek için diğer değişkenler sabit tutulmuştur. Birbirleri ile çalışacak diş yüzeylerin rodajlaması için dişli çarklar 200 rpm devirde ve 10 N yük altında 45 dakika çalıştırılmıştır. Ayrıca, eğri selevolvent profilli dişli çarklar, sabit tork değeri için ve sabit hızda deneye tabi tutulmuşlardır. Her bir test esnasında operasyon şartları sabit tutulmuştur.

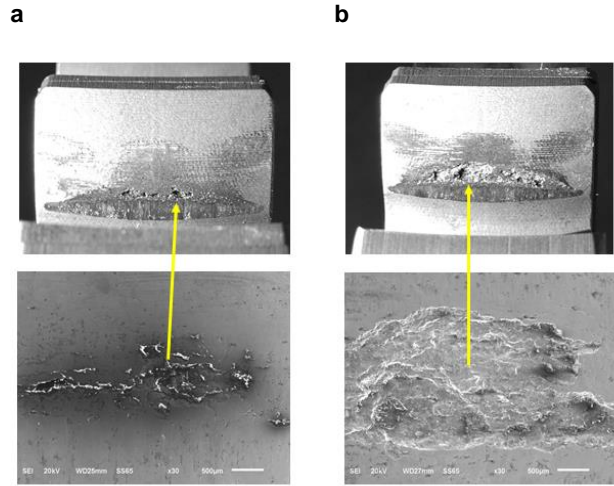


Şekil 6. FZG tezgahı (a) dişli kutusu, (b) test dişlisi, (c) AISI 8620 test dişlisi, (d) torquekaplini, (e) yük kaplini, and (f) motor milini [6].

Rodajlama işleminden sonra dişli çarklar deneye tabi tutuldu. Bu deney aşamasında, tork değerleri olarak 183,4Nm ve 239,3Nm uygulandı, devir 650 rpm olarak alındı ve sıcaklık sabit tutuldu. Yağlama esnasında 3 mikronluk filtre kullanılmış ve küçük parçacıkları tutması için mıknatıs kullanılmıştır. Herbir test 25C<sup>0</sup>'de başlamış ve yağın sıcaklığı 80 C<sup>0</sup>'ye ulaştığında soğutma işlemi başlamıştır. Test dişlileri her 1,95x10<sup>5</sup> çevrimde gözlemlenmiştir. Her bir dişli için 3 tekrür yapılmış ve her tekrürde yağ değiştirilmiştir. Ne zamanki çukurlar (pitler) 0,5-1 mm ulaştığında deney durdurulmuştur [17-18]. Yaklaşık 30x büyütme ile bir Jeol JSM-6510 brand SEM (Scanning Electron Microscope) elektron mikroskopunda ölçümler yapılarak yüklemeye çevrimi kaydedilmiştir.

### 3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Tek diş temas anında bölüm dairesi üzerinde tespit edilen çukurlaşma hasarı Şekil 7'de gösterilmiştir. Çatlaklar genellikle gerilmenin maksimum olduğu noktada başlarlar. Sonuç olarak çukurlaşma formunun oluşturulmasının geciktirilmesi dişlinin servis ömrünün arttırılması demektir. Bu çalışma sonucunda eğri selevolvent profilli dişli çarkın iç yüzeyinde oyuklaşma olayının neredeyse hiç oluşmadığı ancak dış yüzeyinde ise düz dişlilere oranla çok daha az oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu durumun sebebi, eğrilik yarıçapından kaynaklı hertz yüzey basıncını taşıyan alanın daha fazla olmasından kaynaklandığı açıktır. Yani daha az kuvvet daha az yüzeye uygulanmıştır.



Şekil 7. Çukurlaşma formunun oluşması (a) 183.4Nm tork, (b) 239.3Nm tork

Çukurlaşma oluşum süresi ve çevrimi, uygulanan yüke göre Tablo 4'te verilmiştir.

Table 4. Torques applied on the test gears and pitting formation

Test gears	Torque (Nm)	Average pitting formation life (cycle x10 <sup>6</sup> )
Concav-convex involute gears	183.4	5.070 (130h)
	239.3	3.510 (90h)

Bu çalışmada concav-convex evolvent profilli dişli çarklarda, çalışma koşullarında oyuklaşma hasarının tespiti yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda; concav-convex evolvent profilli dişli çarklarında oyuklaşma formunun daha yüksek çevrimlerde oluştuğu ve oyuk formlarının derinliğinin düz dişlilere kıyasla daha az olduğu tespit edilmiştir. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda, yük taşıma kabiliyetlerinin iyi olması, gürültüsüz çalışmaları ve aşınma direncinin daha iyi olması gibi avantajları belirlenmiş olan concav-convex evolvent profilli dişli çarklarda oyuklaşma formunun daha geç başlaması, bu

dişli çarkların endüstride düz dişli çarkların yerine kullanılabilme olasılıklarını arttırmaktadır. Ayrıca oyuk oluşum formunun, concav-convexevolvent profilli dişli çarklar için farklı eğrilik (concav-convex) yarıçaplarına sahip diş formları için de tespit edilerek optimum avantajlı yarıçapın tespitinin yapılması, dişli çarkların kullanılabilirliğine katkı sağlayacaktır.

**Acknowledgement:** Bu çalışma Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

#### 4. REFERANSLAR

- [1] Glodez S, Winter H, Stüve HP. A fracture mechanics model for the wear of gear flanks by pitting. *Wear* 1997;208:177–83.
- [2] Glodez S, Ren Z, Fajdiga G. Computational modeling of the surface fatigue crack growth on gear teeth flanks. *Communications in Numerical Methods in Engineering* 2001;17:529–41.
- [3] Fernandes P.J.L., McDuling C. Surface contact fatigue failures in gears. *Engineering Failure Analysis*, 1997;4(2):99–107.
- [4] Aslantas K, Tasgetiren S. A study of spur gear pitting formation and life prediction. *Wear*, 2004;257:1167–75.
- [5] Ding Y, Rieger N.F. Spalling formation mechanism for gears. *Wear*, 2003;254:1307–17.
- [6] Düzcükoğlu H, Çalık A, İmrek H, Karakaş M. Examination of Pitting and Wear in Borided, Carburized and Borocarbured AISI 8620 Gears. *Tribology* 2010;53:485-490.
- [7] Uzun M, Inan A. Manufacturing The New Type Concav-Convex Profile Involute Gears Modeled By CAD-CAM In CNC Milling Machines. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science and Engineering*, 2014;37:255-261.
- [8] Uzun M, Yıldız K. Investigating the Wear Behaviours of New Type Curvilinear Gears. *Acta physica polonica*, 2015;128:B-337.
- [9] Düzcükoğlu H, İmrek H. A new method for preventing premature pitting formation on spur gears. *Engineering fracture mechanics*, 2008;75:4431-4438.
- [10] Aslantas K, Tasgetiren S, Yalcın Y. Austempering retards pitting failure in ductile iron spur gears. *Engineering Failure Analysis*. 2004;11:935–41.
- [11] Klebanov B.M, Barlam D.M, Frederic E.N. *Machine Elements; life and design*. 2008, CRC press. Boca raton FL.
- [12] <http://www.guven-kutay.ch/mukavemet/05-1-gerilmeler.pdf>
- [13] Moosavi H. Optimization of spur gear systems by tooth profile and face width modifications. *PhDthesis, WichitaStateUniversity*; 1990.
- [14] Deutsche norm, FZG-Zahnrad-Verspannungs-Prufmaschine, DIN 51354; 1990.
- [15] Castro J, Seabra J. Scuffing and lubricant film breakdown in FZG gears Part I. Analytical and experimental approach. *Wear* 1998;215:104–13.
- [16] Tsai M.H., Tsai Y.C. A method for calculating static transmission errors of plastic spur gears using FEM evaluation. *Finite Elements And Design* 1997;27:345–57.
- [17] Glodez S, Flaker J, Ren Z. A new model for the numerical determination of the pitting resistance of gear teeth flanks. *Fatigue Fracture Engineering Materials Structure* 1997;20(1):71–83.
- [18] Glodez S, Ren Z, Flaker J. Surface fatigue of gear teeth flanks. *Comput.Struct.* 1999;73:475–83.



# THE EFFECT OF WOLLASTONITE ADDITION INTO HYDROXYAPATITE – MgO COMPOSITE ON PORE SIZE DISTRIBUTION

## VOLLASTONİT İLAVESİNİN HİDROKSİAPATİT-MgO KOMPOZİTİNDE POROZİTE DAĞILIMINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Şenol Avcı<sup>a</sup>, Recep Artır<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bilecik, Türkiye, E-posta: senol.avci@bilecik.edu.tr

<sup>b</sup> Marmara Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye, E-posta: recep.artir@marmara.edu.tr

### Özet

Son yıllarda, hidroksiapatitin sinterlenebilirliğinin geliştirilmesi için birçok sinterleyici ilavesi denenmiştir. Bu çalışmada, hidroksiapatitin sinterlenebilirliğine, mikroyapı gelişimine ve por boyut dağılımına wollastonit ilavesinin etkisini incelemek için, %5 MgO ilaveli hidroksiapatite %1-5 oranında wollastonit ilave edilmiştir. 1250°C'de 3 saat sinterlenen numunelerin gözenek boyut dağılımı civa porozimetresi kullanılarak ölçülmüştür. Numunelerin mikroyapı çalışmaları kırık yüzey üzerinde taramalı elektron mikroskobu kullanılarak (SEM) yapılmıştır. Çalışma sonucunda 1-5 % aralığında Vollastonit ilavesinin hidroksiapatitin gözenek miktarını ve gözenek boyutunu arttırdığı (1-100 mikron) ve elde edilen por boyut dağılımının scaffold uygulamaları için yeterli olmadığı sonucuna varılmıştır. Ancak wollastonit artışıyla beraber mekanik özellikleri iyileştirilmiş bulk malzeme olarak kullanım alanı bulabileceği düşünülmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Hidroksiapatit, MgO, Vollastonit, Por boyut dağılımı

### Abstract

In recent years, several sintering additives for hydroxyapatite have been tested to enhance its mechanical properties. In this study, wollastonite was added to hydroxyapatite (MgO 5% added) in the range of 1-5 wt % to investigate the effect of wollastonite on the sinterability, microstructural development and pore size distribution of the HA. Samples were sintered for 3 hours at 1250°C. After sintering, pore size distribution of samples was carried out by mercury porosimetry and porosity values were measured. Microstructure analysis was also performed on fracture surfaces of the samples by Scanning electron microscopy (SEM). It was found that the addition of wollastonite increases the porosity and pore sizes of the HA with a range of 1 to 100 micron. Consequently, pore size distribution of samples was not found to be adequate for HA scaffold application. However wollastonite added bulk HA with improved mechanical properties would be considered to find an application field.

**Keywords:** Hydroxyapatite, MgO, Wollastonite, Pore size distribution

### 1. Giriş

Kemiğin mineral yapısını oluşturan hidroksiapatit ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , (HA), yüksek biyoyumluluğu ve

biyoaktivitesi nedeniyle kemik ve diş implantı uygulamalarında yaygın araştırma konusudur [1]. Ancak zayıf mekanik özellikleri HA'ın yük taşıyan uygulamalarda kullanımını sınırlamaktadır [2]. HA'ın sinterlenebilirliğinin geliştirilmesi ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla çeşitli ilaveler denenmiştir [3,4].

Vollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ )(VS) bir zincir kalsiyum silikat mineralidir. Yüksek sinterleme sıcaklıklarında (1125°C) pseudo-vollastonite dönüşür. Vollastonit iyi biyoaktivitesi ve biyoyumluluğu nedeniyle biyomalzeme alanında kullanılabilirliği çalışılmış bir malzemedir [5]. Vücuda zararlı bir etkisi olmayan MgO'in, HA'ın mekanik özelliklerini arttırdığı bilinmektedir [6-8]. Ayrıca MgO, iyi bir biyoyumluluğa ve biyoaktiviteye sahiptir [8].

Biyomalzemelerde gözeneklilik önemli bir parametredir [9]. Gözenek büyüklüğü, geçirgenlik ve malzeme içine doku büyümesini teşvik etmesi ve kemiğin implant malzemeye tutunması açısından da gereklidir. İstenen özellikleri sağlayabilecek minimum gözenek boyutunun 100 µm olması gerektiği literatürde yer almaktadır [9]. Ancak gözeneklilik, mukavemeti düşürmesi açısından dikkatle takip edilmesi gereken bir parametredir [10-14]

HA yapı iskelesi (scaffold) yapılarından dolayı geçirgen özellik gösterirler, çünkü besin difüzyonunun, iç sıvıların, kan akışının, hücre büyümesinin ve fonksiyonların optimum düzeyde devamı için Tablo 1'de açıklandığı gibi gözenekli bir yapı ve uygun gözenek mimarisi ve uygun gözeneklilik değerinin olması önem arz etmektedir [15,16].

Tablo 1. İdeal gözenekli HA iskelesinde olması gereken por boyutu dağılımı [13]

Por boyutu	Biyokimyasal etkisi yada fonksiyonu
<1µm	Proteinlerle etkileşim Biyoaktiviteden sorumlu
1-20 µm	Hücreleri çekici tipte Hücre gelişim Hücre içi büyümesinde oryantasyon ve yönelme
100-1000 µm	Hücre büyüme Kemik iç büyümesi Mekanik güç için ön şart
>1000 µm	İmplant fonksiyonelliği İmplant tipi İmplant estetiği

Bu çalışma daha önce yapılan bir çalışmanın [17] devamı şeklindedir. %5 MgO ilaveli Hidroksiapatite %1-5

vollastonit katkısının gözenek boyutu ve dağılımına etkisi incelenmiş ve yorumlanmıştır.

## 2. Deneysel Çalışmalar

Numune üretimi, daha önce yapılan bir çalışmamızda [17] anlatıldığı gibi, %5 MgO ilaveli HA tozlarına ağırlıkça %1-5 aralığında vollastonit ilavesi yapılarak manyetik karıştırıcıda 3 saat karıştırılmıştır. Kullanılan ticari HA'nın ortalama tane boyutu 75 µm dir. Elde edilen toz karışımlar 200 MPa yük kullanılarak peletler halinde tek eksenli hidrolik preste basılmış ve 1250°C'de 3 saat sinterlenmiştir. Numuneler Tablo 2.'de gösterildiği gibi kodlanmıştır.

Tablo 2. Numune kodları ve bileşimleri (ağırlık % si olarak)

KOD	HA (%)	MgO (%)	Vollastonit (%)
H	100	0	0
HM	95	5	0
HMV-1	94	5	1
HMV-2	93	5	2
HMV-3	92	5	3
HMV-4	91	5	4
HMV-5	90	5	5

Sinterleme sonrası elde edilen numunelerin içerdiği gözenek miktarı ve boyutunun tespiti MICROMERITICS (AUTOPORE IV 9510) marka civalı porozimetre kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemde basınç kullanılarak malzemedeki gözeneklere penetre olan civa hacmi ile kullanılan basınç arasındaki bağıntı sayesinde, malzemenin gözenekliliği hakkında bilgi sahibi olunur [13]. Elde edilen por boyut dağılımlarının, por morfolojilerinin, partikül boyut ve morfolojilerinin incelenmesi amacıyla sinterleme sonrası HA kompozitlerinin, taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Zeiss Supra 40 VP) incelemesi kırık yüzeyler üzerinde yapılmıştır. Elde edilen por boyut dağılımı sonuçları SEM görüntüleri ile karşılaştırılarak HA kompozitlerinin doku büyümesi ve implant malzemeye tutunması açısından istenen özellikleri sağlayabilecek gözenek eğilimleri incelenmiştir.

## 3. Deneysel Sonuçlar

Deneysel çalışmalarda öncelikle sinterlenmiş HA kompozitlerinin SEM ile farklı büyütmelerde elde edilen mikroyapı fotoğrafları Şekil 1' de verilmiştir.

Görüntüler incelendiğinde malzemenin yaklaşık olarak 1 µm boyutunda gözenek içerdiği görülmektedir. Ancak gözenek dağılımı ve boyutu homojen olmayıp yer yer değişiklik görülmektedir. Gözenek morfolojisinin ise küresel, köşeli ve düzensiz geometrik şekillerden oluştuğu tespit edilmiştir. Por boyut dağılımı ölçümünde elde edilen porozitenin ve ortalama por çapının numune bileşimi ile değişimi Tablo 3'de verilmiştir. Bu tablodaki verilere göre vollastonit miktarı arttıkça hem porozite hem de ortalama por çapının genel olarak arttığı gözlenmiştir.

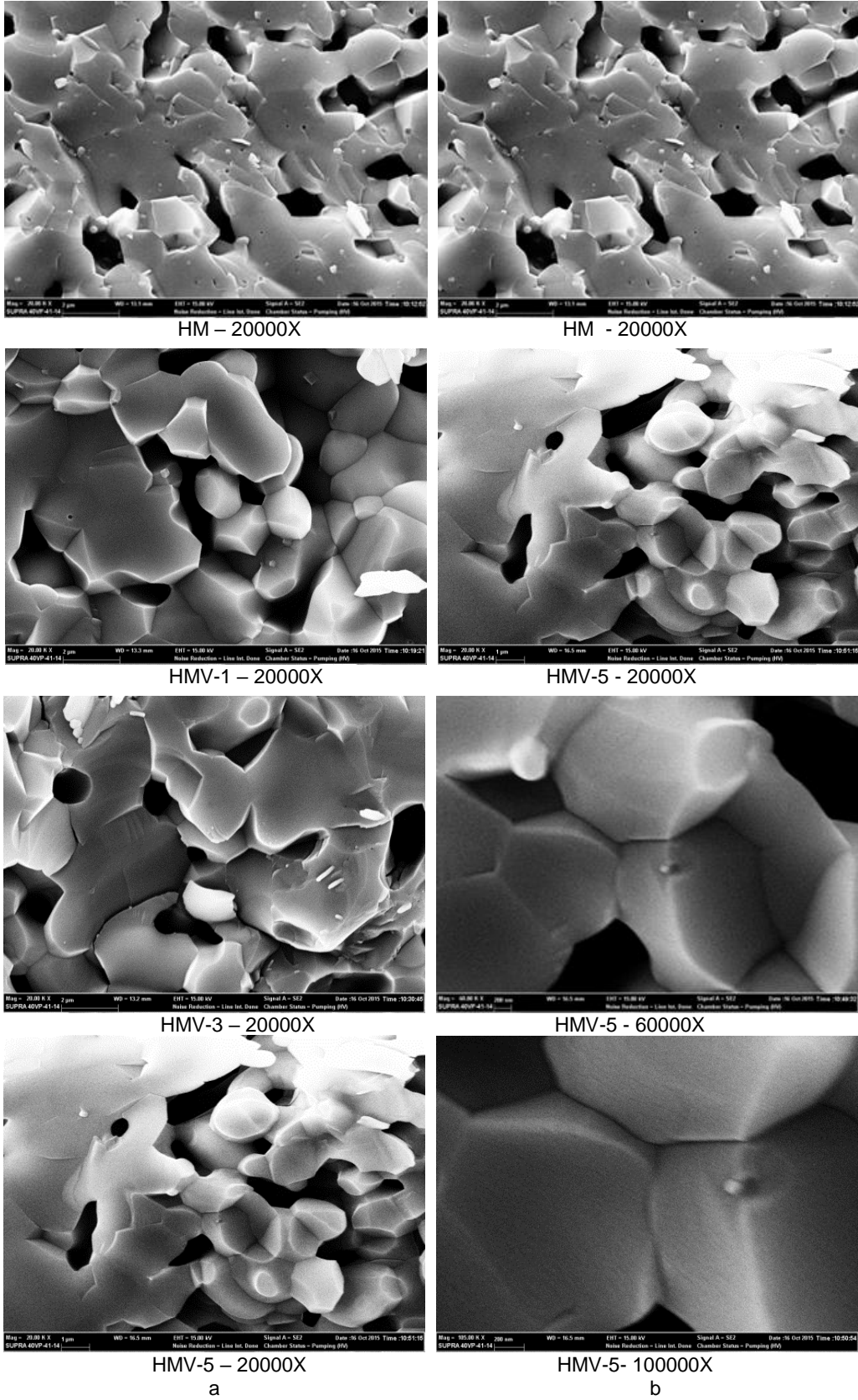
Tablo 3. Por boyut dağılımı ölçümünde elde edilen porozitenin ve ortalama por çapının numune bileşimi ile değişimi.

Bileşim	Porozite (%)	Ortalama Por Çapı (µm)
HM	10,1712	0,3649
HMV-1	11,8713	0,9127
HMV-2	15,7431	0,8683
HMV-3	13,4837	1,0578
HMV-4	13,2213	0,8758
HMV-5	19,6165	1,2641

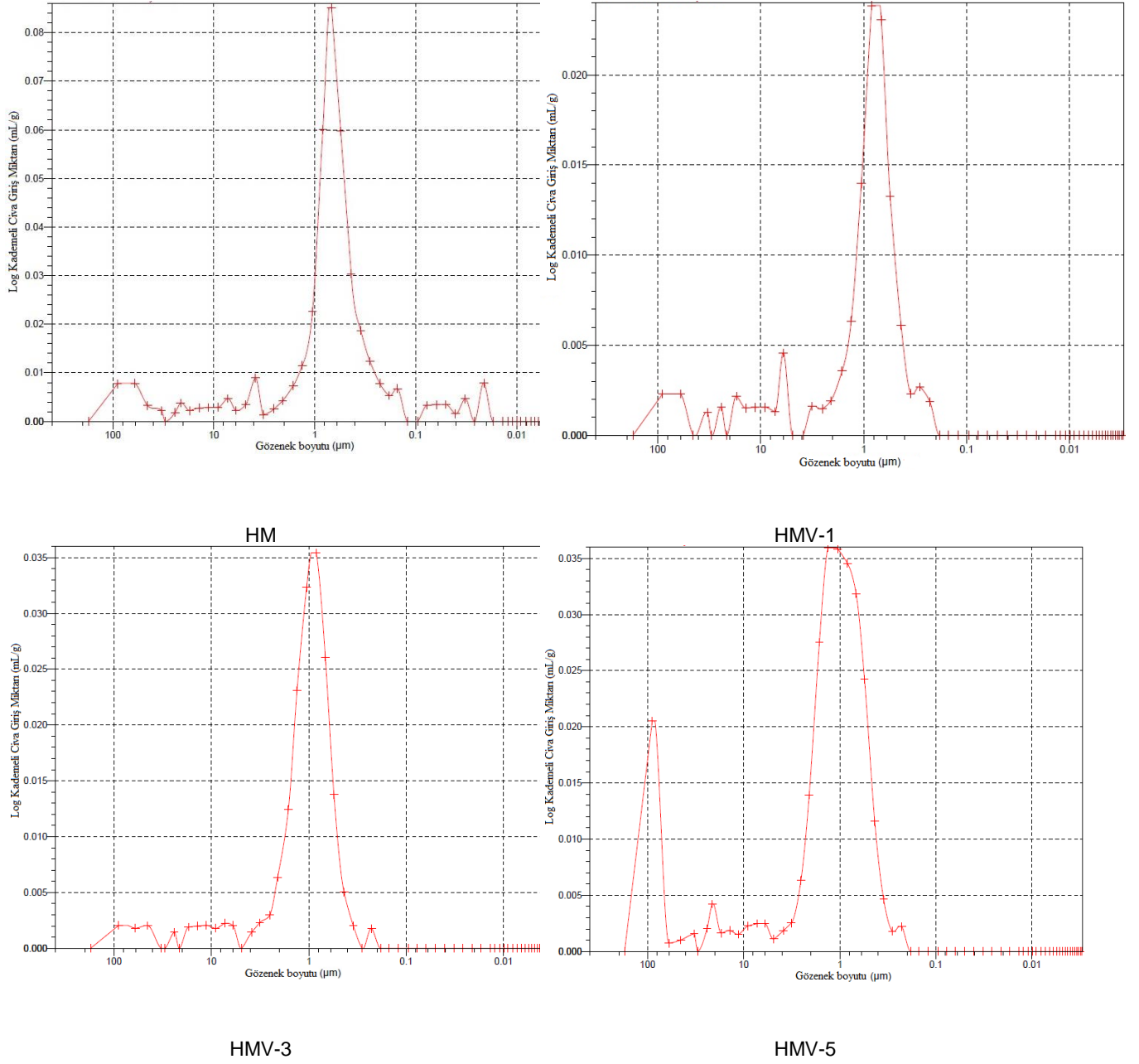
Civa porozimetresi grafikleri incelendiğinde, malzemede daha düşük ve daha büyük boyutlu gözenekler (10-100 µm) olsa bile, miktar olarak en çok 1 µm boyutundaki porozitelerin var olduğu ve unimodal por boyut dağılımı görülmektedir. Malzemede vollastonit miktarı arttıkça (özellikle en fazla olan %5) gözenek boyutları 1 µm nin altında ve üstünde por boyut dağılımı ve bimodal por boyut dağılımı sergilemektedir. Bunun yanında, Şekil 2' de verilen por boyut dağılımı ölçümlerinde gözlenen diğer bir husus ise; numunelerde vollastonit miktarı arttıkça hem gözenek yapısı tarafından absorbe edilen civa miktarı hem de por boyutları 10 -100 µm aralığına doğru artış göstermektedir.

## 4. Tartışma Ve Genel Sonuçlar

Bu çalışmada %5 MgO ilaveli HA'e %1-5 oranında vollastonit ilave edilmiş ve 1250°C'de 3 saat sinterlenmiştir. Elde edilen numunelerde SEM görüntüleri ve civa porozimetresinden alınan değerler ile biyomalzemelerde doku adhezyonu ve büyümesi için önemli olan gözenek boyutu ve dağılımı incelenmiştir.



Şekil 1. Numunelerin farklı büyütmelerde SEM görüntüleri. a) 20000X, b) farklı büyütmelerde



Şekil 2. Civa porozimetresi grafikleri

SEM görüntülerinde yapılan incelemede, malzemelerdeki gözeneklerin homojen bir dağılım göstermediği tespit edilmiştir. Ancak malzemede iyi bir sinterlenme gerçekleştiği ve civa porozimetresinden alınan verilere göre numunelerdeki gözenek çapının 1 ila 100 mikron aralığında değiştiği ve çoğunlukla por boyut dağılımının 1 mikron civarında olduğu görülmüştür.

Ancak numunelerde oluşan gözeneklerin boyutları yapı iskelesi (scaffold) uygulamaları için yeterli boyutta değildir. Ancak üretilen numunelerde daha önceki çalışmada elde edilen mekanik iyileşme ile beraber uygun gözeneklilik de klasik usullerle sağlanırsa yapı iskelesi (scaffold) uygulamalarında kullanım alanı bulabilecektir. Bunun yanında yapı iskelesi uygulamalarından ziyade mekanik özellikleri iyileştirilmiş [17] bulk malzeme olarak kullanım alanı bulabileceği düşünülmektedir.

## 5. Kaynaklar

1. C. Piccirillo, R.C. Pullar, E. Costa, A. Santos-Silva, M.M. E. Pintado, P.M. L. Castro, "Hydroxyapatite-based materials of marine origin: A bioactivity and sintering study", *Materials Science and Engineering C* 51 (2015) 309–315
2. P. Kamalanathan, S.Ramesh, L.T.Bang, A.Niakan, C.Y.Tan, J.Purbolaksono, Hari Chandran, W.D.Teng, "Synthesis and sintering of hydroxyapatite derived from eggshells as a calcium precursor", *Ceramics International* 40 (2014)16349–16359
3. S.J. Kalitaa, S. Bosea, H.L. Hosickb, A. Bandyopadhyay, "CaO–P2O5–Na2O-based sintering additives for hydroxyapatite (HAp) ceramics", *Biomaterials* 25 (2004) 2331–2339
4. Kiyoshi Itatani, Kenta Tsuchiya, Yoshio Sakka, Ian J. Davies, Seiichiro Koda, "Superplastic deformation of hydroxyapatite ceramics with B2O3 or Na2O addition fabricated by pulse current pressure sintering", *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 2641–2648
5. S.M. Salman, S.N. Salama, H.A. Abo-Mosallam, "The crystallization behaviour and bioactivity of wollastonite glass-ceramic based on Na2O–K2O–CaO–SiO2–F glass system", *Journal of Asian Ceramic Societies* 3 (2015) 255–261
6. C.Y. Tan, A.Yaghoubi, S.Ramesh, S.Adzila, J.Purbolaksono, M.A. Hassan, M.G.Kutty, "Sintering and mechanical properties of MgO-doped nanocrystalline hydroxyapatite", *Ceramics International*, 39 (2013) 8979–8983
7. Daniel J. Hickey, Batur Ercan, Linlin Sun, Thomas J. Webster, "Adding MgO nanoparticles to hydroxyapatite–PLLA nanocomposites for improved bone tissue engineering applications", *Acta Biomaterialia* 14 (2015) 175–184
8. Yun Zhao, Bei Liu, Chen You, Minfang Chen, "Effects of MgO whiskers on mechanical properties and crystallization behavior of PLLA/MgO composites", *Materials and Design* 89 (2016) 573–581
9. Vassilis Karageorgiou, DavidKaplan, "Porosity of 3D biomaterial scaffolds and osteogenesis", *Biomaterials* 26 (2005) 5474–5491
10. Joon Park R.S. Lakes, "Biomaterials, An Introduction, Third Edition", (p93), Springer, 2007
11. Sanosh Kunjalukkal Padmanabhan, Francesca Gervaso, Marina Carrozzo, Francesca Scalera, Alessandro Sannino, Antonio Licciulli, "Wollastonite/hydroxyapatite scaffolds with improved mechanical, bioactive and biodegradable properties for bone tissue engineering", *Ceramics International* 39 (2013) 619–627
12. J. Ma, C.Z.Chen, D.G.Wang, X.Shao, C.Z.Wang, H.M.Zhang, "Effect of MgO addition on the crystallization and invitro bioactivity of glass ceramics in the CaO–MgO–SiO2–P2O5 system", *Ceramics International* 38 (2012) 6677–6684
13. Hillar M. Rootare, Robert G. Craig, "Characterization of the Compaction and Sintering of Hydroxyapatite Powders by Mercury Porosimetry", *Powder Technology*, 9 (1974) 199-211
14. Dorozhkin, Sergey V., "Bioceramics of calcium orthophosphates", *Biomaterials*, 31, 1465–1485, 2010
15. Bahadır, A., "Gümüş Katkılı Kalsiyum Fosfat Malzemelerden Karmaşık Mimari İskelet Fabrikasyonu", Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye. 2008
16. Ergun, C., Webster, T. J., Bizios, R. and Doremus, R. H., "Hydroxylapatite With Substituted Magnesium, Zinc, Cadmium And Yttrium. I. Structure And Microstructure", *J. Biomed. Mater. Res.*, 59, 305-311, 2002
17. Avcı, Ş., Artır, R., "Hidroksiapatit-MgO Karışımına Wollastonit İlavesinin Etkisi", Sözlü Bildiri, IX Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi, Afyonkarahisar, 26-28 Kasım, 2015



# AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF POLYAMIDE, ALUMINUM AND STEEL MATERIAL MADE OF NOZZLES USING PERFORMANCE OF COUNTER FLOW RANQUE-HILSCH VORTEX TUBE

## POLYAMID, ALÜMİNYUMUN VE ÇELİK MALZEMEDEN ÜRETİLMİŞ NOZUL KULLANILAN KARŞIT AKIŞLI RANQUE-HILSCH VORTEKS TÜPÜN PERFORMANSININ DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Volkan KIRMACI

Bartın Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye, E-posta: volkankirmaci@bartin.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, hacimsel debileri ayarlamak için bir kontrol vanası hariç hiçbir hareketli parçası bulunmayan, iç çapı 10 mm, gövde uzunluğu 100 mm olan karşıt akışlı Ranque - Hilsch Vorteks Tüp (RHVT) kullanılmıştır. RHVT'de Polyamid Plastik, Alüminyumun ve Çelik malzemeden üretilmiş 2, 4 ve 6 nozullar kullanılmıştır. RHVT'de giriş basıncı 150 kPa' dan 700 kPa basınç değerine kadar 50 kPa aralıklarla basınçlı hava kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, RHVT'de sıcak akışkan çıkış tarafındaki kontrol vanası tam açık konumda bırakılmıştır. RHVT'de oluşan enerji ayrışma olayı deneysel olarak incelenmiştir ve deneysel sonuçları grafiklerle değerlendirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Ranque-Hilsch vorteks tüp, enerji ayrışımı, soğutma, ısıtma

### Abstract

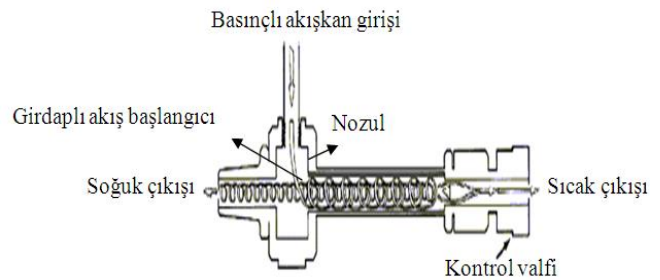
In this study, the vortex tube, having no one moving part, except the control valve was used in order to arrange volumetric flows, was used in 10 mm inner diameter and 100 mm length counter flow Ranque-Hilsch vortex tube (RHVT). Polyamide Plastic, Aluminum and Steel nozzle was used in in the RHVT with nozzles which have 2, 4 and 6. Air was used as a working fluid in the RHVT inlet and working pressure ranged from 150 kPa to 700 kPa with 50 kPa increment. In experimental studies, the control valve on the hot outlet side was left in fully open position. Energy separation event that occurs in the RHVT has been investigated experimentally and were interpreted by inspecting the experimental results and graphs.

**Keywords:** Ranque-Hilsch vortex tube, energy separation, cooling, heating

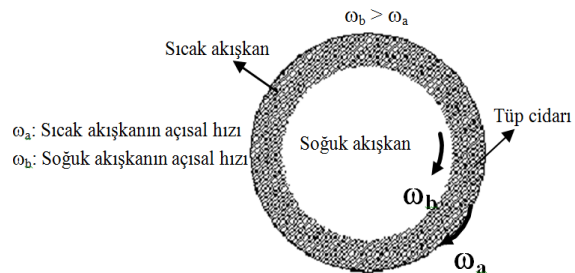
### 1. Giriş

Vorteks tüp, George Joseph Ranque tarafından 1931 yılında bulunmuş ve Rudoph Hilsch tarafından 1947 yılında geliştirilmiştir [1]. Vorteks tüpleri, iki araştırmacıların isimleri ile Ranque Vorteks Tüpü (RVT), Hilsch Vorteks Tüpü (HVT) ve Ranque-Hilsch Vorteks Tüpü (RHVT) olarak adlandırılmaktadırlar. RHVT, basit bir boru oluşan, kontrol vanası hariç hareketli bir parçası bulunmayan bir sistemdir. RHVT basınçlı akışkan ile çalışarak aynı anda hem soğutma hem de ısıtma işlemi meydana gelir [2]. Ebatlarının ufak olması, hızlı rejim süresi, soğutucu akışkan gereksinimi olmamasından dolayı çevresel açıdan

zararlı olmamaları gibi birçok özellikleri nedeniyle RHVT'ler günümüzde birçok soğutma ve ısıtma problemine çözüm olabilmektedirler [3]. RHVT'lerin diğer soğutma sistemlerine göre dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar; düşük ısı verime sahiptirler. Bu ise uygulama alanlarına önemli sınırlamalar getirmektedir, gürültü seviyeleri yüksektir, hazır basınçlı akışkan kaynağı gerektirirler [4-6]. Karşıt akışlı RHVT çalışma prensibi, nozullardan vorteks tüpe teğetsel olarak gönderilen basınçlı akışkan, vorteks tüpün silindirik yapısından dolayı, girişteki basınca ve hıza bağlı olarak, vorteks tüp içerisinde yüksek hızlarda dönmeye başlar. Yüksek hızlarda dönen akışkanın tüp cidarındaki sürtünmeden dolayı, tüp cidarı ve tüp merkezindeki akışkan arasında basınç farkı oluşur. Tüp cidarı yakınındaki akışkanın hızı, tüp cidarındaki sürtünmenin etkisinden dolayı tüp merkezindeki akışkanın hızına göre daha düşüktür ve merkezdeki akışkan tüp cidarındaki akışkanı ivmelendirmeye çalışır. Bu nedenle merkezdeki akışkan tüp cidarındaki akışkana enerji transfer eder ve vorteks tüpün geometrik yapısına bağımlı olarak bir durma noktasından sonra ters yönde hareket ederek, soğuk çıkış tarafından vorteks tüpü terk eder. Enerji transfer eden soğuk akışkan, enerji transfer edilen akışkan ise sıcak akışkandır (Şekil 1-2) [7- 9].



Şekil 1. Karşıt akışlı RHVT yapısı.



Şekil 2. RHVT içindeki soğuk ve sıcak akış hareketi.

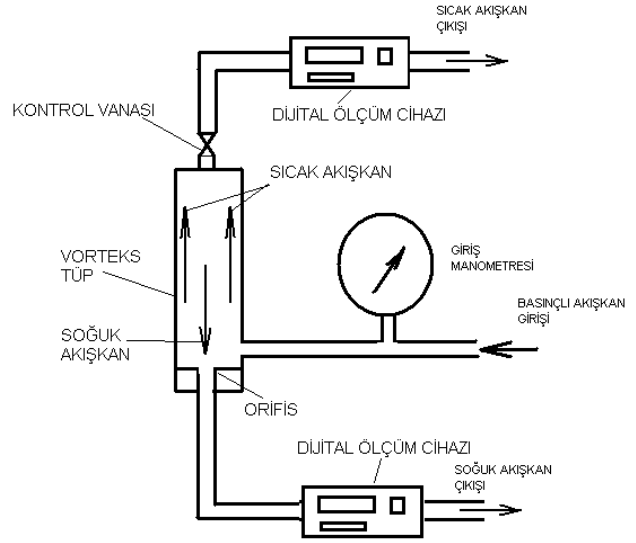
Aydın ve Baki, yaptıkları çalışmada, RHVT'lerinin performansını ve tasarım parametrelerini deneysel olarak incelemiştir. Ayrıca, vorteks tüpünün içindeki akış hakkında daha fazla bilgi elde edebilmek için, elde ettikleri optimum geometri üzerinde akış gözleme deneyleri yapmıştır. Çalışma sonucunda giriş basıncı ve soğuk akışkanın kütle debisinin, girişteki akışkanın kütle debisine oranının performansı etkileyen en önemli parametreler olduğunu belirtmiştir [10]. Xue ve Arjomandi, yaptıkları çalışmada, vorteks açısının, verim ve performans üzerindeki etkisini incelemiştir. Vorteks açısının değişimini sağlamak için değişik vorteks nozulleri kullanmışlar ve küçük vorteks açılarında, daha büyük sıcaklık farkı ve ısıtma verimi elde etmişlerdir [11]. Nimbalkar ve Muller, yaptıkları çalışmada, değişik soğuk uç geometrileri, farklı giriş basınçları ve y.c değerlerinin enerji ayrışması üzerindeki etkilerini deneysel olarak incelemiştir. Enerji ayrışmasını tanımlamıştır. Çalışma sonucunda, maksimum enerji ayrışması için optimum bir orifis çapı olduğunu göstermiştir [12]. Dinçer ve Başkaya, yaptıkları çalışmada, beş farklı tapa açısında alınan değerleri kullanarak, ekserji analiz metoduyla, karşıt akışlı vorteks tüpünün tapa açısının ekserji verimliliğine etkisinin değerlendirilmesini yapmıştır. Çalışma sonucunda, ekserji veriminin vorteks tüpe  $P_{gir}$ 'in düşük değerlerinde düşük,  $P_{gir}$ 'in artan değerlerinde ise yüksek çıktığını ve tapa uç açısının 90° de ekserji veriminin yüksek olduğunu belirtmişlerdir [13].

Bu çalışmada, iç çapı 10 mm, gövde uzunluğu 100 mm olan karşıt akışlı RHVT'de polyamid, alüminyumun ve çelik malzemeden üretilmiş 2, 4 ve 6 nozul sayılarında giriş basıncı 150 kPa'dan 700 kPa basınç değerine kadar 50 kPa aralıklarla basınçlı hava kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, RHVT'de sıcak akışkan çıkış tarafındaki kontrol vanası tam açık konumda bırakılarak soğutma – ısıtma performansları deneysel olarak incelenmiş ve deneysel sonuçlar grafiklerle değerlendirilmiştir.

## 2. Deneysel Çalışma

### 2.1. Deneysel Sistem

Bu çalışmada, iç çapı 10 mm, gövde uzunluğu 100 mm olan karşıt akışlı RHVT kullanılmıştır. RHVT genişliği 55 cm, yüksekliği 33 cm, kalınlığı 1,2 mm olan bir sac levha üzerine yatay konumda sabitlenmiş ve aynı ölçülerde, derinliği 30 cm olan bir çantanın içerisine Şekil 3' de ki gibi yerleştirilmiştir. RHVT giren havanın basıncını ölçmek için %5 hassasiyetinde PAKKENS marka gliserinli manometre, hacimsel debilerini ölçmek için %3 hassasiyetinde TSI (Trust. Science, Innovation) marka debimetreler RHVT çıkışlarına bağlanmıştır. Ayrıca kullanılan debimetre ile bağlandığı noktadaki basınç ve hacimsel debi değerleri okunmaktadır. RHVT çıkan soğuk ve sıcak akışkanların sıcaklıklarını ölçmek için  $\pm 1$  °C hassasiyetinde olan dijital termometreler kullanılmıştır. Dijital termometrelerin probları RHVT sıcak ve soğuk çıkış taraflarından 1 cm ilerisine 1 mm çapında delinmiş tüpün merkezine gelecek şekilde yerleştirilmiştir, etrafı silikonla kapatılarak sızdırmazlık sağlanmıştır. Sistemde basınçlı akışkan kaynağı olarak kompresör kullanılmıştır. Sistem elemanları arasındaki bağlantılar basınca dayanıklı pnömatik hortum vasıtasıyla yapılmıştır.



Şekil 3. RHVT deneysel sistem

### 2.2 Deneylerin Yapılışı

RHVT'nün girişi ile hava kompresörü arasında, 10 bar basınç dayanımı olan pnömatik hortum, quick kuplin vasıtasıyla bağlanmıştır. Hava kompresörü çalıştırılmış ve tüpün akışkan girişindeki vana yardımıyla deneylerde başlangıç basıncı olan 150 kPa'lık basınç sağlanmıştır. Yapılan basınç ayarlamasından sonra RHVT'ün sıcak ve soğuk akışkan çıkışına monte edilen ölçüm cihazlarında okunan sıcaklık değerleri sabit oluncaya kadar aynı basınçta hava, kompresörden gönderilmiştir. RHVT girişteki basınç, RHVT den çıkan sıcak ve soğuk akışkanın sıcaklık değerleriyle birlikte hacimsel debileri de okunmuştur. Daha sonra 200 kPa olan basınç değerindeki deneye başlamadan önce RHVT'ün soğuk ve sıcak akışkan sıcaklığını ölçen dijital termometre ile ortam sıcaklığını ölçen dijital termometrelerin eşit sıcaklık değerine gelinceye kadar beklenmiş ve okunan değerler eşitlendikten sonra 200 kPa olan basınç değerindeki deneyler yapılmaya başlanmıştır. Daha sonra 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 ve 700 kPa basınç değerlerinde polyamid, alüminyumun ve çelik malzemesinden imal edilmiş olan bütün nozullarla tekrarlanmıştır. Tüm deneyler 21 °C'lik ortam sıcaklığında yapılmıştır. Deneyde elde edilen sonuçların doğruluğu için bir deney 3 kez tekrarlanmış ve elde edilen değerlerin ortalamaları alınmıştır.

## 3. Bulgular ve Tartışma

Bir giriş ve bir çıkışlı sürekli akışlı açık sistemler için kütle korunumu,

$$\sum \dot{m}_{gir} = \sum \dot{m}_{çkş} \quad (1)$$

$\dot{m}_{gir}$  : Girişteki akışkanın kütledebisi, kg/s

$\dot{m}_{çkş}$  : Çıkıştaki akışkanın kütledebisi, kg/s

şeklinde yazılabilir.

Eşitlik 1 vorteks tüpü için Eşitlik 2 şeklinde yazılabilir.

$$\dot{m}_{ckş} = \dot{m}_a + \dot{m}_b \quad (2)$$

Vorteks tüpünde performansa önemli ölçüde etki eden soğuk akışkanın kütle debisinin, girişteki akışkanın kütle debisine oranı  $y_c$  olarak tanımlanmış ve Eşitlik 3 ile verilmiştir [20].

$$y_c = \frac{\dot{m}_b}{\dot{m}_{gir}} \quad (3)$$

$\dot{m}_a$  : Sıcak akışkanın kütleli debisi, kg/s

$\dot{m}_b$  : Soğuk akışkanın kütleli debisidir, kg/s

Vorteks tüplerde, sıcak çıkış tarafında bulunan vananın açılıp kanması ile  $y_c$  oranı değişmektedir. Yapılmış olan bu deneysel çalışmada, vorteks tüpün sıcak akış çıkışındaki vana tam açık konumda bırakılarak deneyler yapıldığından  $y_c$  oranı değişmemektedir. Deneyler sırasındaki  $y_c$  oranı yaklaşık olarak 0.36 olmaktadır. Girişteki akışkan sıcaklığı ( $T_{gir}$ ) ile soğuk uçtaki akışkan sıcaklık ( $T_{sgk}$ ) farkı, soğuk akışkan sıcaklık farkı  $\Delta T_{sgk}$  olarak tanımlanmış ve Eşitlik 4 ile verilmiştir.

$$\Delta T_{sgk} = T_{sgk} - T_{gir} \quad (4)$$

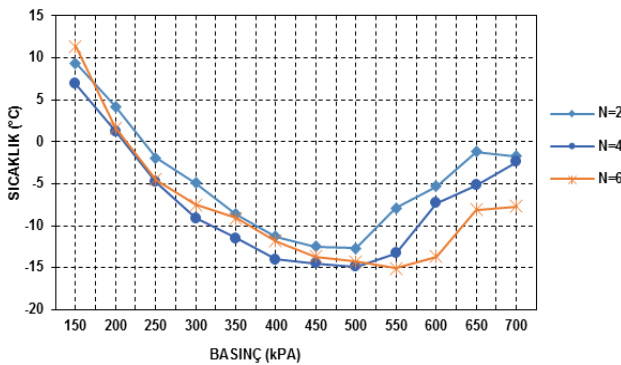
Girişteki akışkan sıcaklığı ( $T_{gir}$ ) ile sıcak uçtaki akışkan sıcaklık ( $T_{sck}$ ) farkı, sıcak akışkan sıcaklık farkı  $\Delta T_{sck}$  olarak tanımlanmış ve Eşitlik 5 ile verilmiştir.

$$\Delta T_{sck} = T_{sck} - T_{gir} \quad (5)$$

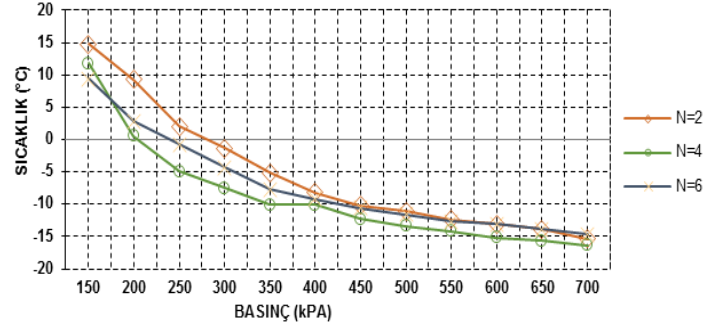
Deneysel sistemin performansı, sıcak akışkanın sıcaklığı ile soğuk akışkanın sıcaklığı arasındaki fark olan cinsinden Eşitlik 6 ile ifade edilmiştir [14-16].

$$\Delta T = T_{sck} - T_{sgk} \quad (6)$$

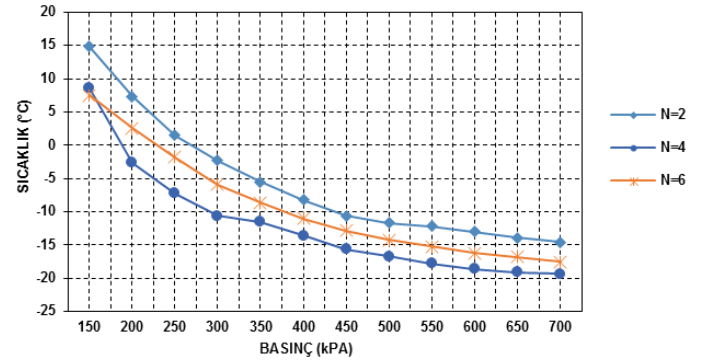
RHVT de basınçlı akışkan olarak havanın kullanıldığı polyamid, alüminyumun ve çelik malzemeden yapılmış 2, 4 ve 6 nozullarında (N) giriş basıncı ( $P_{gir}$ ) 150 kPa' dan 50 kPa aralıklarla 700 kPa basınç değerine kadar karşıt akışlı RHVT'ün soğuk akışkan çıkış ucunda ölçülen sıcaklıklar ( $T_{soğ}$ ) sırasıyla Şekil 4, 5 ve 6'da verilmiştir.



Şekil 4. Polyamid Nozul için  $T_{soğ}$  değişimleri.



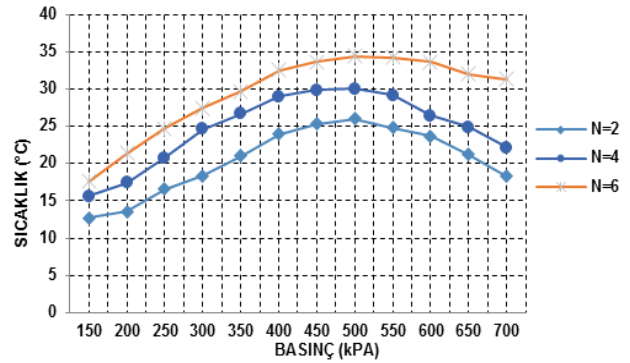
Şekil 5. Alüminyum için  $T_{soğ}$  değişimleri.



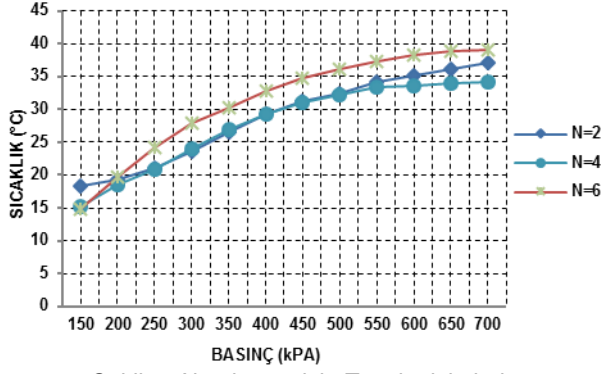
Şekil 6. Çelik için  $T_{soğ}$  değişimleri.

Polyamid, alüminyumun ve çelik malzemeden yapılmış N sayıları için en düşük  $T_{soğ}$  incelendiğinde sırasıyla; Polyamid için N=6 ve  $P_{gir}$ =550 kPa değerinde  $T_{soğ}$  değeri -15.1 °C; Alüminyum malzeme için N=4 ve  $P_{gir}$ =700 kPa değerinde  $T_{soğ}$  değeri -16.4 °C; Çelik için N=4 ve  $P_{gir}$ =700 kPa değerinde  $T_{soğ}$  değeri -19.3 °C; olarak ölçülmüştür.

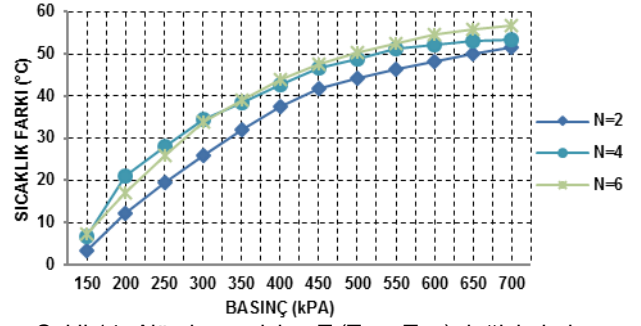
RHVT 'de Polyamid, çelik ve alüminyumun malzemeden yapılmış tüm nozullarda giriş basıncı ( $P_{gir}$ ) 150 kPa' dan 50 kPa aralıklarla 700 kPa basınç değerinde sıcak akışkan çıkışında ölçülen sıcaklıklar ( $T_{sck}$ ) sırasıyla Şekil 7, 8 ve 9'da verilmiştir.



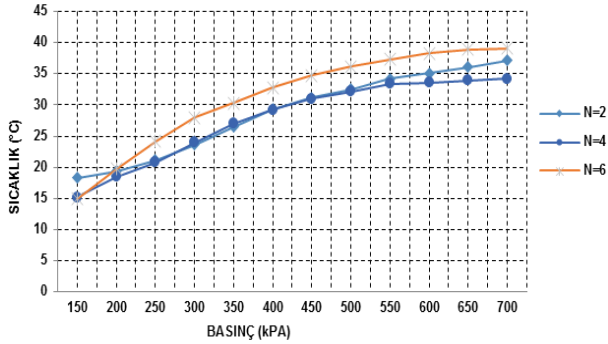
Şekil 7. Polyamid için  $T_{sck}$  değişimleri.



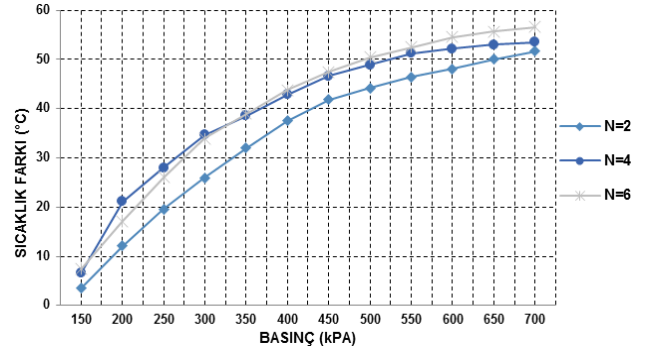
Şekil 8. Alüminyum için  $T_{sck}$  değişimleri.



Şekil 11. Alüminyum için  $\Delta T (T_{sic} - T_{sog})$  değişimleri.



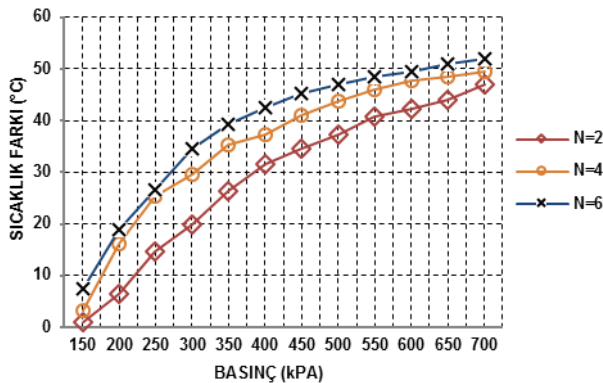
Şekil 9. Çelik için  $T_{sck}$  değişimleri.



Şekil 12. Çelik için  $\Delta T (T_{sic} - T_{sog})$  değişimleri.

Polyamid, alüminyumun ve çelik malzemeden yapılmış N sayıları için en yüksek  $T_{sck}$  incelendiğinde sırasıyla, Polyamid malzeme için N=6 ve  $P_{gir}=500$  kPa değerinde  $T_{sck}$  değeri  $34.4$  °C; Alüminyum malzeme için N=6 ve  $P_{gir}=700$  kPa değerinde  $T_{sck}$  değeri  $37.2$  °C; Çelik malzeme için N=6 ve  $P_{gir}=700$  kPa değerinde  $T_{sck}$  değeri  $39.1$  °C; olarak tespit edilmiştir (Şekil 7, 8 ve 9).

RHVT de Polyamid, alüminyumun ve çelik malzemeden yapılmış tüm nozullarda giriş basıncı ( $P_{gir}$ ) 150 kPa' dan 50 kPa aralıklarla 700 kPa basınç değerlerindeki RHVT performans değeri olarak da adlandırılan sıcak akışkan çıkış ucunda ölçülen  $T_{sck}$  ile soğuk akışkan çıkış ucunda ölçülen  $T_{sgk}$  arasındaki fark olan,  $\Delta T$  değerleri Şekil 10, 11 ve 12' de verilmiştir.



Şekil 10. Polyamid için  $\Delta T (T_{sic} - T_{sog})$  değişimleri.

Polyamid, alüminyumun ve çelik malzemeden yapılmış N sayıları için en yüksek  $\Delta T$  incelendiğinde, sırasıyla, Polyamid malzeme için N=6 ve  $P_{gir}=550$  kPa değerinde  $\Delta T$  değeri  $49.3$  °C; Alüminyum malzeme için N=6 ve  $P_{gir}=700$  kPa değerinde  $\Delta T$  değeri  $51.9$  °C; Çelik malzeme için N=6 ve  $P_{gir}=700$  kPa değerinde  $\Delta T$  değeri  $56.6$  °C olarak tespit edilmiştir (Şekil 10, 11 ve 12).

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Deneysel olarak yapılan bu çalışmada, yc oranı sabit tutulmuştur. İç çapı 10 mm, gövde uzunluğu 100 mm olan karışık akışlı RHVT, nozul sayısı 2, 4 ve 6 olan polyamid, alüminyumun ve çelik malzemelerinden yapılmış, basınçlı akışkan olarak hava kullanılan, 150 kPa' dan başlayarak 700 kPa basınç değerine kadar 50 kPa aralıklarla, soğutma – ısıtma performansı deneysel olarak incelenmiştir. Bu çalışma birçok endüstriyel uygulama alanı olan Ranque - Hilsch vorteks tüpler performansları nozul malzemesi, nozul sayısı ve giriş basıncına göre deneysel olarak tespit edilmiştir. Deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde en iyi RHVT performans değerini giriş basıncı 700 kPa'da 6 nozullu Çelik malzemesi deneysel olarak bulunmuştur. Yapılan bu çalışma farklı nozul malzeleri, sayısı ve geometrik yapı ile yapılacak olan diğer çalışmalar için temel alınarak uygulanabileceği görüşüne sahip olunmuştur.

#### Kaynaklar

- [1] Özkul, N., Uygulamalı Soğutma Tekniği. Makina Mühendisleri Odası, Yayın No:115, Ankara, s. 24-25, 1999.

- [2] Althouse, A.D., Turnquist, C.H. and Bracciano, A.F., Modern Refrigeration and Air Conditioning, The Goodheart-Willcox Company Inc., South Holland, pp. 633, 1979.
- [3] Balmer, R., Pressure Driven Ranque-Hilsch Temperature Separation in Liquids. Journal of Fluids Engineering-Trans. of Asme, 110, 2, pp.161-164, 1998.
- [4] Nabhani, N., Hot-Wire Anemometry Study of Confined Turbulent Swirling Flow. PhD Thesis, Bradford University, Bradford, U.K., 1989.
- [5] Cockerill, T.T., Thermodynamics and Fluid Mechanics of a Ranque-Hilsch Vorteks Tube. PhD Thesis, University of Cambridge, 1998.
- [6] Yılmaz, M., Çomaklı, Ö., Kaya, M. ve Karslı, S., Vorteks Tüpleri: 1 Teknolojik Gelişim. Mühendis ve Makina, 47 (553), 46-54, 2006,
- [7] Fröhlingsdorf, W. and Unger, H., Numerical Investigations of Compressible Flow and The Energy Separation in The Ranque-Hilsch Vortex Tube. International Journal of Heat And Mass Transfer, 42, p. 415-422, 1999.
- [8] Kırmacı, V., Uluer, O. and Dincer, K., Exerg Analysis and Performance of a Counter flow Vortex Tube: An Experimental Investigation with Various Nozzle Numbers at Different Inlet Pressures of Air, Oxygen, Nitrogen And Argon. Journal of Heat Transfer-Transactions of The Asm., 12, 121701–121701, 2010.
- [9] Kırmacı, V. and Uluer, O., An Experimental Investigation Of The Cold Mass Fraction, Nozzle Number And Inlet Pressure Effects On Performance Of Counter Flow Vortex Tube. Journal Of Heat Transfer-Transactions Of The Asme, 131 (8), pp. 081701- 081709, 2009.
- [10] Aydın, O., and Baki, M., An experimental study on the design parameters of a counterflow vortex tube. Energy, 31, pp. 2763-2772, 2006.
- [11] Xue, Y. and Arjomandi, M., The effect of vortex angle on the efficiency of the Ranque-Hilsch vortex tube. Experimental Thermal and Fluid Science. 33, pp. 54–57, 2008.
- [12] Nimbalkar, S.U., and Muller, M.R., An Experimental Investigation Of The Optimum Geometry For The Cold End Orifice Of A Vortex Tube. Applied Thermal Engineering, 29, pp. 509-514, 2008.
- [13] Dincer, K., and Başkaya, Ş., Ekserji Analiz Metoduyla Karşıt Akışlı Ranque Hilsch Vorteks Tüpün Tapa Açısının Ekserji Verimliliğine Etkisinin Değerlendirilmesi. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 24, 3, pp. 533-538, 2009.
- [14] Kırmacı, V., Exergy Analysis And Performance Of A Ranque-Hilsch Counter Flow Vortex Tube Having Various Nozzle Numbers At Different Inlet Pressures Of Oxygen And Air. International Journal Of Refrigeration, 32 (7), p. 1626-1633, 2009.
- [15] Kırmacı, V., Cebeci, İ., and Balalı M.Y., Altı Nozullu Karşıt Akışlı Vorteks Tüpünün Performansının Deneysel Olarak İncelenmesi. Bartın Üniversitesi Mühendislik ve Teknoloji Bilimleri Dergisi, 1 (1), p. 77-90, 2013.
- [16] Pinar, A., Uluer, O., and Kırmacı, V., Optimization Of Counter Flow Ranque-Hilsch Vortex Tube Performance Using Taguchi Method. International Journal Of Refrigeration, 32 (6), p. 1487-1494, 2009.



# COMPRESSION AND BUCKLING BEHAVIOR OF E-GLASS/EPOXY LAMINATED COMPOSITES WITH MULTIPLE DELAMINATIONS

## ÇOK SAYIDA DELAMİNASYON HASARLI ÖRGÜ TAKVİYELİ E-CAM LİFİ/EPOKSİ KOMPOZİT MALZEMELERİN BASMA ve BURKULMA DAVRANIŞLARI

Fatih Darıcık<sup>a</sup>, Züleyha Aslan<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Adana Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Adana, Türkiye, E-mail: fdaricik@adanabtu.edu.tr

<sup>b</sup>Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye, E-mail: zuleyaslan@cumhuriyet.edu.tr

### Özet

Tabakalı kompozit malzemeler kırılğan yapıları nedeniyle darbe sonrası oluşan hasarlara açıktır. Tabakalar arası ayrışma (delaminasyon) darbe sonrası oluşan hasar mekanizmaları içerisinde en önemlisidir. Çünkü delaminasyon hasarı tabakalı kompozit malzemenin özellikle basma yükü altındaki dayanımını olumsuz etkilemektedir. Bu çalışmada [(45°/-45°)<sub>2</sub>, (0°/90°)<sub>2</sub>]<sub>s</sub> simetrik dizilimli örgü E-cam/lifi epoksi tabakalı kompozit malzeme içerisinde birçok ara yüzde, malzeme genişliği boyunca geniş şerit delaminasyonlar oluşturularak çizgisel darbe hasarı ile oluşan delaminasyon modellenmiştir. Hasarsız ve yapay delaminasyon hasarlı numunelerin basma dayanımları, kritik burkulma yükleri ve yeniden burkulma yükleri araştırılmıştır. Delaminasyon hasarının basma dayanımı üzerindeki olumsuz etkisinin kritik burkulma yükü üzerindeki etkiye göre daha fazla olduğu ve delaminasyon hasarlı numunelerde ilk burkulma ile birlikte kalıcı hasarlar oluştuğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Delaminasyon, Örgü E-cam lifi/epoksi, Basma Mukavemeti, Kritik Burkulma Yükü

### Abstract

Laminated composite materials are prone to impact induced damages because of their brittle nature. Delamination is the most important damage mechanism caused by impact since compressive strength and critical buckling load suffer excessively from delamination. In this study, [(45°/-45°)<sub>2</sub>, (0°/90°)<sub>2</sub>]<sub>s</sub> woven E-glass/epoxy laminated composite materials with multiple artificial strip delaminations are manufactured to model impact induced delaminations. Compressive strength, critical buckling load and re-buckling load of the intact and the artificially delaminated composites are investigated and compared. It is seen that the influence of the delaminations on the compressive strength is higher than the influence on the buckling load and damages like micro cracks take place after initial buckling.

**Keywords:** Delamination, Woven E-glass/epoxy, Compressive Strength, Critical Buckling Load

### 1. Giriş

Tabakalı kompozit malzemeler yüksek özgül dayanım ve özgül elastisite modülü, korozyon direnci, ısı ve elektriksel direnç, tasarım esnekliği ve muhtemel yüksek gerilme bölgelerinde dayanımlarının takviye edilebilmesi gibi üstün özelliklere sahiptirler. Otomotiv, enerji, havacılık ve uzay sanayii başta olmak üzere birçok mühendislik uygulamasında tercih edilen tabakalı kompozit malzemelerin mekaniği ve bu malzemelerin hasar mekanizması araştırmacıların ilgisini çeken araştırma konularıdır. Özellikle örgü takviyeli tabakalı kompozit malzemeler darbeye karşı daha mukavemetli olduğundan havacılık ve uzay sanayii uygulamalarında yaygın olarak kullanılmakta ve üzerine araştırmalar yapılmaktadır.

Tabakalı kompozitlerin çoğunluğu kırılğan oldukları için hasar mekanizması gelişirken elastik deformasyondan sonra plastik deformasyon gerçekleşmeden hasar oluşur [1]. Metal malzemeler plastik deformasyona uğradıklarında bile yapısal bütünlüklerini korurken tabakalı kompozit malzemelerde belirli bir gerilme değeri aşıldığında, lokal veya malzeme genelinde dayanım kaybına neden olan hasarlar oluşur [2]. Bu hasarlardan en önemlisi tabakalar arası ayrışma ile malzemenin yapısal bütünlüğünü bozan, düşük enerjili darbe sonucunda bile oluşan ve gözle çoğu zaman fark edilemeyen delaminasyon hasarıdır.

Geçmiş yıllarda, darbe yüklemesine maruz tabakalı kompozit malzemelerin hasar direncini araştıran çalışmalar [3-6] ve darbe neticesinde hasara uğramış malzemenin dayanım kaybını (hasar toleransını) araştıran [7-12] çalışmalar yapılmıştır. Tabakalı kompozit malzemenin hasar toleransını araştıran çalışmaların bir kısmında ise malzeme üzerinde darbe nedeniyle oluşan hasar, tabakalar arasına ayırıcı film (yapay delaminasyon) yerleştirilerek modellenmiştir [13-21].

Liu ve ark. [7] çapraz katlı cam lifi/epoksi tabakalı kompozit malzemeye uygulanan darbe enerjisi arttıkça malzemenin darbe sonrası basma dayanımının azaldığını ancak malzemedeki delik oluşturan darbe enerjisinin sınır değeri oluşturduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılara göre darbe enerjisi bu sınır değerden ne kadar fazla olursa olsun darbe sonrası basma dayanımı değişmemektedir. Zhou [8] cam lifi/fenolik tabakalı kompozitlerde darbe etkisi ile oluşan hasar nedeniyle liflerde mikro burkulma meydana geldiğini ve bu nedenle darbe sonrası basma dayanımının azaldığını belirtmiştir. Zhou ve Rivera [9,10] tek yönlü lif takviyeli karbon lifi/epoksi tabakalı kompozitlerin hasarsız, darbe hasarlı, tek sayıda ve çok sayıda yapay

delaminasyona sahip numunelerinin basma mukavemetini incelemişler ve çok sayıda delaminasyona sahip numunelerin tek sayıda delaminasyon içeren numunelere göre gerçeğe daha yakın sonuçlar verdiğini tespit etmişlerdir. Yan ve ark. [11] cam lifi/epoksi tabakalı kompozit malzemede darbe ile oluşan hasarı ve hasarlı malzemenin burkulmasını hem deneysel hem nümerik olarak araştırmışlar ve malzemede burkulma başlamadan önce delaminasyonun geliştiğini belirtmişlerdir. de Freitas ve Reis [12] karbon lifi/epoksi tabakalı kompozit malzemenin maruz kaldığı darbe enerjisi arttıkça malzemede oluşan delaminasyon alanının arttığını ve malzemenin arda kalan basma dayanımının delaminasyon kenarındaki sağlam alan ile doğru orantılı olduğunu bulmuşlardır.

Aoki ve ark. [13] noktasal darbe hasarlı ve yapay delaminasyon hasarlı karbon lifi/epoksi tabakalı kompozit malzemenin basma dayanımlarını kıyaslamış ve kalınlık boyunca tabakalar arası yapay delaminasyon alanı değişen numunelerin basma dayanımlarının darbe hasarlı numunelerin basma dayanımına yakın olduğunu tespit etmişlerdir.

Laman ve ark. [14] karbon lifi/epoksi tabakalı kompozitin birçok ara yüzünde alanı gittikçe artan dairesel yapay delaminasyonların basma mukavemetine etkisini araştırmışlar ve basma dayanımı kaybının büyük delaminasyon alanı ile orantılı olduğunu tespit etmişlerdir. Wang ve ark. [15] ile Short ve ark. [16-17] yapay kare delaminasyonun derinliğinin basma dayanımı üzerine etkisini araştırmışlar ve yapay delaminasyon derinliği arttıkça hasarsız alt tabakaların yük taşıma kapasitesinin azaldığını ve malzemenin basma dayanımının azaldığını belirtmişlerdir. Naik ve Ramasimha [18] E-cam lifi/epoksi tabakalı kompozit malzeme içerisinde tek bir ara yüzde oluşturulan kare yapay delaminasyonun basma dayanımı ve kritik burkulma yüküne etkisini araştırmış ve yapay delaminasyon büyüdükçe basma dayanımının ve kritik burkulma yükünün azaldığını bulmuşlardır.

Aslan ve Şahin [19] çok sayıda yapay dikdörtgen delaminasyona sahip çapraz katlı E-cam lifi/epoksi tabakalı kompozitin kritik burkulma yükünü ve basma mukavemetini incelemiş ve alanı büyük olan delaminasyon yüzeye yakın ise, alanı küçük olan delaminasyonların boyutunun basma mukavemetini etkilediğini ancak kritik burkulma yükünü etkilemediğini gözlemlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre en büyük delaminasyon boyutunun değişimi ise hem kritik burkulma yükünü, hem de basma mukavemetini etkilemektedir. Benzer sonuçlar Hwang ve Liu [20] tarafından burkulmaya maruz birçok ara yüzünde dikdörtgen yapay delaminasyon bulunan karbon lifi/epoksi için ve Suemasu ve ark. [21] tarafından burkulmaya maruz ve dairesel yapay delaminasyon içeren cam lifi/epoksi tabakalı kompozit malzeme için bulunmuştur.

Yapay delaminasyon kullanarak yapılan çalışmaların çoğunluğunda delaminasyon alanının noktasal temas ile oluşan darbe hasarına göre modellendiği görülmüştür. Numune genişliği boyunca yapay delaminasyon içeren numuneler ise dar ve uzun seçilmiştir. Ancak tabakalı kompozit malzemeler üzerinde çizgisel darbe yüklemesi ile birçok ara yüzde malzeme genişliği boyunca delaminasyonlar oluşmaktadır [22]. Bu çalışmada ise örgü cam lifi/epoksi tabakalı kompozit malzeme içerisinde genişlik boyunca birden fazla ara yüzeyde bulunan yapay

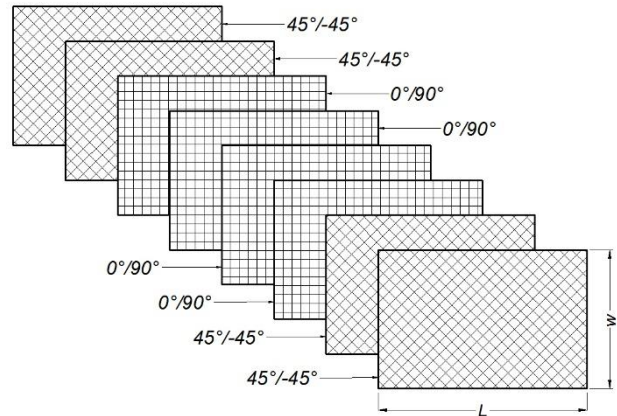
delaminasyonların boylarının değişiminin basma dayanımına ( $S$ ), kritik burkulma yüküne ( $P_{cr}$ ) ve burkulmuş numunenin yeniden burkulma yüküne ( $P_y$ ) etkisi araştırılmıştır.

## 2. Deneysel Yöntem

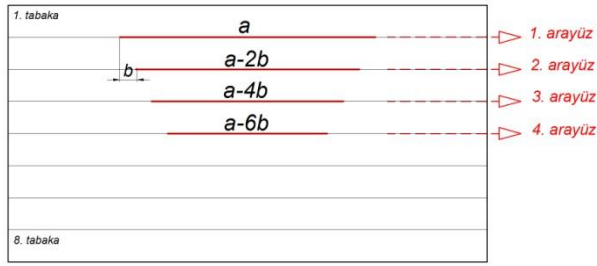
### 2.1 Hasarsız ve Yapay Delaminasyon Hasarlı Malzeme Üretimi

Deneysel çalışmada kullanılan E-cam lifi/epoksi kompozit malzemenin imalatı İzmir – İzoreel Firmasında el yatırma yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Matris malzeme için Ciba Geigy Bisphenol A Epoxy CY – 225 reçine ve Ciba Geigy Anhydride HY – 225 sertleştirici, 100:80 kütle oranında karıştırılmıştır. E-cam lifi ile takviye edilen tabakalı kompozit malzeme 120°C ve 0.15 MPa basınç altında 150 dakika süre ile sıcak preste cure işlemine tabi tutulmuştur. Ardından aynı basınçta oda sıcaklığına soğutulmuştur. Elde edilen örgü fiber takviyeli E - cam lifi/epoksi kompozit malzeme 8 katlı,  $[(45^\circ/-45^\circ)_2, (0^\circ/90^\circ)_2]_{\text{simetrik}}$  dizilimli ve 150 x 100 x 1.7 mm ( $L \times w \times t$ ) ebatlarındadır (Şekil 1).

Malzemenin fiber hacim oranı %64' dür. Örgü cam lifi takviyeli 8 tabakalı kompozit malzemenin 4 ara yüzeyine teflon filmler yerleştirilerek, kalınlık doğrultusunda ters üçgen görünlü yapay, şerit delaminasyonlar oluşturulmuştur (Şekil 2). Yapay delaminasyonların ölçüleri Tablo 1' de verilmiştir. Hasarlı\_1 numunesinde en büyük yapay delaminasyon uzunluğu ( $a$ ) 40 mm tutulmuş ve diğer 3 ara yüzdeki delaminasyonlar sırasıyla 8 mm ( $2b$ ) azaltılmıştır. Hasarlı\_2 numunesinde en büyük yapay delaminasyon uzunluğu ( $a$ ) 60 mm'dir ve diğer 3 ara yüzdeki delaminasyonlar yine sırasıyla 8 mm ( $2b$ ) azaltılmıştır. Hasarlı\_1 numunesi için 4 ara yüzde toplam 11200 mm<sup>2</sup>, Hasarlı\_2 numunesi için 4 ara yüzde toplam 19200 mm<sup>2</sup> delaminasyonlu alan oluşturulmuştur. Böylece Hasarlı\_1 numunesinin tabakalarının ara yüzeyleri toplamının %10.67' si delaminasyonlu hale getirilirken, Hasarlı\_2 numunesinde bu oran %18.29' dir.



Şekil 1. Örgü cam lifi/epoksi tabakalı kompoziti oluşturan tabakaların dizilimi



Şekil 2. Yapay delaminasyonların malzeme kalınlığı doğrultusunda görünümü

Tablo 1. Yapay delaminasyon ölçüleri

Numune	Yapay Delaminasyon Genişlikleri (mmm)			
	1. ara yüz	2. ara yüz	3. ara yüz	4. ara yüz
Hasarsız	0	0	0	0
Hasarlı_1	40	32	24	16
Hasarlı_2	60	52	44	36

## 2.2 Basma Deneyi

Hasarsız ve yapay delaminasyon hasarlı numunelerin basma dayanımları "ASTM D7137M-07 Standard Test Method for Compressive Residual Strength Properties of Damaged Polymer Matrix Composite Plate" standardına göre yapılmıştır [23]. Bu standart gerçek delaminasyon hasarlı yani düşük hızlı darbeden sonra arta kalan basma mukavemetini bulmak için tasarlanmıştır. ASTM D7137M-07 standardı ile bulunan mukavemet, darbeden sonra basma mukavemeti (*Compression After Impact Strength – CAI strength*) olarak adlandırılmaktadır.

Numuneler üzerlerine yük uygulamak için ASTM D7137M-07 standardı tarafından önerilen darbe sonrası basma dayanımı test aparatına (Şekil 3) yerleştirilmiş ve Shimadzu AG-X 250 universal test makinesi ile yüke maruz bırakılmıştır. Basma yükü uygulama hızı 1.25 mm/dak olarak seçilmiştir. Her bir numune tipi için 3 test yapılmıştır.

Basma yükü altında numunelerin burkulmasını önlemek amacıyla yan destek plakaları kullanılmıştır. Numunelerin alt ve üst kenarı ise sıkıca sabitlenmiştir. Basma mukavemeti Denklem (1)'e göre hesaplanmıştır:

$$S = \frac{P_{max}}{W \cdot t} \quad (1)$$

S : Basma mukavemeti (MPa)

$P_{max}$  : Maksimum yük (kN)

W : Genişlik

t : Kalınlık



Şekil 3. Darbe sonrası basma dayanımı test aparatı

## 2.3 Burkulma Deneyi

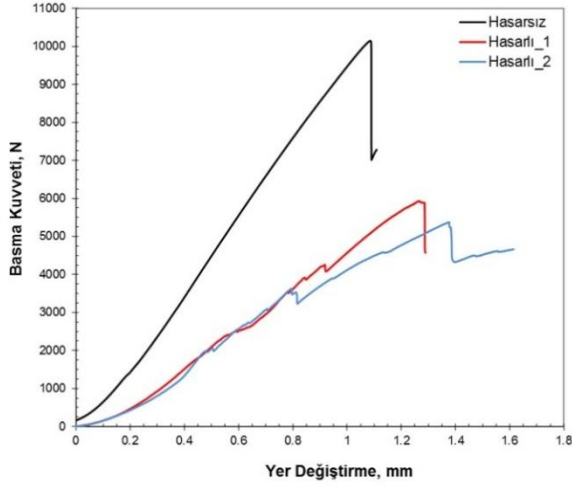
Delaminasyon hasarlı ve hasarsız numunelerin burkulma deneylerinde basma deneyinde kullanılan aparat kullanılmıştır. Aparatın yan destek plakaları çıkarılarak numunenin alt kısmı sıkıca bağlanmıştır ve yük uygulamak için kullanılan üst başlık vasıtasıyla numune basmaya maruz bırakılmıştır. Yük uygulama hızı basma deneyinde olduğu gibi 1.25 mm/dak olarak seçilmiştir. Burkulma deneylerinde kullanılan numunelerin dizilimi, ölçüleri ve yapay delaminasyonları basma deneyindeki numuneler ile aynıdır. Burkulma deneyinde numune burkulduktan sonra deneye devam edilmemiş ve numune üzerinde ki yük kaldırılmıştır. Daha sonra aynı numune yeniden burkulmaya maruz bırakılmış ve bir kez burkulmuş numunenin ikinci yüklemeye ki kritik burkulma yükü bulunmuştur. Her bir numune tipi için 3 test yapılmıştır.

## 3. Sonuçlar

### 3.1 Basma Deneyleri

Hasarsız ve yapay delaminasyon hasarlı tabakalı kompozitlerin Basma Kuvveti – Yer Değiştirme grafikleri Şekil 4' de gösterilmiştir. Basma deneylerinde hasarsız numuneler orta kısımlarından ve aniden kırılmışlardır. Hasarlı numunelerde ise önce delaminasyona uğramış katmanlar düzlem dışına doğru burkulmaya zorlanmış ve yük taşıma kabiliyetlerini kaybederek kırılmıştır. Şekil 4' te, hasarlı numunelerin Basma Yükü – Yer Değiştirme grafiğinde görülen zikzaklar delaminasyonlu tabakaların kırılması ile oluşmuştur. Sonrasında ise malzemenin taşıyabileceği maksimum yüke ulaşılmış ve delaminasyon içermeyen alt tabaka kırılmıştır.

Hasarsız ve yapay delaminasyon hasarlı numunelerin basma dayanımları Tablo 2' de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Hasarlı\_1 numunesinin basma dayanımı Hasarsız numuneye oranla %32.32 düşerken, Hasarlı\_2 numunesinin basma dayanımı %42.01 düşüş göstermiştir. Ayrıca hasar boyutu arttıkça değişim katsayısının arttığı görülmektedir.



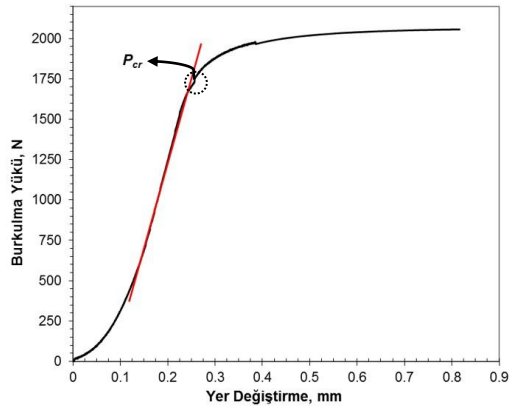
Şekil 4. Hasarsız ve delaminasyon hasarlı numunelerin Basma Kuvveti - Yer Değiştirme Grafikleri

Tablo 2 Hasarsız ve hasarlı numunelerin basma dayanımı

	Basma Mukavemeti (S), MPa		
	Hasarsız	Hasarlı_1	Hasarlı_2
1. Deneysel	50.09	38.68	32.87
2. Deneysel	56.32	33.58	31.58
3. Deneysel	52.77	35.46	27.87
Ortalama	53.06	35.91	30.77
Değişim Katsayısı %	5.89	7.18	8.43

### 3.2 Burkulma Deneysel

Hasarsız ve yapay delaminasyon hasarlı numunelerin kritik burkulma yükü ( $P_{cr}$ ), Şekil 5' de gösterildiği gibi, basma Kuvveti – Yer Değiştirme grafiğinin doğrulsallıktan ayrıldığı andaki kuvvet tespit edilerek bulunmuştur. Hasarlı numunelerin testlerinde delaminasyonlu tabakalar ve delaminasyonsuz alt tabaka zıt yönlerde düzlem dışına kaymış ve karışık mod burkulma oluşmuştur (Şekil 6). Elde edilen kritik burkulma yükü ve yeniden burkulma yükü sonuçları Tablo 3 ve 4' de sunulmuştur.



Şekil 5. Kritik burkulma yükünün bulunması bu resim üzerinde anlatılacak.



Şekil 6. Yapay delaminasyon hasarlı numunenin burkulması

Tablo 3. Hasarsız ve hasarlı numunelerin kritik burkulma yükü

	Kritik Burkulma Yükü ( $P_{cr}$ ), kN		
	Hasarsız	Hasarlı_1	Hasarlı_2
1. Deneysel	1.91	1.9	2.09
2. Deneysel	2.04	1.99	1.75
3. Deneysel	2.08	1.83	1.82
Ortalama	2.01	1.91	1.89
Değişim Katsayısı %	4.59	4.29	9.45

Tablo 4. Hasarsız ve hasarlı numunelerin yeniden burkulma yükü

	Yeniden Burkulma Yükü ( $P_y$ ), kN		
	Hasarsız	Hasarlı_1	Hasarlı_2
1. Deneysel	1.88	1.63	1.11
2. Deneysel	2.01	1.98	1.41
3. Deneysel	2.08	1.87	1.48
Ortalama	1.99	1.83	1.33
Değişim Katsayısı %	5.15	9.82	14.76

Elde edilen sonuçlara bakıldığında Hasarlı\_1 numunesinin Hasarsız numuneye göre  $P_{cr}$  değerinin %4.98,  $P_y$  değerinin ise %8.04 düşük olduğu tespit edilmiştir. Hasarlı\_2 numunesinde ise  $P_{cr}$  değeri %5.97,  $P_y$  değeri %33.17 düşük göstermiştir.

Her bir kritik burkulma ve yeniden burkulma yükleri kendi içlerinde kıyaslandığında ise; Hasarsız numunenin  $P_{cr}$  ve  $P_y$  değerlerinin birbirine çok yakın olduğu, Hasarlı\_1 numunesinin  $P_y$  değerinin  $P_{cr}$  değerinden %4.19 düşük olduğu, Hasarlı\_2 numunesinde ise  $P_y$  değerinin  $P_{cr}$  değerinden %29.63 düşük olduğu, görülmüştür.

## 4. Bulgular

Örgü cam lifi/epoksi tabakalı kompozit malzeme hasarsız ve yapay delaminasyon hasarlı olarak imal edilmiş, basma yüküne ve burkulma yüküne maruz bırakılmıştır. Elde edilen bulgular aşağıda sıralanmıştır;

- Delaminasyon hasarı basma mukavemetini, kritik burkulma yüküne oranla daha fazla düşürmektedir.
- Hasarlı numuneler kıyaslandığında delaminasyon boyutu arttıkça basma dayanımı düşerken kritik burkulma yükünde ki değişim oldukça düşüktür ve değişim katsayısı ile belirlenebilecek tolerans içerisindedir.
- Delaminasyon hasarlı numunelerin ilk burkulmalarında iç hasarlar olduğundan malzemelerin yeniden burkulma yükü kritik burkulma yüküne göre düşük çıkmıştır. Yapay delaminasyonların alanlarının ilk burkulma ile genişlediği ve bunun sonucunda malzemenin burkulma dayanımının azaldığı düşünülmüştür.

## Referanslar

- [1] M. O. Richardson ve M. J. Wisheart, Review of Low-Velocity Impact Properties of Composite Materials, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, cilt 27, no. 12, pp. 1123-1131, 1996.
- [2] N. L. Hancox, An Overview of the Impact Behaviour of Fibre-Reinforced Composites, Impact Behaviour of Fibre-Reinforced Composite Materials and Structures, Boca Raton, Woodhead Publishing Limited, 2000, p. 8.
- [3] Z. Aslan, R. Karakuzu ve B. Okutan, The Response of Laminated Composite Plates Under Low-Velocity Impact Loading, Composite Structures, cilt 59, pp. 119-127, 2003.
- [4] S. P. Joshi ve C. T. Sun, Impact Induced Fracture in a Laminated Composite, Journal of Composite Materials, cilt 19, pp. 51-66, 1985.
- [5] E. Wu ve K. Shyu, Response of Composite Laminates to Contact Loads and Relationship to Low-Velocity Impact, Journal of Composite Materials, cilt 27, pp. 1443-1464, 1993.
- [6] S. R. Finn, Y. F. He ve G. S. Springer, Delaminations in Composite Plates Under Transverse Impact Loads - Experimental Results, Composite Structures, cilt 23, pp. 191-204, 1993.
- [7] D. Liu, B. B. Raju ve X. Dang, Size Effects on Impact Response of Composite Laminates, International Journal of Impact Engineering, cilt 21, pp. 837-854, 1998.
- [8] G. Zhou, Compressive Behaviour of Large Undamaged and Damaged Thick Laminated Panels, Composite Structures, cilt 38, pp. 589-597, 1997.
- [9] G. Zhou ve L. A. Rivera, Investigation for the Reduction of In-plane Compressive Strength in Preconditioned Thin Composite Panels, Journal of Composite Materials, cilt 39, no. 5, pp. 391-422, 2005.
- [10] G. Zhou ve L. A. Rivera, Investigation on the Reduction of In-plane Compressive Strength in Thick Preconditioned Composite Panels, Journal of Composite Materials, cilt 41, no. 16, pp. 1961-1994, 2007.
- [11] H. Yan, C. Oskay ve A. Krishnan, Compression-After-Impact Response of Woven Fiber-reinforced Composites, Composites Science and Technology, cilt 70, no. 14, pp. 2128-2136, 2010.
- [12] M. de Freitas ve L. Reis, Failure Mechanisms on Composite Specimens Subjected to Compression After Impact, Composite Structures, cilt 42, no. 4, pp. 265-272, 1998.
- [13] Y. Aoki, H. Kondo ve H. Hatta, Effect of Delamination Propagation on Mechanical Behavior in Compression After Impact, 16. International Conference on Composite Materials, Kyoto, 2007.
- [14] S. A. Laman, M. R. Groleau ve M. Vedula, Use of Controlled Interply Delaminations to Study the Damage Tolerance of Composites, 24. International SAMPE Technical Conference, Toronto, 1992.
- [15] X. W. Wang, I. Pont-Lezica ve J. M. Harris, Compressive Failure of Composite Laminates Containing Multiple Delaminations, Composites Science Technology, cilt 65, no. 2, pp. 191-200, 2005.
- [16] G. J. Short, F. J. Guild ve M. J. Pavier, The Effect of Delamination Geometry on the Compressive Failure of Composite Laminates, Composites Science and Technology, cilt 61, no. 14, pp. 2075-2086, 2001.
- [17] G. J. Short, F. J. Guild ve M. J. Pavier, Delaminations in Flat and Curved Composite Laminates Subjected to Compressive Load, Composite Structures, cilt 58, no. 2, pp. 249-258, 2002.
- [18] N. K. Naik ve R. Ramasimha, Estimation of Compressive Strength of Delaminated Composites, Composite Structures, cilt 52, pp. 199-204, 2001.
- [19] Z. Aslan ve M. Şahin, Buckling Behavior and Compressive Failure of Composite Laminates Containing Multiple Large Delaminations, Composite Structures, cilt 89, pp. 382-390, 2009.
- [20] S. F. Hwang ve G. H. Liu, Buckling Behavior of Composite Laminates with Multiple Delaminations Under Uniaxial Compression, Composite Structures, cilt 53, no. 2, pp. 235-243, 2001.
- [21] H. Suemasu, T. Irie ve T. Ishikawa, Buckling and Post-buckling Behavior of Composite Plates Containing Multiple Delaminations, Composite Materials, cilt 43, no. 2, pp. 191-202, 2009.
- [22] H. Y. Choi, R. J. Downs ve F.-K. Chang, A New Approach toward Understanding Damage Mechanisms and Mechanics of Laminated Composites Due to Low-Velocity Impact: Part I Experiments, Journal of Composite Materials, cilt 25, no. 8, pp. 992-1011, 1991.
- [23] ASTM standard D7137/D 7137M-07., Standard Test Method for Compressive Residual Strength Properties of Damaged Polymer Matrix Composite Plates, West Conshohocken: ASTM, 2007.



# EFFECT OF INFILTRATION TEMPERATURE, PRESSURE AND Mg ADDITION ON THE MECHANICAL PHYSICAL CHARACTERISTICS OF DUAL MODEL SiC/Al2014 COMPOSITE PRODUCED WITH PRESSURE INFILTRATION METHOD

## BASINÇLI İNFİLTASYON YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMİŞ İKİLİ MODEL SiC/Al2014 KOMPOZİTİN MEKANİK FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE İNFİLTASYON SICAKLIĞI, BASINCI VE Mg İLAVESİNİN ETKİSİ

Serkan ATEŞ

Bartın Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye, E-posta: sates@bartin.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada farklı tane boyutuna sahip SiC tozlar karıştırılarak paslanmaz çelik borular içerisine yerleştirilmiş ve gözenekli filitreler arasında sabitlenmiştir. 700°C-800°C arasındaki sıcaklıklarda, 500-900kPa arasındaki basınçlarda, %0-8 arasındaki Mg ilavesi değerlerinde ve 3 dakika içerisinde N<sub>2</sub> gazı atmosferinde basınçlı infiltrasyon yöntemi ile SiC tozları arasındaki boşluklara Al2014 alüminyum alaşımı emdirilerek metal matrisli kompozitler üretilmiştir. Elde edilen numunelerin görüntü analizleri Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) ile yapılmıştır. Yoğunlukları, poroziteleri, ısı iletkenlikleri, sertlikleri ve basma gerilmeleri ise deneysel olarak belirlenmiştir. İnfiltrasyon basıncının ve sıcaklığının artmasıyla porozite miktarının azaldığı, diğer özelliklerde ise artış meydana geldiği belirlenmiştir. Matrise Mg ilavesi miktarının artmasıyla porozite ve ısı iletkenlikte azalma görülürken, diğer özelliklerde artış tespit edilmiştir. Ayrıca üretilen tüm kompozitlerde artan sıcaklıklarda ısı iletim katsayısının düştüğü belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, literatürdeki mevcut bilgilerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Kompozit, basınçlı infiltrasyon, Al2014, SiC

### Abstract

In this study SiC powders with different particle sizes were mixed, placed within stainless steel tubes and then fixed between sintered filters. Metal matrix composites were produced through absorption of Al2014 aluminium alloy within the gaps between SiC powders with pressure infiltration method under N<sub>2</sub> environment at 700°C-800°C temperature range under 500-900kPa pressure range with addition of %0-8 Mg and within the time period of 3 minutes. Image analyses of obtained samples were made using Scanning Electron Microscope (SEM). Density, porosity, thermal conductivity, hardness and compressive stress values were found experimentally. The amount of porosity was found to be decreasing by increasing infiltration pressure and temperature, while other characteristics exhibited an increase under same conditions. Porosity and thermal conductivity decreased with increasing amount of Mg addition into the matrix, whereas other values increased. Also, coefficient of thermal conduction was found to be decreasing at elevated temperatures for all produced composites. Obtained

results were presented comparatively with related literature information.

**Keywords:** Composite, pressure infiltration, Al2014, SiC

### 1. Giriş

Günümüz gelişen teknolojisi ile beraber malzemelerin de geliştiği bilinmektedir. Bir tek saf malzemenin sağlayamadığı özellikler birden fazla malzeme kullanılarak istenilen doğrultuda geliştirilebilmektedir. Hafiflik, sertlik, iletkenlik, yalıtkanlık gibi kompoziti oluşturan malzemelerin saf özellikleri yanında kompozitin üretim tekniği, infiltrasyon basıncı sıcaklığı ve diğer şartlar da önemli olmaktadır. Metal matrisli kompozitleri üretmek için döküm metotları, toz metalürjisi tekniği ve infiltrasyon metotları gibi birkaç metot vardır[1-2]. Metal matris kompozit malzemelerin infiltrasyon yöntemleri basınç altında, vakum ile ve basınçsız emdirme olarak uygulanmaktadır[3-4]. Basınçlı infiltrasyon yöntemi, takviye içeren ön şekillendirilmiş malzemeye sıvı metalin nüfuz etmesi için sıvı metale mekanik basınç yerine inert gaz basıncı uygulayan bir üretim tekniğidir[5]. Metal matrisli kompozitlerin matris malzemesi genelde alüminyum ve alüminyum alaşımlarıdır. Magnezyum, demir, titanyum ve süper alaşımlar gibi matris malzemeleri alüminyuma nazaran daha az kullanılmaktadır[6]. Malzemelerin ısı iletkenliklerini artırmak için ısı iletkenliği yüksek takviye elemanları kullanıldığı bilinmektedir. Bunun dışında takviye malzeme tane büyüklüğü ve takviye hacim oranı değiştirilerek ısı iletkenliğinin etkilendiği görülmektedir[7]. Ayrıca toz metalürjisi yöntemi(PIM) ile farklı takviye hacim oranlarında SiC/Al kompozitlerin infiltrasyonunda farklı tane boyutlarında ısı iletkenliğinin takviye hacim oranı ile doğrusal değiştiği görülmüştür[7]. Elektronikte kullanılan paketleme malzemeleri; düşük ve uygun termal genişleme katsayısına, yüksek termal iletkenliği, düşük maliyet ve düşük yoğunluğa sahip olmalıdır. Ancak geleneksel paketleme malzemeleri bütün bu özellikleri karşılamadığından seramik takviyeli metal matrisli kompozitler geliştirilmiştir[8]. Bu yüzden kompozit malzemelerin ısı iletkenliklerinin önemi son yıllarda daha fazla bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Elektronik endüstrisindeki yeni uygulamalarda; elektronik aygıtların boyutlarının küçülmesi ve güçlerinin artması neticesinde bu aygıtlarda kullanılacak olan malzemeler için ısı iletim katsayısı oldukça yüksek yaklaşık 250-300(W/mK) olan malzemelere gereksinim duyulmaktadır[9]. Kompozit

üretiminde genellikle karbür, nitrür, oksit ve borür gibi refrakter bileşiklerden oluşan endüstriyel tozlar kullanılmaktadır. Daha çok tercih edilen süreksiz takviye elemanları partikül ve kılcal kristal formda SiC ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'dir. SiC'ün sertliği, kırılmaya karşı direnci, elastisite modülü Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'den daha yüksek, yoğunluğu ve ısıl genleşme katsayısı daha düşük olduğundan genelde SiC takviye elemanı olarak kullanılmaktadır[10]. Silisyum karbür seramikler içerisinde; yüksek aşınma direnci ve ısıl şok mukavemeti, düşük sürtünme katsayısı, uygun ısıl iletkenlik ve genleşme katsayısı gibi üstün özellikleri nedeniyle gaz türbinlerinde ve aşınmaya maruz otomobil parçalarında kullanımı büyük önem kazanmıştır[11]. Basınçlı infiltrasyon tekniğinde; sıvı metal sıcaklığı, takviye tane büyüklüğü, infiltrasyon süresi ve basıncı, matrise Mg ilavesi en önemli infiltrasyon parametrelerini teşkil ederler. Kompozitlerin ısıl iletkenliği ölçmek için kullanılan flash tekniği geniş bir kullanım alanına sahiptir ve farklı sıcaklıklarda ısıl iletkenliğin ölçülmesine imkan sağlar[12]. Bu çalışmada kullanılan flash tekniğinde, cihaza yerleştirilen küçük bir numunenin ön yüzü çok kısa ve yoğun bir ısıl enerjiye maruz bırakılmıştır.

## 2. Deneysel Çalışma

### 2.1. Malzeme

Bu çalışmada metal matrisli kompozit üretiminde takviye elemanı olarak ticari saflıkta 105µm ve 66µm ortalama tane büyüklüklerine sahip kimyasal kompozisyonu Tablo 3'de verilen SiC tozlar ve matris malzemesi olarak ise kimyasal kompozisyonu Tablo 2'de verilen Al2014 alüminyum alaşımı kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan matris ve takviye elemanına ait fiziksel ve ısıl özellikler ise Tablo 1'de verilmiştir[13].

Tablo 1. Al 2014'e ait fiziksel, mekanik ve termal özellikler

		Al 2014	SiC
Fiziksel Özellikler	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	2800	3200
Isıl Özellikler	Isıl İletkenlik (W/mK)	193	77.5

Tablo 2. Al 2014'ün kimyasal kompozisyonu

Element	Al	Cr	Cu	Fe	Mg
(%)	90.4 95.0	0.10	3.9 5.0	0.70	0.20 0.80
Element	Mn	Si	Ti	Zn	Diğer
(%)	0.50 1.20	0.50 1.20	0.15	0.25	0.15

Tablo 3. SiC'ün kimyasal kompozisyonu

Element	SiC	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
(%)	90.4 95.0	0.10	3.9 5.0	0.70	0.20 0.80

105µm ve 66µm ortalama tane büyüklüklerine sahip SiC tozlar ağırlıkça (105µm : 66µm) (3 : 2) oranında karıştırılarak elde edilen ikili modelin takviye-hacim oranı tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Tane büyüklüğüne göre T-H oranı

Takviye tane büyüklüğü(µm)	105	66	İkili Model
Takviye hacim oranı (%)	51,68	45,81	49,33

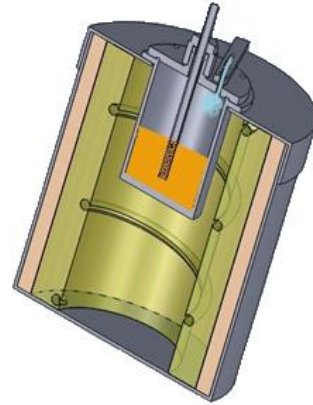
### 2.2. Kompozit üretimi

Üretilen kompozitler için infiltrasyon sıcaklığı, basıncı ve matrise Mg ilavesi olmak üzere 3 farklı üretim parametresi kullanılmıştır. Kullanılan üretim parametreleri tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5. Kompozit üretim parametreleri

No	İnfiltrasyon Sıcaklığı(°C)	İnfiltrasyon Basıncı(kPa)	Matrise Mg ilavesi(%)
1	700	500	0
2	750	600	4
3	800	700	8
4		800	
5		900	

SiC tozları homojen olarak karıştırıldıktan sonra 13mm çapında, 300mm yüksekliğindeki paslanmaz çelik malzemeden imal edilmiş boruların içerisine doldurularak her iki tarafı filtre ve bilezik ile sabitlenmiştir. İnfiltrasyon işlemi inert gaz olarak kullanılan azot gazının (N<sub>2</sub>) 500kPa ile 900kPa arasındaki beş farklı basınç değeri altında, 700°C ile 800°C sıcaklıkları arasında değişen 3 farklı sıcaklık değerinde, %0 ile %8 arasında değişen 3 farklı matrise Mg ilavesi değerinde ve 3 dakikada gerçekleştirilmiştir. Basınçlı infiltrasyon işlemine tabi tutulan numuneler havada soğumaya bırakıldıktan sonra yoğunluk, gözenek miktarı, ısıl iletkenlik, sertlik, basma dayanımı ve taramalı elektron mikroskop ölçümleri için uygun ölçülerde kesilmişlerdir. Şekil 1'de basınçlı infiltrasyon işleminin gerçekleştirildiği düzenek gösterilmiştir.



Şekil 1. Basınçlı infiltrasyon düzeneği

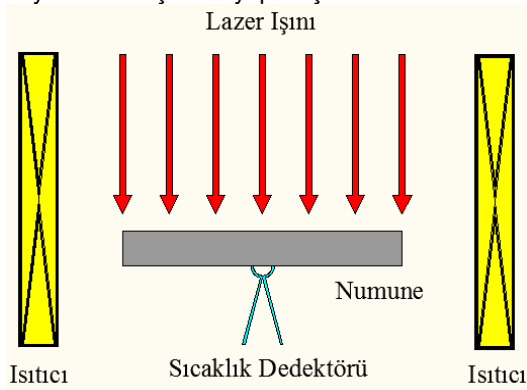
### 2.3. Deneysel ölçümler

Numunelerin yoğunluklarının deneysel ölçümleri 0.0001g hassasiyete sahip "Sartorius YDK 01" marka hassas terazide yoğunluk ölçüm kiti kullanılarak arşimet prensibine göre yapılmıştır. Malzeme içerisindeki gözenek miktarı ( $\varphi$ ) deneysel olarak elde edilen yoğunluk ( $\rho_d$ ) ve takviye hacim oranı kullanılarak hesaplanan teorik yoğunluk ( $\rho_t$ )

ve ölçüm yapılan sıcaklıktaki suyun yoğunluğu ( $\rho_s$ ) kullanılarak aşağıdaki eşitlik (1) ile hesaplanmıştır.

$$\varphi = \frac{\rho_s}{\rho_a} \times \rho_s \quad (1)$$

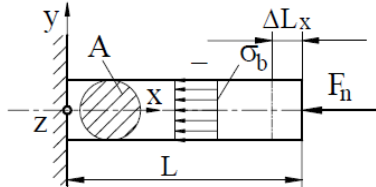
Numunelerin ısı iletkenlik değerleri "Anter Flash Line 2000" model cihaz ile Laser Flash tekniği kullanılarak ısı yayılım katsayısından eşitlik (2) ile dolaylı olarak hesaplanmıştır. Zamana bağlı ısı iletkenlik ölçüm temelinde dayalı bu cihazın çalışma prensibi aşağıdaki Şekil 2'de verilmiştir. Isıl iletkenlik ölçümleri her bir kompozit için 25°C ile 200°C arasında değişen 8 farklı sıcaklık değerinde gerçekleştirilmiştir. Bu cihazdaki ölçümler yapılırken numune boyutları cihaza uyarlanmak için Cast 95 ile çapı büyütülerek ölçümler yapılmıştır.



Şekil 2. Lazer flash tekniğinde kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi

Numunelerin sertlik ölçümleri "Clark 100S" marka sertlik ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Sertlik ölçümünde Rockwell sertlik ölçüm yönteminin HR-30N skalası kullanılmıştır. Bu ölçüm yönteminde tepe açısı 120° olan elmas koni uç kullanılmıştır. Numunelere 3kg ön yük olmak üzere toplam 30 kg yük uygulanarak sertlikler ölçülmüştür.

Numunelerin basma dayanımları "Zwick Z100" marka çekme-basma dayanımı cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Basma dayanımının belirlenmesinde numunelerin boyutları çok küçük olduğu için özel bir aparat kullanılmıştır. Şekil 3'de dairesel kesitli (A) bir malzemeye etki eden basma kuvveti ( $F_n$ ) ile meydana gelen basma gerilmesi ( $\sigma_b$ ) şematik olarak gösterilmiştir. Basma gerilmesi denklem 2'de görüldüğü gibi hesaplanır.



Şekil 3. Basma gerilmesinin şematik gösterimi

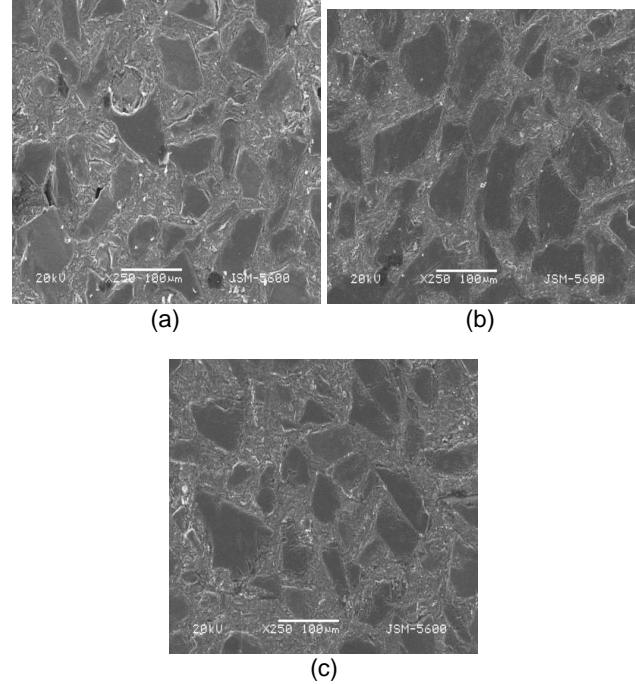
$$\sigma_b = \frac{F_n}{A} \quad (2)$$

Hazırlanan numunelerin yüzey incelemeleri "JEOL JSM 5600" marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır.

### 3.1. İnfiltrasyon Sıcaklığı

Kompozitler 3 farklı sıcaklık değerinde, 700kPa sabit infiltrasyon basıncında, matrise Mg ilavesi olmadan ve 3 dakikada üretilmiştir. Tüm sıcaklıklarda 70mm'lik tozun tamamı infiltre olurken aynı zamanda taşmada meydana gelmiştir.

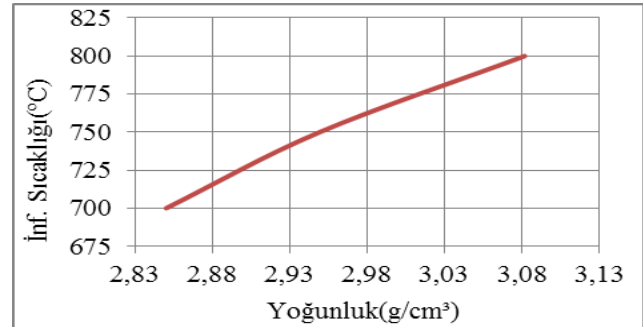
#### 3.1.1. Mikroyapı



Şekil 4. Farklı sıcaklıklarda üretilen kompozitlerin SEM resimleri (a) 700°C, (b) 750°C, (c) 800°C

SiC'ün bazı bölgelerde homojen dağılmadığı ve bazı bölgelerde SiC partiküllerinin itilerek kümelenmesi görülmektedir. Bunun nedeni yetersiz soğuma hızından dolayı katılaşmanın SiC partiküllerinin katılaşma sırasında hareket etmesine imkan verecek kadar yavaş bir sürede gerçekleşmesi ve Al2O3 alaşımı dentritlerinin SiC partiküllerini dentritler arasında kalan bölgelere itmesi olabilir.

#### 3.1.2. Yoğunluk

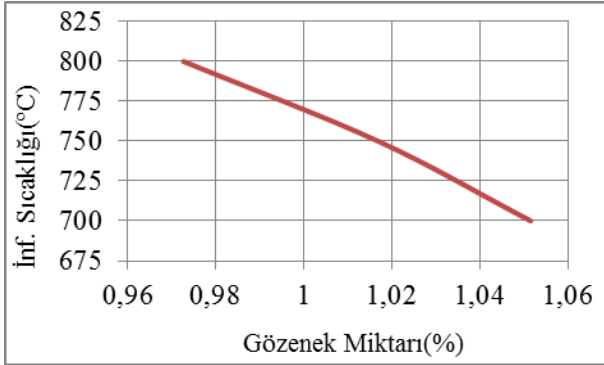


Şekil 5. Yoğunluğun sıcaklıkla değişimi

## 3. Bulgular ve Tartışma

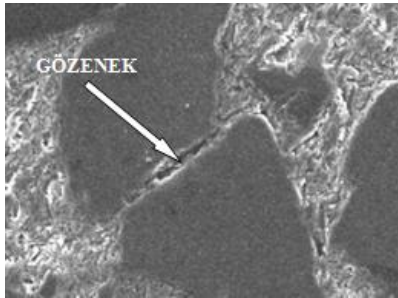
Şekil 5'de görüldüğü gibi infiltrasyon sıcaklığının artması ile kompozitin yoğunluk değeri artmaktadır. Bu sonuçlar pekçok sistemde olduğu gibi SiC/Al2014 sisteminde de sıcaklığın önemli bir parametre olduğunu göstermektedir. Sıcaklık arttıkça sıvıların viskozitesi ve yüzey gerilimi düşmektedir. Dolayısıyla akıcılık artmakta ve buda zorlanmış infiltrasyona yardımcı olmaktadır. Böylece sıvı metalin SiC tozlar içerisine daha iyi nüfus etmesi sağlanmakta ayrıca arayüzeyde daha iyi yapışma meydana gelmekte ve kompozitin yoğunluğu artmaktadır.

### 3.1.3. Gözenek miktarı



Şekil 6. Gözenek miktarının sıcaklıkla değişimi

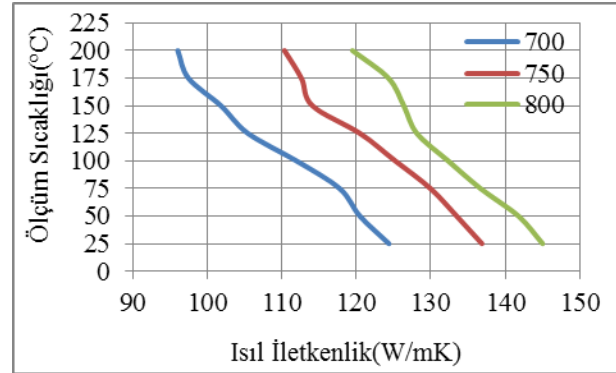
Şekil 6'de görüldüğü gibi infiltrasyon sıcaklığının artması ile kompozitin gözenek miktarı azalmaktadır. İnfiltrasyon sıcaklığının artması ile sıvı matrisin akıcılığı artmakta, infiltrasyon öncesi boşlukları doldurması kolaylaşmakta böylece sıvı matrisin SiC tozlar içerisine daha iyi nüfus etmesi sağlanmakta ayrıca daha iyi ıslatma meydana gelmektedir.



Şekil 7. Gözenek oluşumu

Yapılan mikroyapı incelemelerinde SiC tozları arasındaki boşlukların küçük olduğu yerlerde gözenekler belirlenmiştir. Bundan, taneler arasındaki küçük boşlukların infiltrasyonu zorlaştırdığı anlaşılmaktadır.

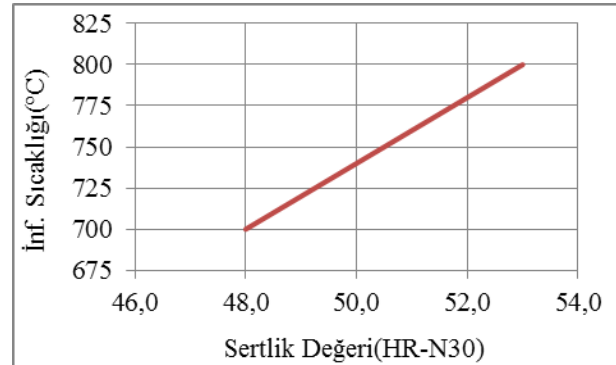
### 3.1.4. Isıl iletkenlik



Şekil 8. Isıl iletkenliğin sıcaklıkla değişimi

Isıl iletkenliğin sıcaklık ile değişimi Şekil 8'de gösterilmiş olup iletkenliğin infiltrasyon sıcaklığı ile arttığı ancak ölçüm sıcaklığıyla azaldığı görülmektedir. Isıl iletkenliğin sıcaklıkla artmasının nedeni porozite ile ilgilidir. İnfiltrasyon sıcaklığının yüksek olması eriyiğin mikro düzeydeki partiküller arasında daha iyi nüfus etmesini ve porozitenin azalmasını sağlamaktadır. Kompozit içerisindeki gözeneklere hava hapsolmuş durumdadır. Havanın iletkenliği kompoziti oluşturan diğer malzemelere göre çok daha düşük olduğundan Kompozit içerisindeki gözenek miktarı ne kadar az olursa iletkenlikte o kadar artar. Sıcaklıkla iletkenliğin azalması ise SiC kaynaklanmaktadır. SiC'ün negatif sıcaklıklarda iletkenliğin yükseldiği oda sıcaklıklarına doğru ve daha yüksek sıcaklıklarda düştüğü bilinmektedir.

### 3.1.5. Sertlik

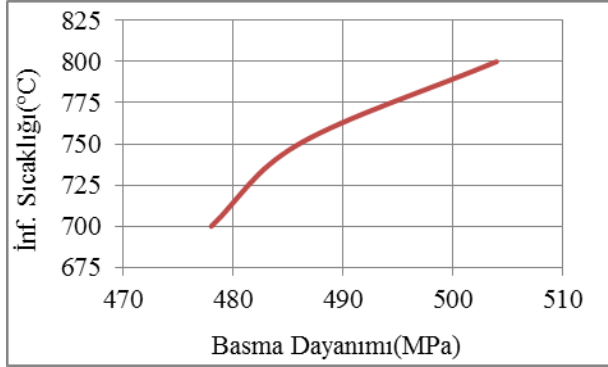


Şekil 9. Sertlik değerinin sıcaklıkla değişimi

İnfiltrasyon sıcaklığının artması ile kompozitin sertlik değeri artmıştır. Bunun nedeni artan infiltrasyon sıcaklıklarının sıvı matrisin SiC tozları içerisinde infiltrasyonunu kolaylaştırarak daha az gözenekli kompozit oluşmasına yardımcı olması ve sertlik değerlerini arttırmasıdır.



### 3.1.6. Basma dayanımı



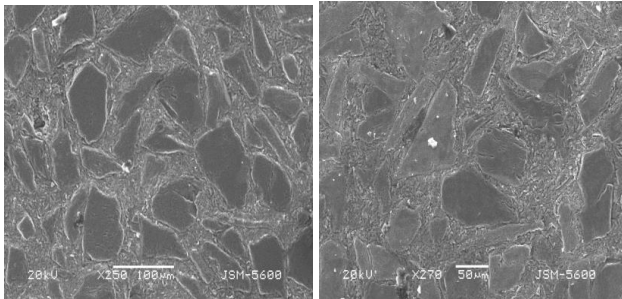
Şekil 10. Basma dayanımının sıcaklıkla değişimi

İnfiltrasyon sıcaklığının artması ile kompozitin basma dayanımı artar. Metal matrisli kompozitlerin mekanik özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden biri porozitedir. SiC partiküllerinin alüminyum alaşımı tarafından iletilebilirliğinin az olması nedeniyle matris/takviye arayüzeyinde oluşan mikro poroziteler matris/takviye fazı arayüzey mukavemetini azaltmaktadır. Ayrıca matris fazının büzülmesinden kaynaklanan porozite ise yükün uygulandığı alanı azaltarak kompozitin mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir.

### 3.2. İnfiltrasyon Basıncı

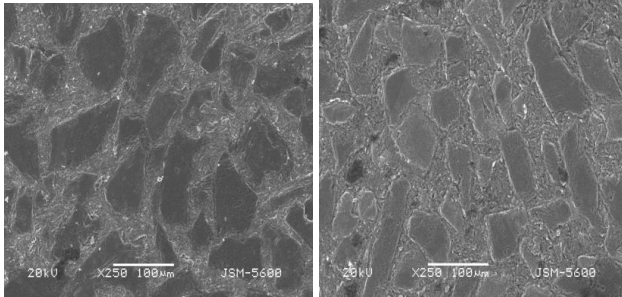
Kompozitler 5 farklı basınç değerinde, 750°C sabit infiltrasyon sıcaklığında, matrise Mg ilavesi olmadan ve 3 dakikada üretilmiştir. Tüm basınçlarda 70mm'lik tozun tamamı infiltre olurken aynı zamanda taşmada meydana gelmiştir.

#### 3.2.1. Mikroyapı



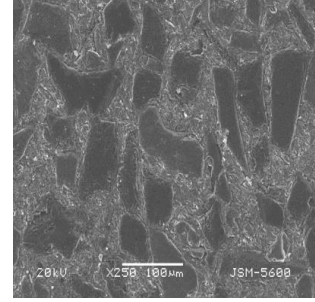
(a)

(b)



(c)

(d)

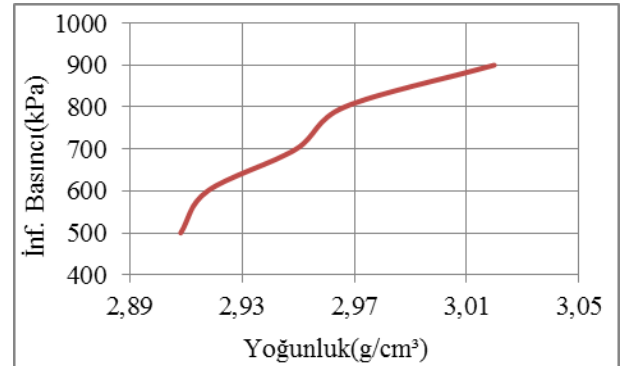


(e)

Şekil 11. Farklı basınçlarda üretilen kompozitlerin SEM resimleri (a)500kPa, (b)600 kPa, (c)700kPa, (d)800kPa, (e)900kPa

Deneyler sırasında Al2014 ve SiC parçacıklarının karıştırma işleminin ideal şartlarda yapılmasına rağmen 66µm ortalama tane boyutuna sahip olan SiC parçacıklarının 105µm ortalama tane boyutuna sahip olan SiC parçacıklardan daha hafif olmalarından dolayı infiltrasyon borusu içerisinde tabana doğru hareket etme eğiliminin parçacıkların tam homojen olarak karışmalarını engellediği sonucuna varılabilir. Ancak infiltrasyonun gerçekleştirildiği yüksek basınç sayesinde daha hafif olan partiküllerin infiltrasyon borusu içerisinde yukarı doğru hareket etmek isteyecekleri aşırıdır. İşte bu yüzden yerçekimi ve infiltrasyon basıncı gibi birbirine ters yönde etki eden iki kuvvetin etkisi altında yaklaşık olarak homojen bir dağılım elde edilebilmiştir.

#### 3.2.2. Yoğunluk

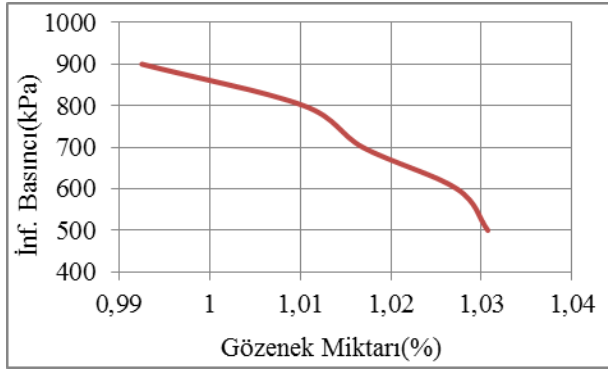


Şekil 12. Yoğunluğun basınçla değişimi

Şekil 12'de görüldüğü gibi infiltrasyon basıncının artması ile kompozitin yoğunluk değeri artmaktadır. Ayrıca bazı bölgelerde SiC partiküllerin kümelenildiği ancak sıvı Al2014 alaşımının uygulanan basınç sayesinde bu bölgeleri beslediği ve boşlukların oluşmadığı veya çok az oluştuğu görülmektedir. Kompozit içerisindeki boşlukların azalmasının da yoğunluğu arttırdığı söylenebilir.



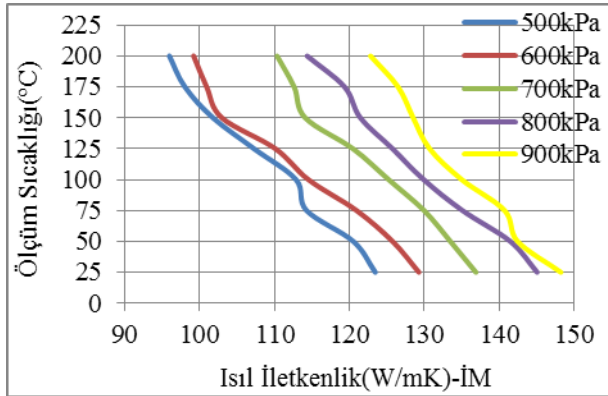
### 3.2.3. Gözenek miktarı



Şekil 13. Gözenek miktarının basınçla değişimi

Şekil 13'de görüldüğü gibi infiltrasyon basıncının artması ile kompozitin gözenek miktarı azalmaktadır. Metal matrisli kompozitlerde porozite, partikül takviyelerin matris/partikül arayüzeyinde porozitenin çekirdeklenmesi için uygun bölgeler oluşturması ve partikül kümelerinin arasında kalan bölgelerin yetersiz beslenmesinden kaynaklanmaktadır. Ancak basınçlı döküm yönteminde uygulanan yüksek basınç katılaştıran metal içerisinde gaz ve büzülmeden kaynaklanan porozitenin oluşmasını engellemektedir.

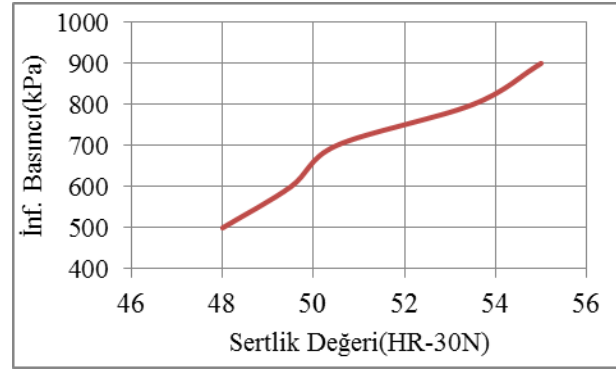
### 3.2.4. Isıl iletkenlik



Şekil 14. Isıl iletkenliğin basınçla değişimi

Isıl iletkenliğin basınç ile değişimi Şekil 14'de gösterilmiş olup ısıl iletkenliğin infiltrasyon basıncı ile arttığı ancak ölçüm sıcaklığıyla azaldığı görülmektedir. Isıl iletkenliğin basınçla artmasının nedeni porozite ile ilgilidir. İnfiltrasyon basıncının yüksek olması eriyiğin mikro düzeydeki partiküller arasına daha iyi nüfuz etmesini ve porozitenin azalmasını sağlamaktadır. Kompozit içerisindeki gözeneklere hava hapsolmuş durumdadır. Havanın ısıl iletkenliği kompoziti oluşturan diğer malzemelere göre çok daha düşük olduğundan Kompozit içerisindeki gözenek miktarı ne kadar az olursa ısıl iletkenlikte o kadar artar. Sıcaklıkla ısıl iletkenliğin azalması ise SiC kaynaklanmaktadır. SiC'ün negatif sıcaklıklarda ısıl iletkenliğinin yükseldiği oda sıcaklıklarına doğru ve daha yüksek sıcaklıklarda düştüğü bilinmektedir.

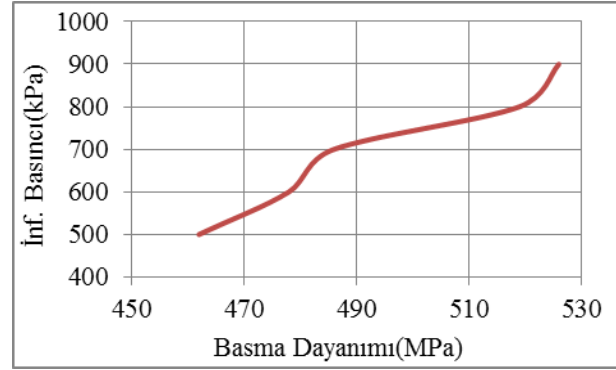
### 3.2.5. Sertlik



Şekil 15. Sertlik değerinin basınçla değişimi

Sertlik değerinin basınçla değişimi şekil 15'de gösterilmiş olup infiltrasyon basıncının artması ile kompozitin sertlik değeri artmıştır. Bunun nedeni artan infiltrasyon basınçlarının sıvı matrisin SiC tozları içerisinde infiltrasyonunu kolaylaştırarak daha az gözenekli kompozit oluşmasına yardımcı olması ve sertlik değerlerini arttırmasıdır.

### 3.2.6. Basma dayanımı



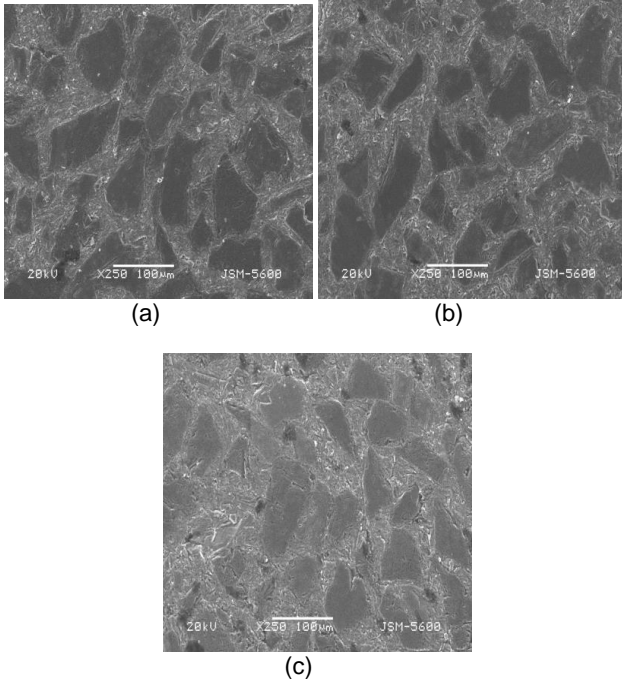
Şekil 16. Basma dayanımının basınçla değişimi

Basma dayanımının basınçla değişimi şekil 16'da gösterilmiş olup infiltrasyon basıncının artması ile kompozitin mekanik özellikleri etkileyen en önemli faktörlerden biri porozitedir. SiC partiküllerinin alüminyum alaşımı tarafından ıslatılabilirliğinin az olması nedeniyle matris/takviye arayüzeyinde oluşan mikro poroziteler matris/takviye fazı arayüzey mukavemetini azaltmaktadır. Ayrıca matris fazının büzülmesinden kaynaklanan porozite ise yükün uygulandığı alanı azaltarak kompozitin mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle artan infiltrasyon basıncı ile porozite azalmakta böylece basma dayanımı artmaktadır.

### 3.3. Matrise Mg ilavesi

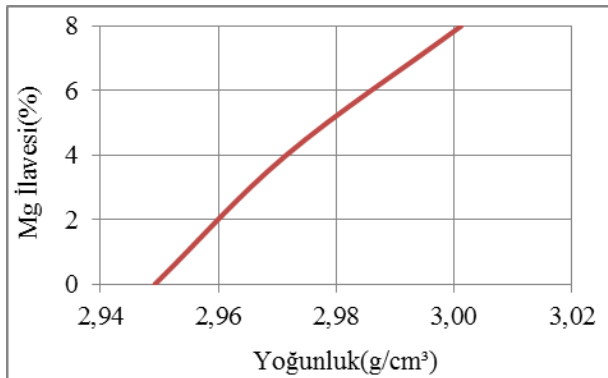
Kompozitler matrise Mg ilavesi olmadan ve ağırlıkça %4, %8 gibi 2 farklı değerde matrise Mg ilave edilerek, 750°C sabit infiltrasyon sıcaklığında, 700kPa sabit infiltrasyon basıncında ve 3 dakikada üretilmiştir. Tüm matrise Mg ilavesi değerlerinde 70mm'lik tozun tamamı infiltrat olurken aynı zamanda taşmada meydana gelmiştir.

### 3.3.1. Mikroyapı



Şekil 17. Farklı matrise Mg ilavesi değerlerinde üretilen kompozitlerin SEM resimleri (a)%0, (b)%4, (c)%8, Kompozitlerin mikro yapısı yüzey düzeltme ve parlatma işlemlerinden sonra taramalı elektron mikroskopunda 250 büyütme ile görüntülenmiş elde edilen fotoğraflar şekil 17'de verilmiştir. Resimler incelendiğinde infiltrasyonun tam olarak gerçekleştiği ve matrise ilave edilen Mg değerinin artmasıyla SiC parçacıklarının matris içerisinde homojen olarak dağıldıkları gözlenmiştir. Bunun nedeni Mg'un infiltrasyonu kolaylaştırıcı etkiye sahip olması ve iyi bir ıslatma sağlıyor olması olabilir.

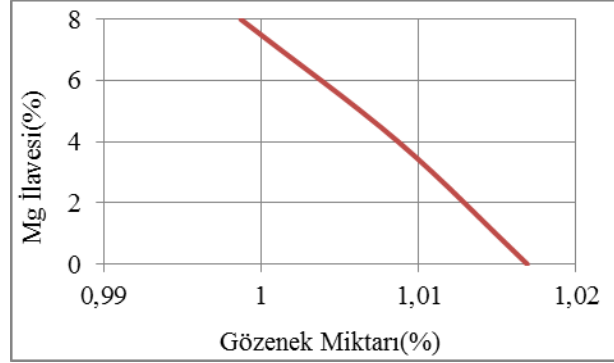
### 3.3.2. Yoğunluk



Şekil 18. Yoğunluğun Mg ilavesi ile değişmesi

Şekil 18'de görüldüğü gibi matrise Mg ilavesi değerinin artması ile kompozitin yoğunluk değeri artmaktadır. Aslında ilave edilen magnezyumun yoğunluğunun (1,7g/cm³), matris malzemesi Al2014'ün yoğunluğundan (2,8g/cm³) düşük olmasına rağmen infiltrasyonu kolaylaştırıcı etki yapıp kompozit içerisindeki gözenek miktarını düşürdüğünden yoğunluğu arttırdığı söylenebilir.

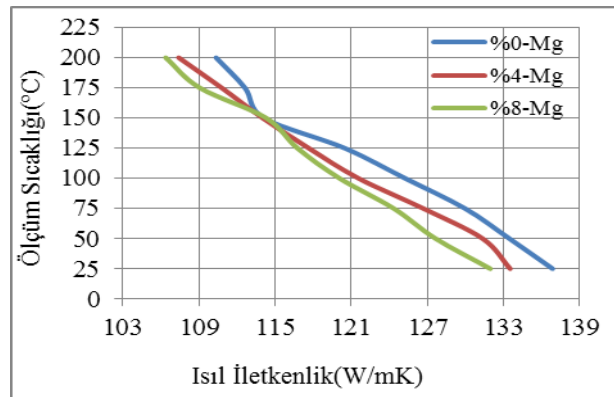
### 3.3.3. Gözenek miktarı



Şekil 19. Gözenek miktarının Mg ilavesi ile değişimi

Şekil 19'da görüldüğü gibi matrise Mg ilavesinin artması ile kompozitin gözenek miktarı azalmaktadır. Matrise Mg ilavesinin artması ile infiltrasyon kolaylaşmakta böylece sıvı metalin SiC tozlar içerisinde daha iyi nüfus etmesi sağlanmakta ayrıca daha iyi ıslatma meydana gelmektedir. Böylece kompozitin gözenek miktarı azalmaktadır.

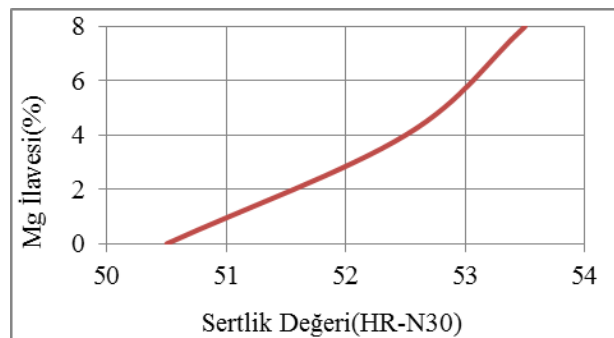
### 3.3.4. Isıl iletkenlik



Şekil 20. Isıl iletkenliğin Mg ilavesi ile değişimi

Isıl iletkenliğin sıcaklık ile değişimi Şekil 20'de gösterilmiş olup ısı iletkenliğin matrise Mg ilavesi ve ölçüm sıcaklığıyla azaldığı görülmektedir. Beklenildiği gibi Mg'un ısı iletkenlik değerinin matristen daha düşük olması kompozitin ısı iletkenlik değeri düşmüştür. Sıcaklıkla ısı iletkenliğin azalması ise SiC kaynaklanmaktadır. SiC'ün negatif sıcaklıklarda ısı iletkenliğinin yükseldiği oda sıcaklıklarına doğru ve daha yüksek sıcaklıklarda düştüğü bilinmektedir.

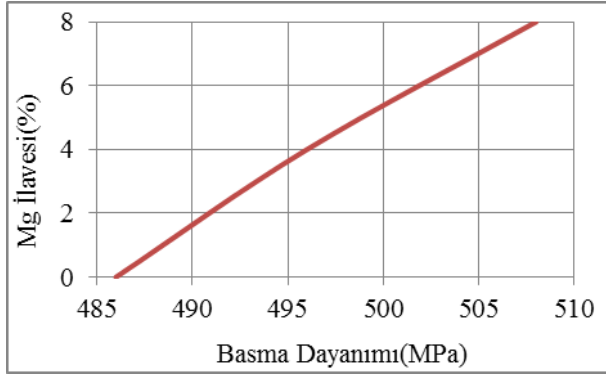
### 3.3.5. Sertlik



Şekil 21. Sertlik değerinin Mg ilavesi ile değişimi

Sertlik değerinin matrise Mg ilavesi ile değişimi şekil 21'de gösterilmiş olup matrise ilave edilen Mg değerinin artması ile kompozitin sertlik değeri artmıştır. Bunun nedeni artan Mg ilavesi değerlerinin sıvı matrisin SiC tozlar içerisinde infiltrasyonunu kolaylaştırarak daha az gözenekli kompozit oluşmasına yardımcı olması ve sertlik değerlerini arttırmasıdır.

### 3.3.6. Basma dayanımı



Şekil 22. Basma dayanımının Mg ilavesi ile değişimi

Basma dayanımının Mg ilavesi ile değişimi şekil 22'de gösterilmiş olup Mg ilavesinin artması ile kompozitin basma dayanımı artar. Metal matrisli kompozitlerin mekanik özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerden biri porozitedir. SiC partiküllerinin alüminyum alaşımı tarafından ıslatılabilirliğinin az olması nedeniyle matris/takviye arayüzeyinde oluşan mikro poroziteler matris/takviye fazı arayüzey mukavemetini azaltmaktadır. Ayrıca matris fazının büzülmesinden kaynaklanan porozite ise yükün uygulandığı alanı azaltarak kompozitin mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle artan Mg ilavesi miktarı ile porozite azalmakta böylece basma dayanımı artmaktadır.

## 4. Sonuç ve Öneriler

Deneyssel olarak yapılan bu çalışmada, matris malzemesi olarak Al2014 alaşımı, takviye malzemesi olarak 105 – 66 µm tane boyutuna sahip SiC tozlar kullanılmıştır. Takviye malzemesi 3 : 2 oranında kullanılmıştır. Üretilen kompozitlerin mikroyapıları SEM ile belirlenmiş ve infiltrasyon sıcaklığı, infiltrasyon basıncı, matrise Mg ilavesi değişkenlerine göre; kompozitlerin yoğunlukları, gözenek miktarları, ısı iletkenlikleri, sertlikleri ve basma dayanımları deneyssel olarak tespit edilmiştir. İnfiltrasyon sıcaklığı, infiltrasyon basıncı ve matrise Mg ilavesi değerlerinin artırılması ile kompozitin mekanik ve fiziksel özelliklerinde iyileşmeler olduğu belirlenmiştir. Yapılan bu çalışma farklı matris ve takviye elemanı kullanılarak yapılacak olan diğer çalışmalar için cesaret verici olarak nitelendirilmiştir.

## Kaynaklar

[1] Özkul, N., Uygulamalı Soğutma Tekniği. Makina Mühendisleri Odası, Yayın No:115, Ankara, s. 24-25, 1999.  
[2] Althouse, A.D., Turnquist, C.H. and Bracciano, A.F., Modern Refrigeration and Air Conditioning, The

Goodheart-Willcox Company Inc., South Holland, pp. 633, 1979.  
[3] Balmer, R., Pressure Driven Ranque-Hilsch Temperature Separation in Liquids. Journal of Fluids Engineering-Trans. of Asme, 110, 2, pp.161-164, 1988.  
[4] Nabhani, N., Hot-Wire Anemometry Study of Confined Turbulent Swirling Flow. PhD Thesis, Bradford University, Bradford, U.K., 1989.  
[5] Cockerill, T.T., Thermodynamics and Fluid Mechanics of a Ranque-Hilsch Vorteks Tube. PhD Thesis, University of Cambridge, 1998.  
[6] Yılmaz, M., Çomaklı, Ö., Kaya, M. ve Karslı, S., Vorteks Tüpleri: 1 Teknolojik Gelişim. Mühendis ve Makina, 47 (553), 46-54, 2006,  
[7] Fröhlingsdorf, W. and Unger, H., Numerical Investigations of Compressible Flow and The Energy Separation in The Ranque-Hilsch Vortex Tube. International Journal of Heat And Mass Transfer, 42, p. 415-422, 1999.  
[8] Kirmacı, V., Uluer, O. and Dincer, K., Exergy Analysis and Performance of a Counter flow Vortex Tube: An Experimental Investigation with Various Nozzle Numbers at Different Inlet Pressures of Air, Oxygen, Nitrogen And Argon. Journal of Heat Transfer-Transactions of The Asm., 12, 121701–121701, 2010.  
[9] Kirmacı, V. and Uluer, O., An Experimental Investigation Of The Cold Mass Fraction, Nozzle Number And Inlet Pressure Effects On Performance Of Counter Flow Vortex Tube. Journal Of Heat Transfer-Transactions Of The Asme, 131 (8), pp. 081701- 081709, 2009.  
[10] Aydın, O., and Baki, M., An experimental study on the design parameters of a counterflow vortex tube. Energy, 31, pp. 2763-2772, 2006.  
[11] Xue, Y. and Arjomandi, M., The effect of vortex angle on the efficiency of the Ranque-Hilsch vortex tube. Experimental Thermal and Fluid Science. 33, pp. 54–57, 2008.  
[12] Nimbalkar, S.U., and Muller, M.R., An Experimental Investigation Of The Optimum Geometry For The Cold End Orifice Of A Vortex Tube. Applied Thermal Engineering, 29, pp. 509-514, 2008.  
[13] Dincer, K., and Başkaya, Ş., Ekserji Analiz Metoduyla Karşıt Akışlı Ranque Hilsch Vorteks Tüpün Tapa Açısının Ekserji Verimliliğine Etkisinin Değerlendirilmesi. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 24, 3, pp. 533-538, 2009.  
[14] Kirmacı, V., Exergy Analysis And Performance Of A Ranque-Hilsch Counter Flow Vortex Tube Having Various Nozzle Numbers At Different Inlet Pressures Of Oxygen And Air. International Journal Of Refrigeration, 32 (7), p. 1626-1633, 2009.  
[15] Kirmacı, V., Cebeci, İ., and Balalı M.Y., Altı Nozullu Karşıt Akışlı Vorteks Tüpünün Performansının Deneyssel Olarak İncelenmesi. Bartın Üniversitesi Mühendislik ve Teknoloji Bilimleri Dergisi, 1 (1), p. 77-90, 2013.  
[16] Pinar, A., Uluer, O., and Kirmacı, V., Optimization Of Counter Flow Ranque-Hilsch Vortex Tube Performance Using Taguchi Method. International Journal Of Refrigeration, 32 (6), p. 1487-1494, 2009.

# EFFECT OF GLYCERINE AND PEG ADDITIONS ON THE COMPRESSIVE STRENGTH AND THERMAL BEHAVIOUR OF FINE ALUMINA POWDER REINFORCED Na-METAKAOLIN BASED GEOPOLYMER

## GLİSERİN VE PEG KATKILARININ İNCE ALÜMİNA TOZU TAKVİYELİ Na-METAKAOLİN ESASLI JEOPOLİMER BASMA DAYANIMI VE TERMAL DAVRANIŞINA ETKİSİ

<sup>a</sup>Süleyman YAŞIN, Hayrettin AHLATCI, Yunus TUREN, Engin CEVIK, Yavuz SUN, Harun ÇUĞ

<sup>a</sup>KBU, Karabük, Türkiye, E-posta: syasin@karabuk.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada yüksek oranda ince alümina tozu içeren Na-Metakaolin esaslı jeopolimerin mekanik, termal ve mikroyapısal gelişimine PEG ve gliserin katkılarının (%0-%1,5) etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda gliserin katkısının jeopolimer basma dayanımını olumsuz olarak etkilediği belirlenmiştir. PEG katkısı tüm katkı oranları için numunelerin basma dayanımını geliştirmiştir. En yüksek basma dayanımı %0,5 PEG katkısı ile elde edilmiştir. Gliserin katkısı numunelerin termal küçülme değerlerini belirgin olarak düşürmüş ve katkısız numune mikroyapısında gözlenen çatlakları azaltmıştır. PEG katkısı ise numunelerde daha yoğun bir mikroyapı gelişimine neden olmuştur. Her iki katkı da numune faz yapısında herhangi bir değişime neden olmamıştır.

**Anahtar kelimeler:** Jeopolimer, Alümina, Gliserin, PEG

### Abstract

In this study, effect of the additions of glycerine and PEG (0-1,5 wt.%) on mechanical, thermal and microstructural evaluations of the high amount of alumina powder reinforced Na-Metakaolin based geopolymer. Results showed that the compressive strength of the geopolymer affected negatively with the glycerine addition. On the other hand, PEG addition was improved the compressive strength of the samples. Optimum compressive strength was achieved with the 0.5 wt.% PEG addition. Glycerine addition was decreased the thermal shrinkages values of the samples significantly and decreased the microcracks observed in the microstructure of the pure samples. PEG addition lead to development of the denser microstructure in the samples. Both the additives were not lead to any change in the phase structure of the samples.

**Keywords:** Geopolymer, Alumina, Glycerine, PEG

### 1. Giriş

Jeopolimerler basit yöntemler ile şekillendirilerek düşük sıcaklıklarda üretilebilen düşük yoğunluğa, iyi mekanik özelliklere ve yanma dayanımına sahip olan amorf yapıdaki inorganik malzemelerdir [1]. Bu malzemeler; otomotiv, havacılık, metal dökümleri, teknik seramik ve yapı malzemeleri üretimi gibi çeşitli alanlarda uygulamalar bulabilmektedir [2,3]. Jeopolimerlerin üretimleri genellikle uygun alümina silikat kaynaklarının belirli molar oranları

sağlayacak miktarda alkali çözeltilerle karıştırılması ile elde edilen reçinenin oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda kür edilmesi ile yapılır [4,5]. Metakaolinler yüksek tepkime kabiliyeti ve safsızlık içermemesi nedeni ile polisialat silokso (PSS) tipi olarak da bilinen yüksek saflıktaki jeopolimerlerin elde edilmesinde tercih edilirler [4].

Organik katkılar jeopolimerlerin kür öncesi reolojik özelliklerine ve son ürün mekanik özelliklerine etki edebilmektedirler [6]. Jeopolimerlere yapılan düşük orandaki organik katkılar, cüruf, uçucu kül ve mineral partiküller gibi geliştirici katkılardan farklı olarak son üründe daha az safsızlığa neden olmaktadır [7-10]. Bu alandaki bilimsel çalışmalar genellikle dolgusuz olarak üretilen jeopolimerlerin özellikleri üzerine yapılmıştır [6]. Buna karşın kurutma esnasında çatlaklarından dolayı uygulamaya yönelik jeopolimerlerin mutlaka dolgulu olarak üretilmesi gerekmektedir [3,4]. Dolgulu olarak üretilen jeopolimerlere yapılan organik katkıların jeopolimer özelliklerine olan etkisi hakkında yeterli çalışma bulunmamaktadır.

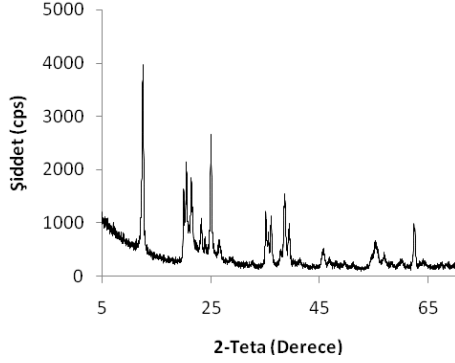
İnce Alümina partiküllerinin jeopolimerlerde dolgu olarak kullanılması ile yüksek sıcaklıklarda boyutsal kararlılığı gelişmiş jeopolimerler elde edilebilmektedir [11]. Bu tip jeopolimerler metal dökümlerinde kalıp uygulamaları gibi çeşitli refrakterik uygulamalar için önem taşımaktadır. Bu çalışmada alümina tozlarının refrakterik etkisinden en yüksek oranda faydalanabilmek amacıyla kimyasal açıdan uygun limitler içerisinde yüksek su içeriğine sahip bir jeopolimer reçine kompozisyonu tasarlanmıştır. Bu sayede jeopolimer reçineye yüksek oranda (%100) ince alümina tozları ilave edilmesine rağmen döküm yöntemi ile kolaylıkla şekillendirilebilen jeopolimer harçları elde edilmiştir. Elde edilen harçların kür edilmesi ile üretilen jeopolimerlerin mekanik, termal, faz ve mikroyapısal gelişimine harca ilave edilen polietilen glikol (PEG) ve gliserin katkılarının etkisi incelenmiştir.

### 2. MALZEME

Si/Al molar oranı 1 olan ve hacimce %93'ü 2 µm tane boyutu altında olan yüksek saflıktaki ince kaolin tozları katı alümina silikat kaynağı olarak kullanılmıştır. Kullanılan kaolinin XRD paterninde (Şekil 1) sadece kaolinit mineraline ait pikler tespit edilmiştir.

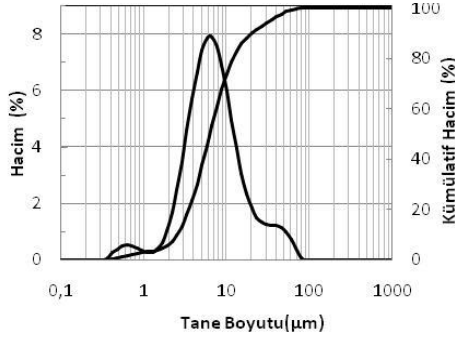
Alkali aktivatör çözeltisini hazırlamak için deneysel saflıktaki Merck marka sodyum silikat çözeltisi ve %99 saflıktaki Merck marka sodyum hidroksit peletleri

kullanılmıştır. Kullanılan sodyum silikat çözeltisi kütlece %8 Na<sub>2</sub>O, %27 SiO<sub>2</sub>, ve %65 H<sub>2</sub>O bileşimindedir. Çözeltilerin hazırlanmasında distile su kullanılmıştır.



Şekil 1. Kaolinite ait XRD paterni.

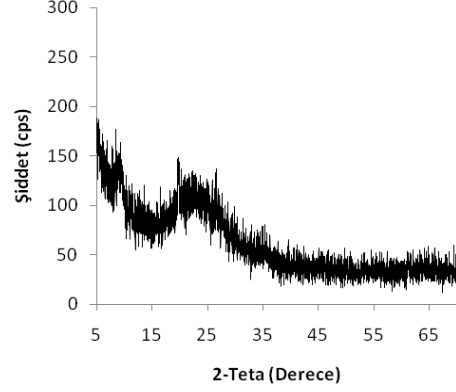
Jeopolimerlerde dolgu olarak %99 saflıkta ve d<sub>(0,5)</sub> değeri 6,45 µm olan alümina tozları kullanılmıştır. Kullanılan alümina tozlarının mastersizer cihazı ile tespit edilen tane boyut dağılımı grafiği Şekil 2'de verilmiştir. %99 saflıktaki gliserin (ZAG kimya) ve 600 moleküler ağırlıktaki polietilen glikol (PEG-Alfa Easer) çalışmada etkisi incelenen organik katkıları olarak kullanılmıştır



Şekil 2. Alümina tozlarının tane boyut dağılımı.

### 3. YÖNTEM

Kaolin tozlarının 750 °C sıcaklığında 6 saat süre kalsinasyonu ile metakaolin tozları elde edilmiştir. Elde edilen metakaolinin XRD paterninde kaolinin bozunarak amorfleştiği gözlenmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. Metakaoline ait XRD paterni.

Jeopolimer reçinesi "4SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.1,2Na<sub>2</sub>O.19,6H<sub>2</sub>O" molar oranlarını sağlayacak şekilde hazırlanmıştır. Bu kompozisyon kararlı ve iyi mekanik özelliklerde jeopolimerler üretebilmek için kimyasal açıdan üst limitlerde su içerdiği için tercih edilmiştir [4]. Numune kompozisyonlarında hedeflenen molar oksit oranlarını sağlayacak miktarda distile su, sodyum silikat çözeltisi ve NaOH peletleri karıştırılarak alkali aktivatör çözeltisi elde edilmiştir. Çözelti kullanılmadan önce tepkimelerin dengeye gelebilmesi için oda sıcaklığında kapalı kap içerisinde 24 saat süre ile dinlendirilmiştir. Aktivatör çözeltiye molar kompozisyon oranlarını sağlayacak miktarda metakaolin tozunun ilave edilip elektrikli mikser kullanılarak 10 dakika sürede karıştırılması ile jeopolimer reçinesi elde edilmiştir. Jeopolimer reçinesine kütlece %100 oranında alümina tozları ilave edilmiş ve homojenleşmenin sağlanması için 5 dakika süre ile yeniden karıştırma uygulanarak alümina dolgululu jeopolimer harçlar üretilmiştir. Elde edilen harçlara etkisi incelenen PEG ve gliserin, %0-%1,5 oranları arasında ilave edilip karıştırılmış takiben karışımlar 15(ø) x 30 mm ebatlarındaki silindir şeklindeki polimer kalıplara dökülmüştür. Karışımların içerisine hapsolan hava kabarcıklarının uzaklaşması için kalıplar 5 dakika süre ile vibrasyon masasında bekletilmiştir. Kalıpların yüzeyleri buharlaşmayı engellemek için sızdırmaz bant ile kapatılmıştır. Kalıplanan karışım 65 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile etüv fırınında kuru edilmiştir. Kürlenmiş numuneler kalıptan çıkartılarak 85 °C sıcaklıkta 24 saat sürede kurutulmuştur.

Termal kütle kaybı değerlerinin tespiti amacıyla kurutulmuş numuneler tartılmış, bu ağırlık ilk ağırlık (Ai) olarak kaydedilmiş takiben numuneler 1000 °C sıcaklığına 5°C/dak hızla ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat süre ile bekletilmiştir. Numunelerin ısı işlem sonrası ağırlıkları son ağırlık (As) olarak kaydedilmiştir. Değerler eşitlik 1 ile hesap edilmiştir.

$$\% \text{Termal kütle kaybı} = ((A_i - A_s) / A_i) \times 100 \quad (1)$$

Termal küçülme değerlerinin tayini için kalıptan çıkartılan numunelerin boyları ilk boy (Bi) olarak kaydedilmiştir. 1000 °C sıcaklığında uygulanan ısı işlem sonrası boyları son boy (Bs) olarak kaydedilmiştir. Değerler eşitlik 2 ile hesap edilmiştir. Boyut ölçümleri 0,01 µm hassasiyetindeki elektronik kumpas ile yapılmıştır.



$$\% \text{Termal küçülme} = \frac{(B_i - B_s)}{B_i} \times 100 \quad (2)$$

Basma dayanımı testleri Zwick/Roell marka 600 kN kapasiteli test cihazı ile 1.00 mm/dakika sabit çene hızında yapılmıştır. Deneyler üçer adet numune ile gerçekleştirilmiş ve ortalama değer kaydedilmiştir. Faz analizleri Rigaku marka cihazda 5°-70° tarama açısı aralığında ve 2°/dakika tarama hızında yapılmıştır. Mikroyapı incelemeleri Carl Zeiss Ultra Plus Gemini FE-SEM cihazında yapılmıştır.

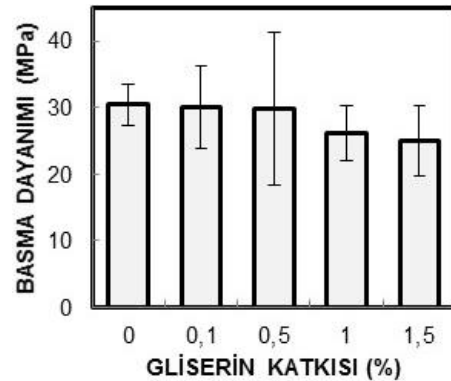
#### 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Şekil 4'te numunelere ait basma dayanımları grafiği verilmiştir. Katkısız alümina dolgulu numunenin basma dayanımı 30,41 MPa olarak tespit edilmiştir. Kouamo vd. Na-metakaolin esaslı jeopolimere ağırlıkça %40 oranına kadar alümina katkısının etkini incelemiştir. Metakaolin esaslı jeopolimerde %30 katkı oranına kadar katkısız numuneye göre basma dayanımı gelişmiş numuneler elde edilmiştir. Ancak en yüksek basma dayanımı %20 katkı oranında elde edilmiştir. %40 katkı oranı ile numunelerin basma dayanımı katkısız numuneden daha düşük değerde kaydedilmiştir [12]. Vickers vd. jeopolimerlere ince alümina tozu katkısı ile meydana gelen basma dayanımı kaybının yüksek yüzey alanına sahip alümina tanelerinin muhtemelen hidrojen bağları ile yüzeylerinde belirli bir miktar suyu tutmasından ve bu nedenle tepkime ortamında difüzyonu etkin olarak sağlayacak miktarda suyun kalmamasından kaynaklandığını belirtmişlerdir [9]. Bu çalışmadaki yüksek oranda alümina tozu içeren katkısız numuneden elde edilen basma dayanımı değerleri bu çalışmadan oldukça düşük oranlarda alümina tozu içeren Na-Metakaolin esaslı jeopolimerler için rapor edilen değerlere (~30-35 MPa) yakın bir değerdedir [13]. Bu sonuç yüksek alümina katkılı ve iyi mekanik özelliklerde jeopolimerler üretmek için bu çalışmada olduğu gibi yüksek su içeren reçinelerin kullanılmasının etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir.

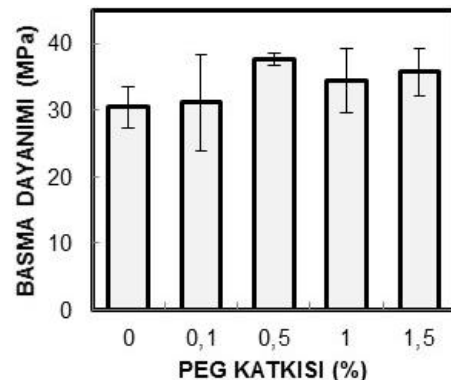
%0,1 gliserin katkılı numunede katkısız numuneye göre daha düşük basma dayanımı değerleri elde edilmiştir (Şekil 4a). Artan gliserin katkısı ile numune basma dayanımları çalışılan katkı aralığı boyunca düşmüştür. %0,1 PEG katkılı numunede katkısız numuneye nispeten bir miktar daha yüksek basma dayanımı elde edilmiştir. %0,5 PEG katkısı ile basma dayanımı daha da artarak çalışmada elde edilen en yüksek basma dayanımı olan 37,65 MPa değerine ulaşmıştır. %1 ve %1,5 PEG katkısı ile katkısız numuneye nispeten daha yüksek basma dayanımı değerleri elde edilmesine karşın %0,5 PEG katkısı ile elde edilen değerlerden daha düşük değerler elde edilmiştir. Shrotri dolgusuz olarak üretilen jeopolimerlere yapılan PEG katkısının jeopolimer mekanik özelliklerini geliştirdiğini rapor etmiştir [6,14]. Bu çalışma PEG katkısının, alümina dolgulu olarak üretilen jeopolimerlerde de basma dayanımını geliştirdiğini göstermektedir. Catauro vd. jeopolimerlere yapılan yüksek oranlardaki (%3 ve %5) PEG katkısının partikülleri sararak tepkimeleri engelleyebileceğini rapor etmiştir [15]. Bu çalışmanın sonuçları da bu öneriyi desteklemektedir. Gliserin katkısı ile ve %0,5 PEG katkısı oranı üzerinde numunelerde gözlenen basma dayanımı kaybının,

katkılarının kür öncesinde tepkenlerin etrafını sararak tepkimelere engel olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum jeopolimer üç boyutlu şebekesindeki bağlantıları bozmaktadır.

Gliserin katkılı numunelerin termal küçülme grafiği Şekil 5a'da verilmiştir. Gliserin katkısı ile termal küçülme değerleri %1,5 katkı oranına kadar artan katkı oranı ile birlikte azalma eğilimindedir. Gliserin katkısının jeopolimer malzemelerde kurutma çatlaklarını azalttığı önceki çalışmalarda rapor edilmiştir [16,17]. Kurutma çatlaklarının oluşumu jeopolimerlerin termal küçülme oranı ile doğrudan ilişkilidir. Daha yüksek termal küçülme oranları malzemede daha yüksek iç gerilmeye neden olarak kurutma hassasiyetini artırmaktadır [18,19]. Gliserinin bu olumlu etkisinin jeopolimerde termal küçülme değerlerini düşürdüğünden dolayı kaynaklandığı bu çalışmada elde edilen sonuçlardan anlaşılabilir. Gliserin katkısının yağlayıcı etkisinden dolayı katı tanelerin daha sıkı paketlenmesine neden olarak daha az boşluk içeren bir yapının kür işlemi öncesinde elde edilmesine imkan sağlayabildiği düşünülmektedir. Organik katkıların jeopolimerlerde gözenek çaplarını düşürebildiği daha önceki çalışmalarda da rapor edilmiştir [20]. Birbirine daha yakın olarak istiflenen katı tepkenlerin daha az boşluklu bir yapı oluşturmasının numunelerin daha az su kaybı kaynaklı termal küçülme göstermesine neden olduğu düşünülmektedir.



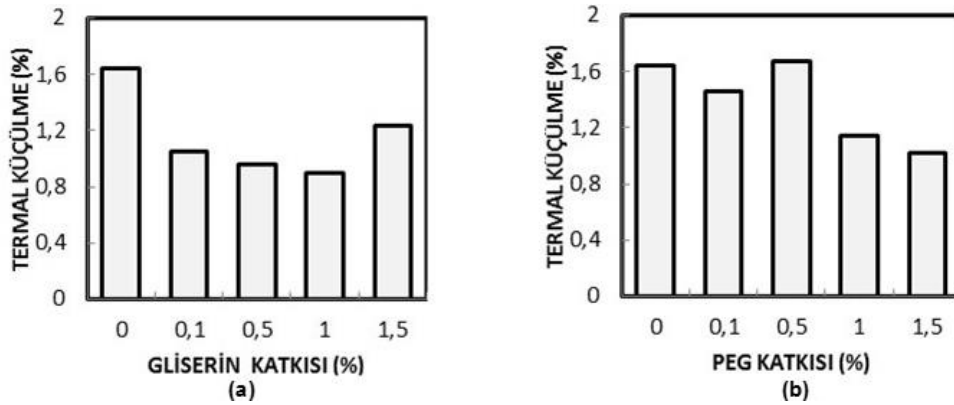
(a)



(b)

Şekil 4. Numunelerin basma dayanımları; a)Gliserin katkılı numuneler, b)PEG katkılı numuneler.

PEG katkılı numunelerin termal küçülme değerleri Şekil 5b'de verilmiştir. Artan PEG katkısı ile numunelerde termal



Şekil 5. Numuneler ait termal küçülme grafikleri; a)Gliserin katkılı numuneler, b)PEG katkılı numuneler.

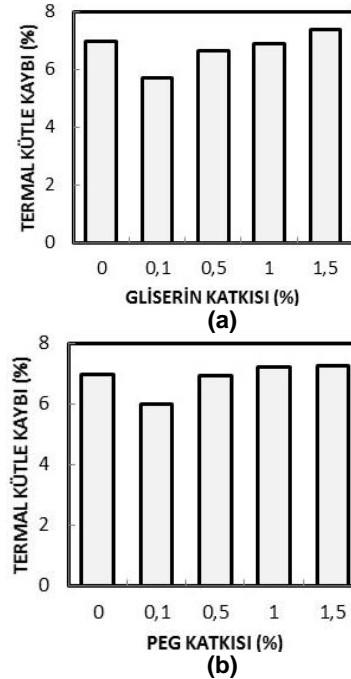
küçülme genel olarak azalmıştır. Ancak % 0,5 PEG katkısı diğer katkı oranlarından farklı olarak termal küçülmeyi artırmıştır. Davidovits jeopolimerlerde su çıkışlarından dolayı meydana gelen termal küçülmeye jeopolimer bünyesindeki fiziksel suların ziyade zeolitik su çıkışlarının sebep olduğunu belirtmiştir [14]. Duxson ise benzer şekilde su ve jeopolimerden oluşan kurutulmamış difazik yapıdaki jeopolimerlerde su çıkışı kaynaklı küçülmelerin 100 °C sıcaklığı altında büyük gözeneklerden uzaklaşan ve serbest su olarak adlandırdığı suların ziyade küçük gözenekler arasında hapsolan ve daha yüksek sıcaklıklarda uzaklaşan suların çıkışının sebep olduğunu rapor etmiştir [21]. % 0,5 PEG katkılı numunenin diğer numunelerden daha fazla termal küçülme göstermesi diğer numunelerden daha ince bir gözenek yapısında olduğuna işaret etmektedir.

Şekil 6a'da gliserin katkılı numunelerin termal kütle kaybı grafiği verilmiştir. Gliserin katkılı numuneler %1,5 katkı oranı hariç tüm numunelerde katkısız numuneden daha düşük termal kütle kaybı göstermiştir. Mesgar eşit miktarda jeopolimer reçine ve gliserol karışımından meydana gelen kompozit üzerine yaptığı çalışmada gliserolün buharlaşma sıcaklığının 290 °C olmasına karşın jeopolimer-gliserol kompozitlerden muhtemelen kimyasal olarak bağlanması nedeni ile 400 °C sıcaklık civarında uzaklaşmaya başladığını rapor etmiştir [17]. Bu çalışmadaki numunelerde bulunan gliserinin 1000 °C sıcaklıkta uygulanan ısı işlemi ardından yapıdan tamamen uzaklaştığı varsayılabilir için artan gliserin katkısı ile beraber termal kütle kayıplarında artışlar meydana gelmektedir. Ancak gliserin katkısı aynı zamanda numunelerdeki zeolitik ve yapısal su içeriğini de azalttığı için sadece %1,5 gliserin katkılı numunede katkısız numuneden daha yüksek kütle kaybı ölçülmüştür. Bu durum gliserin katkısının numunelerdeki katı partiküllerin daha sıkı paketlenmesini sağladığı önerisini desteklemektedir. Daha sıkı paketlenen numuneler gözenek yapısına hapsolmuş daha az su içermektedir.

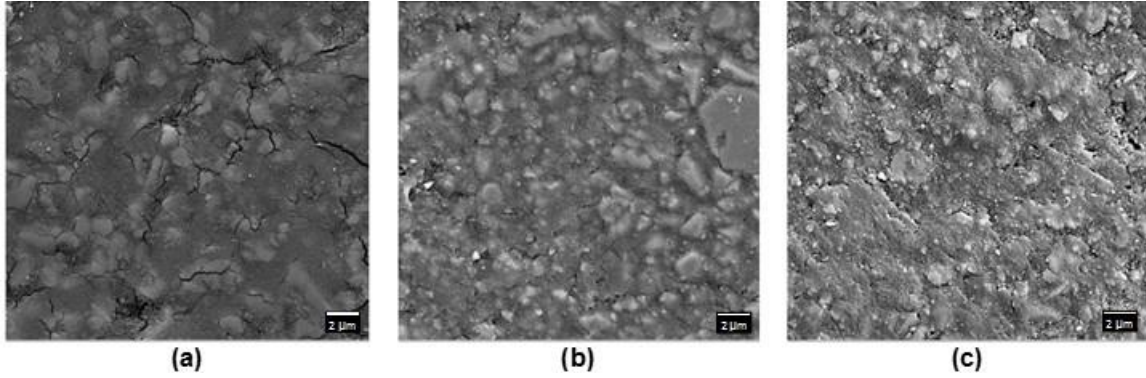
PEG katkılı numunelerin termal kütle kaybı grafiği Şekil 6b'de verilmiştir. PEG katkılı numunelerde artan katkı oranı ile birlikte genellikle termal kütle kaybı yükselmiştir. %1 ve

%1,5 PEG katkılı numunelerde katkısız numuneden daha fazla miktarda termal kütle kaybı gerçekleşmiştir.

Shrotri jeopolimer içeriğindeki düşük orandaki PEG katkısının 400 °C sıcaklık civarında uzaklaşmaya başladığını rapor etmiştir [6]. 1000 °C sıcaklıkta yapılan ısı işlemi ardından PEG katkısının da numunelerden tamamen uzaklaştığı varsayılabilir. Bu nedenle uygulanan ısı işlemi sonrasında %1,5 PEG katkılı numunenin katkısız numuneden sadece %0,27 oranında daha fazla kütle kaybı göstermesi, PEG katkısının da gliserine benzer olarak numunelerdeki zeolitik ve yapısal su içeriğini azalttığını göstermektedir.



Şekil 6. Numunelere ait termal kütle kaybı grafikleri; a)Gliserin katkılı numuneler, b)PEG katkılı numuneler.



Şekil 7. Numunelere ait SEM görüntüleri; a)Katkısız numune, b)%1,5 gliserin katkılı numune, c)%1,5 PEG katkılı numune.

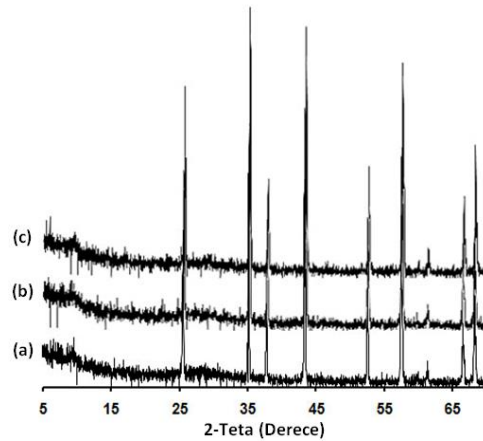
Shotri akışkan özellikte olan dolgusuz olarak üretilmiş jeopolimer reçinesinin PEG katkısı ile birlikte bir yüzey üzerine sürülerek uygulanabilecek reolojik özelliklere sahip olduğunu rapor etmiştir [6]. PEG katkısının jeopolimer harç içerisindeki iç çekimleri artırması nedeni ile de daha sıkı paketlenmiş son ürünler meydana gelmesi muhtemeldir. Katı tanelerin kür öncesi daha sıkı paketlenmesi ile gözenek oranı azaldığından PEG katkısı ile de jeopolimer gözeneklerindeki su içeriğinin gliserine benzer olarak azaldığı düşünülmektedir.

Şekil 7'de numunelere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Katkısız numune mikroyapısında matrisi oluşturan jeopolimer faz ve matris içerisine dağılmış durumda bulunan alümina partikülleri net olarak gözlenmiştir (Şekil 7a). Numune mikroyapısında mikro çatlaklar tespit edilmiştir. Çatlaklar matriste de bulunmak üzere partiküller etrafında yoğunlaşmıştır. %1,5 gliserin katkılı numunede katkısız numuneye nispeten daha homojen ve yoğun bir mikro yapı ile mikroçatlakların belirgin olarak azaldığı gözlenmiştir (Şekil 7b). Gliserin katkısının kurutma kaynaklı küçülmelerin azalmasında etkili olduğu termal küçülme testi sonuçlarından bilinmektedir. Gliserin katkısı ile elde edilen daha düşük termal küçülme oranlarının, numunelerden su kaybı esnasında daha düşük iç gerilme meydana gelmesine dolayısıyla daha az mikro çatlak içeren bir mikroyapı gelişmesine neden olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte gliserin katkısı numunelerde sertleşme esnasında katı partiküller arasında yağlayıcı etki yaparak iç gerilmeleri azaltmış olabilir. Bu iki mekanizma gliserin katkısının jeopolimerlerde kurutma kaynaklı makro çatlakları azalttığını rapor eden çalışmaların neden sonuç ilişkisini de açıklamaktadır [16].

%1,5 PEG katkılı numunede katkısız ve %1,5 gliserin katkılı numuneye göre partiküllerin etrafını daha sıkı olarak saran bir jeopolimer matris fazı gözlenmiştir (Şekil 7c). Bu nedenle bu numune mikroyapısında alümina partikülleri matristen diğer numunelere göre daha zor ayırt edilebilmektedir. PEG katkısı ile de mikroyapıdaki çatlaklar katkısız numuneye nispeten azalmıştır. PEG katkısı nedeni ile jeopolimer harcında sertleşme öncesinde artan iç çekimlerinin, katı başlangıç malzemelerinin daha sıkı paketlenmesine neden olarak sertleşmiş üründe de daha yoğun bir mikroyapıya neden olduğu düşünülmektedir. PEG katkısı ile mikroyapıda meydana gelen pekişmeler

basma dayanımı değerlerine artış olarak yansımıştır (Bkz. Şekil 4b).

Numunelere ait XRD paternleri Şekil 8'de verilmiştir. Jeopolimerlerin amorf yapıda olduğu bilinmektedir [1,3]. Alümina dolgulu olarak üretilen jeopolimer numunede daha önceki çalışmalarda da rapor edildiği gibi amorf jeopolimer fazına ilaveten dolgu olarak eklenen alümina tozlarına ait kristalin fazlar belirlenmiştir [11]. Bu durum kullanılan alümina tozlarının jeopolimerleşme tepkimeleri boyunca büyük ölçüde inert olduğunu göstermektedir. Çalışmadaki en yüksek katkı oranı olan %1,5 oranındaki organik katkıları ile numune faz yapısında belirgin bir değişim gözlenmemiştir ( Şekil 8b ve 8c). Bu durum gliserin ve PEG katkılarını faz yapısına etki etmeden alümina dolgulu jeopolimer özelliklerini değiştirebilen bir katkı türü haline getirmektedir.



Şekil 8. Numunelere ait XRD paternleri; a)Katkısız numune, b)%1,5 gliserin katkılı numune, c)%1,5 PEG katkılı numune

## 5. GENEL SONUÇLAR

Yüksek oranda Alümina dolgulu olarak üretilen jeopolimer numune ~30 MPa basma dayanımı göstermiştir. Gliserin katkısı numune basma dayanımına olumsuz olarak etki etmiştir. PEG katkısı ise tüm katkı oranları için numune basma dayanımını geliştirmiştir. En yüksek basma

dayanımı ~37 MPa olarak %0,5 PEG katkısı ile elde edilmiştir. Her iki katkı türünün de reçine içerisindeki katı partiküllerin daha sıkı paketlenmesine neden olarak daha yoğun bir mikroyapı gelişimine neden olduğu; termal küçülme değerleri, termal kütle kaybı değerleri ve mikroyapı incelemeleri ile gözlenmiştir. Çalışılan aralıktaki en yüksek katkı oranı olan %1,5 katkı oranında ilave edilen organik katkılar numune faz yapısında herhangi bir değişime neden olmamıştır.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma KBU-BAP 13/2 DR-005 No'lu proje ile desteklenmiştir. XRD, SEM ve basma dayanımı analizleri MARGEM Laboratuvarında (KBÜ, Türkiye), tane boyutu dağılım analizi Merkez Laboratuvarında (ODTÜ, Türkiye) yapılmıştır.

## Kaynaklar

1. Davidovits, J., Geopolymers: Inorganic polymeric new materials, *Journal of Thermal Analysis*. vol. 37, 1633-1656, 1991.
2. Davidovits, J., 30 Years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs, *Geopolymer Conference*, Melbourne. 2002.
3. Kuenzel, C., Grover, L. M., Vandeperre, L., Boccaccini, A. R. and Cheeseman, C. R., Production of nepheline/quartz ceramics from geopolymer mortars, *Journal of The European Ceramic Society*. vol. 33, 251-258, 2013.
4. Davidovits, J., Mineral polymers and methods of making them, US Patent, 4349386, 1982.
5. Van Jaarsveld, J., Van Deventer, J. and Lukey, G., The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers, *Materials Letters*. vol. 57, 1272-1280, 2003.
6. Shrotri, K., Dynamic mechanical properties of geopolymer-polymer composites, Yüksek Lisans Tezi, Center for Materials Science and Engineering Rochester Institute of Technology, New York, 1-71, 2006.
7. Yip, C., Lukey, G. and van Deventer, J., The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation, *Cement and Concrete Research*. vol. 35, 1688-1697, 2005.
8. Yip, C., Provis, J., Lukey, G. and Van Deventer, J., Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers, *Cement & Concrete Composites*. vol. 30, 979-985, 2008.
9. Vickers, L., Rickard, W. and Van Riessen, A., Strategies to control the high temperature shrinkage of fly ash based geopolymers, *Thermochimica Acta*. vol. 580, 20-27, 2014.
10. Zhang, Y., Li, S., Wang, Y. and Xu, D., Microstructural and strength evolutions of geopolymer composite reinforced by resin exposed to elevated temperature, *Journal of Non-Crystalline Solids*. vol. 358, 620-624, 2012.
11. Kamseu, E., Rizzuti, A., Leonelli, C. and Perera, D., Enhanced thermal stability in K<sub>2</sub>O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> fillers addition, *Journal of Materials Science*. vol. 45, 1715-1724, 2010.
12. Tchakoute Kouamo, H., Elimbi, A., Mbey, J. A., Ngally Sabouang, C. J. and Njopwouo, D., The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study, *Construction and Building Materials*. vol. 35, 960-969, 2012.
13. Sarkar, M., Dana, K. and Das, S., Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activators and added aluminosilicate fillers, *Journal of Molecular Structure*. vol. 1098, 110-118, 2015.
14. Davidovits, J., *Geopolymer Chemistry & Applications* 2nd ed., Institut Geopolymere, France, 0-587 (2008).
15. Catauro, M., Papale, F., Lamanna, G. and Bollino, F., Geopolymer/PEG hybrid materials synthesis and investigation of the polymer influence on microstructure and mechanical behavior, *Materials Research*. vol. 18 (4), 698-705, 2015.
16. Barbosa, V. and Mackenzie, K., Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate, *Materials Research Bulletin*. vol. 38, 319-331, 2003
17. Mesgar, M., Functionalized amorphous aluminosilicates, Yüksek Lisans Tezi, Arizona State University, US, 2012.
18. Kuenzel, C., Vandeperre, L., Donatello, S., Boccaccini, A. and Cheeseman, C., Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers, *Journal of the American Ceramic Society*. vol. 95 (10), 3270-3277, 2012.
19. Lizcano, M., Effects of water content and aluminosilicate sources on the structure and properties of geopolymers, Doktora Tezi, Texas A&M University, Texas, 1-135, 2011.
20. Zhang, Y., Wang, Y., Xu, D. and Li, S., Mechanical performance and hydration mechanism of geopolymer composite reinforced by resin, *Materials Science and Engineering: A*. vol. 527, 6574-6580, 2010.
21. Duxson, P., Lukey, G. and van Deventer, J., Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C, *Journal of Materials Science*. vol. 42, 3044-3054, 2007.

# A THEORETICAL RESEARCH ON CR-39 (ALLYL DIGLYCOL CARBONATE) PLASTIC POLYMER

## CR-39 PLASTİK POLİMER ÜZERİNE TEORİK BİR ÇALIŞMA

Tuba ÖZDEMİR

Bartın Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikleri Bölümü, Optisyenlik Programı, 74100, Bartın, Türkiye E-posta: tozdemir@bartin.edu.tr

### Özet

CR-39 (Allyl diglycol carbonate/ADC), oftalmik alanda refraksiyon kusurlarının düzeltilmesinde yardımcı olan gözlük camlarının üretiminde kullanılmaktadır. Bu makalede, organik lenslerin üretiminde kullanılan CR-39 polimerinin kimyasal özellikleri hakkında teorik bilgi verilmiştir. Bunun yanında, radyasyon ölçümlerinde iyonize radyasyonu ölçmek için katı-hal nükleer iz detektörleri olarak CR-39 kullanılmaktadır. CR-39 monomerinin molekül yapısı, yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak (DFT) optimize edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** CR-39, gözlük camı, organik lensler

### Abstract

CR-39 (Allyl diglycol carbonate), is used in the production of eyeglass lenses in the ophthalmic field. In this paper, the chemical characteristics of CR-39 lens used in the manufacture of organic lenses were examined theoretically. In addition, CR-39 detector as the solid-state nuclear track detectors, to measure ionizing radiation in radiation measurement, is used. The molecule structure of the CR-39 monomer has been optimized using density functional theory (DFT).

**Keywords:** CR-39, eyeglass, organic lenses

### 1. Giriş

CR-39, plastik türevli bir reçineden üretilen ve gözlük camlarının imalatında kullanılan plastik hammaddelerden biridir. İlk organik camlar CR-39 olarak isimlendirilen maddeden üretilmiştir. İkinci Dünya Savaşı sırasında (1940) ABD'de hava kuvvetleri için askeri amaçlı araştırmalarda Pittsburgh Plate Glass firmasının çeşitli polimerizasyon çalışmaları denemelerinde bulunmuştur. Columbia Reçinesi (CR), 39. denemede en iyi sonuca ulaşabildiği için bu maddeye CR-39 adı verilmiştir. "Resin" organik hammaddeyi açıklamaktadır ve "reçine" anlamındadır. Şekil 1' de gösterildiği gibi CR-39' un üretim şekli kalıplara dökülen sıvı monomer şeklinde gerçekleşir.

Organik cam üretim süreci, mineral camların üretimine göre tamamıyla farklı bir yöntemdir. Burada kullanılan hammaddeler: Sıvı monomer (Diethylenglykol-diallyl-

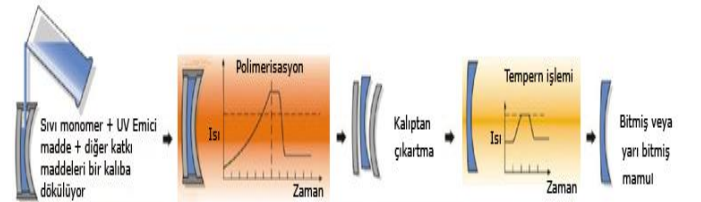
biscarbonat), Sertleştirici (Peroxyd), Stabilizatör (Dengeleyici), Katalizör, UV emici madde şeklindedir [1].

CR-39 sentetik olarak üretilen ve termoplast olmayan yüksek refraktif indeksli organik bir camdır. Makromoleküler organik bir birleşime sahiptir, periyodik bir düzeni yoktur, amorf 'dur. Organik cam, mineral cama göre daha kalındır, hafiftir, kolay çizilir, kırılmaya karşı dayanıklı, şeffaflığı ve yansımaları az, kolay buğulanmaz, sıcaktan etkilenir, montaj riski azdır, kolay renklendirilir, kırma indeksi düşük (1,503), polimerizasyon ürünüdür. Renksiz bir CR-39 camın ışık geçirgenliği yaklaşık %92,1 oranındadır. UV-A ışınlarını tamamıyla ve UV-B ışınlarının ise büyük bir kısmını kendiliğinden absorbe eder.

Molekül yapısı  $C_{12}H_{18}O_7$  olan Diethylene glycol bis (allyl carbonate) optik materyallerde birçok uygulamada kullanılır. CR-39' un erime ve kaynama noktası sırasıyla,  $-4\text{ C}^0$  ve  $161\text{ C}^0$  'dir. CR-39' un yoğunluğu  $1.15\text{ g/cm}^3$  tür. Oftalmik plastik lenslerin %80' inden çoğu ADC' den oluşur [1].



Şekil 1. CR-39 sıvı monomer



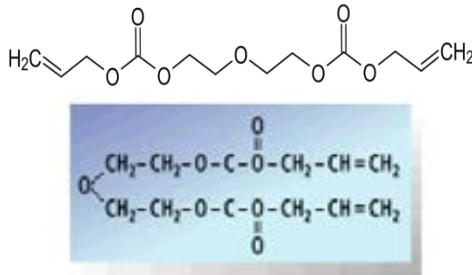
Şekil 2. CR-39' un üretim aşaması [2]

### 2. Genel

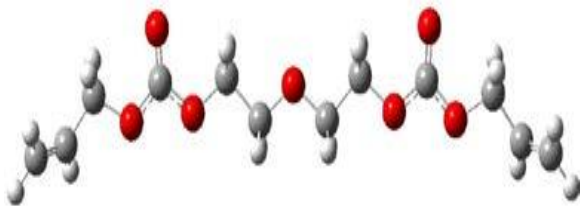
Yüksek kırıcı indeksli organik camlar, çeşitli katkı maddeleri ve kırıcılık gücünü yükselten brom, klor veya kükürt gibi maddeler içeren vinil-monomerinden üretilir. Önceleri MR 6 maddesiyle üretilen  $n=1,6$  kırıcılık gücü olan organik camlar Abbe değerinin daha yüksek (41) olması ve daha hafif, ısıya daha dayanıklı olması



nedeniyle artık MR 8 adlı materyalden üretilmektedir. MR 7 ve MR 10 (Abbe=31) materyalleriyle  $n=1,67$  indeksli ve MR 174 (Abbe=32) materyaliyle de en yüksek kırma gücü olan ( $n=1,74$ ) organik camlar üretilmektedir. MR<sup>TM</sup> serisi optik camların diğer polycarbonate, acrylic, CR-39 ve mineral camlar ile refraktif indeksleri, abbe sayısı, ısıl bozulma sıcaklığı, renk tonu özelliği, darbe direnişi, statik yük direnci gibi özelliklerin karşılaştırılması yapılmıştır [3]. Superfin (SF), CR-39 'un bir değişimidir, termosetting polimerdir ve Indo Lens grubu tarafından ticarileştirilmiştir [4]. Polikarbonat camlar, termoplast madde grubundandır. Polikarbonat camlar, CR-39' a göre darbelere 10-12 kat daha dirençli olup yüzeyi yumuşaktır ve alkol, aseton gibi maddelerle yüzeyi kolay bozulabilir. Polikarbonat camlar, %100'e yakın UV koruması sağlar. Ayrıca, polikarbonat camlar, yüksek indeksli, inceltirilmiş cam özelliğinden ve çok hafif olmasından dolayı hem yüksek diyoptrili hastalarda, hem de çocuklarda kullanım kolaylığı sağlar. Abbe değerinin düşük olması nedeniyle en düşük optik kaliteye sahiptir. Triveks camlar, CR-39 ve polikarbonat camların olumlu özelliklerini bir arada taşıyan yeni geliştirilmiş organik bir cam cinsidir. CR-39' dan ve polikarbonattan daha hafiftir. Kırılmaya ve darbelere çok dayanıklı olan bu cam esnek olduğu gibi, alkol, aseton gibi maddelere karşı da dayanıklıdır. Abbe değeri, yüksek olduğu için çok iyi bir optik kaliteye sahiptir. Ayrıca UV-A ve UV-B ışınlarını yaklaşık %100 oranında absorbe eder. Triveks cam, en hafif cam türü olup, sporcular, çocuklar ve koruyucu gözlük üretimi için çok uygundur.



Şekil 3. CR-39'un kimyasal formülü



Şekil 4. Gaussview programında optimize edilen CR-39

### 3. METOT

CR-39 monomerinin moleküler yapısı, yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak (DFT) optimize edilmiştir. Teorik hesaplar için, moleküler spektroskopisi ile Gaussian/Gaussview programı kullanılarak B3LYP metodu ile STO-3G, 3-21G ve 6-31G gibi temel setlerde moleküle ait titreşim frekansları, bağ uzunlukları ve bağ açılı hesaplanmıştır.

### 3.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT)

Yoğunluk fonksiyonu teorisinin (DFT) temeli, 1927 yılında Thomas ve Fermi tarafından yapılan çalışmaları temel alan Hohenberg- Kohn (1964) teoremleri ve onun devamı olan Kohn-Sham (1965) teoremlerine dayanmaktadır. DFT modelleme çalışmasında, elektron yoğunluğu temel değişken olarak kabul edilir. DFT, hesaplamalara dayalı olarak çalışan yoğun madde fiziği ve malzeme bilminde oldukça yaygın, güncel ve deneylerle uyumlu sonuçlar veren bir yöntemdir ve malzemenin temel durum özelliklerini belirlemek için oldukça başarılı bir yaklaşımdır. Ayrıca bu yöntem, protein ve karbon nano tüpler gibi materyallere de uygulanabilmektedir. Kristal yapı, atomların üç-boyutlu örgüde periyodik bir düzenlemesidir. Kristal yapıların yapısal, elektronik, elastik ve titreşimsel özelliklerini deneysel yöntemlerle (XRD, Raman, UV, STM) belirleyeceğimiz gibi, kuramsal olarak kuantum mekaniksel ilkeler çerçevesinde yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ile belirlenebilmektedir. DFT modelleme, taban durumu teorisidir, uyarılmış durumlara, zamana-bağlı potansiyellere uygulanabilmektedir, açık kabuk sistemlere ve manyetik katılara uygulanabilmektedir, melez DFT/Hartree-Fock metotları bulunmaktadır. Orbital enerjiler (EHOMO ve ELUMO) ve ilişkili moleküler özellikler teorik olarak araştırılmıştır [5]. 4-hydroxy-2-oxo-1,2-dihydroquinoline-7-carboxylic acid için, kuantum kimyasal hesaplamalar ve spektroskopik araştırmalar Ref. [6]' da yapılmıştır.

### 3.2. Moleküler Spektroskopisi

Molekül fiziği, moleküllerin yapısı, kimyasal bağlanması ve fiziksel özelliklerinin anlaşılmasında önemlidir. Moleküllerin birbirleriyle ve diğer moleküllerle etkileşimleri akışkanlar fiziği, katıhal fiziği ve biyolojinin fiziksel ve yapısal temellerine bizi ulaştıracaktır [7].

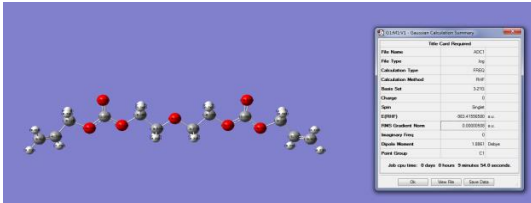
Elektromanyetik ışınım ve bu ışınımın madde tarafından soğurulması, yayınlanması ve bu olayların elektromanyetik spektrum bölgelerinde gözlemlenmesi için geliştirilmiş olan birçok deneysel yöntem vardır [8].

Radyofrekans bölgesi  $3.10^6\text{Hz} - 3.10^{10}\text{Hz}$ , mikrodalga bölgesi  $3.10^{10} \text{ Hz}-3.10^{12}\text{Hz}$ , kırmızı-altı bölgesi  $3.10^{12} \text{ Hz}-3.10^{14} \text{ Hz}$ , görünür ışık ve morüstü bölgesi  $3.10^{14} \text{ Hz}-3.10^{16} \text{ Hz}$ , X-ışını bölgesi  $3.10^6 \text{ Hz}-3.10^{18} \text{ Hz}$  aralığındadır [8].

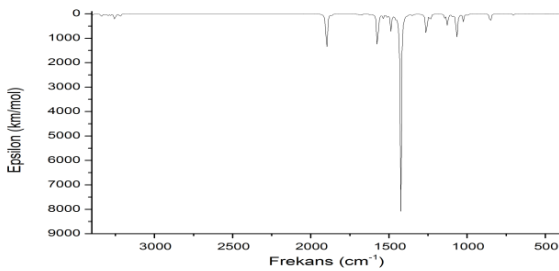
### 4. Tartışma ve Sonuç

Gaussian [9] paket programı, bir molekül ile ilgili olan moleküler geometri, kuvvet alanları, IR şiddetleri gibi değerleri kuantum mekaniksel olarak hesaplamaya yarayan bir programdır. Gaussian programı ile yarı-deneysel ve ab-initio hesaplamaları yapılır. Gaussian programına dahil edilmiş olan GaussView [10] programı ise, bir molekülün üç-boyutlu tasarımını yaparak molekülün özelliklerinin görsel olarak tanımlanmasını ve bu değerler üzerinde değişiklik yapılabilmesini sağlayan bir grafik ara yüzdür. GaussView, hesaplamaları yapılacak olan molekülün giriş dosyasını oluşturur. Molekülün hesaplamalarının yapılması için Gaussian programına gönderir ve çıkış verilerini grafiksel olarak verir. Moleküler yörünge şeklini, elektron yoğunluk yüzeylerini, elektrostatik potansiyel yüzeylerini ve titreşim frekanslarına karşılık gelen infrared spektrumlarını verir [11].

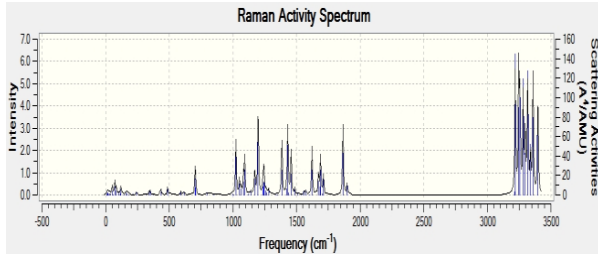
Gaussian sonuçları; optimize moleküler yapıyı, moleküler orbitalleri, elektron yoğunluk yüzeyleri, elektrostatik potansiyel yüzeyler, manyetik özellikler için yüzeyler, atomik yükler, titreşim frekanslarına karşılık gelen normal mode animasyonları ve görüntüleri, IR, Raman, NMR, UV ve diğer spektrumlar, geometrik optimizasyon animasyonları, IRC (Reaction path following) reaksiyon yolu, potansiyel enerji yüzey taramaları, ADMP-BOMD (Direct dynamics trajectory calculation) yörüngelerini verir. Gaussian hesaplamalarından elde edilen teorik sonuçlar değerlendirilerek moleküler yapının geometrik özellikleri, titreşim frekansları ve karşılık gelen değerler FTIR, NMR, UV, Raman gibi spektrumlar ile elde edilir [12].



Şekil 5. Hartree-Fock metodu, 3-21G temel seti ve frekans hesaplaması

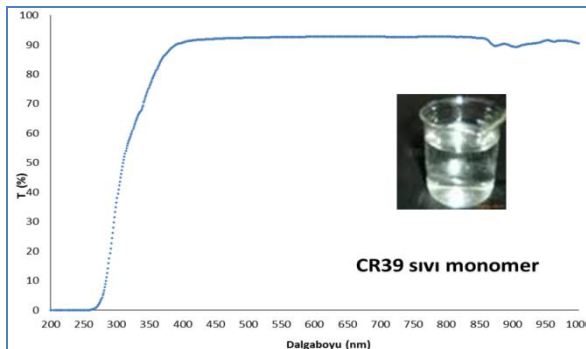


Şekil 6. CR-39 monomerinin IR spektrumu



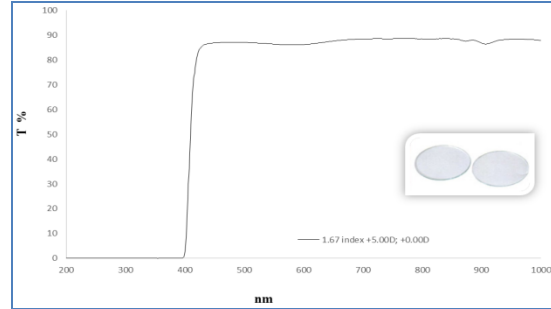
Şekil 7. CR-39 monomerinin Raman spektrumu

Organik lensin molekül geometrik yapısı, molekülün bağ uzunlukları, bağ açıları, titreşim frekansları, dipol momentleri hem deneysel hem de yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) ve Hartree-Fock (HF) metodları ile belirlenip analizleri yapılmıştır [13].



Şekil 8. CR-39 monomerinin UV-vis spektrumu

CR-39 monomerinin ve CR-39 organik camın ışık geçirgenlik analizleri verilmiştir. Şekil 8' de sıvı monomerinin görünür bölgede ışık geçirgenlik değerinin ortalama olarak % 90 olduğu görülmektedir. UV emici kimyasal maddenin eklenmediği sıvı monomer 250nm-400nm dalgaboyu aralığında ışığı geçirmektedir. Şekil 9. camın polimerizasyon işlemi sonrası ışık geçirgenliğini açıklamaktadır. 250nm-400nm dalgaboyu aralığında ışık geçirgenliği % 0 ve 400nm sonrası ışık geçirgenlik değeri ortalama olarak % 90' dır. Şekil 8 ve Şekil 9' da, oftalmik lense gelen ışığın görünür bölge aralığında yaklaşık olarak %5 -%10 oranında yansıtıldığı görülmüştür.



Şekil 9. n=1,67 indeks değerli organik bir lensin camın UV-vis spektrumu

Lens materyallerini tanımlamada; diethylene glycol bis (allylcarbonate)/CR-39, polycarbonate reçineler, polyMMA reçineler, polystyrene reçineler olarak ayrılan lenslerin üretimlerinde çeşitli dökme metodları ile çalışılmaktadır [14-16].

Bu çalışmada, ışığın optik lens üzerinde etkisi incelenmiştir. Spektroskopik cihazlar kullanılarak ve spektroskopik analiz yöntemiyle oftalmik lens materyallerini belirlemek için, kimyasal özellikler çalışılmıştır. Optik lenslerin üretiminde genel özellikler, iyi görüş alanı sağlama, yüksek kırma gücü, yüksek indeks (n), sağlamlık, çizilmeye karşı dayanıklılık, düşük yoğunluk değeri ( $\rho$ ), UVR koruması, görünür ışıkta yüksek geçirgenlik değeri (T), yüksek abbe (A) değeri ve lens aberasyonlarını azaltan kaplama olarak belirlenmiştir.

## 5. Referanslar

- [1] J.L. Bruneni, More Than Meets The Eye, The Stories Behind the Development of Plastic Lenses, PPG Industries Inc., Pittsburgh, Pennsylvania 15272-0001 USA, 1997.
- [2] Zeiss website. "Gözlük Camı Teknolojisi", <http://www.cem-fa.com.tr/makale.php?i=9>. Son Erişim Tarihi:10.Ağustos 2014
- [3] Mitsui Chemicals. "MR™ Series". <http://www.mitsui-chem.com/special/mr/products/index.htm> S on Erişim Tarihi:10.Ağustos2014
- [4] Caro, J., Cuadrado, N., González, I., Casellas, D., Prado J.M., Vilajoana, A., Artús, B., Peris, S., Carrilero, A., Dürstel, J.C., 2011. " Microscratch resistance of ophthalmic coatings on organic lenses", Surface and Coatings Technology, Volume 205, Issues 21–22, 5040–5052.
- [5] Şen, F., Durdu, B. G., Oduncuoğlu, M., Efil, K., Dinçer, M. 2014. "A theoretical investigation by DFT method on CR monomer that is a plastic polymer commonly used in the manufacture of eyeglass lenses"., American Journal of Optics and Photonics 2(1): 7-11.

- [6] Rajeev, T. Ulahannan, C. Yohannan Panicker, Hema Tresa Varghese, C. Van Alsenoy, Robert Musiol, Josef Jampilek, P.L. Anto, 2014. "Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman) investigations and quantum chemical calculations of 4-hydroxy-2-oxo-1,2-dihydroquinoline-7-carboxylic acid", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 121, 404–414.
- [7] Haken, H., Wolf, H. C., *Molekül Fiziği ve Kuantum Kimyası*, 4. Baskı, Springer, Heidelberg, 2014.
- [8] Köksal, F., Köseoğlu, R., *Spektroskopi ve Lazerlere Giriş*, 1. Basım, Nobel Yayın Dağıtım Tic. Ltd. Şti, 2010.
- [9] Frisch, M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Rob M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A., 2004. GAUSSIAN 03, Revision E.01, Gaussian Inc., Wallingford CT.
- [10] Dennington II, R., Keith, T., Millam, J., 2007. GaussView, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.
- [11] Foresman, J. B., Frisch, E., 1996. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 305 s, USA.
- [12] Gaussian website. "Visualizing Molecules&Reactions with Gaussview 5".  
[http://www.gaussian.com/g\\_prod/gv5.htm](http://www.gaussian.com/g_prod/gv5.htm). Son Erişim Tarihi: 10.Ağustos 2014.
- [13] Ozdemir, T., Sağlam, A., Ozdemir, F.B., Keskiner, A.Ü. The evaluation of spectral transmittance of optical eye-lenses, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, Volume 127, Issue 4, , 2062-2068, 2016.
- [14] Patent1 <http://www.google.com/patents/US20030195323>. Son Erişim Tarihi: 25. Ağustos 2014.
- [15] Patent2. <http://www.google.com.ar/patents/US4528351>. Son Erişim Tarihi: 25. Ağustos 2014.
- [16] Patent3. <http://www.google.com.ar/patents/US4594288>. Son Erişim Tarihi: 25. Ağustos 2014.

# THE EFFECT OF BORON ADDITION ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF D2 TOOL STEEL

## BOR İLAVESİNİN D2 TAKIM ÇELİĞİNİN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Özgür Özgün<sup>a</sup>, Mahir Uzun<sup>b</sup>, Zülküf Balalan<sup>c</sup>, H. Özkan Gülsoy<sup>d</sup>, Ali Erçetin<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye, E-posta: oozgun@bingol.edu.tr

<sup>b</sup> Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye, E-posta: muzun@bingol.edu.tr

<sup>c</sup> Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye, E-posta: zbalalan@bingol.edu.tr

<sup>d</sup> Marmara Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, E-posta: ogulsoy@marmara.edu.tr

<sup>e</sup> Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye, E-posta: aliercetin@bingol.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, farklı oranlarda B ilavesinin toz metalurjisi (T/M) yöntemi ile üretilen D2 takım çeliklerinin mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. D2 takım çeliği tozunun içerisine ağırlıkça %0,5-2 arasında farklı oranlarda B ilavesi yapılarak elde edilen toz karışımları 700 MPa basınç ile şekillendirilmiştir. Bor ilavesinin sinterleme davranışına etkisini tespit etmek amacıyla şekillendirilen numuneler farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Sinterleme işlemlerinin başarısı yoğunluk ölçümleri ve mikroskop incelemeleri ile değerlendirilmiş, en iyi sonucun alındığı parametreler ile üretilen numuneler mekaniksel ve mikroyapısal olarak karakterize edilmişlerdir. Mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımı spektrometresi (EDS) ve X-ışınları analizi (XRD) ile gerçekleştirilmiştir. Mekanik özelliklerin belirlenmesinde sertlik ölçümleri kullanılmıştır. Sonuçlar, belirli bir orana kadar B ilavesinin, daha düşük sinterleme sıcaklıklarında daha yüksek bağıl yoğunluk değerleri sağladığını göstermiştir. XRD analizleri ve SEM incelemelerinden B oranındaki artışın karbürlerin çözünmesine ve Cr bakımından zengin yeni bir fazın oluşmasına yol açtığı görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** D2 takım çeliği, bor, toz metalurjisi, mikroyapı, sertlik.

### Abstract

In this study, the effect of boron addition at different rates on the microstructural and mechanical properties of D2 tool steels that had been produced via powder metallurgy (P/M) method was investigated. The powder mixtures that had been obtained by adding different rates of B percentage by weight between %0,5-2 into the D2 tool steel powder were shaped with a 700 MPa pressure. To determine effect of B addition on sintering behavior, the pressed samples were sintered at various temperatures. The success of sintering process was evaluated based on density measurements and microstructural examinations. The samples generated were characterized in terms of mechanic and microstructure by the parameters which had been given optimum result. Microstructural examinations were carried out by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS) and X-ray diffraction analysis (XRD). Hardness measurements were used in mechanical characterization. The results have shown that B addition up to a certain rate provides higher relative density values at lower sintering temperatures. It is

observed from XRD analyses and SEM examinations that increasing of B rate to lead to the dissolution of carbides and formation of a new Cr rich phase.

**Keywords:** D2 tool steel, boron, powder metallurgy, microstructure, hardness.

### 1. Giriş

Takım çelikleri metal şekillendirme ve kesme işlemlerinin yapıldığı şartlardaki aşındırıcı etkenlere dayanacak malzemeler olarak geliştirilmişlerdir. Takım çeliklerini soğuk iş, şok dirençli, sıcak iş, yüksek hız, kalıp ve özel amaçlı takım çelikleri olmak üzere 6 ana gruba ayırmak mümkündür [1]. Bunlar arasında yüksek aşınma direnci ve düşük maliyetin ihtiyaç duyulduğu takım ve kalıpların birçok türü için kullanılan soğuk iş takım çelikleri en önemli grubu oluştururlar [2,3]. D2 soğuk iş takım çelikleri yüksek miktarda karbon ve krom içeren çelikler olup, çeşitli metal işleme ve üretim işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Zımbalar, delme ve kesme kalıpları, bükme takımları, çeşitli kesiciler ve ağaç işleme takımları D2 takım çeliklerinin tipik endüstriyel uygulamalarına örnek olarak gösterilebilir [4]. D2 takım çeliklerinin yaygın olarak kullanılmalarında en önemli etken yüksek Cr ve C içerikleri sayesinde mikroyapılarında mükemmel aşınma direnci ve yüksek mukavemet özelliklerini sağlayan krom karbürlerin bulunmasıdır [4-7].

D2 takım çelikleri geleneksel döküm yöntemi ile üretilirken Cr ve C gibi alaşım elementleri katılaşma esnasında ciddi segregasyona yol açarlar. Bu yüzden döküm yöntemi ile üretilmiş D2 takım çeliğinin mikroyapısında dendrit sınırları boyunca ağ şeklinde ötektik karbürler oluşur ve bu ağ şeklindeki karbürler kırılma tokluğunu önemli ölçüde düşürürler [8,9]. Katılaşmanın son aşamasında ötektik yapıdaki krom karbür oluşumundan dolayı herhangi bir şekle sahip son ürünlerin döküm yöntemi ile üretilmeleri kabul edilebilir değildir [10]. Dökümle bu tür malzemelerden sıcak şekillendirme işlemleri ile parça üretiminde kullanılacak olan ingotlar üretilebilmektedir. Ancak ingot içerisinde döküm esnasında oluşan bu karbürlerin takip eden sıcak şekillendirme işlemleri ile parçalanmaları zor olmakla birlikte [11,12], sıcak deformasyon işlemleri esnasında krom karbür ağları derin çatlaqların oluşmasına da yol açabilmektedir [7,8].

Yüksek alaşımlı çeliklerin üretiminde karşılaşılan bu tür sorunları aşmak için geleneksel döküm yöntemlerinin yerine günümüzde T/M gibi modern üretim teknikleri

kullanılmaktadır. T/M tekniklerinin kullanılması ile geleneksel döküm yöntemlerine nazaran ince ve homojen dağılmış karbürler elde edilebilmektedir [13,14]. T/M, metal tozlarının üretimini ve bu tozların net şekle yakın parçalar elde edilecek şekilde birleştirilmesini içeren bir metal üretim yöntemidir. Geleneksel T/M metal tozlarının karıştırılmasını, karışım tozların bir kalıp içerisinde basınç ile sıkıştırılarak şekillendirilmesini ve şekillendirilmiş ham kompaktların farklı atmosferler altında sinterlenmesini içermektedir. Ancak geleneksel yöntemlerle sinterlenmiş T/M parçalar genellikle hacimsel olarak %5'in üzerinde gözenek içerirler [15]. Soğuk iş takım çeliklerinin T/M ile üretiminde gözenek sorununun üstesinden gelinbilmesi için sıcak izostatik presleme (HIP) yöntemi kullanılmaktadır. Ancak bu yöntem hem çok pahalıdır hem de esnekliği azdır [16]. Ek olarak HIP ile yüksek sıcaklıklara çıkılması nedeniyle malzemede tane irileşmesi meydana gelmektedir ki bu, mekanik özelliklerin düşmesi anlamına gelmektedir. Hem pahalı hem de bazı olumsuzlukları içeren HIP yöntemi yerine demir tozlarına bazı alaşım elementlerinin ilave edilmesi ile sinterlenebilir özellikleri geliştirilebilmektedir. Bu alaşım elementlerinden biri de bordur. Bor ve demir, borun demirin üç allotropu içinde de neredeyse hiç çözünmediği bir denge sistemi oluştururlar. Demir tozu içerisinde bor bulunması durumunda 1165-1175°C'nin üzerinde gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde yoğunlaşmayı, mekanik özellikleri ve aşınma direncini arttıran bir sıvı faz oluşur [15,17].

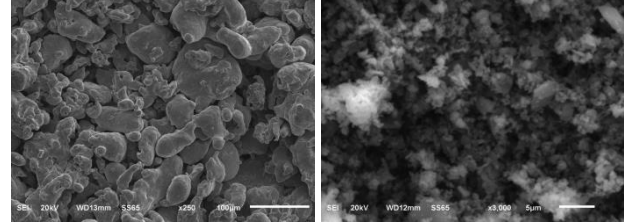
Bu çalışmada, T/M yöntemi ile üretilecek D2 takım çeliğinin mikroyapı ve mekanik özelliklerine bor ilavesinin etkisi incelenecektir. Çalışmada kimyasal modifikasyon için bor elementinin seçilmesi, Fe-B ikilisi tarafından sinterleme işlemi esnasında oluşacak sıvı faz sayesinde daha düşük sinterleme sıcaklıkları ile daha yüksek yoğunlukta parçalar elde edilmesini sağlamak amacıyla yöneliktir. Bu amacın gerçekleşmesi sayesinde geleneksel döküm yöntemleriyle kıyaslandığında içerdiği Cr karbür fazı ağ yerine homojen çökeltiler şeklinde dağılmış ve dolayısıyla mekanik özellikleri daha yüksek D2 takım çelikleri üretilmiş olacaktır. Mekanik özellikler üzerine, bor ilavesi ile oluşacağı düşünülen FeB veya Fe<sub>2</sub>B fazlarının da olumlu etkilerinin olacağı düşünülmektedir. Çalışmada D2 takım çeliği tozu içerisinde farklı oranlarda elementel bor ilave edilip farklı T/M üretim parametreleri kullanılarak malzeme üretimi gerçekleştirilecektir. Yapılan karakterizasyon işlemleri sonucunda tespit edilecek optimum üretim şartları ile üretilen numuneler mikroyapı incelemelerine ve mekanik testlere tabi tutularak bor ilavesinin etkisi belirlenecektir.

## 2. Materyal ve Metot

Deneyisel çalışmalarda partikül boyutu 45–100 µm aralığında olan D2 takım çeliği tozu kullanılmıştır. D2 takım çeliği tozunun kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir. Bu toz içerisinde ilave edilen amorf bor tozunun saflığı %95'in üzerinde olup, partikül boyutu 1 µm'den küçüktür. Şekil 1'de deneyisel çalışmalarda kullanılan D2 takım çeliği tozunun ve B tozunun SEM görüntüleri verilmiştir.

Çizelge 1. Çalışmada kullanılan D2 takım çeliği tozunun kimyasal bileşimi.

Element	% Ağırlık	Element	% Ağırlık
C	1,5	V	0,83
Cr	11,71	Co	0,02
Mn	0,28	P	0,037
Cu	0,03	S	0,007
Mo	1,09	Si	0,27
Ni	0,08	Fe	Kalan
W	0,34		



Şekil 1. Çalışmalarda kullanılan; a) D2 takım çeliği tozunun, b) Bor tozunun SEM görüntüleri.

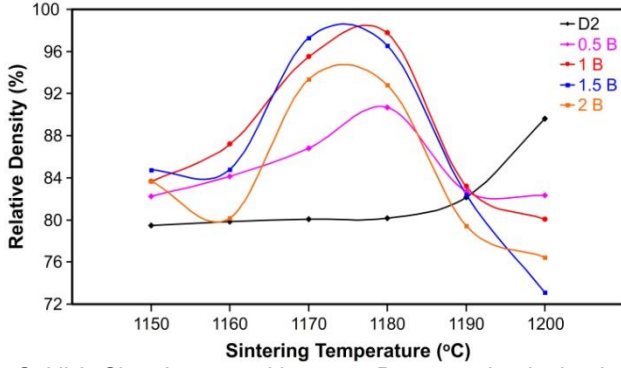
D2 takım çeliği içerisinde ağırlıkça %0,5, %1, %1,5 ve %2 olmak üzere 4 farklı oranda amorf bor tozu ilavesi yapılmıştır. D2 takım çeliği ile bor tozunun karıştırılma işlemi turbula karıştırıcıda 24 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Karıştırılmış tozlardan hidrolik preste 700 MPa basınç uygulanarak 13 mm çapında silindirik numuneler preslenmiştir. Preslenen numuneler Ar gazı atmosferinde 1150–1200 °C sıcaklık aralığında 1 saat bekleme süresi ile sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi Protherm marka tüp fırında alümina altlık kullanılarak yapılmıştır. Sinterlenen numunelerin yoğunluğu Arşimet prensibine göre yoğunluk ölçüm kitine sahip Redwag marka hassas teraziyile gerçekleştirilmiştir. XRD analizi Rigaku Ultima IV X-Ray Diffractometer cihazında Cu X-ışını tüpü ( $\lambda=1,5405$ ) kullanılarak 0.02/0.4 derece/saniye tarama hızı ile yapılmıştır. SEM ve SEM/EDS incelemeleri JEOL JSM 6510 taramalı elektron mikroskobu ve bu cihaza bağlı IXRF 550 marka EDS sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri Emco-test marka Durascan 20 model sertlik ölçüm cihazında Vickers yöntemi ile 500 g yük uygulanarak yapılmıştır.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 2'de farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin bağlı yoğunluk değerleri verilmiştir. Bor ilavesi yapılmamış D2 tozundan üretilen numunede bağlı yoğunluğun sinterleme sıcaklığındaki artışla birlikte arttığı görülmektedir. Bu numunede en yüksek bağlı yoğunluk değerine, 1150-1200 °C aralığında gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinden 1200 °C'de gerçekleştirilen sinterleme işlemi ile ulaşılmıştır. Malzeme içerisinde B ilavesi ile daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek bağlı yoğunluk değerlerine ulaşılabilir. Bor sinterleme esnasında sıvı faz oluşmasını sağlayıcı ve toz metal çeliklerin yoğunluğunu artırıcı element olarak bilinmektedir [18]. Borun demir içerisindeki çözünürlüğü oldukça düşük (ağırlıkça %0,002) olmasına rağmen 1177 °C'de sıvı faz oluşturmakta ve Fe-Fe<sub>2</sub>B ötekitiği yoluyla kütle transferi gerçekleştirilmektedir [19]. Elde edilen yoğunluk değerleri incelendiğinde B ilave edilmiş numunelerde yukarıda söz edilen ötektik

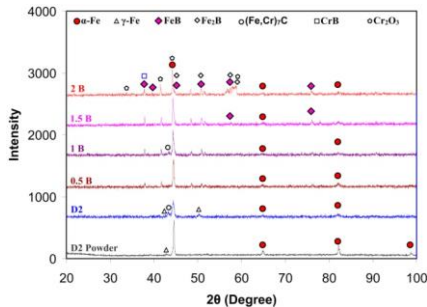


sıcaklığına yakın sinterleme sıcaklıklarında en yüksek bağıl yoğunluk değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Bor ilave edilmiş malzemelerin çıkabilecekleri maksimum yoğunluklar, ilave edilen B miktarına bağlı olarak değişim göstermektedir. B miktarı arttıkça, numunelerin ulaşabilecekleri maksimum bağıl yoğunluk değerine daha düşük sıcaklıklarda ulaştıkları görülmektedir. Ancak en yüksek bağıl yoğunluk değerine en yüksek miktarda bor içeren numunede değil, ağırlıkça %1 B içeren numunede ulaşılmıştır. B miktarının %1,5'i aşması ulaşılan bağıl yoğunluk değerini düşürmüştür. Bunun Aşırı sıvı faz oluşumundan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.



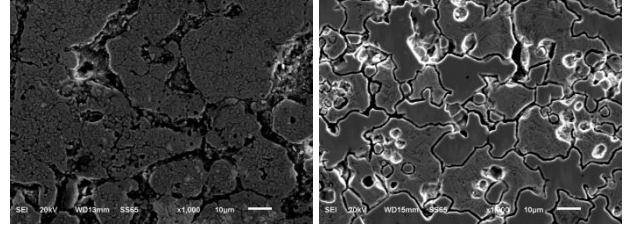
Şekil 2. Sinterleme sıcaklığına ve B oranına bağlı olarak bağıl yoğunluk değerlerinin değişimi.

Şekil 3'te üretilen numunelerin XRD paternleri verilmiştir. Başlangıç tozunun XRD paterninde sadece  $\alpha$ -Fe'e ve  $\gamma$ -Fe'e ait pikler bulunmaktayken bu tozdan B ilavesi yapılmadan üretilen numunenin XRD paterninde  $\alpha$ -Fe'e ve  $\gamma$ -Fe'e ait piklerin yanında  $(Fe,Cr)_7C$  tipi karbürler için bir pik oluştuğu görülmektedir. Ağırlıkça %0,5 B ilave edilen 1180 °C'de sinterlenmiş numunede Fe ile B'un FeB fazını oluşturdukları görülmektedir. Aynı zamanda bu malzemede Cr'un oksit oluşturduğu da müşahade edilmektedir. Başlangıç tozundan üretilen numunenin XRD paterninde görülen  $\gamma$ -Fe'e ait pikin B ilavesi ile yok olduğu anlaşılmaktadır. Artan B oranıyla birlikte üretilen malzemelerde Fe ve B tarafından oluşturulan fazlara ait piklerde artış olduğu, buna karşılık Cr tarafından oluşturulan karbürler için piklerin de yok olduğu görülmektedir. Bor miktarı %1,5 ve %2 olan numunelerde  $\gamma$ -Fe'e ait pikler yeniden görülmektedir.



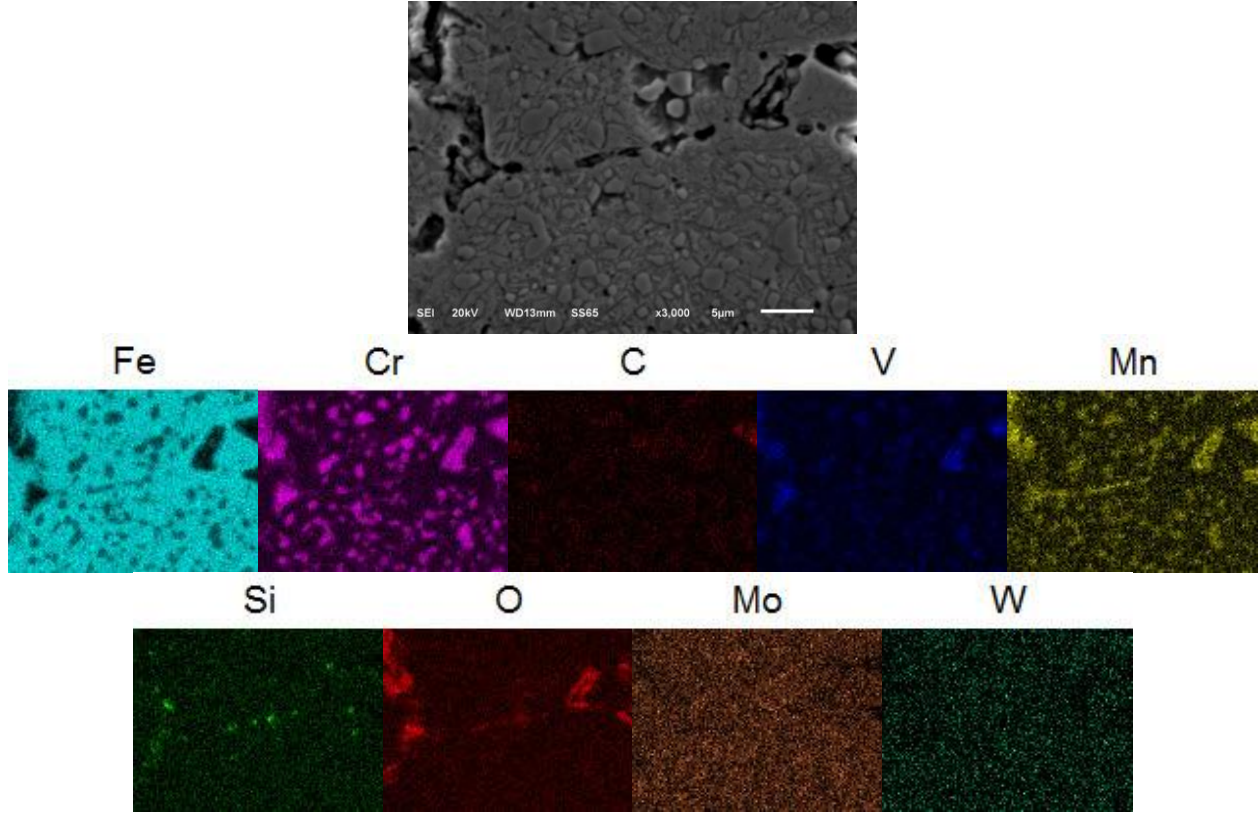
Şekil 3. Üretilen toz metal parçaların XRD paternleri.

Şekil 4'te D2 ve 1B numunelerinden alınan SEM görüntüleri verilmiştir. 1200 °C'de sinterlenen D2 numunesine ait SEM görüntüsünde malzeme içerisinde bol miktarda gözenek bulunduğu görülmektedir. Kullanılan başlangıç tozunun partikül boyutunun iri olmasına bağlı olarak tane boyutu da iridir. Malzemede hem tane sınırlarında hem de tane içlerinde bol miktarda çökelti bulunduğu görülmektedir. XRD analizinden elde edilen patern göz önünde bulundurulduğunda bu çökeltilerin karbür çökeltileri olduğu tahmin edilmektedir. %0,5 B numunesinden alınan SEM görüntüsünde gözenek miktarının D2 numunesine nazaran daha az olduğu görülmektedir. Ağırlıkça %1 B içeren numunenin SEM görüntüsünde, D2 numunesinde görülen karbür çökeltilerinin çözündüğü ve malzemenin genel olarak iki fazlı bir görünüm sergilediği müşahade edilmektedir. Bu durum B ilavesi sayesinde malzemede oluşan sıvı fazın Cr tarafından oluşturulan karbürlerin çözünmesine neden olduğunu düşündürmektedir.



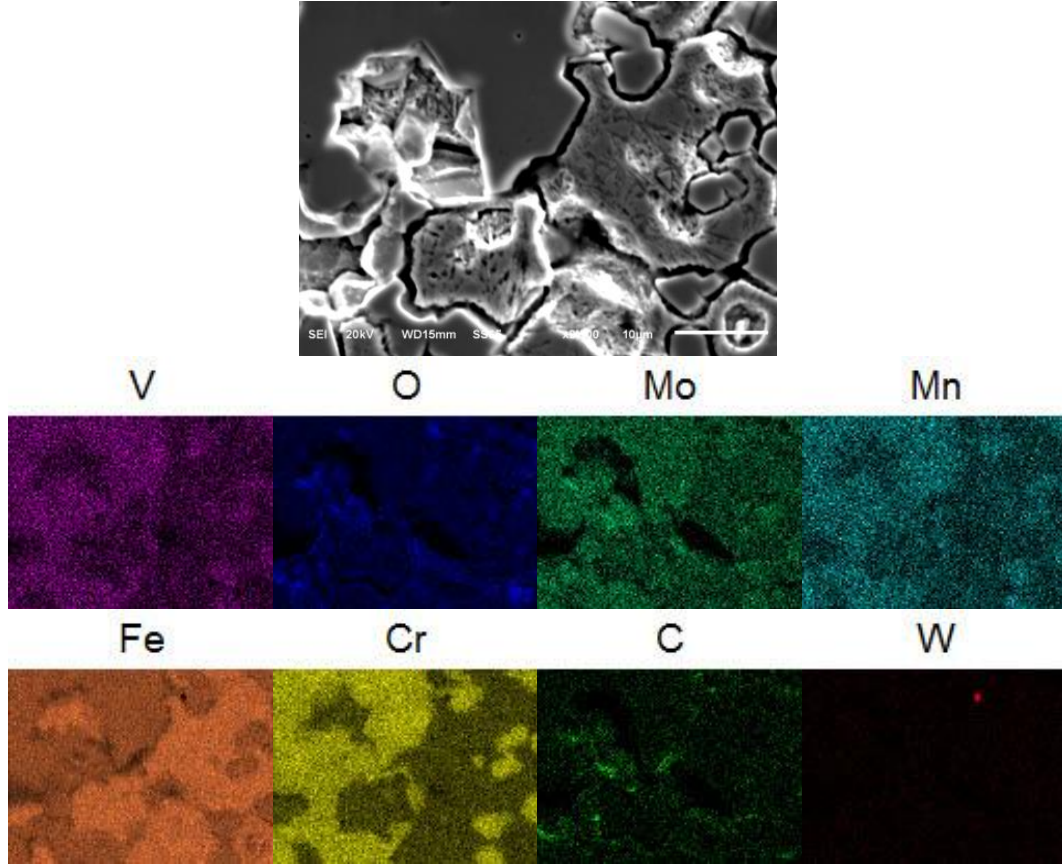
Şekil 4. a) D2, b) 1B numunelerinin SEM görüntüleri.

Çökeltilerin tanımlanabilmesi amacıyla alınan SEM elementel mapping analizine ait görüntüler Şekil 5'te verilmiştir. Bu görüntülerde çökeltilerin olduğu bölgelerde Cr elementi miktarında artış olduğu ve buna C'un da eşlik ettiği görülmektedir. Bu durum bu çökeltilerin Cr tarafından oluşturulmuş karbürler olduğunu kesinleştirmektedir. Bu karbürlerde Cr'a Fe, V, Mn gibi elementler de eşlik etmektedir. Oksijen elementinin dağılımı incelendiğinde genellikle tane sınırlarında miktarda artış olduğu görülmektedir. Sinterleme işlemi yüksek saflıktaki Ar gazı atmosferinde gerçekleştirilmiş olmasına rağmen özellikle partikül yüzeylerinde oksitlenme vuku bulmuştur. XRD analizi verilerine göre bu oksitler Cr tarafından oluşturulmaktadır.



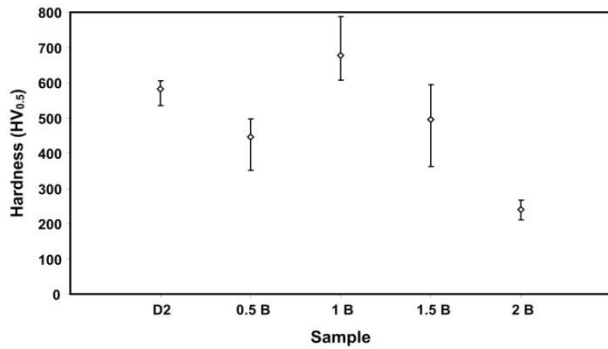
Şekil 5. D2 numunesinden alınan SEM elemental mapping analizine ait görüntüler.

Şekil 6'da 1B numunesinden alınmış SEM elemental mapping analizine ait görüntüler verilmiştir. Görüntülerden iki farklı fazdan oluşan yapıda, Cr'ca zengin fazın olduğu bölgede C elementinin miktarında bir artış olmadığı görülmektedir. Bu durumun Cr tarafından oluşturulan karbürlerin bir çekirdek gibi davranarak B ilavesi sonucu oluşan sıvı faz sayesinde çözünüp yeni bir faz oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6. 1B numunesinden alınan SEM elemental mapping analizine ait görüntüler.

Şekil 7'de yapılan sertlik ölçümleri sonucu numunelerden elde edilen sertlik değerleri verilmiştir. Sertlik değeri en yüksek %1 B içeren numunede ulaşılmıştır. Ancak artan B miktarının sertliğin düşmesine yol açtığı görülmektedir. Bu durumun Fe ve B tarafından oluşturulan sıvı fazın Cr karbürleri çözmesi ve bu çözünme sonucu oluşan Cr'ca zengin fazın gittikçe büyümesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 7. Üretilen toz metal çelik parçalarının sertlik değerleri.

#### 4. Sonuçlar

Deneysel çalışmalar, B ilavesinin D2 takım çeliğinin sinterlenme özelliklerini ve mikroyapısını önemli ölçüde değiştirdiğini göstermiştir. Ağırlıkça %1'e kadar yapılan B ilavesi ile daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek bağıl yoğunluk değerlerine ulaşılabilirken B oranının %1'i aşmasıyla bağıl yoğunluk değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Mikroyapıda meydana gelen değişim, katkısız D2 tozundan üretilen numunede görülen karbürlerin B ilave edilmiş numunelerde çözünerek yok olması şeklindedir. Aslında bu karbürlerin B ilave edilmiş numunelerde oluşan Cr bakımından zengin fazın çekirdeklerini teşkil ettiği düşünülmektedir. Artan B oranı ile söz konusu durum daha belirgin bir hal almıştır. XRD analizinde ilave edilen B elementinin mikroyapıda Fe ve Cr ile bileşikler oluşturduğunu göstermiştir. En yüksek sertlik değerine ağırlıkça %1 B içeren numunede ulaşılmıştır. %1'in üstünde artan B miktarıyla sertlikte düşüş görülmüştür. Bu durumun bağıl yoğunluk değerlerindeki azalma ile ilgili olabileceği düşünülmektedir.

#### Kaynaklar

- [1] Budinski, K.G., Engineering materials properties and selection. Prentice Hall, New Jersey, 373-411, 1992.
- [2] Roberts George, A. and Cary Robert, A., Tool steels, Ohio:ASM, 493-553, 1980.
- [3] Glaeser William, A., Materials for tribology, Tribology series. vol. 20, 33-37, Amsterdam, 1992.

- [4] Roberts, G.A., Krauss, R.L. and Kennedy, (Eds), Tool steels. ASM International, Ohio, 1998.
- [5] Thorpe, W.R. and Chicco, B., Metall. Trans. A. vol. 16, 1541-1549, 1985.
- [6] Hamidzadeh, M.A., Meratian, M. and Mohammadi Zahrani, M., Mater. Sci. Eng. A. vol. 556, 758-766, 2012.
- [7] Leonorich, B.I., Serelryakor, V.E., Frage, N.R. and Kartavtser, A.P., Steel USSR, vol. 19, 12-15, 1989.
- [8] Tumko, A.N., Steel Trans. vol. 26, 73-76, 1996.
- [9] Berns, H. and Broeckmant, C., Eng. Fract. Mech. vol. 58, 311-325, 1997.
- [10] Kheirandish, S., Saghafian, H., Hedjazi, J. and Momeni, M., Effect of heat treatment on microstructure of modified cast AISI D3 cold work tool steel, Journal of Iron and Steel Research International. vol. 17(9), 40-45, 2010.
- [11] Novak, P., Vojtech, D. and Serak, J., Mater. Sci. Eng. A. vol. 393, 286-293, 2005.
- [12] Muro, P., Gimenez, S. and Iturriza, I., Scripta Mater. vol. 46, 369-373, 2002.
- [13] Ernst, I.C. and Duh, D., J. Mater. Sci. vol. 39, 6835-6838, 2004.
- [14] Schulz, A., et al., Mater. Sci. Eng. A. vol. 477, 69-79, 2008.
- [15] Gülsoy, H.Ö., Bilici, M.K., Bozkurt, Y. and Salman, S., Enhancing the wear properties of iron based powder metallurgy alloys by boron additions, Materials and Design. vol. 28, 2255-2259, 2007.
- [16] Weber, S., Theisen, W., Castro, F. and Pyzalla, A., Influence of gas atmosphere and hard particle addition on the sintering behavior of high alloyed PM cold work tool steels, Materials Sci. and Eng. A. vol. 515, 175-182, 2009.
- [17] Gülsoy, H.Ö., Salman, S. and Özbek, S., Effect of FeB additions on sintering characteristics of injection moulded 17-4PH stainless steel powder, J. Mater. Sci. vol. 39, 4835, 2004.
- [18] Upadhyaya, G.S., Sintered Metallic and Ceramic Materials-Sintered Low-Alloy Ferrous Materials. John Wiley&Sons Ltd, England, 2000.
- [19] Narasimhan, K.S., Sintering of powder mixtures and the growth of ferrous powder metallurgy, Mater. Chem. Phys. vol. 67, 56-65, 2001.

# PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF THE STAINLESS STEEL (316L) BY THE POWDER INJECTION MOULDING METHOD

## TOZ ENJEKSİYON KALIPLAMA YÖNTEMİ İLE PASLANMAZ ÇELİK (316L) MALZEMENİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Mehmet ASLAN, <sup>a</sup>Yunus TÜREN, Hayrettin AHLATCI, Yavuz SUN, Süleyman YAŞIN, Engin CEVIK, Mehmet ÜNAL

<sup>a</sup>KBU, Karabük, Türkiye, E-posta: yturen@karabuk.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, metal esaslı (316L paslanmaz çelik) malzemelerin toz enjeksiyon kalıplama yöntemiyle üretimi ve üretim parametrelerinin mikroyapı, sertlik ve yoğunluğa etkileri incelenmiştir. Malzeme üretiminde hidrolik kalıplama sistemi kullanılmıştır. Üretimde, metal toz/bağlayıcı hacim oranı, kalıplama basıncı, bağlayıcı çözündürme süresi, sinterleme sıcaklığı ve süresi gibi işlem parametreleri arasındaki bağıntılar araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar; %50 Toz katı hacim oranında yoğunluk ve sertliğin arttığını göstermiştir. Ayrıca, sinterleme sıcaklığı artışıyla sertlik ve yoğunluğun arttığı gözlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Toz enjeksiyon kalıplama, Paslanmaz çelik, Sinterleme

### Abstract

In this study, effect of production parameters of powder injection moulding on microstructure, hardness and density of metal base materials (316L stainless steel) has been investigated by using powder injection moulding method. Hydraulic pressure moulding system were used to produce materials. The materials have been investigated in the frame of the relationships between applied, ratio of powder/binder, binder leaching time, sintering time/temperature. Experimental results showed that increasing hardness and density of materials were achieved in 50 wt. % powder ratio. The increasing in hardness and density were also observed by increasing sintering time and temperature.

**Keywords:** Powder injection moulding, stainless steel, sintering.

### 1. Giriş

Toz enjeksiyon kalıplama (TEK); karmaşık şekilli küçük boyutlu makine parçalarının, protezlerin ve tıbbi cihaz parçalarının üretimlerinde metal veya seramik tozlarının bir bağlayıcı/taşıyıcı yardımıyla kalıp içerisine doldurulması yöntemidir [1-4]. Toz enjeksiyon kalıplama için hazırlanmış toz ve bağlayıcı karışımlarına "besleme stoku" denilmektedir. Besleme stoku oluşturmak amacıyla, metal ve seramik tozları çok hassas oranlarda termoplastik bağlayıcılar ve diğer katkı maddeleri ile karıştırılmaktadır. Günümüzde su ve birçok inorganik maddeler de başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bağlayıcının miktarı hacimsel olarak % 15'den % 50'ye kadar değişmektedir [2].

TEK'de istenilen metal veya seramik tozundan bir ön-ürün elde etmenin başarısı metal tozunun şekli ve büyüklüğü yanında kullanılacak bağlayıcının cinsi, miktarı ve bununla hazırlanacak besleme stoğunun uygun reolojik özelliklerine bağlıdır.[5-7] Bağlayıcının belirleyici özelliği toz parçacığını sarabilmesi için uzun bir molekül yapısına sahip olması gereğidir. Bu yüzden bağlayıcı olarak polimerik kimyasal maddeler uygun olmaktadır. Literatürde çeşitli polimerlerin bağlayıcı olarak kullanılmasıyla ilgili araştırmalar bulunmaktadır. Bağlayıcılar içinde suda çözünebilirler bağlayıcının çıkarılması sinterleme sırasında meydana gelen çarpılmaların önlenmesi açısından önemli bir yaklaşımdır [8-11]. Ancak literatürde metal toz/bağlayıcı hacim oranı, kalıplama basıncı, bağlayıcı çözündürme süresi, sinterleme sıcaklığı ve süresi gibi işlem parametreleri arasındaki ilişki yeterince anlaşılmış değildir. Dolayısıyla bu çalışma 316L paslanmaz çelik tozu, bağlayıcı, % katı hacim oranı, kalıplama sıcaklığı ve kalıplama basıncının fiziksel ve mekaniksel özelliklere etkisinin araştırılmasını amaçlamaktadır.

### 2. Malzeme ve Yöntem

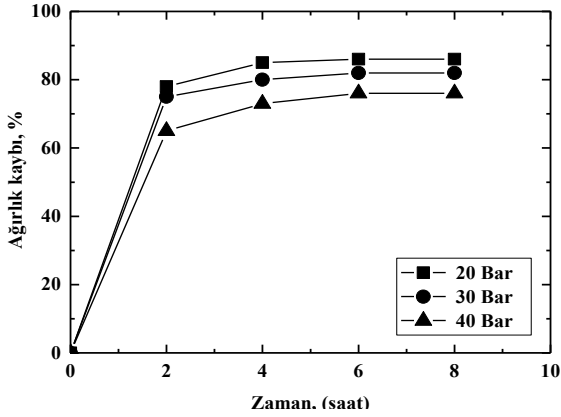
Deneysel çalışmalarda ortalama 45 µm toz boyutuna sahip su atomize 316L paslanmaz çelik tozu, bağlayıcı olarak suda çözünebilir %80 PEG ve %20 PMMA karışımı kullanılmıştır. Bağlayıcı ve % 50-54 katı hacim oranı aralığında değişen toz, önce kuru daha sonra ısıtıcı tabla üzerinde yarı katı durumda karıştırılmıştır. Hazırlanmış bağlayıcı toz karışımı TEK makinesinin haznesine konularak 20-40 Bar aralığında üç farklı basınçta kalıplara enjekte edilmiştir. Kalıplama işleminde besleme stokunu kalıba doldurmak için, hazne sıcaklığı 160 °C ve kalıp sıcaklığı 60 °C olarak sabit tutulmuştur. Ergimiş besleme stoku hidrolik piston yardımıyla kalıp boşluğuna enjekte edilmiştir. Bağlayıcı (PEG) çözündürme işlemi seramik kap içerisinde çözücü olarak saf su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çözündürme 60 °C sabit sıcaklıkta ve farklı bekleme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Bağlayıcı (PMMA) giderilmesi, atmosfer kontrollü fırında % 99.999 saflıktaki argon ortamında, 6 °C /dk. ısıtma hızında, 360 °C sıcaklığında ve bu sıcaklıkta kalıp boşluğuna enjekte edilmiştir. Aynı ısıtma hızında 1250-1350 C aralığında üç farklı sinterleme sıcaklığı ve 1-4 saat aralığında üç farklı sinterleme sürelerinde yapılmıştır. Yoğunluk ölçümü, Arşimet kuralına göre AD-1653 marka yoğunluk kitine sahip cihazda sinterleme öncesi ve sinterleme sonrasında alınmıştır. İncelenen çeliklerin mikroyapı karakterizasyonu, optik ve SEM mikroskobu analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Mikroskobik inceleme çalışmalarında, standart metalografik yöntemlerle zımparalanan ve parlatılan numuneler oksalik asit çözeltisinde 1,5 volt altında 15



saniye süreyle elektrolitik olarak dağlanmıştır. Sertlik ölçümleri metalografik olarak hazırlanmış numuneler üzerinde Vickers batıcı ucu ile Schimatzu marka HMV-2 model mikrosertlik cihazında 10 g yük kullanılarak belirlenmiştir.

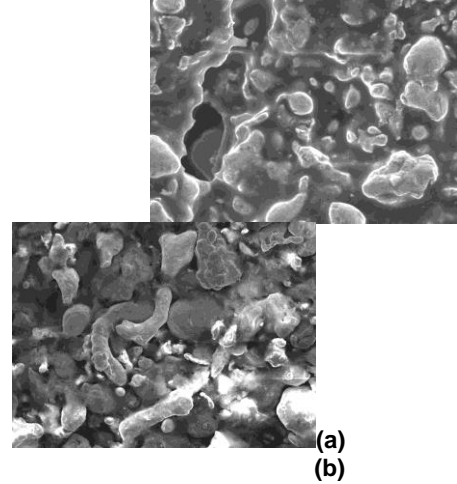
### 3. Sonuçlar ve Tartışma

Suda çözündürme işleminden sonra numuneler 60 °C'de 3 saat süreyle fırın içerisinde kurutulmuştur. Kurutma sonrası deneylerde tespit edilen çözündürme süresine ve kalıplama basıncına bağlı olarak bağlayıcı (PEG) kaybı değişimleri Şekil 1'de verilmiştir. Suda çözündürülen malzemelerde her bir kalıplama basıncında bağlayıcı kaybının 6 saatten sonra çözünmenin olmadığı görülmektedir. Bu durum malzeme içerisindeki PEG'in büyük bir kısmının ilk 6 saatte çözündüğünü göstermektedir. Ayrıca kalıplama esnasında uygulanan kalıplama basıncının PEG ağırlık kaybı için önemli bir faktör olduğu tespit edilmiştir. Kalıplama basıncının artması ile daha az PEG kaybı olmaktadır.



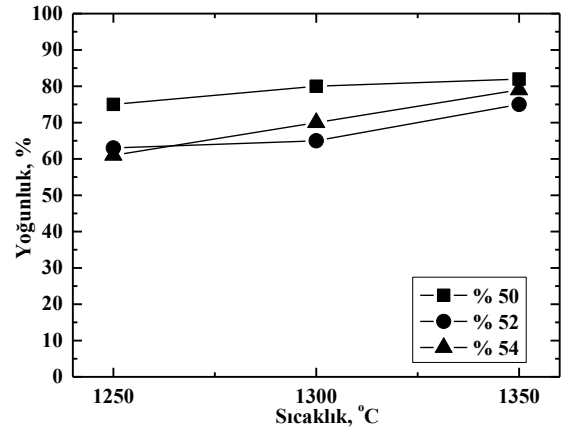
Şekil 1. Çözündürme süresine ve basınca bağlı PEG kaybı (toz katı hacmi: % 50).

Kalıplama sırasında yüksek presleme basıncının etkisiyle kaybolan PEG'den dolayı çözündürme aşamasında daha az PEG kaybı olur. Artan basınçla PEG kaybının azalması önceki çalışmalarda rapor edilmiştir [12]. Şekil 2'de bağlayıcı çözündürme öncesi ve sonrası numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 2a'da çözündürme öncesi 316L paslanmaz çelik tozlarının bağlayıcı (PEG+PMMA) ile kaplanmış durumda olduğu görülmektedir. Şekil 2b'de ise 60 °C'de 6 saat çözündürme işleminden sonra PEG'in çözünmesi ile tozlar arası boşluk ve kanalların oluştuğu görülmektedir. Çözünme sırasında PMMA yapıda kalır ve toz parçacıklarının birbirleri ile bağlantısını sağlar. Aynı durum Omar ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [13]. PEG kaybı ile açık gözenek kanallarının yapıda bulunması ısıl bağlayıcı ayırma aşamasında PMMA'nın bu kanallar yardımıyla dışarıya atılmasına yardımcı olmaktadır[14].



Şekil 2. Çözündürme öncesi (a) ve sonrası (b) 316L paslanmaz çelik numuneleri (X 500).

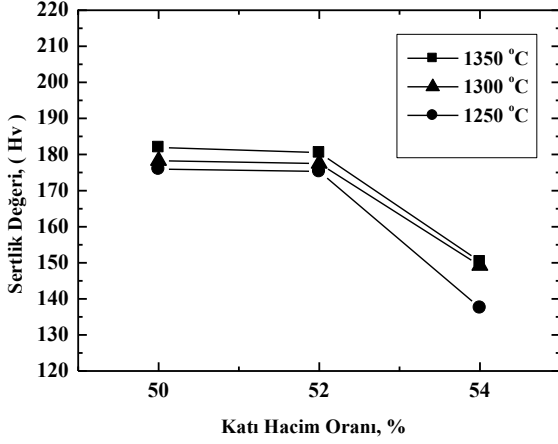
Şekli 3'de sinterleme sıcaklığına ve katı hacim oranına bağlı yoğunluk değişimi grafiği verilmiştir. Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluğun arttığı ve % 50 katı hacim oranında 1350 °C'de % 83 yoğunluk elde edildiği görülmektedir. Ayrıca şekil 3'den sinterleme öncesi hacim yoğunluğunun ortalama olarak % 50 olduğu görülmektedir. Sinterleme öncesi düşük yoğunluk, toz parçacıklarının birbiri arasında bir bağ oluşturmamasından ve aralarında düşük yoğunluklu bağlayıcının bulunmasından kaynaklanmaktadır [12].



Şekil 3. Sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk değişimi

Şekil 4'de katı hacim oranına bağlı olarak sertlik değişimi grafiği verilmiştir. Katı hacim oranının artmasına bağlı olarak sertliğin azaldığı görülmüştür. % 50 katı hacim oranında sertlikte fazla bir değişimin olmadığı görülmektedir. Fakat aynı şartlarda sertlikte % 52 katı hacimden sonra düşme olmuştur. Yüksek katı hacim oranları yetersiz bağlayıcı oranına sebep olmaktadır. Dolayısıyla kalıplanma esnasında tozların birbiri ile kitlenmesine neden olmaktadır. Böylece yeterli kayma olmadığından sinterleme sırasında gözenekli yapının oluşmasına neden olmakta ve buna bağlı olarak yoğunluktaki azalma ile sertlik düşük çıkmaktadır. Omar ve arkadaşları da bağlayıcı oranının artmasıyla daha iyi yoğunlaşmadan dolayı sinterlenen numunelerin sertliğinde artış olacağını belirtmişlerdir [14]. Şekil 4'e göre sinterleme

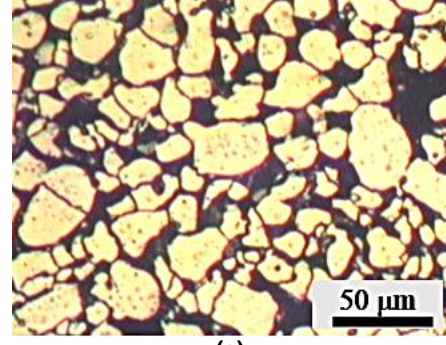
sıcaklığının artmasıyla sertliğin arttığı görülmüştür ve durumu destekler niteliktedir.



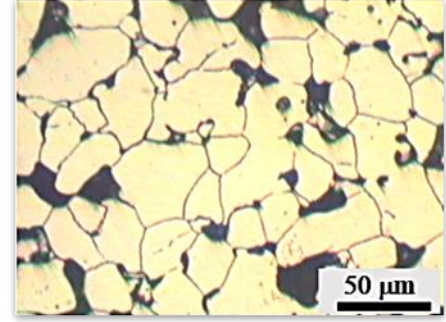
Şekil 4. Katı hacim oranına bağlı olarak sertlik değişimi

Şekil 5 ve Şekil 6'da sırasıyla sabit sinterleme süresinde sinterleme sıcaklığının ve sabit sinterleme sıcaklığında sinterleme süresinin mikro yapıya etkisi verimmiştir. Şekil 5 de % 50 katı hacim oranındaki 1 saat sinterlenmiş numunelerin optik mikroskop görüntüsünden 1250 °C'de sinterlemede yapının oldukça gözenekli olduğu ve Sinterleme sıcaklığının artmasıyla gözeneklerin kaybolarak toz tanelerinin birbirlerine daha iyi bir şekilde bağlandıkları görülmektedir. Dolayısıyla tanelerde irileşme görülmektedir. Şekillerden anlaşılacağı gibi sinterleme sıcaklığı artarken gözeneklerin azaldığı ve küçülüp küreselleştiği görülmektedir. Bu durum literatürle de desteklenmektedir Sinterlemede yüksek yoğunluğa ulaşıldıktan sonra ise genel olarak tane boyutu büyümesi olduğu rapor edilmiştir [2,15].

Şekil 6'da ise % 50 katı hacim oranında sinterleme süresinin artmasıyla gözenekli yapının azaldığı görülmüştür. 1 saat süreyle sinterlenen numunenin SEM görüntüsünden de anlaşılacağı gibi gözenekli yapının çok olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra 4 saat sinterlenen numunelerde gözeneklerin azaldığı görülmektedir. Yüksek yoğunluk ve küçük taneli yapının malzemenin mekanik mukavemetini arttıran bir etki yaptığını bazı araştırmacılar savunmuşlardır [15]. Diğer bir değişle dayanım, gözenek miktarı ve tane boyutuna bağlıdır.

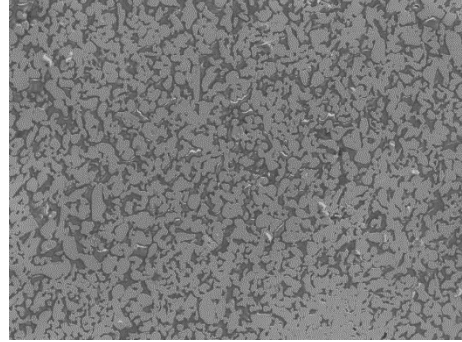


(a)

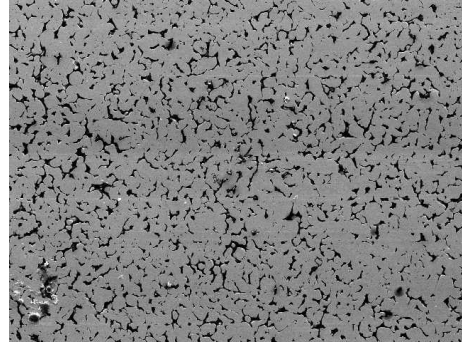


(b)

Şekil 5. % 50 katı hacimdeki 1 saat süre ile 1250 °C (a) ve 1350 °C (b) sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin optik mikroskop görüntüsü.



(a)



(b)

Şekil 6. % 50 katı hacimde 1350 °C sıcaklıkta 1 saat (a) ve 4 saat (b) sürelerde sinterlenmiş numunelerin SEM görüntüsü. (X 500).

#### 4. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada 45 µm toz boyutuna sahip su atomize 316L paslanmaz çelik tozları toz enjeksiyon kalıplama yöntemi ile üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarına göre 6 saatlik sürenin bağlayıcı çözündürmede yeterli bir süre olduğu gözlenmiştir. Numunelerde sinterleme sıcaklığının ve/veya sinterleme süresinin artmasıyla sertlik ve yoğunlukta artışın olduğu görülmüştür. Üretilen numunelerde % toz katı hacim oranı artarken sertlik ve yoğunluk azalmıştır.

#### Kaynaklar

- [1] Candan, E., Injection Moulding of Co-Cr-Mo Powder with a Novel Binder System, M. Sc. Thesis, The University of Sheffield, 2-30, 1994.
- [2] German, R.M., Powder Injection Molding, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, ABD, 521, 1990.
- [3] Cornwall, R.G., German R.M., An analysis of the powder injection molding industry global market, Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, Proceeding of International Conference (PM2TEC 2000), Princeton, New Jersey, USA, Vol. 4, 55-60, 2000.
- [4] Gökten, M., Stearit 316L Paslanmaz Çelik Tozları ile PEG Ağırlıklı Reçinelerden Meydana Gelen Besleme Stoklarının Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Ankara, 2003.
- [5] German, R.M., "The scientific status of metal powder injection molding" Int J. Powder Metallurgy, 36 (3), 31-36, 2000.
- [6] Hansner, H. H. and Mal, M. K., 'Chemical pvb, Co.,1982.
- [7] Sarıtaş, S., Toz metalurjisi: Mühendis ve Makine, 36, 421, Ankara,1994.
- [8] Koçer, A., Seramik Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Polimerik Bağlayıcı Besleme Stoklarının Hazırlanması ve Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 142, 2001.
- [9] Liu, Z.Y., Loh, N.H., Tor, S.B., Khor, K.A., Murakoshi, Y. and Maeda, R., Binder system for micropowder injection molding, Material Letters, 46, 31-38, 2001.
- [10] Levenfeld, B., Varez, A., Castro, L. and Torralba, J.M., Processing of P/M high speed steels by mould casting using thermosetting binders, J. Mater. Proces. Tech., 119, 1-6, 2001.
- [11] Supati, R., Loh, N.H., Khor, K.A. and Tor, S.B., Mixing and characterization of feedstock for powder injection molding, Materials Letters, 46, 109-114, 2000.
- [12] Oğulcu, F., Toz Enjeksiyon Kalıplamada Besleme Stoğunun Akıcılığına İşlem Parametrelerinin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 4-58, 2006.
- [13] Omar, M.A., Ibrahim. R., Sidik. M.I., Mustapha M. and Mohamad. M., Rapid debinding of 316L stainless steel injection moulded component, Powder Metallurgy Programme, 140, 397-400, Malaysia, 2003.
- [14] Omar, M.A., Davies, H.A., Messer, P.F. And Ellis, B., The influence of PMMA content on the properties of

- 316L stainless steel MIM compact., Powder Metallurgy Group, Advanced Materials Research Centre, 477, 4-81, Sheffield , 2001.
- [15] Ji , C.H., Loh, N.H., Khor, K.A., Tor, S.B., Sintering study of 316L stainless steel metal injection molding parts using Taguchi method: final density, School of Mechanical & Production Engineering, 311, 74-82, Singapore,2000.

## AN INVESTIGATION OF CVD COATED TOOL WEAR ON TURNING BARS MANUFACTURED AISI 1040 STEEL

### AISI 1040 ÇELİĞİNDEN İMAL EDİLMİŞ MİLLERİN TORNALANMASINDA CVD KAPLAMALI KESİCİ TAKIM AŞINMASININ İNCELENMESİ

Ali ERÇETİN<sup>a</sup>, Üsâme Ali USCA<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye, E-posta: aliercetin@bingol.edu.tr

<sup>b</sup> Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye, E-posta: ausca@bingol.edu.tr

#### Özet

Bu çalışmada, tornalama işleminde kesme hızındaki değişimlerin kesici takım aşınmasına etkileri incelenmiştir. İş mili olarak AISI 1040 çeliğinden imal edilmiş 80 mm çaplarında üç adet mil kullanılmıştır. Millerin tornalanmasında CVD(Kimyasal Buhar Biriktirme) TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN kaplamalı K tipi seramik tungsten karbür kesici takımlar kullanılmıştır. Bu kesicilerin performans değerlendirilmesinde takım aşınması kriter olarak alınmıştır. Sabit ilerleme hızında gerçekleştirilen deneyler sonrasında kesici uçların SEM ve EDX analizleri yapılarak kesici takım aşınmaları tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre kesme hızının artışı kaplamanın daha çok aşınmasına ve kesici uç yarıçapının artmasına neden olmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Tornalama, takım aşınması, SEM, AISI1040.

#### Abstract

In this study, the effect of different cutting speeds on cutting tool wear in turning operation was investigated. Three pieces of bars that had been manufactured from AISI 1040 steel and each of them has a diameter of 80 millimeters, were used as working components. The K type coated CVD(Chemical Vapor Deposition) TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN ceramic tungsten carbide cutting tools were used in turning of bars. Tool wear was accepted as criteria for performance evaluation of these cutters. Tool wear was determined by performing SEM and EDX analyses after conducting experimental studies at a constant feed rate. According to experimental results, the increase of cutting speed caused more coating wear and increase of cutting edge radius.

**Keywords:** Turning, tool wear, SEM, AISI 1040.

#### 1. Giriş

Günümüzde talaşlı imalat makine sanayi alanında önemli bir yer edinmiştir. Aşınma olayının azaltılmak istendiği ve birbirine temas halinde çalışan dişli-çark, mil yatakları, iç çene geçmiş silindirik sistem parçaları talaşlı imalat yöntemiyle üretilebilmektedir. Bu parçaların üretiminde yüzey kalitesi önem arz etmektedir [1, 2]. İstenilen yüzey kalitesini elde etmek için kesme hızı, kesici takım, ilerleme hızı, işlenen malzemenin cinsi, kesme derinliği ve tezgah hassasiyeti gibi birçok etken üzerinde değişiklikler yapmak gerekebilmektedir [2, 3].

İşlenen malzemede belirli bir yüzey pürüzlülüğü değeri elde edilmeye çalışılırken kesici takım ucunun kaplamalı

veya kaplamasız olması durumuna göre veya işleme parametrelerinin yanlış tayin edilmesi sonucu iş parçasının bozulması, kesici takımların hızlı aşınması ve kırılması gibi sorunlarla karşılaşabilmektedir [4-8]. Seramik işleme teknolojisindeki gelişmeler yeni nesil yüksek performanslı kesici takımların kırılma mukavemeti, tokluk, termal şok direnci, sertlik ve aşınma direnci gibi özellikler sergilemesiyle sonuçlanmıştır. Bu nedenle seramik takımlar çeşitli tipteki çeliklerin ve sert malzemelerin işlenmesinde kullanılır [9]. Metal kesme işlemlerinde abrazyon, adhezyon, yorulma, difüzyon ve kimyasal aşınma gibi takım aşınmalarının farklı sınıflandırmaları vardır [9, 10].

Tornalamada, takım geometrisi ve kesme koşullarının yanı sıra kesici takım çeşidi, kompozisyonu ve iş parçası malzemesinin sertliği de aşınma mekanizmasını etkileyen faktörlerdendir [9, 11]. Yapılan bir çalışmada AISI 1060 ve AISI 4140 çeliklerinin işlenmesinde uç yarıçapı büyük olan kesici takım kullanıldığında yüzey pürüzlülüğünün düştüğü gözlemlenmiştir [8, 12-15]. Tornalamada sürekli ve kesikli kesme çeşidi takım aşınma davranışını etkileyen önemli faktörlerdendir. Sementit karbür kesici takım kullanılarak uygulanan kesikli tornalama sonuçları, aşınma çeşidinin genellikle serbest yüzey aşınması ve aşınma mekanizmasının abrazyon, adhezyon ve oksidasyon olarak ortaya çıktığını göstermiştir [9, 11]. Yapılan literatür incelemeleri göstermiştir ki kesme hızındaki artış yüzey kalitesini artırırken kesici takımın daha çabuk aşınmasına neden olmuştur. İlerleme hızındaki artış ise daha büyük yüzey pürüzlülük değerlerinin elde edilmesine neden olurken kesici takımın daha az aşınmasını sağlamıştır [1, 2, 8, 16, 17]. Yüzey kalitesini artırırken takım aşınmasının azaltılmak istendiği çalışmalarda kaplamalı kesici takım seçimleri yapılarak seçilen malzemelerin tornalanması işlemleri gerçekleştirilmiştir [8, 17].

Bu çalışmada, sabit ilerleme hızında farklı kesme hızlarında AISI 1040 çeliğinin tornalanması işleminde kaplamalı kesici takımlarda meydana gelen aşınmalar incelenmiştir. Ayrıca kesme hızının düşük seçildiği durumlarda kesici takımın oluşacak sorunlar araştırılmıştır.

#### 2. Materyal ve Metot

Tornalama işlemleri, iş parçası olarak AISI 1040 çeliği kullanılarak 5.5 kW motor gücü ve maksimum devir hızı 2000 dev/dk özelliğine sahip İnan Tos TN50 marka üniversal torna tezgahında uygulanmıştır. 80 mm çaplarına ve 500 mm kesme uzunluğuna sahip iş mili numuneleri kaplanmış seramik karbür kesici takım ile kuru

tornalanmıştır. İşlenen mile ait kimyasal bileşim özellikleri Çizelge 1'de, mekanik özellikler Çizelge 2'de verilmektedir.

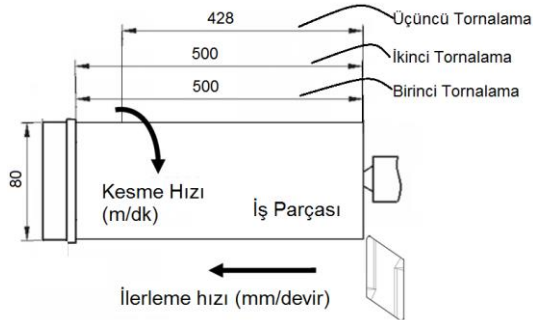
Çizelge 1. İş mili malzemesi AISI 1040 çeliği kimyasal bileşimi (% Ağırlık)

C	Si	Mn	S	P
0.41	0.36	0.72	0.036	0.032

Çizelge 2. İş mili malzemesi AISI 1040 çeliğinin mekanik özellikler

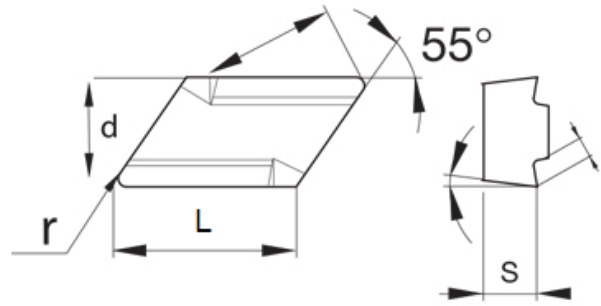
Sertlik (HV)	Akma Sınırı (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Elastisite Modülü (Gpa)
158	400	630-780	31.8	190-210

Kesme işlemleri 0.12 mm/devir sabit ilerleme hızı, 1 mm kesme derinliği ve 31 m/dk, 126 m/dk, 179 m/dk kesme hızlarında gerçekleştirilmiştir. Tornalama işlemi birinci tornalama işlemi, ikinci tornalama işlemi ve üçüncü tornalama işlemi olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir. Her aşamada kesici takımlar 500 mm mil boyunca talaş kaldırma işlemi yapmışlardır. Birinci ve ikinci tornalama işlemlerinde 500'er mm iş mili boyunca tornalama yapılmıştır ancak üçüncü tornalama işleminde 31 m/dk kesme hızında tornalamanın yapıldığı kesici takım ucu 428 mm mesafesinde kırılmaya maruz kaldığı için diğer iki kesici takım için de aynı mesafeye kadar tornalama işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Tornalama işleminin şematik gösterimi

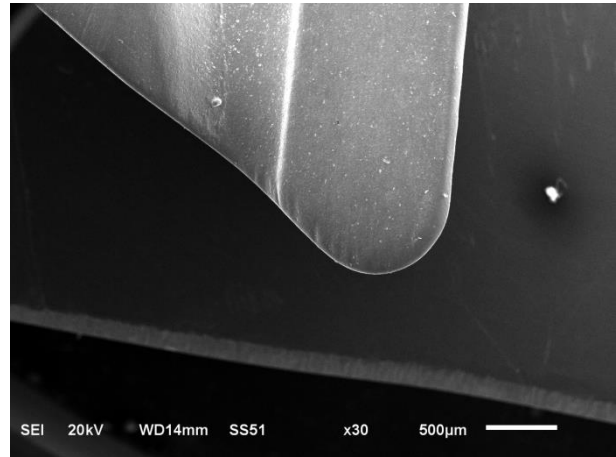
AISI 1040 çeliğinin tornalanmasında 92 HRC sertlik değerine sahip P30 kalitesinde CVD TiC, AlO<sub>2</sub>, TiN kaplamalı KNUX 16 tipi WC seramik karbür kesici takım uçları ve bu uçlara uygun CKJNR 2525 M16 takım tutucu kullanılmıştır. Kesici takım ucuna ait geometrik özellikler Şekil 2'de verilmiştir.



KOD	d (mm)	L (mm)	S (mm)	r (mm)
KNUX 160405R	9.52	19.72	4.76	0.5

Şekil 2. Kesici takım ucu geometrik özellikler.

Tornalama işleminden önce ve sonra kesici takımların yüzeylerine ait SEM ve EDX analizleri Bingöl Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan Jeol JSM-6510 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Tornalama işlemi öncesi kullanılmamış kesici takıma ait SEM görüntüsü Şekil 3'de verilmiştir.

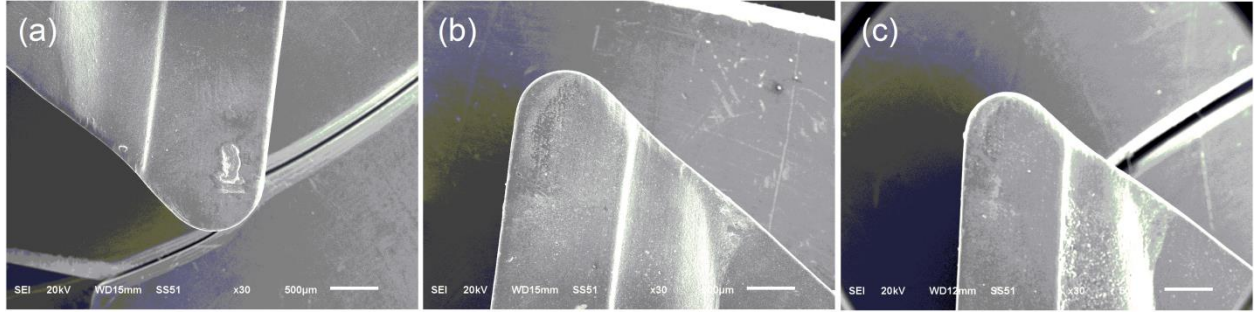


Şekil 3. Tornalama işlemi öncesinde kesici takım ucuna ait SEM görüntüsü (r=0.5 mm)

### 3. Bulgular ve Tartışma

Birinci tornalama işlemi sonucunda 31 m/dk, 126 m/dk ve 179 m/dk kesme hızlarında 500 mm mesafesinde talaş kaldırma kesici takım uçlarında meydana gelen aşınma SEM görüntüleri Şekil 4'te verilmektedir. Kesme hızı düşük tutulduğunda kesici takım daha geniş talaş almaya zorlanmaktadır bu nedenle takım üzerinde talaş yığılması meydana gelebilmektedir (Şekil 4a). Kesme hızının artmasıyla takım üzerine talaş yığılması azalarak kesici kenar boyunca talaş sıvanmaları belirginleşmeye başlamıştır. Ayrıca takım üstündeki kaplamalar ısı tesiri bölgesinin yoğun olduğu burun kısmına doğru daha çok aşınmaya maruz kalmıştır Bu nedenle kesici uç kısmına doğru kaplama yoğunluğunda azalmalar görülmektedir (Şekil 4c).

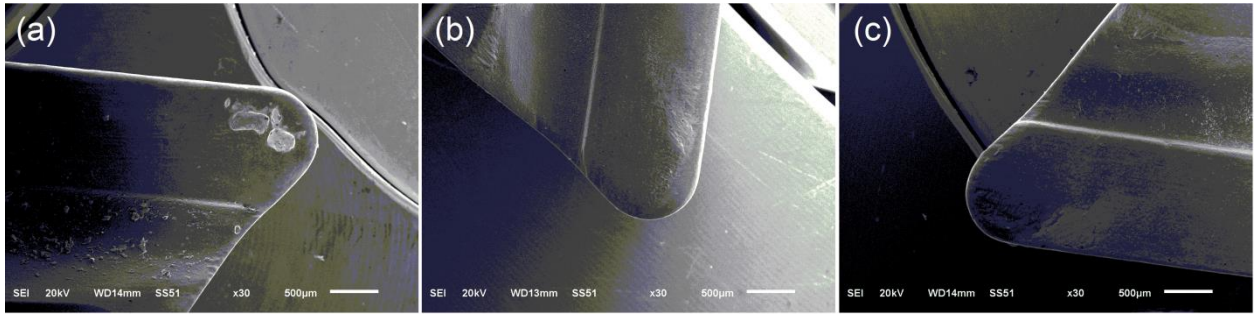




Şekil 4. Birinci tornalama işlemi (L=500 mm) sonrasında kesici takım uçlarına ait SEM görüntüleri: (a)Vc=31 m/dk, (b)Vc=126 m/dk, (c)Vc=179 m/dk.

İkinci tornalama işleminde toplamda 1000 mm mesafesindeki talaş kaldırma işlemi sonucunda kesici takımlarda meydana gelen aşınma SEM görüntüleri Şekil 5'te verilmiştir. En düşük kesme hızının 31 m/dk olduğu kesici takım üzerindeki talaş yığılmasının arttığı görülmektedir. Talaş yığılmalarındaki bu artış diğer daha yüksek kesme hızında kullanılan takımlara göre daha çok zorlandığı hakkında bilgi vermektedir (Şekil 5a). AISI 1040

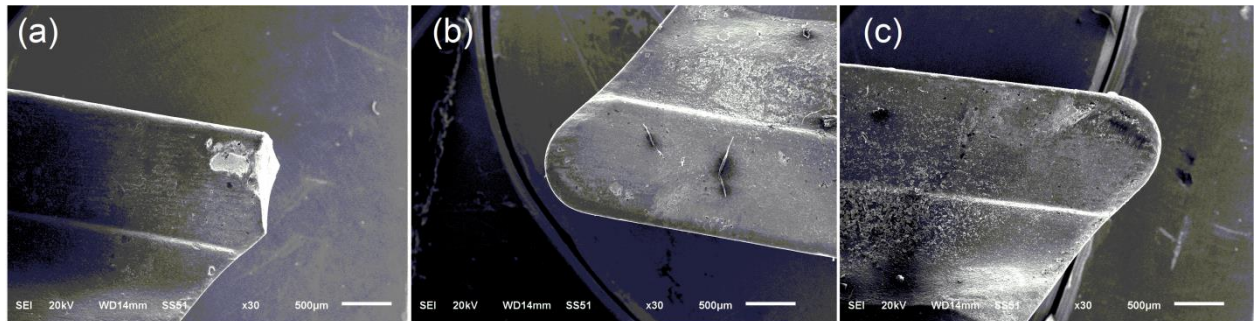
çeliğinin 179 m/dk ile en yüksek kesme hızında işlenmesiyle elde edilen enerjinin de en yüksek olması ve bu sebeple kesici uç ile iş parçası temas noktasında oluşan ısı enerjisinin de en büyük değerlere ulaşması beklenir. Yani takım ucu en fazla ısı tesirine uğramıştır. Bu yüzden 179 m/dk kesme hızında kullanılan kesici ağzın en fazla aşınmaya uğradığı görülmektedir (Şekil 5c).



Şekil 5. İkinci tornalama işlemi (L=1000 mm) sonrasında kesici takım uçlarına ait SEM görüntüleri: (a)Vc=31 m/dk, (b)Vc=126 m/dk, (c)Vc=179 m/dk.

Üçüncü tornalama işleminde, toplamda 1428 mm talaş kaldırma mesafesinde her üç kesme hızında kullanılan takım uçlarına ait SEM görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir. 31 m/dk ile en düşük kesme hızında kullanılan kesici takım kısa sürede ağız kısmından kırılarak hasara uğramıştır (Şekil 6a). 179 m/dk ile en yüksek kesme hızında

kullanılan takım en çok ısı tesiri altında kaldığı için burun üst kısmında yanmış talaş birikintileri oluşmuştur. Ayrıca kesici ağız kenarlarında bölgesel talaş sıvanmaları ve yapışmaları gözlenmektedir. Takım üzerindeki kaplamanın da oldukça aşındığı belirlenmiştir (Şekil 6c).



Şekil 6. Üçüncü tornalama işlemi (L=1428 mm) sonrasında kesici takım uçlarına ait SEM görüntüleri: (a)Vc=31 m/dk, (b)Vc=126 m/dk, (c)Vc=179 m/dk.

Üçüncü tornalama işlemi (L=1428 mm) sonrasında Vc=31 m/dk kesme hızında kırılan kesici takım ucuna ait SEM/EDX analizi Şekil 7'de verilmektedir. Takım ucunun kırıldığı bölgeden alınan elementel analize göre W

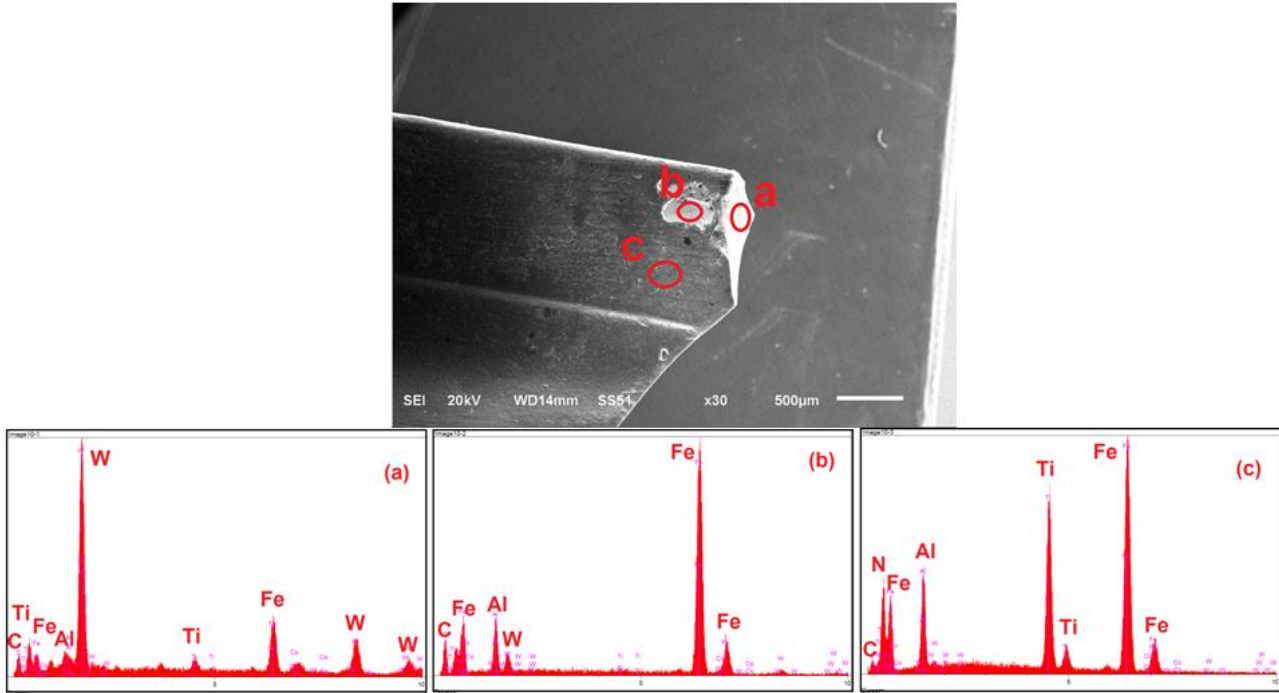
elementi oldukça yoğun olduğu görülmektedir. Fe elementinin bu bölgede belirli düzeyde olmasının sebebi takım ucu kırılması sonucu iş parçasına kırık yüzeyden temas ederek iş parçası malzemesinin iç yapısında mevcut

olan Fe partiküllerinin bu yüzeye sıvanması gösterilebilir (Şekil 7a).

Takım üzerine yapışmış vaziyetteki parçanın analizine bakıldığında Fe elementinin oldukça yer edindiği görülmektedir. Ayrıca belirli miktarda Al malzemesinin yapışan parça analizinde belirlenmesi, Al kaplama katmanının tornalamada oluşan ısının da etkisiyle talaş

partikülleri ile iç içe girmesi olarak düşünülmektedir (Şekil 7b).

Yüzeydeki kaplama bölgesinin fazla aşınmadığı bölgeden yapılan elementel analize göre, Ti, Al, N elementlerine oldukça iyi değerlerde rastlanılmıştır. Bu bölgede kaplama katmanının henüz yitirilmediği anlaşılmaktadır (Şekil 7c).



Şekil 7. Üçüncü tornalama işlemi (L=1428 mm) sonrasında Vc=31 m/dk kesme hızında kırılan kesici takım ucuna ait SEM/EDX analizi.

#### 4. Sonuçlar

Farklı kesme hızlarında kaplamalı kesici takımın aşınma davranışı incelendi. Genellikle krater ve serbest yüzey aşınma tipi meydana gelmiştir. Buna ilaveten maksimum talaş yapışması ve aşınması en yüksek kesme hızında çalışan kesici takımda ortaya çıkmıştır. Kesme uzunluğu arttıkça takıma talaş yapışmasında artış görülmüştür. Kesici takımların aşınma davranışları incelendiğinde kesici takım performansı en iyi sonucu kullanılan kesme hızları içerisinde 126 m/dk kesme hızında vermiştir.

En düşük kesme hızında takım aşınmasının azaldığı gözlemlenmiştir ancak daha yüksek kesme hızındaki tornalama işlemlerine göre kesici takım ucu daha kısa sürede deformasyona uğrayarak kırılmıştır. Bunun sebebi, iş mili ile takım arasındaki temastan kaynaklanan sürtünme ve dolayısıyla ortaya çıkan ısı enerjisi temas noktasında talaş kaldırmak için gerekli enerjiye ulaşamadığından kesici takımı daha çok gerilmeye maruz kalmasıdır.

#### Kaynaklar

[1] Polak, T.A. and Pande, C., Engineering Measurement Methods and Intrinsic Errors. Professional Engineering Publishing, 139-140, UK, 1999.

- [2] Kavak, N. and Üstel, N., The investigation of surface roughness on AISI 1040 steel with dry turning, Karaelmas Science and Engineering Journal. vol. 2(2), 24-29, 2012.
- [3] Drozda, T.J. and Wick, C., Tool and Manufacturing Engineering Handbook. Machining. S.M.E., 4. Edition, vol. 1, 3-4, 1983.
- [4] Thomas, T.R., Rough Surface. Longman, New York, 1982.
- [5] Shaw, M.C., Metal Cutting Principles. Oxford University Press, London, 1984.
- [6] Trent, E.M., Metal Cutting. Butterwoths, London, 1984.
- [7] Boothroyd, G., Fundamentals of Metal Machining and Machine Tools. McGraw-Hill, International Student Edition, New York, 1981.
- [8] Gökkaya, H., Sur, G. and Dilipak, H., Experimental investigation of the effect of cemented carbide cutting tools coated by PVD and CVD on surface roughness according to machining parameters, Teknoloji. vol. 7(3), 473-478, 2004.
- [9] Aslantaş, K., Uçun, İ. and Çiçek, A., Tool life and wear mechanism of coated and uncoated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiCN mixed ceramic tools in turning hardened alloy steel, Wear. vol. (274-275), 442-451, 2012.
- [10] Moore, D.F., Principles and Application of Tribology. Pergamon Press, Oxford, 1975.

- [11] Sayit, E., Aslantaş, K. and Çiçek, A., Tool wear mechanism in interrupted cutting conditions, *Mater. Manuf. Process.* vol. 24, 476-483, 2009.
- [12] Kopac, J. and Bahor, M., Interaction of the technological history of a workpiece material and the machining parameters on the desired quality of the surface roughness of a product, *Journal of Materials Processing Technology.* 92-93, 1999.
- [13] Yuan, Z.J., Zhou, M. and Dong, S., Effect of diamond tool sharpness on minimum cutting thickness and cutting surface integrity in ultraprecision machining, *Journal of Material Processing Technology.* vol. 62, 327-330, 1996.
- [14] Eriksen, E., Influence from production parameters on the surface roughness of a machined short fibre reinforced thermoplastic, *International Journal of Machine & Manufacture.* vol. 39, 1611-1618, 1998.
- [15] Özses, B., Bilgisayar sayısal denetimli takım tezgahlarında değişik işleme koşullarının yüzey pürüzlülüğüne etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Makine Mühendisliği, 2002.
- [16] Zeyveli, M. ve Demir, H., AISI H13 sıcak iş takım çeliğinin işlenmesinde yüzey pürüzlülüğünün deneysel incelenmesi, *E.Ü.F.B.E. Derg.* vol. 25(1-2), 251-261, 2009.
- [17] Habalı, K., Gökkaya, H. ve Sert, H., Kesici takım kaplama malzemesi ve kesme parametrelerinin AISI 1040 çeliğinin işlenmesinde yüzey pürüzlülüğüne etkisinin deneysel olarak incelenmesi, *Politek. Derg.* vol. 9, 35-38, 2006.

## BORONIZING OF COLD WORK TOOL STEEL 1.2379

### 1.2379 SOĞUK TAKIM ÇELİĞİNİN BORLANMASI

Seyit Erkan AYDIN<sup>a</sup>, Ahmet YAPICI<sup>b</sup>, Erdoğın KANCA<sup>b</sup>, Ali GÜNEN<sup>c</sup>, Bülent KURT<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Tosçelik Profil Ve Sac Endüstrisi A.Ş. Osmaniye

<sup>b</sup> İskenderun Teknik Üniversitesi, Makina Mühendisliği, İskenderun, Hatay

<sup>c</sup> İskenderun Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İskenderun, Hatay

<sup>d</sup> Nevşehir Hacı Bektaş-ı Veli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir  
E-posta: aligunen2013@gmail.com

#### Özet

Bu çalışmada boru makineleri makaralarında kullanılan 1.2379 soğuk takım çeliğinin farklı sıcaklık ve sürelerde kaplanabilirliği incelenmiştir. Borlama işlemi sonucunda yüzeyde borür tabakasının yanında geçiş bölgesinde ikincil karbür fazların meydana geldiği belirlenmiştir. Borür tabakası kalınlığı, geçiş bölgesi ve kaplama tabakası sertlik değerlerinin artan süre ile arttığı tespit edilmiştir. Ancak 1000 °C'de 5 ve 7 saatlik sürelerde borlanan numunelerin kaplama tabakalarında gevreklik gözlemlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Kaplama, Borlama, Soğuk takım çeliği, 1.2379 çeliği

#### Abstract

In this study, the coatibility of cold work steel 1.2379, which is widely used in pipe machine roller, at different temperature and in variable duration time was investigated experimentally. As a result of Boronizing Process was determined that boride layer on the surface and below its secondary carbide precipitates formed in all experimental conditions. It has been found that boride layer thickness, transition zone region and secondary carbide precipitates increased with the increase in processing temperature and processing time, but decrease in the resistance to cracking (toughness).

**Keywords:** Coating, Boronizing, Cold work tool steel, 1.2379 steel

#### 1. Giriş

Gelişen teknoloji ile birlikte ağırlaşan çalışma koşulları makine elemanları ve malzemelerde, kullanım yerlerine göre farklı tipte aşınma ve korozyona bağlı malzeme kayıplarına neden olmaktadır. Bu durum malzemenin boyutsal toleranslarını etkilemesinin yanında kullanım ömrünün azalmasına bunların sonucu olarak ise işletmelerde bakım, onarım ve yedek parça değişimi hatta kontrolsüz duruşlara neden olmaktadır. Bu olumsuzlukların sonucu olarak da işletmelerin birim üretim maliyetlerinde ciddi artışlar meydana gelmektedir.

Aşınma ve korozyonun önlenmesi her geçen gün ekonomik anlamda daha büyük önem kazanmaktadır. Bu sorunları ortadan kaldırmak ve takım ömürlerini uzatmak

için yeni nesil takım çelikleri üretilmektedir. Ancak, takımlarda kullanılan malzemelerin daha pahalı olması bu çeliklerin kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Aşınma ve korozyon olaylarının malzeme yüzeyinden başladığı göz önüne bulundurulduğunda malzemelerin tamamını bu pahalı malzemelerden üretmek yerine yalnızca yüzeylerinin aşınma, korozyon vb. ortam koşullarına karşı dirençli hale getirmek ise soruna ekonomik ve pratik bir yaklaşımdır [1]. Bu sebeple sert seramik film, borür karbür ve kompozit kaplamalar son yıllarda büyük bir gelişim göstermiştir [2-5]. Bu kaplamaların elde edilmesinde sağlayan yöntemlerin başında endüstriyel anlamda geniş bir uygulama alanı bulunan borlama işlemi gelir [6].

Termokimyasal bir yüzey sertleştirme işlemi olan borlama; Esas olarak metal yüzeyine bor difüzyonu sonucunda ana matrise metalürjik bir bağ ile bağlı sert borür tabakalarının oluşturulması olarak tanımlanabilir. Borlama işlemi genellikle 700-1000 °C sıcaklık aralığında ve 30 dakikadan 12 saate kadar süreler ile uygulanabilir [1,7,8]. Ancak, uzun işlem sürelerinde porozite, gözeneklilik ve gevreklik ciddi bir sorundur. [9] Borlama işleminin fiziksel durumu katı, sıvı, gaz ya da plazma halinde olabilir. En yaygın olarak kullanılan kutu sementasyon katı borlama tekniği olup diğer yöntemlere göre basit teknolojik ve ekonomiktir. Borlanmış çelikler yüksek yüzey sertlikleri ve yüksek aşınma dirençleri ile karakterize edilirler. Borlama ısıl işlemi, çelik alaşımları, nikel alaşımları, titanyum alaşımları, süperalaşımlar hatta sermetlere kadar uygulama alanı bulmuştur [7].

Bu çalışmada, tokluk istenen 6 mm'ye kadar metal sac kesme, koparma, ezme, sıvama, derin çekme kalıplarında; soğuk ekstrüzyon takımlarında, ovalama taraklarında, markalama takımlarında, cıvata somun perçin üretiminde delici şişirici olarak; ezme ve profil ile boru imal makaralarında; ahşap frezelerinde; aşındırıcı plastiklerde plastik kalıplarında ve plastik kesme-ufalama bıçakları gibi geniş bir endüstriyel kullanım alanına sahip 1.2379 çeliği kullanılacaktır. Boru makina makaralarının tamamında bu çelik kullanılmaktadır. Makaralarında meydana gelen aşınmanın sebepleri: Bant kalınlıkları, rulo dilme sonucu oluşan çapaklar, bant genişlikleri, hammadde kalitesi, bantta meydana gelen dalgalanma ( haddeme kalitesi ), ürün ebadı, dış ortamın oluşturduğu yabancı madde etkisi, operatör ayarı (basma kuvveti, makine hızı) vb. birçok faktörden kaynaklanabilmektedir. Ancak en baskın mekanizma birbiriyle temas halinde olan yüzeylerde sürtünmenin etkisiyle meydana gelen aşınmadır. Bu aşınma ilk etapta fark edilmeyecek kadar azdır. Temas süresi arttıkça, temas edilen yüzeyde aşınma giderek artmaya devam etmektedir. Belirli bir süre sonra aşınma



kaynaklı mamulde izler meydana gelmektedir. Oluşan bu izler görsel olarak mamulün kalite kaybına neden olur.



**Şekli 1.** Aşınmış ve ömrünü tamamlamış boru üretim hattı baskı makarasının yüzey görünümü

Yukarıda bahsedilen problemlerin çözümü için tamamı volfram olan makaralar veya 1.2379 çeliğinin nitrürlenmesi endüstriyel olarak uygulanmaktadır. Ancak makaraların tamamının volfram malzemesinden olması çok pahalı, nitrülmenin ise 20-30 saat aralığında yapılmasına rağmen istenilen aşınma direncini karşılayamaması bu yöntemleri sınırlandırmaktadır. Bundan dolayı bu çalışmada 1.2379 çeliği nitrülemeye göre çok daha kısa sürelerde (3,5,7 saat) 900-1000 °C'de borlanmıştır. Ardından borlama tabakasının mikro yapı, sertlik ve borür tabakası kalınlıkları incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metod

Borlama işlemine tabi tutulan 1.2379 çeliğinden alınan numunenin spektral analizi Tablo 1'de, Mekanik özellikleri ise Tablo 2'de verilmiştir.

**Tablo 1.** 1.2379 soğuk takım çeliğinin kimyasal bileşimi

Cr	C	Mo	V	Mn	Si	Fe
11,8	1,55	0,8	0,8	0,4	0,3	Kalan

**Tablo 2.** 1.2379 soğuk takım çeliğinin kimyasal bileşimi fiziksel ve mekanik özellikleri

1.2379 çeliğin fiziksel özellikleri	
Özkütle	7,7 gr/cm <sup>3</sup>
Isıl iletkenlik	20 W/m0C
Özgül ısı	460 J/kg0C
Elastiklik modülü	210 GPa
1.2379 çeliğin mekanik özellikleri	
Akma dayanımı	820 N/mm <sup>2</sup>
Çekme dayanımı	940 N/mm <sup>2</sup>
Sertlik	227-230 HV

Numunelerin kaplama işleminden önce yüzeydeki istenmeyen oksit ve tabakalarını ortadan kaldırmak için 600'lük zımpara ile yüzeyleri temizlenmiştir. Numunelerin yüzey sertleştirme işlemi için ticari EKabor 2 tozu kullanılmıştır. Süre parametrelerine göre üç adet numune ve pota hazırlanmıştır. Oluşturulan toz harmanı içerisinde numunelerin tamamı kaplama tozunun içerisine gömülerek bor'un oksijene karşı affinitesi göz önünde bulundurulduğundan potanın yüzeyi %100 SiC ile kapatılmıştır. Toz harmanı içerisindeki 3 ayrı potaya konulan numuneler işlem sıcaklıklarında hazır bekletilen fırının içerisine alınıp, ilk pota 3.saatte diğer pota 5.saatte ve son potada 7.saatte fırından çıkartılmıştır. Kaplama işleminin ardından numuneler açık havada soğumaya bırakılmıştır. Potadan çıkarılan numunelerin yüzeyindeki aktivatör tozundan meydana gelen yapışmalar fırçalama tekniği ile giderilmiştir.

Borlanan 15x15x10 mm ebadındaki numunenin metalografik inceleme için dikdörtgen kesit yüzeyleri görünecek şekilde soğuk bakalite alınmıştır. Bakalite alınan numunelerin kesit yüzeyleri parlatma cihazı ile sırasıyla 180-240-320-400-600-800-1000-1200-1500'lük zımparalama işleminden sonra önce alümina pasta sonra 1 µm elmas pasta ile parlatma işlemleri yapılmıştır. Parlatma işleminden sonra numuneler %5 Nital ile dağlanarak mikroyapılar ortaya çıkarılmıştır. Daha sonra numunelerin optik görüntüleri, sertlik değerleri ve kaplama tabakası sertlik değerleri tespit edilmiştir.

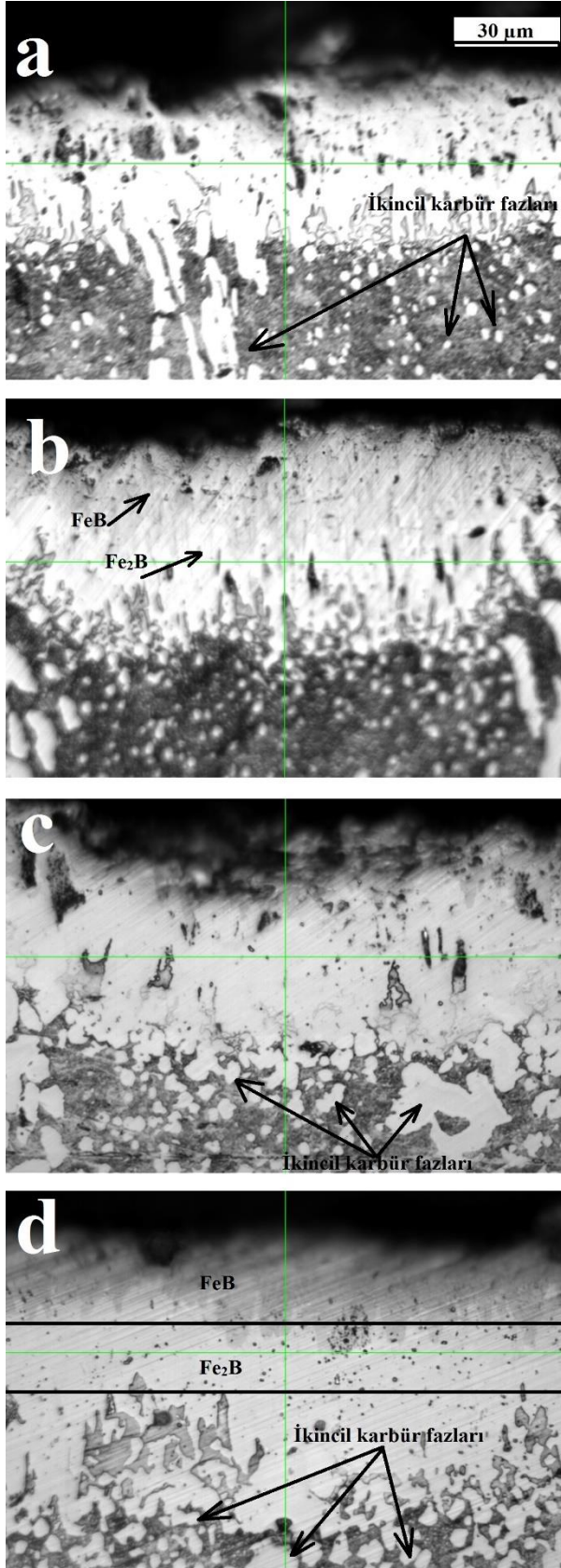
## 3. Araştırma ve Bulgular

### 3.1. Metalografi Çalışmaları ve Yüzey Karakterizasyonu

Şekil 2'de farkı sıcaklık ve sürelerde borlanmış 1.2379 çeliğinin optik mikroyapı resimleri verilmiştir.

Optik mikroyapı fotoğraflarından görüldüğü üzere borlanmış numunelerin tamamında iki katmanlı tabaka (FeB+ Fe<sub>2</sub>B) elde edilmiştir (Şekil 2b ve Şekil 2d) [10-12]. Kaplama tabakasının borlama süresi ve borlama sıcaklığının artışı ile arttığı açıkça görülmektedir. Mikroyapı fotoğraflarından görüldüğü üzere borlama tabakasının yoğun ve homojen olduğu gözlemlenmiştir. Borlanan malzemenin alaşım elementlerine bağlı olarak litaratürde meydana gelen dişli veya düz yapı oluşumu 1.2379 çeliğinde net değildir [13]. Borlama tabakasının altında ikincil karbür faz çökeltmeleri görülmüştür. Bu durum borür fazları içerisinde çözünemeyen karbon atomlarının kaplama bölgesinden matrise doğru difüzyonu ile açıklanabilir [14-15]. İkincil karbür fazlarının çökeltmesi 1000 C'de borlanan numunelerde daha fazla meydana gelmiştir (Şekil 2c ve Şekil 2d). Bu bulgu numunelerin difüzyon bölgelerinden alınan daha yüksek sertlik değerleri ile de desteklenmiştir.



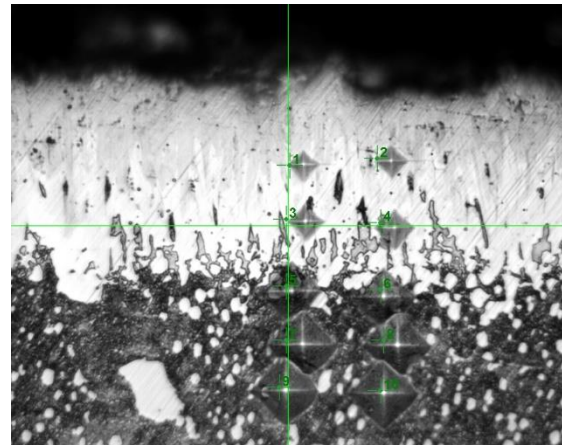


**Şekil 2.** 900 °C'de a) 3 saat b) 7 saat, 1000 °C'de c) 3 saat d)5 saat süre ile EKabor 2 tozu ile borlanmış 1.2379 alaşımının optik görünümleri

**Tablo 3.** Ortalama borür tabakası kalınlıkları ve maksimum sertlik değerleri

Sıcaklık (°C)	Borlama Süresi	Kaplama kalınlığı (µm)	Mikrosertlik (HV)
900	3	35,20	1510
	5	46,30	1751
	7	60,50	1842
1000	3	62,10	2223
	5	76,10	1940
	7	89,80	2046

Bolama işlemi sonucu artan sıcaklık ve süre ile kaplama tabakası tüm deney koşulları için artış göstermiştir. Kaplama tabakası kalınlıklarında borlama sıcaklığının borlama süresinden daha uzun etkin bir parametre olduğu belirlenmiştir (Tablo 3). Mikrosertlik değerlerinde ise en yüksek sertlik değeri 1000 °C'de 3 saat süre ile borlanan numunede 2223 HV<sub>0,1</sub> olarak ölçülmüştür. 1000 C'de 5 ve 7 saat parametrelerinde daha düşük sertlik değeri elde edilmiş olması kaplama tabakalarında meydana gelen gevrekliğe atfedilebilir. 1000 °C'de 5 ve 7 saat süre ile borlanan numunelerin kaplama tabakasının 300 gr'lık sertlik ölçüm testlerinde kalktığı gözlemlenmiştir. Bu durum bu parametrelerde gevreklik probleminin meydana geldiğini göstermektedir [9].



Point No	Hardness	Method	Diagonal
1	1627	HV 0,1	10.677
2	1842	HV 0,1	10.034
3	1324	HV 0,1	11.835
4	1191	HV 0,1	12.478
5	765	HV 0,1	15.565
6	606	HV 0,1	17.495
7	412	HV 0,1	21.225
8	422	HV 0,1	20.968
9	455	HV 0,1	20.196
10	388	HV 0,1	21.869

**Şekil 3.** Kaplama tabakasından matrise göre sertlik değerlerinin gösterimi

Kaplanmış numunelerdeki sertlik değerleri yüzeyden matrise doğru azalmaktadır (Şekil 3). Bu durum malzemenin sert yüzeyi ile aşınmaya karşı direnç sağlar iken baskı makaraların çalışma koşullarında üzerlerine gelen darbeler ise esnek matris tarafından karşılanarak malzeme içyapısının kendi korumasını sağlayacaktır.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada boru üretim hattı baskı makaralarının çoğunda kullanılan soğuk takım çeliği farklı sıcaklı ve sürelerde borlanmıştır. Ardından borlanmış numunelerin optik incelemeleri, sertlik değerleri ve kaplamaların kalınlıkları tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir.

- 1- Kaplama tabakası çift fazlı yapı ( $FeB+Fe_2B$ ) şeklinde dişli ile düz yapı arasında bir görünüme sahiptir.
- 2- Borür tabakasının altında (geçiş bölgesinde) ikincil karbür faz çökeltileri gözlenmiştir. İkincil karbür çökeltileri artan işlem süresi ile artış göstermiştir.
- 3- Kaplama tabakalarının kalınlığı artan sıcaklık ve artan işlem süreleri ile artmıştır. Kaplama tabakası kalınlığında sıcaklık işlem süresinden daha etkin bir parametredir.
- 4- Elde edilen kaplamaların sertlik değerleri 1510-2223  $HV_{0.1}$  olarak ölçülmüştür. 1.2379 çeliğinin 230 HV sertlik değerine göre yaklaşık 10 kat sertlik artışı sağlanmıştır.
- 5- 1000 °C'de 5 ve 7 saat süre ile borlanmış numunelerin kaplamalarında 300 gr'lık yüklemeler sonucunda çatlamlar meydana gelmiştir.
- 6- En uygun kaplama tabakası 1000 °C'de 3 saat süre ile borlanan numunede meydana gelmiştir. Bu parametredeki süre nitrülemeye göre 10 kat daha düşüktür.

#### 5. Kaynaklar

- [1] Günen A. ve Kanca E. (2015). Çelik Dişli Sondaj Matkaplarının Takım Ömrünün Artırılması, TÜBİTAK Projesi (213M629) Sonuç Raporu.
- [2] Oliveira, C.K.N., Muñoz Riofano, R.M., Casteletti, L.C., Formation of carbide layers on AISI H13 and D2 steels by treatment in molten borax containing dissolved both Fe-Nb and Fe-Ti powders, Mater.Lett. 59 (2005) 1719–1722.
- [3] Fan, X.S., Yang, Z. G., Zhang, C., Zhang, Y. D., Che, H. Q., Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique, Surf. Coat. Technol. 205 (2010) 641–646.
- [4] Fan, X. S., Yang, Z. G., Zhang, C., Zhang, Y. D., Thermo-reactive deposition processed vanadium carbide coating: growth kinetics model and diffusion mechanism, Surf. Coat. Technol. 208 (2012) 80–86.
- [5] Pouraliakbara, H., Khalaj, G., Gomidželovic, L., Khalaj, M.J., Nazerfakhari, M., Duplex ceramic coating produced by low temperature thermo-reactive deposition and diffusion on the cold work tool steel

substrate: Thermodynamics, kinetics and modeling, Ceramics International 41(2015)9350–9360.

- [6] Meriç C, Şahin S, Yılmaz SS, 2000 Investigation of The Effect on Boride Layer of Powder Particle Size Used in Boronizing with Solid Boronyielding Substances: Materials Research Bulletin. 35C; p. 2165-2172.
- [7] B'ejar M.A, Moreno E, 2006 Abrasive wear resistance of boronized carbon and low-alloy steels, Journal of Materials Processing Technology 173 352–358.
- [8] Ozdemir O, Omar M.A, Usta M, Zeytin S, Bindal C, Ucisik A.H, 2009 "An investigation on boriding kinetics of AISI 316 stainless steel", Vacuum 83 175–179
- [9] Muhammad W., Boriding of high carbon high chromium cold work tool steel, Materials Science and Engineering 60 (2014) 012062 doi:10.1088/1757-899X/60/1/012062 Ingenieure (VDI) Richtlinie 3198;7: 1992.
- [10] Culha O., Toparli, M., Sahin, S. and Aksoy, T. 2008. "Characterization and determination of FeB layers' mechanical properties", Journal of Materials Processing Technology, V: 206 pp. 231-240.
- [11] Campos-Silva, I., Balankin, A.S., Sierra A.H., Lopez-Perrusquia, N., Escobar-Galindo, R. and Morales-Matamoros, D., 2008. "Characterization of rough interfaces obtained by boriding", Applied Surface Science, V:255 pp. 2596-2602.
- [12] Gunes, I., 2013. "Wear behaviour of plasma paste boronized of AISI 8620 steel with borax and  $B_2O_3$  paste mixtures", Journal of Materials Science and Technology, V: 29, Issue 7, pp. 662–668.
- [13] Sista, V., Kahvecioglu, O., Eryilmaz, O.L., Erdemir, A., Timur, S., Electrochemical boriding and characterization of AISI D2 tool steel, Thin Solid Films 520 (2011) 1582–1588.
- [14] Selcuk, B., Ipek, R., Karamis, M.B., A study on friction and wear behaviour of carburized, carbonitrided and borided AISI 1020 and 5115 steels, J. Mater. Process. Technol. 141 (2003) 189.
- [15] Martini, C., Palombarini, G., Poli, G., Prandstraller, D., Sliding and abrasive wear behaviour of boride coating, Wear, 256 (2004) 608.

# THE EFFECT OF BORON NITRIDE NANO PLATELETS UPON WEAR AND THERMAL STABILITY OF EPOXY RESIN

## BOR NİTRÜR NANO LEVHALARIN EPOKSİ REÇİNERİNİN AŞINMA VE TERMAL KARARLILIĞI ÜZERİNE ETKİSİ

Mürsel Ekrem<sup>a</sup>, Muhammet A.Şenyurt<sup>b</sup>, Hayrettin Düzcükoğlu<sup>c</sup>, Ömer S Şahin<sup>d</sup>, Ahmet Avcı<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Necmettin Erbakan Üniversitesi Makine Müh., Konya, Türkiye, E-posta: mekrem@konya.edu.tr

<sup>b</sup> Selçuk Üniversitesi Makine Müh., Konya, Türkiye, E-posta: muhammetalisenyurt@gmail.com

<sup>c</sup> Selçuk Üniversitesi Makine Müh., Konya, Türkiye, E-posta: hayduzcukoglu@hotmail.com

<sup>d</sup> Selçuk Üniversitesi Makine Müh., Konya, Türkiye, E-posta: ossahin@selcuk.edu.tr

<sup>e</sup> Selçuk Üniversitesi Makine Müh., Konya, Türkiye, E-posta: aavci@selcuk.edu.tr

### Özet

Havacılık, otomotiv gibi sektörlerde epoksi reçineler mekanik ve kimyasal özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Fakat epoksi reçinelerin ısı iletim katsayısının düşük olması aşınma elemanı olarak kullanımın alanını daraltmaktadır. Bu nedenden dolayı çeşitli nanoparçacıkları ilave edilerek mekanik özelliklerinin ve termal kararlılığının iyileştirilmesi için birçok çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada bor nitür nano levhaların katkısının epoksi reçinenin aşınma davranışına ve termal kararlılığına etkisi incelenmiştir. Saf epoksi reçine ile epoksi reçine içerisine ağırlıkça % 0.3-%0.5-%0.7-% 1 oranlarında bor nitür nano levhalar ilave edilmiş olup, bu malzemelerinin kimyasal kararlılığı ve aşınma özellikleri, diferansiyel tarama kalorimetrisi ve pin on disk testleri ile incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Aşınma, pin on disk, bor nitür nanoplakalar, DSC, epoksi reçine

### Abstract

Epoxy resin is widely used in in aeronautics and automotive industry due to its mechanical and chemical properties. However, their low heat conductivities limit their usage as a friction and wear member. For this reason, different nano particles have been added to epoxy resin for improving mechanical properties and thermal stability. In this study, the effect of boron nitride Nano platelets upon wear and thermal stability of epoxy resin has been investigated. Boron nitride Nano platelets have been added into epoxy resin as 0.3-0.5-0.7- 1 percentages by weight. The chemical stability and wear behaviors of resulting materials have been determined by differential scanning calorimetry and pin on disc tests.

**Keywords:** Wear, pin on disc, boron nitride nano platelets, DSC, epoxy resin

### 1. Giriş

Günümüzde plastik malzemeleri otomobil, uzay ve havacılık, denizcilik, sağlık gibi birçok alanda kullanılması yaygınlaşmıştır. Plastik malzemelerin yüksek titreşim sönmüleme, düşük sürtünme katsayısı, iyi korozyon direnci, düşük maliyetli ve iyi işlenebilirlik geniş kullanımı özellikleri ile sonuçlanır. Bu malzemelerin kendi kendini yağlama özelliği olduğundan sürtünme katsayıları oldukça

düşüktür. Bununla birlikte plastik malzemelere ilave edilecek dolgular sayesinde sürtünme katsayılarını daha da düşürmesi fakat aşınma direncini artırılması çalışmaları yapılmaktadır[1].

Epoksi reçine, yüksek yapışma, üstün boyutsal kararlılık ve küreleşme boyunca düşük çekme katsayısından dolayı kompozit malzemeler için en yaygın olarak kullanılan matris malzemesidir[2,3]. Epoksi reçine aynı zamanda yüzey kaplama olarak metal yüzeylere uygulandığında bile üstün yapışma, esneklik ve aşınma direnci sağlar[4].

Epoksi reçineler, metal ve seramik malzemelerin mekanik özellikleri, aşınma ve termal direnci daha düşüktür. Bu özelliklerinin geliştirilmesi için karbon [5,6], cam [7,8], kevlar [9,10], gibi elyafla takviye edilmiş ve grafen [11,12], karbon nanotüpler [13,14], nanosilyum[15], bor nitür nano levhalar[1,16] gibi güçlendiriciler polimer kompozitlere takviye elemanı olarak ilave edilebilirler.

Chunyi ve ark. [17] epoksi reçineye boron nitride nano plakalar (BNNPs) ilave edildiği zaman mekanik davranışlarını ve termal kararlılığı iyileştirmiştir. BN epoksiye ilave edilmesiyle 900°C'ye kadar kimyasal kararlılık ve oksidasyon karşı yüksek direnç gösterdiği rapor edilmiştir.

Bizim bu çalışmada farklı oranlarda BNNPs ilavesi yapılan epoksi reçinenin sürtünme katsayısı değişimleri, ağırlık kayıpları ve aşınma derinliği incelenmiştir.

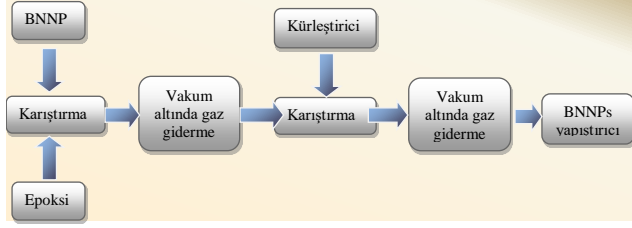
### 2. Deneysel Çalışma

#### 2.1. Malzemeler

Tüm kimyasallar maddeler analitik saflıkta ve olduğu gibi kullanıldı. BNNPs Bortek firmasından satın alındı ve ortalama boyutları 100x120 nm'dir. 600-900 mPas viskoziteli MGS-L285® diglisidil eter bisfenol-A (DGEBA) reçine ve 50-100mPas viskoziteli MGS-H285® küreleştirici Momentive (Hexion)'dan satın alındı.

#### 2.2. BNNPs Yapıştırıcılarının Hazırlanması

Epoksi reçine miktarının ağırlıkça % 0.3, 0.5, 0.7, ve 1 oranlarında BNNPs bir beherde epoksi içerisine konulara problu homojenizatör ile 15 dk karıştırıldı. BNNPs katkı nano yapıştırıcıların hazırlama işlemi Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1. Nano katılı nano yapıştırıcıların hazırlama işlemleri

Nano yapıştırıcılarının hazırlama işlemlerinin detayları aşağıdaki gibidir.

1. Bir beher içerisindeki epoksiye belirtilen miktarlarda BNNPs ilave edilmesi,
2. Epoksi reçine ile BNNPs ultrasonik homojenizatör ile 5 dk su banyosunda karıştırıldı. Nano plakaların aşırı ısınmaması için 5 dk karıştırmadan sonra soğumaya bırakıldı. Ultrasonik titreşimlerden nano parçacıkların hasar oluşumunu en aza indirmek için bu işlem yapılmaktadır. Bu işlem her karışım için 3 kez tekrarlanmıştır.
3. Karışımlar hava kabarcıklarını gidermek için 60 dk oda sıcaklığında vakum fırınına 0.6 bar vakum altında yerleştirilmiştir.
4. Kürleştirici epoksi reçinenin ağırlıkça %40 oranında karışıma ilave edilmiş olup, oda sıcaklığında 5 dk karıştırılmıştır.
5. Karışım tekrar 0.6 bar vakum altında hava kabarcığını gidermek için 10 dk oda sıcaklığında fırında bekletilerek nano yapıştırıcılar hazırlanmıştır.

Daha sonra önceden hazırlanmış kalıba yavaş bir şekilde ve hava kabarcığı oluşmadan nano takviyeli yapıştırıcı dökülmüştür. Bu karışımlar küreşmesi için oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Son küreştirme işlemi için 15 saat 80 °C'de fırında tutulmuştur. Her bir test numunesi için en az 5 tekrar yapılmıştır.

### 2.3. Karakterizasyon

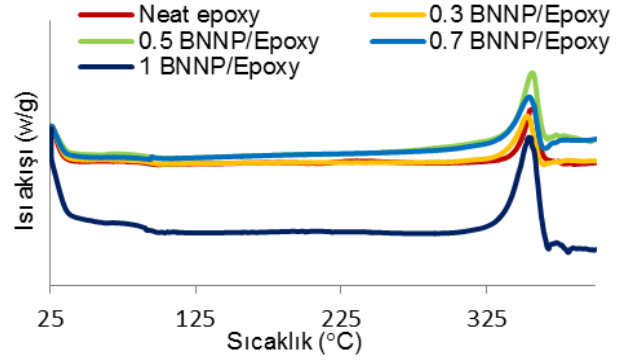
Camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), özgül ısı kapasitesi ( $\Delta C_p$ ), entalpi değişim ( $\Delta H$ ) ve bozunma sıcaklıkları 20 ml/dk nitrojen gaz koşulları altında diferansiyel tarama kalorimetrisiyle incelenmiştir. Test sıcaklıkları ise dakikada 20°C ısı oranında 25 °C'den 400 °C'ye kadar ısı verilmiştir.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

### 3.1. Termal Analiz

Saf epoksi ve BNNP takviyeli nano yapıştırıcıların camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), özgül ısı kapasitesi ( $\Delta C_p$ ), entalpi değişim ( $\Delta H$ ) ve bozunma sıcaklıkları değerleri Çizelge 1.'de sunulmuştur. Saf epoksi reçinenin ve nano takviyeli yapıştırıcıların DSC eğrileri Şekil 2.'de görüldüğü gibi endotermik bir reaksiyon göstermiştir.

Çizelge 1.'de görüldüğü gibi entalpi değişimi ve camsı geçiş sıcaklığı saf epoksi reçinedeki BNNPs nano parçacıkların miktarı arttırmıştır. En yüksek  $T_g$  172.15°C'de ve  $\Delta H$  ise 105.90J/g olup ağırlıkça %1 BNNPs katkı test numunelerinde elde edilmiştir. Bunun yanı sıra en yüksek  $\Delta C_p$  ve bozunma sıcaklığı ağırlıkça %0.5 BNNPs katkı test numunelerinde elde edilmiştir.



Şekil 2. Saf epoksi reçine ve nano modifiyeli yapıştırıcıların DSC eğrileri

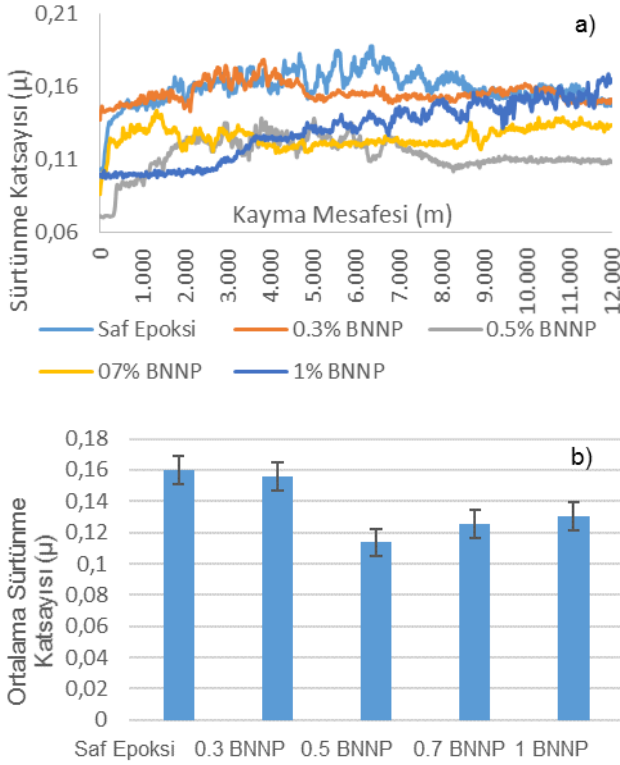
Çizelge 1. DSC eğrilerinden elde edilen saf epoksi ve nano BNNPs modifiyeli yapıştırıcıların termal özellikleri

Numuneler	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/g°C)	$\Delta H$ (J/g)	Bozunma sıcaklığı (°C)
Saf epoksi	144.92	0.022	50.88	351.18
0.3 BNNP	145.89	0.110	57.70	353.14
0.5 BNNP	153.52	0.189	72.76	356.71
0.7 BNNP	156.78	0.094	72.12	354.53
1 BNNP	172.15	0.042	105.90	354.22

### 3.2. Sürtünme katsayıları (CoF)

Şekil 3.'de epoksi reçine farklı oranlarda katılmış BNNPs katkı test numunelerinin 1 m/s hızındaki sürtünme katsayıları (CoF) ve ortalama sürtünme katsayıları verilmiştir. Şekil 3.a'da 1 m/s hızındaki sürtünme katsayısı grafiği incelendiğinde; saf epoksi numunenin ve % 0.3 katkı BNNPs 12.000 metre kayma mesafe boyunca en yüksek CoF ulaşıldığı görülmüştür. Şekil 3.b'de saf epoksi reçinenin ortalama sürtünme katsayılarında  $\mu_{ort}=0.160$  iken 0.3 % BNNPs katkı test numunelerinde  $\mu_{ort}=0.158$  gibi diğer katkı oranlarına nazaran yüksek değerlerde oluşmuştur.



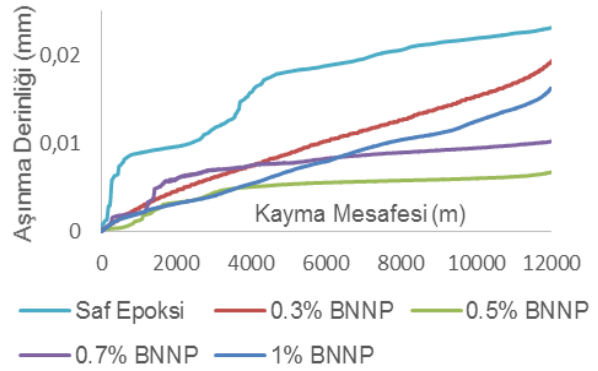


Şekil 3. a) Sürtünme katsayıları ve b) ortalama sürtünme katsayıları

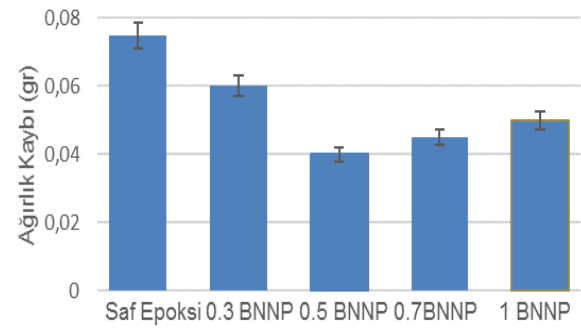
Görüldüğü gibi epoksi reçinelerin aşınma performanslarını artırmak için katılacak BNNPs oranının sürtünme katsayısında önemli etkiye sahip olduğu görülmektedir. 1 m/s hızda oluşan ortalama sürtünme katsayıları incelendiğinde sırasıyla en düşük % 0.5 BNNPs  $\mu_{ort}=0,113$ , % 0.7 BNNPs  $\mu_{ort}=0,126$ , % 1 BNNPs  $\mu_{ort}=0,130$ , % 0.3 BNNPs  $\mu_{ort}=0,158$  ve saf epoksi reçinede  $\mu_{ort}=0,160$  gözlemlenmiştir.

Saf epoksi reçine ısıl iletim katsayısı çok düşük olduğundan [18,19] yüksek sürtünme kuvvetinin etkisi ve temas bölgesindeki sıcaklığın artışı ile birlikte yüzeyden daha büyük parçacıklar kopmakta ve temas bölgelerde yüzey pürüzlülüğü artışı gözlenmektedir. Yumuşayan epoksi yüzeyinde şiddetli abrazyon aşınmaya neden olabilmektedir.

Şekil 4'de görüldüğü gibi 1 m/s çalışma şartlarında anlık aşınma derinliği ölçümüne hemen hemen lineer bir aşınma gözlemlenmiştir. Özellikle saf epoksi ve 0.7 BNNPs katkılı deney numunelerinde ilk 2000 metre kayma mesafesinde ani aşınma gözlemlenirken deney süresince kopan parçaların bilye üzerine bir film oluşturarak aşınma lineer haline dönüşmüştür. Özellikle 0.5 BNNPs katkılı numunede sürtünme katsayısının düşük olması nedeni ile yüzeyden daha az epoksi parçacıklar koparak uzaklaşmıştır.



Şekil 4. Aşınma derinliği



Şekil 5. Ağırlık kaybı

Deney süresince lineer aşınma söz konusu olduğundan kayma mesafesi boyunca oluşan kütle kaybı Şekil 5'de verilmiştir. Şekil 5'de görüldüğü gibi en az kütle kaybının oluşu sürtünme katsayısına paralellik göstermiştir. Yani en az sürtünme katsayısına sahip olan numune en az aşınma kaybı oluşmuştur. BNNPs yapı olarak ara katmanlar zayıf van der Waals forces sahip iç bağ kuvvetleri düşük olduğundan sürtünme kuvvetinin etkisi ile ara bağlar kolaylıkla kayma gerilmesine maruz kaldıklarında tabaka halinde birbirinden ayrıla bilinmektedir. Bu sayede aşırı sürtünme kuvveti oluşmasına müsaade etmemektedir. Kayma hızının artışı temas sıcaklığının artışı nedeniyle olacağından var olan vander Walls force daha da zayıflayarak bağlar arası kuvvet daha da azalarak sürtünme kuvvetinin azalmasına neden olmaktadır.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada bor nitrür nano plakaların katkısının epoksi reçinenin aşınma davranışına ve termal kararlılığına etkisi incelenmiştir.

Epoksi içine katılan BNNPs malzememizde sürtünme katsayısında düşüş sağladığı görülmüştür. Sürtünme katsayısının en düşük değeri %0.5BNNPs katkılı üründe elde edilmiştir.

Aşınma kayıplarında BNNPs katkılı numunelerde belirli bir iyileşme meydana gelmişken en iyi katkı oranı %0.5 BNNPs katkılı nano yapıştırıcıda meydana gelmiştir. Bu durum epoksi reçinenin mekanik özelliklerinin BNNP katkısıyla iyileştiğinin göstergesidir ve önceki çalışmalarımızla da uyumludur.

BNNPs ilavesinde van der walls bağlarına sahip olmasından dolayı çok düşük yüzey pürüzlülüğü sağlamıştır. Bu yüzden sürtünme kuvvetinin etkisi ile



yüzeyden büyük partiküller halinde değil de tabakalar halinde numunelerin ayrılması neticesinde düzgün bir yüzey elde edilmektedir.

DSC analizinde en yüksek bozunma sıcaklığı ve  $\Delta H$  değişimi, epoksi reçinenin termal kararlılığının 0.5 BNNPs bu katkı oranıyla iyileştirildiğini ortaya çıkarmıştır.

## Kaynaklar

- [1] Duzcukoglu, H., Ekinci, S., Sahin, O. S., Avci, A., Ekrem, M. and Unaldi, M., Enhancement of wear and friction characteristics of epoxy resin by multiwalled carbon nanotube and boron nitride nanoparticles, *Tribology Transactions*. vol. 58, 4, 635-642, 2015.
- [2] Chen, H. Y., Jacobs, O., Wu, W., Rudiger, G. and Schadel, B., Effect of dispersion method on tribological properties of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites, *Polym Test*. vol. 26, 3, 351-360, 2007.
- [3] Yan, L., Wang, H. Y., Wang, C., Sun, L. Y., Liu, D. J. and Zhu, Y. J., Friction and wear properties of aligned carbon nanotubes reinforced epoxy composites under water lubricated condition, *Wear*. vol. 308, 1-2, 105-112, 2013.
- [4] Zhang, H., Zhang, H., Tang, L. C., Zhou, L. Y., Eger, C. and Zhang, Z., Comparative study on the optical, surface mechanical and wear resistant properties of transparent coatings filled with pyrogenic and colloidal silica nanoparticles, *Compos Sci Technol*. vol. 71, 4, 471-479, 2011.
- [5] Zhang, G., Sebastian, R., Burkhart, T. and Friedrich, K., Role of monodispersed nanoparticles on the tribological behavior of conventional epoxy composites filled with carbon fibers and graphite lubricants, *Wear*. vol. 292, 176-187, 2012.
- [6] Kim, A. and Kim, I., Solid particle erosion of CFRP composite with different laminate orientations, *Wear*. vol. 267, 11, 1922-1926, 2009.
- [7] Erkendirici, O. F., Avci, A. and Ekrem, M., Investigation of the fracture behavior of woven fiber glass-reinforced low-density polyethylene composite, *J Compos Mater*. vol. 44, 23, 2697-2709, 2010.
- [8] Tsuda, K., Kubouchi, M., Sakai, T., Saputra, A. H. and Mitomo, N., General method for predicting the sand erosion rate of GFRP, *Wear*. vol. 260, 9-10, 1045-1052, 2006.
- [9] Katz, S., Zaretsky, E., Grossman, E. and Wagner, H. D., Dynamic tensile strength of organic fiber-reinforced epoxy micro-composites, *Compos Sci Technol*. vol. 69, 7-8, 1250-1255, 2009.
- [10] Reis, P. N. B., Ferreira, J. A. M., Zhang, Z. Y., Benameur, T. and Richardson, M. O. W., Impact response of kevlar composites with nanoclay enhanced epoxy matrix, *Compos Part B-Eng*. vol. 46, 7-14, 2013.
- [11] Marinho, B., Ghislandi, M., Tkalya, E., Koning, C. E. and de With, G., Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder, *Powder Technol*. vol. 221, 351-358, 2012.
- [12] Neto, A. S., da Cruz, D. T. L. and Avila, A. F., Nano-modified adhesive by graphene: The single lap-joint case, *Mater Res-Ibero-Am J*. vol. 16, 3, 592-596, 2013.
- [13] Campo, M., Jimenez-Suarez, A. and Urena, A., Effect of type, percentage and dispersion method of multi-walled carbon nanotubes on tribological properties of epoxy composites, *Wear*. vol. 324, 100-108, 2015.
- [14] Le, H. R., Howson, A., Ramanauskas, M. and Williams, J. A., Tribological characterisation of air-sprayed epoxy-cnt nanocomposite coatings, *Tribol Lett*. vol. 45, 2, 301-308, 2012.
- [15] Wang, Z. Z., Gu, P., Wu, X. P., Zhang, H., Zhang, Z. and Chiang, M. Y. M., Micro/nano-wear studies on epoxy/silica nanocomposites, *Compos Sci Technol*. vol. 79, 49-57, 2013.
- [16] Kadiyala, A. K. and Bijwe, J., Surface lubrication of graphite fabric reinforced epoxy composites with nano- and micro-sized hexagonal boron nitride, *Wear*. vol. 301, 1-2, 802-809, 2013.
- [17] Zhi, C., Bando, Y., Tang, C. and Golberg, D., Boron nitride nanotubes, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. vol. 70, 3, 92-111, 2010.
- [18] Fu, J. F., Shi, L. Y., Zhong, Q. D., Chen, Y. and Chen, L. Y., Thermally conductive and electrically insulative nanocomposites based on hyperbranched epoxy and nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles modified epoxy resin, *Polym Advan Technol*. vol. 22, 6, 1032-1041, 2011.
- [19] Liang, Q. Z., Moon, K. S., Jiang, H. J. and Wong, C. P., Thermal conductivity enhancement of epoxy composites by interfacial covalent bonding for underfill and thermal interfacial materials in Cu/low-k application, *IEEE T Comp Pack Man*. vol. 2, 10, 1571-1579, 2012.

# MICROABRASION WEAR BEHAVIOR OF BORONIZED COLD WORKED TOOL STEEL

## BORLANMIŞ SOĞUK İŞ TAKIM ÇELİĞİNİN MİKRO-ABRASYON AŞINMA DAVRANIŞI

M Sabri GÖK<sup>a</sup>, Yılmaz KÜÇÜK<sup>a</sup>, Mecit ÖGE<sup>a</sup>, Gökhan SAĞLAM<sup>a</sup>, Ali GÜNEN<sup>b</sup>,

<sup>a</sup>Bartın Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye, E-posta: msabrigok@bartin.edu.tr

<sup>a</sup>Bartın Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye, E-posta: ykucuk@bartin.edu.tr

<sup>a</sup>Bartın Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye, E-posta: mecitoge@bartin.edu.tr

<sup>a</sup>Bartın Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye, E-posta: saglamgokhan@yahoo.com.tr

<sup>b</sup>İskenderun Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü, İskenderun, Türkiye, E-posta: gunenali@gmail.com.tr

### Özet

Bu çalışmada, soğuk iş takım çeliğinin yüzeyi Nanobor tozları ile borlanmıştır. Borlama işlemi katı ortamda kutu borlama tekniği kullanılarak 1000 °C de ve 30, 75, 90 dakikalık sürelerde gerçekleştirilmiştir. Borlama işlemi sonrasında numuneler geleneksel karakterizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Numunelerin aşınma performansları farklı yük ve kayma hızlarında mikroaşınma deney düzeneğinde test edilmiştir.

Yapılan incelemeler sonucunda borlanan yüzeyde FeB ve Fe<sub>2</sub>B tabakalarının oluştuğu, borlama zamanına bağlı olarak bu tabaka kalınlıklarının arttığı görülmüştür. Borlama işleminin yüzey sertliğini arttırdığı ve yağlayıcı etki gösterdiğinden dolayı numunelerin aşınma direncini önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Grooving tipi aşınma borlanmış numunelerde etkin aşınma mekanizması olurken, soğuk iş takım çeliğinde grooving, rolling ve mixed tip aşınma mekanizmaları görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Borlama, Nanobor, Mikro abrasyon, Soğuk iş takım çeliği

### Abstract

In this study the surface of cold work tool steel was boronized using nano boron powder. Boronizing process was carried out in solid environment using dry boronizing technique at 1000 °C for 30, 75, 90 min periods. Samples were investigated using conventional characterization methods after the boronizing process. Wear performance of the samples were tested under varying loads and sliding speeds using microabrasion test rig. After the conducted tests and measurements, formation of FeB and Fe<sub>2</sub>B layers were observed on the boronized surface and it was observed that these thicknesses increased depending on the boronizing time. Boronizing process was found to increase the surface hardness as well as the wear resistance of the samples due to its lubricating effect. Grooving type wear became the dominant wear mechanism in the boronized samples, whereas grooving, rolling and mixed type wear mechanism were observed on cold work tool steel.

**Keywords:** Boronizing, Nanoboron, Microabrasion, Cold-work tool steel

### 1. Giriş

Bir delici uç yardımı ile yeryüzünden itibaren içeriye doğru belirli çap ve derinlikte dönen borularla veya darbeli tel, halat ve delici uç ile kuyular açılmasına sondaj denir. Sondaj sistemleri Rotary (dönerek çalışan) ve Percussion (darbeli) sondaj sistemi olmak üzere ikiye ayrılır. Derin sondajlarda Rotary sistemler tercih edilmekle beraber her iki sondaj sisteminin birbirine göre üstün tarafları vardır. Fakat her iki sondaj sisteminde de sondaj maliyetini büyük oranda matkap performansı belirlemektedir. Matkap performansı ise önce matkap seçimine daha sonra da matkabın nasıl kullanıldığına bağlıdır. Matkap seçiminin iyi yapılması sondaj metre maliyetinde önemli düşüşler sağlamaktadır [1].

Malzeme yüzeyinin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde en kolay ve ekonomik yol, çeliklerde yapılan yüzey sertleştirme işlemleridir. Bu yöntemler; malzeme yüzeyinin sert, mukavemetli ve aşınmaya dayanıklı olmasını; iç kısmının da enerjisi absorbe ederek tok kalmasını sağlar [2].

Yüzey sertleştirme işlemlerinin başında Borlama ısıl işlemi gelir. Borlama, esas olarak metal yüzeyine bor difüzyonu ile bor atomlarının ana malzemeyle reaksiyonu sonucunda yüzeyde borür tabakasının oluşturulması olarak tanımlanabilir [3-6]. Borlama prosesi, yüzey temizliği iyi yapılmış malzemelere, yüksek sıcaklıkta (700-1000°C), 2-12 saat aralığında katı, pasta, sıvı ve gaz ortamlarında gerçekleştirilebilmektedir [7-9].

Borlanmış çelikler yüksek yüzey sertlikleri ve yüksek aşınma dirençleri ile karakterize edilirler. Bu nedenle borlanmış malzemelerde oluşan borür tabakası üzerindeki çalışmalar daha çok sertlik, aşınma ve korozyon üzerine yoğunlaşmaktadır [10-11]. Borür tabakasının önemli bir özelliği ise sahip olduğu yüksek sertlik değerini, 900-1000 °C'ye ulaşan sıcaklıklarda dahi kendini koruyabilmesidir [29]. Bu sayede yüksek sıcaklıklarda da sahip olduğu tribolojik özellikleri kaybetmeden aşınma ve korozyona karşı daha iyi direnç gösterir [12].

Sondaj matkapları üzerinde yapılan çalışmalar WC esaslı kimyasal bileşimin değişimi ve sinterleme şartlarının değişimine bağlı matkaplar üzerine yoğunlaşmıştır. Sondaj matkapları üzerindeki kaplama çalışmaları ise CVD ve PVD yöntemleri ile TiN, TiC, TiCN, AlTiN, CrN, CrC, ZrN ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vb. kaplamalar üzerine birçok çalışma bulunmaktadır. PVD ile üretilen kaplamaların optimum

kaplama kalınlıklarının WC esaslı malzemeler için 3-6 µm, HSS çelikleri için ise 3 µm olması, bir CVD kaplama prosesi 3 saat ısıtma, 4 saat kaplama ve 7 saat soğutma olmak üzere toplam 14 saat sürmektedir. Kaplama işlemi koruyucu atmosfer ortamında ve vakumda yapılması gibi olumsuzluklar bu kaplama yöntemlerinin sınırlamalarıdır [13-14].

## 2. Materyal ve Yöntem

Borlama işlemine tabi tutulacak soğuk iş takım çeliği (70 x 20 x 10) boyutlarında hazırlanmıştır. Çizelge 1 de borlanacak numunenin kimyasal analizi verilmiştir. Borlama işlemi atmosfer kontrollü indüksiyon ergitme ocağında gerçekleştirilmiştir. Numuneler nano tozlar ile 1000 °C de 30,75,90, dk süre ile argon ortamında borlanmıştır. Numuneler metalografik incelemeler için % 2 nital ile dağlanmıştır. Numunelerin hem metalografik hem de aşınma yüzeylerinin incelenmesinde aşağıdaki cihazlardan faydalanılmıştır.

**Çizelge1.** Soğuk iş takım çeliğinin kimyasal kompozisyonu

Fe	Ni	Mo	Cu	Si	Cr	Mn
93,6	3,82	0,42	0,2	0,21	0,6	0,34

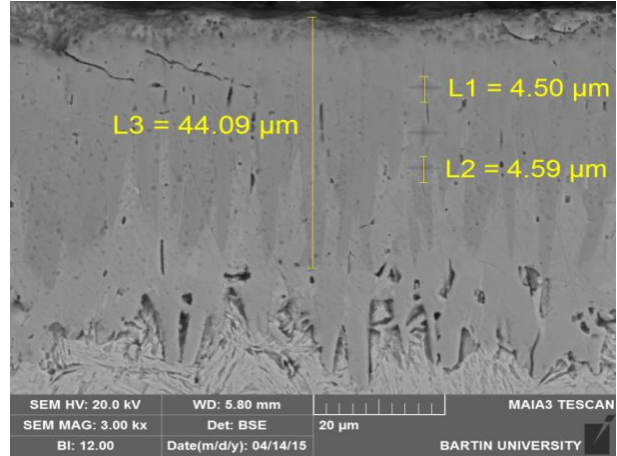
Optik incelemeler 3D görüntüleme sistemine sahip (Huvitz HDS-5800 Digital) metal mikroskobunda. Aşınma yüzey fotoğrafları TESCAN marka Tarayıcı Elektron Mikroskobunda (SEM). Mikrosertlik testleri Future Tech FM-700 cihazında 50 gf yük ve 10-s . X-ray difraksiyonları (XRD) Rigaku DMAX II RadB-XRD Cu Kα ile gerçekleştirilmiştir.

Numunelere fixed ball mikro-abrasyon aşınma testi uygulanmıştır. Deneylerde çapı 25.4 mm (1") olan AISI 52100 çeliği kullanılmıştır. Aşındırıcı olarak silisyum karbür SiC tozları kullanılmıştır. Aşındırıcı solüsyon 10-20-30-40 ve 50 % oranlarında hazırlanmıştır. Şaft dönme hızı 140 olarak belirlenmiştir. Aşındırıcı solüsyon her 20 sn bir çelik bilya üzerine damlatılmıştır. Herbir numune için toplam test süresi 180 saniye olarak belirlenmiştir.

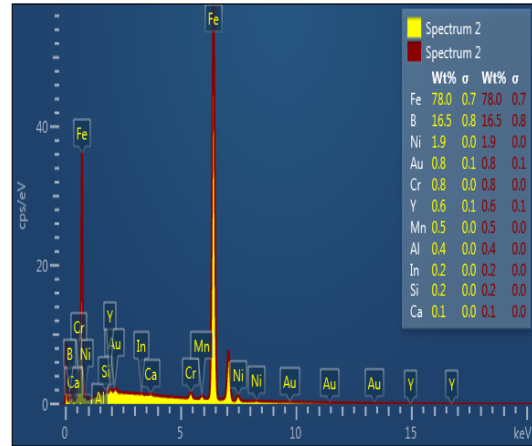
## 3. Sonuçlar ve Tartışma

### 3.1. Mikroyapı

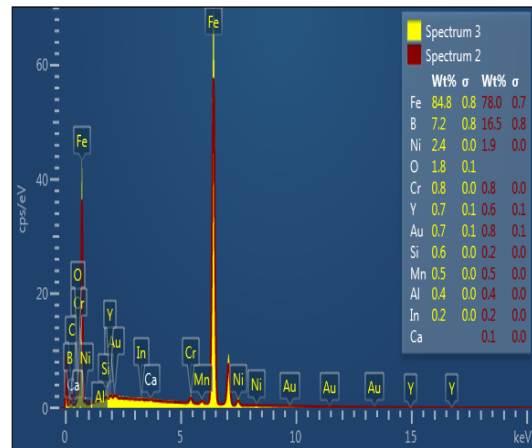
Soğuk iş takım çeliği üzerinde 30°C dakikada gerçekleştirilen borlama işleminin yeterli ve homojen kaplama kalınlığı oluşturmadığı görülmüştür. Diğer zaman aralıklarında ise yeterli ve homojen bir kaplama kalınlığı elde edilmiştir. Borlama işlemi sonrasında numunelerin kesit yüzeylerinden alınan mikroyapı görüntülerinden yola çıkarak üç farklı tabakadan bahsedilebilir. Bu tabakalar; borid zonu, borca zengin geçiş zonu ve matristir. Ancak yapılan bu çalışmada geçiş zonu bölgesi açık olarak görülemedi. Yani matris üzerinde direk oluşan bir borid zonu görülmektedir (Şekil 1). Matris üzerinde açık bir tabakanın varlığı görülürken, bu tabakanın hemen üzerinde daha koyu bir tabakanın varlığı görülmektedir. Bölge üzerinde yapılan EDS analiz incelemesi sonucunda koyu bölgedeki bor oranının yüksek olduğu alttaki bölgede ise bu oranın azaldığı görülmüştür Şekil 2 a-b.



**Şekil 1.** 1 30 dakika süre ile borlama işlemine tabi tutulan numunenin SEM mikroyapı fotoğrafı.



a.



b.

**Şekil 2.** a-b. 30 dakika süreyle borlama işlemine tabi tutulan numunenin EDS analizi. a. üst katman, b. alt katman

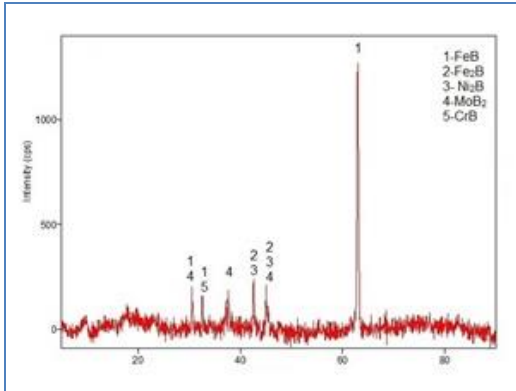
Numunelere ait borlama sıcaklığı, süresi, kaplama kalınlığı ve kaplama sertliklerini içeren bilgiler Çizelge 2 de verilmiştir.

**Çizelge 2.** Borlama sıcaklığı, süresi, kaplama kalınlığı ve kaplama sertliklerini içeren bilgiler.

Sıcaklık (°C)	Zaman (dakika)	Borlama kalınlığı (µm)	Mikro-sertlik (HV)
1000	30	35.29	1300
	75	125.50	1830
	90	145,00	1935

Çizelgeden de anlaşılacağı üzere artan borlama zamanına bağlı olarak hem borlama kalınlığı hem de sertlik değerleri artmıştır. Literatüre bakıldığında daha düşük borlama sürelerinde çok daha yüksek borlama kalınlıklarına ve sertliklere ulaşıldığı anlaşılmaktadır. Ancak yüksek saflığa (%99.7) ve küçük tane boyutuna sahip nano tozlar daha homojen dağılımlı bir kaplama tabakasının oluşmasını sağlamışlardır [13,16].

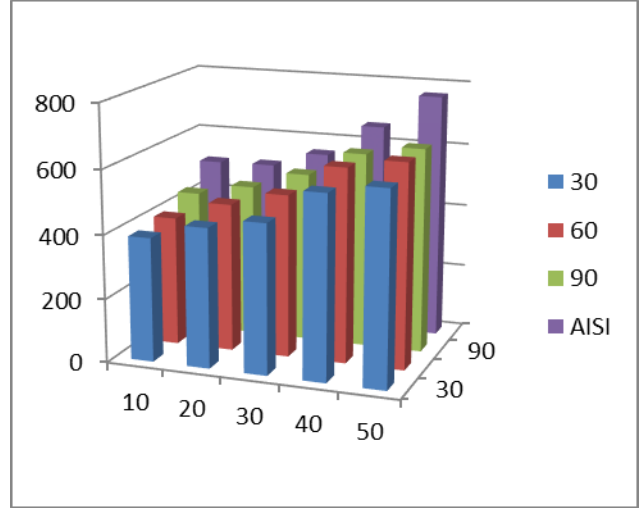
30 dakika süre ile borlanan numunedan alınan X-ray grafiği Şekil. 3 de verilmiştir. Borlanmış tabakanın iki ana fazdan meydana geldiği anlaşılmaktadır. Bunlardan biri FeB diğeri ise Fe<sub>2</sub>B dir.



**Şekil 3.** 90 dakika süre ile borlanan numunedan alınan X-ray grafiği.

### 3.2. Mikro-abrasyon aşınma davranışları

Şekil 4 de borlama işleminden sonra borlama zamanı ve ve aşındırıcı konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilen verilerle oluşturulan mikro-abrasyon deney grafiği verilmiştir. Artan borlama sıcaklığına bağlı olarak numunelerde aşınma direnci artmıştır. Bunun sebebinin artan borlama süresine bağlı olarak alt yüzey üzerindeki bor tabaka kalınlığının artmasıdır (Çizelge 2). Artan bor tabakası kalınlığı ile birlikte numunelerin yüzey sertliklerinde de bir artış olmuştur.



**Şekil 4.** Borlanma süresi hacim kaybı değer grafiği.

Malzemelerin aşınma dirençlerinin artmasında en etkili parametrelerden birisi yüzey sertliğidir. Burada Şekil 1 de gösterildiği üzere en üstte oluşan ve yeterli sertliğe sahip olan FeB tabakası aşınmaya karşı direnç gösteren birinci katman olmuştur. Ancak bilim adamları FeB tabakasının aşınma direncini olumsuz etkilediğini belirtmektedir [26]. Kırılgan ve gevrekliği sebebi ile aşınma direnci düşük olan bu yapı geçildikten sonra daha düşük sertlik ve daha yüksek tokuğa sahip Fe<sub>2</sub>B tabakasına gelinmiştir. Bu tabaka aşınmaya direnç gösteren ikinci bir yüzey olarak abrasiv solüsyonun karşısına çıkmıştır (şekil 1).

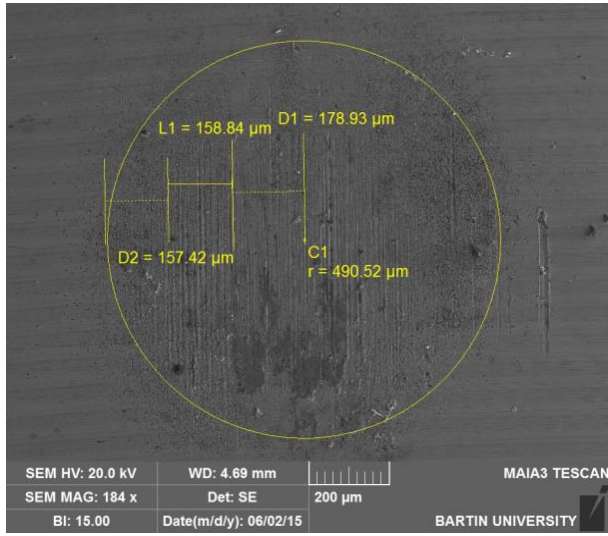
Aşındırıcı süspansiyon içerisindeki abrasiv konsantrasyonunun oranının değişmesi aşınma mekanizmasında değişim meydana getirmiştir [15–17].

Soğuk iş takım çeliği düşük aşındırıcı konsantrasyon oranlarında (% 10-20) grooving tipi abarasyon mekanizması etkin sergilerken % 30 luk konsantrasyon değerinin grooving tipi abarasyondan rolling ve miksed tip abarasyona bir geçiş olduğu görülmüştür. Bu durum Şekil 5 a-c de verilen SEM aşınma fotoğrafında açıklanmaya çalışılmıştır. Öncelikle makro boyutta alınan aşınma fotoğrafı üzerinde 3 farklı aşınma tipi dikkat çekmektedir Şekil 5 a. ile gösterilen resim üzerinde merkezden dışa doğru üç parçaya bölünmüştür. Yükün en fazla etkili olduğu merkeze yakın bölgede aşındırıcı partiküller çelik bilya altında yuvarlanmadan kayma etkisi ile numune yüzeyinden partikül kopartmışlardır. Ve yüzey nisbeten pürüzsüz olmuştur. Bu bölgenin hemen yanında oluşan aşınma şekil 5.b de verilmiştir. B ile ifade edilen bölgenin yüksek büyütmdeki fotoğrafı incelenirse grooving tipi aşınma mekanizmasının baskın hale geldiği görülmektedir. Ancak olukların arasında ve üzerinde meydana gelen rolling tipi aşınmalarada dikkat çekmektedir. Şekil 5 c. en dış bölgede ise mekanizmanın tamamen rolling tipi aşınma mekanizmasına döndüğü görülmektedir.

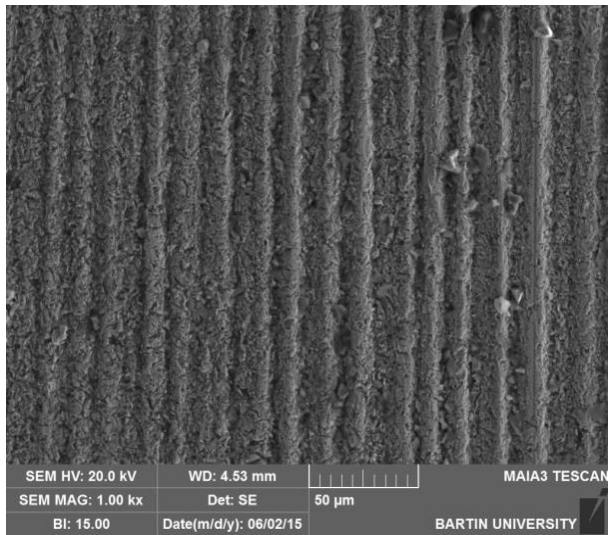
Top ve aşındırılan numune arasında meydana gelen aşınma mekanizması abrasiv partikülün bu bölgedeki hareketi ile yakından ilgilidir. Eğer aşındırıcı partikül top üzerinde hareket edemez ise aşındırılan yüzey üzerinde bir seri paralel oluklar meydana getirilir. Bu tip aşınmaya grooving tipi veya iki cisimli abarasyon denir. Eğer aşındırıcı partikül iki yüzey arasında rahat ediyorsa kamalamaya



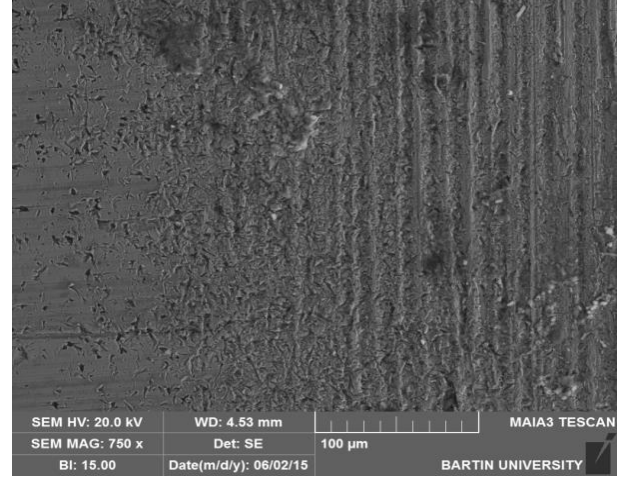
benzer bir etki ile Rolling tipi veya üç cisimli abrasyon meydana gelmektedir [18,19]. Soğuk iş takım çeliğinde olduğu gibi aşındırıcı konsantrasyonunu değişimi Yüzeyi bor ile kaplanan numunelerde aşınma mekanizmasının değişiminde etkili olmamıştır. gerek 10% gerekse 50% oranlarındaki solüsyon ile yapılan çalışmalarda benzer tip aşınma mekanizması görülmüştür. Şekil 6a-b farklı büyütmelelerde %30 aşındırıcı konsantrasyonuna sahip çözelti ile aşınma işlemine tabi tutulan numunenin SEM aşınma izi fotoğrafı verilmiştir. Topun merkez kısmında plastik deformasyon görülürken merkezden uzaklaştıkça grooving tipi aşınma meydana gelmiştir. Borlanmış numunelerin yüksek yüzey sertlikleri ve borun yağlayıcı etkisi aşınma mekanizmasında önemli olmuştur.



a.

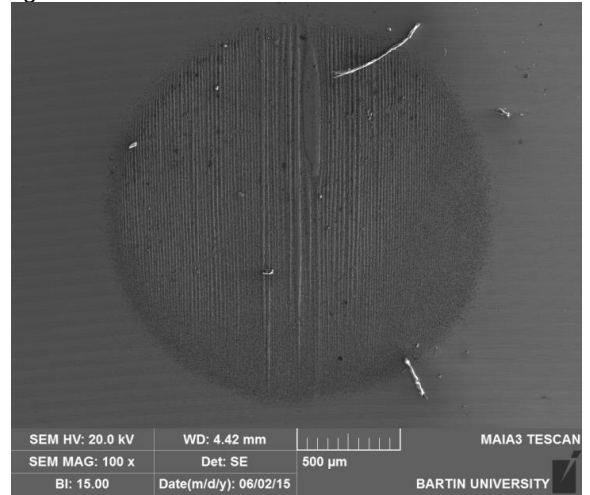


b.

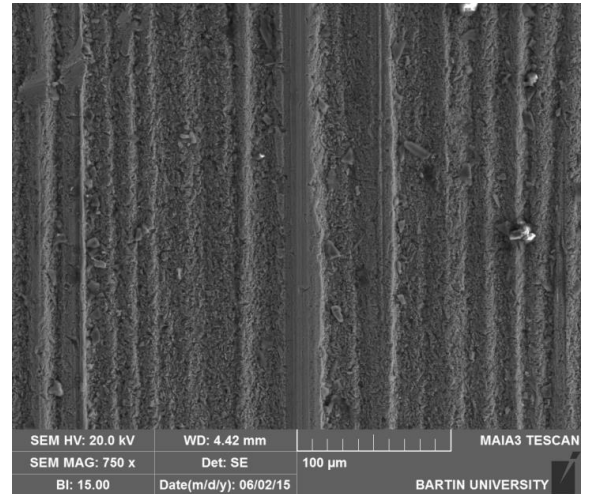


c.

Şekil 5 a-c. İşlesiz numunenin SEM aşınma yüzey fotoğrafı.



a.



b.

Şekil 6 a-c. 30 dakika süre ile borlama işlemine tabi tutulan numunenin SEM aşınma yüzey fotoğrafı.



#### 4.Sonuçlar

Bu çalışmada soğuk iş takım çeliğinin yüzeyi 1000 C de ve farklı bekleme sıcaklıklarında nano bor tozları ile borlama işlemine tabi tutulmuş sonrasında ise mikroabrasyon aşınma testine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen bulgular aşağıda özetlenmiştir.

- Soğuk iş takım çeliğinin yüzeyi kutu borlama yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde kaplanmıştır.
- Bor tabakasının kalınlığı ve sertliği artan bekleme süresine bağlı olarak artmıştır.
- Matris sertliğinden dört kat fazla bir sertlik borlanmış yüzeyde elde edilmiştir.
- Borlama işlemi sonrasında mikroyapıda FeB ve Fe<sub>2</sub>B fazları tespit edilmiştir. Borlam işleminin malzemenin aşınma mekanizmasında etkili olduğu görülmüştür. Borlanmış numunelerde grooving tipi abrasyon görülürken borlanmamış alt yüzeyde aşındırıcı konsantrasyonunun değişmesi malzemenin aşınma davranışını değiştirmiştir.

#### Teşekkür

Bu çalışma, TUBITAK tarafından 1985 numaralı proje ile desteklenmiştir

- [1]. Bobo, R.A.. "Drilling - Three Decades Back, One Ahead," (1968) JPT, July, pp. 700 - 708.
- [2]. Katarzyna Korzynska, Sławomir Swirad, Janusz Lubas, A Comparison of the Tribological Behaviors of 46Cr<sub>2</sub> Steel Modified with Boron, Tribology Transactions, 55: 325-333, 2012.
- [3]. Xingliang He , Huaping Xiao, M. Fevzi Ozaydin, Karla Balzuweit, Hong Liang; Low-temperature boriding of high-carbon steel, Surface & Coatings Technology 263 (2015) 21–26.
- [4]. G.E. Totten, Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies, CRC Press, 2006.
- [5]. R. Abbaschian, R.E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles, Cengage Learning, 2008.
- [6]. Ali Günen, M. Serdar Karakaş, Bülent KURT, Adnan Çalık Corrosion Behavior Of Borided AISI 304 Austenitic Stainless Steel, Anti-Corrosion Methods And Materials, Vol. 61 Issue 2 pp. 112-119 ,2014.
- [7]. O. Kahvecioglu, V. Sista, O.L. Eryilmaz, A. Erdemir, S. Timur, Ultra-fast boriding of nickel aluminide, Thin Solid Films Volume 520, Issue 5, 2011, PP 1575–1581.
- [8]. A.Günen, N. Orhan, A. Erdoğan, M.S. Gök, B. Kurt, "Investigation of mikro-abrasion wear behavior of boronized stainless steel with nanoboron powder", Tribology Transactions, Volume: 56; Issue:3 pp:400-409, 2013.
- [9]. Ozdemir, O., Omar, M. A., Usta, M., Zeytin, S., Bindal, C., Üçışık, A.H., An investigation on boriding kinetics of AISI 316 stainless steel, (2009) Vacuum 83, 175–179
- [10]. Şen, Ş. Özbek, I. Sen, U. ve Bindal, C., Mechanical behavior of borides formed on borided cold work tool steel, , Surface and Coat. Technol. (2001) Vol. 135, 173-177.
- 11.Karamış, M.B, Nair, F, Selçuk, B. Borlanmış malzemelerin tribolojik özellikleri, 6. Denizli Malzeme

- Sempozyumu Bildiri Kitabı S:446-454 (1995).
12. Akshay A. Joshi, Santosh S. Hosmani Jayshri Dumbre. Tribological Performance of Boronized, Nitrided, and Normalized AISI 4140 Steel against Hydrogenated Diamond-Like Carbon-Coated AISI D2 Steel, Tribology Transactions, 58: 500–510, 2015
  13. Astakhov, V., P. Tribology of metal cutting, Elsevier press (2006).
  21. Smith, G.,T. Cutting Tool Technology, Springer press (2008).
  14. Ali Günen, Mustafa Ulutan, M. Sabri Gök, Bülent Kurt, Nuri Orhan Friction and wear behaviour of borided AISI 304 stainless steel with nano particle and micro particle size of boriding agents, Journal of the Balkan Tribological Association, Vol. 20, No 3, pp. 362–379, 2014.
  15. Sinha, A. K. , Boriding(Boronising), ASM Handbook, Vol. 4, J. Heat Treating, pp. (1991) 437-447.
  16. E. Garcia-Bustos, M.A. Figueroa-Guadarrama, G.A. Rodriguez-Castro, O.A. Gómez-Vargas, E.A. Gallardo-Hernández, I. Campos-Silva, The wear resistance of boride layers measured by the four-ball test, Surf. Coat. Technol. 215(2013)241–246.
  17. Amir Motallebzadeh, Emre Dilektasli, Murat Baydogan, Erdem Atar, Huseyin Cimenoglu Evaluation of the effect of boride layer structure on the high temperature wear behavior of borided steels Wear 328-329 (2015)110–114.
  18. Ali Günen, Mustafa Ulutan, M. Sabri Gök, Bülent Kurt, Nuri Orhan Friction and wear behaviour of borided AISI 304 stainless steel with nano particle and micro particle size of boriding agents, Journal of the Balkan Tribological Association, Vol. 20, No 3, pp. 362–379, 2014.
  19. J.C.A. Batista, C. Godoy, A. Matthews: Micro-scale abrasive wear testing of duplex and non-duplex (single-layered) PVD (Ti,Al)N, TiN and Cr-Ncoatings, Tribology International, Vol. 35, No. 6, pp. 363–372, 2002.

# SPECIFIC CROSS-SECTIONAL DESIGN OF PARALLEL FLANGED CHANNEL PROFILE AND SIMULATION SUPPORTED MANUFACTURING

## PARALEL FLANŞLI ÖZEL KESİTLİ PROFİL TASARIMI VE SİMÜLASYON DESTEKLİ ÜRETİMİ

İlter KİLERCİ<sup>a</sup>, Serhat ARALAR<sup>b</sup>, Muhammed ZENGİN<sup>c</sup>, Ceren GÖDE<sup>d</sup>

<sup>a</sup> KOCAER Haddecilik Ar-Ge Merkezi, İzmir, Türkiye, E-posta: i.kilerci@kocaerhadde.com

<sup>b</sup> KOCAER Haddecilik Ar-Ge Merkezi, İzmir, Türkiye, E-posta: s.aralar@kocaerhadde.com

<sup>c</sup> KOCAER Haddecilik Ar-Ge Merkezi, İzmir, Türkiye, E-posta: m.zengin@kocaerhadde.com

<sup>d</sup> Pamukkale Üniversitesi Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, Denizli, Türkiye, E-posta: c gode@pau.edu.tr

### Özet

Son yıllarda uzun çelik profil üretiminde, daha yüksek mekanik özelliklerin sağlanabildiği üretim prosesleri tercih edilmektedir. Üretilen ürünün hammaddesine mikro alaşım elementi katkısı ile birlikte, deformasyon hızı, oranı ve sıcaklığı ile kontrollü soğutma prosesi uygulaması sonucunda daha ince taneli, tok ve yüksek mukavemetli ürünler elde edilebilmektedir. Kalibrasyon aşaması, kütük kimyasal kompozisyonu ve kesit seçimi, pasolar arası deformasyon dağılımı, motor güçleri ve üretim hattı uzunluğu gibi kısıtlara bağlı olarak gerçekleştirilecek profil üretim süreçleri tasarımında, profil kesiti önem taşımaktadır. Paralel flanşlı kanal profili çeşitlerinden olan UPE, NPI, UPN ve NPU profillerin çelik konstrüksiyon ve otomotiv sektöründe kullanımı yaygınlaşmaktadır. Diğer yandan ise standart dayanım/ağırlık özellikli ürünlerin yerine hafiflik özelliğinin yanı sıra daha yüksek mukavemet ve tokluk gereksinimi ortaya çıkmaktadır. Bu noktada bu tür profillerin mikroalaşım katkılı hammaddede ile daha ince taneli ve tok olabilmesi için haddeleme proses tasarımı yapılması gereklidir.

Bu çalışmada; özellikle endüstriyel ve yüksek katlı bina yapımında kullanılan standart UPE, NPI, NPU ve UPN profillerin yerine göbek kalınlığı artırılarak atalet moment değerleri ve mikro alaşımlama prosesleri ile mukavemeti artırılmış, bir üst sınıf profile oranla hafiflik özelliği kazandırılmış paralel flanşlı özel kesitli profilin roll pass dizaynı sonlu elemanlar yöntemi ile simüle edilerek en verimli üretim prosesi dizayn edilmiş ve üretimi gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Kontrollü haddeleme, mikroalaşımlandırma, paralel flanşlı çelik profil, simülasyon

### Abstract

In recent years, at long steel section production, alternative manufacturing processes are preferred which can provide higher mechanical properties. With the using of the contribution of microalloying elements, fine-grained, tough and high strength materials can be produced by controlled manufacturing processes. It is important to design of steel section production processes due to constraints like calibration steps, raw material's chemical composition, interpass deformation distribution, motor power and production line length.

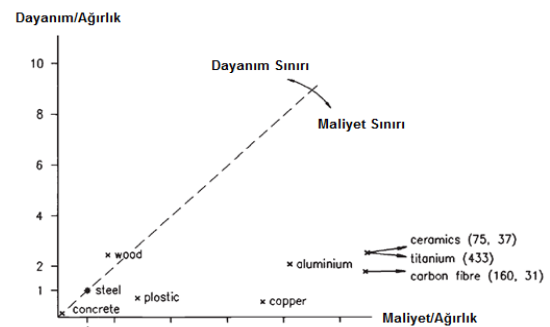
Using of steel channel profiles like UPE, NPI, UPN and NPU become widespread in steel construction and automotive industry.

In this study, instead of using standard UPE, NPI, NPU and UPN profiles which are especially used in industrial and high-rise bulding constructions, moment of inertia values are developed due to increased web thickness and strength values are gained due to microalloying processed parallel flanged specific section and roll-pass design is designed. By using finite elements simulations the most efficient production process is designed and real manufacturing has been realised.

**Keywords:** Controlled Rolling, micro-alloying, parallel flanged steel section, simulation

### 1. Giriş

Günümüz teknolojinin dinamik şekilde gelişmesi, alternatif üretim tekniklerinin ortaya çıkmasının yanı sıra özellikle otomotiv, havacılık, denizcilik ve yapı inşaa sektöründeki rekabeti artırdığından tasarımlarda yüksek mukavemet ögesine ilave olarak düşük ağırlık ögesinin de göz önünde bulundurulması gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. 2000'li yıllarda ülkemizde yaşanan doğa olayları neticesinde birçok yapı hasara uğramış ve bu yıldan itibaren yapı inşaa sektöründe çelik konstrüksiyonların kullanımı büyük artış göstermiştir. Yüksek binalarda, geniş açıklıkların geçildiği köprülerde ve endüstriyel yapılarda çelik konstrüksiyonlar yüksek dayanımı, uzun servis ömrü, konstrüksiyon elemanlarının geri dönüşüme uygun oluşu nedeniyle sıkça tercih edilmektedir[1,2]. Çelik elemanların yüksek mukavemet/ağırlık oranına sahip olması ile birlikte beton ile kompozit bir yapı biçiminde kullanımı başta köprü inşaa faaliyetleri olmak üzere, endüstriyel ve yüksek katlı binaların yapımında oldukça yaygındır[3,4]. Yapı inşaa sektöründeki konstrüksiyonların dış etkenlere karşı dayanıklı ve sünek yapıda olmasına ilave olarak maliyet yönünden ekonomik olması da önemli bir husustur[4].



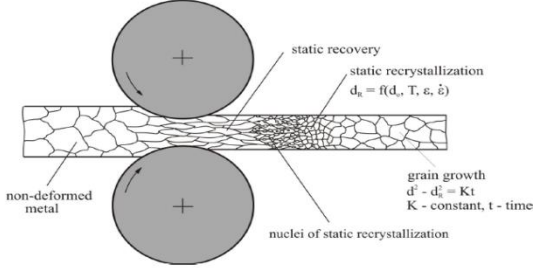
Şekil 4. Çeşitli Malzemelerin Dayanım-Ağırlık-Maliyet Karşılaştırma Grafiği

Yapısal çelikler özel kesit tasarımlarında ve kimyasal kompozisyonlarda üretilerek sunmuş olduğu avantajları sayesinde yapı ve köprü inşaa faaliyetlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Yapısal çelikler konstrüksiyonlarda kaynak edilerek birleştirilebildiği gibi, cıvatalı bağlantılar ile de birleştirilebilmektedirler[5,2,6].

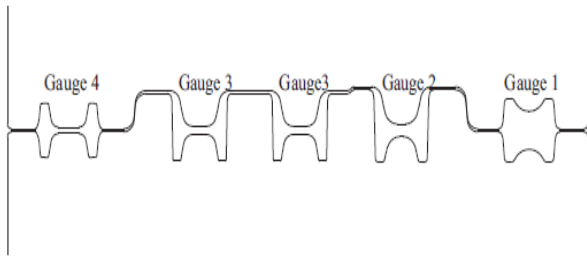


Şekil 5. Çelik Konstrüksiyon Köprü İnşaa Faaliyetlerinde Cıvatalı Bağlantılar [7]

Malzemeleri eksenleri etrafında dönen iki merdane arasından geçirerek yapılan plastik şekil verme işlemine haddeme denir [8]. Belli şartlar altında hadde merdanelerinin arasından geçirilen metal malzemenin kesit büyüklüğü azaltılarak son şekle ulaşılmaktadır.

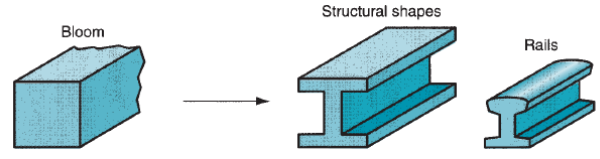


Şekil 6. Haddeme ile Plastik Şekil Verme [9,10]



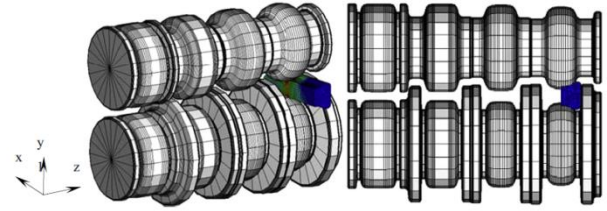
Şekil 7. Haddeme ile Üretimde Kalibre Tasarımı[11]

Sıcak haddeme prosesi; metalik malzemenin çeşitli kesit tasarımına sahip profiller elde etme amacı ile kütük, slab, bloom gibi hammaddelerin tav fırınında östenitleme sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra kalibrelerden geçirilerek plastik deformasyona uğratılması, kontrollü soğutma ile tane oluşumunun tamamlanmasını takiben standartlarda belirtilen ölçü toleranslarına getirilmesi amacı ile doğrultma merdanelerden geçirilmesini takip eden bir plastik şekil verme yöntemidir[12,13].



Şekil 8. Hammaddeden Profil Eldesi[12]

Her kademe merdaneler o kademe elde edilmesi gereken kesit şekline göre işlenmiştir. Böylece karşılıklı iki merdane arasındaki boşluğun o kademe elde edilecek kesitin şeklinde olması sağlanır. Bir merdaneye işlenmiş olan şekle kalibre, kalibre açılmış olan merdanelere kalibreli merdaneler, karşılıklı iki merdane arasındaki şekle paso denir [14].

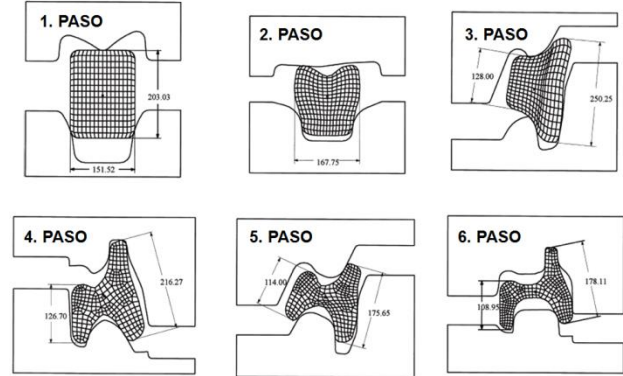


Şekil 9. Kalibre ve Paso Şematik Gösterimi[11]

Şekil 9. Kalibre ve Paso Şematik Gösterimi[11]

Çelik kütüğün plastik deformasyonu, merdaneler tarafından uygulanan radyal basma gerilmeleri ve haddelenen malzeme ile merdaneler arasında sürtünme meydana gelen yüzey kayma gerilmeleri ile sağlanır. Sürtünme kuvvetlerinin bir diğer etkisi, malzemenin merdaneler arasında ilerlemesini sağlamasıdır. Haddelenen malzemenin kesit kalınlığı azalırken, boyunda uzama ve genişliğinde de "yayıma" adı verilen az miktarda artış olur. Yayılmanın miktarı haddelenen malzemenin boyutlarına, merdanelerin çapına ve uygulanan deformasyon oranına bağlıdır [14].

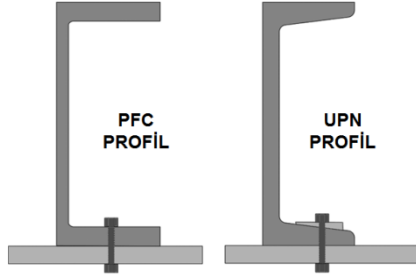
Profil haddelenmesinden önce şekil değişimlerinin belirli noktalara yığılmadığı ve tüm kesite olabildiğince dağıldığı uygun bir "paso tasarımı" yapılır. Bu tasarımda elde edilen kesitleri haddelenecek merdane takımları imal edilir ve bunlar birbirini takip edecek şekilde arka arkaya tandem hadde düzeninde dizilirler. Çoğunlukla imalat sıcak haddemeyle gerçekleştirildiğinden ısıtma fırınından çıktıktan sonra son kesit geometrisini alana kadar arka arkaya haddelenmektedirler[15].



Şekil 10. Paso Tasarımı [15]

Ağır sanayinin temeli olan demir çelik işletmelerinde çeliğin işlenmesinde haddelene önemli bir yer tutmaktadır. Haddelene, üretim hızı, sürekliliği ile işlemin ve ürünün kontrolünün kolay oluşu nedeniyle en çok kullanılan şekillendirme yöntemlerinden biridir. Hadde tezgâhının en önemli parçalarından biri olan merdaneler, haddelenecek olan ürünün cinsine göre gövde kısmı düz yüzeyli veya çeşitli profillerde yapılabilirler. Yassı ürünlerin (düz parçaların) haddelenmesinde düz hadde merdaneleri, profillerin haddelenmesinde ise merdane gövdesinde istenilen profile göre çeşitli şekillerde oyuklar bulunan kalibreli hadde merdaneleri kullanılır [16].

Özellikle köprü inşaa faaliyetlerinde taşıyıcı eleman olarak NPU, UPN, ve TFC kesitlerdeki profiller kullanılmaktadır[4]. Paralel flanşlı profiller konik flanşlı profillerin yerine konstrüksiyonlarda kullanılabilir. UPN profiller ile kıyaslandığında PFC profiller düşük ağırlığa sahiptir. Önemli ölçüde geliştirilmiş kesit özelliği sayesinde x-x eksenindeki kesit özelliklerinin eşit olmasına karşın daha kesit tasarımında yapılan optimizasyon sayesinde y-y eksenindeki kesit özelliklerinin benzer olması sebebi ile daha fazla yük taşıma kapasitesi ile daha ağır konstrüksiyonlarda kullanıma uygun hale gelmiştir. Paralel flanşlı profillerin UPN profillere kıyasla bir diğer avantajı ise civatalı bağlantılarda flanş iç bölgesinde destekleme elemanlarının kullanımına gerek kalmadan profillerin birleştirilmesi sağlanmaktadır.[17].



Şekil 11. PFC ve UPN Profil Şematik Gösterim

Bu çalışmada mevcuttaki paralel flanşlı C kesitli profillerden farklı olarak göbek kalınlığı artırılarak y-y eksenindeki atalet momenti geliştirilmiş bir kesitin, sıcak haddelene proses tasarımı sonlu elemanlar yöntemi ile simüle edilmiştir. Simülasyon faaliyetlerinden elde edilen çıktılar doğrultusunda roll-pass dizaynı ve paso geçişlerindeki kesit değişimleri düzenlenmiş, malzeme akışı ve yayılma olaylarının optimize edilmesi sağlanmıştır. Bu sayede mikroalaşım çeliğin sıcak haddelene prosesinde meydana gelmesi muhtemel ondulasyon, ölçü uygunsuzluğu, çatlama gibi hataları önlenerek verimli bir süreç tasarımı elde edilerek, elde edilen parametreler doğrultusunda gerçek üretimler gerçekleştirilmiştir. Özellikle çelik köprü ve yapı tasarımında aranan yüksek mukavemet/ağırlık özelliğinin sağlanmasının yanı sıra bir üst ağırlık sınıfına ait profil kullanımına gerek kalmayacağından ekonomiklik de sağlanmıştır.

## 2. Malzeme ve Yöntem

### 2.1. Malzeme

Orta kesit hadde profillerinden olan paralel flanşlı C kesitli profiller tıpkı diğer yapı profilleri gibi EN10025-2

standardına göre çoğunlukla S235 J2, S275 JR, S355 JR kalitelerinde üretilmekte ve piyasaya sunulmaktadır. KOCAER A.Ş. bünyesinde imal edilen paralel flanşlı C kesitli profillerin (PFC100) mekanik özellikleri Çizelge 1' de kimyasal özellikleri ise Çizelge 2' de gösterilmektedir.

Çizelge 1. PFC100 Mekanik Özellikler Tablosu

ÜRÜN	KALİTE	MEKANİK ÖZELLİKLER		
		Akma Dayanımı (N/mm <sup>2</sup> )	Çekme Dayanımı (N/mm <sup>2</sup> )	% Uzama
PFC 100	S275 JR	275 min.	450 min.	22

Çizelge 2. PFC100 Kimyasal Bileşim Tablosu

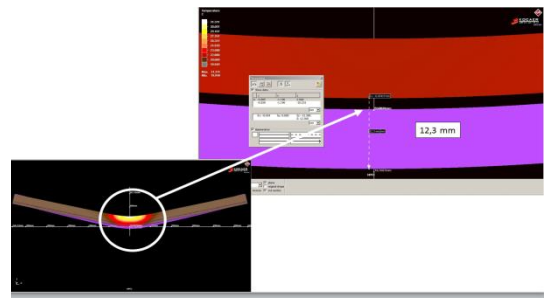
ÜRÜN ADI		PFC 100				
KALİTE		S275 JR				
KİMYASAL BİLEŞİM						
C %	0,15	0,12	0,12	0,13	0,14	
Si %	0,20	0,23	0,23	0,21	0,21	
Mn %	0,61	0,62	0,62	0,62	0,65	
P %	0,023	0,015	0,015	0,027	0,018	
S %	0,023	0,031	0,031	0,020	0,016	
Cu %	0,45	0,35	0,35	0,45	0,45	
N (ppm)	100	110	110	105	105	

Çalışma konusu olan paralel flanşlı özel kesitli profile ise mikroalaşım ile yüksek mukavemet ve tokluk özelliği kazandırılmak amaçlanmış olup, hedeflenen mekanik özelliklere ilişkin veriler Çizelge 3' de gösterilmiştir.

Çizelge 3. Çalışma Konusu Profile Ait Hedeflenen Mekanik Özellikler

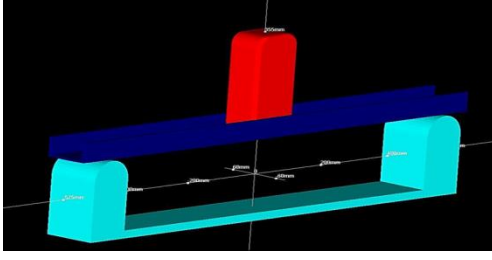
ÜRÜN ADI	AKMA DAYANIMI	ÇEKME DAYANIMI	% Uzama
	(N/mm <sup>2</sup> )	(N/mm <sup>2</sup> )	
Paralel flanşlı özel kesitli profil	480 (Min)	600 (Min)	25

Paralel flanşlı özel kesitli profilin özel kesit tasarımı sayesinde konstrüksiyonlarda PFC100 profillerin yerine kullanılması durumunda yük taşıma kapasitelerinde elde edilecek artışın belirlenmesi amacı ile PFC100 ve özel kesitli profile ait eğme simülasyonları yapılmış olup, özel kesitli profil ve PFC100 profile ait simülasyon çıktıları Çizelge 4 ve Çizelge 5'de gösterilmiştir.

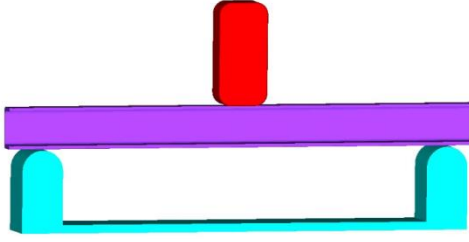


Şekil 12. Profillere Ait Eğme Deneyi Simülasyonları





Şekil 13. x-x Ekseninden Yapılan Eğme Simülasyonu



Şekil 14. y-y Ekseninden Yapılan Eğme Simülasyonu

Çizelge 4. Eğme Simülasyonları Sonucu Elde Edilen Veriler

Profil Cinsi	Test Ekseni	Eğme Kuvveti (kN)	Gerilme (MPa)	Plastik Deformasyon Oranı
Özel Kesit	x-x	46,4	603,7	0,155
	y-y	137,2	829,1	0,984
PFC 100	x-x	39,5	572,3	0,172
	y-y	88,1	820,4	1,667

Çizelge 5. Profillere Ait Atalet Momentleri

	$I_x$ (cm <sup>4</sup> )	$I_y$ (cm <sup>4</sup> )
PFC 100	207,7	32,3
Özel Kesit	237,8	35,3

## 2.2. Yöntem

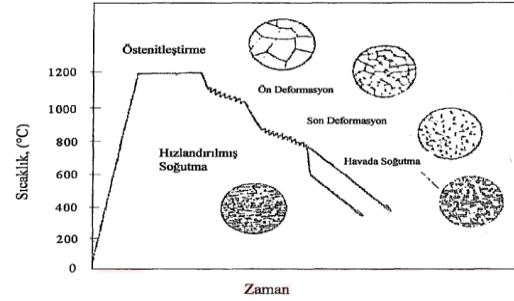
Mikro alaşımlı çelik tabiri ilk olarak –düşük miktarda niyobyum ve vanadyum içeren- yüksek mukavemetli düşük karbonlu çelikler için kullanılmıştır. Düşük karbonlu çeliklerde yüksek mukavemet elde etmede kullanılan temel prensip bu elementlerinin oluşturduğu karbür ve nitrür çökeltilerinin proses sıcaklarında çözünmeden kalmasına dayanmaktadır. Orta karbonlu çeliklerde ise durum biraz farklıdır. Mikro alaşım elementlerinin, özellikle vanadyumun, yüksek sıcaklıklarda çözünmesi ve soğuma sırasında ince çökeltiler halinde yeniden çökmesi beklenir. Orta karbonlu çeliklerin mukavemetleri vanadyum miktarına bağlı olarak artmaktadır. Genellikle %0.05-0.20 arasında vanadyum miktarları kullanılır.

Çökelti sertleşmesinin miktarı ayrıca azot miktarına da bağlıdır. Bu çeliklerin çekme mukavemeti yüzde olarak kabaca  $V+5xN$  fonksiyonuna bağlı olarak değişmektedir.

Bu sebeple bu çeliklerde azot miktarı % 0.02'e kadar yükselebilir [18].

Yüksek dayanımlı düşük alaşımlı çelikler (YDDA) olarak adlandırılan mikro alaşımlı çelikler, mekanik özellikleri geliştirilmek için kuvvetli karbür yada nitrür yapıcı elementlerden çok az miktarlarda ilave edilen çeliklerdir. Mikro alaşımlı çelikler, günümüzde, uygun termomekanik işlemler, farklı sertleştirme mekanizmaları ve düşük karbon içeriklerinden dolayı tokluk, mukavemet veya düşük karbon sıcaklıklarda gevrek kırılma emniyeti ve kaynak edilebilirlik gibi özelliklerini bir arada bulunduran bir malzeme grubu olarak tanımlanabilir.

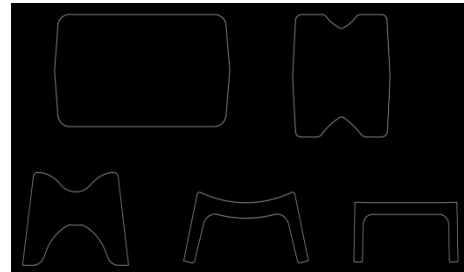
Kontrollü haddelemede işlemin belirli kısmında sıcaklık kontrol altında tutulur. Her bir hadde geçişinde merdanelerinin indirgeme miktarı önceden belirlenir ve en son bitirme sıcaklığı tanımlanır. Kontrollü haddeleme ve soğutmadaki ana amaç östenit yapıyı en ince ferrit yapıya dönüştürmektir. Şekil 10'da kontrollü haddelemenin şematik profili görülmektedir[19].



Şekil 15. Kontrollü Haddeleme [20]

## 3. Proses Tasarım ve Simülasyon Faaliyetleri

Literatür ve kuruluş altyapı gözetilerek elde edilen veriler ışığında paralel flanşlı özel kesitli profil modellenerek, simülasyon faaliyetlerinde girdi olarak kullanılacak olan sürtünme modeli ve katsayısı, 100x100 mm'lik hammadde olan kütüğün malzeme özellikleri modellenerek roll pass dizaynı yapılmıştır. Kuruluş altyapısına göre hadde düzenekleri hazırlama grubu, orta grup ve son şeklin verildiği finish grubu merdaneleri dikkate alınmıştır. Yukarıda belirtilen kısıtlar doğrultusunda kesit değişim sınırları belirlenmiş ve kesit değişimleri tasarlanmıştır.



Şekil 16. Özel Kesitli Profile Ait Kesit Değişim Tasarımları

Haddeleme işlemlerinde kuruluş altyapısı üretim proseslerini yönlendirmede birinci derecede önem arz ettiğinden, hadde motorlarının güçleri referans alınarak kalibre tasarımı yapılmıştır. Kalibre tasarımı ve simülasyon

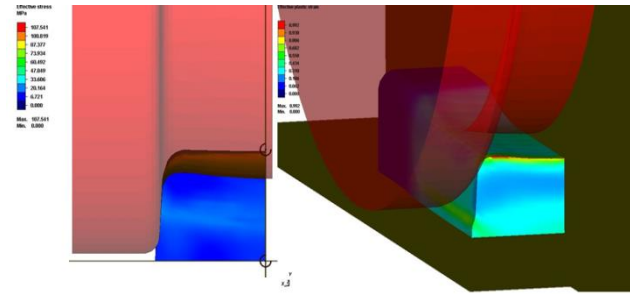


faaliyetlerinde kullanılan parametreler Çizelge 6'da gösterilmiştir.

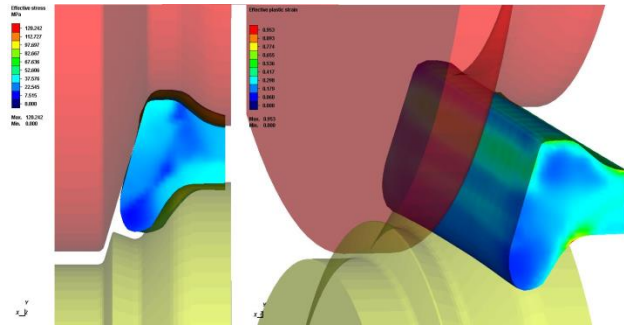
Çizelge 6. Simülasyonlarda Kullanılan Parametreler

Malzeme Cinsi	Mikroalaşımli Çelik
Kütük Boyutları	100x100 mm
Sürtünme Katsayısı ve Modeli	0,25 Coulomb
Hazırlama Grubunda Kesit Değişimi	%5-10
Orta Gruptaki Kesit Değişimi	%15-20
Finiş Grubunda Kesit Değişimi	%3-6

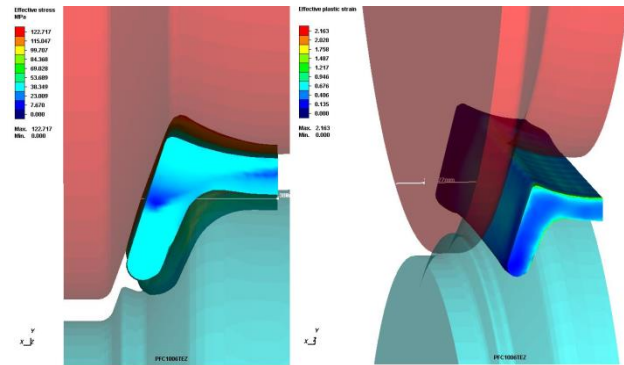
Çizelge 6'da verilen parametreler doğrultusunda tüm hadde kalibreleri için; kuruluş altyapısı verileri dikkate alınarak paso başına malzeme yayılması, sıcaklık değişimleri, motor torkları, gerilme-şekil değiştirme miktarları ele alınarak kesit bazında simülasyonlar gerçekleştirilmiş olup, hazırlama grubu tezgahlarına, orta grup tezgahlarına ve finish grubu tezgahlarında ait haddeleme aşamalarına örnekler verilmiştir.



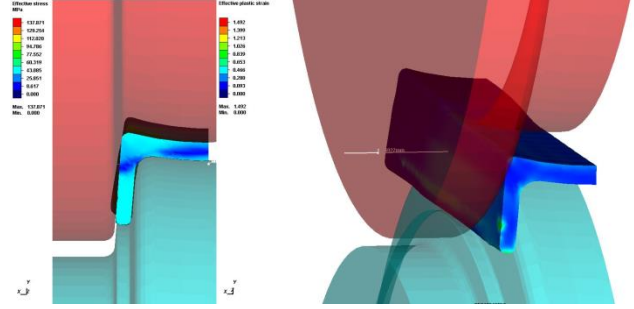
Şekil 17. Hazırlama Grubu Simülasyon Çalışması



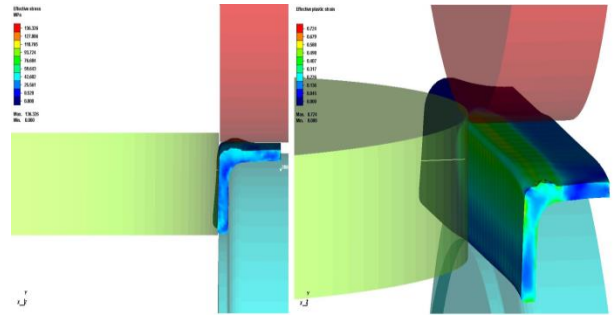
Şekil 18. Hazırlama Grubu Simülasyon Çalışması



Şekil 19. Orta Gruba Ait Simülasyon Çalışması



Şekil 20. Orta Gruba Ait Simülasyon Çalışması



Şekil 21. Finish Gruba Ait Simülasyon Çalışması

#### 4. Sonuçlar ve Yorumlar

Paralel flanşlı özel kesitli profile ait sonlu elemanlar temelli simülasyon faaliyetleri sonunda elde edilen optimize edilmiş parametreler doğrultusunda roll-pass dizaynı tamamlanmış olup, aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir:

1. Simülasyon çalışmalarında kullanılan kesit tasarımlarının gerçek üretimler esnasında alınan numune kesitler ile karşılaştırıldığında simüle üretimler ile gerçek üretimlerin kesit bazında ölçüsel olarak örtüştüğü belirlenmiştir.



Şekil 22. Gerçek Üretimler Esnasında Alınan Numune Kesitler

2. Simülasyon çalışmalarında gözlemlenerek optimize edilen malzeme yayılma mekanizmasının gerçek üretimlerde de verimli bir şekilde işlediği, kalibre doldurmama, ölçü ayak uyumsuzluğu ve ondülasyon gibi üretim hatalarının oluşmadığı belirlenmiştir.



Şekil 23. A: PFC100 B: Elde Edilen Özel Kesitli Profil

3. Mikroalaşımlandırma ve simülasyon temelli öngörüler sonucunda elde edilen özel kesitli profilden standartlar doğrultusunda çekme testleri ve çentik darbe testleri yapılmış olup, elde edilen test sonuçlarının; Çizelge 3'te verilen hedef mekanik değerleri sağladığı görülmüştür.

Çizelge 7. Mekanik Testler Sonucunda Elde Edilen Mukavemet Değerleri

Profil Cinsi	Akma Dayanımı (N/mm <sup>2</sup> )	Çekme Dayanımı (N/mm <sup>2</sup> )	% Uzama	Kırılma Enerjisi (J/cm <sup>2</sup> )
Özel Kesitli Profil	502 <sup>±6</sup>	628 <sup>±8</sup>	26 <sup>±2</sup>	157 <sup>±7</sup>

Sonlu elemanlar metodu temelli simülasyon faaliyetleri neticesinde elde edilen roll-pass dizaynı sayesinde, üretim hatalarından arındırılarak en verimli sıcak haddeleme prosesi tasarlanmış olup, mikroalaşımlama yöntemleri ile mekanik özellikleri iyileştirilmiş, özel kesit tasarımı sayesinde x-x ve y-y eksenlerindeki atalet momentleri artırılarak yük taşıma kapasitesi geliştirilmiş paralel flanşlı çelik profilin üretimi sağlanmıştır. Konstrüksiyonlarda PFC100 profilin kullanımının dayanım açısından yetersiz kaldığı durumlarda PFC125 kesitin kullanımının yerine kg/m değeri daha düşük fakat yük taşıma kapasitesi PFC100'den x-x ve y-y eksenlerine göre yaklaşık %30 daha fazla olan özel kesitli profilin kullanılması sağlanarak, çelik konstrüksiyonlu yapılarda paralel flanşları sayesinde daha kolay bağlantı şekilleri ile birleştirilebilen, kg/m değerinin düşük olması sayesinde daha düşük maliyetli profillerin kullanımının önü açılarak yapı inşa faaliyetlerindeki katma değer artırılmasına imkan sağlanmıştır.

## Kaynaklar

- [1] Ekinci S., Eşsiz Ö., Deprem Bölgelerinde Hafif Çelik Yapım Sistemleriyle Üretilen Konutların Uygulanabilirliği, Deprem Sempozyumu, 670-677, 2005.
- [2] Demirel F., Özkan E., Çelik Yapı Bileşenleri ve Yangın Güvenlik Önlemleri, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi Cilt 18, No 4, 89-107, 2003.
- [3] Nakai H., Matsui S., Yoda T., Kurita A., Trends in Steel-Concrete Composite Bridges in Japan, Structural Engineering International, Vol. 8, pp. 30-34, 1998.
- [4] Davison B., Owens G. W., Steel Designers' Manual 6th Edition, Blackwell Publishing, 2003.
- [5] Nataraja M.C., Design of Steel Structures, Course Notes, Sri Jayachamarajendra College of Engineering.

- [6] Taras A., Unterweger H., Proposal for a Stress Modification Factor for the Fatigue Design of Flange Thickness Transitions in Welded Girders, Engineering Structures 56, pp. 1758-1774, 2013.
- [7] Nakayama M., Tokuchi T., Kawashima H., Kaifuku S., Matsuno K., Nishi T., Construction of the Nhat Tan Bridge Superstructure, Developments in International Bridge Engineering, pp. 107-119, 2014.
- [8] Köksal N.S., Soğuk Çekme Çubuklarında Isıl İşlemlerle Mekanik Özelliklerin Değişimi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi Cilt 5, 1063-1066, 1999.
- [9] Zrogowicz W., Opiela M., Grajcar A., Kalinowska E., Krukiewicz W., Metalurgical Products of Microalloy Constructional Steels, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 44, pp. 7-34, 2011.
- [10] Adamczyk J., Development of the Microalloyed Constructional Steels, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 14, pp. 9-20, 2006.
- [11] Qingqiang H., Jia S., Chengxin Y., Junyou Z., Zongbo Z., Thermo-mechanical Modeling and Simulation of Microstructure Evolution in Multi-pass H-Shape Rolling, Finite Elements in Analysis and Design 76, pp. 13-20, 2013.
- [12] Groover M.P., Fundamentals of Modern Manufacturing 4th Edition, pp.396-405, ISBN 978-0470-467002.
- [13] Carruth M. A., Allwood J.M., The Development of a Hot Rolling Process for Variable Cross-Section I-Beams, Journal of Materials Processing Technology 212, pp. 1640-1653, 2012.
- [14] Çapan L., Plastik Şekil Verme, Makine Mühendisliği El Kitabı Cilt 2, 46-56, 1990.
- [15] Wen S.W., Hartley P., Pillinger I., Sturgess C.E.N., Roll Pass Evaluation for Three-Dimensional Section Rolling Using a Simplified Finite Element Method, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, Vol. 211, pp. 143-158, 1997.
- [16] Meran C., Kovan V., Berberoğlu O., Hadde Merdanelerinde Karşılaşılan Hasarlar ve Analizi, TIMAK-Tasarım İmalat Analiz Kongresi, 177-186, 2006.
- [17] ArcelorMittal, Channels (Parallel Flange): Hot Rolled, Weldable Structural Steel Sections, Data Sheet: E2.2, South Africa, 2005.
- [18] Llewellyn D.T., Hudd R.C., Steels: Metallurgy & Applications, Controlled Rolling/Thermomechanical Processing, pp. 147-152, 2004.
- [19] Erden M.A., Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilen Mikroalaşım Çeliklerinin Mikroyapı Mekanik Özellik İlişkisinin Araştırılması, Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi, 2015.
- [20] Karabulut H., Mikroalaşımli Çeliklerde Yaşlanma Sertleşmesinin Mekanik Özelliklere Etkisi, Bilim Uzmanlığı Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, 2004.

# MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF MIX NITRIDE BASED COATING PRODUCED ON VALVE STEEL BY TRD METHOD

## SÜBAP ÇELİĞİ YÜZEYİNDE TRD YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN KARIŞIK NİTRÜR ESASLI KAPLAMALARIN MİKROYAPI ÖZELLİKLERİ

Serkan Islak<sup>a</sup>, Cihan Özorak<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Kastamonu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü, Kastamonu, TÜRKİYE, E-posta: serkan@kastamonu.edu.tr, ozorak@kastamonu.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, kullanım yeri itibariyle sürekli aşınmaya maruz kalan supapların Termoreaktif Difüzyon (TRD) tekniği kullanılarak karışık nitrür esaslı kaplamalarla ile kaplanması ve mikroyapı özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, supap yüzeyine önce nitrürasyon işlemi uygulanmıştır ve sonra TRD yöntemiyle supap yüzeyine bor geçirilmiştir. Üretilen kaplamaların mikroyapı ve faz bileşimi incelemesi, taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ışın difraktogramı (XRD), X ışını enerji dağılım spektrometresi (EDS) ile yapılmıştır. Kaplamaların sertlikleri vikers olarak ölçülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** TRD, karışık nitrür kaplamalar, mikroyapı

### Abstract

In this study, coating with mix nitride based coating of valves, subjected to constant wear, by thermo-reactive diffusion (TRD) technique and examination of their microstructural features were carried out. For this purpose, firstly the nitriding process was applied to the valve surface and then boron deposited to valve surface by TRD method. Phase compound and microstructure of coatings were examined using scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and X-ray energy dispersive spectrometer (EDS). The hardness was measured as Vickers.

**Keywords:** TRD, Mix nitride coating, microstructure

### 1. Giriş

Otomotiv endüstrisinde kullanılan supaplar yüksek sıcaklıklarda çalıştıklarından gerek mekanik ve gerekse ısıl zorlamalara en çok maruz kalan parçalardan biridir. Supap yenmeleri, oyulması, kırılması, aşınması ve değişik biçimlerde şekil bozukluklarına uğraması sık rastlanan olaylardır [1, 2]. Supapların yüzey özelliklerini geliştirmek için yüzey kaplama işlemleri uygulanmaktadır [3]. Bu kaplama işlemleri genel olarak tungsten inert gaz (TIG) kaynaklı kaplama, lazer kaplama, plazma transferli ark (PTA) kaplama, ısıl püskürtme kaplama (plazma, HVOF vb.) işlemlerini içermektedir. Bu kaplama işlemlerinin prensibi kobalt, nikel, karbür esaslı toz veya çubuk halindeki kaplama malzemelerini, kaplanacak alt tabaka yüzeyinde ergitmek ve hızlıca katılaşmasını sağlamaktır. Bu şekilde dendiritik ve ötektik yapılar elde edilir ve sert fazların da oluşumu ile alt tabaka yüzeyinde sert ve aşınmaya dayanıklı kaplama tabakası üretilir [4, 5]. Bu

yöntemlerle üretilen kaplamalar için ikincil işlemlere gereksinim duyulması ve sertlik ve aşınma değerlerinde sınırlı değerlere ulaşılabilmesi, supap yüzeylerinin farklı kaplama yöntemleri ile kaplanmasına ihtiyaç duymuştur.

Supap yüzeylerinin kaplanmasında ince film kaplama yöntemleri tercih edilebilir. Bunlar, Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD), Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) ve Termo-Reaktif Difüzyon (TRD) teknikleridir. Fakat hem PVD hem de CVD tekniklerinin uygulanmasında vakum veya kontrollü atmosfere ihtiyaç duyulması ve kullanılacak teçhizatların karmaşık ve pahalı olması TRD tekniğini avantajlı kılmaktadır. Bu tekniğin patenti Japonyada Toyota firması tarafından alınmıştır ve uzun bir süredir endüstriyel alanda başarıyla uygulanmaktadır [6-9].

Son zamanlarda TRD yöntemi ile bor, vanadyum, niyobyum ve titanyum karbür esaslı kaplamaların üretimi yapılmıştır [10]. Fakat bor nitrür esaslı kaplamaların supap yüzeylerinde üretilebilirliğine dayalı bir çalışma literatürde yapılmamıştır. [11-14]. Bu çalışmada, TRD yöntemi kullanılarak supap çelik yüzeylerinde nitrür kaplamaların üretimi ve üretilen kaplamaların mikroyapı karakterizasyonu araştırılmıştır.

### 2. Materyal ve Yöntem

Deneyleerde kullanılan 1.4718 numaralı valf çeliği  $\Phi 10 \times 20$  mm ölçülere sahip talaşlı işlem görmüş halde temin edilmiştir. Valf çeliğinin kimyasal bileşimi Tablo 1'de görülmektedir. Kaplama işlemi için 0.4 mikron bor tozu, alümina ( $Al_2O_3$ ) ve amonyum klorür ( $NH_4Cl$ ) kullanılmıştır. Bor tozunun kimyasal bileşimi Tablo 2'de verilmiştir. TRD uygulamaları, paslanmaz çelikten imal edilen potalar (Şekil 1a) ve protherm yüksek sıcaklık fırını (Şekil 1b) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1 1.4718 nolu valf çeliğinin kimyasal bileşimi % ağı. (DIN X45CrSi9-3)

C	Si	Mn	Ni	P	S	Cr
0.4 - 0.5	2.7 - 3.3	< 0.6	< 0.5	< 0.04	< 0.03	8 - 10

Çizelge 2 Bor tozunun kimyasal bileşimi % ağı.

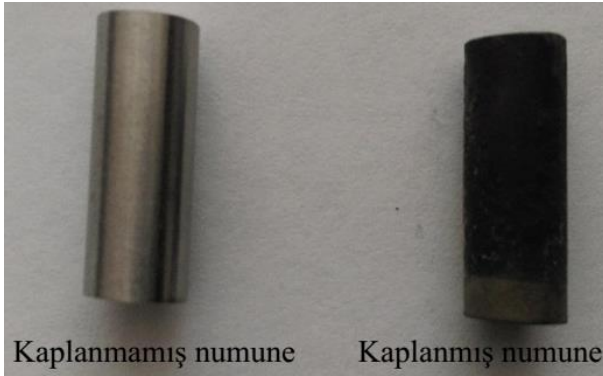
B	Mg
97-99	Maks. 1.5





Şekil 1. TRD işleminde kullanılan pota ve fırın.

Kaplanacak numunelerin tüm yüzeyleri 600-1200 mesh' lik zımparaya parlatılmıştır. Parlatılan numuneler TRD işlemi öncesi alkol ile temizlenmiştir. Kaplama işlemi için belirli oranlarda bor tozu, alümina ve amonyum klorür hassas terazi ile tartılarak karıştırılmıştır. Her deney için aynı gramaja sahip toz karışımı kullanılmıştır. Tüm yüzeyleri parlatılıp temizlenen numuneler paslanmaz çelik pota içerisine kaplama toz karışımıyla birlikte yerleştirilmiş ve potanın ağzı sıkıca kapatılmıştır. Daha sonra hazırlanan potalar 950 ve 1050 °C'lerde 2, 4 ve 6 saat süre parametreleri kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Her bir parametre için fırın işlem sıcaklığına sırası ile 600, 800 ve son işlem sıcaklığı olacak şekilde kademeli olarak ısıtılmıştır. İşlem sonrasında fırından çıkarılan potalar su ile hızla soğutulmuş ve potanın ağzı açılarak numuneler çıkarılıp yine hızlı bir şekilde suda soğutulmuştur. Kaplama öncesi ve sonrası örnek numune fotoğrafları Şekil 2'de görülmektedir.



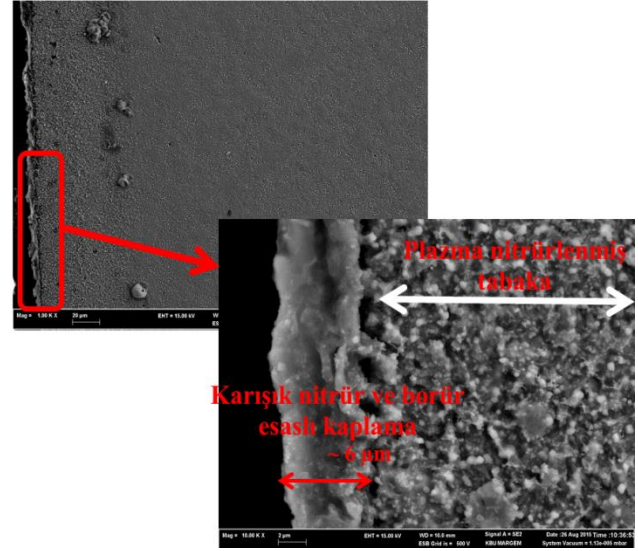
Şekil 2. Kaplanmamış ve kaplanmış numuneler.

TRD yöntemiyle kaplanan numuneler soğuk kalıplama tekniği kullanılarak kalıplanmış ve sırasıyla kaba ve ince zımparalama kademelerinden geçirilerek ana malzemeye ulaşıncaya kadar zımparalanmıştır. Zımparalanan numuneler sırasıyla 3 ve 1 mikronluk elmas solüsyonlar kullanılarak parlatılmış ve % 5'lik Nital çözeltisi kullanılarak dağlanmış. Böylece kaplama tabası kesiti ve kaplama tabası-ana malzeme ara yüzeyi optik mikroskopi ve SEM için hazır hale getirilmiştir. SEM analizleri için ise Carl Zeiss Ultra Plus Gemini FESEM ve FEI QUANTA 250 FEG marka SEM cihazları kullanılmıştır. SEM ile birlikte, kaplama tabası ve ara bölgesinde oluşması muhtemel fazlar için EDS analizleri de yapılmıştır. Farklı sıcaklık ve sürelerde TRD kaplama işlemi yapılan supap çeliğinin kaplama yüzeyi temizleme işleminden geçirildikten sonra yüzeyde oluşan fazları tespit etmek amacıyla X-ışını

analizi yapılmıştır. X-ışını analizleri, Rigaku Ultra IV XRD marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri SHIMADZU marka mikrosertlik cihazı ile ölçülmüştür. Kaplamaların sertlikleri üç farklı bölgeden 200 g yükte 10 sn sürede alınmıştır. Alt malzeme (supap çeliği), plazma nitrürlenmiş bölge ve son olarak karışık nitrür esaslı kaplama bölgesidir.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 3'de 950 °C'de ve 2 saat TRD işlemi uygulanan kaplama numunesinin SEM fotoğrafı verilmiştir. Karışık nitrür esaslı kaplama tabakasının plazma nitrürlenmiş tabakaya kısmen metalürjik olarak bağlandığı Şekil 5'den görülmektedir. Karışık nitrür esaslı kaplama tabakasının kalınlığı yaklaşık 6 µm olarak görülmektedir.



Şekil 3. 950 °C'de ve 2 saat TRD işlemi uygulanan kaplama numunesinin SEM fotoğrafı.

Şekil 4'de 950 °C'de ve 2 saat TRD işlemi uygulanan kaplama numunesinin EDS analizi verilmiştir. En üst tabakada borun değeri ağırlıkça % 21.33 iken 2. Tabakaya doğru 6.99 olmuştur. Bu durum homojen geçişin olduğunu göstermektedir. Ayrıca üst tabakada Fe ve N 'un varlığı demir nitrür, demir borür gibi fazların da oluştuğunu da göstermektedir.

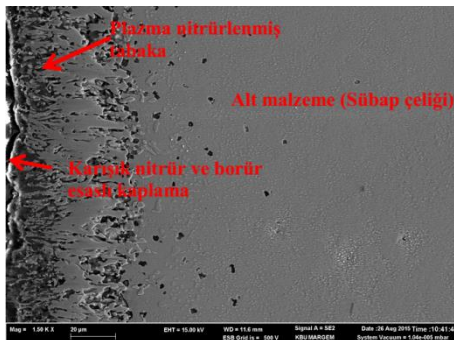


Spectrum	B	N	Si	Cr	Fe
1	21.33	18.71	3.86	19.21	36.89
2	6.99	9.90	3.85	19.59	59.67
Mean value:	14.16	14.30	3.85	19.40	48.28
Sigma:	10.14	6.23	0.01	0.26	16.11
Sigma mean:	7.17	4.40	0.01	0.19	11.39

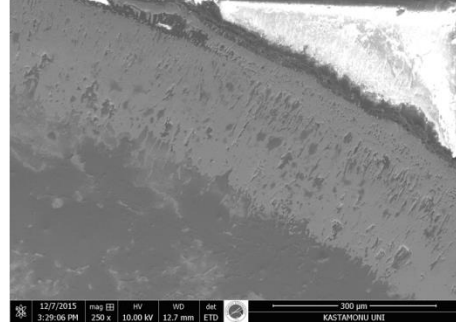
Şekil 4. 950 °C'de ve 2 saat TRD işlemi uygulanan kaplama numunesinin EDS verileri.

Şekil 5'de 1050 °C'de ve 2 saat TRD işlemi uygulanan kaplama numunesinin SEM fotoğrafı görülmektedir. Şekil 3'deki numuneye göre daha kalın bir karışık nitrür tabakası açıkça görülmektedir. Bu durum Arrhenius eşitliği [15, 16] ile açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça difüzyon hızlanmıştır. Şekil 6'da ise aynı sıcaklıkta fakat 6 saat sürede TRD işlemi uygulanmış kaplama numunesinin SEM fotoğrafı görülmektedir. Şekle göre işlem süresi arttıkça kaplama tabakasının kalınlığı artmıştır. Buda süreye bağlı olarak difüzyonun artması ile açıklanabilir [17].

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

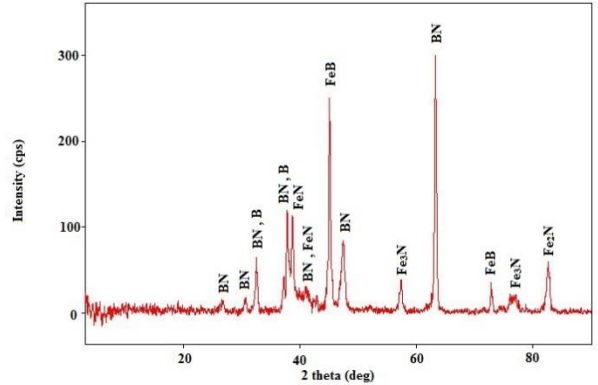


Şekil 5. 1050 °C'de ve 2 saat TRD işlemi uygulanan kaplama numunesinin SEM fotoğrafı.

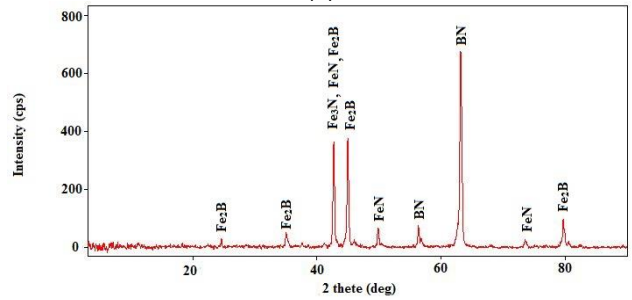


Şekil 6. 1050 °C'de ve 6 saat TRD işlemi uygulanan kaplama numunesinin SEM fotoğrafı.

X-ışını analizleri, Rigaku Ultra IV XRD marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapıda BN, FeN, Fe<sub>2</sub>N, Fe<sub>3</sub>N, FeB, Fe<sub>2</sub>B ve B fazlarının olduğu Şekil 7'deki 950 °C 2h (a) ve 1050 °C 6h (b) XRD grafiklerinden görülmektedir. Şekil 7a'da B fazı dikkat çekmektedir. Bu durum 950 °C 2h sıcaklık ve sürenin borun TRD işlemi için kısmen yetersiz olduğunu göstermektedir. Süre ve sıcaklık arttıkça bor fazı kaybolmuş ve diğer fazların şiddetlerinde de artış meydana gelmiştir.



(a)



(b)

Şekil 7. Kaplamaların XRD grafikleri; (a) 950 °C 2h ve (b) 1050 °C 6h.

Sertlik ölçümleri SHIMADZU marka mikrosertlik cihazı ile ölçülmüştür. Kaplamaların sertlikleri üç farklı bölgeden 200 g yükte 10 sn sürede alınmıştır. Alt malzeme (sübhap çeliği), plazma nitrülenmiş bölge ve son olarak karışık nitrür esaslı kaplama bölgesidir. Her bir bölgeden en az beş değer alınmış olup ortalamaları alınmıştır. Alt malzemenin sertliği yaklaşık 200 HV<sub>0.2</sub>, plazma nitrür tabakanın sertliği 1250 HV<sub>0.2</sub> ve karışık nitrür esaslı kaplama tabakasının sertliği ise 1300-1655 HV<sub>0.2</sub> arasında



değişmektedir (Tablo 3). Bu sertlik artışları kaplamada sert ve gevrek olan nitür ve borür fazların oluşmasıyla açıklanabilir.

Çizelge 3 Kaplamaların sertlik değerleri (HV<sub>0.2</sub>).

Bölgeler / Numuneler	Alt tabaka	Plazma nitürlü tabaka	Karışık nitürlü tabaka
İşlemsiz	205	-	-
950°C 2 h	197	1240	1302
950°C 4 h	200	1258	1454
950°C 6 h	201	1247	1502
1050°C 2 h	205	1250	1550
1050°C 4 h	202	1238	1575
1050°C 6 h	207	1260	1655

#### 4. Genel Sonuçlar

- SEM incelemelerine göre kaplanmış numune üç kısımdan oluşmuştur. Alt malzeme, plazma nitürlü tabaka ve nitür ve borürlü üst tabakadır. Plazma nitürlü tabakanın homojen olmasına karşın, en üst bölgedeki borür ve nitürlü katmanın kısmen homojen olduğu tespit edilmiştir. Yine SEM fotoğraflarından TRD işlemi arttıkça kaplama tabakasının (borür ve nitürlü tabaka) arttığı gözlenmiştir.
- Numunelerin faz analizini tayin etmek için yapılan XRD analizi sonuçlarına göre yapıda Yapıda BN, FeN, Fe<sub>2</sub>N, Fe<sub>3</sub>N, FeB, Fe<sub>2</sub>B ve B fazları oluşmuştur. Sıcaklık ve süre arttıkça fazlar belirginleşmiş bor fazı kaybolmuştur.
- Alt malzemenin sertliği yaklaşık 200 HV<sub>0.2</sub>, plazma nitürlü tabakanın sertliği 1250 HV<sub>0.2</sub> ve karışık nitür esaslı kaplama tabakasının sertliği ise 1300-1655 HV<sub>0.2</sub> arasında değişmektedir.

#### 5. Teşekkür

Bu çalışmanın yürütülmesi ve sonuçlandırılması ile ilgili konularda KÜBAP 01/2013-44 nolu proje ile maddi destek sağlayan Kastamonu Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri (KÜBAP) Birimine, teşekkür ederiz.

#### Kaynaklar

- [1] Forsberg, P., Hollman, P. and Jacobson, S., Wear mechanism study of exhaust valve system in modern heavy duty combustion engines, *Wear*, Vol. 271, 9–10, 2477-2484, 2011.
- [2] Benac, D.J. and Page, R.A., Integrating Design, Maintenance, and Failure Analysis to Increase Structural Valve Integrity ASM International, PFANF8, 3, 31 – 43, 2001.
- [3] Smolenska, H., The gas corrosion of the cobalt base clad layer at elevated temperature, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 18, 1-2, 235-238, 2006.
- [4] D'Oliveira, A.S.C.M., Paredes, R.S.C. and Santos, R.L.C., Pulsed current plasma transferred arc hardfacing, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 171, 167–174, 2006.

- [5] Islak, S., Eski, O., Buytoz, B., Karagöz, M. and Stokes, J., Microstructure and microhardness characterization of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-SiC Coatings Produced Using the Plasma Transferred Arc Method, *MP Materials Testing*, vol. 54, 11-12, 793-799, 2012.
- [6] Fan, X.S., Yang, Z.G., Zhang, C., Zhang, Y.D. and Che, H.Q., Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, 2, 641-646, 2010.
- [7] Şen, U., Kinetics of niobium carbide coating produced on AISI 1040 steel by thermo-reactive deposition technique, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 86, 1, 189-194, 2004.
- [8] Aghaie-Khafri, M. and Fazlalipour, F., Kinetics of V(N,C) coating produced by a duplex surface treatment, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, 17, 4107-4113, 2008.
- [9] Castillejo, F.E., Marulanda, D.M., Olaya, J.J. and Alfonso, J.E., Wear and corrosion resistance of niobium–chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 254, 104-111, 2014.
- [10] Shan, J., Pang, Z.G., Luo, F.Q. and Wei, F.D., Kinetics of V(N,C) and Nb(N,C) coatings produced by V–Nb–RE deposition technique, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, 19–20, 4322-4327, 2012.
- [11] Benko, E., Wyczesany, A., Barr, T.L., CBN-metal/metal nitride composites, *Ceramics International* Vol.26, 639-644, 2000.
- [12] Zhao, Y., Wang, M., Effect of sintering temperature on the structure and properties of polycrystalline cubic boron nitride prepared by SPS, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209, 355-359, 2009.
- [13] Hotta, M., Goto, T., Spark Plasma Sintering of βSiAlON-cBN Composite, *Materials Science Forum*, Vol. 561–565, 599-602, 2007.
- [14] Islak, S., Kır, D. and Çelik, H. Investigation of the usability of cubic boron nitride cutting tools as an alternative to diamond cutting tools, *Archives of Metallurgy and Materials*, Vol. 58, 4, 1119–1123, 2013.
- [15] Shenhar, A., Gotman, I., Gutmanas, E.Y., Ducheyne P., Surface modification of titanium alloy orthopaedic implants via novel powder immersion reaction assisted coating nitriding method *Mater Sci Eng A*, 268:40–46. 1999.
- [16] Arai, T., Carbide coating process by use of molten borax bath in Japan, *Journal of Heat Treating*, Vol. 1, 2 15–22, 1979.
- [17] Askeland, D.R., The science and engineering materials, Cole, CA, USA, Thomson Brooks, 216–217, 2003.

# PARAMETRIC MODELLING OF FRETTING BEHAVIOR OF ALUMINA

## ALÜMİNLERİN TİTREŞİMLİ SÜRTÜNME DAVRANIŞLARININ PARAMETRİK MODELLEMESİ

A.G. URAL<sup>a</sup>, J. DENAPE<sup>b</sup>, J.-Y. PARIS<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fak., Samsun, Türkiye, E-posta: guralp.ural@omu.edu.tr

<sup>b</sup> Université de Toulouse, Laboratoire Génie de Production, Ecole Nationale D'Ingénieurs de Tarbes (ENIT), Tarbes, Fransa, E-posta: denape@enit.fr

<sup>c</sup> Université de Toulouse, Laboratoire Génie de Production, Ecole Nationale D'Ingénieurs de Tarbes (ENIT), Tarbes, Fransa, E-posta: paris@enit.fr

### Özet

Bu çalışmanın amacı, alüminlerin (alüminyum oksit) birbirlerine karşı titreşimli sürtünme aşınmasında (fretting-wear) sürtünme davranışlarının parametrik olarak modellenmesidir. Alüminler, doğal sinterleme ve kıvılcım plazma sinterleme (SPS) gibi farklı yöntemler ile havacılık uygulamaları için üretilmiştir. Modellemenin temelini oluşturacak testler için, serbest titreşimli sürtünme oluşturan bir aşınma cihazı kullanılmıştır. Aşınma testleri ile alümin çiftleri, sinterleme tekniği, yükleme koşulları, yüzey pürüzlülüğü açısından karşılaştırılmalı incelenmiştir. Alümin çiftlerinin tümünde ortak olan sabit bir sürtünme ve doğrusal bir kayma davranışı tespit edilmiştir. Bu ortak davranış, çeşitli parametrelerin hesaplanabilmesini ve tribolojik sistemin tanımlanmasını ve buna göre de bir parametrik model çıkarılmasını sağlamıştır. Oluşturulan model parametreleri sayesinde yeni koşullarda elde edilebilecek sonuçlara interpolasyon oluşturulabilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Alümin, kıvılcım plazma sinterleme, titreşimli sürtünme, parametrik modelleme, havacılık malzemeleri.

### Abstract

The objective of this study is parametric modelling of the tribological behavior of alumina versus alumina counterfaces at fretting-wear. Alumina ceramics are elaborated by different sintering methods, such as (natural) sintering and spark plasma sintering (SPS), for aerospace applications. Alumina ceramics have been studied by a free-displacement fretting wear testing device in order to get experimental data, which is the backbone of this parametric modelling study. During wear tests, comparative studies of alumina couples are performed for sintering methods, loading conditions and surface roughness. Consequently, a global behavior for all alumina couples has been identified: constant friction coefficient and linearly decreasing sliding distance. This common behavior served to calculate diverse parameters, identify the tribological system and build a parametric model. With this model, the results obtainable at new fretting conditions could have been interpolated.

**Keywords:** Alumina, spark plasma sintering, fretting-wear, parametric modelling, aerospace materials.

### 1. Giriş

Hava araçlarında mekanik bileşenlerin bağlantı noktalarında kullanılan ileri teknoloji malzemeler sıklıkla aşırı çalışma koşullarına maruz kaldıklarından dolayı çabuk yıpranıp çalışma ömürlerini doldurmaktadırlar. Bu durum, mekanik bileşenlerin belli sıklıklarda değiştirilmelerini gerektirmektedir. Bu nedenle, mekanik bileşenlerin çalışmaları sırasında gerçekleşen temas mekanizmalarını belirlemek ve malzemelerinin davranışlarını anlamak ayrı bir önem taşımaktadır [1]. Sistemlerde devamlı mevcut olan, kalkış-iniş esnasında farklılaşan titreşim hareketleri beraberinde temas noktalarında aşınma ve yorulma gibi mekanik hadiselerle neden olmaktadır. Titreşimli sürtünme aşınması veya kısaca "fretting" diye tabir edilen bu olay hava araçlarının bakım ve onarım maliyetlerinin en önemlilerinden birini oluşturmaktadır [1, 2].

Konvansiyonel sinterleme tekniklerinden biri olan doğal sinterlemede, toz malzeme karışımına ilk şekli verildikten sonra sadece sıcaklığın etkisiyle sinterlenmektedir [3]. SPS yönteminde ise, hem elektrik akımı sayesinde ısı artırımı, hem de isostatik basınçla malzeme tozlarının sinterlenmesi sağlanmaktadır [4]. SPS yöntemi doğal sinterlemeye göre daha yeni, hızlı ve kontrollü bir yöntemdir. SPS sistemlerinin yatırım maliyetleri yüksek olsa bile, etkin bir üretim yöntemi olması ve SPS tekniğinin nanokristal, tek kristal, saydam/yarı saydam ve çok katmanlı malzeme üretimini mümkün kılması nedeniyle ileri teknoloji seramik malzemeler için özellikle tercih edilmektedirler [5].

Fretting üzerine yapılan modelleme çalışmaları genelde bu hasar mekanizmasının aşınma ve yorulma kısımlarına odaklanmıştır [6-10]. Sürtünme ya da titreşimli sürtünmenin parametrik veya deneysel temelli modellemeleri üzerine az sayıda çalışma mevcuttur [11-13]. Ancak, bu çalışmalar daha çok havacılıkta kullanılan metal alaşımları üzerine olup, alümin veya seramikler üzerine her hangi kaynak bulunmamaktadır.

Çalışmada, serbest titreşimli sürtünme aşınması koşullarında çalışan alüminyum oksit seramik çiftlerinin deneysel verilere dayalı olarak parametrik modellenmesi yapılmıştır. Deneysel malzeme ve test parametreleri (dik yük, yükleme tipi, yüzey pürüzlülüğü, sinterleme tekniği) değiştirilmiştir. Deneysel sonuçlarında elde edilen tribolojik parametreler (kayma oranı, sürtünme katsayısı, durma eşiği) göz önünde bulundurularak

karşılaştırılmaları mümkün hale gelmiştir. Ayrıca, yeni koşullarda elde edilebilecek parametrik sonuçların interpolasyonu yapılabilmektedir.

## 2. Malzeme ve Yöntem

### 2.1. Malzemeler

Çalışmada alümin (99,7%  $Al_2O_3$ ) seramikleri kullanılmıştır. Numuneler, doğal sinterleme ve SPS üretim metotlarıyla sentezlenmiştir. Triboloji testlerinde kullanılan alüminlerin üretim koşulları Çizelge 1'de verilmiştir. Deneylerde karşıt yüzeyleri oluşturan alümin numuneler yarı küresel pin ve silindirik disk şeklinde iki ayrı geometride üretilmişlerdir. Hazırlanan A1 ve A2 tipi numunelerin daha sonra, Arşimet yöntemiyle yoğunluk; üç testi nokta eğme ile kırılma direnci  $\sigma_f$  ve tokluğu  $K_{IC}$ ; mikro-vickers ile mikro sertliği HV ölçülen alüminlerin fiziksel özellikleri Çizelge 2'de sunulmuştur. Burada, aynı kimyasal içeriğe sahip alümin tozlarıyla elde edilen masif numunelere sinterleme tekniğinin malzemelerin fiziksel özelliklerine etkisi net bir şekilde görülebilmektedir. Yoğunluk  $d$ , ve kırılma tokluğu gibi özellikler iki teknik için de yaklaşık aynı düzeyde kalırken; SPS ile üretilen alüminlerde doğal sinterlemeyle üretilenlere oranla, tanecik boyutu  $D$  üçte birine düşmüş, kırılma direnci  $\sigma_f$  iki katına çıkmış, vickers sertlikleri HV de yaklaşık % 30 oranında artmıştır. Ayrıca, malzemelerin mekanik yöntemler ile parlatılan yüzeyleri ve eğme testi sonrası kırılma yüzeylerine bakılarak mikroyapıları, olası kırılma mekanizmaları, tane boyu ve geometrileri incelenmiştir (Şekil 1 ve 2). Yüzey pürüzlülüğünün tribolojik parametrelere etkilerini anlamak amacıyla, aşınma testlerinin bazılarında yüzeyi parlatılmamış SPS numuneleri test edilmiştir ve bu numuneler A2b olarak adlandırılmıştır.

Çizelge 1 Alüminlerin üretim koşulları

Kod	Kimyasal İçerik	Sinterleme Tekniği	Sinterleme Koşulları ( $T_P$ , $t_P$ , $P_P$ )
A1	99,7% $Al_2O_3$ -0,3%MgO	Doğal	1700 °C, 120', -
A2	99,7% $Al_2O_3$ -0,3%MgO	SPS	1350 °C, 3', 150 MPa

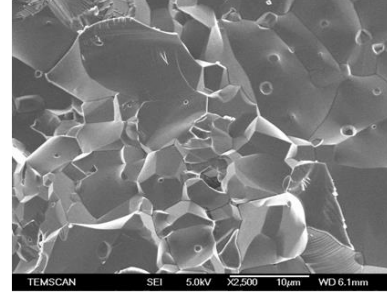
Çizelge 2 Alüminlerin temel fiziksel özellikleri

Kod	Yoğunluk $d$	Tanecik boyutu $D$ ( $\mu m$ )	Kırılma Direnci $\sigma_f$ (MPa)	Kırılma tokluğu $K_{IC}$	Mikro-Vickers sertliği HV
A1	3,92	8	320 ± 5	5 ± 0,1	1570 ± 70
A2	3,98	2,5	650 ± 10	5 ± 0,2	2010 ± 110

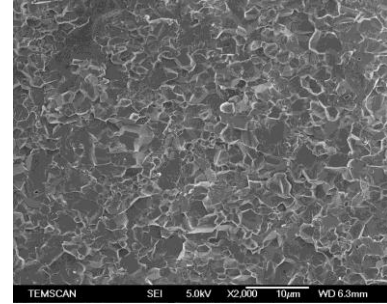
### 2.2. Aşınma Testleri

Triboloji deneyleri için, serbest titreşimli sürtünme oluşturan bir aşınma cihazı kullanılmıştır. Test aleti serbest çevrimde çalışmaktadır, yani sistemde titreşim hareketi serbest bırakılmıştır. Bu anlamda, titreşimin başlangıç genliği  $\delta_i$  ayarlandıktan sonra, karşıt yüzeyler temas ettirilir; ve herhangi müdahale olmadan titreşim genliği  $\delta$  test boyunca sürtünmeye göre serbestçe değişir. Gerçek titreşim genliği  $\delta$  ve yatay kuvvet  $Q$  arasında doğrudan ve sistematik bir ilişkinin mevcut olduğu gözlemlenmiştir: yatay kuvvetin artışı titreşim genliğinde azalmaya neden

olmaktadır. Durma eşiği olan  $G$  noktasına kadar dik kuvvet (yük) artırıldığı takdirde, sistemdeki karşıt yüzeyler arasındaki titreşim hareketi durur.



Şekil 1. A1 alüminin yüzey fraktografisi



Şekil 2. A2 alüminin yüzey fraktografisi

Aşınma aletinin serbest titreşimde çalışma prensibinden ötürü, gerçek titreşim genliği  $\delta$  ve yatay kuvvet  $Q$  ile oluşturulan titreşim döngülerinin dikdörtgen benzeri şekilleri test boyunca değişiklik gösterir. Döngü şekillerindeki bu değişiklikler, test sisteminin çalışma koşulları ve karşıt yüzeylerde oluşan potansiyel hasarlar hakkında bilgi verirler.

Teste başlamadan önce, pin ile diskin karşıt yüzeyleri arasında temas bulunmamakta ve titreşim motoru boşta çalışmaktadır. Bu esnada, motor kontrol edilerek başlangıç titreşim genliği  $\delta_i$ , dik kuvvet  $P$ , frekans  $\nu$  ve süre  $t$  ayarı yapılmaktadır. Teste başlanırken ise, yüzeylerin teması sağlanır; başlangıç titreşim genliği  $\delta_i$  gerçek titreşim genliği olan  $\delta$  değerine düşer.

Başlangıç parametreleri:

$\delta_i$  : Başlangıç titreşim genliği ( $\mu m$ )

$P$  : Uygulanan dik kuvvet (N)

$\nu$  : Frekans (Hz)

$t$  : Test süresi (sn)

Test süresince ölçülen parametreler

$\delta$  : Gerçek titreşim genliği ( $\mu m$ )

$Q$  : Ölçülen yatay kuvvet (N)

$\delta$  mesafesinin büyüklüğü testler süresince sadece ölçülmekte, ancak titreşimin genliği bu mesafeye zorlanmamaktadır. Bu parametre, aynı anda hem titreşimden ötürü yüzeyde oluşan şekil değişikliğini hem de gerçek kaymayı hesaba katmaktadır.

Hesaplanan parametreler

$\delta_0$  : Döngü açıklığı ( $\mu m$ )

$D_0$  : Toplam gerçek kayma mesafesi

$G$  : Durma eşiği (N)

$\mu$  : Sürtünme katsayısı

$E_i$  : Bir döngü süresince temas yüzeyinde yayılan enerji

$E_t$  : Toplam enerji (J).

$E_{dt}$  : Test süresince yüzeye yayılan toplam enerji (J)

$$D_0 = 4 \sum_{i=1}^N \delta_0 \quad (1)$$

Döngü açıklığı  $\delta_0$ , yatay kuvvetin sıfır olduğunda titreşimin genliği olarak tanımlanmaktadır. Bu değer, yüzeydeki gerçek kayma mesafesine denk gelmektedir. Toplam gerçek kayma mesafesi  $D_0$  hesaplanırken kullanılan döngü açıklığı  $\delta_0$  anlık döngü açıklıklarının ortalamasıdır. Toplam enerji miktarı  $E_t$  titreşimli sürtünme döngüsünü ifade eden dikdörtgenin iç alanını (yani  $4\delta \cdot Q$ ) ifade eder.

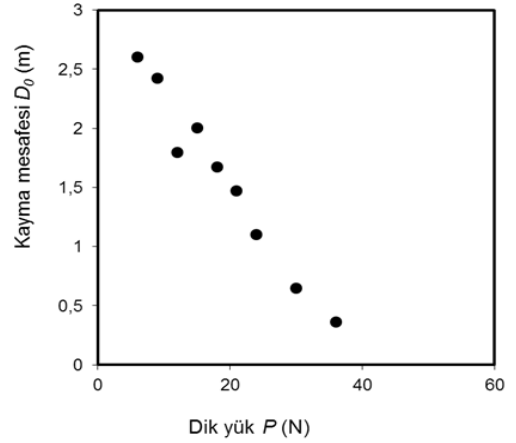
Deney öncesinde alümin pin ve disk numuneler, ultrason banyosunda ayrı ayrı deterjan çözeltisi, tazyikli musluk suyu, demineralize su, alkolde yıkanıp ve yüzeylerindeki yağ tabakalarından arındırılarak kurutulmuştur. Sonrasında, alümin pin-disk çiftleriyle eş frekans  $\nu = 10$  Hz ve titreşim genliği  $2\delta_i = 150 \mu\text{m}$  ( $\pm 75 \mu\text{m}$ ) değerlerinde sabit ve artan yüklemeli olarak iki çeşit aşınma testi yapılmıştır. Sabit yüklemeli testlerde, tüm test sırasında dik kuvvet  $P \cdot 10^4$  döngü boyunca sabit tutulmuştur. Artan yüklemeli testlerde ise, sistem durma eşiğine ulaşıncaya kadar her  $10^4$  döngüde bir uygulanan yük 3 N arttırılmıştır.

### 3. Bulgular ve tartışma

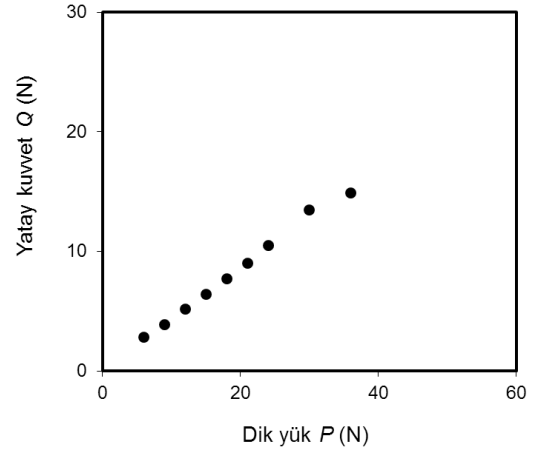
#### 3.2. Deneysel bulgular

Alüminlerin çiftlerinin, sinterleme tekniği, yükleme koşulları, yüzey pürüzlülüğü açısından üç grup halinde titreşimli sürtünme testleri yapılmıştır. Her grupta, titreşim genliği  $\delta$  ve yatay  $Q$  kuvvetleri ölçülüp, sonrasında sistematik olarak dik/yatay kuvvet oranı  $Q/P$ , toplam gerçek kayma mesafesi  $D_0$  gibi deneysel parametreler hesaplanmıştır.

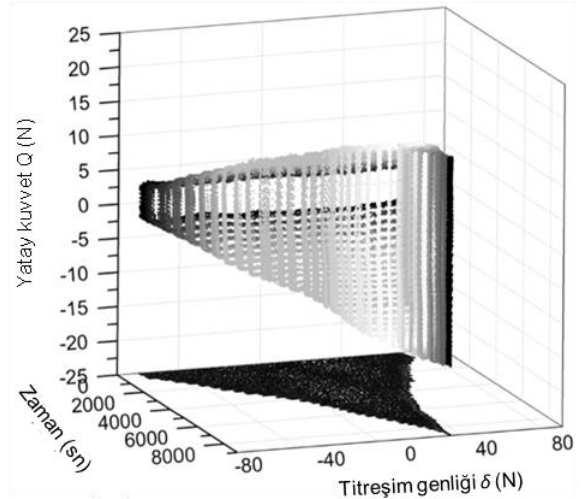
Sinterleme tekniklerinin etkilerine bakılan ilk grupta, artan test koşullarında test edilen A1/A2 ve A1/A1 çiftlerinde, her dik kuvvet  $P$  artışında kayma mesafesinin  $D_0$  belirgin ancak doğrusal bir düşüş yaşadığı görülmüştür. Kayma halinde  $Q/P$  oranına denk olan sürtünme katsayılarının  $\mu$  yük arttıkça çok az bir iniş göstererek nispeten sabit bir oran olarak kalmıştır. İki çift arasında, kayma mesafesi çok benzer değerlerdeyken, sürtünme katsayısı değerleri A1/A2 çiftinin %8 daha yüksektir.



Şekil 3. A1/A1 alümin çiftinin artan yüklemeli testte kayma mesafesi ( $D_0$ ) deneysel eğrisi



Şekil 4. A1/A1 alümin çiftinin artan yüklemeli testte yatay kuvvet ( $Q$ ) deneysel eğrisi



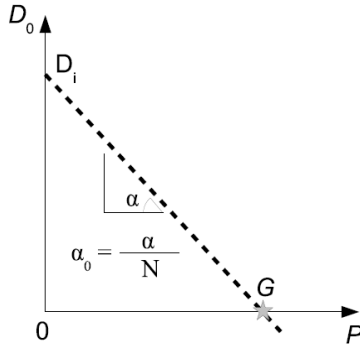
Şekil 5. Durma eşiği: A1/A2 alümin çiftinin artan yüklemeli testte titreşim genliği ( $\delta$ ) - zaman ( $t$ ) - yatay kuvvet ( $Q$ ) deneysel eğrisi

Diğer grupta, A1/A2 çiftleri hem sabit hem de artan yüklemelerde test edilmiştir. İlk gruba göre çok benzer bir şekilde yatay kuvvet  $Q$  ve kayma mesafeleri  $D_0$  dik kuvvetin  $P$  artışına göre, sırasıyla, doğrusal bir artış ve azalma göstermiştir. Dolayısıyla, sürtünme katsayısı

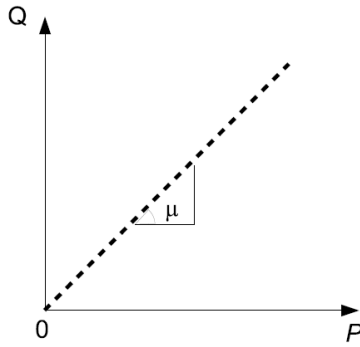
durma eşiğine kadar sabit bir seviyede seyretmiştir. Bu durum, yüzey pürüzlülüğüne bakılan son grupta da bozulmamış, aynı doğrusal eğilimler ve sabit sürtünme kat sayısı orada da tespit edilmiştir. Bu eğilim, bütün kayma mesafesi ( $D_0$ ) ve yatay kuvvet ( $Q$ ) deneysel eğrilerinde açık görülebilmektedir (örn. Şekil 3 ve 4). Durma eşiği noktası  $G$  ise deneylerde eşik yüküne gelindiğinde titreşim genliğinin sıfıra yakın değerlere yaklaşıldığında fiziksel olarak belirlenebilmektedir (Şekil 5).

### 3.2. Parametrik Modelin Oluşturulması

Titreşimli sürtünme testlerinde kullanılan alümin çiftlerinin genel olarak hem kayma mesafesi hem de yatay kuvvet anlamında doğrusal bir gelişim göstermektedir. Dolayısıyla, çalışılan bütün koşullarda durma eşiği ve sürtünme katsayılarını belirlemek mümkün olmuştur. Bu doğrusallık hipotezi sayesinde, her deney için çeşitli tribolojik parametreler tanımlanmıştır (Şekil 6 ve 7).



Şekil 6. Kayma mesafesi ( $D_0$ ) parametrik model eğrisi



Şekil 7. Yatay kuvvet ( $Q$ ) parametrik model eğrisi

Doğrusallık hipotezi, kayma mesafesi  $D_0$  ve yatay kuvvet için iki temel denklemi (2,3) oluşturmaktadır (Şekil 5 ve 6).

$$D_0 = \alpha P + D_i \quad (2)$$

$$Q = \mu P \quad (3)$$

(2)'de kullanılan  $\alpha$  terimi  $D_0(P)$  fonksiyonunun eğimine karşılık gelmektedir ve test süresine yani döngü sayısına  $N$  orantılıdır. Bu anlamda, yeni bir orantısallık hipotezi ile kayma mesafesini  $D_0$  göstermek mümkündür.

$$D_0 = N\alpha_0 P + D_i \quad (4)$$

Yeni kayma mesafesi denklemi (4)'te kullanılan  $\alpha_0$  terimi kayma katsayısı olarak nitelendirilebilir ve aşağıdaki orana (5) eşittir.

$$\alpha_0 = \frac{\alpha}{N} \quad (5)$$

Kuvvetin sıfıra eşitlendiği durumlarda (1)'de oluşan eğrinin dik eksenini kestiği noktadaki değeri  $D_i$  mesafesine eşittir. Bu mesafe de döngü sayısına  $N$  bağlı bir değerdir(6).

$$D_i = 4N\delta_i \quad (6)$$

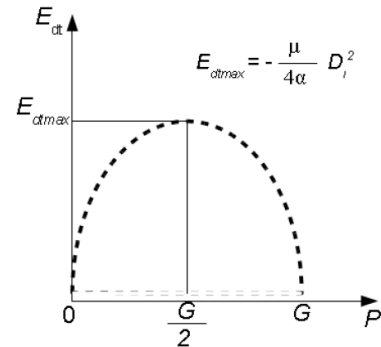
Artan yüklemeli  $10^4$  döngü devam eden testlerde 3 m olan  $D_i$  mesafesi,  $5 \cdot 10^4$  döngü boyunca süren sabit yüklemeli testlerdeyse 15 m kadar olmaktadır.  $D_0(P)$  fonksiyonunun mesafenin sıfıra düştüğü noktaya extrapole edildiği takdirde bu değer durma eşiği  $G$ 'yi verir. Bu işlem aşağıdaki gibi (7) denklemleriyle ifade edilir.

$$G = -\frac{D_i}{\alpha} \quad \text{veya} \quad G = -\frac{4\delta_i}{\alpha_0} \quad (7)$$

Daha evvelden de gösterildiği üzere, sistemde kayma olduğu takdirde,  $Q(P)$  fonksiyonunun  $\mu$  olan eğimi ortalama sürtünme katsayısını verir. Temas rijitliği sonsuz kabul edilirse, dikdörtgen benzeri şekildedeki titreşimli sürtünme döngüleri  $\delta(Q)$  gözlemlendiğinde temas yüzeyinde yayılan enerji  $E_{dt}$  önceden verilen parametreler ile hesaplanabilir (8).

$$E_{dt} = \sum_{i=1}^N 2Q_i \cdot 2\delta_{0i} \approx Q(P) \cdot D_0(P) \quad (8)$$

$$= \mu P(N\alpha_0 P + D_i) = E_{dt}(P)$$



Şekil 8. Yüzeye yayılan toplam enerji  $E_{dt}$  model eğrisi

Bu ifade (8), temas yüzeyinde yayılan enerjinin  $E_{dt}$ , dik  $P$  yükünün ikinci dereceden bir fonksiyonu, yani sıfır ve  $G$  durma eşiğinde kesen bir parabol olduğunu göstermektedir. Enerji fonksiyonunun  $E_{dtmax}$  koordinatlarında bir azami noktası bulunmaktadır (Şekil 8).

Dik yükün değeri  $P = -\frac{D_i}{2N\alpha_0}$  eşit olduğunda,  $E_{dtmax}$  yüzeyde yayılan toplam azami enerjisi (9):



$$E_{dtmax} = -\frac{\mu}{4N\alpha_0} D_i^2 \quad (9)$$

Dik yük  $P = G/2$  değerine eşitlendiğinde,  $E_{dtmax}$  terimi aşağıdaki şekilde de yazılabilir(10):

$$E_{dtmax} = -\frac{4\mu}{\alpha_0} N\delta_i^2 \quad (10)$$

Temas yüzeyinde yayılan toplam azami enerji  $E_{dtmax}$  ile döngü sayısı  $N$  doğru orantılıdır(9, 10). Bu nedenle,  $E_{dtmax}$  enerji parametreleri sadece tek bir döngü için aşağıdaki gibi olacaktır(11).

$$\frac{E_{dtmax}}{N} = -\frac{4\mu}{\alpha_0} \delta_i^2 \quad \text{veya} \quad \frac{E_{dtmax}}{N} = \mu G \delta_i \quad (11)$$

Bir döngü süresince yüzeyde yayılan azami enerji sürtünme katsayısı ve  $G$  durma eşiği yüklerinin çarpımı ile orantılıdır (başlangıç titreşim genliği  $\delta_i$  burada sabit kabul edilmiştir). Alümin çiftlerinin farklı yükleme koşullarındaki aşınma testlerinden elde edilen deneysel enerji verileri  $E_{dt}(P)$  ile parametrik model eğrisi iki örnek grafik (Şekil 9 ve 10)'te görülmektedir. Deneysel çıktılar ve modelin, bazı durumlarda aralarında farklılaşmalar olsa da, iyi bir eşleşme görülmektedir. Bu farklılıkların, özellikle yüzey pürüzlülüğüne bağlı, yüzeyde oluşan kararsızlıklardan dolayı oluştuğu düşünülmektedir.

### 3.2. Modelleme Bulguları

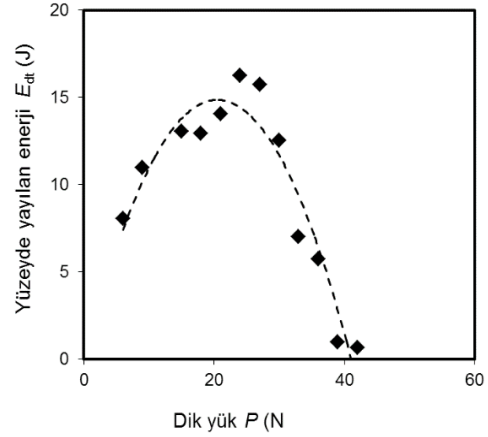
Parametrik model yaklaşımı, bazı kısmi etkenlerin etkisini azaltsa da, alüminler ile yapılan titreşimli sürtünme şartlarındaki testler arasında karşılaştırmayı kolaylaştırmaktadır. Model, özellikle bu çalışmanın test koşulları dışında kalan şartlardaki tribolojik parametreler hakkında öngörü sağlamaktadır.

Toplam gerçek kayma mesafesi  $D_0$  (3) denklemine (5)'deki  $D_1$  terimi konduğunda,  $D_0$  denklemi aşağıdaki haline dönüşür (12):

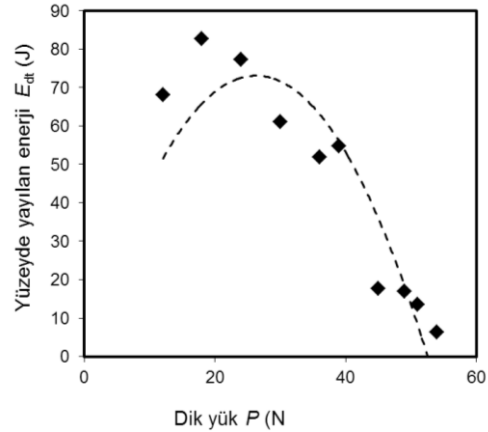
$$D_0 = N(\alpha_0 P + 4\delta_i) \quad (12)$$

Yüzeyde yayılan enerji  $E_{dt}$  (3) denklemine (5)'deki  $D_1$  terimi konduğunda,  $E_{dt}$  denklemi aşağıdaki haline dönüşür (13):

$$E_{dt} = \mu P N (\alpha_0 P + 4\delta_i) \quad (13)$$



Şekil 9. A1/A2 alümin çifti için artan yüklemeli test için deneysel enerji verileri  $E_{dt}(P)$  ile parametrik model eğrisi

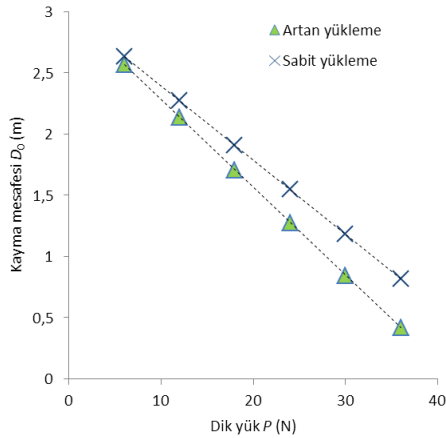


Şekil 10. A1/A2 alümin çifti için sabit yüklemeli test için deneysel enerji verileri  $E_{dt}(P)$  ile parametrik model eğrisi

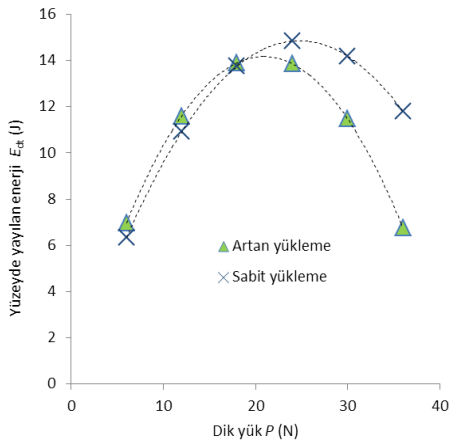
Çizelge 3 Modelin parametrik sonuçları (A1/A2 alümin)

Yük P(N)	Artan yükleme, kayma mesafesi $D_0$ (m)	Sabit yükleme, kayma mesafesi $D_0$ (m)	Artan yükleme, enerji $E_{dt}$ (J)	Sabit yükleme, enerji $E_{dt}$ (J)
6	2.57	2.64	6.97	6.33
12	2.14	2.27	11.60	10.91
18	1.71	1.91	13.89	13.75
24	1.28	1.55	13.85	14.84
30	0.85	1.18	11.47	14.18
36	0.42	0.82	6.76	11.78

Örneğin, A2 tipi alümine artan yüklemeli testte ilk yük 6 N'da  $10^4$  döngü boyunca verilirken, sabit yüklemeli testte 12 N olarak  $5 \cdot 10^4$  döngü süresince uygulanmaktadır. Parametrik modelin  $D_0$ (12) ve enerji  $E_{dt}$ (13) denklemleriyle toplam gerçek kayma mesafesi ve sürtünme yüzeylerinde yayılan enerji hesaplanarak, bu iki yükleme koşulunun karşılaştırması yapılabilmektedir. Sabit yüklemeli testte, model ile 2.64 m hesaplanan mesafe ve 6.32 J enerji, artan yüklemeli testte 2.57 m ve 6,97 J değerlerine ulaşmaktadır. Aynı metot, 12–36 N arasındaki yüklerde de uygulanarak aşağıdaki Çizelge 3'deki parametrik sonuçlar elde edilmiştir. Yükler arttıkça, yükleme çeşitleri arasındaki fark artmaktadır (Şekil 11 ve 12).



Şekil 11. A1/A2 alümin çifti için sabit ve artan yüklemeli test koşullarında kayma mesafesi  $D_0(P)$  model eğrisi



Şekil 12. A1/A2 alümin çifti için sabit ve artan yüklemeli test koşullarında yüzeyde yayılan enerji  $E_{dt}(P)$  model eğrisi

Oluşturulan modelden elde edilen parametreler, farklı aşınma test grupları için aşağıda Çizelge 4 toparlanmıştır.

Çizelge 4 Çeşitli test koşullarında parametrik model sonuçları ( $\bar{\delta}_i = 75$  mm,  $\nu = 10$  Hz)

P (N)	Yüklemeli şekli	$\alpha_0$ N <sup>-1</sup> ·döngü <sup>-1</sup>	$\mu$	G (N)	$\frac{E_{dt\max}}{N}$ (mJ·döngü <sup>-1</sup> )
A1/A1	Artan	-7,7	0,44	39,2	1,29
A1/A2	Artan	-7,2	0,45	41,8	1,42
A1/A2	Sabit	-6,1	0,40	49,5	1,49
A1b/A1b	Artan	-9,5	0,67	31,4	1,58

#### 4. Sonuçlar

Doğal sinterleme ve kıvılcım plazma sinterleme (SPS) yöntemleriyle üretilmiş yüksek saflıkta alümin seramikleri serbest titreşimli sürtünme koşullarında çalışılmıştır. Sabit ve artan yüklemeli testler sonucunda, durma eşiğine kadar alümin sürtünme çiftlerinin benzer bir tribolojik davranış gösterdiği görülmüştür. Alüminlerin kayma mesafelerinin

durma eşiğine doğru doğrusal bir düşüş, sabit bir  $\mu$  sürtünme katsayısı gösterdiği, ayrıca G durma eşiğinin yarı kuvvetine gelindiğinde sürtünme yüzeyinde yayılan enerjinin azami değerine ulaştığı hesaplanmıştır. Bazı malzeme ve test parametreleri (yüklemeli tipi, yüzey pürüzlülüğü, sinterleme tekniği) değiştirilerek oluşturulmuş farklı titreşimli sürtünme testleri sonucunda, alümin çiftlerinin gösterdiği bu ortak davranış,  $\alpha_0$  kayma katsayısı,  $\mu$  sürtünme katsayısı, G durma eşiği ve döngü başına yüzeyde yayılan azami enerji  $E_{dt\max}/N$  gibi dört parametre ile tribolojik sistemin tanımlanmasını ve buna göre bir parametrik model çıkarılmasını mümkün kılmıştır. Oluşturulan model parametreleri sayesinde yeni koşullarda elde edilebilecek sonuçlara interpolasyon yapılabilmektedir.

#### Kaynaklar

- [1] Tong, Y. C., Literature review on aircraft structural risk and reliability analysis (No. DSTO-TR-1110). Def. Sci. and Tech. Organisation Melbourne (Australia), 2001.
- [2] Ural, A. G., Performance en frottement de composites alumine-métal avec ou sans nanotubes de carbone densifiés par frittage flash: Identification des conditions de grippage et des mécanismes d'usure, 2011.
- [3] G. Cizeron., Le frittage sous son aspect physico-chimique. Extrait de l'industrie céramique, Institut de céramique française, 1973.
- [4] R. M. German., Sintering theory and practice. Wiley-interscience publication, New York, 1996.
- [5] C. Estournès., Mise en forme de matériaux par frittage flash. Techniques de l'ingénieur, Génie mécanique, vol. BT1, no. IN 56, 1-8, 2006.
- [6] Fouvry, S. & Paulin, C., An effective friction energy density approach to predict solid lubricant friction endurance: Application to fretting wear. *Wear*, 319(1), 211-226, 2014.
- [7] Fouvry, S., Paulin, C. & Liskiewicz, T., Application of an energy wear approach to quantify fretting contact durability: Introduction of a wear energy capacity concept. *Trib. International*, 40(10), 1428-1440, 2007.
- [8] Yue, T., Abdelwahab, M., Hojjati Talemi, R. & Sadeghi, M., Numerical modeling of fretting wear. In 5th Int. Conf. on Sust. Construction and Design, 2013.
- [9] Lyons, H. and Collins, J. A., Failure prediction criteria for fretting wear. *J. Mech. Design*, 104(3), 619-625, 1982.
- [10] Al-Bukhaiti, M. A., Gabbert, U., & Emara, K. M., Theoretical modeling for fretting wear, 2011.
- [11] Sum, W. S., Leen, S. B. & Williams, E. J., Parametric study on the frictional contact behaviour between spline teeth. In Materials science forum, vol. 440, 69-76, Trans Tech Publications, 2003.
- [12] Hirsch, M. R., & Neu, R. W., A simple model for friction evolution in fretting. *Wear*, 301(1), 517-523, 2013.
- [13] Varenberg, M., Etsion, I., & Halperin, G., Slip index: a new unified approach to fretting. *Trib. Letters*, 17(3), 569-573, 2001.

# EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF HEAT TRANSFER FROM A POROUS PLATE WITH TRANSPIRATION COOLING

Mustafa Kilic

Department of Mechanical Engineering, Adana Science and Technology University, Adana, Turkey, mkilic@adanabtu.edu.tr

## Abstract

The present study is focused on investigation of heat transfer from a porous plate by cooling of air and surface with transpiration cooling. Effects of Reynolds number of hot air ( $Re = 3035, 3200, 3300, 3580$ ), temperature of air ( $T_{air} = 47, 57, 67, 77$  °C) on local wall temperature and cooling efficiency of porous flat and the system inside a rectangular channel with air as a hot gas stream and water as a coolant were investigated experimentally. High performance polyethylene as a porous media was used not only to form a thermal barrier but also an active cooling plate by evaporating water from the surface of porous media to cool air. It was observed that Reynolds number causes an increase on surface temperature and a decrease on cooling efficiency of porous plate. Increase of 15.2% on Reynolds number causes a decrease of efficiency of the system of 6.9%. Decreasing of inlet temperature causes not only a significant decrease on surface temperature but also a prominent increase on cooling efficiency of porous plate. Increasing air inlet temperature of 68.2 % causes only an increase on efficiency of the system of 0.7%.

**Keywords:** Heat Transfer, transpiration cooling, porous plate, structured surface.

## 1. Introduction

Transpiration cooling is considered as an attractive cooling technique. If passive and ablative protection are a way to ensure the thermal management, the active cooling, especially transpiration cooling, is probably the most efficient way to enable the structure withstanding of such large heat load. This method has been used to protect solid surface exposed to high-heat-flux, high-temperature environments such as hypersonic vehicle combustors, liquid rocket thrusters, gas turbine blades, water oxidation technology, the nose of aerospace vehicles during the atmospheric re-entry phase of their flight. Transpiration cooling processes involve simultaneously two different heat transfer mechanisms: conduction through a solid plus convection. By using transpiration cooling not only solid surface can be protected but also temperature of hot gas can be reduced. So it can also be used to cool air. In transpiration cooling process: fluid coolant is injected into porous matrix in the direction opposite to heat flux, at the same time absorbs the heat conducted into the solid matrix and transports heat flux through the convection passing pores, finally the coolant forms a thin film on the hot side surface to reduce the heat flux coming into the porous matrix and to cool the hot gas stream. Many experimental investigations on transpiration cooling were performed and can be found in the literature. Jiang et al. [1] investigated turbulent flow and heat transfer in a rectangular channel without and with transpiration cooling experimentally and

numerically. Their results showed that the transpiration cooling greatly increases the boundary layer thickness and reduces the wall skin friction and increasing coolant blowing ratio sharply reduced both the wall temperature and the convection heat transfer coefficient. Liu et al. [2] investigated the transpiration cooling mechanisms for thermal protection of a nose cone experimentally and numerically for various cooling gasses. In their study: they used air, nitrogen, argon, carbon dioxide and helium as a hot gas stream. Their results showed that the injection rate strongly influenced the cooling effectiveness. The increase of the main stream inlet Reynolds number dramatically reduced the cooling effectiveness. And the coolant thermophysical properties, especially specific heat, most strongly influenced the cooling effectiveness. Liu et al. [3] investigated the flow and heat transfer characteristic of transpiration cooling through sintered porous flat plates with particle diameters  $d_p = 40$  and  $90$   $\mu m$  experimentally and numerically with dry air as the coolant stream. They showed that the cooling effectiveness increased with increasing injection rate, the temperature distribution on the porous bronze plate was more uniform than that on the sintered stainless steel plates and the cooling performance for the porous wall with the smaller particle diameters was better. Arai and Suidzu [4] investigated experimentally effects of the porous ceramic coating material such as permeability of cooling gas, thermal conductivity and adhesion strength. The mixture of 8 wt.% yttria-stabilized zirconium and polyester powders was employed as the coating material, in order to deposit the porous ceramic coating onto Ni-based super alloy substrate in their study. They showed that porous ceramic coating has superior permeability for cooling gas and transpiration cooling system for gas turbine could be achieved by using porous ceramic coating. He et al. [5] investigated new conservation equation for mass, momentum and energy to describe the performances of fluid flow, heat absorption and phase change in porous matrix. Their model's main differences from previous models are firstly, considering the compressibility of vapor in the momentum and energy equations, secondly, adding a term of the momentum transfer caused by liquid phase change into the momentum equation of vapor and liquid phases in two-phase region, finally in the energy equation of two-phase region, taking the variations of temperature and pressure into account. Their results showed that with an increase in heat flux and decrease in coolant mass flow rate the temperature difference over the two-phase region falls and a higher external heat flux or lower coolant mass flow rate will accelerate the phase change process and increase the area of two-phase region and vapor region. Wang et al [6] investigated the effect of different mainstream temperature, Reynolds numbers, and coolant injection ratio on transpiration cooling of the wedge shape nose cone with an equal thickness porous wall using liquid water as coolant. They obtained that the average temperature

over the transpiration area falls with an increase in the coolant injection ratio, whereas the average cooling effectiveness rise and There is an optimal injection rate, at which the coolant passing through pores with liquid state when the driving force for the coolant injection is the minimum and the cooling effectiveness is high. Tsai et al. [7] investigated the transient cooling process in a sudden-expansion channel with the injection of cold air from the porous bottom wall experimentally. They categorized flow features to four cooling patterns; the recirculation pattern, the elevated recirculation pattern, the transpiration pattern and film pattern. Langener et al. [8] investigated transpiration cooling applied to flat C/C material under subsonic main-flow conditions. In their study; main-stream Mach number ranged from  $Mg= 0.3-0.7$  and totals temperature was 523 K. Air, argon and helium were used as coolants. They showed that thickness of sample and main stream total temperature did not affect the cooling efficiency. The coolant used and its specific capacity was the most influential parameter for the cooling efficiency. Zhao et al [9] presented a supersonic experimental investigation on transpiration cooling of a nose cone model with unequal thickness walled configuration using liquid water as coolant. Their experiments showed that ice cake appeared at the nose cone surface at main stream Mach number 2.0, stagnation pressure 174 kPa and mass flow rate 2.286 kg/s with an enthalpy 300 kJ/s. But ice cake disappeared when the stagnation pressure and enthalpy rise to 305 kPa and 1300 kJ/kgm and the design of unequal thickness walled configuration nose cone is effective to solve the key issue of cooling stagnation point. So optimization of wall thickness should be based on mainstream condition, permeability and sample structure. Tsai and Lee [10, 11] investigated the correlation between superheat levels and heat fluxes when used sintered powder structures as wicks. Their parameters were 45  $\mu m$ , 75  $\mu m$ , 150  $\mu m$  of powder sizes and powder shapes of spherical, dendritic. Their results showed that smaller powders structures achieved higher effective thermal conductivities for both powder shapes. Spherical powder structures achieved twice the effective thermal conductivity of dendritic powder ones for each powder size. He et al [12] investigated performance of evaporative cooling with cellulose and Polyvinyl Chloride (PVC) corrugated media experimentally. The heat and mass transfer and pressure drop across the two media with three thicknesses (100, 200, 300 mm) were studied. Their results showed that the pressure drop range of the cellulose media is 1.5-101.7 Pa while the pressure drops of the PVC media are much lower with the range of 0.9-49.2 Pa, depending on the medium thickness, air velocity and water flow rate. The cooling efficiency of the cellulose media vary from 43% to 90% while the cooling efficiency of the PVC media are 8% to 65% depending on the medium thickness and air velocity. Most of these previous investigations can be divided into two categories. The first group focused on analyses of the characteristics of the boundary layer, turbulent or laminar flow in transpiration conditions, as heat transfer, skin factor coefficient and flow separation. The second group focused on transpiration cooling effectiveness at high pressure and temperature to simulate practical operational conditions. However, there are few studies of controlling the temperature of hot gas stream and surface to enhance heat transfer by using transpiration cooling. The objective of this study is to investigate the local wall temperature and cooling effectiveness distribution along the surface of a

porous flat plate with air as a hot gas stream and water as a coolant to figure out the influence of Reynolds number of hot gas stream and different inlet temperature.

## 2. Experimental Apparatus

A schematic of the experimental facility, which consists of an air blower, flow meter for air and water, a computerized data acquisition system, a test section, a power unit, an absolute and differential manometer and a calibrator thermometer, is shown in Fig. 1. The power unit includes variac and parallel connected air heaters. The test section is composed of a polycarbonate rectangular channel and a porous plate. Details of the test section are shown in Fig.2. The channel is made of polycarbonate sheet. Dimensions of test section were arranged as 220x880x10 mm (width, length, high).

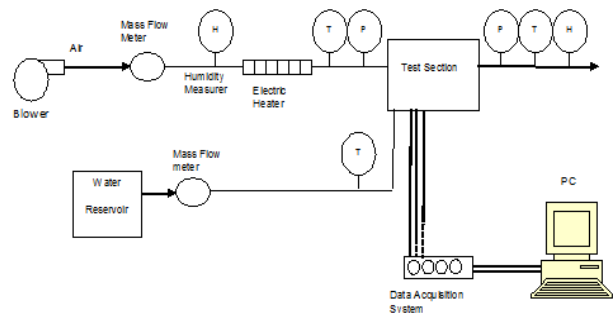


Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

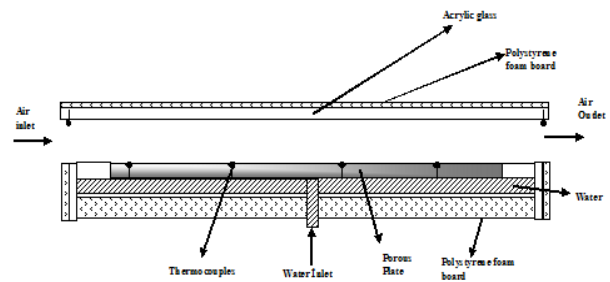


Fig. 2 Details of the test section

Hydraulic diameter of the channel is 19.1 mm. Then porous plates (high performance polyethylene) were arranged and located over water channel in test section precisely. Temperatures at the centers of porous plate were measured using calibrated T-type thermocouples inserted through 2 mm holes inside the thickness of the porous plate. Calibrated thermocouples were located in the middle of porous plates in this arrangements (6,16,28,38,50,60,72,82 cm). Conventional temperature measurements of the porous plate surface were used to evaluate cooling efficiency of the system. Two electric heaters were used to support enough power to the system to increase air temperature to the needed level. This electric heater was connected parallel and they supplied 280-620 W power to the system according to power we need. A variac was used to arrange voltage to support needed power for the system. The total power supplied was monitored using digital multimeters for the control of voltage and current. Then flow meter of air and water were

added to the system. Particle diameter of porous plate is 200 micrometer. Air temperatures ranged between 47°C and 77°C. Polystyrene foam board was used to insulate the top side of the channel with a thickness of 250 mm ( $k = 0.032 \text{ W/(m.K)}$ ). The ambient temperatures in the experiments varied between 20°C to 24°C. The system was assumed to be steady state when variations of the wall temperatures and the inlet and outlet fluid temperatures were all within  $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3. Data Reduction

In this application there is a porous plate in a rectangular channel, this porous plate is wetted by water of which reservoir temperature is  $T_{\text{water}} = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ . Air enters in the channel with some different temperatures and velocities. For this application dry air was used as a hot gas stream. In this application; all Reynolds numbers were bigger than 3000 so it can be assumed that it is a turbulent flow. Bulk temperature of hot air in the channel is calculated as;

$$T_{\text{avg}} = \frac{T_{\text{airin}} + T_{\text{surface}}}{2} \quad (1)$$

where  $T_{\text{airin}}$  is the inlet temperature of air,  $T_{\text{surface}}$  is the average surface temperature of porous plate. So it can be calculated, as explained by Mills [13], some physical properties of air by using thermodynamics tables as;  $\rho$  is the density of air,  $cp$  specific heat of air,  $\nu$  is the kinematic viscosity,  $Pr$  is the Prandtl number and  $Sc$  Schmidt number. So Stanton number with zero porosity can be calculated as;

$$St^* = 0.0296(Re)^{-0.2} (Pr)^{-2/3} \quad (2)$$

And convective heat transfer coefficient with zero-mass-transfer will be;

$$hc^* = \rho \cdot V_{\text{air}} \cdot Cp \cdot St^* \quad (3)$$

where  $\rho$  is the density of air,  $V_{\text{air}}$  is air velocity,  $cp$  specific heat of air and  $St^*$  is Stanton number. So mass transfer driving force is;

$$B_m = \frac{m_{\text{ev}} - m_s}{m_s - 1} \quad (4)$$

where  $m_{\text{ev}}$  is mass fraction of water vapor at channel flow and  $m_s$  is mass fraction of water vapor at surface.

And mass transfer  $St$  number can be calculated as;

$$St_{\text{mass}}^* = 0.0296(Re)^{-0.2} (Sc)^{-2/3} \quad (5)$$

So the zero mass transfer limit conductance will be;

$$g_{\text{mass}}^* = \rho \cdot V_{\text{air}} \cdot St_{\text{mass}}^* \quad (6)$$

where  $\rho$  is the density of air,  $V_{\text{air}}$  is air velocity and  $St_{\text{mass}}^*$  is the mass transfer Stanton number. And the mass transfer conductance is;

$$g_{\text{mass}} = g_{\text{mass}}^* \cdot \frac{\ln(1 + B_m)}{B_m} \quad (7)$$

where  $g_{\text{mass}}^*$  is the zero mass transfer limit conductance,  $B_m$  is the mass transfer driving force. So mass flow rate of evaporated water is;

$$m_{\text{ev}} = g_{\text{mass}} \cdot B_m \quad (8)$$

Then heat transfer blowing parameter is;

$$B_h = \frac{m_{\text{ev}} \cdot Cp}{hc^*} \quad (9)$$

where  $m_{\text{ev}}$  is the mass flow rate of evaporated water,  $cp$  specific heat of air and  $hc^*$  is convective heat transfer coefficient with zero-mass-transfer. And convective heat transfer coefficient for surface of porous plate is;

$$h_c = hc^* \cdot \frac{B_h}{\exp(B_h) - 1} \quad (10)$$

So energy balance equation on the surface of porous plate is;

$$m_{\text{air}} \cdot (h_{\text{airout}} - h_{\text{airin}}) = m_{\text{water}} \cdot (h_{\text{waterin}} - h_{\text{fg}} - h_{\text{waterout}}) \quad (11)$$

where  $m_{\text{air}}$  is the mass flow rate of air,  $h_{\text{airout}}$  is the outlet enthalpy of air,  $h_{\text{airin}}$  is the inlet enthalpy of air,  $m_{\text{water}}$  is the mass flow rate of water,  $h_{\text{waterin}}$  is the inlet enthalpy of water,  $h_{\text{waterout}}$  is the outlet enthalpy of water, and  $h_{\text{fg}}$  is the latent heat of water. Convection heat transfer can be calculated as;

$$q_{\text{conv}} = m_{\text{water}} \cdot (h_{\text{fg}} + h_{\text{waterout}} - h_{\text{waterin}}) = hc \cdot A \cdot (T_{\text{air}} - T_{\text{surface}}) \quad (12)$$

where  $m_{\text{water}}$  is the mass flow rate of water,  $h_{\text{waterin}}$  is the inlet enthalpy of water,  $h_{\text{waterout}}$  is the outlet enthalpy of water,  $h_{\text{fg}}$  is the latent heat of water,  $hc$  is the convective heat transfer coefficient for surface of porous plate,  $A$  is surface area of porous plate,  $T_{\text{air}}$  is the temperature of air and  $T_{\text{surface}}$  is the average surface temperature of porous plate. Conduction heat transfer from porous plate to water will be;

$$q_{\text{cond}} = m_{\text{water}} \cdot (h_{\text{surface}} - h_{\text{waterin}}) \quad (13)$$



where  $\dot{m}_{water}$  is the mass flow rate of water,  $h_{surface}$  is the enthalpy of water at surface temperature,  $h_{waterin}$  is the enthalpy of water at inlet temperature. So cooling efficiency of the porous plate is;

$$\eta = \frac{T_{surface} - T_{airin}}{T_{water} - T_{airin}} \quad (17)$$

And cooling efficiency of the system will be;

$$\eta_{sys} = \frac{T_{airin} - T_{airout}}{T_{airin} - T_{surface}} \quad (18)$$

### 4. Results and Discussion

In this section, experimental results were presented for different Reynolds number and temperature of hot gas stream.

#### 4.1. Effect of Reynolds number of hot gas stream (air)

Experiments were conducted for different Reynolds number for  $T_{inlet} = 77^\circ\text{C}$ , particle diameter  $D_p = 200 \mu\text{m}$  and  $\dot{m}_{water} = 0,000083 \text{ kg/s}$ . Velocity profile of hot gas stream (air) were chosen in turbulent flow regime with low Reynolds number because it is planned to see effect of porous plate and coolant on heat transfer on the porous plate precisely. For different Reynolds number, measured temperature values of surface were shown in Fig.3.

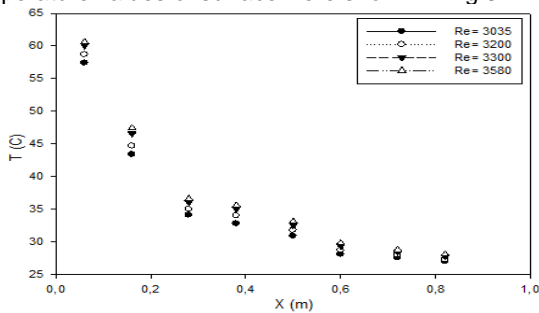


Fig. 3 Surface temperature for different Reynolds number

It can be seen that effect of Reynolds number can be seen clearly at the inlet region of porous plate. But by cooling of air along the porous causes a gradually decrease on difference of surface temperature up to the end of porous plate. Temperature difference is minimum at the outlet region of porous plate. So there is not a significant difference on surface temperature and cooling efficiency for different Reynolds number we used at the end of porous plate. Because Reynolds numbers were chosen in a narrow gap to see effect of Reynolds number near to optimum value. Temperature values changed between  $77^\circ\text{C}$  and  $27^\circ\text{C}$ . Surface temperature is decreasing sharply up to  $x=0,28 \text{ m}$  but after that point there is not a prominent difference on surface temperature. Cooling efficiencies of porous plate for different Reynolds number were shown in Figure 4.

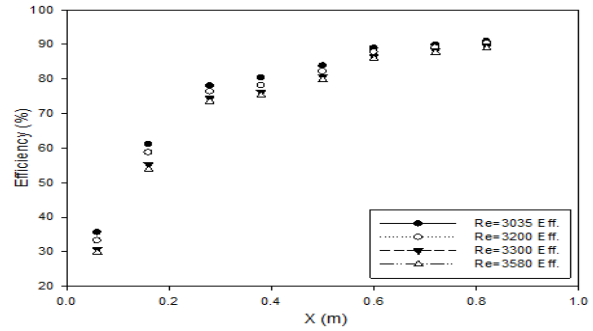


Fig. 4 Cooling efficiency of porous plate for different Reynolds number

Cooling efficiency of porous plate is changing between 38 and 90 % along the porous plate. As surface temperature, cooling efficiency increases up to  $x=0,28 \text{ m}$  after this point it changes slightly. So we could observe that increasing Reynolds number causes an increase on surface temperature and a decrease on cooling efficiency of porous plate. Cooling efficiencies of system for different Reynolds number were shown in Figure 5.

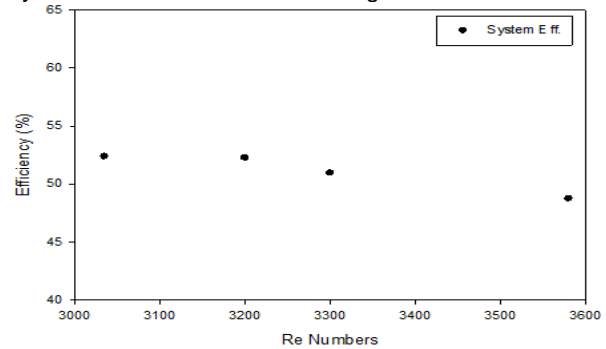


Fig. 5 Cooling efficiency of system for different Reynolds number

Increasing Reynolds number causes a slight decrease on efficiency of the system. Increase of 15.2% on Reynolds number causes a decrease of efficiency of the system of 6.9%. Decreasing trend of the efficiency of the system also increases gradually between  $\text{Re} = 3035$  and  $3580$ . The reason of this decrease on the efficiency of the system is that increasing air velocity (while increasing Reynolds number) causes a decrease on heat convection between hot air and water on the surface of porous plate.

#### 4.2. Effect of Temperature of hot gas stream (air)

Experiments were conducted for different temperature of hot gas stream for  $\text{Re} = 3300$ , particle diameter  $D_p = 200 \mu\text{m}$  and  $\dot{m}_{water} = 0,000083 \text{ kg/s}$ . Inlet temperature of air was changed by changing voltage of current on variac. Measured surface temperatures for different air inlet temperature were show in Fig.6.

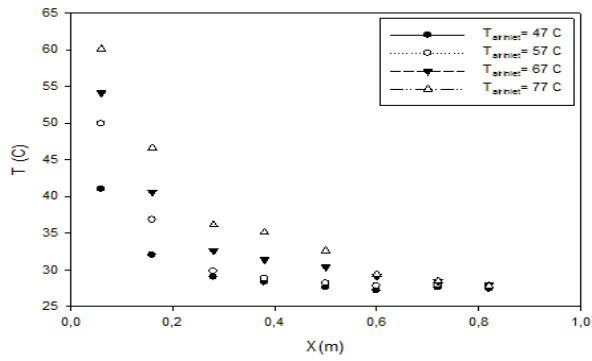


Fig. 6 Surface temperatures for different air inlet temperature

It was observed that decreasing of inlet temperature caused a prominent decrease on surface temperature especially up the middle of the porous plate. Up to the end of the porous plate temperature difference decreases and in that region there is not a significant effect on surface temperature for different inlet temperature. Cooling efficiency of porous plate for different air inlet temperature was shown in Fig. 7.

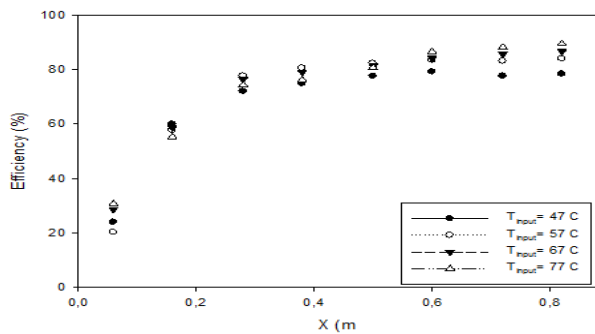


Fig. 7 Cooling Efficiency of porous plate for different air inlet temperature

It is obtained that decreasing inlet temperature caused a prominent increase on cooling efficiency of porous plate generally. Effect of hot gas stream temperature can be seen along the plate. Between inlet and outlet; surface temperature can be decreased of 61% (from 77 to 30 °C). Beyond that point temperature decrease was so small. Difference of cooling efficiency of porous plate between 77 °C and 47 °C is approximately 10 %. Increasing inlet temperature causes an increase on cooling efficiency. Cooling efficiency of the system was shown in Fig. 8. Increasing air inlet temperature does not cause a significant increase on cooling efficiency of the system. Increasing air inlet temperature of 68.2 % causes only an increase on efficiency of the system of 0.7%.

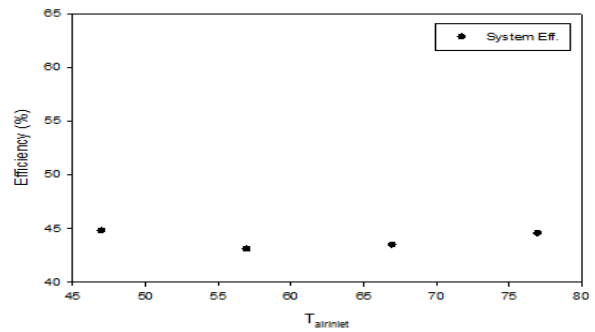


Fig. 8 Cooling Efficiency of the system for different air inlet temperature

The reason of this is increasing air inlet temperature increases not only heat convection from the porous plate but also temperature of surface of porous plate and outlet temperature of the air.

### 5. Conclusions

The present study is focused on investigation of heat transfer from a porous plate by cooling of air and surface with transpiration cooling. Surface temperature of porous plate were measured and cooling efficiency of system were calculated for different Reynolds number of hot gas stream (air) ( $Re = 3035, 3200, 3300, 3580$ ), temperature of air ( $T_{air} = 47, 57, 67, 77$  °C). The following conclusions can be drawn from the experimental results;

Effect of Reynolds number can be seen clearly at the inlet region of porous plate. Cooling efficiency of porous plate is changing between 38 and 90 % along the porous plate. So increasing Reynolds number causes an increase on surface temperature and a decrease on cooling efficiency of porous plate. Increasing Reynolds number causes a slight decrease on efficiency of the system. Increase of 15.2% on Reynolds number causes a decrease of efficiency of the system of 6.9%.

Decreasing of inlet temperature causes not only a significant decrease on surface temperature especially up the middle of the porous plate but also a prominent increase on cooling efficiency along the porous plate. Between inlet and outlet; surface temperature can be decreased of 61% (from 77 to 30 °C). Beyond that point temperature decrease was negligible. Difference of cooling efficiency between 77 °C and 47 °C is approximately 10 %. Increasing air inlet temperature does not cause a significant increase on cooling efficiency of the system. Increasing air inlet temperature of 68.2 % causes only an increase on efficiency of the system of 0.7%.

### Nomenclature

<b>A</b>	<b>Surface area of porous plate, m<sup>2</sup></b>
$B_m$	<b>Heat transfer blowing parameter</b>
$B_h$	<b>Nozzle to plate distance [mm]</b>
$C_p$	<b>Specific heat of air, kJ/kg. °C</b>
$D_h$	<b>Hydraulic diameter of the Channel, mm</b>
$h_c$	<b>Convective heat transfer coefficient</b>
$hc^*$	<b>Heat transfer coef. with zero-mas-transfer</b>
$h_{airout}$	<b>Outlet enthalpy of air, W.m<sup>-2</sup>.°C<sup>-1</sup></b>
$h_{airin}$	<b>Inlet enthalpy of air, W.m<sup>-2</sup>.°C<sup>-1</sup></b>
$h_{surface}$	<b>Enthalpy of water at surface, W.m<sup>-2</sup>.°C<sup>-1</sup></b>
$h_{waterin}$	<b>Inlet enthalpy of water, W.m<sup>-2</sup>.°C<sup>-1</sup></b>
$h_{waterout}$	<b>Outlet enthalpy of water, W.m<sup>-2</sup>.°C<sup>-1</sup></b>
$h_{fg}$	<b>Latent heat of water, W.m<sup>-2</sup>.°C<sup>-1</sup></b>
<b>k</b>	<b>Conduction coefficient, W.m<sup>-1</sup>.°C<sup>-1</sup></b>
$\dot{m}_{air}$	<b>Mass flow rate of air, kg/s</b>
<b>Re</b>	<b>Reynolds number, Re= <math>V_{air} \cdot D_h/\nu</math></b>
<b>Sc</b>	<b>Schmidt number <math>Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}</math></b>
$St^*$	<b>Stanton number with zero porosity</b>

**Acknowledgement:**

The financial support of this study by the Scientific Research Council of Turkey (TUBITAK), with the program of postdoctoral scholarship and University of California Los Angeles Post Doctorate Program (UCLA/USA), is gratefully acknowledged.

**References**

[1] Jiang P.X., Yu L., Sun J.G., Wang J., Experimental and numerical investigation of convection heat transfer in transpiration cooling, Applied Thermal Engineering, vol.24 1271-1289, 2004.

[2] Liu Y.Q., Jiang P.X., Jin.S.S., Sun J.G., Transpiration cooling of a nose cone by various foreign gases, Int. Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 53 5364-5372, 2010.

[3] Liu Y.Q., Jiang P.X., Xiong Y.B., Wang Y.P., Experimental and numerical investigation of transpiration for sintered porous flat plates, Applied Thermal Engineering, vol. 50 997-1007, 2013.

[4] Arai M., Suidzu T., Porous ceramic coating for transpiration cooling of gas turbine blade, J. Thermal Spray Technology, vol. 22 690-698, 2012.

[5] He F., Wang J., Xu L., Wang X., Modeling and simulation of transpiration cooling with phase change, Applied Thermal Engineering, vol.58 173-180, 2013.

[6] Wang j., Zhao L., Wang X., Ma J., Lin J., An experimental investigation on transpiration cooling of wedge shaped nose cone with liquid coolant, Int.J.Heat and Mass Transfer, vol. 75 442-449, 2014.

[7] Tsai G., Lin Y.C., Wang H.W., Lin Y.F., Su Y.C., Yang T.J., Cooling transient in a sudden-expansion channel

with varied rates of wall transpiration, Int.J.Heat and Mass Transfer, vol. 52 5990-5999, 2009.

[8] Langener T., Wolserdorf J., Selzer M., Hald H., Experimental investigations cooling applied to C/C material, Int.J. Thermal Science, vol. 54 70-81, 2012.

[9] Zhao L., Wang J., Ma J., Lin J., Peng J., Qu D., Chen L., An experimental investigation on transpiration cooling under supersonic condition using a nose cone model, Int.J. Thermal Scinece, vol. 84 207-213, 2014.

[10] Tsai Y.Y, Lee C.H., Experimental study of evaporative heat transfer in sintered powder structure at low superheat levels, Experimental Thermal and Fluid Science, vol. 52 230-238, 2014.

[11] Tsai Y.Y, Lee C.H., Effect of sintered structural parameters on reducing the superheat level in heat pipe evaporators, Int.J. Thermal Science, vol. 76 225-234, 2014.

[12] He S., Guan Z., Gurgenci H., Hooman K., Lu Y., Alkhedhair A.M., Experimental study of film media used for evaporative pre-cooling air, Energy Conversion and Management, vol. 87 874-884, 2014.

[13] Mills A.F., Mass Transfer, (2001) University of Los Angeles California, USA.

# EFFECT OF DOLOMITE POWDER ON TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF WPC AND NEAT POLYPROPYLENE

Ferhat Özdemir<sup>1</sup>, Nadir Ayrilmis<sup>2\*</sup> and Fatih Mengeloğlu<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Wood Chemistry, Forestry Faculty, Sutcu Imam University, 46100, Kahramanmaras, Turkey, fozdemir@ksu.edu.tr

<sup>2</sup> Department of Wood Mechanics and Technology, Forestry Faculty, Istanbul University, 34473, Sariyer, Istanbul, Turkey, nadiray@istanbul.edu.tr

<sup>3</sup> Department of Wood Mechanics and Technology, Forestry Faculty, Sutcu Imam University, 46100, Kahramanmaras, Turkey, fmengelo@ksu.edu.tr

## Abstract

Water resistance and mechanical properties of wood plastic composites (WPCs) and neat polypropylene filled with different amounts (3, 6, and 9% by weight) of dolomite powder and wood flour (15 and 30 by weight) were investigated. Wood flour, dolomite powder, polypropylene, and wax were dry-mixed in a high-intensity mixer to produce a homogeneous blend. This blend was then compounded in a laboratory-scale single screw extruder. Test specimens were produced by injection moulding process from the pellets dried to moisture content of 1%. The thickness swelling and water absorption of the dolomite polypropylene composites (DPCs) and WPCs slightly increased with increasing dolomite powder content but this was not significant. The flexural modulus and tensile modulus of the WPCs and DPCs increased with increasing dolomite powder content while the flexural strength and tensile strength slightly decreased. Based on the findings obtained from the present study, it can be said that 6 wt% dolomite powder is the optimum amount in the manufacture of WPC and DPC.

**Keywords:** Dolomite powder; mechanical properties; wood plastic composite

## 1. Introduction

Wood plastic composites (WPCs) are a group of new materials made from a combination of wood particles and thermoplastic resins. Recently, WPCs are increasingly being used in applications in the furniture, automotive, or building industry. However, thermoplastic users are continually seeking new ways to improve product performance. For thermoplastic composite industry, wood filler has many advantages such as low cost, low density, acceptable specific strength and good thermal insulation properties, renewable resource, and recycling possible without affecting the environment. However, its major drawbacks are susceptible to fungi attack, hygroscopicity, and flammability [1].

The suitability and end use applications of WPCs are highly related to mechanical and physical properties such as tensile strength and modulus, bending strength and modulus, hardness, and density of these products. A good understanding of the strength properties of WPCs is of considerable importance for especially semi-structural building products, such as decking, siding, and roofing [2]. The ultimate optimization of WPC needs a thorough understanding of material performance and a wide-ranging

evaluation of mechanical properties intended for desired applications.

Organic fillers such as wood and agricultural fibers have characteristics of low density, biodegradability, and sustainable productivity. Inorganic fillers such as calcium carbonate and talc have attracted a great attention because of their cost efficiency and abundance. The fillers (organic or inorganic materials) generally increase stiffness, strength, and hardness of polymer composites [3]. Hetzer et al. [4] reported that the addition of nanoclay in the presence of a maleic anhydride grafted polyethylene (MAPE) compatibilizer blend resulted in an increase of the modulus and strength of the composites. Gwon et al. [3] used three types of inorganic fillers (talc, kaolin, and zinc borate) for manufacturing WPCs. They reported that the kaolin filler showed the best performance in mechanical strength because of its stacked plate shape, small particle size, and highly hydrophilic property of its surface. In other study, Zhou et al. [5] reported that the tensile strength of polypropylene composites increased with increasing content of tetrapod-like zinc oxide whiskers in the range of 0-4 vol%.

Dolomite is an inorganic filler and occurs widely in nature. It comprises of calcium magnesium carbonate found in crystalline form with a high degree of whiteness.<sup>6</sup> Dolomite has been found to be a solid mineral of great importance, which has found its uses in various aspect of life. Although generally similar to calcite in properties, it is slightly harder (Mohs hardness: 3.5), denser (2.85 g/cm<sup>3</sup>), and more acid resistant [7]. Dolomite is rock forming mineral which is noted for its remarkable wettability and dispersibility as well as its moderate oil and plasticizers absorption. It has got increased weathering resistance capacity [8]. In adhesives and sealants dolomite is an effective functional filler providing many benefits over calcites. Dolomite has not been widely known by WPC industry, although it has significant advantages such as effective fire retardant, white color, low cost, easy-supply.

The goal of the present study was to investigate the effect of dolomite powder content on the water resistance and mechanical properties, of WPCs and dolomite polypropylene composites (DPCs). The percentage composition of dolomite powder used in the WPCs and DPCs were 3%, 6%, and 9% by weight.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

Poplar sawdust was supplied by a commercial lumber manufacturer in Turkey. The wood flour was first air-dried, then ground with a high-speed rotary cutting using a Wiley mill, and finally screened. The wood flour passing through a 40-mesh (0.42 mm) screen and retained on a 60 mesh (0.25 mm) screen were used in the experiments. Before compounding, the wood flour was dried to 0 to 1% moisture content using a laboratory oven at 100 °C for 48 h. The high white dolomite powder supplied by Doltaş Company in Izmir, Turkey was used. The average particle size, density, and mohs hardness of the dolomite were 0.1 mm, 2.86 g/cm<sup>3</sup> and 3.5-4, respectively. Its crystal structure was hexagonal. The chemical composition of dolomite is presented in Table 1. The dolomite flour was dried overnight at 100 °C to remove residual moisture, which could cause microbubbles in compound granule in the extruder. In this study, we did not use the coupling agent to determine the pure effect of dolomite powder on the properties of WPC.

Table 1. Chemical composition of dolomite [9].

Chemical composition	Unit	Value
CaO	% wt	31.1
MgO	% wt	21.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% wt	0.03
SiO <sub>2</sub>	% wt	0.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% wt	0.02
Na <sub>2</sub> O	% wt	0.01
K <sub>2</sub> O	% wt	0.01

The polypropylene (*Petoplen* MH 418™) ( $T_m = 160$  °C, density = 0.9 g/cm<sup>3</sup>, MFI/230 °C/2.16 kg = 4-6 g/10 min) as polymer matrix was supplied by Petkim Inc. in Izmir, Turkey. Paraffin wax (*K.130. 1000Cas*) (crystal form, softening point: 56-58 °C) was supplied by Izmir Technical Chemical company, Izmir, Turkey.

### 2.2. Manufacture of injection molded WPC and DPCs

Polypropylene, wood flour, dolomite powder, and wax were dry-mixed in a high-intensity mixer to produce a homogeneous blend. The blend was then compounded in a laboratory scale single screw extruder at 40 rpm screw speed in the temperatures (barrel to die) of 170-180-185-190-200°C, respectively. The extruded specimens were collected, cooled, and granulated into the pellets. The pellets were stored in a sealed container and then dried to 0-1% moisture content in an oven for 24-h before being injection molded. The dried pellets was then injection molded using an HDX-88 injection molding machine (pressure: 150 bar; injection speed: 80 mm/sec; screw speed: 40 rpm) to produce standard test specimens. Finally, the specimens were conditioned at a temperature

of 23±2 °C and relative humidity of 50±5% according to ASTM D 618. The raw material formulations of WPCs and DPCs are presented in Table 2. The density of WPCs varied from 0.91 to 1.04 g/cm<sup>3</sup>.

Table 2. Experimental design.

Composite type	Composite composition			
	Wood flour (wt %)	Polypropylene (wt %)	Dolomite powder (wt %)	Wax content (wt %)
A	15	79.5	3	2.5
B	15	76.5	6	2.5
C	15	73.5	9	2.5
D	30	64.5	3	2.5
E	30	61.5	6	2.5
F	30	58.5	9	2.5
G	0	100	0	2.5
H	0	94.5	3	2.5
I	0	91.5	6	2.5
J	0	88.5	9	2.5

### 2.3. Determination of dimensional stability

The thickness swelling (TS) and water absorption (WA) tests were carried out according to ASTM D 570. The TS and WA tests were performed on the same specimen. The test specimens were in the form of a disk 50.8 mm in diameter and 3.2 mm in thickness. The conditioned specimens were entirely immersed for 1-day, 8-days, and 28-days in a container of water at 23 °C. At the end of each immersion time, the specimens were taken out from water and all surface water was removed with a clean dry cloth. The specimens for the WA test were weighed to the nearest 0.01 g. After the weight measurements, the thickness of the same specimens for the TS test was measured to the nearest 0.001 mm immediately. Seven replicate specimens were tested for each type of composite. The density of the specimens was determined according to ASTM D 792.

### 2.4. Determination of mechanical properties

Flexural modulus and strength of the specimens with dimensions of 127 mm x 12.7 mm x 3.2 mm (thickness) were measured in three-point bending test using a universal testing machine (Zwick Roell Z010, capacity 10 kN) at a crosshead speed of 1.3 mm/min in accordance with ASTM D 790. Tensile strength and modulus of the specimens [dogbone shape (type III)] were tested with a crosshead speed of 5 mm/min in accordance with ASTM D 638. Seven replicate specimens were tested for the tensile and flexural properties of each composite formulation.

### 2.5. Statistical analysis

An analysis of variance, ANOVA, was conducted ( $p < 0.05$ ) to evaluate the effect of the dolomite content on the water resistance and mechanical properties of the WPC and



DPC. Significant differences among the average values of the WPC and DPC types were determined using Duncan's multiple range tests. The statistical comparison for each test was done among all the composite types (from A to J).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Water resistance of WPCs and DPCs

Table 3 shows the TS and WA values of the WPCs and neat polypropylene filled with increasing content of the dolomite powder. Significant differences ( $p < 0.05$ ) are shown by letters in Table 3. The TS and WA values of the WPCs and DPCs increased with the increase of dolomite powder. However, the increments in the TS and WA values were not significant at the same content of the wood flour (Table 3). Among the WPCs, The lowest TS and WA values were obtained from the WPCs without the dolomite powder while the highest TS and WA values were obtained from the WPCs containing 9 wt% dolomite powder. The WA values of WPCs at the 15 wt% wood flour content increased from 0.08 to 0.14% depending on the amount of dolomite powder (Table 3). A similar result was observed for the WA property. This was mainly attributed to the decrement in the polypropylene content and the chemical structure of the dolomite powder. The TS values were found to be higher than the WA values. The TS and WA values of the specimens significantly increased as the immersion time increased from 1 day to 28 days.

The TS and WA of DPCs were slightly increased by the incorporation of the dolomite powder. For example, as the 9 wt% dolomite powder was incorporated into the neat polypropylene, 28 days TS and WA values of the specimens (type J) were found to be 0.29% and 0.21%, respectively. These properties were found to be 0.24% and 0.18% for the neat PP composite (type G), respectively. As for the neat PP composite, similar results were found in previous studies [10,11]. For example, Ayrilmis et al. [10] reported that 28 days TS and WA values of the neat PP composite were 0.24% and 0.18%. From the results, the neat PP composite showed the lowest WA followed by composites with dolomite filler and wood filler, respectively. The WPCs having higher amounts of wood and dolomite exhibit higher WA due to increase number of micro voids on the surface which was caused by the bigger amount of poor bonded area between the filler and polymer matrix (Fig 1c). The WA and TS of DPCs filled with the dolomite powder were significantly lower than those of the WPCs. This was attributed to the hydrophilic property of wood because of its functional polar groups such as hydroxyl groups. The WA of WPCs mainly depends on their porosity, presence of interfacial voids between the wood filler and polymer matrix, and the amount of wood filler. The WA values of the WPC specimens containing the

dolomite powder significantly increased as the amount of the wood flour increased from 15 to 30 wt%. This was mainly due to the hygroscopic property of wood and interfacial voids between the wood filler and polymer matrix, as shown in Figure 1. Previous studies reported that the TS and WA of WPCs were significantly increased by increasing wood flour content due to the hydrophilic property of wood [12-15].

The WA and TS of the thermoplastic composites filled with the natural fibers are important properties which have deleterious effects on the mechanical and physical properties of the composites. Polypropylene is a hydrophobic polymer with extremely low moisture sorption and diffusion capability. However, the wood is a hygroscopic material due to its hydrophilic polymers, cellulose, and hemicelluloses bearing many accessible hydroxyl groups; the water molecules easily bond to the hydroxyl groups via hydrogen bonding and push apart the fibrils causing the cell wall to swell [16]. This is responsible for the dimensional changes of thermoplastic composites filled with the natural fibers, especially thickness and linear expansion due to reversible and irreversible swelling of the composite. The fewer free hydroxyl groups in WPCs are attributed to the lower water absorption. Water absorption also depends on the amount of micro voids and cracks in the composites and any increase in the cracks and voids, led to increase in the water absorption. The penetration of water molecules into the fiber cell walls results in thickness swelling of the natural fiber filled thermoplastic composites due to affected hydrophilic cellulose and hemicelluloses.

Table 3. Density, thickness swelling, and water absorption of WPCs and DPCs depending on the amount of dolomite powder.

Composite type	Density (g cm <sup>-3</sup> )	Thickness swelling (TS) (%)			Water absorption (WA) (%)		
		1 day	8 days	28 days	1 day	8 days	28 days
A	0.94 (0.01)	0.57 (0.05) b	0.99 (0.05) b	1.32 (0.05) b	0.08 (0.02) a	0.20 (0.02) a	0.38 (0.01) b
B	0.96 (0.01)	0.63 (0.02) b	1.20 (0.03) bc	1.64 (0.03) bc	0.10 (0.03) a	0.27 (0.02) a	0.41 (0.18) b
C	0.97 (0.02)	0.72 (0.01) ab	0.96 (0.01) b	1.74 (0.01) bc	0.14 (0.03) a	0.31 (0.03) a	0.50 (0.06) b
D	1.00 (0.03)	0.77 (0.02) ab	1.40 (0.01) cd	1.88 (0.02) c	0.31 (0.08) b	0.56 (0.08) b	1.08 (0.17) c
E	1.03 (0.01)	0.82 (0.01) ab	1.44 (0.02) cd	1.97 (0.02) c	0.34 (0.08) b	0.65 (0.09) b	1.28 (0.12) d
F	1.04 (0.01)	0.92 (0.03) b	1.60 (0.03) d	2.13 (0.03) c	0.40 (0.06) b	0.71 (0.07) b	1.30 (0.16) d
G	0.91 (0.01)	0.12 (0.01) a	0.14 (0.01) a	0.24 (0.01) a	0.06 (0.02) a	0.10 (0.01) a	0.18 (0.02) a
H	0.92 (0.02)	0.13 (0.01) a	0.15 (0.01) a	0.26 (0.01) a	0.07(0.02) a	0.11 (0.01) a	0.19 (0.01) a
I	0.93 (0.01)	0.14 (0.01) a	0.16 (0.01) a	0.27 (0.01) a	0.07 (0.01) a	0.12 (0.01) a	0.19 (0.01) a
J	0.96 (0.02)	0.16 (0.01) a	0.19 (0.01) a	0.29 (0.01) a	0.08 (0.02) a	0.14 (0.01) a	0.21 (0.02) a

<sup>1</sup> See Table 2 for composite formulation.

<sup>2</sup> Composite types (from A to J) with same letters in column indicate that there is no statistical difference ( $p < 0.05$ ) between the specimens according to Duncan's multiply range test. The values in the parentheses are standard deviations.

### 3.2. Mechanical properties of WPCs and DPCs

The mechanical properties of the WPCs and polypropylene were summarized in Table 4. Significant differences ( $p < 0.05$ ) are shown by letters in Table 4. The tensile modulus of the WPCs and DPCs increased with increasing content of the dolomite powder but the increment was not significant (Table 4). At the 15 wt% wood flour content, the flexural modulus increased from 1592 to 1673 MPa as the amount of dolomite powder increased from 3 to 9 wt%. However, at the 30 wt% wood flour content, the flexural modulus of the WPCs did not improved with increasing dolomite powder content.

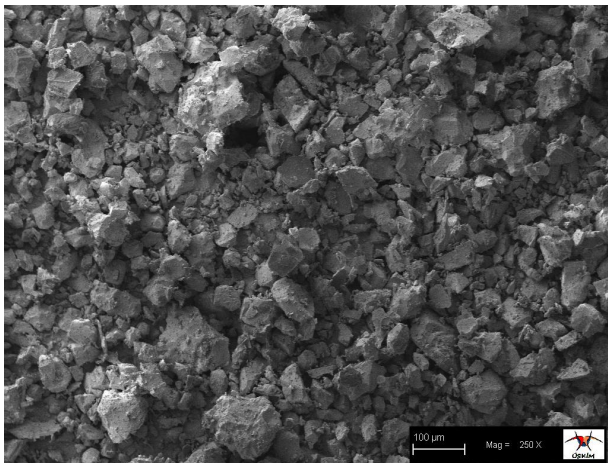
The tensile strength and flexural strength of the WPCs were *slightly decreased by the incorporation of the dolomite powder*. However, the flexural strength of the DPCs increased from 39.0 to 39.9 MPa as 9 wt% dolomite was added into the composite, but this was not significant (Table 4). The tensile strength of the DPCs decreased as the amount of the dolomite powder was beyond 6 wt%, but it was higher than that of the neat polypropylene (Table 4). A similar result was found in a previous study [17]. It was reported that the tensile strength of PVC composites decreased after 7.5 wt% dolomite powder was incorporated into the PVC. The reduction in the tensile strength of the WPCs beyond 6 wt% dolomite powder was mainly attributed to the poor compatibility between dolomite powder and polypropylene, which formed the weak interfacial regions, as shown in Figure 1c.

The results of tensile and flexural modulus tests showed that the dolomite powder and wood flour allow efficient stress transfer from the polymer matrix to the reinforcing filler. Introducing organic and inorganic fillers modify the mechanical behavior by making the material stiffer, which is characterized by the significantly decreased failure strain [18]. This behavior was described in similar studies and explained by the reduction of polymer chains mobility in the presence of the filler [18-21]. In addition, the improvement in the tensile modulus of the WPCs and DPCs containing the dolomite powder can be explained by the fact that the hardness of inorganic fillers is harder than that of the polypropylene and contribute to the hardness of the composite, which results in higher values of modulus [22]. The tensile elongation at break of the WPCs decreased with increasing dolomite powder content but the decrement was not significant. For example, the elongation at break of the WPCs at 15 wt% wood flour content decreased from 20.1 to 19.4% as the amount of dolomite powder increased from 3 to 9 wt%. At the 30 wt% wood flour content, the elongation at break values of the WPCs (20.3 to 19.9%) were not significantly affected by the increased dolomite powder content.

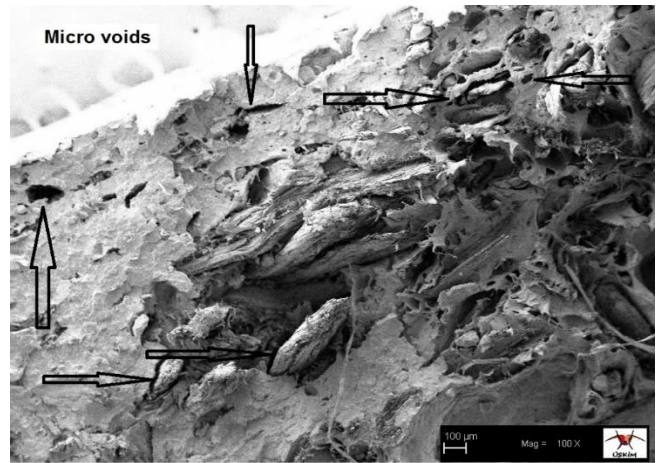
As the wood flour or dolomite powder was incorporated into the polypropylene, incompatible interfacial regions between the filler and polypropylene were created. The SEM micro images of the dolomite powder and the fracture surface of tensile specimen (WPC type F) are presented in Figure 1. As shown in Figure 1b, the dolomite particles were encapsulated by the polypropylene matrix. It was observed the micro voids and weakened the interfacial bonding regions between wood flour and polymer matrix in Figure 1c. This was mainly attributed to the incompatibility between the wood flour and polymer matrix.

Table 4. Mechanical properties of WPCs and DPCs depending on the amount of dolomite powder.

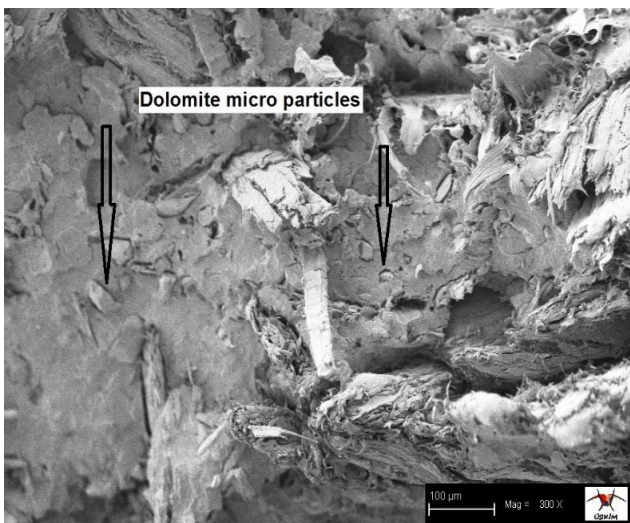
Composite type	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus(MPa)	Elongation at break (%)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (MPa)
A	24.8 (0.16) c	615 (28) b	20.1 (1.75) a	42.4 (0.86) ef	1592 (27) c
B	24.4 (0.38) bc	620 (53) b	22.2 (0.93) a	41.0 (1.26) de	1617(58) cd
C	22.8 (1.32) a	627 (37) b	19.4 (1.49) a	41.8 (0.40) ef	1673 (15) d
D	23.3 (0.71) ab	722 (26) c	20.3 (0.92) a	42.8 (0.88) f	2051 (64) f
E	22.7 (0.95) a	730 (59) c	20.2 (1.29) a	41.7 (0.56) ef	1962 (40) e
F	22.7 (0.95) a	739 (42) c	19.9 (0.34) a	41.9 (1.12) ef	2044 (50) f
G	27.1 (2.44) d	474 (34) a	29.4 (6.71) b	37.1 (0.71) a	1013 (19) b
H	29.0 (0.59) e	503 (73) a	19.8 (1.15) a	39.0 (1.22) bc	1060 (11) b
I	29.2 (0.17) e	531 (70) a	14.3 (0.40) a	39.4 (1.80) ab	1083 (84) a
J	28.6 (0.47) e	543 (81) a	14.1 (0.76) a	39.9 (0.84) cd	1110 (42) b



A. Dolomite (x250).



B. Micro voids in the WPC (x100).



C. WPC (x300)

Figure 1. SEM micro images. A. dolomite powder. B. dolomite powder in the WPC. C. Micro voids in the WPC (Fracture surface of tensile WPC specimen containing dolomite).

#### 4. Conclusions

The results of this study showed that the tensile modulus and flexural modulus of the WPCs and DPCs increased with the incorporation of the dolomite powder while the tensile strength and flexural strength decreased. As for the DPCs, the flexural strength and tensile strength were improved by the incorporation of dolomite powder. The dolomite powder slightly increased the TS and WA of the WPCs and neat polypropylene. Based on the findings obtained from the present study, it can be said that 6 wt% dolomite powder is the optimum amount in the manufacture of WPC. The bending and tensile properties of the polypropylene composites improved with increasing dolomite powder upto 9 wt%.

#### References

- [1] Bledzki AK and Gassan J., Composites reinforced with cellulose based fibres, *Progress in Polymer Science*, *Prog. Polym. Sci. Vol 24*, 221-274, 1999.
- [2] Kaymakci A and Ayrimis N., Investigation of correlation between brinell hardness and tensile strength of wood plastic composites. *Compos. Part B Vol 58*, 582-585, 2014.
- [3] Nikolaeva, M. and Kärki, T., Influence of mineral fillers on the fire retardant properties of wood-polypropylene composites, *Fire Mater. Vol. 37*, 612-620, 2013.
- [4] Gwon, J.G., Lee, S.Y., Chun, S.J. and, et al., Physical and mechanical properties of wood-plastic composites hybridized with inorganic fillers, *J. Compos. Mater. Vol 46*, 301-309, 2012.
- [5] Hetzer, M., Naiki, J., Zhou, H. and et al., Thermal dependence of young's modulus of wood/polymer/clay nanocomposites, *J. Compos. Mater. Vol. 43*, 2285-2301, 2009.
- [6] Zhou, J.P., Qiu, K.Q. and Fu, W.L., The surface modification of ZnOw and its effect on the mechanical properties of filled polypropylene composites, *J. Compos. Mater.*, Vol. 39, 1931-1941, 2005.
- [7] Adesakin, A.O., Ajayi, O.O., Imosili, P.E., and et al., Characterization and evaluation of mechanical properties of dolomite as filler in polyester, *Chem. Mater. Res.*, Vol. 3, 36-40, 2013.
- [8] Jancar, J., Fekete, E. and Hornsby, P.R., Mineral fillers in thermoplastics I: raw materials and processing. Springer Science & Business Media, Berlin, Germany, 1999.
- [9] Bhavsar, S.N., Joshi, H.B., Shrof, P.K. and Ankit, P.J., Impact of marble powder on engineering properties of black cotton soil, *Int. J. Develop. Res. Vol. 3*, 158-163, 2014.
- [9] Dolomite Analysis Report. Doltas Mineral and Chemical Ltd. Com. Izmir, Turkey (2009) (Accessed on 23 November 2009). Retrieved from <http://www.doltas.com/mtadolomitanalizraporu.pdf>.
- [10] Ayrimis, N., Kaymakci A. and Ozdemir, F. Sunflower seed cake as reinforcing filler in thermoplastic composites, *J. Appl. Polym. Sci., J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 129, 1170-1178, 2013.
- [11] Morii, T., Tomioka, S. and Hamada, H., Effect of water environment on jute/polypropylene composites, *Sci. Eng. Compos. Mater. Vol. 18*, 87-92, 2011
- [12] Ayrimis, N. and Jarusombuti S., Flat-pressed wood plastic composite as an alternative to conventional wood-based panels, *J. Compos. Mater. Vol. 45*, 103-112, 2011.
- [13] Ayrimis, A., Benthien, J.T., Thoemen, H. And White, R.H., Properties of flat-pressed wood plastic composites containing fire retardants, *J. Appl. Polym. Sci. Vol. 122*, 3201-3210, 2011.
- [14] Ayrimis, N., Benthien, J.T., Thoemen, H. And White, R.H., Effects of fire retardants on physical, mechanical, and fire properties of flat-pressed WPCs, *Eur J Wood Prod, Vol. 70*, 215-224, 2012.
- [15] Kurt, C.H., Determination of calcination characteristics of dolomite. MSc Thesis. Institute of Natural and Applied Sciences University of Cukurova, Adana, Turkey, 2010.
- [16] Mohebbi, B., Younesi, H., Ghotbifar, A. and et al., Water and moisture absorption and thickness swelling behavior in polypropylene/wood flour/glass fiber hybrid composites, *J. Reinf. Plas. Compos. Vol. 29*, 830-839, 2010.
- [17] Ghada, B., Rachida, Z., Ahmed, M. and et al., Effect of marble powder and dolomite on the mechanical properties and the thermal stability of poly (vinyl chloride). *Asian. J. Chem. Vol. 22*, 6687-6692, 2010.
- [18] Ndiaye, D., Diop, B., Thiandoume, C. and et al. Morphology and thermo mechanical properties of wood/polypropylene composites. Chapter 22, In F. Dogan (ed.), *Polypropylene*, InTech Publisher, Rijeka, Croatia, 2012.
- [19] Chaharmahali, M., Tajvidi, and Najafi, S.K, Mechanical properties of wood plastic composites made from waste fiberboard and particleboard. *Polym. Compos. Vol. 29*, 606-610, 2008.
- [20] Caulfield, D.F., Clemons, C., Jacobson, R.E. and et al. Wood thermoplastic composites, In Rowell, R. M. (Ed.), *Handbook of wood chemistry and wood composites*. CRC Press, Boca Raton USA, 2005.
- [22] Taj, T, Preparation and characterization of agro-wastes based polymer composites for commercial use. Ph.D. Thesis, University of Punjab, Lahore, Pakistan, 2009.
- [23] Martikka, O, Impact of mineral fillers on the properties of extruded wood-polypropylene composites. Ph.D. Thesis, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland, 2013.

# DETERMINATION OF RADIATION INTERACTION PROPERTIES OF SOME SUPER ALLOYS AND FERROALLOYS

Mehmet Büyükyıldız<sup>1\*</sup>, Murat Kurudirek<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Engineering Department of Electronics and Communications Yalova University, 77100 Yalova, Turkey

<sup>2</sup>Faculty of Science, Department of Physics, Ataturk University, 25240, Erzurum, Turkey

mehmet.buyukyildiz@yalova.edu.tr

## Abstract

In the present study, radiation interaction properties i.e. effective atomic number ( $Z_{eff}$ ), electron density ( $N_{eff}$ ) for some ferroalloys and super alloys have been investigated. For experimental results, 59.54 keV scattered photons were used at 130° scattering angle for ferroalloys. And for theoretical results direct method and Auto- $Z_{eff}$  program based on interpolation procedure were used both for ferroalloys and super alloys. FeNi ferroalloys were irradiated an Am-241 radiative source at 130° scattering angle. Then  $Z_{eff}$ s of ferroalloys were determined the Rayleigh to Compton intensities ratio (R/C). In addition  $Z_{eff}$ s of the alloys were determined using direct method and Auto- $Z_{eff}$  program in 59.54 keV. On the other hand,  $Z_{eff}$ s of super alloys, based on Ni, were calculated using direct method in the energy region of 1 keV to 1 GeV. Variations in all types of interactions and effective atomic numbers were discussed in the continuous energy region. For comparison  $Z_{eff}$ s of super alloys were also determined using Auto- $Z_{eff}$  program (from 10 keV to 1 GeV). Agreements and disagreements between the two procedure were disputed in the present study.

**Keywords:** Effective atomic number, alloy, radiation

## 1. Introduction

Super alloys or ferroalloys are the core classes of structural materials and utilized as pressure vessels in fusion applications, the breeder blanket, steels. These materials are needed in the fusion and the advanced fusion reactors due to their high temperature resistant structural nature. Also these materials have significant usage in nuclear engineering, industry, in reactors, shielding technology. Thus, knowledge of their physical parameters such as mass attenuation coefficients, stopping power factors (for charged particles), effective atomic numbers and electron densities is very important for understanding their behavior under the charged and uncharged radiations. The mass attenuation coefficient is a fundamental factor to derive interaction parameters of dosimetric and shielding interest such as molecular, atomic and electronic cross sections, effective atomic number, electron density, energy deposition and shielding effectiveness. And effective atomic number can provide estimation of the chemical compositions, neutron/gamma ray shielding effectiveness and dosimetric properties [1]. Referring to the literature,  $Z_{eff}$ s of alloys have been widely

investigated both experimentally and theoretically for different methods and energy regions [1-9].

In the present study, effective atomic numbers and electron densities of rhenium added super alloys (based on Ni) were calculated using two procedures in the energy region of 1 keV to 1 GeV (for direct), 10 keV to 1 GeV (for Auto- $Z_{eff}$ ) and effective atomic numbers of Fe<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>, Fe<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.4</sub> and Fe<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub> ferroalloys were measured using 59.54 keV scattering photons at 130° scattering angle ie;  $x = 4.36 \text{ \AA}^{-1}$  momentum transfer. Chemical compositions of the super alloys are shown in Table 1.

Table 1 Chemical composition of the super alloys [10]

Alloys	B <sub>4</sub> C	Cr	Fe	Ni	W	Re
S1	0.01	0.20	0.30	0.40	0.05	0.04
S2		0.25	0.15	0.50	0.05	0.05
S3		0.20		0.70		0.10

## 2. Method

At a scattering angle of  $\theta$ , the number of Rayleigh ( $N_R$ ) and Compton ( $N_C$ ) photons are directly proportional to the areas of their respective peaks in the measured spectrum. In addition, the scattered intensities can be theoretically calculated using the following equation;

$$R/C(x, Z) = \frac{N_R}{N_C} = \frac{N_0 \eta_{at} [d\sigma/d\Omega]_R \Delta\Omega \epsilon A_R}{N_0 \eta_{at} [d\sigma/d\Omega]_C \Delta\Omega \epsilon A_C} \quad (1)$$

where,  $N_0$  is the initial fluence,  $\eta_{at}$  is the number of atoms per volume of the sample,  $\Delta\Omega$  is the solid angle subtended by the detector,  $\epsilon$  is the detector efficiency,  $A_R$  and  $A_C$  are the self-attenuation factors for each scattering processes,  $[d\sigma/d\Omega]_R$  and  $[d\sigma/d\Omega]_C$  are differential cross-sections, and  $A_R = 1/V \int v e^{-[\mu(E_0)L_i + \mu(E_0)L_s]} dV$  and  $A_C = 1/V \int v e^{-[\mu(E_0)L_i + \mu(E_C)L_s]} dV$ , respectively [11].  $\mu(E_0)$  and  $\mu(E_C)$  are the linear attenuation coefficients for the incident ( $E_0$ ) and Compton ( $E_C$ ) scattered energies,  $L_i$  is the distance from the surface of the sample to the elemental scattering volume ( $dV$ ) and  $L_s$  from this element to the surface of the sample, in the direction of the detector. For a fixed momentum transfer,  $R/C$  is a function of only the  $Z$  of the sample. Therefore, theoretical values of  $R/C$  can be calculated via Eq. (2) and when plotted in function of  $Z$  for pure elements, then the  $Z_{eff}$  of the material can be deduced using the best fit equation [12].



$$R/C(x, Z) = \frac{[\frac{d\sigma}{d\Omega}]_R A_R}{[\frac{d\sigma}{d\Omega}]_C A_C} = \frac{[\frac{d\sigma}{d\Omega}]_{Th} F^2(x, Z) A_R}{[\frac{d\sigma}{d\Omega}]_{KN} S(x, Z) A_C} \quad (2)$$

Those data were plotted considering the theoretical  $F$  and  $S$  values and their corresponding  $x$  moments from the compilation of Hubbell et al. (1975) for elements with  $20 \leq Z \leq 30$  as shown in Fig. 1 [13].

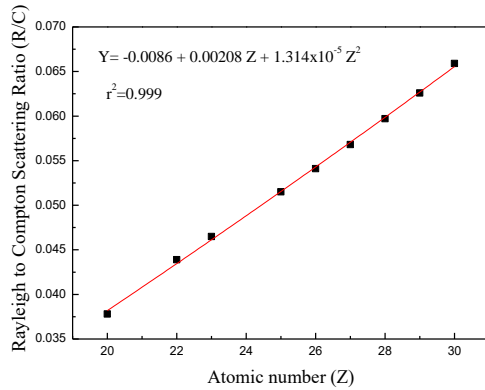


Figure 1 Rayleigh to Compton ratio  $R$  as a function of the atomic number  $Z$ . Symbols represent the theoretical  $R$  values calculated using Eq.(2), for the pure chemical elements. The continuous line is the result of a polynomial fit.

The mass attenuation coefficients of elements present in the alloys were obtained from compilation of WinXCom computer program [14,15]. These coefficients were then used to calculate the effective atomic numbers of alloys for total photon interaction with the help of the following practical formula [16]:

$$Z_{eff} = \frac{\sum_i f_i A_i (\frac{\mu}{\rho})_i}{\sum_i f_i (\frac{\mu}{\rho})_i} \quad (3)$$

where  $f_i$  is the fraction by mole of each constituent element provided  $\sum_i f_i = 1$ ,  $A_i$  is the atomic weight [17],  $Z_i$  is the atomic number and  $(\mu/\rho)_i$  is the mass attenuation coefficient. This equation were used for ferroalloys at 59.54 keV and for super alloys in the energy region of 1 keV to 1 GeV.

The effective atomic number,  $Z_{eff}$ , is closely related to the electron density,  $N_{eff}$ , which is expressed in number of electrons per unit mass. Also, the effective electron density is expressed by the following relation [16]:

$$N_{eff} = N_A \frac{Z_{eff}}{\sum_i n_i A_i} = N_A \frac{Z_{eff}}{\langle A \rangle} \text{ (electrons/g)} \quad (4)$$

where  $\langle A \rangle$  is the average atomic mass of the compound. Effective electron densities of super alloys were calculated using Eq. (4) for total photon interaction. In addition Auto- $Z_{eff}$  program, based on logarithmic interpolation of mass

attenuation coefficients of elements present in materials, was used to calculate the  $Z_{eff}$  of the given super alloys for total photon attenuation at 10 keV to 1 GeV energy region [18].

### 3. Experimental procedure

The ferroalloys used in this study were in fine powder form. The samples were pelleted using a pressing machine to form tablet samples prior to measurements. The pellets were pressed at 8 tons/cm<sup>2</sup> in a Spex hydraulic press. The thicknesses of samples ranging from 0.22 to 0.26 g/cm<sup>2</sup> were used. The experimental set-up is shown in Fig. 2.

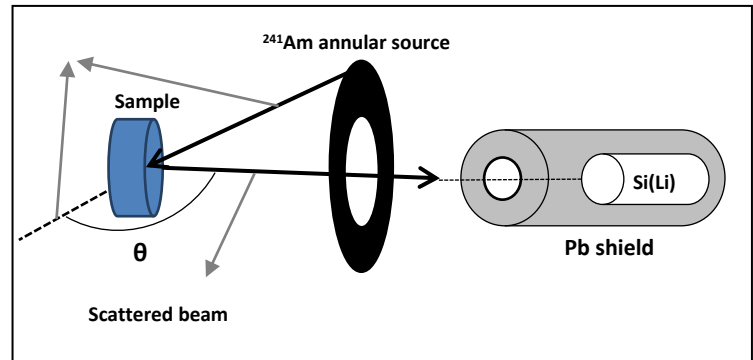


Figure 2 Schematic diagram of the experimental set up

In order to obtain the Rayleigh and Compton scattering intensity, all alloys were excited using 59.54 keV gamma rays emitted from an Am-241 annular radioactive source (100 mCi). The scattering-peaks (Rayleigh and Compton Peaks) emitted from the targets were detected by a Si(Li) detector (effective area 12 mm<sup>2</sup>, thickness 3 mm, Be window thickness 0.025 mm, Canberra SL30165, with energy resolution of 165 eV at 5.9 keV) and analyzed using the Genie-2000 software. The data were collected into 4096 channels of the MCA and further analyzed by the demo version of Origin 7.5 software. A peak fitting procedure has been applied in Origin software based on fitting the data to the appropriate Gaussian function. The counting time for each measurement was kept 10800s in order to reduce the statistical uncertainties raising from counts, both for the Rayleigh and Compton peaks. The scattering angle is  $\theta = 130^\circ$ , sample to excitation source and excitation source to detector distances are 10 cm.

### 4. Result and discussions

The various sources of error in the measurements are due to counting statistics, mass thickness determination, and evaluation of photopeak areas by peak fitting etc. The error in the counting statistics was reduced to <1% by collecting at least 10<sup>4</sup> counts under the Compton and Rayleigh peaks. And The uncertainties in  $F(x, Z)$  and  $S(x, Z)$  were found to be less than 1% [13]. The typical scattering spectra were shown in Fig. 3 for the chosen alloys.

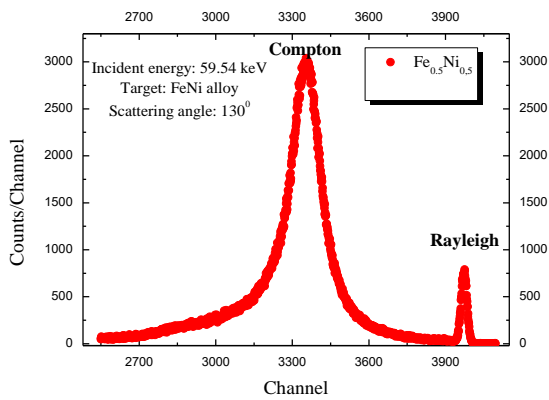


Figure 3 Typical scattering spectra of the chosen alloys at 59.54 keV. Note that Compton scattering peak has greater intensity than that of Rayleigh scattering due to high weight fraction of lighter elements in the alloy.

It is well-known that the Compton scattering is more dominant in low and medium Z materials than those of high Z. It is seen that the alloy which has lowest weight fraction of Ni has the highest Compton peak intensity (Fig. 3). In addition values (obtained from different methods) of effective atomic numbers of ferroalloys are shown in Table 2.

Table 2 Experimental and theoretical values of  $Z_{eff}$  of ferroalloys for different methods

Alloys	R/C (Exp.)	Direct (Theo)	Auto- $Z_{eff}$ (Theo)
Fe <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub>	26.12	26.92	27.03
Fe <sub>0.4</sub> Ni <sub>0.6</sub>	26.20	27.21	27.22
Fe <sub>0.3</sub> Ni <sub>0.7</sub>	26.43	27.42	27.41

Table 2 shows that agreement in results is well satisfactory (diff.% $\leq$ 3.72)

All types of radiation interactions obtained from WinXCom computer program [14,15] of super alloys are shown in Fig.s 4-6 in the energy region of 1 keV to 100 GeV, respectively.

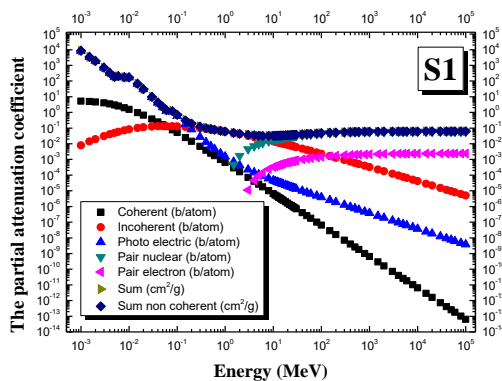


Figure 4. The variation of total and partial mass attenuation coefficient of S1 alloys versus incident photon energy.

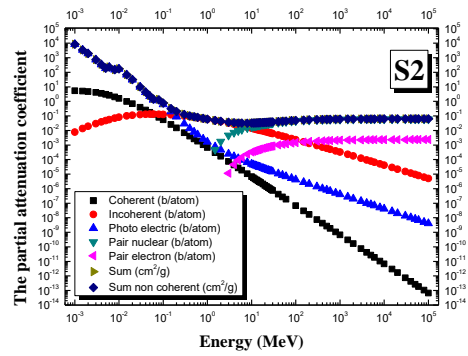


Figure 5. The variation of total and partial mass attenuation coefficient of S2 alloys versus incident photon energy.

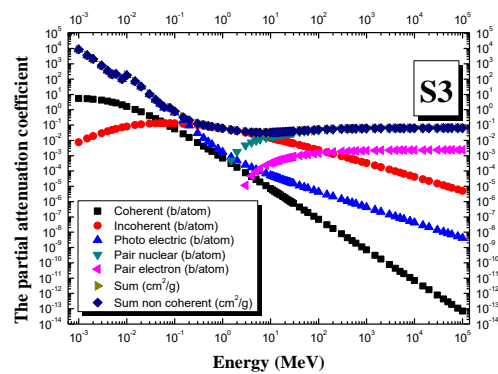


Figure 6. The variation of total and partial mass attenuation coefficient of S3 alloys versus incident photon energy.

These figures show that there are different variations in partial interactions. Generally, coherent, incoherent, photoelectric processes decreases with incident energy. However pair electron and nuclear processes start increasing from approximately 5-7 MeV to the higher energies. And total interactions firstly (sum and sum-non coh.) decrease 1 MeV, after 10 MeV the processes are constant to the higher energies. Fig. 7 shows effective atomic numbers of the super alloys using direct method in the energy region of 1 keV to 1 GeV.

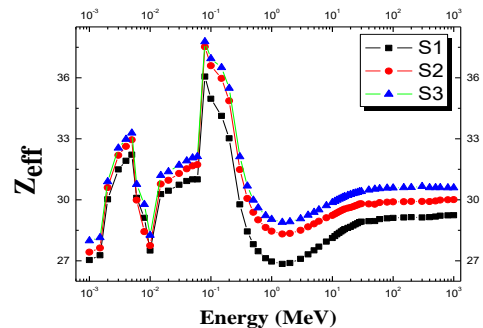


Figure 7. The variation of effective atomic numbers (obtained from direct method) of super alloys versus incident photon energy.

It can be clearly seen from the Fig. 7,  $Z_{eff}$  of the alloys demonstrate some variations in the continuous energy region.  $Z_{eff}$  have the maximum values before 0.3 MeV

photon energy where photoelectric process dominates. In addition,  $Z_{eff}$  make the peaks due to photoelectric effect near the K and L-edge of the high Z element (5.411 eV for Cr, 6.399 keV for Fe, 7.472 keV, 69.525 and 12.099 keV for W, 71.674 and 12.527 keV for Re) present in the alloys. After that  $Z_{eff}$  decrease rapidly to 10-13 MeV, compton effect predominant. Then it increase to 8-9 MeV and after 10 MeV it become constant. Fig. 8 shows effective electron densities of the super alloys using Eq. (4) in the energy region of 1 keV to 1 GeV.

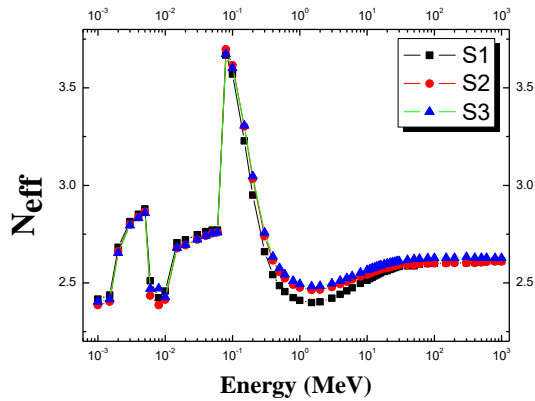


Figure 8. The variation of effective electron densities of alloys versus incident photon energy.

It is seen from this figure that  $N_{eff}$  varies with photon energy.  $N_{eff}$  is closely related to  $Z_{eff}$  and has the same qualitative energy dependence as  $Z_{eff}$ . Thus,  $N_{eff}$  values are proportional to  $Z_{eff}$  values for the present alloys in the continuous energy range. For comparison,  $Z_{eff}$  of the chosen super alloys were obtained for total photon attenuation using as well known Auto- $Z_{eff}$  program based on logarithmic interpolation procedure. The results are demonstrated in Fig. 9.

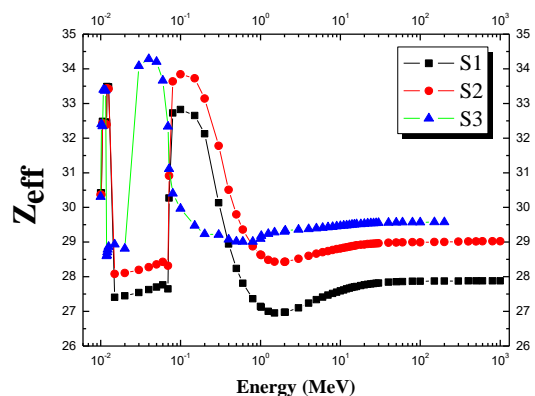


Figure 9. The variation of effective atomic numbers (obtained from Auto- $Z_{eff}$ ) of alloys versus incident photon energy.

According to direct method, Fig. 9 shows the similar peaks and variation in term of effective atomic numbers of super alloys in the entire energy region. However some

differences for effective atomic number of alloys in detail were observed as seen Table 3.

Table 3 Some values of  $Z_{eff}$  for two methods

	S1	S2	S3
	<u>Direct</u>		
Min	26.85	27.43	27.99
Max	36.05	37.52	37.78
Mean	29.22	30.31	30.90
	<u>Auto-<math>Z_{eff}</math></u>		
Min	26.95	27.63	28.59
Max	36.09	37.55	37.82
Mean	29.33	30.34	30.93

In addition some values effective atomic numbers of alloys for different energies are given in Table 4. Differences (%) between the methods in  $Z_{eff}$  of super alloys for different energies were calculated and shown in Table 5.

Table 4 Some values of  $Z_{eff}$  for two methods in different energies

	S1	S2	S3	S1	S2	S3
Energy (MeV)	Auto- $Z_{eff}$	Auto- $Z_{eff}$	Auto- $Z_{eff}$	Direct	Direct	Direct
1.00E-02	30.42	30.36	30.31	27.50	27.75	28.26
5.00E-02	27.70	28.35	34.20	30.01	31.67	32.07
1.00E-01	32.83	33.84	29.96	34.96	36.59	33.94
5.00E-01	28.24	29.80	29.02	27.82	29.38	29.99
1.00E-00	27.14	28.64	29.09	26.97	28.46	29.04
5.00E-00	27.34	28.66	29.40	27.52	28.82	29.39
1.00E-01	27.59	28.81	29.47	28.12	29.23	29.87
5.00E-01	27.86	28.99	29.57	28.96	29.78	30.52
1.00E-02	27.87	28.99	29.57	29.11	29.90	30.59

Table 5 Differences (%) between the methods in  $Z_{eff}$  for different energies

	S1	S2	S3
Energy (MeV)	Diff. (%)	Diff. (%)	Diff. (%)
1.00E-02	9.59	8.62	6.75
5.00E-02	11.94	11.68	6.25
1.00E-01	6.52	8.12	13.27
5.00E-01	1.50	1.39	3.35
1.00E-00	0.65	0.63	0.18
5.00E-00	0.66	0.53	0.03
1.00E-01	1.93	1.45	1.36
5.00E-01	3.95	2.75	3.24
1.00E-02	4.45	3.12	3.44

It can be clearly seen that before 0.5 MeV differences are large (Diff.%  $\leq 13.27$ ) and the methods show disagreements in relevant energies. However after 0.5 MeV the methods are in agreement (Diff.%  $\leq 4.45$ ).

## 5. Conclusion

In the present work, the effective atomic numbers ( $Z_{eff}$ ) of FeNi binary alloys were obtained for scattering of gamma rays experimentally, and a good agreement has been observed between theoretical (obtained direct and Auto- $Z_{eff}$ ) and experimental results. Thus, it should be noted

that R/C method is an available method for calculating effective atomic number of alloys. On the other hand, the effective atomic numbers ( $Z_{eff}$ ) of super alloys (based on Ni) with added Rhenium were obtained for direct method and Auto- $Z_{eff}$ . In addition effective electron densities of the alloys were calculated in the same energy region. Differences (%) in  $Z_{eff}$  between the direct and Auto- $Z_{eff}$  methods are quite satisfactory after 0.5 MeV (Diff.%  $\leq 4.45$ ). But before 0.5 MeV, significant disagreements were determined in  $Z_{eff}$ s due to absorption edges of heavy metals. Also variations in  $Z_{eff}$ s show that  $Z_{eff}$  depends not only on energy and chemical composition of the materials but also on calculation procedure, thus can not be considered as a true constant. However more experimental results are required for evaluating in detail.

## References

- [1] El-Kateb, A.H., Rizk, R., Abdul-Kader, A.M., Determination of atomic cross- sections and effective atomic numbers for some alloys. *Ann. Nucl. Energy* 27, 1333-1343, 2000.
- [2] Akkurt, İ., Effective atomic numbers for Fe-Mn alloy using transmission experiment. *Chin. Phys. Lett.* 24, 2812-2814, 2007.
- [3] Han, İ., Demir, L., Mass attenuation coefficients, effective atomic and electron numbers of Ti and Ni alloys. *Radiation Measurements* 44, 289-294, 2009.
- [4] Kaewkhao, J., Laopaiboon, J., Chewpraditkul, W., Determination of effective atomic numbers and effective electron densities for Cu/Zn alloy. *JQSRT*. 109, 1260-1265, 2008.
- [5] Singh, V. P., Medhat, M.E., Shirmardi, S.P., Comparative studies on shielding properties of some steel alloys using Geant4, MCNP, WinXCOM and experimental results, *Radiation Physics and Chemistry*, 106, 255-260, 2015.
- [6] Singh, G., Singh, M., Sandhu, B. S., Singh, B., Experimental investigations of multiple scattering of 662 keV gamma photons in elements and binary alloys. *Applied Radiat. Isotop.* 66, 1151-1159, 2008.
- [7] Singh, M.P., Sharma, A., Singh, B., Sandhu, B.S., Non-Destructive Evaluation of Pb-Sn Alloys by Scattering of 145 Kev Gamma Rays. *Asian J. Chem.* 21, S242-245, 2009.
- [8] Murty, V.R.K., 2004. Effective atomic numbers for W/Cu alloy for total photon attenuation. *Radiat. Phys. Chem.* 71, 667-669.
- [9] Perişanoğlu U., Demir, L., 2015. A study of K Shell X-ray intensity ratios of  $Ni_xCr_{1-x}$  alloys in external magnetic field and determination of effective atomic numbers of these alloys. *Radiat. Phys. Chem.* 110, 119-125.
- [10] Korkut, T., Aygün, B., Bayram, Ö., Karabulut, A., Study of neutron attenuation properties of super alloys with added rhenium, *J. Radioanal. Chem.* 306:119–122, 2015.
- [11] Del Lama, L.S., Soares, L. D. H., Antoniassi, M., Poletti, M.E., Effective atomic numbers for materials of medical interest at low photon energy using the Rayleigh to Compton scattering ratio, *Nucl. Instrum. Methods A* 784; 597–601, 2015.
- [12] Conceição, A., Antoniassi, M., Poletti, M., *Nucl. Instrum. Methods A*. Assessment of the differential linear coherent scattering coefficient of biological samples 619; 1–3, 2010.
- [13] JHubbell, .H., Veigele, W.J., Briggs, E.A., Brown, R.T., Cromer, D.T., Howerton, R.J., *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 4; 471-523, 1975.
- [14] Gerward, L., Guilbert, N., Jensen. K.B., Levring, H., "X-ray absorption in matter. Reengineering XCOM", *Radiat.Phys. Chem.*, 60, 23-24, 2001.
- [15] Gerward, L., Guilbert, N., Jensen. K.B., Levring, H., "WinXCom- a program for calculating X-ray attenuation coefficients", *Radiat.Phys. Chem.*, 71, 653-654, 2004.
- [16] Manohara, S.R., Hanagodimath, S.M., Thind K.S., Gerward, L., On the effective atomic number and electron density: a comprehensive set of formulas for all types of materials and energies above 1 keV. *Nucl Instrum. Methods B* 266, 3906-3912, 2008.
- [17] Atomic weight soft elements, IUPAC, The table is based on the 2005 table at *Pure Appl. Chem.* 78 (2006) 2051-2066 with 2007 changes to the values for lutetium, molybdenum, nickel, ytterbium and zinc. [/http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/S](http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/S), 2007.
- [18] Taylor, M.L., Smith, R.L., Dossing, F., Franich, R. D., Robust calculation of effective atomic numbers: the auto-Zeff software. *Med. Phys.* 39, 1769-1778, 2012.

# ENERGY SAVING BY INSULATION IN A FOOD FACTORY STEAM GENERATING PLANT

Mehmet Ali TOPÇU<sup>a</sup> and Aydın RÜŞEN<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Karamanoglu Mehmetbey University, Karaman, Turkey, E-mail: topcumali@kmu.edu.tr

<sup>b</sup>Karamanoglu Mehmetbey University, Karaman, Turkey, E-mail: aydinrusen@kmu.edu.tr

## Abstract

Energy is indispensable power for both industry and human life but it should be efficiently used due to the limited fuel – based sources and its high cost. Insulation is a widely used method to save fuel and energy. This paper describes a case study of energy saving by isolating a group of valves in a food factory. Surface temperatures of the valves were detected by a multifunctional measuring instrument (Testo – 435) and heat losses of the valves were tested by a thermal camera (Testo 875 – 2i). From the analysis results, it reveals that energy saving amount as natural gas is 2,3 m<sup>3</sup>/h corresponding to 20105,44 m<sup>3</sup>/year. Thus, insulation of the valves results in a profit of about 7000 \$/year and a reduction of 24,93 tons CO<sub>2</sub> emission per year. As a result, calculated energy saving amount for the investment cost of the isolation corresponds to about 0.26 year according to the payback period analysis method.

**Keywords:** Energy Management, Energy Efficiency, Insulation

## 1. Introduction

Energy issues in the industry have become more important due to increasing of energy cost and environmental awareness such as reducing emission of greenhouse gases [1]. Industry is responsible for approximately half of worldwide CO<sub>2</sub> emission and energy consumption. Therefore, the industries including manufacturing, agriculture, mining and construction must use efficiently their energies by applying different energy saving methods such as variable speed drive, waste heat recovery by economizer, usage high efficiency motors and insulation of hot surfaces [2].

Insulation is an easy and low cost method that not only performs on building skin but also on industrial processing equipment such as pipeline, furnace, heat exchanger and valves to reduce of the energy usage and CO<sub>2</sub> emission [3]. Generally, steam or hot water used in manufacturing processes are provided by boilers and transferred by pipelines and valves. In these systems, insulation of the hot water pipelines and valves is very important in terms of energy efficiency [4]. Uninsulated Industrial equipments such as valves and flanges give off the remarkable amount of energy losses to the surrounding by convection and radiation. Therefore, materials such as pipe, valve etc. that used in either industrial manufacturing process or buildings must be isolated by appropriate materials. However, in most cases, insulation of these equipments is not preferred by potential users because of their maintenance problems. Apart from energy saving, they can be mainly protected against to corrosion and deformation by perfect insulation of them [5]. Removable insulation jackets are generally used for insulation of valves, flanges, regenerators, pumps

and other irregular surfaces in industrial plants. These jackets are flexible and vibration-resistant, and can also be mounted either horizontally or vertically. Valve jackets have two main parts: the interior part consists of fireproof sheath and insulation material; on the other hand, the external part has a good tear-resistant and a wear-resistant material. Insulation jackets fastened tightly with rope are durable and stand up against effects of water and oil even at high temperatures [6].

The purpose of this work is to determine the heat losses from a group of valves with different diameters in a factory during conveyance of hot water or steam. In addition, energy saving amount was calculated in case of insulation. Furthermore, the cost of the investment and pay-back period was analyzed.

## 2. Measurements and Calculations

### 2.1. Measurements

Ambient and surface temperatures of the valves in boiler room were measured by multifunctional measuring instrument (Testo – 435) and variance of heat distribution of the valves were monitored by infrared imaging camera (Testo 875 – 2i). Thermal images taken by infrared camera for surface temperature (T<sub>s</sub>) were evaluated by IR – Soft Pc thermal camera software and average the surface temperature was defined and then used in calculations. In boiler room of the factory, there are 22 valves with different diameters which are given in Table 1.

**Table 1.** Number of valves and diameter

Valve Dia. (mm)	Outside Dia. (mm)	Number of Valves	Wall Thick. (mm)	Inner Dia. (mm)
1'' DN 25	33,7	10	3,4	26,9
2'' DN 50	60,3	5	3,9	52,5
2 <sup>1/2</sup> '' DN 65	73,00	1	5,2	62,6
3'' DN 80	88,9	1	5,5	77,9
4'' DN 100	114,3	2	6	102,3
5'' DN 125	141,0	3	6,6	127,8

### 2.2. Calculations

The principle heat transfer formulas given from Eq.1 to Eq.5 were used to determine the energy losses from before and after insulation of the each valve. Since the valves have irregular shapes their surface area calculations are difficult. According to researchers [7],



surface area of a valve is equal to 2.5 meters length of a pipe with the same diameter. Therefore, heat losses from the uninsulated valve connected to pipe with flange are equal to the 2.5 m length of uninsulated pipe at same surface temperature.

$$Q_1 = (U_c + U_r) \times \pi \times d_1 \times (T_s - T_a) \quad (1)$$

$$Q_2 = \frac{\pi \times (T_s - T_a)}{\frac{\ln\left(\frac{d_2}{d_1}\right)}{2 \times \lambda} + \frac{1}{U_{sso} \times d_2}} \quad (2)$$

$$Q = Q_1 - Q_2 \quad (3)$$

$$U_c = 1.15 \times \left(\frac{T_s - T_a}{d_1}\right)^{0.25} \quad (4)$$

$$U_R = 5,67 \times 10^{-8} \times E \times (T_s^2 + T_a^2) \times (T_s - T_a) \quad (5)$$

Where  $Q_1$  and  $Q_2$  represents the heat losses from before and after insulation of the valve, respectively,  $Q$  is heat saving,  $U_c$  is the coefficient by convection heat transfer,  $U_r$  is the coefficient by radiation heat transfer,  $d_1$  is outside diameter of the valve,  $d_2$  is diameter of the valve after insulation,  $\lambda$  is thermal conductivity of insulation material,  $E$  is emissivity,  $T_s$  is surface temperature of the each valve and  $T_a$  is the ambient temperature.

Pay-back period was calculated according to the following formula:

$$\text{Pay - Back Period} = \frac{\text{cost of investment}}{\text{the amount of savings}} \quad (6)$$

The energy saving amount obtained by insulation was calculated by using following assumptions:

1. The boiler works at full capacity for 365 days and 24 hours.
2. The boiler room temperature (ambient temperature) was 22 °C and do not change during the measurement.
3. Rock wool with 25 mm thickness and 0,05 W/Mk thermal conductivity was chosen as insulation materials. Therefore, insulation thickness was taken as 50 mm and the outer diameter ( $d_2$ ) was calculated as  $d_1+50$  mm after insulation.
4. The lower heating value and unit cost of the fuel (natural gas) was taken from the fuel provider as 8364,6 Kcal/Sm<sup>3</sup> and 0.35\$/Sm<sup>3</sup>, respectively.
5. According to the supplier, the investment cost of insulation is 1927\$.

### 3. Results and Discussion

Surface temperatures of the valves were detected by infrared imaging camera and calculated computer software. The highest temperature was founded in the

center of the each valve whereas its edges have lower temperatures. Figure 1 shows thermal and real images of the valves located just outside of the boiler. Thermal results belonging to the valve placed outside of the recuperator is given in Figure 2.

Average, minimum and maximum temperatures of the represent valves can be seen in the Figures 1 and 2. In comparison, it can be noted that the valves close to boiler have hotter surface temperatures (Av. 160 C) than those (Av. 90 C) of the other valves.

According to the equation from 1 to 5; energy saving amount as natural gas denominated per hour was calculated as 2,3 m<sup>3</sup>/h. As mentioned, the boiler works at full capacity so natural gas saving amount per year is 20105,44 m<sup>3</sup>/year. Thus, insulation of the valves brings in 7035\$ per year.

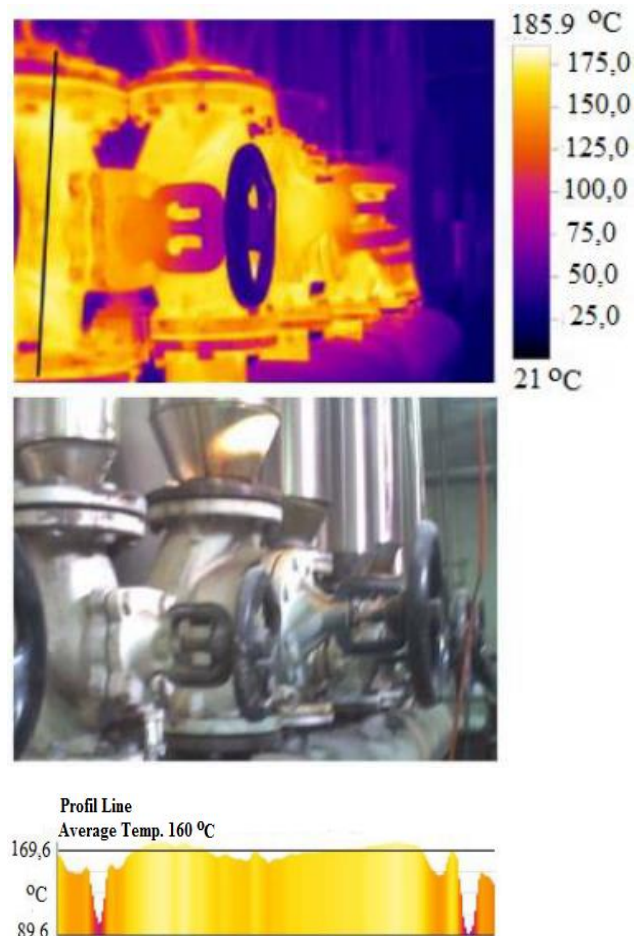


Fig.1 Thermal and real images, and profile line of steam boiler valve groups.

### 4. Conclusions

In this paper, a way of energy efficiency (heat recovery) was examined by insulating the valves. According to results, remarkable energy can be saved by isolating hot equipments. This study also proved that insulation of the valves working at high temperature could disburden the energy cost of the industrial plants with very low payback period.

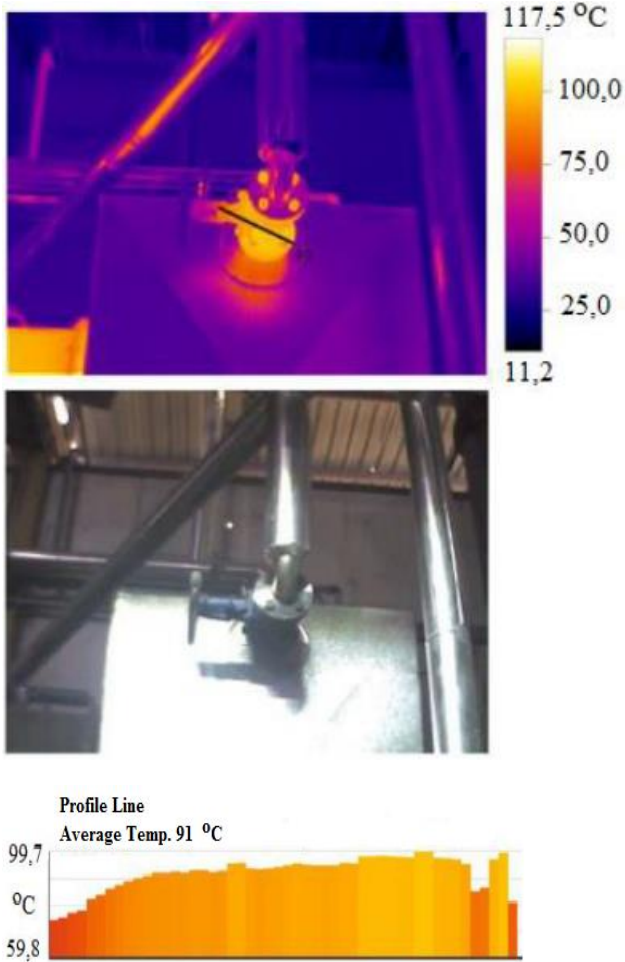


Fig. 2 Thermal and real images, and profile line of pipeline valves.

## References

- [1] Rudberg, M., Waldermarsson, M., Lidestam H., Strategic perspective on energy management: A case study in the process industry, Applied Energy Vol 104, 487 – 496, 2013.
- [2] Abdelaziz, E.A., Saidur, R., Mekhilef, S., A Review on energy saving strategies in industrial sector, Renew. Sustain. Energy Rev. Vol 15 (1), 150 – 168, 2011
- [3] Takahashi, I. and Nemoto, S., The influence of piping thermal insulation on indoor climate and exergy consumption related to hot water floor heating Tokyo, Energy Procedia vol 78, 2632 – 2638, 2015.
- [4] Eck M. and Zarza E., Saturated steam process with direct steam generating parabolic troughs, Vol 80 (11), 1424 – 1433, 2006.
- [5] Özkan, D.B., Onan, C., Erdem, S., Effect of insulation material thickness on thermal insulation. Journal of Engineering and Natural Science vol 27, 190 – 196. 2009.

- [6] Arif Hepbaşlı, Enerji Verimliliği ve Yönetim Sistemi, Schneider Electric Enerji Verimliliği Serisi 1, Esen Ofset Yayıncılık 1. Baskı, 2010, İstanbul
- [7] Karadal G.Ö., Hidrolik Hesaplarda Yapılan Hatalar ve Kontrol Kriterleri, 10. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, 13 – 16 Nisan 2011, İzmir.

# A NOVEL METHOD TO DETERMINE INTERLAMINAR FRACTURE CHARACTERISTICS OF LAMINATED COMPOSITES

Fatih Darıcık<sup>a</sup> and İsmail Can Yılmaz<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Adana Science and Technology University, Adana, Turkey, E-mail: fdaricik@adanabtu.edu.tr

<sup>b</sup> Adana Science and Technology University, Adana, Turkey, E-mail: icyilmaz@adanabtu.edu.tr

## Abstract

Fiber reinforced laminated composites materials offer lightweight and strength structures which are essential for aerospace applications. Laminated composite materials are prone to delamination and delamination propagation. The resistance of laminated composite materials to delamination initiation and propagation in mode I loading is measured Double Cantilever Beam (DCB) test. DCB test is a labor intensive task because it needs visual observation of delamination tip for minutes by using magnifying devices. This paper represents the first step of an investigation on automation of DCB test by video image processing (VIP). A new algorithm is composed by MATLAB® and utilized to trace delamination propagation by VIP. Obtained data are used to determine interlaminar fracture behavior of E-glass/epoxy laminate. Determined results according to VIP and common methods are compared in third section. Suggestions are listed in the final section to improve interlaminar fracture toughness analysis by VIP.

**Keywords:** Laminated composite material, Interlaminar fracture toughness, Video image processing

## 1. Introduction

Fiber reinforced laminated composite materials are preferred to use at naval, railway, aeronautic and astronautic etc. applications because of their high specific strength and specific modulus. Laminated composite materials also provide design flexibility, high durability, electrical and chemical resistance. However laminated composites with thermoset matrices are brittle and so fracture mechanisms take place in laminated composites without plastic deformation cropped up [1]. Particularly transverse impact force on laminated composites causes barely visible damages like interlaminar cracks [2]. Interlaminar cracks are most important damage types since the separation of adjacent layers (delamination) in laminated composite materials ensue from that cracks [3]. Impact induced cracks also degrade mechanical strength of the laminated composite material. So numerous studies performed to characterize the mechanical properties and the fracture behavior of laminated composite materials.

The resistance of laminated composite materials to delamination initiation is defined as interlaminar fracture toughness ( $G_c$ ) and measured by the critical *strain energy release rate* (SERR) [4]. Interlaminar fracture toughness of the laminate subjected to opening forces applied along contrary directions perpendicular to the plane of that laminate is called as mode I fracture toughness ( $G_{Ic}$ ). Over the past four decades experimental investigations to determine  $G_{Ic}$  and delamination propagation under mode I loading by means of SERR ( $G_I$ ) and standardization of

those experimental studies have become common practice [5-7]. JIS Standard K 7086, ISO International Standard 15024 and ASTM D 5528 are present methods to determine interlaminar fracture toughness of fiber reinforced polymer matrix composites [8-10].

Related standard test methods advise visual inspection (VIS method) of the delamination initiation and the propagation length ( $\Delta a$ ) at the both edges of Double Cantilever Beam (DCB) specimen to calculate  $G_{Ic}$  and  $G_I$ . More than one person are needed to perform mode I interlaminar fracture toughness test. Therefore some researchers studied to automate the measurement of the delamination extension [11-16]. There withal detection of the delamination propagation length will be more precise, less labor needed.

Silversides et al. [11] reported that acoustic emission (AE) monitoring of the delamination onset is more conservative than conventional fracture mechanics methodologies, because the AE monitoring can expose micro-cracks which take place before delamination onset. Saeedifar et al. [12] compared AE monitoring with the experimental method ASTM D 5528 and concluded that AE monitoring is a power method to determine initiation and propagation of the delamination. Sans et al. [13] used fiber Bragg grating (FBG) sensors to determine SERR of carbon/epoxy laminated composite under mode I fatigue loading and found out that FBG sensors detect delamination initiation more accurately than VIS method. Yarlagağda et al. [14] proposed an electromagnetic method to sense geometrical changes in DCB specimen during DCB test. Richter-Trummer et al. [15] and Lahuerta et al. [16] designed video image processing (VIP) algorithms to define delamination propagation behavior of laminated composites under static and fatigue mode I loading, respectively.

Common methods to survey delamination propagation employ excessive manpower and need high attention. The methods used AE sensors and FBG sensors are expensive and need contact to DCB specimen whose alignment and flexural properties could be influenced. The aim of this paper is to develop a new VIP algorithm which will be used for interlaminar fracture toughness analysis. Initially DCB tests are performed and the tests are recorded to process. Delamination tip tracing algorithm is composed by using MATLAB® and edge detection is also performed by. VIP algorithm detects the edges of the specimen and edges of the fractured surfaces. So delamination tip is traced by aid of the difference between the color of cracked and not cracked edges. Delamination propagation length ( $\Delta a$ ) is measured by both test operator and VIP algorithm.  $G_{Ic}$  and  $G_I$  are calculated by introducing measured  $\Delta a$  and the results are compared.

## 2. Material and Method

### 2.1 Material

DCB specimens were manufactured by considering the directions of ASTM D 5528 [10]. Composite laminate in dimensions of 200 x 400 mm is manufactured using Vacuum Bagging Method. The resin used is the mixture of a bisphenol A based epoxy Hexion MGS L160 and the hardener Hexion MGS H160 in the mass ratio of 100:25. Unidirectional 300 gr/m<sup>2</sup> E-glass fabric is cut and stacked accurately to obtain laminate with [0°]<sub>16</sub> stacking sequence. On the other hand PET film with 12 μm thickness is coated by using mold release wax, dried and inserted between 8<sup>th</sup> and 9<sup>th</sup> plies to form a 50 mm precrack (*a*<sub>0</sub>). The laminate is cured at the room temperature for 24 h under 1 atm pressure and followed by post-curing in a 50 °C oven for 12 h. The final laminate thickness is 4.1 mm. DCB specimens are cut precisely from the laminate by using computer controlled water jet. Dimensions of the DCB specimens are 137.5 x 25 x 4.1 mm (L x w x *t*) respectively. Edges of the specimens are painted with a water-based typewriter correction fluid to facilitate crack tracing and to get contrast in video image. A ruler is marked on the edge of the specimen to measure delamination propagation length (Figure 1).

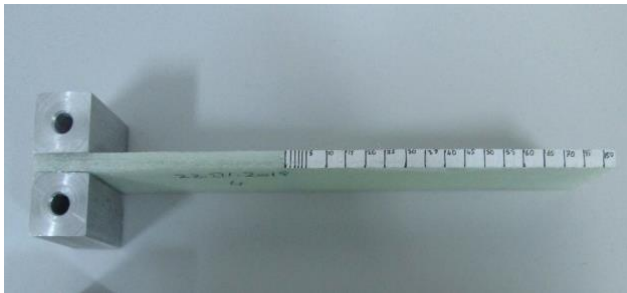


Figure 1. DCB specimen with aluminum loading blocks.

### 2.2 Test Procedure

Five DCB specimens are tested according to ASTM D 5528 and the other five are tested just take video records. DCB tests are performed by using Shimadzu AGS-100kN universal testing machine with a class 0.5 load cell. Aluminum loading blocks and yokes are used to attach DCB specimens in the grippers of universal testing machine. The loading blocks are bonded to specimens with superglue and the yokes are jointed to the blocks by pins. So hinged connection is available between grippers and the arms of the specimen to ensure experimental setup is aligned and centered. The distance from the loading line to the precrack tip (precrack length) is adjusted as 50 mm.

Before the test start, arms of the DCB specimens are displaced until 4 mm crack opening displacement (COD) is reached and so it is certain of there is not cohesive points on precrack. Then COD is reset and mode I tests are conducted at a loading rate of 2 mm/min. Displacement of the crosshead ( $\delta$ ) and the reaction force of the DCB arm to the displacement (*P*) are recorded by the software of the testing machine. Delamination propagation ( $\Delta a$ ) is traced by a high precision digital camera with KOWA LM25JC lens which is used to record at the same time. Acquiesced data are used to calculate  $G_I$  and  $G_{Ic}$ . Critical force ( $P_{cr}$ )

and displacement ( $\delta_{cr}$ ) are also detected by each of three methods;

- Visual observation (VIS point),
- The point at which the  $P$ - $\delta$  curve deviates from linearity (NL point).
- The point at which the curve of the compliance increased by 5% intersects the  $P$ - $\delta$  curve (5% / Max point).

$G_I$  and  $G_{Ic}$  is calculated according to Modified Beam Theory, Compliance Calibration Method and Modified Compliance Calibration Method which are defined in ASTM D 5528 [10]. The methods and related equations are listed below;

- The Modified Beam Theory (MBT) Method:

$$G_I = \frac{3P\delta}{2w(\alpha + \Delta l)} \quad (1)$$

- The Compliance Calibration (CC) Method:

$$G_I = \frac{nP\delta}{2wa} \quad (2)$$

- The Modified Compliance Calibration (MCC):

$$G_I = \frac{3P^2 C^2 / s}{2A_1 w h} \quad (3)$$

The variables  $l/l$ ,  $n$  and  $A_1$  are correction factors because the DCB is not perfectly built-in.  $C(=\delta/P)$  is the compliance of DCB specimen.

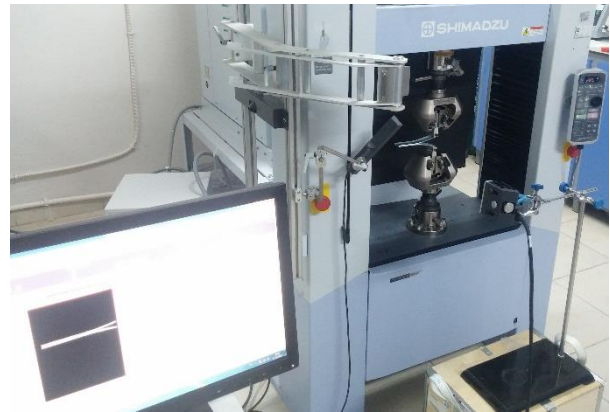


Figure 2. Mode I interlaminar fracture toughness test

### 2.3 Video Image Processing (VIP)

Recorded test video is processed to trace delamination initiation and propagation. The general properties of the recorded video (resolution, frame rate, total number of frames) are listed in Table 1. Image processing code is written by using MATLAB®. The processing steps of written algorithm are listed below;

- Each frame of the record is converted to gray level image for edge detection. Then edge detection is performed and so binary image is obtained (Figure 3.a).

- In binary image, edges of specimen's painted side are converted to white (255 RGB code) and all other pixels in the image is converted to black (0 RGB code).
- Binary image is scanned pixel by pixel by starting from top left corner of the first frame to downside to find first pixel with 255 RGB color code. Top left corner of the specimen is detected and marked as blue cross mark (figure 3.b).
- Same method is used to find bottom left corner of the specimen's left end. Bottom left corner marked as green cross mark.
- Coordinates of red cross mark is defined by calculating the average of the coordinates of green cross mark and blue cross mark.
- Precrack tip is detected by searching first white pixel along x-axis starting from red cross mark and marked as magenta (Figure 3.b).
- The difference between the red cross mark and the magenta cross mark in the first frame is known as 80 mm which is crack propagation path.
- Number of the pixels along the x-axis between the red cross mark and the magenta cross mark is counted by algorithm and the delamination path length (80 mm) is divided to counted pixels (1112 pixels). Each pixels along the x-axis corresponds to 0.072 mm. This length (0.072 mm/pixel) is used to calibrate crack measuring loop of algorithm.
- Algorithm traces delamination tip (magenta cross mark), once for every 230 frames of recorded video, along x-axis and in the range of  $\pm 10$  pixels ( $\pm 0.58$  mm) in the y-axis by referring to red cross mark (Figure 3.c).
- Counted pixels between the red cross mark and the magenta cross mark are used to calculate residual delamination path. Delamination propagation length ( $a$ ) is calculated by subtracting the residual path length from initial delamination path length (80 mm).
- Number of the frame which the delamination tip is detected in, is used to calculate corresponding time and the time is matched with the record of Shimadzu AGS-X.
- So the load ( $P$ ), COD ( $\delta$ ) and delamination propagation length ( $a$ ) are obtained and used to  $G_{Ic}$  and  $G_I$  according to MBT.

Table 1. Properties of video record

Format	Image Size (Pixels)	Frame Rate (Hz)	Number of Frames	Duration (s)
RGB24	1632X1232	22.62	41091	1816.6

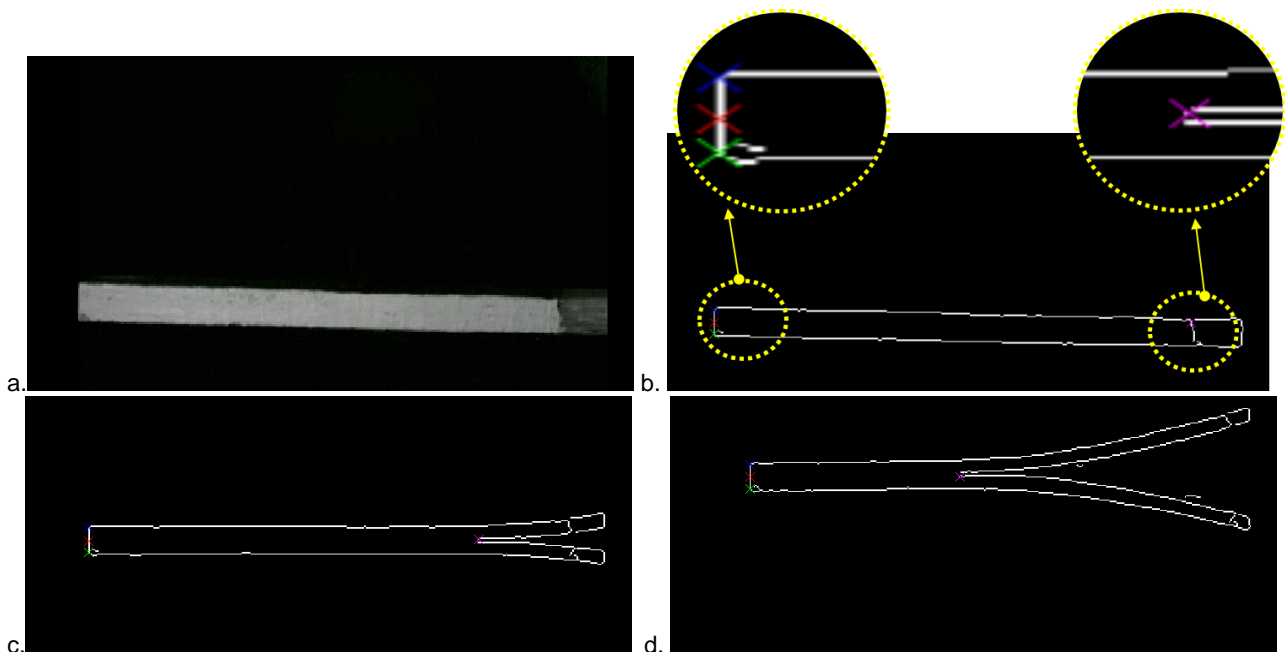


Figure 3. a) First frame of DCB specimen with painted edge in white, b) Binary image with detected edges and precrack tip c) & d) Propagation of delamination crack.



### 3. Results

$P-\delta$  curve of the DCB test is shown in Figure 4. VIS point, NL point and 5%/Max point are also indicated in the figure. The increase in the load after delamination crack initiation is a result of fiber bridging between delaminated surfaces. Similarly, fiber bridging is also reason for increase in SERR curve (Figure 5). This characteristic curve is known as R - curve behavior of fiber reinforced laminated composite materials. Critical SERR ( $G_{lc}$ ) is the initiation point of the SERR curve and the difference between the initiation and the plateau at upper band of the curve is the result of fiber bridging.

Calculated  $G_{lc}$  values and the coefficient of variations (CV) of the test results are given in Table 2.  $G_{lc}$  values according to VIS point varies in the range of %1.42 - %2.53 since the variation according to NL point is %0.32 - %4.06 and the variation according to 5%/Max point is %5.43 - %7.48. It is resulted that calculated  $G_{lc}$  values according to VIS point are more consistent than the calculations corresponding to NL point and 5%/Max point.

Table 2. Critical SERR of E-glass/epoxy determined by different methods

Critical Point Detection	Calculation Method	$G_{lc}$ (mJ/mm <sup>2</sup> )	CV %
VIS Point	MBT	0.3806	1.42
	CCM	0.3985	1.45
	MCC	0.3829	2.53
NL Point	MBT	0.4329	1.60
	MCC	0.4346	4.06
5%/Max Point	CCM	0.4333	5.43
	MCC	0.4162	7.48
Video Image Processing	MBT	0.4512	5.67
	MCC	0.4485	7.12

By considering the results it is seen that obtained data according to VIP determine  $G_{lc}$  with a difference of %15.65 according to VIS point and MBT. It is well known that MBT method yields the most conservative values of  $G_{lc}$ . This difference may be caused by the image resolution and the illumination intensity. On the other hand comparison between the VIP and NL point shows that the difference is just %3.10 according to MCC method.

R - curve behavior of E-glass/epoxy laminate according to visual observation are shown in Figure 5. Nearly same curves are plotted by MBT, CCM and MCC methods and the curves are nearly steady after fiber bridging region. But VIP shows unsteady curve of SERR. Stick-slip phenomenon during delamination propagation causes to this hesitant. Stick - slip phenomenon is clearly seen in  $P-\delta$  curve (Figure 4). VIP could exhibits more realistic R-curve. Because the VIP records 150 data during test while just 19 data point is recorded by test operator during visual observation.

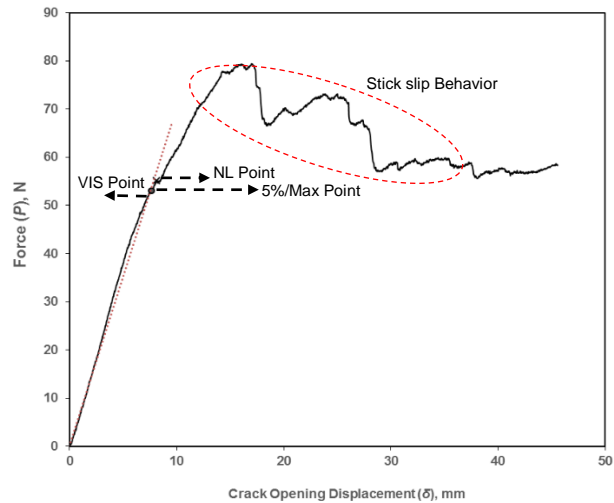


Figure 4.  $P-\delta$  curve of the DCB test.

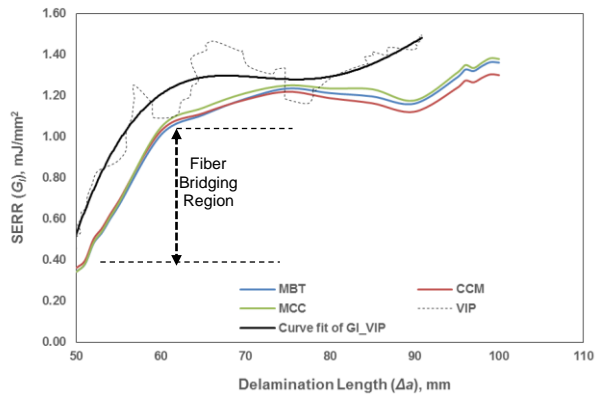


Figure 5. R-curve behavior according to common methods and VIP.

### 4. Conclusions

Interlaminar fracture toughness of the unidirectional E-glass/epoxy composite is characterized by used common methods and video image processing. The differences between the results caused by the calculation methods are compared and interpreted. Attained conclusions are listed below;

- Porosity of the painted edge of the specimen is important since edge detected image of porous surface has shadows and these shadows causes noise in binary image.
- Painting of the edge must be in identical grade. The differences between the white color tone along the edge results to noise again.
- Illumination is a key parameter since it is influence the RGB code of delamination tip. Light intensity must be equal at each portion of the painted edge to process video healthier.
- Resolution of the video record is most important concern. Because length of one pixel in x-axis is equal to 0.072 mm for a record with 1632 x 1232 resolution, since one pixel is equal to 0.25 mm for a record with 640 x 480 resolution. Processing records with higher resolution could converge results.

- Delamination tip tracing by visual observation spends nearly 20 minutes, but VIP achieves this task just in 2 minutes.
- ASTM D 5528 suggest to operator taking data just at 19 measurement points of marked ruler on edge of DCB specimen. On the other hand VIP could measure delamination propagation in each frame or at specified intervals which would be determined by algorithm.

In a word if the measurement accuracy of VIP is improved by taking care about above concerns, interlaminar fracture toughness analysis may be easily automated and performed.

## 5. References

- [1] M. O. Richardson and M. J. Wisheart, "Review of Low-Velocity Impact Properties of Composite Materials," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 27, no. 12, pp. 1123-1131, 1996.
- [2] R. Butler, D. P. Almond, G. W. Hunt, B. Hu and N. Gathercole, "Compressive Fatigue Limit of Impact Damaged Composite Laminates," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, no. 38, pp. 1211-1215, 2007.
- [3] Z. Aslan and M. Şahin, "Buckling Behavior and Compressive Failure of Composite Laminates Containing Multiple Large Delaminations," *Composite Structures*, vol. 89, pp. 382-390, 2009.
- [4] L. A. Carlsson, D. F. Adams and R. B. Pipes, *Experimental Characterization of Advanced Composite Materials*, Boca Raton: CRC Press, 2014.
- [5] M. Hojo, K. Kageyama and K. Tanaka, "Prestandardization Study on Mode I Interlaminar Fracture Toughness Test for CFRP in Japan," *Composites*, vol. 26, pp. 243-255, 1995.
- [6] T. K. O'Brien, "Interlaminar Fracture Toughness: The Long and Winding Road to Standardization," *Composites Part B*, vol. 29, no. 1, pp. 57-62, 1998.
- [7] P. Davies, B. K. Blackman and A. J. Brunner, "Standard Test Methods for Delamination Resistance of Composite Materials: Current Status," *Applied Composite Materials*, no. 5, pp. 345-364, 1998.
- [8] JIS Standard K 7086, *Testing Methods for Interlaminar Fracture Toughness of Carbon Fiber Reinforced Plastics*, Japanese Standards Association, 1993.
- [9] ISO International Standard 15024, *Fiber-reinforced Plastic Composites - Determination of Mode I Interlaminar Fracture Toughness,  $G_{Ic}$ , Unidirectionally Reinforced Materials*, International Organisation for Standardization, 2001.
- [10] ASTM Standard D5528-01, "Standard Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Continuous Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites," Philadelphia, 2001.
- [11] I. Silversides, A. Maslouhi and G. LaPlante, "Acoustic Emission Monitoring of Interlaminar Delamination Onset in carbon Fibre Composites," *Structural Health Monitoring*, vol. 12, no. 2, pp. 126-140, 2013.
- [12] M. Saeedifar, M. Fotouhi, M. A. Najafabadi and H. H. Toudeshky, "Prediction of Delamination Growth in Laminated Composites Using Acoustic Emission and Cohesive Modeling Techniques," *Composite Structures*, vol. 124, pp. 120-127, 2015.
- [13] D. Sans, J. Renart, J. Costa, N. Gascons and J. A. Mayugo, "Assessment of the Influence of the Crack Monitoring Method in Interlaminar Fatigue Tests Using Fiber Bragg Grating Sensors," *Composites Science and Technology*, vol. 84, pp. 44-50, 2013.
- [14] S. Yarlagadda, A. AbuObaid, M. K. Yoon, N. Hager and R. Domszy, "An Automated Technique for Measuring Crack Propagation during Mode I DCB Testing," in *2004 SEM X International Congress & Exposition on Experimental & Applied Mechanics*, 2004.
- [15] V. Richter-Trummer, E. A. Marques, F. P. Chaves, J. R. Tavares, L. M. da Silva and P. S. de Castro, "Analysis of Crack Growth Behavior in a Double Cantilever Beam Adhesive Fracture Test by Different Digital Image Processing Techniques," *Materials Science & Engineering Technology*, vol. 42, no. 5, pp. 452-459, 2011.
- [16] F. Lahuerta, T. Westphal, R. L. Nijssen, F. P. van der Meer and L. J. Sluys, "Measuring the Delamination Length in Static and Fatigue Mode I Tests Using Video Image Processing," *Composites Part B : Engineering*, vol. 63, pp. 1-7, 2014.

# WEAR PROPERTIES OF HOT PRESSED Cu-TiC COMPOSITES

Serkan Islak<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Kastamonu University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Materials Science and Nanotechnology Engineering, Kastamonu, TURKEY, E-mail: serkan@kastamonu.edu.tr

## Abstract

Cu and composites reinforced with 1, 5, 10 and 15 wt.% TiC particles were prepared by hot pressing (HP) technique. The microstructure and wear properties of these specimens were evaluated. The microstructure and wear surfaces of the composites were analyzed using SEM. Phases of samples were identified by means of XRD. Micro-hardness measurements of pure Cu and Cu-TiC composites were performed using a Vickers hardness instrument. Hardness tests showed that the hardness tend to increase with increasing TiC content. The electrical conductivity of composites was evaluated with eddy current instruments. TiC addition to Cu matrix decreased the electrical conductivity of composites. The wear behavior of the composites was compared with dry sliding wear tests (pin-on-disc configuration), at the same conditions. Average coefficient of friction values of the composites were obtained at relatively low levels. Significant decreases in wear rates were observed in composites reinforced with TiC.

**Keywords:** Cu/TiC composite, hot press, wear

## 1. Introduction

In recent years, copper matrix composites have been produced by addition of oxides, carbide and boride particles to copper matrix because copper having excellent thermal and electrical conductivity, superb corrosion and oxidation resistance exhibits poor wear resistance [1, 2]. Copper based composites appear to be a promising material for engineering applications due to their excellent mechanical properties in high temperature as compared to pure copper. These composites considered preferably for applications where good wear resistance without loss of electrical conductivity of the matrix is the prime consideration [3,4].

The quality of bonding between the matrix and the particles is important in terms of wear properties of the composite in Cu matrix particulate reinforced composites. Without a good bonding between matrix and reinforcing particles, the wear rate of the composite increases. Weak bonding in the matrix-reinforcement, reinforcement particles cause the three-body abrasion during wear [5].

When literature has been searched, generally Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, TiB<sub>2</sub> ve WC particles have been used as reinforcement particles in copper based composites. Zhu et al [6] investigated wear characteristics of Cu/SiC<sub>p</sub> produced by pressurized infiltration method. In the study a very high percentage (61 vol.%) SiC was added to copper. Results showed that with increasing of applied load, sliding speed and sliding distance, volumetric losses increased. In addition, when grain size of reinforced particles increased, the wear rate increased. Fathy et al [7] investigated wear behavior of copper matrix composites reinforced 2.5, 7.5 and 12.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wt. %. The addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite

increased wear rate and electrical conductivity of composites decreased.

In this study, wear properties of copper matrix composites reinforced with 0-15 wt.% TiC were investigated. TiC was selected as reinforced particles because it have high hardness (~30.3 GPa), high elasticity modulus, low density, high electrical conductivity (30x10<sup>6</sup>/Ωcm) and stable properties at high temperature [8-11]. Besides, it is resistant to abrasion and wear because TiC have a high melting temperature and low thermal expansion coefficient [12].

## 2. Experimental Studies

In this study, Cu and Cu-TiC composites was produced by hot pressing (HP) technique. For this, Cu powder (99.9 % purity; particle size 20 μm) and TiC powder (99.9 % purity; particle size 10 μm) were used. Cu powders were mixed with TiC to prepare composite powder mixture of 1, 5, 10 and 15 wt.% of TiC. The powder mixture was put into graphite moulds and pressed using an automatic hot pressing machine under 50 MPa at 700 °C for 4 minutes.

Micro-hardness measurements of pure copper and Cu-TiC composites were performed using a Vickers hardness instrument under a load of 100 g. Relative densities of samples were measured according to Archimedes' principle. The electrical conductivity of composites was evaluated with eddy current instruments.

For wear tests of Cu-TiC composites, reciprocating mode and Ball-on-Flat geometry was used on a CSM Tribometer device (ASTM G133 standard). All tests were carried with 3 N normal load and to obtain 5 cm/s wear rate, 50 m sliding distance and 7 mm wear trace. Test environment had 25 °C temperature and ambient moisture of about 35%. Data collection rate during the tests was selected as 10 Hz. As counter material, spheres of Ø3 mm WC material were used. The tests were carried out at dry conditions and the medium used was air. Worn surfaces were examined with SEM and EDS analysis of samples were conducted.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Microstructure

Fig. 1 show typical optic micrograph of hot pressed Cu and Cu-5 wt.% TiC MMCs. When the microstructure is examined, three different structures draw the attention. Gray and sharp-edged grains represent TiC, dark gray areas represent porosities, and finally light gray areas represent Cu matrix. According to Fig. 1b, TiC particles distributed uniformly in the Cu matrix. In addition, to determine the distribution of reinforcing particles in the matrix, the analysis of SEM-MAP of composites was given in Fig. 2. It has been observed from analysis that TiC particles distributed uniformly in the Cu matrix.

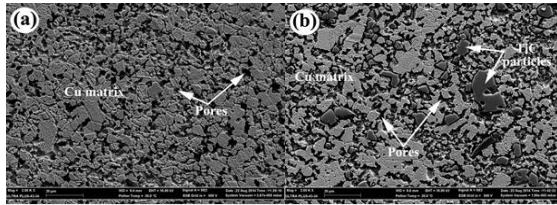


Figure 1. SEM images of (a) Cu and (b) Cu-5 wt.% TiC.

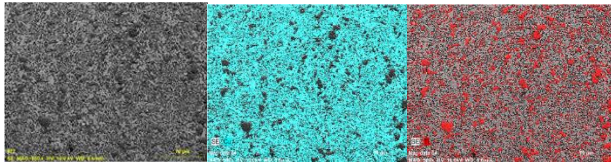


Figure 2. MAP analysis showing element distribution for Cu-5 wt.% TiC composite.

Fig. 3 illustrates XRD graphics of the Cu-TiC composites. It is seen from graphics that Cu (strong peaks) and TiC (weak peaks) phases formed. A very weak peak of TiC is seen due to the occurrence of less amount of TiC. Any phase did not form between Cu and TiC. This situation demonstrated that there was no chemical reaction between Cu and TiC. It is evidently seen from graphics that there was an increase in peaks of TiC phase based on increasing titanium carbide rates.

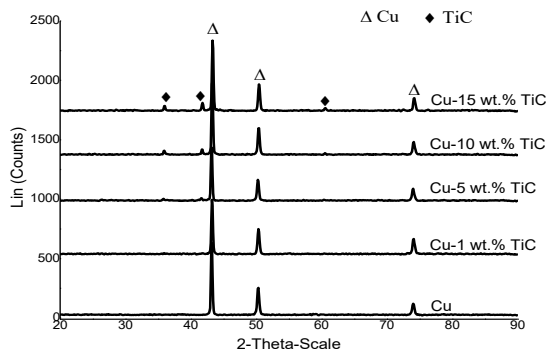


Figure 3. XRD diffraction patterns of Cu-TiC composites

### 3.2. Densities, Hardness and Electrical Conductivity

The relative density, hardness and electrical conductivity of Cu-TiC composites are illustrated in Table 1. With increasing TiC, relative densities decreased. This decrease in the relative densities could be associated with the fact that increasing of TiC affected the sintering adversely [13].

Hardness of Cu-TiC composites produced with addition of TiC significantly increased. This hardness increase was caused by dispersion strengthening effect of titanium carbide. The electrical conductivity of Cu-TiC composites was decreased with increase in TiC amount. Interplay between free electrons and nucleus is weak in the metals. Hence, electrons easily move and accordingly electrical conductivity of metals is good. However, electrons are firmly bonding to the nucleus in the carbides and electrons do not move. Because of this, electrical conductivity of

carbides is weak [14]. Reinforced TiC particles in the composite exhibited an effect inhibiting the movement of Cu electrons.

Table 1 Some properties of composites

TiC content (wt %)	Relative density (%)	Hardness (HV <sub>0.1</sub> )	Electrical conductivity (% IACS)
0	98.6	47.5	88.7
1	98.1	58.6	81.3
5	93.3	76.3	72.2
10	84.3	83.4	64.9
15	78.8	87.8	58.2

### 3.2. Wear

In Fig. 4 the graph of wear rate and coefficient of friction of Cu and Cu-TiC composites are shown. According to graph, while a significant reduction in the wear rate of samples with increase of TiC occurs, coefficient of friction is in decline again. While the coefficient of friction of copper is ~0.745, the coefficient of friction of Cu-15 wt.% TiC composite is ~0.346. The wear rate of composites obtained with 0%, 1%, 5%, 10% and 15% TiC addition were  $\sim 9.59 \times 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>/N/m,  $\sim 4.57 \times 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>/N/m,  $\sim 3.08 \times 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>/N/m,  $\sim 4.58 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/N/m and  $\sim 1.41 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/N/m respectively. Wear resistance of Cu-15 wt.% TiC composite in comparison to the non-reinforced sample increased approximately 1.5 times.

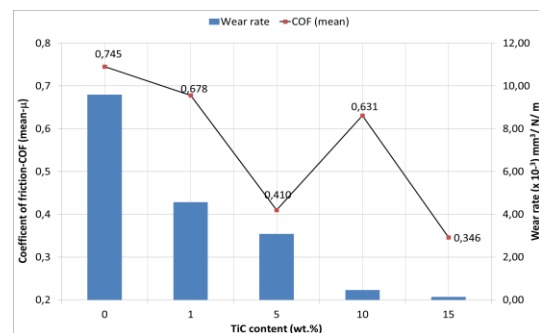


Figure 4. Graph of wear rate and coefficient of friction

Fig. 5 presents the surface morphologies of the Cu matrix sample worn. It can be clearly seen that the worn surface of the unreinforced copper matrix is largely composed of deep grooves parallel to the sliding direction. These patches are essentially composed of shear dimples, which indicate that they are the places where the wear debris detaches from the worn surface. EDS data shows that surface of sample after wear occurred oxidation (Fig. 5). This oxides have created an effect that reduces coefficient of friction [15]. Besides, the W element found in the EDS analysis came from the counter object (WC ball).



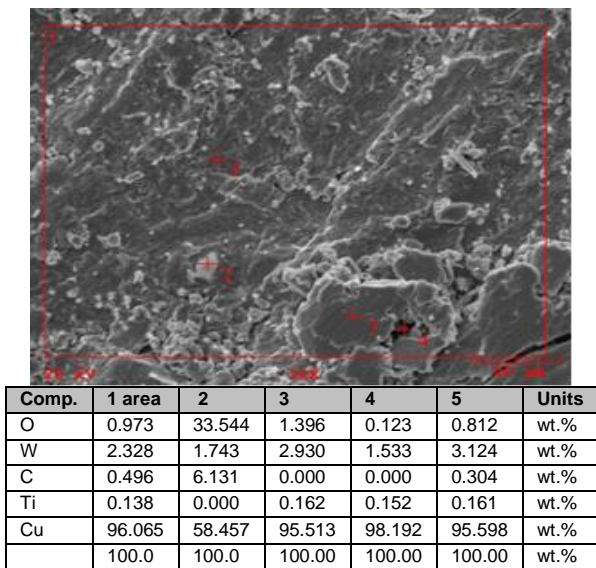
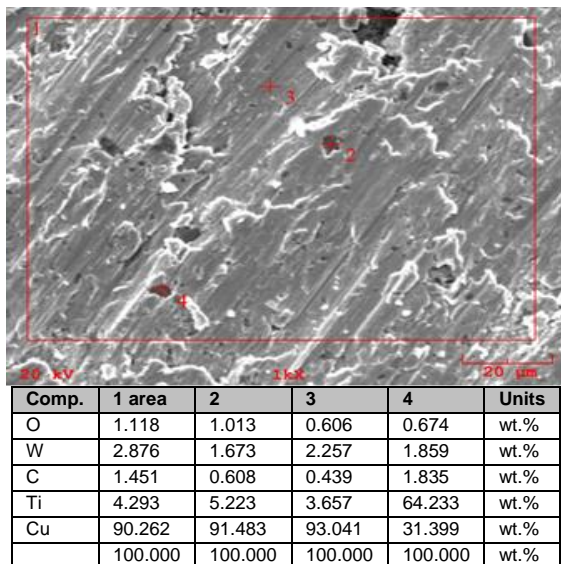
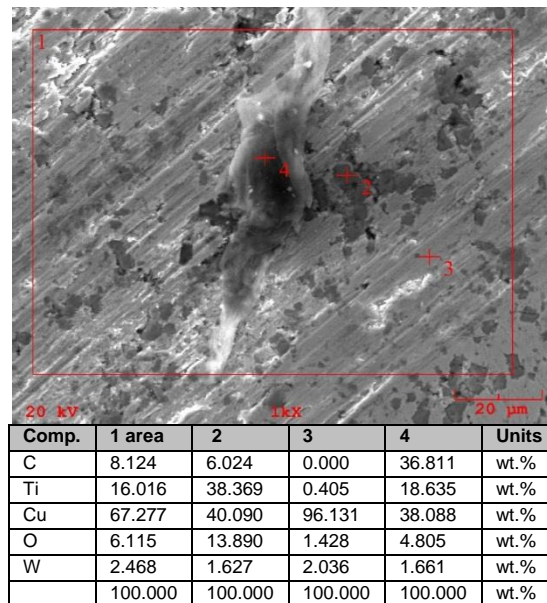


Fig. 5 SEM micrograph and EDS analysis of the worn surface of unreinforced Cu.

SEM images and EDS data of worn surface of Cu-xTiC (x=5 wt.% and 15 wt.%) composites are given in Figs. 6. On the worn surface of Cu-TiC composites relatively smaller hollows and wear particles are observed. Hollows and wear particles on the worn surface of 15 % TiC-reinforced copper matrix composite is the smallest (Fig. 6b). This is because of the support of these carbides and the lubricant effect of oxide film. It is observed that abrasive effects on this sample surface are fairly few and oxidations are available in places. As in the unreinforced sample, worn surface of TiC reinforced sample was found W element.



(a)



(b)

Fig. 6 SEM micrograph and EDS analysis of the worn surface of composites: (a) 5 wt.% TiC and (b) 15 wt.% TiC

#### 4. Conclusions

- ❖ SEM and OM images showed that TiC particles distributed comparatively uniformly in the Cu matrix.
- ❖ TiC addition to Cu matrix decreased the electrical conductivity of composites, which was measured as 58.2 % IACS in addition of 15 wt.% TiC.
- ❖ Wear testing of the samples was performed using ball-on-disk method. With addition of TiC, wear rates and coefficient of friction decreased. So samples have become more resistant to abrasion.

#### 5. Acknowledgments

This research was financially supported by Kastamonu University Scientific Research Projects Coordination Unit (Project no: KUBAP-01/2012-15).

#### References

[1] Lu, J., Shu, S., Qiu, F., Wang, Y. and Jiang, Q., Compression properties and abrasive wear behavior of high volume fraction TiC<sub>x</sub>-TiB<sub>2</sub>/Cu composites fabricated by combustion synthesis and hot press consolidation, *Materials & Design*, Vol. 40, 157-162, 2012.

[2] Eslami, M., Golestani-fard, F., Saghafian, H. and Robin, A., Study on tribological behavior of electrodeposited Cu-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coatings, *Materials & Design*, Vol. 58, 557-569, 2014.



- [3] Selvakumar, N. and Vettivel, S.C., Thermal, electrical and wear behavior of sintered Cu–W nanocomposite. *Mater Des* vol. 46, 16–25, 2013.
- [4] Vettivel, S.C., Selvakumar, N., Leema, N. and Lenin, A.H., Electrical resistivity, wear map and modelling of extruded tungsten reinforced copper composite, *Materials & Design*, vol. 56, 791-806, 2014.
- [5] Çelikyürek, İ., Körpe, N.Ö., Ölçer, T. and Gürler, R., Microstructure, Properties and Wear Behaviors of  $(\text{Ni}_3\text{Al})_p$  Reinforced Cu Matrix Composites, *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 27, 10, 937-943, 2011.
- [6] Zhang, L. He, X.B., Qu, X.H., Duan, B.H., Lu, X. and Qin, M.L., Dry sliding wear properties of high volume fraction SiCp/Cu composites produced by pressureless infiltration, *Wear*, Vol. 265, 11–12, 1848-1856, 2008.
- [7] Fathy, A., Shehata, F., Abdelhameed, M. and Elmahdy, M., Compressive and wear resistance of nanometric alumina reinforced copper matrix composites, *Materials & Design*, Vol. 36, 100-107, 2012.
- [8] Kaftelen, H., Ünlü, N., Göller, G., Öveçoğlu, M.L. and Henein, H., Comparative processing-structure–property studies of Al–Cu matrix composites reinforced with TiC particulates, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, 812-824, 2011.
- [9] Kim, I.Y., Choi, B.J., Kim, Y.J. and Lee, Y.Z., Friction and wear behavior of titanium matrix (TiB+TiC) composites, *Wear*, Vol. 271, 1962-1965, 2011.
- [10] Cheng, L., Xie, Z. and Liu, G., Spark plasma sintering of TiC-based composites toughened by submicron SiC particles, *Ceramics International*, Vol. 39, 5, 5077-5082, 2013.
- [11] Song, G.M., Wu, Y. and Li, Q., Elevated temperature strength and thermal shock behavior of hot-pressed carbon fiber reinforced TiC composites, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, 4, 559-566, 2002.
- [12] Nemati, N., Khosroshahi, R., Emamy, M. and Zolriasatein, A., Investigation of microstructure, hardness and wear properties of Al–4.5 wt.% Cu–TiC nanocomposites produced by mechanical milling, *Materials & Design*, Vol. 32, 3718-3729, 2011.
- [13] Rahimian, M., Ehsani, N., Parvin, N. and Baharvandi, H.R., The effect of particle size, sintering temperature and sintering time on the properties of Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites, made by powder metallurgy, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209, 5387–5393, 2009.
- [14] H.O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, William Andrew Pub., Noyes, 1996.
- [15] Kumar, G.B.V., Rao, C.S.P. and Selvaraj, N., Mechanical and Tribological Behavior of Particulate Reinforced Aluminum Metal Matrix Composites – a review. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, vol. 10, 1, 59-91, 2011.

# THE EFFECT OF PARTICLE SIZE ON ADHESIVE WEAR BEHAVIOUR CERAMIC COATING WITH OXIDE CONTENT

## TOZ BOYUTUNUN OKSİT İÇERİKLİ SERAMİK KAPLAMANIN ADEZİV AŞINMA DAVRANIŞINA ETKİSİ

Yılmaz KÜÇÜK<sup>a</sup>, M. Sabri GÖK<sup>a</sup>, Mecit ÖGE<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Bartın Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye, E-posta: mecitoge@bartin.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada atmosferik plazma sprey (APS) kaplama yöntemi ile kaplanan oksit içerikli kaplamalarda toz boyutunun adeziv aşınma performansı üzerindeki etkisinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla "kaba", "orta" ve "ince" şeklinde üç farklı toz boyutundaki FeCr curuf tozu AISI 420 paslanmaz çelik altlık üzerine APS yöntemi ile biriktirilmiş, elde edilen kaplamaların sertlik değerleri ölçülmüş ve oda şartlarında ball on-disk kuru kayma aşınma deneyine tabi tutulmuştur. Test sonucu ortaya çıkan sürtünme değerleri ile birlikte üç boyutlu optik profilometre ölçümlerinden elde edilen değerler karşılaştırılmıştır. Yapılan deney ve ölçümler sonucunda FeCr cüruf tozu ile kaplanmış numunelerde sürtünme katsayısı değerleri toz boyutu ile orantılı şekilde aşınma hacimleri ise toz boyutu ile ters orantılı şekilde sıralanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** FeCr curufu, Atmosferik Plazma Sprey (APS), adeziv aşınma, seramik kaplama

### Abstract

In this study, a comparative investigation of the effect of powder particle size on the adhesive wear performance of ceramic coatings with oxide content produced with atmospheric plasma spray (APS) method, is aimed. For this purpose FeCr slag powders with three different particle sizes, namely "coarse", "middle" and "fine", were deposited on AISI 420 stainless steel substrates, and afterwards obtained coatings were subjected to ball-on-disc dry sliding wear tests. The friction values obtained after the tests as well as the values obtained from three dimensional profilometer measurements were compared. After the conducted tests and measurements, friction coefficient values of the coated specimens were found to be decreasing with increasing particle size, and worn volumes were found to be increasing with increasing particle size.

**Keywords:** FeCr slag, Atmospheric Plasma Sprey (APS), adhesive wear, ceramic coating

### 1. Giriş

Termal sprey kaplama prosesleri başta havacılık endüstrisi için geliştirilmesine karşın hızla yaygınlaşarak birçok sektörde kullanım alanına sahip olmuştur. Hızla gelişen termal sprey uygulamalarında kompozisyon, teknoloji ve proses yetenekleri demir çelik endüstrisinin vazgeçilmez bir

parçası haline gelmiştir. Koruyucu yüzey kaplama uygulamaları ile kullanım ömrü artırılmış performans kaplamalar ile daha yüksek hız, sıcaklık ve ağır yüklere maruz koşullarda çalışma kabiliyeti kazandırılmaktadır. Koruyucu kaplamalarda aşınma ve oksidasyon direncinin artırılması temel amaçtır ve termal sprey kaplama yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir. Belirtilen alanlarda en çok uygulanan termal sprey yöntemleri olarak APS (atmospheric plasma spraying) ve HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) teknikleri öne çıkmaktadır. Termal sprey kaplama tekniğinde; toz formunda farklı tür kaplama malzemelerinin (metalik, seramik, sermet, polimerik) bir ısı kaynağı ile ergitilerek veya kısmen ergimiş halde yüzeye yüksek hızda püskürtülmesi sonrasında dropletlerin hızla katılaşması sonucunda biriken katmanlardan kaplama tabakası elde edilmektedir [1]. Kaplama yapısı proses parametreleri ile kontrol edilmektedir. Püskürtme hızı ve sıcaklığı kaplama kalitesini etkileyen en önemli faktörlerdir. Bunun yanında altlık yüzey özellikleri ve atmosferik ortam koşulları kaplama kesitinde olası süreksizliklerin kontrolünde, yapışma dayanımı üzerinde etkin rol oynamaktadır. Kaplamanın istenen aşınma dayanımının kaplama sertliği, yapışma kalitesi ve kaplama kesitinin gözenekliliği ile yakından ilgisi bulunmaktadır, dolayısıyla kaplama tekniği ve proses parametrelerinin doğru seçimi önem kazanmaktadır. Bu çalışmada endüstrinin çeşitli dallarında kullanılan metal parça yüzeylerinin aşınma dirençlerinin iyileştirilmesi amacıyla test numuneleri termal sprey yöntemi kullanılarak FeCr cüruf tozu ile kaplanmıştır. Literatürde FeCr tozunun kaplama malzemesi olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [2-7], ancak FeCr cüruf tozunun kaplama malzemesi olarak kullanımına yönelik bilgi bulunmamaktadır.

Kuru kayma (adezyon) aşınması genel anlamda etkileşimli iki yüzey arasında lokal bölgelerde meydana gelen soğuk kaynama ve daha sonrasında bu kaynak bağlarının kopmasıdır. Bu esnada meydana gelen aşınma partikülleri geçici veya kalıcı olarak yüzeylerden birisine yapışırlar [8]. Adeziv aşınmada farklı parametreler etkin rol oynamaktadır. Örneğin Rabinowicz'e göre pürüzlerin sertliği malzemenin hacim sertliğinden çok daha önemlidir. Çünkü gerçek alandaki etkileşim pürüzler vasıtasıyla meydana gelmektedir [9]. Archard'ın adeziv aşınma teorisinde ise aşınma hacmi; kayma hızı, normal yük ve malzeme sertliğinin bir fonksiyonu olarak meydana gelmektedir [10,11].

## 2. Materyal ve Metod

### 2.1 Kaplama Tozlarının Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Bir ferrokrom işletmesinden elde edilen FeCr cürufu eleme işlemine tabi tutularak 63-180 µm aralığında, 5-75 µm aralığında ve 5-38 µm aralığında olmak üzere 3 ayrı boyuta ayrılmış, ve üç farklı boyuttaki tozların SEM ve toz boyutu analizleri yapılmıştır. Altlık ile üst kaplama arasında bulunan metalik bağ kaplamada kullanılmak üzere NiCoCrAlY tozu Sulzer Metco firmasından satın alma yoluyla tedarik edilmiştir.

### 2.2 Altlık Malzemelerin Hazırlanması

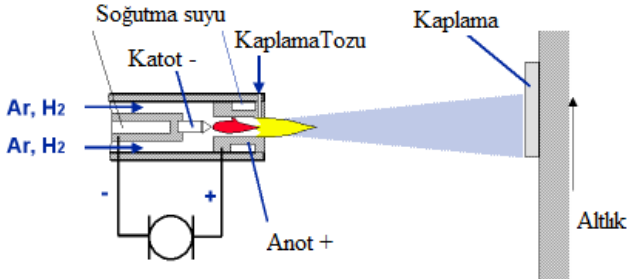
50x50x2000 mm ebatlarında dolu kare profilli AISI 420 paslanmaz çelik malzeme satın alındıktan sonra kesilip talaşlı imalat yöntemiyle 50x50x5 mm ölçülerinde işlendikten sonra frezeleme işlemi ile kaba yüzey pürüzlülüğü giderilerek birbirine paralel yüzeyler elde edilmiştir. Hazırlanan prizmatik altlık malzeme yüzeylerine kaplama adhezyonunu artırıcı yüzey pürüzlülüğü sağlamak amacıyla 35-40 grit'lik Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parçacıklarıyla kumlama yapılarak altlık yüzeyi kaplamaya hazır hale getirilmiştir.

### 2.3 Numunelerin Kaplanması

Kaplama işlemleri hizmet alımı yoluyla ve Atmosferik Plazma Sprey (APS) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

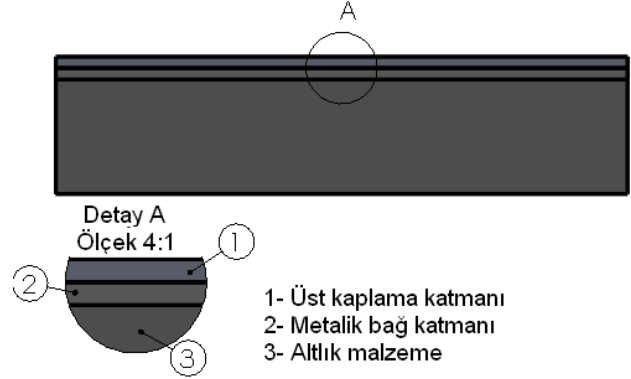
Atmosferik Plazma Sprey Yöntemi (APS) (Şekil 1)

- Metalik bağla (NiCoCrAlY) kaplama işleminde
- Üst kaplama FeCr cüruf tozu ile yapılan kaplama işleminde kullanılmıştır.



Şekil 1: Atmosferik Plazma Sprey (APS) yönteminin şematik gösterimi

Kumlama ile hazırlanan numune yüzeyleri APS kaplama tekniği kullanılarak 100 µm kalınlığında NiCoCrAlY tozu ile kaplanmıştır. FeCr cüruf tozu ile seramik kaplama işlemleri, öğütülme sonrası eleme işlemleri ile elde edilen 3 farklı boyut aralığındaki tozlar için metalik bağ kaplama üzerine ortalama 350 µm kalınlığında olacak şekilde APS kaplama yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Numunelere ait kaplama katmanları Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 2: Kaplanan numunelere ait kaplama katmanlarının şematik gösterimi.

### 2.4 Oda Şartlarında Yapılan Kuru Kayma Aşınma (Ball-on-disk) Testleri

Atmosferik Plazma yöntemi kullanılarak yüzeyleri kaplama işlemine tabi tutulan numuneler ball-on disk aşınma cihazında oda sıcaklığında, kuru atmosfer ortamında, aşınma deneylerine tabi tutulmuşlardır. Aşındırıcı olarak 6 mm çapında tungsten karbür (WC) bilyalar kullanılmıştır. Aşındırıcı WC bilyanın üretici firma tarafından belirtilen sertlik değeri 19 GPa'dır. Yüzeyi kaplanan malzemeler TURKYUS marka pin/ball-on disc aşınma cihazının döner diskinde sabitlenmiş ve numunelerin kaplama yüzeyi üzerine normal yük uygulanarak aşındırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deney parametrelerinde kayma hızı, yük ve malzeme göz önünde bulundurulmuştur. Her bir test için sürtünme katsayı değerleri tespit edilmiştir. Şekil 3'te kullanılan deney düzeneği, Tablo 1'de ise deney parametreleri verilmiştir.



Şekil 3: Kullanılan ball-on-disk deney düzeneği

Tablo 1. Aşınma Deney Parametreleri

Aşındırıcı Top	Yük (N)	Çevresel Hız (m/sn)	Kayma Mesafesi (m)
WC (6 mm çap)	7	0,08	538
	10	0,16	768
	13	0,26	985

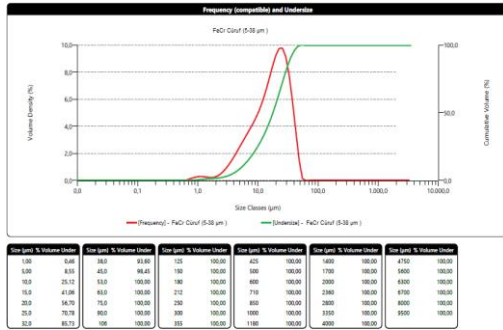
Yapılan deneylerden elde edilen aşınma izleri yüzey profilometresinde ölçülerek aşınma izi profilleri belirlenmiştir. Her bir aşınma izi profili için 4 farklı noktadan alınan ölçümlerin aritmetik ortalaması kullanılarak iz

profillerinin tüm dairesel iz çevresi boyunca aşınma hacmi değerleri hesaplanmıştır. Buna ek olarak, yapılan ball-on disc deneylerinde kullanılan cihaz beraberinde yük ölçer vasıtasıyla anlık olarak ölçülen sürtünme kuvvetlerini bilgisayar ortamına zamana bağlı olarak kaydetme olanağı sunan bir yazılım ve ek donanıma sahiptir. Kaydedilen sürtünme kuvveti-zaman değerlerine göre hesaplanan sürtünme katsayısı grafikleri çıkarılarak Şekil 12'de verilmiştir.

### 3. Tartışma ve Sonuçlar

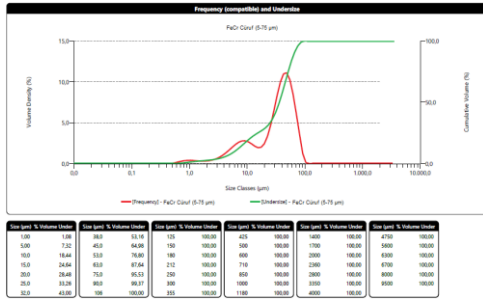
#### 3.1 Tozların Karakterizasyonu

3 farklı boyuttaki toza ait toz boyutu analiz sonuçları Şekiller 4-6'da verilmektedir.



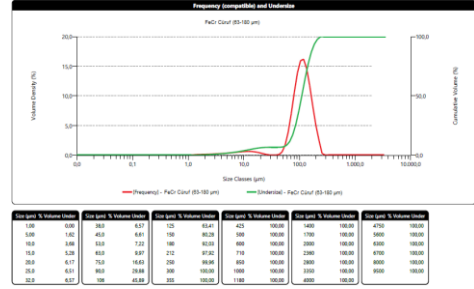
Şekil 4: İnce taneli FeCr cüruf toz boyutu analizi (5-38 µm)

Şekil 4'teki veri analiz tablosu incelendiğinde FeCr cüruf tozunun ağırlıklı olarak 5-38 µm toz boyutu aralığında olduğu anlaşılmaktadır. Değerlendirmede 5 µm altı ile 38-45 µm aralığındaki toz % hacim oranlarının önemli bir büyüklüğe sahip olmamasından dolayı dikkate alınmamıştır.



Şekil 5: Orta taneli FeCr cüruf toz boyutu analizi (5-75 µm)

Şekil 5'teki veri analiz tablosu incelendiğinde FeCr cüruf tozunun ağırlıklı olarak 5-75 µm toz boyutu aralığında ve yaklaşık %53'nün 38 µm altında %42 sinin ise 38-75 µm aralığında olduğu anlaşılmaktadır. Değerlendirmede 5 µm altı ile 75-90 µm aralığındaki toz % hacim oranlarının %5 gibi küçük bir ağırlığa sahip olmasından dolayı dikkate alınmamıştır.

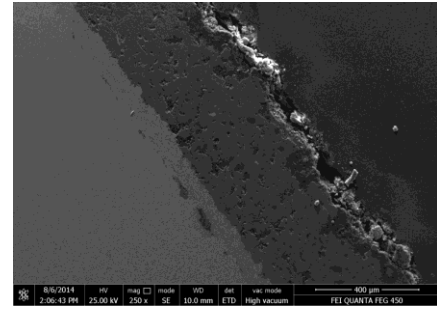


Şekil 6: FeCr Cüruf toz boyutu analizi (63-180 µm)

Şekil 6'daki veri analiz tablosu incelendiğinde FeCr cüruf tozunun ağırlıklı olarak 63-180 µm toz boyutu aralığında ve yaklaşık %10'nün 63 µm altında %82 sinin ise 63-180 µm aralığında olduğu anlaşılmaktadır. Değerlendirmede 63 µm altı ile 180-250 µm aralığındaki toz % hacim oranlarının önemli büyüklükte bir % hacim değerine sahip olmamasından dolayı dikkate alınmamıştır.

#### 3.2 Kaplamaların karakterizasyonu

APS yöntemi ile üretilen kaplamaların SEM kesit görüntüleri Şekiller 7-9'da, ölçülen ortalama Rockwell sertlik değerleri Tablolar 3-5'te verilmiştir.

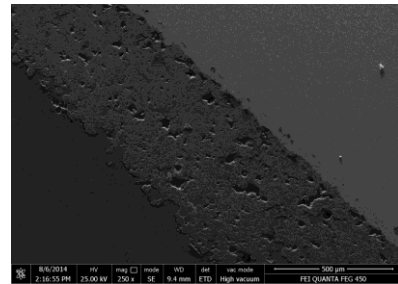


Şekil 7: FeCr Cüruf (5-38 µm) kaplama kesiti SEM görüntüsü

Tablo 2: İnce taneli FeCr cüruf kaplama sertlik değeri

Ortalama Sertlik (HRC)	
(İnce Taneli) FeCr Cüruf (5-38µ)	51

Şekil 7 incelendiğinde bu toz boyutunda elde edilen kaplama kesitinin daha en az gözenekli ve en küçük gözenek boyutuna sahip olduğu gözlenmektedir. Ayrıca kaplama kesiti ara yüzeylerinde çatlak ayrılma ve boşluk vb. olumsuzlukların bulunmadığı görülmüştür.

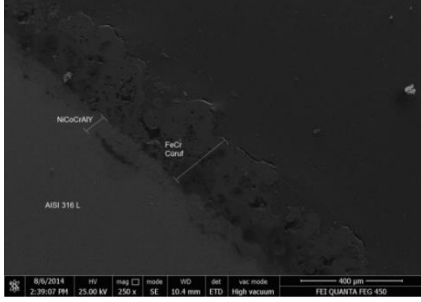


Şekil 8: FeCr Cüruf (5-75 µm) kaplama kesiti SEM görüntüsü

Tablo 3: Orta taneli FeCr cüruf kaplama sertlik değeri

Ortalama Sertlik (HRC)	
(Orta Taneli) FeCr Cüruf (5-75 $\mu$ )	52

Şekil 8 incelendiğinde bu gözenek boyut ve dağılımının da homojen olduğu kaplama kesiti ara yüzeylerinde çatlak ayrılma ve boşluk vb. olumsuzlukların bulunmadığı görülmüştür.



Şekil 9: FeCr Cüruf (63-180  $\mu$ m) kaplama kesiti SEM görüntüsü

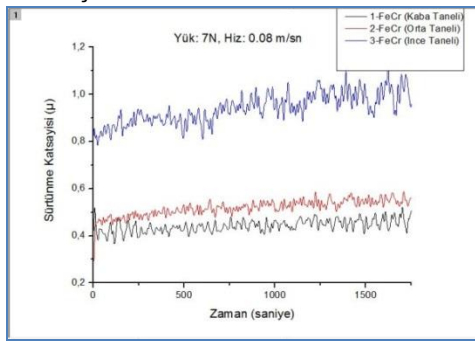
Tablo 4: Orta taneli FeCr cüruf kaplama sertlik değeri

Ortalama Sertlik (HRC)	
(İnce Taneli) FeCr Cüruf (5-38 $\mu$ )	51

Şekil 9'da da görüldüğü üzere gerek FeCr cüruf kaplama ve NiCoCrAlY metalik bağ kaplama ve gerekse metalik bağ kaplama ile altlık arayüzeyinde boşluk çatlak veya yapısal bir uyumsuzluk bulunmamakla birlikte cüruf katmanını kesitinden de anlaşılacağı üzere gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlenmektedir. Ayrıca kaplama kalınlığına göre kullanılan toz boyutunun oransal olarak yüksek oluşu kaplama yüzey pürüzlülüğünün önemli ölçüde yüksek olmasına neden olmuştur.

### 3.3. Oda sıcaklığında Yapılan Kuru Kayma Adezyon (Ball on Disc) Aşınma Testi Sonuçları

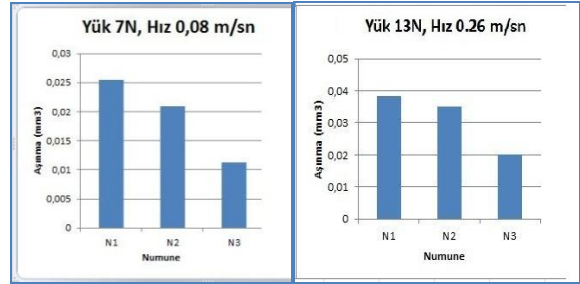
7N'luk yük ve 0.08 m/sn çevresel hız için tüm kaplamalara ait aşınma katsayısı grafikleri Şekil 10'da verilmiştir.



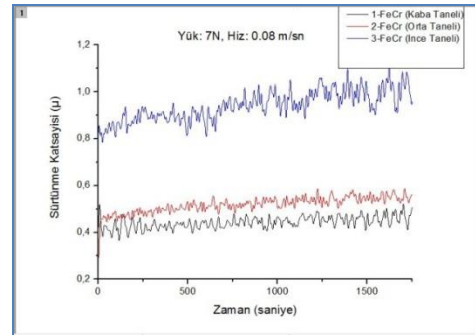
Şekil 10: 7 N yük ve 0.08 m/sn çevresel hız şartlarında FeCr cürüflara ait sürtünme katsayıları

Şekil 10'da görüldüğü gibi FeCr cüruf kaplamaların sürtünme katsayısı değerlerinin azalan toz tane boyutu

ile ters orantılı olarak arttığı görülmektedir. Bunu şu şekilde açıklamak mümkündür: FeCr cüruf kaplamaların nispeten düşük sertlik değerinden hareketle tok oldukları söylenebilir. Yüksek tokluk özelliğine ek olarak en küçük tane boyutlu FeCr cüruf kaplamanın daha yoğun olan kaplama kesitinin uygulanan yük etkisinde plastik deformasyona uğraması sonucunda aşınma yüzeyindeki adeziv aşınma mekanizmasıyla uyumlu olarak sürtünme kuvvetinin artmasına yol açtığı düşünülmektedir. Şekil 11'deki aşınma hacim kaybı değerlerine bakılacak olursa en düşük hacim kaybı en küçük tane boyutlu FeCr cüruf kaplamada gerçekleşmiştir. Bu durum FeCr kaplamanın tok karakterde olmasıyla ve bunun sonucunda da sert yüzeyler arasındaki kırılarak kopan aşınma partikül oluşumunun azalmasıyla açıklamak mümkündür.



Şekil 11: En düşük ve en yüksek yük-hız şartlarında FeCr cüruf kaplamalara ait aşınma hacimleri (N1: Kaba tane, N2: Orta tane, N3: İnce tane)



Şekil 12: 13 N yük ve 0.26 m/sn çevresel hız şartlarında FeCr cürüflara ait sürtünme katsayıları

Şekil 12'de ise kaplamalara ait en yüksek yük (13 N) ve en yüksek çevresel hızda hesaplanan sürtünme katsayısı grafikleri verilmiştir. Buna göre en büyük değişiklik en küçük tane boyutlu FeCr cüruf kaplamada gerçekleşmiştir. En küçük tane boyutlu FeCr cüruf kaplamanın sürtünme katsayısı artan yük ve çevresel hızla birlikte yaklaşık %50 oranında azalarak 0.6 civarına gerilemiştir. Sürtünme katsayısındaki bu belirgin azalma şu şekilde açıklanabilir: artan yük ve çevresel hız ile birlikte temas bölgesinde oluşan sürtünme ısısı artmaktadır, artan ısıyla birlikte plastik deformasyon miktarı da artmakta ve dolayısıyla pekleşme oranındaki yükselişin etkisiyle temas yüzeyinde yoğun bir tribolojik katman oluşmaktadır. Bunun neticesinde de adeziv etki azalarak sürtünme kuvvetinde düşüşe yol açmaktadır.



### 3.4. Sonuçlar

A236,397-410.

- Yapılan testlerde en düşük aşınma hacmi ince taneli curuftan elde edilmiş ve onu orta ile kaba taneli curuf ile kaplanan numuneler izlemiştir.
- En yüksek sürtünme katsayısını ince taneli FeCr curuf tozu ile kaplanan numune vermiş ve onu orta ve kaba taneli curuf tozu ile kaplanan numuneler izlemiştir.
- Toz boyutunun artmasıyla birlikte artan aşınma hacmine rağmen sürtünme katsayısındaki düşüş, artan ısıyla birlikte pekleşme oranındaki yükselişin etkisiyle oluşan tribolojik katman oluşumuna bağlanmıştır.

### Teşekkür

Bu çalışma 113M178 no'lu Tübitak proje desteğiyle gerçekleştirilmiştir. FeCr cüruf tozunun kaplama malzemesi olarak kullanımına ilişkin patent başvurusunda bulunulmuştur.

### Kaynaklar

- [1] J.R. Davis, Ed., Handbook of Thermal Spray Technology, ASM International, Materials Park, OH, 2004
- [2] Redjda, O., Zaid, B., Tabti, M.S., Henda, K., Lacaze, P.C. 2013. "Characterization of thermal flame sprayed coatings prepared from FeCr mechanically milled powder", Journal of Materials Processing Technology, 213, 779–790.
- [3] Jones, M., Horlock, A.J., Shipway, P.H., McCartney, D.G., Wood, J.V. 2001. "Microstructure and abrasive wear behavior of FeCr–TiC coatings deposited by HVOF spraying of SHS powders", Wear, 249, 246–253.
- [4] Uyulgan, B., Dokumaci, E., Celik, E., Kayatekin, I., Ak Azem, N.F., Ozdemir, I., Toparli, M. 2007. "Wear behaviour of thermal flame sprayed FeCr coatings on plain carbon substrate", Journal of Materials Processing Technology, 190, 204–210.
- [5] Pokhmurska, H., Dovhuniyk, V., Student, M., Bielanska, E., Beltowska, E. 2002. "Tribological properties of arc sprayed coatings obtained from FeCrB and FeCr-based powder wires", Surface and Coatings Technology, 151–152, 490–494.
- [6] Parthasarathi, N.L., Duraiselvam, M., Borah, U. 2012. "Effect of plasma spraying parameter on wear resistance of NiCrBSiCFe plasma coatings on austenitic stainless steel at elevated temperatures at various loads", Materials and Design, 36, 141–151.
- [7] Luo, X.X., Yao, Z.-J., Zhang, P.-Z., Miao, Q., Liang, W.-P., Wei, D.-B., Chen, Y. 2014. "A study on high temperature oxidation behavior of double glow plasma surface metallurgy Fe–Al–Cr alloyed layer on Q235 steel", Applied Surface Science, 305, 259–266.
- [8] Glossary of Terms and Definitions in the Field of Friction, Wear and Lubrication (Tribology), Research Group on Wear of Engineering Materials, OECD, Paris, 1969.
- [9] Rabinowicz, E., Friction and Wear of Materials. Wiley, New York, 1965.
- [10] Archard, J. F., Contact and rubbing of flat surfaces. J. Appl. Phys., 1953, 24, 981–988.
- [11] Archard, J. F. and Hirst, W., The wear of metals under unlubricated conditions. Proc. R. Soc. Lond., 1956,

# USAGE OF WASTES OF NEVŞEHİR STONE CLADDING IN FLOOR TILE COMPOSITIONS

## NEVŞEHİR DÖŞEME TAŞLARI ATIKLARININ YER KAROSU BÜNYELERİNDE KULLANIMI

Zahide BAYER ÖZTÜRK<sup>a</sup>, Mertcan ERİŞ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye  
E-posta: z.ozturk@nevsehir.edu.tr

### Özet

Teknolojinin ve endüstri kollarının hızlı gelişimi olumlu etkilerin yanında özellikle çevre için olumsuz etkiler de oluşturmaktadır. Bu olumsuz etkilerin başında da atık malzemeler gelmektedir. Bu çalışmada, bu atık malzemelerden biri olan Nevşehir döşeme taşı kesim atıklarının seramik yer karosu bünye bileşiminde kullanımının etkileri araştırılmıştır. Kesim taşı atıklarının kimyasal bileşimi ve fazları XRF ve XRD ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan numunelerin pişirim sonrası, su emme, pişme küçülmesi, beyazlık, kırılma mukavemeti gibi teknolojik özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan karoların faz ve mikroyapı gelişimleri XRD ve SEM kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışma, Nevşehir taşı kesim atıklarının seramik yer karosu sektöründe kullanılması özelliği ile hem seramik karo endüstrisi için alternatif ikincil hammadde ihtiyacı karşılama açısından hem de Nevşehir taşının/atıklarının kullanım alanının genişletilmesi açısından önemli bir çalışma olma özelliği taşımaktadır.

**Anahtar kelimeler:** Doğal taş, Atık, Seramik karo, Mikroyapı.

### Abstract

The technology and branches of industry are in a fast development process. This fast development has certainly some disadvantages to environment not only benefits. At the top of these disadvantages of fast development places the waste materials. In this study, usage of wastes of Nevşehir Stone cladding derived from the cutting is investigated in floor tile compositions. The chemical composition and phases of wastes of Stone are characterized by XRF and XRD. After firing, samples' water absorption, firing shrinkage, colour and fired strength properties are measured. By using XRD and SEM prepared tiles' phases and microstructure development are investigated. This study is important work both alternative secondary material for ceramic floor tile industry in terms of feature of usage of these wastes and broaden usage areas of Nevşehir's natural stone and their cutting wastes.

**Keywords:** Natural Stone, Waste, Ceramic tile, Microstructure.

### 1. Giriş

İlk çağlardan beri insanlar, yapı, konut vb. gibi yaşam alanlarını doğal taşlardan yapmaya özen göstermişlerdir. Anadolu'da pek çok uygarlığın binalardaki dekor kaplamalarından, heykellere kadar sayısız eserler bıraktığı bilinmektedir. Bu nedenle, doğal taşlar hem bir dekorasyon

malzemesi olarak hem de dayanıklı, sağlıklı, nefes alabilen, zararlı kimyasal madde içermemesi, eko sisteme uyumlu olması gibi özellikleri ile tercih edilmektedir [1-3]. Bu doğal taşlar, Nevşehir Kapadokya yöresinde volkanik tüf, bazalt ve andezit türü olarak farklı renk taşlar olarak üretilmektedir. Bu doğal Nevşehir taşlarının üretimi, tıpkı mermer blok üretimi gibi, büyük kütlelerin ana kayadan kesilmesi ya da koparılması ile serbest hale getirilmesi, sonra taşınarak blok kesme makinelerinde uygun boyutlara ebatlanarak kesilmesi suretiyle gerçekleştirilmektedir. Üretim sürecinde, serbestleştirme ve kesme işlemi sonrasında ana kayanın bir bölümü, toz veya farklı büyüklükte atık/moloz yığınları olarak çevreye atılabilmektedir [2]. Bu katı atıkların çevreye kimyasal etkisi olmamasına rağmen, depolama problemleri, depolandığı bölgede hem görüntü kirliliği yaratması hem de ekolojik dengesini etkilemesi nedeniyle, farklı sektörlerde değerlendirilmesi önemli kazançlar sağlayacaktır. Bu sektörlerden biri de inşaat ve seramik sektörüdür. Literatürde doğal taş ve mermer gibi kesim atıklarının bu sektörlerde etkilerini konu olan çeşitli çalışmalar mevcuttur [4-9]. Gürü ve arkadaşları [4] nın mermer tozu/polyester kompozitlerinde dolgu oranının mekanik özelliklere olan etkilerini, Başpınar ve arkadaşları, granit kesim çamurunu ve boraks zenginleştirme tesisi atıkları ile oluşturdukları seramik ürünün sinterleme davranışını ve mekanik özelliklerini incelemiştir [5]. Kayacı ve arkadaşları [6], mermer kesim atığı ve kaplama malzemelerinde kullanılan firit üretiminde oluşan atıkların porselen karo bünyenin teknolojik özellikleri ile faz ve mikroyapı gelişimini incelemiştir. Erdem ve Öztürk [7], çalışmalarında mermer tozunu %0-30 oranlarında çimento yerine kullanarak çimentonun donma-çözünme özelliğine olan etkilerini araştırmıştır. Benzer bir çalışmada, Ünal ve Kibici [8] beton karışımlarında ince malzeme olarak kumun yanında hacimce % 0-20 mermer atıklarının kullanımı ile beton özelliklerini incelemiştir. Bilgin ve arkadaşları [9], mermer tozunu tuğla bünyesinde kullanmışlar ve fiziksel-kimyasal-mekanik özellikler açısından olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmada, diğer çalışmalardan farklı olarak, mermer kesimi atığı yerine ve hiç çalışılmamış bir bölge olan Nevşehir taşı kesim atıklarının (tozlarının) seramik yer karosu bünyesinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Nevşehir taşının farklı renklerde olması ile bileşim özellikleri farklı üç kesim atığı seramik yer karosu bünyelerde alternatif bir hammadde olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

### 2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada, Yurtbay Seramik A.Ş.'den temin edilen beş farklı tip kil, iki tip albit, kaolen ve Nevşehir Böltaş işletmecilikten temin edilen taş kesim atıkları kullanılmıştır.

Taş kesim atıklarının kimyasal kompozisyonları XRF analizi ile belirlenmiştir (Çizelge 1). Bu kesim atıklarının XRD (Rigaku Miniflex 600) cihazı ile belirlenen kristal fazları Şekil 1'de verilmiştir. Kesim atıklarında tespit edilen faza göre yer karosu reçetelerinde kaolen hammaddesi yerine taş kesim atıklarının ilave edilmesine karar verilmiş,

yeni yer karosu reçeteleri oluşturulmuştur (Çizelge 2). Kullanılacak hammaddeler 63 ümlük elek bakiyesi % 2,5-3 olacak şekilde yaş öğütüldükten sonra etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur.

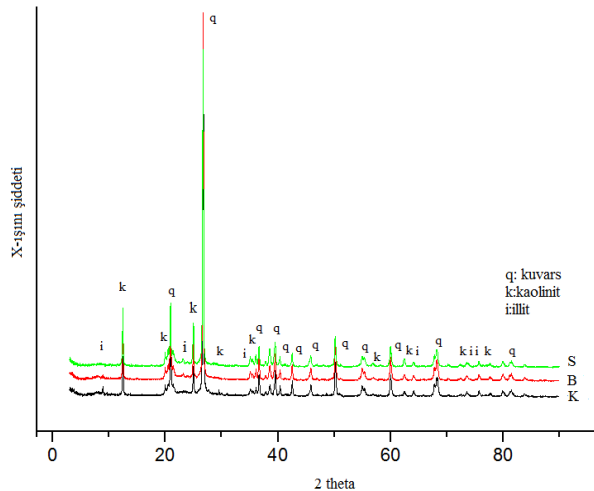
Çizelge 1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları (% ağı.)

Hammaddeler (% ağı.)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Kızdırma kaybı
Kil 1	64,30	21,60	3,40	0,57	0,95	0,29	1,75	7,00
Kil 2	62,80	21,95	4,55	0,57	0,60	0,26	1,50	7,40
Kil 3	77,60	14,08	1,42	0,64	0,12	0,49	2,54	3,00
Kil 4	65,20	21,20	3,30	0,57	0,58	0,25	1,42	7,20
Feldispat 1	70,00	18,65	0,85	0,80	0,22	5,52	3,27	0,40
Feldispat 2	74,10	15,21	1,79	0,97	0,22	5,59	0,63	1,10
Dolomitik kil	7,00	3,78	0,72	2,82	39,28	0,47	0,14	43,80
Kaolen	70,40	19,90	1,10	0,63	0,10	0,33	1,46	6,00
K kesim atığı	76,85	14,25	1,56	0,12	0,22	0,07	0,50	6,00
B kesim atığı	78,94	13,64	0,70	0,08	0,11	0,07	0,38	5,90
S kesim atığı	78,05	13,65	1,21	0,09	0,08	0,09	0,33	6,20

Kuruyan malzeme %6-6,5 oranında nemlendirilip, laboratuvar presinde 90 bar basınç uygulanarak 110x55x10 mm ebatlarında tabletler halinde şekillendirilmiştir. Tabletler tepe sıcaklığı 1195°C/42 dak. olan endüstriyel hızlı pişirim rejiminde SACMI marka rulolu fırında pişirilmiştir. Pişirim sonrasında numunelerin su emme (ISO 10545-3), pişme küçülmesi, mukavemet (ISO 10545-4) gibi teknolojik özellikleri standart testlere göre yapılabildiği hesaplanmıştır [10-11]. Numunelerin pişme sonrası renk değerleri ise Minolta CR-300 marka renk ölçüm cihazı ile belirlenmiştir. Pişirim sonrası numunelerin kristal fazları XRD (Rigaku Miniflex 600) ve mikroyapısı SEM (XXXX) kullanılarak incelenmiştir.

Çizelge 2. Standart ve geliştirilen reçetelerin kodları

Hammaddeler (% ağı.)	Std	N1	N2	N3
Σ kil	43,3	43,3	43,3	43,3
ΣAlbit	49,7	49,7	49,7	49,7
Kaolen	7	-	-	-
K	-	7	-	-
S	-	-	7	-
B	-	-	-	7



Şekil 1. Nevşehir taşları kesim atıklarının XRD analizleri

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1. Fiziksel Özellikler

Endüstriyel koşullarda sinterlenen numunelerin teknolojik özellikleri Çizelge 3'de verilmiştir. Reçetelerde kaolen yerine ilave edilen Nevşehir taşı kesim atıklarının standart ile benzer su emme ve mukavemet değerlerine sahip olduğu, K kesim atığının katıldığı reçetede mukavemetin standarda kıyasla yüksek mukavemet ve düşük su emme değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Geliştirilen bünyelerde kesim atıklarının kaolen yerine reçetelere ilave edilmesi bünye pişme renklerini değiştirmiştir. İçeriğindeki Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğinin diğer kesim atıklarına ve kaolene göre yüksek olması nedeniyle K kesim atığının kullanıldığı N1 kodlu numunelerde beyazlık (L\*) değerinde düşüş, +a\*(kırmızı) değerinde artış gözlenirken; N2 ve N3 kodlu numunelerin beyazlık değerleri artmıştır.

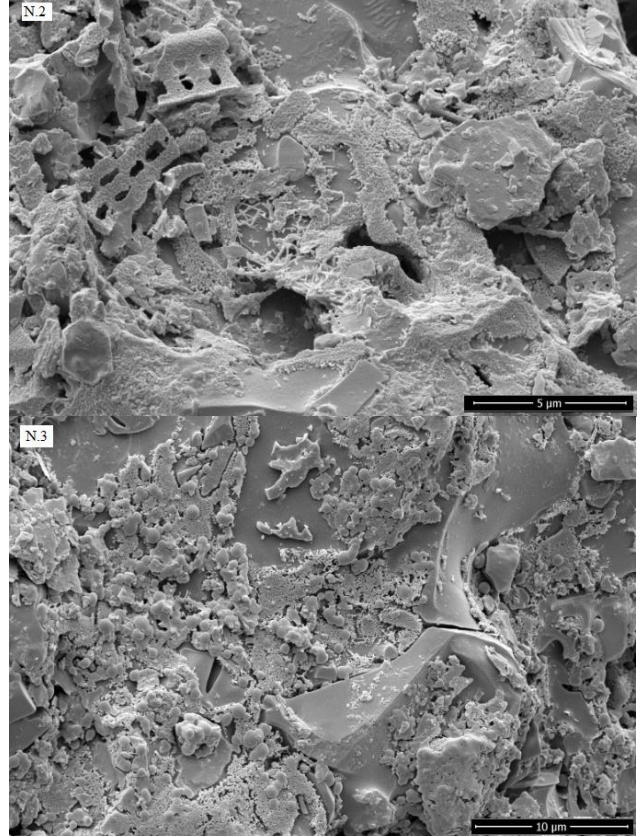
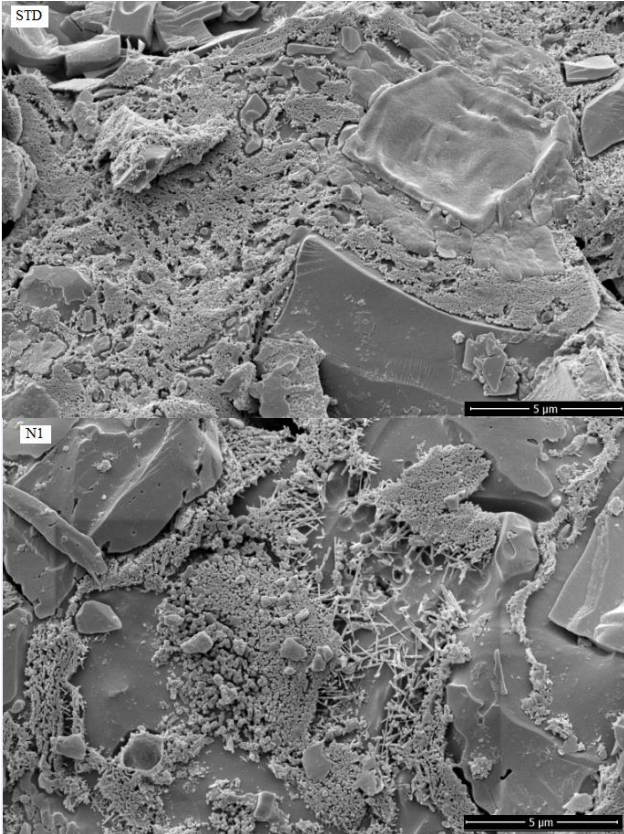
Çizelge 3 Pişmiş yer karolarının teknolojik özellikleri

Özellikler	STD	N1	N2	N3
Pişme küçülmesi (%)	6,70	7,24	5,97	6,33
Su emme (%)	0,40	0,26	0,58	0,59
Kuru mukavemet (kg/cm <sup>2</sup> )	15,51	18,68	12,22	19,35
Pişme mukavemeti(kg/cm <sup>2</sup> )	414,58	508,70	395,52	407,02
L*	62,10	58,88	62,68	63,44
a*	+6,06	+7,03	+6,90	+6,99
b*	+15,51	+15,81	+16,30	+15,76

#### 3.2. Faz ve mikroyapı gelişimi

Nevşehir kesim atıklarının Şekil 1'de verilen XRD analizi sonucunda, B ve S taşlarının yapısında kaolinit ve kuvars K'nın yapısında ise kuvars ve illit kristal fazları tespit edilmiştir. Geliştirilen bünyelerde kalıntı kuvars, plajiolklas (albit+anortit) ve az miktarda mullit fazları tespit edilmiştir. Şekil 2'a ve d de bünyelere ait %5 HF çözeltisinde 30 saniye dağlanmış kırık yüzeylerden alınan ikincil elektron görüntüsünde kuvars, plajiolklas ve mullit kristalleri dikkati

çekmektedir. Ayrıca N1 numunesinde mullit kristalleri diğer numunelere kıyasla iğnemi şekil alarak ikincil mullit kristallerini oluşturmuştur. N1 numunesindeki mullit kristallerinin iğnemi şekli ve homojen şekilde dağılımı standart numuneye kıyasla mukavemet değerlerinde neden artış olduğunu açıklamaktadır. Mullitin değişen morfoloji ve kompozisyonlarda olduğu bilinmektedir. Mullit oluşumunu etkileyen değişkenler; ergiticinin tipi, alkalilerin ve demir safsızlığının seviyesi ve özellikle demir içeren sistemlerde atmosferdir [12]. 950-1250°C'de pişen demir içeren kaolinitten mullitin çekirdeklenmesi süresinde demir yapısal düzenlenmeyi sağlayıcı bir rol üstlenmektedir. Yetersiz kristallenme özelliğine sahip kaolinitlerde ki kristallenme Fe/Al oranına bağlıdır, mullitin büyümesi ve çekirdeklenmesi hızlı iken, yeterli kristallenmiş kaolinitlerde mullit daha yavaş çekirdeklenir ancak sisteme demir ilave olduğunda mullitin büyümesini hızlandıracaktır [13]. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği diğer kesim atıklarına ve kaolene göre yüksek olan K kesim atığının bünye bileşimine ilave edildiği N1 numunesinde birincil mullit kristalleri ikincil mullite dönüşmüştür. Junior ve ark. [14] bünyelerin mukavemetinin iğnemi mullit tanelerinin birbiri içerisine yapmış olduğu dizilime bağlı olduğunu savunur. Yüksek mullit bileşimi ve iğnemi mullitlerin birbirine bağlanması ile yüksek mukavemet değerlerinin elde edileceğini öne sürerler.



Şekil 2. a)Std, b)N1, c)N2, d)N3 numunelerinin ikincil elektron görüntüleri

#### 4. Genel Sonuçlar

Yer karosu bünye reçetelerinde Nevşehir kesim atıkları kaolen yerine kullanılarak yeni numuneler oluşturulmuş ve bu kesim atıklarının karoların teknolojik özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Kullanılan kesim atıklarından S ve B kodlu atıkların standart yer karosu ile benzer mukavemet ve su emme değerlerinde olması, bu kesim atıklarının içindeki demir oksit gibi renklendirici katkılarında az olması nedeniyle bünye beyazlık değerlerini arttırdığı tespit edilmiştir. Kesim atıklarından K kodlu atığın içeriğindeki Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğinin yüksek olması nedeniyle bünye beyazlık renklerinde azalma tespit edilmiştir. Ancak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerinin mullit kristalleri üzerinde etkisi olduğu bu sayede mukavemet değerlerini arttırdığı düşünülmektedir. Nevşehir taşı kesim atığı ile üretilecek seramik yer karo bünyelerinin teknik özelliklerinin artması ve sektörde bu malzemelerin kullanılması ile az maliyetli daha kaliteli ürünler üretilmiş olacaktır. Nevşehir yöresindeki doğal taş atıklarının seramik karo sektöründe değerlendirildiği takdirde endüstriyel bakımdan alternatif hammadde anlamında kazanç elde etmenin yanı sıra çevresel anlamda da büyük bir sorunun giderilmesine yardımcı olarak ülke ekonomisine faydalı olacaktır.

#### Teşekkür

Çalışmaların endüstriyel koşullarda gerçekleşmesinde gerekli altyapı ve hammadde ihtiyacını karşılayan Yurtbay Seramik A.Ş.'ne ve laboratuvar çalışanlarına; analizlerin ve projenin (NEUBAP15F10) gerçekleşmesinde verdiği destekten dolayı Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi'ne ve BAP birimine teşekkür ederiz.

## Kaynaklar

- [1] Anon A., Makine teknolojisi, mermer blok üretimi, Milli Eğitim bakanlığı, mesleki teknik eğitim ve öğretim sisteminin geliştirilmesi projesi, Ankara, 1-50, 2008.
- [2] Ersoy M., Yeşilkaya L., Gülseven H., Mermer işleme tesislerinde moloz ve blok kesme verimlerinin karşılaştırılması, Tubav bilim dergisi, Cilt5(4), 33-42, 2012.
- [3] webite:  
<http://www.e-villaproje.com/blog/tas-ev-villa-yapimi-ile-ilgili-sorulariniza-cevaplari/>
- [4] Gürü M., Akyüz Y., Akın E., Mermer tozu/polyester kompozitlerde dolgu oranının mekanik özelliklere etkileri, *Politeknik dergisi*, 8 (3), 271-274, 2005.
- [5] Başpınar M.S., Kartal A., Evcin A., Anasız A., Utilisation of granite sawing mud and borax tailings as a ceramic material, 1. International mining congress and exhibition –Imcet, 513-515, 2003.
- [6] Kayacı K., Köstebekçi N., Küçük A. S., Uzun M., Kara A., Mermer kesim ve frit atıklarının porselen karo bünyelerinde beraber kullanımı, *AKÜ Fen bilimleri dergisi*, 1-8, 2009.
- [7] Erdem R.T., Öztürk A.U., Mermer tozu katkısının çimento harcı donma-çözünme özellikleri üzerine etkisi", *BEU Fen bilimleri dergisi*, 1(2), 85-91, 2012.
- [8] Unal O., Kibici Y. Mermer tozu atıklarının beton üretiminde kullanılmasının araştırılması, III.Mermer Sempozyumu (mersem) bildiriler kitabı, 317-325, Afyon, 2001.
- [9] Bilgin N., Yeprem H.A., Arslan S., Bilgin A., Günay E., Marşoğlu M. Use of waste marble powder in brick industry, *Const.Build.Mat.* 29, 449–457, 2012.
- [10] ISO 10545–3, Ceramic Tile Part 3 Determination of Water Adsorption, Apparent Porosity, Apparent Relative Density and Bulk Density, Switzerland, 1997.
- [11] ISO 10545–4, Ceramic Tile Part 4, Determination of Modulus of Rupture and Breaking Strength, Switzerland, 1997.
- [12] Lee, W.E., Souza, G.P., McConville, C.J., Tarvornpanich, T., Iqbal, Y., Mullite formation in clays and clay –derived vitreous ceramics, *J.Eur.Ceram.Soc.*, 28, p.465-471, 2008.
- [13] Soro, N., Aldon, L., Jumas, J.P., and Blanchart, P., Role of iron in mullite formation from Mössbauer spectroscopy and Rietveld refinement", *J.Am.Ceram.Soc.*, 86, 129-134, 2003.
- [14] Junior, D.N.A., Hotza, D., Soler, V.C. ve Vilches, E.S., Influence of composition on mechanical behaviour of porcelain tile. Part II: mechanical properties and microscopic residual stress", *Mat. Sci. Eng.*, 527, 1736-1743, 2010.



# EFFECT OF VERMICULITE ADDITION ON THE SINTERING PROPERTIES OF FIRECLAY REFRACTORY BRICKS

## ŞAMOT REFRAKTER TUĞLALARIN SİNERLENME ÖZELLİKLERİNE VERMİKÜLİT İLAVESİNİN ETKİSİ

Serkan DAL<sup>a</sup>, Mücahit SÜTÇÜ<sup>b</sup>, M. Sabri GÖK<sup>c</sup>, Osman GENÇEL<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye,  
E-posta: serkandal@nevsehir.edu.tr

<sup>b</sup> İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye,  
E-posta: mucahit.sutcu@ikc.edu.tr

<sup>c</sup> Bartın Üniversitesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye,  
E-posta: msabrigok@bartin.edu.tr

<sup>d</sup> Bartın Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye,  
E-posta: ogencel@bartin.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, şamot türü refrakter tuğlaların farklı sinterlenme sıcaklıklarında ve farklı oranlarda vermikülit katkısının refrakterlerin özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Hammaddelerin fiziksel, kimyasal ve ısıl karakterizasyonu yapılmıştır. %70-50 Refrakter kili-%30 bağlayıcı kil ve %0-20 vermikülit karışımları presleme yöntemiyle şekillendirilerek 900-1100°C aralığında sinterlenmiştir. Üretilen numunelerin, yoğunluk, gözenek oranı, basma dayanımı, ısıl iletkenlik ve mikroyapı özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, karışımlarda artan sıcaklık ile bulk yoğunluğun 1.72 g/cm<sup>3</sup>'ten 2.19 g/cm<sup>3</sup>'e kadar arttığı gözlenmiştir. Vermikülit oranının ve sinterleme sıcaklığının artmasıyla ise gözenek oranlarında azalma görülmüştür. Vermikülit oranının artması ile 900 ve 1000°C'de pişen numunelerin ısıl iletim katsayısında ise ciddi bir değişim görülmemiştir.

**Anahtar kelimeler:** Refrakter tuğla, vermikülit, bulk yoğunluk, ısıl özellikler, mekanik dayanım.

### Abstract

In this study, the effects on the characteristics of the produced refractories of different sintering temperatures and vermiculite addition in different ratios in the production of fireclay refractory bricks. The physical, chemical, and thermal characterization of raw materials was carried out. 70-50% refractory clay, 30% binder clay and 0-20% vermiculite mixtures that shaped by pressing method were sintered at the temperatures between 900 and 1100°C. Bulk density, porosity, compressive strength, thermal conductivity and microstructure properties of produced samples were investigated. Consequently, the bulk density increased from 1.72 to 2.19 g/cm<sup>3</sup> with increasing temperature. The increase of vermiculite addition and sintering temperature decreased the porosity. Increase of vermiculite addition in mixtures did not cause a significant change in thermal conductivity value of the samples fired at 900 and 1000°C.

**Keywords:** Refractory brick, vermiculite, bulk density, thermal properties, mechanical strength.

### 1. Giriş

Şamot tuğlalar bünyesinde mullit, kuvars ve kristobalit gibi kristal fazları içeren ısı dayanımı ve termal şok direnci yüksek, ısı iletimi düşük refrakter bir malzemedir. Şamot refrakterler yüksek yada düşük yoğunluklu olmasına bağlı olarak günümüzde endüstride en yaygın kullanılan refrakter grubudur. Yüksek yoğunluklu şamot yüksek sıcaklıkların kullanıldığı tesislerde, ısıl işlem ve tav fırınlarında, metalurjik ergitme fırınlarında, metallerin ve camların eritilmesi için pota malzemesi olarak kullanılırken, düşük yoğunluğa ve yüksek gözenek oranına sahip malzemeler endüstriyel uygulamalarda ısı yalıtımı için en yaygın kullanılan hafif izolasyon tuğlalarını oluşturmaktadır [1, 2]. Şamot tuğla üretiminde kullanılan refrakterlik özelliği olan killer, sinterlenme sürecinde (950-1350°C aralığında) yoğunlaşarak yüksek mukavemet kazanırlar [1-4]. Mekanik dayanım seramik bünyenin yüksek sıcaklıktaki davranışı ve yeni fazların oluşumu ile kontrol edilmekte olup, bünyelerde büyük gözeneklerin ve lokal çatlakların oluşması mekanik dayanımı düşürmektedir [5, 6].

Vermikülit tabakalı yapılı, genleşme özelliğine sahip genellikle biyotit ve flogopit gibi mika minerallerinin hidrotermal alterasyonu ile oluşmuş magnezyum, alüminyum ve demir silikat mineralidir. Bu mineralin yatakları, Türkiye'de Sivas-Yıldızeli ve Malatya bölgelerinde bulunmaktadır. Vermikülit genel olarak yapı sektöründe ısı ve ses yalıtım özelliğiyle dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Genleştirilmiş vermikülit, alçı ve çimento gibi malzemelerle karıştırılarak yangına dayanıklı siva malzemesi olarak kullanılabilirdiği gibi yalıtımı yüksek beton malzeme üretiminde de kullanılabilir. Alev geciktirme özelliğinden dolayı çeşitli boya ve polimer malzemelerde de dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca 1100°C'ye kadar dayanıklı yüksek sıcaklık fırınlarında izolasyon tuğlası olarak kullanılmaktadır.

Suvorov ve Skurikhin, çalışmalarında geliştirilmiş vermikülitin düşük yoğunluk ve ısı iletkenliği, nispeten yüksek ergime noktası, kimyasal inertlik, dayanıklılık ve çevre güvenliği gibi sağladığı özellikler ile 1150°C'yi geçmeyen ısı güç ünitelerinde ısı yalıtım malzemelerinde bir dolgu malzemesi olarak kullanılabilirdiği belirtilmiştir [7]

Bu çalışmada, genellikle 1200°C'den düşük sıcaklıklarda kullanılabilir vermikülit katkılı şamot türü refrakter kompozisyonları çalışılmıştır. Bu amaçla hazırlanan karışımlarda farklı oranlardaki vermikülit'in refrakter malzemenin özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hazırlanan karışımlar, üç farklı sıcaklıkta sinterlenerek pişme sıcaklığının malzeme özelliklerine etkisi de incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

Çalışmada, refrakter kili, bağlayıcı kil ve öğütülmüş vermikülit hammaddeleri kullanılmış ve kil hammaddeleri izolasyon refrakteri üreticisi Selko Ateş Tuğla A.Ş. (Bartın, Türkiye)'den, geliştirilmiş halde vermikülit ise Sivas-Karakoç madeni Demircilik işletmesinden temin edilmiştir. Hammaddeler öğütülmüş ve çalışmada 100 mikron altı elekten geçen tozlar kullanılmıştır. Hammaddelerin kimyasal kompozisyonları (x-ray flüoresans, XRF), ısıl davranışları (termal gravimetrik analiz, TGA), partikül morfolojisi (taramalı elektron mikroskobu, SEM) ve mineral faz içerikleri (x-ışını kırınımı, XRD) ve partikül boyut dağılımı incelenmiştir.

Hazırlanan karışımlardan üretilen numunelerin farklı sinterleme sıcaklıklarında ve farklı oranlardaki vermikülitin kullanılmasıyla üretilen refrakter malzeme özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hazırlanan karışımların kompozisyonu Çizelge 1'de verilmektedir.

Karışımlar önce kuru karıştırma yöntemiyle homojen olarak karıştırılmış ve %10 oranında karışımlara su püskürtülerek nemlendirilmesi sağlanmıştır. Nemli toz karışımları tekrar havanda karıştırılarak, hazırlanan karışımlar hidrolik preste 25 mm çapında metal pelet kalıbı kullanılarak 50 MPa basınç altında preslenerek şekillendirilmiştir. Preslenen numuneler önce etüvde iki kademeli (40°C/12 saat ve 100°C/2saat) kurutma işlemine tabi tutularak numune içindeki nem uzaklaştırılmıştır. Sonra, laboratuvar tipi yüksek sıcaklık fırınında (Protherm PLF1200/15) 900, 1000 ve 1100°C sıcaklıklarda kademeli ısıtma rejimiyle (600°C'ye kadar 1°C/dk hızla yavaş, sonra istenen sıcaklığa kadar 5°C/dk hızlı) 2 saat süreyle sinterlenmiştir.

Çizelge.1 Hazırlanan karışımların kompozisyonu.

Refrakter kili (%)	Bağlayıcı kil (%)	Vermikülit (%)
70	30	0
65	30	5
60	30	10
55	30	15
50	30	20

Üretilen numunelerin, fiziksel (yoğunluk, gözenek oranı, boyutsal değişimi), termal (ısı iletkenlik), mekanik (basma dayanımı) ve mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Üretilen numunelerin yoğunluk ve gözenek miktarı Arşimet yöntemi kullanılarak suda kaynatma yöntemiyle ölçülmüştür [8]. Numunelerin ısıl iletkenlik değerleri C-Therm marka TCi model ısıl iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Üretilen numunelere basma dayanım testleri uygulanmıştır. Ayrıca, numunelerin mikroyapı analizleri taramalı elektron mikroskobu (LEO 1430 VP) ile gerçekleştirilmiştir.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

### 3.1 Hammaddelerin Analizi

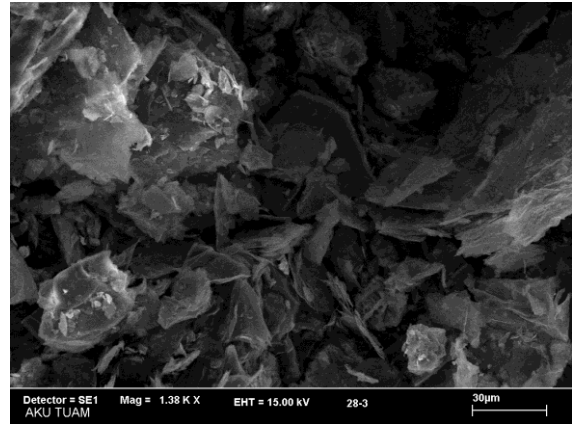
Refrakter kili ve bağlayıcı kil hammaddelerinin kimyasal kompozisyonları (XRF analizi) Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge.2 Hammaddelerin kimyasal analizi (ağ. %).

	Refrakter kili	Bağlayıcı kil	Vermikülit
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,4	22,8	17,7
SiO <sub>2</sub>	48,9	57,5	36,9
FeO ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,89	4,75	11,2
MgO	0,51	0,98	16,4
CaO	0,43	0,35	3,54
K <sub>2</sub> O	0,45	2,6	2,64
Na <sub>2</sub> O	0,1	0,16	0,15
TiO <sub>2</sub>	0,9	0,9	2,18
Kızdırma kaybı	14,4	10,0	9,2

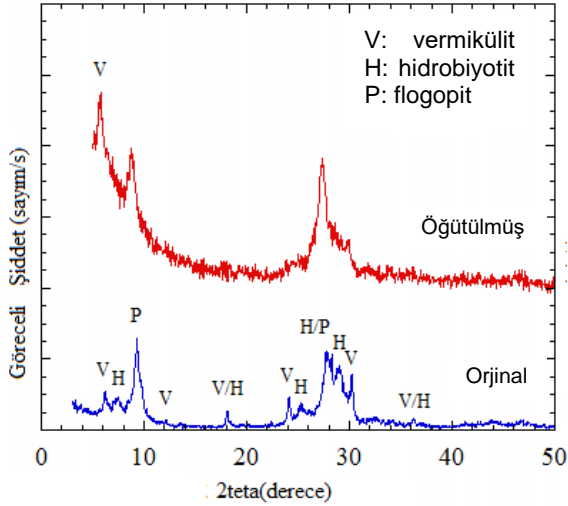
Kimyasal analize göre, refrakter kili ve bağlayıcı kilin SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve su içeriğinin yüksek olduğu, vermikülitin ise yüksek SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, FeO, alkali ve su içerikli bir bileşime sahip olduğu görülmektedir.

Refrakter kili, bağlayıcı kil ve vermikülit hammaddelerinin tane boyutu elek analizi ile belirlenmiş ve çalışmada 100 mikron altı tozlar kullanılmıştır. Genleştirilmiş vermikülitte elde edilen öğütülmüş vermikülitin SEM ile çekilmiş görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir. Buna göre, vermikülit tozlarının 100 µm'den küçük yapraksı formda yassı partiküllerden oluştuğu görülmektedir.



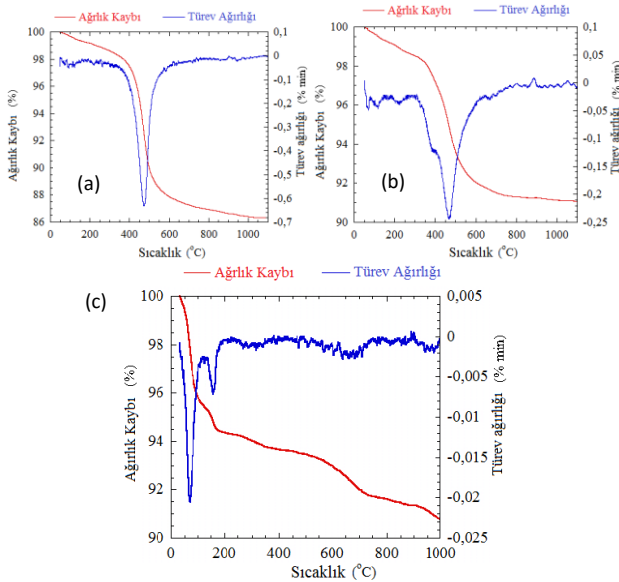
Şekil.1 Öğütülmüş vermikülitin SEM görüntüsü.

Hammaddelerin mineralojik XRD faz analizine göre, refrakter kil mullit, kuvars, kaolinit ve kristobalit kristal fazlarından oluşmakta; bağlayıcı kil ise kuvars, muscovit ve kaolinit fazlarını içermektedir. Vermikülitin orijinal ve öğütülmüş halinin XRD analizi Şekil 2'de verilmiştir. Buna göre, vermikülit hammaddesi vermikülit, hidrobiyotit ve flogopit kristal fazlarını içermektedir. Öğütme sonucunda kristalin yapının kısmen deformasyona uğradığı XRD deseninden görülmektedir.



Şekil.2 Vermikülitin orjinal ve öğütülmüş halinin XRD analizi.

Refrakter kil, bağlayıcı kil ve vermikülit hammaddelerinin ısı gravimetrik analizi (TGA) sırasıyla Şekil.3 (a), (b) ve (c)'de verilmiştir. Refrakter kil ve bağlayıcı kil hammaddelerinin TGA analizine göre, toplam ağırlık kayıpları sırasıyla yaklaşık %14 ve %9 olup, bu ağırlık kayıplarının 400-600°C aralığında gerçekleştiği ve bunun sebebinin bünyedeki kimyasal suyun buharlaşmasından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil.3 (a) Refrakter kili, (b) bağlayıcı kil ve (c) vermikülitin TGA eğrileri.

Vermikülitin TGA analizine göre, toplam olarak yaklaşık %9 oranında ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Bu kaybın yarısı 50-200°C aralığında gerçekleşmiş olup, fiziksel olarak absorplanan suyun uzaklaşmasından dolayı olduğu söylenebilir. Diğer kayıplar (300 ve 700°C civarı) kimyasal suyun uzaklaşmasıyla olmuştur. 900°C'de ise ekzotermik

bir reaksiyon olduğu görülmekte olup faz dönüşümü gerçekleşmesi muhtemeldir.

### 3.2 Üretilen Numunelerin Analizi

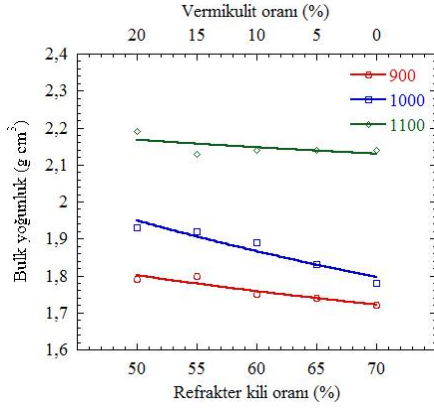
Üç farklı sıcaklıkta (900, 1000 ve 1100°C) sinterlenerek üretilen numunelerin bulk yoğunluk, gözenek oranı, özgül ağırlık gibi fiziksel özellikleri (Çizelge. 3) ile ısı iletim katsayısı, basma dayanımı, mikroyapısal özellikleri karakterize edilmiştir.

Üretilen numunelerde bağlayıcı kil oranı %30 olarak sabit tutulmuştur. Vermikülit oranının %0'dan %20'ye çıkması 900°C sıcaklıkta pişirilen numunelerin bulk yoğunluklarını 1.72 g/cm<sup>3</sup>'den 1.79 g/cm<sup>3</sup>'e yükseltirken, 1000°C sıcaklıkta 1.78 g/cm<sup>3</sup>'den 1.93 g/cm<sup>3</sup>'e ve 1100°C sıcaklıkta 2.14 g/cm<sup>3</sup>'den 2.19 g/cm<sup>3</sup>'e yükselttiği görülmektedir. Sıcaklık artışıyla yoğunluk artarken gözenek oranı azalmıştır. Özgül ağırlıklarının 1100°C'de azalması ile numunelerin sinterleme sırasında hacimce büzülme ve vitrifikasyona uğradığı anlaşılmaktadır. Tüm numunelerin kızdırma kaybı yaklaşık %10-12 aralığında gerçekleşmiştir.

Çizelge. 3 Üretilen numunelerin fiziksel özellikleri.

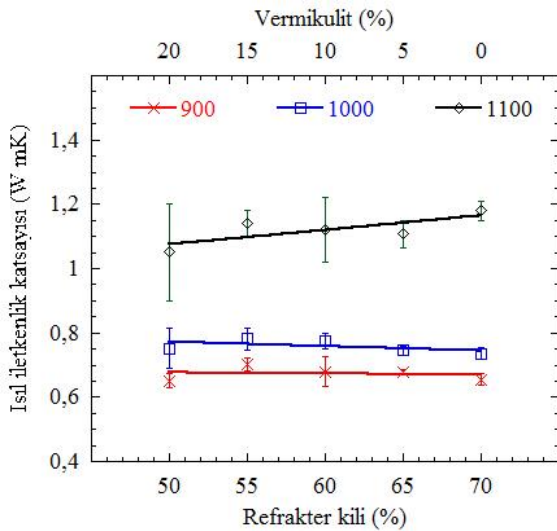
Sıcaklık (°C)	Ref.kil / Bağ.kil (%)	Vermikülit (%)	Bulk yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Gözenek (%)	Özgül ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )
	70 / 30	0	1,72	36,8	2,72
	65 / 30	5	1,74	35,8	2,7
900	60 / 30	10	1,75	35,7	2,73
	55 / 30	15	1,8	34,4	2,75
	50 / 30	20	1,79	35,1	2,75
	70 / 30	0	1,78	34,7	2,73
	65 / 30	5	1,83	32,9	2,74
1000	60 / 30	10	1,89	30,6	2,73
	55 / 30	15	1,92	29,7	2,74
	50 / 30	20	1,93	29,5	2,74
	70 / 30	0	2,14	19,5	2,65
	65 / 30	5	2,14	20,3	2,68
1100	60 / 30	10	2,14	20,2	2,68
	55 / 30	15	2,13	19,9	2,66
	50 / 30	20	2,19	17,6	2,66

Şekil 4'de refrakter kil-bağlayıcı kil ile vermikülit oranına ve sıcaklığa bağlı olarak sinterlenmiş numunelerin bulk yoğunluk değişimi gösterilmektedir.



**Şekil.4** Refrakter kil-vermikülit oranına ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak numunelerin yoğunluk değişimi. Pişirme sıcaklığındaki ve vermikülit oranındaki artışın yapıdaki görünür gözenek oranını azalttığı görülmektedir. Ayrıca 1100°C sıcaklıklarda pişirilen numunelerin diğer sıcaklıklarda pişirilen numunelere göre daha yoğun yani daha az poroziteye (yaklaşık %20) sahip oldukları görülmektedir.

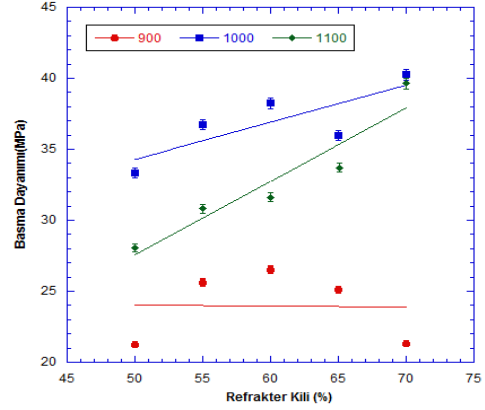
Üretilen numunelerin ölçülen ısı iletim katsayıları Şekil 5'de gösterilmiştir. Vermikülit oranının artması ile 900 ve 1000°C'de pişen numunelerin ısı iletim katsayısında katkısız olanla kıyaslandığında çok ciddi bir değişim görülmemektedir. Fakat, 1100°C'de sinterlenen numunelerde vermikülit katkısız numunenin ısı iletim değeri 1.18 W/mK iken, vermikülit katkılı numunelerin değerleri ortalama 1.05-1.14 W/mK aralığında ölçülmüştür. 900 ve 1000°C'de pişen numunelerin düşük ısı iletim değerlerine sahip olması, bu katkı malzemesinin düşük sıcaklık uygulamalarında kullanılabileceğini göstermektedir.



**Şekil.5** Üretilen numunelerin ısı iletim katsayıları.

Üretilen numunelerin basma dayanımı grafiğine (Şekil.6) göre; 1000 ve 1100°C'de üretilen numunelerin basma dayanımının artan vermikülit oranları ile azaldığı görülmektedir. Ayrıca en yüksek basma dayanım değerlerinin 1000°C'de elde edildiği ve daha sonra

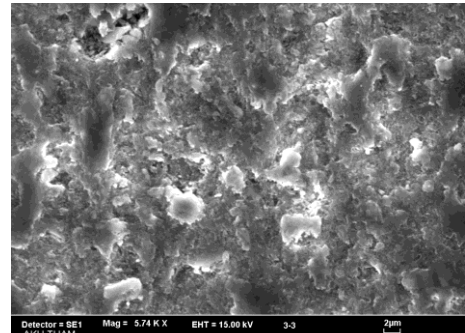
sırasıyla 1100°C ve 900°C'de elde edildiği görülmektedir. Bunun sebebinin oluşan kristal yapıdaki dönüşümlerin olduğu düşünülmektedir. 1100°C pişen numunelerin dayanımının 1000°C'de pişen numunelerinkine göre azalması, yüksek sıcaklıktan dolayı vermikülitteki alkali bileşenlerin vitrifikasyonu ile açıklanabilir.



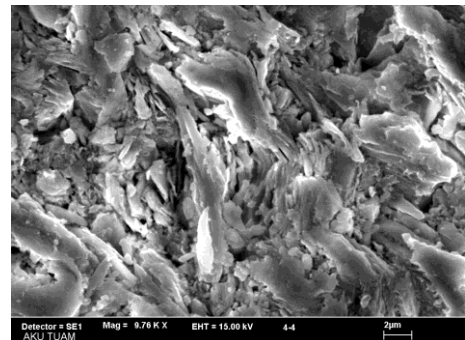
**Şekil.7** Üretilen numunelerin basma dayanımları.

900°C'de pişen numunelerde ise ilginç bir davranış görülmekte, %10'a kadar ilave edilen vermikülit ile dayanım artış göstermektedir. %20 vermikülit katkısı ile katkısız şamot refrakterin dayanımının aynı olduğu görülmüştür. Bu durum, 900°C'de pişen vermikülit katkılı numunelerin katkısız numunelere göre yüksek mekanik dayanım değerlerine sahip olması, bu katkı malzemesinin düşük sıcaklık (<900°C) uygulamalarında kullanılabileceğini göstermektedir.

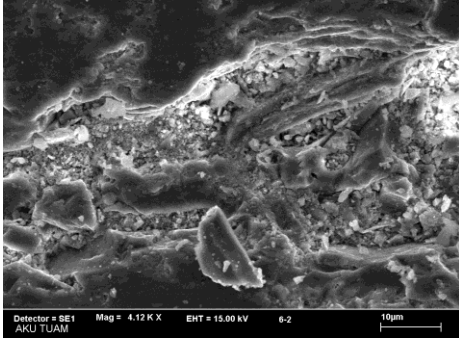
%70 Refrakter kili ve %30 bağlayıcı kil ile %50 refrakter kili, %30 bağlayıcı kil ve %20 vermikülit kompozisyonuna sahip karışımlardan 900°C'de sinterlenen iki farklı bileşimli bünayenin Şekil 8(a) ve (b)'de SEM görüntüleri verilmiştir.



(a). (%70 refrakter kil+%30 bağ.kil)@900°C



(b). (%50 refrakter kil+%30 bağ.kil +%20 vermikulit)@900°C



(c). (%50 refrakter kil+%30 bağ.kil +%20 vermikulit)@1100°C

**Şekil.8** Numunelerin SEM görüntüleri.

Mikroyapı içinde vermikulit yassı taneleri görülebilmektedir. Buna göre, %20 vermikulit içeriğine sahip bünyenin vermikulit içermeyen bünyeye göre nispeten daha az gözenekliliğe sahip olduğu görülmektedir. Şekil 8(c)'de 1100°C'de üretilen numunelerde yoğunlaşma ve vitrifikasyon görülebilmektedir.

%70 Refrakter kili ve %30 bağlayıcı kil (70/30/0) ile %50 refrakter kili, %30 bağlayıcı kil ve %20 vermikulit (50/30/20) kompozisyonuna sahip karışımlardan 900°C'de sinterlenen iki farklı bileşimli bünyenin SEM-EDS oksit analiz sonuçları Çizelge 4'de verilmiştir. Buna göre, vermikulit içeriğinden gelen bileşenlerin oranları açıkça görülebilmektedir.

Çizelge.4 EDS analiz sonuçları.

	RK/BK/V	RK/BK/V
	70/30/0	50/30/20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,32	26,14
SiO <sub>2</sub>	51,27	51,57
FeO ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,99	9,07
MgO	0,61	4,87
CaO	-	2,66
K <sub>2</sub> O	0,6	2,17
Na <sub>2</sub> O	0,35	-
TiO <sub>2</sub>	1,85	3,52

#### 4.Sonuçlar

Yapılan çalışmada şamot esaslı refrakter kili, %30 bağlayıcı kil ve %20'ye kadar ilave edilen vermikulit karışımlarından hazırlanan numuneler 900-1100°C aralığında sinterlenmiştir. Üretilen numunelerin, fiziksel, mekanik dayanım, ısıl iletkenlik ve mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir;

- Vermikulit oranının artması ile yoğunlukların kısmen arttığı, bununla beraber gözeneklilik oranlarının azaldığı görülmüştür. Sıcaklık artışıyla da yoğunluk artmıştır.
- Düşük sıcaklıklarda üretilen numunelerin ısıl iletim katsayıları vermikulit oranının artmasıyla hemen hemen aynı kalmıştır. Sıcaklık artışıyla gözenekliliğin azalmasına bağlı olarak ısıl iletim katsayıları ortalama 0,65 W/mK'den 1,18 W/mK'e kadar artmıştır. En düşük ısıl iletkenlik değeri 900°C'de pişirilen

vermikulit oranı %20 olan numunede 0,65 W/mK olarak ölçülmüştür.

- Basma dayanımı değerleri 1100°C'de pişen numunelerde azalmıştır. En yüksek değerler 1000°C'de elde edilmiştir. 900°C gibi düşük sıcaklıkta sinterleme şartlarında %10'a kadar vermikulit katkısı basma dayanımlarında artış eğilimi göstermiştir.

Bu çalışma ile şamot esaslı refrakter tuğla üretiminde vermikulit katkısının ve sinterleme sıcaklıklarının üretilen refrakter tuğlaların özellikleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Presleme yöntemiyle üretilen tuğlalarda yapraklı formdaki vermikulit partikülleri sıkı paketlenmeyi ve yüksek sıcaklıkta yoğunlaşmayı sağlamaktadır. Kritik bir sıcaklığın üzerinde vermikulitin camsı faz oluşumlarına neden olduğu ve bunun da özellikleri olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. Vermikulit katkılı refrakter tuğlaların <900-1000°C sıcaklıkların altında kullanılabileceği anlaşılmaktadır.

#### Teşekkür

Bu çalışma, Bartın Üniversitesi tarafından BAP-2012-2-64 numaralı proje ile desteklenmiştir. Bu çalışmanın gerçekleşmesinde maddi destek sağlayan Bartın Üniversitesi, BAP Birimi'ne ve ayrıca hammadde konusunda destek sağlayan Selko Ateş Tuğla A.Ş. (Bartın, Türkiye)'ye teşekkür ederiz.

#### Kaynaklar

1. Schacht C A (2004), Refractories Handbook, Marcel Dekker, NY, p. 499.
2. Carniglia S C, Barna G L (1992), Handbook of Industrial Refractories Technology, Noyes Publications, p.627.
3. I. F. Titiladunayo and O. P. Fapetu. (2011). Selection of Appropriate Clay for Furnace Lining In a Pyrolysis Process. Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences (JETEAS) 2 (6): 938-945
4. Pivinskii Yu E (1998), New Refractory Concretes and Binding Systems: Basic Trends Of Development, Production, and Use of Refractories in the XXIst Century. Part I. Trends of Development, Binding Systems, Research, Refractories and industrial Ceramics, 39, 1-2.
5. Djangang C N, Elimbi A, Melo U C, Lecomte G L, Nkoumbou C, Soro J, Bonnet J P, Blanchart P, Njopwouo D (2008). Sintering of clay-chamotte ceramic composites for refractory bricks, *Ceramics International*, 34 1207–1213.
6. Belyakov A. V. ve Ivanov S. E. (2008). Advantage of heat insulation made of materials with natural porosity. *Refractories and Industrial Ceramics*, 49 (4): 300-303
7. Suvorov S A and Skurikhin V V (2003), Vermiculite- A Promising Material for High-Temperature Heat Insulators, *Refractories and Industrial Ceramics*, 44. 3, 186-193.
8. ASTM C 20 (2010). Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific



gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water.

# SINTERING CHARACTERISTICS AND GRAIN GROWTH BEHAVIOR OF SiO<sub>2</sub>-DOPED BaTiO<sub>3</sub> CERAMICS

Kerim Emre ÖKSÜZ<sup>a</sup>, Şaduman ŞEN<sup>b</sup> and Uğur ŞEN<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Cumhuriyet University, Department of Metallurgical & Materials Engineering, 58140, Sivas, Turkey.

<sup>b</sup> Sakarya University, Department of Metallurgical & Materials Engineering, 54187, Sakarya, Turkey.

E-mail: kerimemreoksuz@gmail.com, ugursen@sakarya.edu.tr, sdmnsen@sakarya.edu.tr.

## Abstract

In this study, grain growth kinetics and sintering behavior of SiO<sub>2</sub> doped barium titanate based ceramic materials were investigated depending on sintering temperature and time. In this process, SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramic powder substitution was prepared by solid state mixed oxide technique. X-ray diffraction analysis showed that the main phases formed in the sintered samples are BaTiO<sub>3</sub>. Atomic force microscope (AFM) images were used for examinations of the grain structure and size of the sintered samples. Grain growth kinetic equation  $G^n = K.t.exp(-Q/RT)$  was used for determining the activation energy of the SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramic materials. It was suggested that SiO<sub>2</sub> is important to barium titanate ceramics not only for sintering, but also for modifying their properties.

**Keywords:** Barium titanate, grain growth, kinetic, activation energy, sintering.

## 1. Introduction

Barium titanate-based ceramics are widely applied in high-dielectric-constant ceramic capacitors, positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) thermistors and lead-free ceramic piezoelectric devices. As barium titanate is usually sintered at temperatures around 1300 °C, numerous researches have been devoted to the sintering of barium titanate-based ceramics to lower the sintering temperature and to optimize the properties of the components and devices as well [1] and [2]. Usually, the microstructure of such ceramics is a result of liquid phase sintering. The required liquid phase is formed by a reaction between a suitable additive and the BaTiO<sub>3</sub> matrix powder [3]. Some glass-based flux additions are especially effective for these purposes and they are generally adopted as sintering aids for barium titanate-based ceramic components and devices, among which SiO<sub>2</sub> is one of the most important components. It was reported that there exists a ternary eutectic in the system of BaO–TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> addition promotes grain growth and lowers the sintering temperature of BaTiO<sub>3</sub> ceramics through liquid phase sintering [4], though the nature of the working liquid phase is still under investigation. On the other hand, Wang et al. have pointed out that glass-based flux additions not only result in liquid phases at high temperatures, some of their components can also be incorporated into BaTiO<sub>3</sub> lattice and modify the dielectric properties, such as the Curie temperature and the sharpness of the ferroelectric transition as usual dopants [5]. In addition to other authors, Drogenik [6] reported on the defect structure and grain growth in donor-doped BaTiO<sub>3</sub> both with SiO<sub>2</sub> and with TiO<sub>2</sub> as an additive.

Drogenik showed that the oxygen partial pressure has a pronounced influence on the grain growth and related effects in donor-doped BaTiO<sub>3</sub>. Shimanskij et al. investigated the grain growth in donor-doped barium titanate below the temperature of liquid phase formation [7]. The origin of the grain growth anomaly in donor-doped BaTiO<sub>3</sub> was explained by Drogenik introducing an additional thermodynamic term, which is associated with energetic demands due to the release of oxygen during incorporation of the critical amount of the dopant [8]. In a previous paper, we have studied the influence of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the crystallographic structure, phase transition, grain size, microstructure and physical properties of barium titanate and barium titanium zirconate ceramics when it is introduced as a dopant rather than a sintering aid and some interesting results were reported [9]. In this paper, a similar study has been conducted on SiO<sub>2</sub> and grain growth kinetic equation  $G^n = K.t.exp(-Q/RT)$  was used for determining the activation energy of the SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramic materials. Our result shows that SiO<sub>2</sub> can have obvious influences on the grain size, microstructure and physical properties of barium titanate ceramics and attention should be paid to SiO<sub>2</sub> not only as a sintering aid but also as a dopant for barium titanate ceramics.

## 2. Experimental Procedure

SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics used in this study were prepared by the conventional ceramic processing techniques. Commercially available powders of BaCO<sub>3</sub> (Alfa Aesar A13195), SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> (GPR 30446, 98% purity) were used as starting materials. BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> powders were mixed as to be 0.7/1.0/0.3 molar ratio. The stoichiometrically weighed amounts of these powders were milled by ball milling technique in isopropyl alcohol using ZrO<sub>2</sub> balls at 200 cycles/min for 20h and then dried in a pyrex pan. The dried powder was calcined at 1000 °C for 2 h. The calcined powders were crushed using the planetary ball mill for a short duration and, compacted by cold uniaxial pressing at 300 MPa and then sintered at 1175°C, 1200°C and 1225°C for 1-4 h. (at a ramp of 5°C/min.). Then, the samples were polished and thermally etched for metallographic examination. The density of the sintered samples was measured using the Archimedes' method. The samples were characterized by AFM and XRD analysis. The AFM images were obtained using a Quesant AFM (Ambios Technology, Santa Cruz, CA) at 3 Hz scanning rates. Grain size measurements were carried out on the AFM images of the etched samples using the Eq. 1:

$$G = 1.56 \cdot \bar{L} \quad (1)$$

where,  $G$  is the average grain size,  $\bar{L}$  is the average grain-boundary intercept length of four random lines on each micrographs of each sample [10-12]. AFM Quesant software is helpful to determine the grain-boundary intercept. In the grain size measurement, minimum five images were used as the determination of average grain dimensions. XRD analysis were realized using by a Rigaku D/MAX-2200/PC type diffractometer (Tokyo, Japan) with Cu-K $\alpha$  radiation, which has a wavelength of 1.5418 Å over a  $2\theta$  range of 10°–90° with 0.033° increments per second to analyze phases present in the produced samples.

### 3. Result and Discussion

#### 3.1 Phase Analysis

The X-ray diffraction patterns of SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1225°C were given in Fig. 2. In all cases, the diffractograms have predominantly registered the phase of barium titanate-(BaTiO<sub>3</sub>), matched for every sample (ICSD card no. 79-2265). X-ray diffraction patterns of SiO<sub>2</sub> doped BaO-TiO<sub>2</sub> powders showed that the peaks correspond to BaTiO<sub>3</sub> crystalline phase, confirming that SiO<sub>2</sub> is effectively incorporated into the BaTiO<sub>3</sub> matrix. The figure proves that the barium titanate ceramics are successfully produced without noticeable undesirable phases.

#### 3.2 Microstructure and Grain Size Measurement

Fig. 3. shows atomic force microscope (AFM) images of SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics obtained after sintering at 1225°C for 1-4 h. As shown from this figure that the AFM images give some information about grain sizes and structures of the ceramics. AFM micrograph presents good microstructure with 3D for the measurement of the grains produced. SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics produced via powder metallurgy technique have an almost homogeneous equiaxed grain structures. As shown in this figure, grain size increases with increasing sintering temperature due to the liquid/glassy phase formation by SiO<sub>2</sub>. Fig. 1. shows the grain size of SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics depending on sintering time and temperature. The grain growth kinetics can be calculated using the simplified kinetic equation;

$$G^n = K.t.\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

where  $G$  is the average grain size,  $n$  is the kinetic grain growth exponent value,  $K$  is a constant,  $t$  is the time,  $Q$  is the apparent activation energy,  $R$  is the universal gas constant and  $T$  is the absolute temperature [11–15]. The

kinetic grain growth exponent value ( $n$ ) in the Eq. (2) can be determined from the following equation;

$$n.\log(G) = \log(t) + \left( \log(k) - 0.434 \left( \frac{Q}{RT} \right) \right) \quad (3)$$

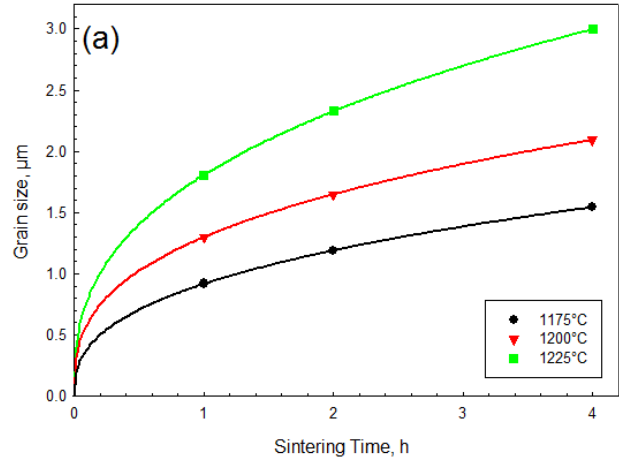


Figure 1. shows the grain size of the the SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics depending on sintering time and temperature.

From the slope of the  $\log(G)$  versus  $\log t$  line, which is  $1/n$ , the grain growth kinetic exponent is readily determined. Fig. 4. illustrates the isothermal grain growth of the SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1175°C, 1200°C, 1225°C for 4h. The average grain size increases with increasing heat treatment temperature and time, as expected from Eq. (3). Kinetic exponent calculated from the slopes of these plots were determined for the sintering temperatures of 1175°C, 1200°C, 1225°C are found to be 2.67, 2.92 and 2.74, respectively. The apparent activation energy ( $Q$ ) for the grain growth process can be calculated from the gradient of the Arrhenius plot (Eq. (2)) of  $\log(G^n/t)$  versus  $(1/T)$ . This plot was constructed for the studied system as shown in Fig. 4. The apparent activation energy is 192.6 kJ/mol. The relative density and open porosity of the sintered ceramics were determined using the Archimedes' water displacement method, as specified by European Standard EN 99 (ISO 10545-3, 1991) [16]. Relative density, and open porosity of SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics, results are shown in Fig. 5. The relative density of sintered ceramics increases with increasing of the sintering temperature (from 1175°C to 1225°C) and the sintering time (from 1h to 4h). For all ceramics, open porosity decreases with sintering time and with increasing temperature.

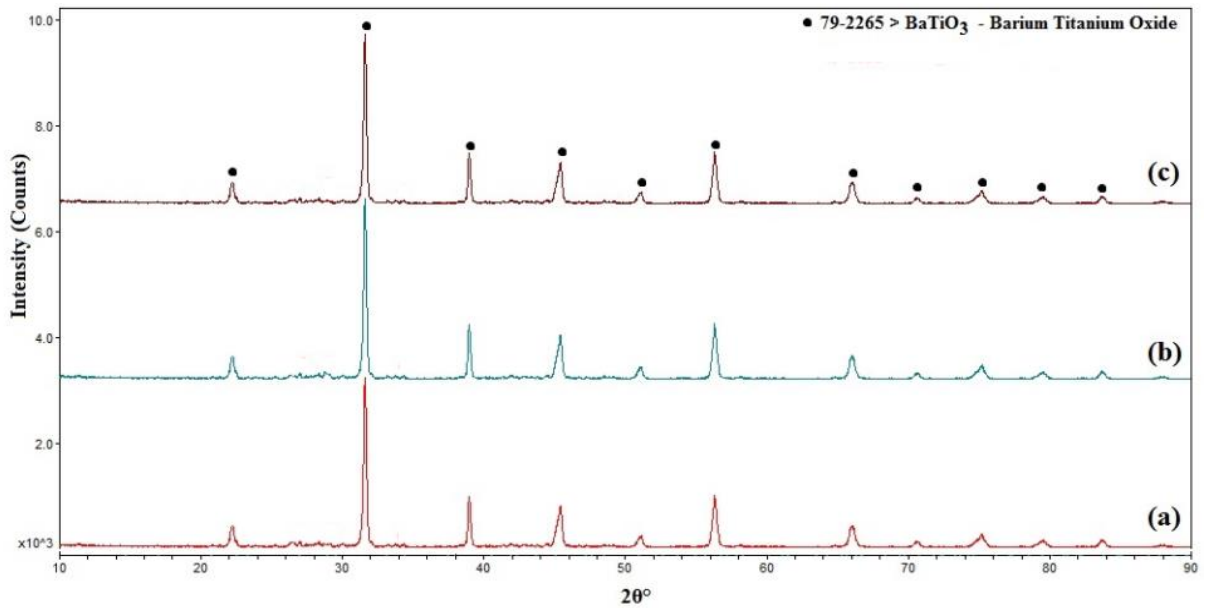


Figure 2. X-ray diffraction patterns of SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> sintered at 1225°C. (a) 1h, (b) 2h, (c) 4h.

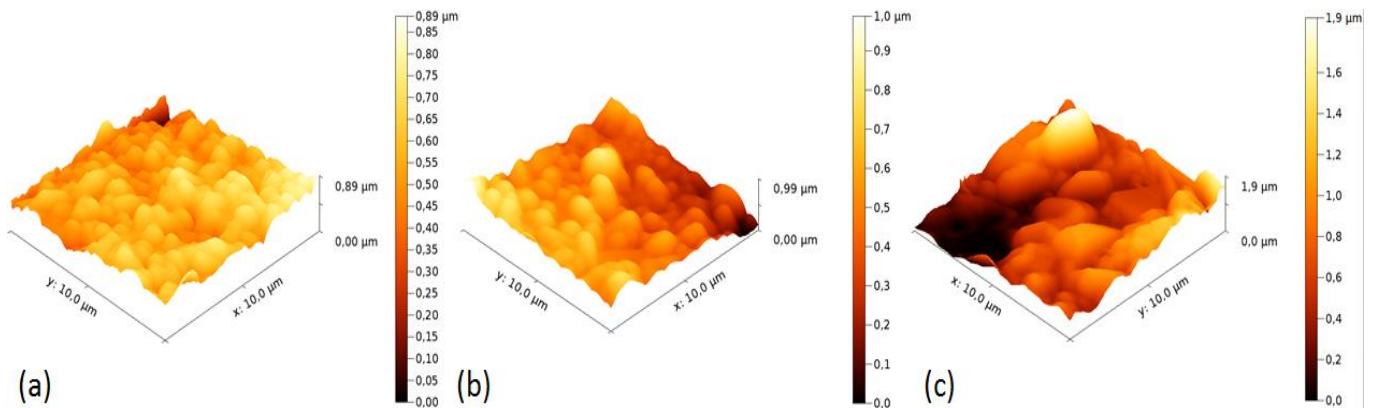


Figure 3. Atomic force microscope of SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> sintered at a) 1175°C, b) 1200°C, c) 1225°C for 4h.

Choi and Kim [15] studied the sintering behavior of barium titanate ceramics with SiO<sub>2</sub> addition and reported eutectic temperature as 1250°C due to the liquid phase sintering. They explained that *rapid grain growth takes place in the*

final stage of the *liquid phase sintering and large pores are formed in grain boundaries as a result of coalescence phenomenon.*

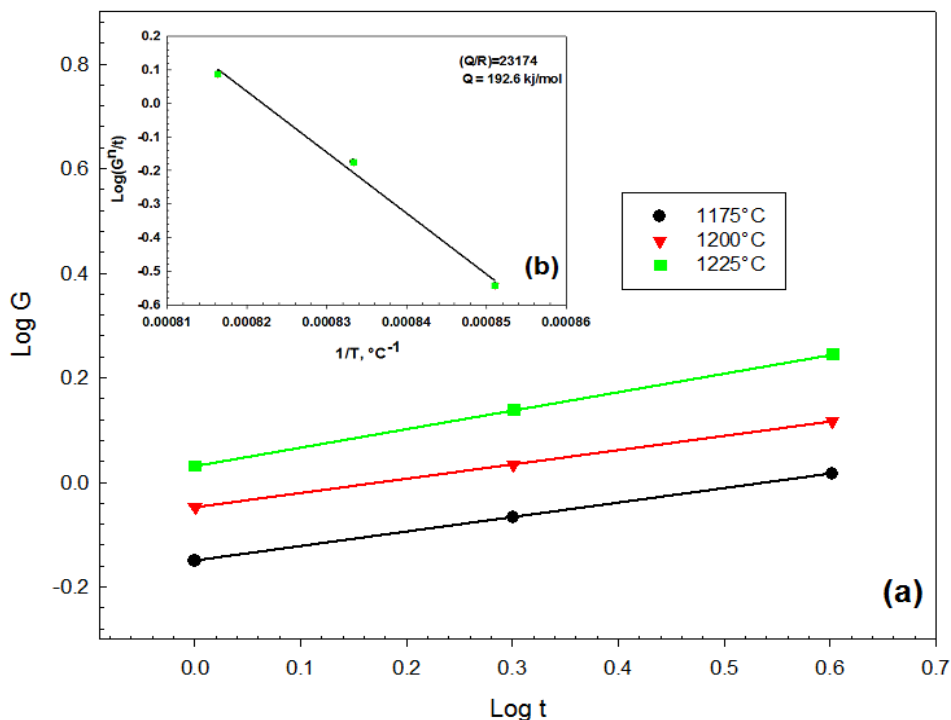


Figure 4. (a) Isothermal grain growth and (b) the Arrhenius plot for the grain growth of SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> at different sintering temperatures.

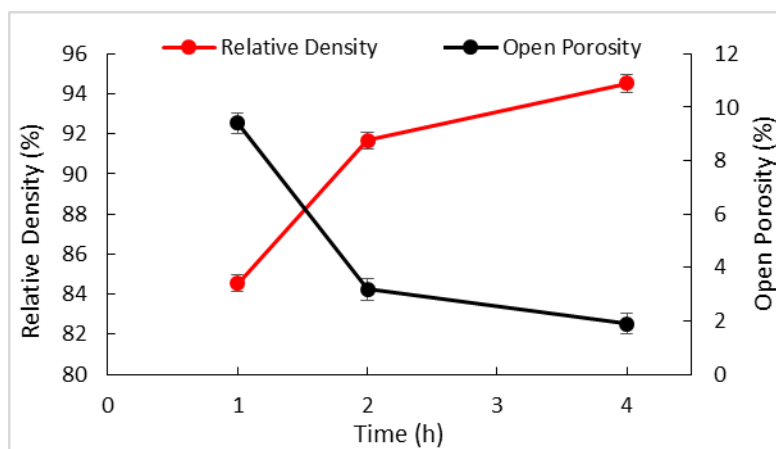


Figure 5. Relative density and open porosity vs. sintering time of SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics after sintering at 1225°C.

### Conclusions

In the present study, the effect of sintering temperature and time on the grain size, microstructural evolution, density-open porosity, and grain growth kinetics of SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics were investigated. AFM images showed that the grains formed in the SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics are homogeneous equiaxed grain structure. The grain sizes of the ceramics are changing between 0.9 and 2.98 μm depending on the process parameters. The higher the sintering temperature and the longer the sintering time, the coarser the grain size became. X-ray diffraction analysis results showed that single-phase perovskite

structure for SiO<sub>2</sub> doped BaTiO<sub>3</sub> based ceramics took place at room temperature. The grain growth kinetics exponent values (n) are changing between 2.67, 2.92 and 2.74 depending on sintering temperature and time. An increase in the sintering temperature causes to increase of n values and crystallinity degree of the ceramics. The grain growth activation energy of the SiO<sub>2</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramic was calculated as 192.6 kJ/mol. For all ceramics, it is observed that the relative density increases with increasing sintering temperature and time.



## References

- [1] Cheng H.F., Effect of sintering aids on the electrical properties of positive temperature coefficient of resistivity BaTiO<sub>3</sub> ceramics, J. Appl. Phys., vol .66, 1382-1390, 1989.
- [2] Drofenik M., Makovec D., Zajc I., Langhammer H.T., Anomalous Grain Growth in Donor-Doped Barium Titanate with Excess Barium Oxide, J. Amer. Ceram. Soc., 85, 653-660, 2002.
- [3] Felgner K., Müller T., Langhammer H.T., Abicht, H.P., Investigations on the liquid phase in barium titanate ceramics with silica additives., J. Amer. Ceram. Soc., 21, 1657–1660. 2001.
- [4] Felgner K.H., T. Muller H.T., Langhammer H.T., Abicht, H.P., Effects of strontium substitution in Nb-doped PZT ceramics, European Ceram. Soc., 21, 1657, 2001.
- [5] Wang S.F., Yang T.C.K., Wang Y.R., Kuromitsu Y., Effect of glass composition on the densification and dielectric properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramics, Ceram. Internat., 27, 57, 2001.
- [6] Drofenik M., Spinodal Decomposition in Tetragonal Systems: SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>., J. Am. Ceram. Soc. 70, (1), 311, 1987.
- [7] A.F. Shimanskij, M. Drofenik, D. Kolar, J. Mater. Sci., Subsolidus grain growth in donor doped barium titanate, 29, 6301, 1994.
- [8] Drofenik M., Origin of the Grain Growth Anomaly in Donor-Doped Barium Titanate, J. Am. Ceram. Soc. 76, 1, 123, 1993.
- [9] Öksüz K. E., Şen Ş., Şen U., Microstructural Evaluation and Characterization of Solid-State Reaction of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped BaZr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> Ceramics, J. Australian Ceram. Soc., Vol. 51, 2, 137 – 143, 2015.
- [10] Demirkiran, A.Ş., Yılmaz Ş., Şen, U., Grain Growth Kinetics of Glass–Ceramic Produced From Power Plant Fly Ash, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 8 ,6, 1444–1450, 2011.
- [11] Senda T., Bradt R.C., Grain Growth in Sintering ZnO and ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 73,1, 106–114, 1990.
- [12] Yılmaz Ş., Ercenk E., Toplan H.O., Günay, V., Grain Growth Kinetic in xTiO<sub>2</sub>-6 wt.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(94-x) ZnO (x50, 2, 4) Ceramic System. J. Mater. Sci., 42, 13, 5188–5195, 2007.
- [13] Aneziris C.G., Hampel M., Microstructured and Electro-Assisted High- Temperature Wettability of MgO in Contact with a Silicate Slag-Based on Fayalite, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 5, 5, 469–479, 2008.
- [14] Hou X., Zhang G., Chou K., Zhong X., A Comparison of Oxidation Kinetics of α-SiAlON and β-SiAlON Powders Synthesized from Bauxite, Int. J. Appl. Ceram. Technol, 5 ,5, 529–536, 2008.
- [15] Choi J.S., Kim H.G., Influence of stoichiometry and impurity on the sintering behavior of barium titanate ceramics. J. Mater. Sci., 27, 1285–1290, 1992.
- [16] International Organization For Standard. Iso 10545-3 (En 99). Determination Of Water Absorption, Apparent Porosity, Apparent Relative Density And Bulk Density Of Ceramic Tiles. Genebra; 1991.[ Links ]

# ASSESSMENT OF THE NITRATION PROCESS PARAMETERS TO IMPROVE THE WEAR RESISTANCE OF DIN 1.2714 QUALITY HOT WORK TOOL STEEL

## DIN 1.2714 KALİTE SICAK İŞ TAKIM ÇELİĞİNİN AŞINMA DİRENCİNİN GELİŞTİRİLMESİNDE NİTRASYON İŞLEMİ PARAMETRELERİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Muhammed AYAZ<sup>a</sup>, Ogulcan AVCIOGLU<sup>a</sup>, Samet AKSOY<sup>b</sup>, Hayrettin AHLATCI<sup>a</sup>, Mustafa ACARER<sup>b</sup>, Yavuz SUN<sup>a</sup>, Yunus TUREN<sup>a</sup>, İsmail Hakkı KARA<sup>a</sup>, Caner AKTASOGLU<sup>a</sup>, Umit Kagan OZTURK<sup>a</sup>

<sup>a</sup> University of Karabuk, Karabuk, Turkey, E-mail: hahlatci@karabuk.edu.tr

<sup>b</sup> University of Selcuk, Konya, Turkey, E-mail: macarer@selcuk.edu.tr

### Abstract

In this research, the wear resistance behaviour of DIN 1.2714 hot work tool steel is investigated. Two specimens with different nitriding parameters and one specimen that is not nitrided were used during the test. With this manner it has been tried to examine the effect of the parameters of nitriding process on every specimen. Ball on disk wear resistance test with two different loads on every specimen has been applied according to ASTM 99 standard. For nitrided specimens the metallographic treatment is applied and all of them are spotted out under both of the SEM device and optic microscope to obtain the microstructures and the thickness of the nitride layer on the surface of the steels. Also Vickers Hardness Test was applied to the nitrided specimens to determine the effects of nitriding process on the surface hardness. Wear test results show that the specimen that is nitrided for longer time and higher temperature has maximum wear resistance. The weight loss and the wear depth is maximum for the specimen which is not nitrided.

**Keywords:** Nitration, Hot Work Tool Steel, DIN 1.2714, Wear.

### Özet

Bu çalışmada DIN1. 2714 kalite sıcak iş takım çeliğinin aşınma davranışı incelenmiştir. Çalışmalar sırasında farklı nitrasyon parametrelerine sahip iki numune ile bir adet nitrülenmemiş numune kullanılmış, bu yol ile nitrasyon parametrelerinin numuneler üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bilya üzeri disk tipi aşınma deneyi iki farklı yük ile tüm numunelere ASTM 99 standartları çerçevesinde uygulanmıştır. Tüm numuneler metalografik işleme tabi tutulmuş ve hem SEM cihazında hemde optik mikroskopta mikroyapı tayini ve nitrasyon tabaka kalınlığı ölçümü amacıyla incelenmiştir. Vickers sertlik testi nitrülü numunelere nitrasyonun yüzey sertliğine etkisini tayin etmek amacıyla uygulanmıştır. Sonuçlar ile beraber daha uzun süre ve daha yüksek sıcaklıkta nitrülenmiş olan numunenin en yüksek aşınma direncini gösterdiği çok net bir şekilde görülmektedir. Nitrülsüz olan numune için ağırlık kaybı ve aşınma derinliği maksimum düzeydedir.

**Anahtar Kelimeler:** Nitration, Sıcak İş Takım Çeliği, DIN, 1.2714, Aşınma.

### 1. Introduction

Today nearly all the subjects that we are surrounded or encountered by are made of with the help of tool steels. They are applied in processes such as pressure die casting molds, extrusion molds, and drop forging molds as well as in tube and glass product manufacturing equipments. The microstructure of this steel should be sufficiently stable and resistant to tempering because microstructural changes must be prevented at all costs. The key demands for those steels are high tempering resistance, thermal shock resistance, high-temperature strength, high-temperature toughness, and wear resistance. Thus, hot work tool steels are preferred by various industry fields and it has a wide usage area [1]. If we tackle the surface problems of the steels, a variety of surface enhancing methods have been developed to make a success out of them.

Nowadays in the industry, surface hardening methods can be divided into two different groups. The first group consists of an intentional strengthening or addition of a new layer on the surface such as flame spray and induction surface hardening. On the other hand the second group includes methods causing no dimensional change but generates a thin hardened sheath on the surface such as carburizing, nitriding, nitrocarburizing, boriding, siliconizing and chromizing [2]. Even though we have numerous developing methods for improving the surface we have to think from the angle of the economy as always [3]. Due to the economical advantage, the nitration process is quite more popular than the other surface hardening methods.

The Nitration treatment is used for improving the surface hardness and wear, fatigue, and corrosion resistance surface [4]. Commonly it is done by a fluidized bed furnace. The process consists of heating steels in a nitrogenous environment at temperatures between 400 - 580°C with different time intervals. At this temperature the steels are at the ferritic phase field. If we apply the nitration treatment at the temperatures above 580°C we will be effecting the nitride sheath thickness of the surface. The sheath thickness depends on the diffusion rate into the steel. Typical nitride sheath thickness is between 100 - 400 µm [5]. If we want to obtain a deeper sheath depth we need a long production process and a slow diffusion rate.

We have three different kinds of nitration treatment such as, liquid nitration, gas nitration and ion (plasma) nitration.

Although hot work tool steels have high wear resistance, they are always being damaged by an object. Therefore they need a ductile behaviour internally to absorb the impact energy and not to suffer from any damage. On the other hand a hard and tough structure should be obtain on the surface to increase its stability. In this research, the effect of parameters on the wear behavior of the DIN 1.2714 quality hot work tool steel was investigated. DIN 1.2714 hot work tool steel which shows the most ductile behavior among the steels and its need to get hard surface structure that's why investigating did on this material.

## 2. Experimental

In this study the DIN 1.2714 quality hot work tool steels nitrided at 430°C for 18 h and at 480°C for 72 h specimens and not nitride specimen were used. The samples prepared with standard metallographic procedures (grinding and polishing) were etched by using the solution consist of 3 % (volume fraction) nitric acid and then the microstructures of these samples were observed under the Nikon Epiphot 200 Model Optic Light microscope. Hardness of the specimen and hardness changes of the nitrided sheath from surfaces to center were measured with using Schmadzu model Vickers tester under the 5 g load.

Finally wear tests of the specimens were done by using UTS Tribometer T10/20 with ball on disk method according to the ASTM 99 standards. In the test the specimens in 15x20x10 sizes was simply turned as counter materials on a disk at 0,25 m/s sliding velocity and a wear mark was formed on them by AISI 52100 marble which has 6 mm of diameter. The marble surface was changed for every test to have an equal wear quality for every specimen. For this research all the specimens were loaded with 10 N and 20 N. With that manner measurements of the weight loss were obtained under the each load at given sliding intervals. After wear test worn surfaces of the samples investigated to determine wear mechanism by Carl Zeiss Ultra Plus Gemini Fesem model ZEISS SEM microscope that equipped EDX analysis.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Microstructure and Hardness

Figure 1 shows the matrix microstructure of the nitrided specimens. The matrix microstructure includes tempered martensite structures. Microstructure of the DIN 1.2714 steel nitrided at 430°C for 18 h is rougher than that of other. Hardness changes from surface to inside are given in Figure 2. While surface hardness of the DIN 1.2714 steel nitrided at 430°C for 18 h is 689 HV, that of the DIN 1.2714 steel nitrided at 480°C for 72 h has 813 HV. From surface to inside of the specimens hardness of nitration layer decreased linearly. Hardness of the DIN 1.2714 steel nitrided at 430 °C for 18 h decreased sharply. The increase in hardness of the DIN 1.2714 nitrided at 480 °C for 72 h is attributed to long nitration time and high nitration temperature. As seen in Figure 2 thickness of the layers

on the DIN 1.2714 steel nitrided at 430°C for 18 h and the DIN 1.2714 steel nitrided at 480 °C for 72 h are approximately 110 and 260 μm, respectively.

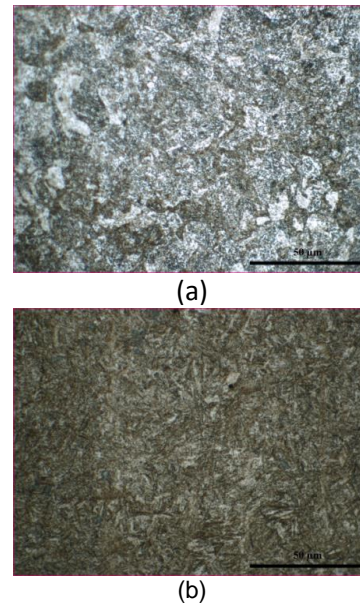


Figure 1. Microstructures of the DIN 1.2714 quality steel nitrided at (a) 430°C for 18 h and (b) 480°C for 72 h.

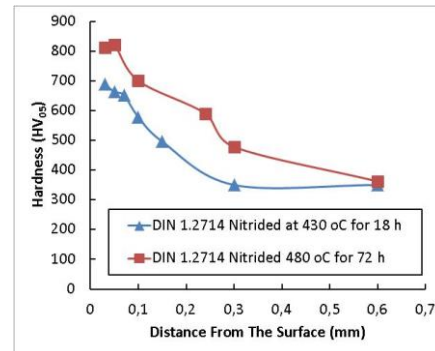
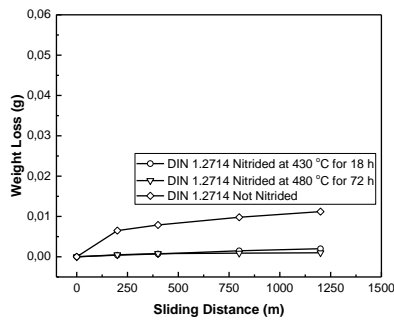


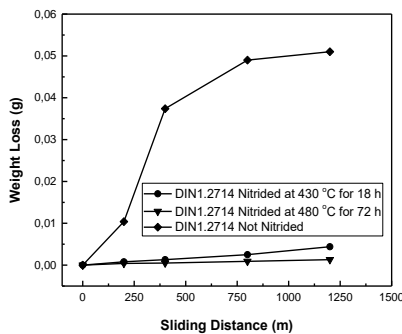
Figure 2. Hardness changes from the surface to inside.

### 3.2. Wear Results

According to Figure 3 the changes of the weight loss of the nitrided specimens were linear with sliding distance while that of the not nitrided specimens changed parabolically with sliding distance. The specimens that were nitrided at different parameters exhibited less weight loss than the not nitrided specimen. With respect to the results wear resistance of nitration layer against frictional powers depends on the time and temperature values of the nitration process. As seen in Figure 3 the specimen which has the longest nitration time and highest temperature values is much more resistant to the friction of the marbles and it has the minimum weight loss.



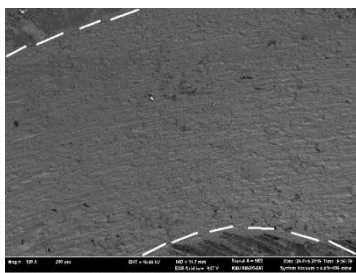
(a)



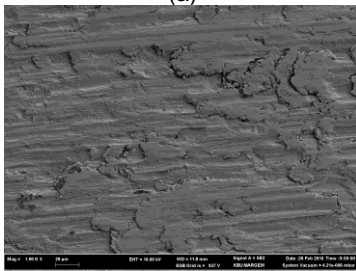
(b)

**Figure 3.** The graph of the weight loss of the specimens with different nitration parameters under (a) 10 N and (b) 20 N of loads.

With increasing applied load weight loss of the not nitrided specimen was changed sharply while the weight loss of the nitride specimens were not changed excessively. On the other hand the lowest weight loss exhibited on the DIN 1.2714 steel nitrided at 480°C for 72 h.

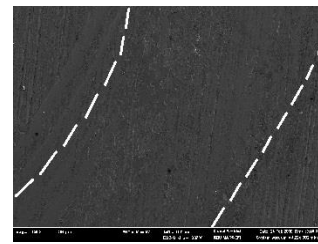


(a)

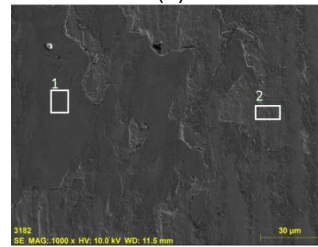


(b)

**Figure 4.** (a) Low magnification and (b) high magnification view of the not nitrided DIN 1.2714 steel worn under the 20N load (White lines are showing the boundaries of the wear tracks).



(a)

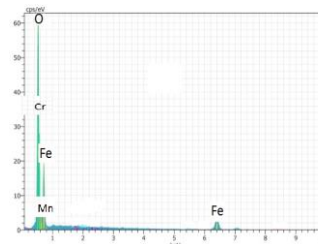


(b)

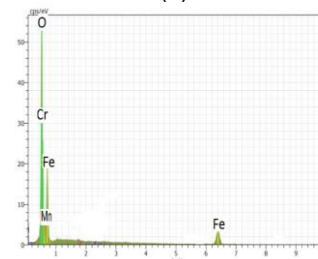
**Figure 5.** (a) Low magnification and (b) high magnification view of the DIN 1.2714 steel nitrided at 480°C for 72 h. worn under the 20N load (White lines are showing the boundaries of the wear tracks).

Figure 4 and Figure 5 shows the wear surface of the investigated specimens. The wear mechanism of not nitrided specimen exhibited abrasive scars (Figure 4a) and excessive plastic deformation (Figure 4b).

In Figure 5 the wear surface is showing an adhesive wear characterization. When the marble was moving on the surface the asperities were levigated by it. A thin oxide layer is transferred to the material surface as coherence. During the wearing an oxide layer that doesn't have a powerful bonding with the surface of the specimen was a bit splitted from the surface.



(a)



(b)

**Figure 6.** EDX Analysis of the (a) 1 and (b) 2 points shown on Figure 5b.

According to EDX results as seen in Figure 6a the oxygen index of the material is higher than Figure 6b and that is

the proof for the theory of oxide film on the surface generated by the material transfer between the marble and specimen.[6]

#### 4.General Conclusions

The results of this examination in which it has been investigated that the effect of the parameters of nitration process to the nitration layer thickness and the wear behaviour of DIN1.2714 quality hot work tool steel are as follows :

1. The thickness of the nitride layer was increased from 110  $\mu\text{m}$  to 260  $\mu\text{m}$  with increasing time and temperature values in nitration process.
2. With increasing temperature and time values in nitration process surface hardness was increased %18 from 689  $\text{HV}_{0.5}$  to 813  $\text{HV}_{0.5}$ .
3. If the wear resistance of nitrided and not nitrided specimen would be compared according to the load there is a huge difference between them as chalk and cheese.
4. The magnitude of wear resistance of the specimen which has nitrided for longer time and at higher temperature is provided by the oxide layer which had occurred on the surface during the wearing.

#### References

- [1] Hakan KOÇAK, Takım Çelikleri, Kocaeli, 2012
- [2] Metals Handbook, Heat Treatment, volume 4, ASM, Ohio, 1985
- [3] Stephen, M. C. (Editor), "ASM Handbook Volume 4: Heat Treatment", 1st ed., ASM International, pp.607-978, Detroit, Michigan, 1991.
- [4] S. Mridha and A.A. Khan, "The Effects of Process Variables on the Hardness of Nitrided 3% Chromium Steel", Journal of Materials Processing Technology, Vol. 201, pp. 325–330, Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [5] "Nitreg Potential-Controlled Gas Nitriding", Nitrex Metal, [http://www.nitrex.com/english/technologies\\_extra.htm](http://www.nitrex.com/english/technologies_extra.htm), 2008.
- [6] A.Yazdani, M.Soltanieh, H. Aghajani, Part A, Vacuum 122(2015) 127-134



# INVESTIGATION OF WEAR PROPERTIES OF BORIDED X32CrMoV33 STEEL

\*Melih OZCATAL<sup>a</sup> and Ibrahim GUNES<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Technology, Afyon Kocatepe University, 03200, Afyonkarahisar, Turkey  
\*E-mail:mozcatal@aku.edu.tr, E-mail:igunes@aku.edu.tr

## Abstract

In the present study, effect of the boriding process on adhesion and wear properties of X32CrMoV33 steel has been investigated. The boride layer was characterized by optical microscopy, X-ray diffraction technique and the micro-Vickers hardness tester. X-ray diffraction analysis of boride layers on the surface of the steels revealed the existence of FeB, Fe<sub>2</sub>B, CrB, Cr<sub>2</sub>B and MoB compounds. Depending on the chemical composition of substrates, the boride layer thickness on the surface of the X32CrMoV33 steel was found to be 63.72 μm. The hardness of the boride compounds formed on the surface of the steels ranged from 1648 to 1964 HV<sub>0.05</sub>, whereas Vickers hardness values of the untreated steels was 306 HV<sub>0.05</sub>. The wear tests were carried out in a ball-disc arrangement under a dry friction condition at room temperature with an applied load of 10N and with a sliding speed of 0.3 m/sec at a sliding distance of 1000m. It was observed that the wear rate of borided and unborided X32CrMoV33 steel ranged from 3.15 to 62.84 mm<sup>3</sup>/Nm.

**Keywords:** X32CrMoV33, Boriding, Micro-hardness, Wear rate.

## 1. Introduction

Boronizing or boriding, is a thermochemical treatment that diffuses boron through the surface of metallic substrates. As boron is an element of relatively small size it diffuses into a variety of metals; including ferrous, nickel and cobalt alloys, metal-bonded carbides and most refractory alloys. Typically, boronizing is carried out in the 1113–1323K temperature range by using solid, liquid or gaseous boron-rich atmospheres [1-3].

The wear and friction behaviors of borided steels are broadly dependent on the following surface and boriding conditions: boriding time and temperature, chemical composition, mechanical properties, physical structure, lubricant, surface roughness, etc. As result of these conditions, the life of machine components may be affected. The efficiency, durability and reliability are improved by reducing friction and wear rate via certain materials, surface modifications and lubricants [4-6].

Boriding is used in numerous applications in industries such as the manufacture of machine parts for plastics and food processing, packaging and tooling, as well as pumps and hydraulic machine parts, crankshafts, rolls and heavy gears, motor and car construction. The wear behavior of borided steels has been evaluated by a number of investigators [7-10]. However, there is no information about the friction and wear behaviors of borided

X32CrMoV33 steel. The main objective of this study was to investigate the effect of the boriding process on wear behavior of borided X32CrMoV33 steel. Tribological properties were investigated using XRD, SEM, microhardness tests and a ball-on-disc tribotester.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURES

The X32CrMoV33 steel essentially contained 0.32 wt.% C, 3.15 wt.% Cr, 2.90 wt.% Mo, 0.65 wt.% V and 0.40 wt.% Mn. The test specimens were cut into Ø25x8mm dimensions, ground up to 1200G and polished using diamond solution. The boriding heat treatment was carried out in a solid medium containing an Ekabor-II powder mixture placed in an electrical resistance furnace operated at the temperature of 1123K and 1223K for 2 and 6 h under atmospheric pressure. The microstructures of polished and etched cross-sections of the specimens were observed under a Nikon MA100 optical microscope. The presence of borides formed in the coating layer was confirmed by means of X-ray diffraction equipment (Shimadzu XRD 6000) using Cu Kα radiation. The hardness measurements of the boride layer on each steel and untreated steel substrate were made on the cross-sections using a Shimadzu HMV-2 Vickers indenter with a 50 g load. The

To perform friction and wear of borided samples a ball-on-disc test device was used. In the wear tests, WC-Co balls of 8 mm in diameter supplied by H.C. Starck Ceramics GmbH were used. Errors caused by the distortion of the surface were eliminated by using a separate abrasion element (WC-Co ball) for each test. The wear experiments were carried out in a ball-disc arrangement under a dry friction condition at room temperature with an applied load of 10N and with sliding speeds of 0.3 m/s at a sliding distance of 1000 m. Before and after each wear test, each sample and abrasion element was cleaned with alcohol. After the test, the wear volumes of the samples were quantified by multiplying the cross-sectional areas of the wear by the width of the wear track obtained from the Taylor-Hobson Rugosimeter Surtronic 25 device. The wear rate was calculated with the following formula:

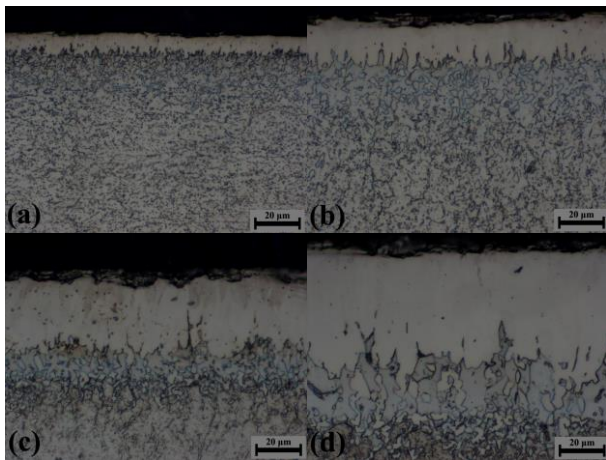
$$W_k = \frac{W_v}{M \cdot S} \text{ mm}^3 / \text{Nm} \quad (1)$$

Where  $W_k$  is the wear rate,  $W_v$  the worn volume,  $M$  the applied load and  $S$  is the sliding distance. Friction coefficients depending on sliding distance were obtained through a friction coefficient program. Surface profiles of the wear tracks on the samples and surface roughness were measured by a Taylor-Hobson Rugosimeter Surtronic 25. Worn surfaces were investigated by scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive

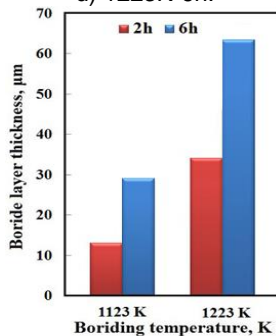
X-ray spectroscopy (EDS) and Nanovea ST-400 non-contact optical profiler.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

The cross-section of the optical micrographs of the borided X32CrMoV33steel at the temperature of 1123K and 1223K for 2 and 6 h are shown in Figure 1. As can be seen the borides formed on the X32CrMoV33 substrate have a saw tooth morphology. It was found that the coating/matrix interface and matrix could be significantly distinguished and the boride layer had a columnar structure. Depending on the chemical composition of substrates, boriding time and temperature the boride layer thickness on the surface of the X32CrMoV33 steel ranged from 12.86  $\mu\text{m}$  and 63.72  $\mu\text{m}$  in Figure 2.

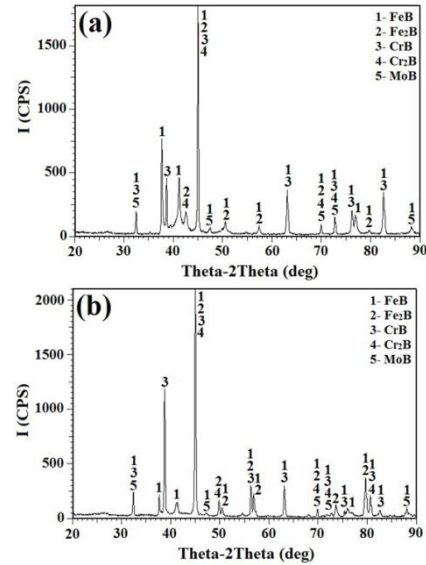


**Figure 1.** The cross-section of borided X32CrMoV33 steel; a) 1123K-2h, b) 1123K-6h, c) 1223K-2h, d) 1223K-6h.



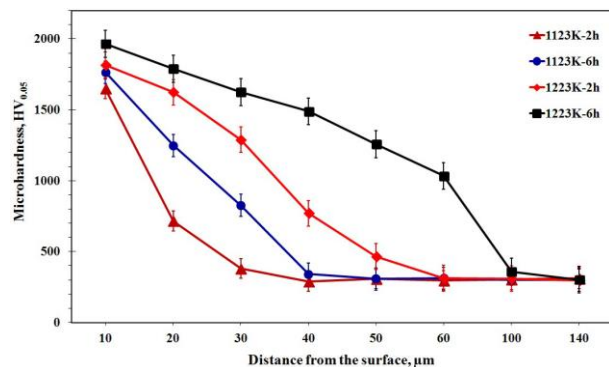
**Figure 2.** The thickness values of boride layers with respect to boriding time and temperatures.

Figure 3 gives the XRD pattern obtained at the surface of borided X32CrMoV33 steel at 1123K and 1223K for treatment time 2 and 6 h. XRD patterns show that the boride layer consists of borides such as MB and M<sub>2</sub>B (M=Metal; Fe, Cr). XRD results showed that boride layers formed on the steel contained the FeB, Fe<sub>2</sub>B, CrB, Cr<sub>2</sub>B and MoB, phases in Figs. 3a and 3b.



**Figure 3.** X-ray diffraction patterns of borided X32CrMoV33 steel; a) 1223K-2h, b) 1223K-6h.

Micro-hardness measurements were carried out from the surface to the interior along a line in order to see the variations in the boride layer hardness, transition zone and matrix, respectively. Micro-hardness of the boride layers was measured at 10 different locations at the same distance from the surface and the average value was taken as the hardness. Micro-hardness measurements were carried out on the cross-sections from the surface to the interior along a line; see Figure 4. The hardness of the boride layer formed on the X32CrMoV33steel varied between 1648 and 1964 HV<sub>0.05</sub>. On the other hand, Vickers hardness values were 306 HV<sub>0.05</sub>, for the untreated X32CrMoV33 steel. When the hardness of the boride layer is compared with the matrix, boride layer hardness is approximately five times greater than that of the matrix.



**Figure 4.** The variation of hardness depth in the borided X32CrMoV33 steel.

Figure 5 shows the wear rate of the unborided and borided X32CrMoV33 steel. Reductions in the wear rates of the borided steels were observed according to the unborided steels. Due to the toughness of the FeB and CrB phases, the steel showed more resistance to wear. The lowest

wear rate was obtained in the X32CrMoV33 steel borided at 1223K for 6 hours while the highest wear rate was obtained in the unborided X32CrMoV33 steel. The wear test results indicated that the wear resistance of borided steels increased considerably with the boriding treatment and time. It is well known that hardness of the boride layer plays an important role in the improvement of wear resistance. As shown in Fig.4 and Fig. 5, the relationship between the surface microhardness and the wear resistance of the borided samples also confirms that the wear resistance was improved with the hardness increasing. This is in agreement with reports of previous studies [11-13]. When the wear rate of the borided steel is compared with the unborided steel, the wear rate of the borided steels is approximately five times lower than that of the unborided steels.

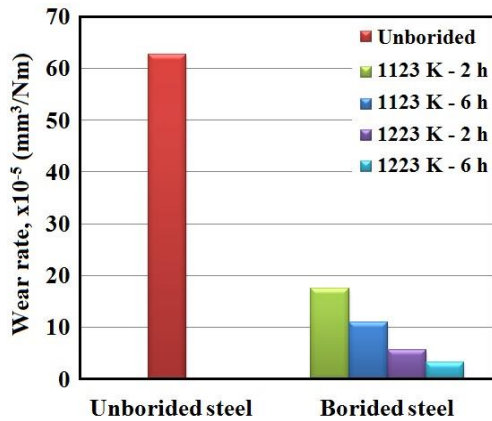


Figure 5. The wear rate of unborided and borided X32CrMoV33steel.

The SEM micrographs of the worn surfaces of the unborided and borided X32CrMoV33 steel are illustrated in Figs. 6 and 7. Figure 6a shows the SEM micrographs of the wear surfaces of the unborided X32CrMoV33 steel. In Fig. 6a, the worn surface of the unborided steel was rougher and coarser wear debris particles were present. The wear region of the borided steel, debris, delamination wear, surface grooves and cracks on the surface can be observed.

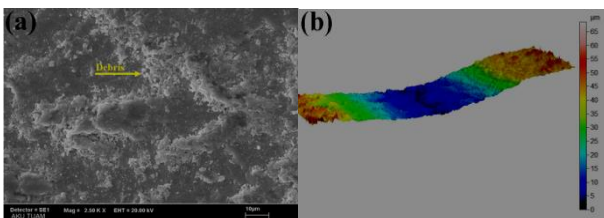


Figure 6. The SEM micrograph and cross-sectional surface of the worn-out surfaces of the unborided X32CrMoV33steel; a) unborided, b) cross-sectional surface (CS)

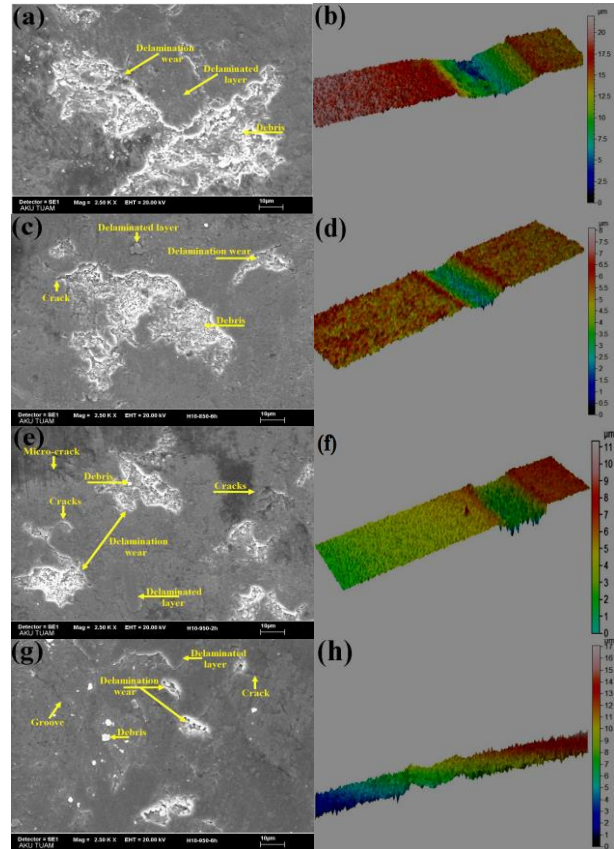


Figure 7. The SEM micrographs and cross-sectional surface of the worn-out surfaces of the borided X32CRMOV33steel; a) 1123K-2h, b) 1123K-2h CS, c) 1123K-6h, d) 1123K-6h CS, e) 1223K-2h, f) 1223K-2h CS, g) 1223K-6h, h) 1223K-6h CS.

There were micro-cracks, abrasive particles and small holes on the worn surface of the boride coatings. In the wear region of borided X32CrMoV33 steel, there were cavities probably formed as a result of layer fatigue (Fig. 7) and cracks concluded in delaminating wear. Figure 7 show the wear surfaces, and the cross-sectional surface (CS) of the wear mark obtained from the wear region by analyzing multiple profilometry surface line scans using a Nanovea ST-400 non-contact optical profiler. It was observed that the depth and width of the wear trace on the surfaces of the samples decreased with an increase in the boriding temperature and time (Fig. 7b, 7d, 7f, 7h). When the SEM image of the worn surfaces of the unborided sample is examined, it can be seen that the wear marks in Fig. 6a is larger and deeper.

#### 4. CONCLUSIONS

In this study, wear behavior and some of the mechanical properties of borides on the surface of borided X32CrMoV33 steel were investigated. Some of the conclusions can be drawn as follows.

- The boride layer thickness on the surface of the X32CrMoV33 steel was obtained, depending on the chemical composition of substrates, 12.86-63.72  $\mu\text{m}$ .

- The multiphase boride coatings that were thermochemically grown on the X32CrMoV33 steel were constituted by the FeB, Fe<sub>2</sub>B, CrB, Cr<sub>2</sub>B and MoB phases.
- The surface hardness of the borided steel was in the range of 1648-1964 HV<sub>0,05</sub>, while for the untreated the steel substrate it was 306 HV<sub>0,05</sub>.
- The lowest wear rate was obtained in the steel borided at 1223K for 6 hours while the highest wear rate was obtained in the unborided steel.
- The wear rate of the borided steel was found to be approximately five times lower the wear rate of the unborided steel.
- As a result of boriding, the low surface hardness of X32CrMoV33 steel was improved.

wear resistance of Cr12Mn2V2 high chromium cast iron, Surf. Coat. Tech., vol.202, 5882-5886, 2008.

## References

- [1] Ozbek, I. and Bindal, C., Kinetics of borided AISI M2 high speed steel, *Vacuum*, vol. 86, 391-397, 2011.
- [2] Bindal, C. and Üçisik, A.H., Characterization of Borides Formed on Impurity-Controlled Chromium-Based Low Alloy Steels. Surf. Coat. Tech, vol.122, 208-213, 1999.
- [3] Kulka, M., Makuch, N., Pertek, A. and Piasecki, A., An alternative method of gas boriding applied to the formation of borocarbured layer, *Mater. Charac.*, vol.72, 59-67, 2012.
- [4] Garcia-Bustos, E., Figueroa-Guadarrama, M.A., Rodríguez-Castro, G.A., Gómez-Vargas, O.A., Gallardo-Hernández, E.A., Campos-Silva, I., The wear resistance of boride layers measured by the four-ball test, Surf. Coat. Tech., vol.215, 241-246, 2013.
- [5] Leśniewski, T., Krawiec, S., The effect of ball hardness on four-ball wear test results, *Wear*, vol. 264, 662-670, 2008.
- [6] Gunes, I. and Dalar, A. Effect of sliding speed on friction and wear behaviour of borided gear steels, *Journal of the Balkan Tribological Association*, vol.19 325-339, 2013.
- [7] Eyre, T.S., Effect of boronising on friction and wear of ferrous metals, *Wear*, vol.34, 383-397, 1975.
- [8] Sen, S., Sen, U., Bindal, C., Tribological properties of oxidised boride coatings grown on AISI 4140 steel, *Materials Letters*, vol. 60, 3481-3486, 2006.
- [9] Gunes, I., Tribological behavior and characterization of borided cold-work tool steel, *Materials and Technology*, vol. 48, 765-769, 2014.
- [10] Atik, E., Yunker, U., Meriç, C., The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels, *Tribology International*, vol. 36, 155-161, 2003.
- [11] Gunes, I., Investigation of Tribological Properties and Characterization of Borided AISI 420 and AISI 5120 Steels, *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol.67, 359-365 2014.
- [12] Şahin, S., Effects of boronizing process on the surface roughness and dimensions of AISI 1020, AISI 1040 and AISI 2714, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, 1736-1741, 2009.
- [13] Li, C., Shen, B., Li, G., Yang, C., Effect of boronizing temperature and time on microstructure and abrasion



# COMPOSITION DEPENDENCE OF MORPHOLOGY OF Co BASED SHAPE MEMORY ALLOYS

## Co BAZLI ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARIN MORFOLOJİSİNİN KOMPOZİSYONA BAĞLILIĞI

Murat Eskil<sup>a</sup>, Kemal Aldaş<sup>b</sup>, Zeynep Aylin Şahan<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Aksaray, Türkiye, E-posta: eskil\_m2001@yahoo.com

<sup>b</sup> Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği, Aksaray, Türkiye, E-posta: eskil\_m2001@yahoo.com

### Özet

Bu çalışmada farklı ergitme hızlarına sahip Co bazlı alaşımların morfolojilerinin kompozisyona bağlılığı literatür kaynaklarından derlenerek tartışılmıştır. Kompozisyon farklılıklarının yanısıra homojenizasyon gibi ısıl işlemlerin austenit ve martensit fazında oluşturduğu farklılıklara değinilmiştir. CoNi ikili alaşımına, üçüncü katkı elementi olarak Al ve Ga katkı elementleri karşılaştırılmıştır. Bu alaşımlarda ötektik ve peritektik reaksiyonların gerçekleştiği şartlar kıyaslanmıştır. Tüm bunların yanısıra malzeme içerisinde oluşan çokkelli morfolojisi detaylı olarak tasvir edilmeye çalışılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Co bazlı Alaşımlar, Alaşımlama Elementleri

### Abstract

In this work, the dependence of composition of Co based shape memory alloys with different melting speeds are reviewed and discussed. Besides the composition difference on composition heat treatments like homogenisation, the changes on austenite and martensite phase are pointed out. As a third element, the effect of Al and Ga is compared on binary CoNi alloy. The conditions of production of peritectic and eutectic reactions are also compared. Besides of all, the precipitation morphology inside the material tried to be explained in a detailed way.

**Keywords:** Co based Alloys, Alloying Elements

### 1. Giriş

Malzemeler üzerinde homojen sınırlarla ayrılmış ve özellikleri farklı olan bölgelere faz denir. Malzemedeki basınç, bileşim ve sıcaklıktaki herhangi bir değişim faz dönüşümüne neden olabilmektedir. Malzeme içindeki sıcaklık değişimleri, faz dönüşümünün en önemli nedenidir. Fcc yapının bcc yapıya dönüşmesi katı-katı faz dönüşümüne örnektir. Bir malzeme faz dönüşümüne maruz kaldığında buna bağlı olarak bazı özellikleri de değişmektedir. Homojen olarak dizilmiş atomlar belirli bir fazı oluştururlar. Fakat şartlar değişirse denge bozulur. Atomlar başka bir denge konumuna geçip değişik biçimde dizilerek yeni bir faz oluştururlar. Saf cisimler tek bileşenli ve en basit yapıya sahiptirler. Birden fazla atom içeren çok bileşenli sistemlerin dengesi oldukça karmaşıktır [4]. Faz dönüşümü, diğer termodinamiksel değişkenler sabit tutulduğunda, belli bir sıcaklıkta oluşur ve bu sıcaklığa kritik sıcaklık denir [6].

Faz dönüşümü sağlanması sıcaklık değişimi ile veya dışarıdan bir mekanik zor uygulandığında gerçekleşir. Sıcaklığı hızlıca düşürdüğümüzde veya yükselttiğimizde faz dönüşümü olur. Faz dönüşümünden sonra maddenin sadece kristal yapısı değişir. Kimyasal yapısı değişmez [3].

Fazların oluşum ve dönüşümlerinde sıcaklık, basınç ve bileşim olmak üzere üç temel etken vardır. Bu etkilerle hangi tür fazın oluştuğu anlaşılabilir ve bunların özelliklerinin bilinmesi uygulama yönünden çok önemlidir. Bir fazdan diğer faza dönüşüm olabilmesi için sistemin son faza göre kararlı olması gerekir.

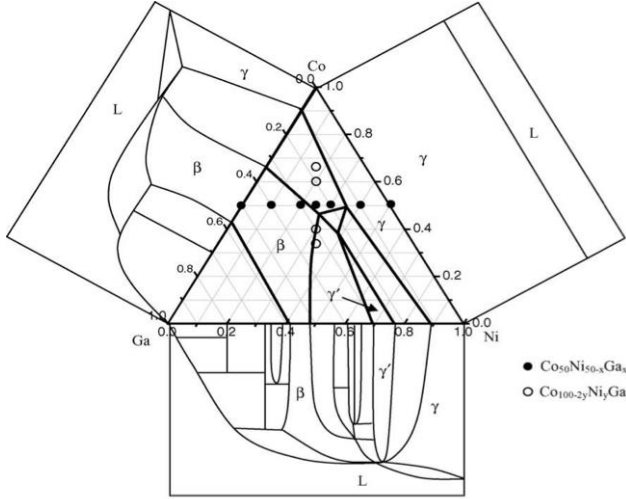
Faz diyagramları, bir maddenin çeşitli fazlarının termodinamik açıdan kararlı olduğu element konsantrasyonu ve sıcaklık bölgelerini gösteren diyagramlardır. Faz sınırları olarak adlandırılan ve bölgeleri ayıran çizgiler, iki fazın dengede olduğu basınç ve sıcaklık değerlerini gösterir. Faz diyagramları özellikle iki maddenin karışık karışmayacağına, değişik şartlar altında dengeyi var olup olmadığına veya sistem dengeye ulaşmadan önce basıncın, sıcaklığın ve bileşimin belirli değerlere ayarlanmasının gerekli olup olmadığına karar vermek için kullanılır [2].

CoNiAl alaşımları, geniş bir sıcaklık ve kompozisyon aralığında  $\beta$  fazı ile kararlı olan A1 tipi  $\gamma$  fazına sahiptir.  $\gamma$  fazının hacmi, biçimi ve dağılımı martensitik dönüşüme büyük bir etki yapar. CoNiAl sistemleri, kompozisyona bağlı olarak  $\beta$  austenit fazından (B2 kübik), L1<sub>0</sub> (tetragonal) martensit yapıya dönüşürler. Alaşımın T<sub>c</sub> (Curie) sıcaklığı Co miktarının artırılmasıyla yükseltilebilir. T<sub>c</sub> sıcaklığı martensit fazı dönüşüm sıcaklığından yüksek olduğu zaman, martensit faz dönüşümü manyetik alan uygulanması ile de meydana gelebilir [4].

Polikristal malzemedeki  $\beta$  fazı son derece sert ve gevrek ama yüzey merkezli kübik yapıya sahip olan (fcc)  $\gamma$  fazı sünekler. Yüksek sıcaklıklardan soğuma ile CoNiAl alaşımları termoelastik martensit dönüşümüyle paramagnetik yapıdan ferromagnetik yapıya geçerler [5].

Şekil 1 Co-Ni, Co-Ga ve Ni-Ga ikili faz diyagramlarını birleştiren tahmini olarak hazırlanmış üçlü faz diyagramını gösterir. Belirtilen noktalar Co<sub>50</sub>Ni<sub>50-x</sub>Ga<sub>x</sub> (x=0-50) ve Co<sub>100-2y</sub>Ni<sub>y</sub>Ga<sub>y</sub> (y=15-35) alaşımlarının mikroyapılarıdır. CoNiGa alaşımları için  $\beta$ ,  $\gamma$  ve  $\gamma'$  arasındaki faz dengesi CoNiAl sistemine benzer. Çünkü Al ve Ga elementleri periyodik cetvelde aynı alt gruba üyedir. Yapılan soğutma ile kübik yapıya sahip austenit faz difüzyonsuz dönüşüm göstererek tetragonal martensite dönüşür [4].





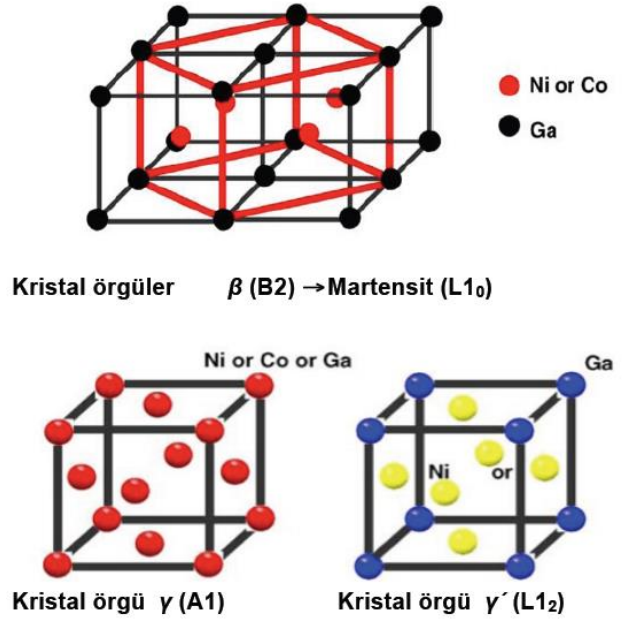
Şekil 1. İkili faz diyagramları bir araya getirilerek oluşturulmuş CoNiGa alaışımının üçlü faz diyagramı [4].

Şekil 1 de CoNiGa'un şematik üçlü diyagramı bcc ana fazın fcc martensit faza dönüştüğünü gösterilmektedir [4]. Şekil 1 de atomik olarak Ga kompozisyonu civarında yüksek sıcaklık bölgelerinin bcc yapılı  $\beta$  faz bölgesi tespit edilmiştir. Bir denge durumunda;  $\beta$  faz, ötektik ayrışma ile 393 K de  $\gamma'$  ve  $\alpha$  faza (fcc) ayrılmış olur. Eğer numune  $\beta$  faz bölgesinden hızlı olarak soğutulursa ötektik ayrışım önlenir ve  $M_s$  nin altındaki sıcaklıklarda martensitik dönüşüm ortaya çıkar [5].

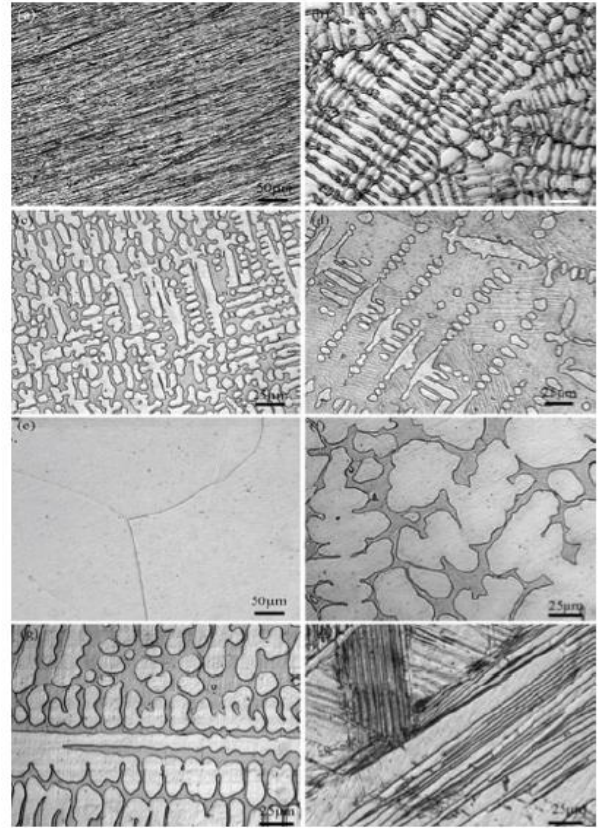
Şekil 2 de  $\beta$  austenit bcc fazına ek olarak fcc  $\gamma$  fazı,  $L1_0$  martensit fazı ve  $L1_2$  çökelti martensit fazına ait kristal yapılar gösterilmektedir.

## 2. Mikroyapı İncelemeleri

Liu ve arkadaşlarının (2006) yapmış olduğu çalışmada, dökümden sonra hiçbir işlem yapılmadan incelenen CoNiGa alaışımından elde edilen numunelerinde büyük miktarda  $\beta$  ve  $\gamma$  yüksek sıcaklık fazları tespit edilmiştir. Liu ve arkadaşlarının yapmış oldukları bu çalışmada arc ergitme işleminde soğutma hızı 10-100°K/s'dir. Böylece arc ergitme numunelerinde yüksek sıcaklık fazları yapı içerisinde kalabilmiştir. Şekil 1 (a) dan (h) ye kadar verilen mikrografiklerden görüldüğü gibi her bir fazın morfolojisi kompozisyona güçlü bir şekilde bağlıdır. Şekil 1 (a) da Ga'dan yoksun  $Co_{50}Ni_{50}$  alaışımına ait iğne benzeri  $\epsilon$  martensit (hcp) fazı görülmektedir. Şekil 1 b de  $Co_{50}Ni_{40}Ga_{10}$  alaışımı için çok iyi oluşmuş bir denritik yapı görüntüsü sergilenmektedir. Bu görüntü, malzemenin sıvı ve katı eğri aralığının geniş olduğunu göstermektedir. Şekil 1 (c) de görüldüğü gibi  $Co_{50}Ni_{30}Ga_{20}$  alaışımının ısı işleminden önce orijinal matrisi, martensit fazı değil  $\beta$  austenittir [9]. Ga miktarı arttığında  $\gamma$  dendritlerinin hacimleri kademeli bir şekilde azalır.  $Co_{40}Ni_{30}Ga_{30}$  alaışımında lath martensit kabartması ortaya çıkar. Bu Co alaşım oda sıcaklığında paramanyetik haldedir.



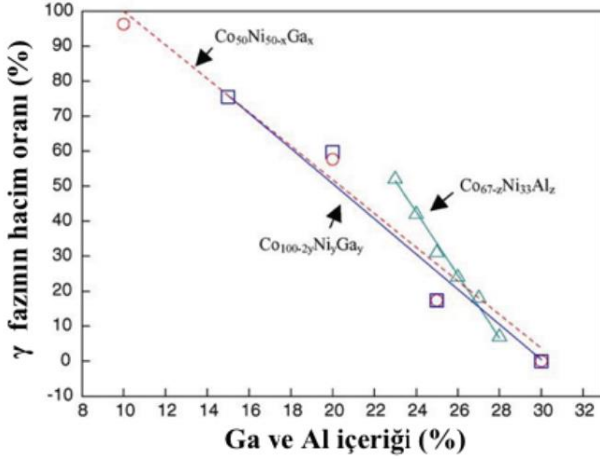
Şekil 2 Co bazlı alaışımın kristal örgüleri [4].



Şekil 3 (a)  $Co_{50}Ni_{50}$ , (b)  $Co_{50}Ni_{40}Ga_{10}$ , (c)  $Co_{50}Ni_{30}Ga_{20}$ , (d)  $Co_{50}Ni_{25}Ga_{25}$ , (e)  $Co_{50}Ni_{20}Ga_{30}$ , (f)  $Co_{70}Ni_{15}Ga_{15}$ , (g)  $Co_{60}Ni_{20}Ga_{20}$  ve (h)  $Co_{40}Ni_{30}Ga_{30}$  alaışımının dökümdenoluşan optik mikroskop görüntüleri [9].

Malzemeye 1150°C'de homojenizasyon yapıldıktan sonra  $\gamma$  fazının kompozisyona bağlı olarak değişimi Şekil 2 de verilmiştir. Homojenize edilmiş CoNiGa alaşımları, CoNiAl

alaşımaları ile karşılaştırıldığında Al miktarı  $\gamma$  fazı miktarının değişiminde çok daha fazla etkili olduğu görülmüştür [9]. Daha önceki yapılan deneyler, CoNiAl ve CoNiGa alaşımaları için katıhal dönüşümlerinde austenit ve martensit yapılarının ve magnetik özelliklerinin birbirine çok benzediklerini göstermiştir. Fakat ısı işlem görmemiş CoNiGa ve CoNiAl alaşımalarının mikroyapıları, Co bazlı alaşımların katılma davranışlarının birbirinden çok farklı olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4** 13000C de homojenize edilmiş Co67Ni33-zAlz alaşımı, 11500C de homojenize edilmiş Co50Ni50-xGax ve Co100-2yNi1yGay alaşımalarında Ga veya Al içeriğine bağlı  $\gamma$  fazının hacim oranına değişimi [6].

Bu farklılıklar;

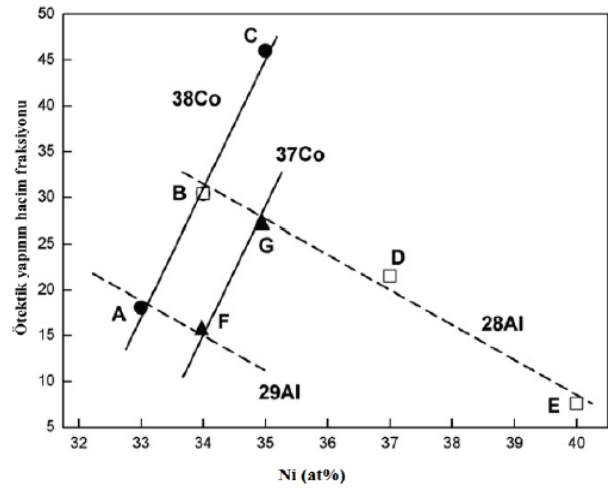
- i. Ara denritik bölgeler Co<sub>37</sub>Ni<sub>34</sub>Al<sub>29</sub> alaşımında tek bir  $\beta$  matris çıkmasındansa daha çok bir  $\beta+\gamma$  fazı karışımı şeklindedir (Şekil 1 c-d-f-g).
- ii. CoNiAl alaşımlarında  $\beta$  fazı dendrit içerisinde tek bir faz gibi hareket eder. Ancak CoNiGa alaşımlarında  $\gamma$  fazı tek bir faz gibi hareket eder.

Bu nedenle katılma esnasında ötektik ( $L \rightarrow \beta+\gamma$ ) ve peritektik reaksiyonun ( $L+\beta \rightarrow \gamma$ ) sırasıyla CoNiAl ve CoNiGa alaşımlarında meydana geldiği düşünülmektedir.

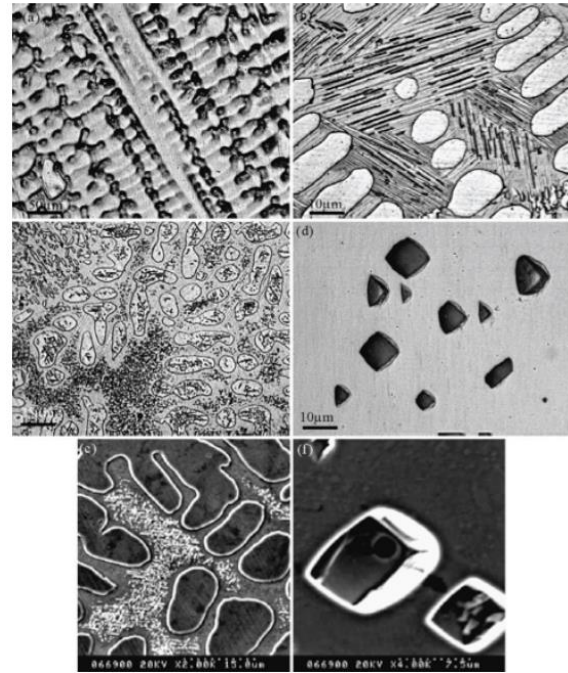
Ötektik yapı için ara denritik bölgeler, Al içeriğini sabitleyerek ve Ni içeriğini artırarak belirgin bir şekilde seyrekleşir. Şekil 3 de görüldüğü gibi Co içeriğinin değerini sabitleyerek Ni içeriğinin değişimi ile ötektik yapının hacim oranının değişimi gösterilmiştir. Bu şekil, dökümden alınmış Co-Ni-Al alaşımlarının morfolojisinin Co içeriğinden daha çok Al içeriğine hassasiyet gösterdiğini belirtmektedir [6].

Şekil 6 (a'dan f'ye) de görüldüğü gibi 800°C'de 4 saat boyunca yapılmış olan homojenizasyon işlemi sonrasında suda soğutulmuş Co<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Ga<sub>10</sub> alaşımı için matris içerisinde bazı çökelti dağılımları görülmektedir. Şekilden alaşım içerisinde  $\gamma$  dendritlerinin bulunduğu anlaşılmaktadır [4]. Şekil 6 (b) de Co<sub>50</sub>Ni<sub>30</sub>Ga<sub>20</sub> alaşımında lamel ara denritik yapısı oluşurken, beyaz  $\gamma$  adalarına yakın gri martensit yönelimleri ile aynı yönelimlere sahip ve bu yönelimleri koruyan farklı büyüklüklerde koyu  $\gamma'$  kısa çubukları

görülmektedir [4]. Hızlı soğutulmuş Co<sub>50</sub>Ni<sub>30</sub>Ga<sub>20</sub> alaşımlarında lamel  $\beta+\gamma$  yapıları görülmesine rağmen basit çökeltilerden dolayı bunların Windmanstatten yapısı olduğu düşünülebilir. Co<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Ga<sub>25</sub> alaşımında Şekil 6 (c) de martensitik matriste ve  $\gamma$  tanelerinde homojen çökeltilerin meydana geldiği görülmektedir. Fakat Şekil 6 a da Co<sub>60</sub>Ni<sub>20</sub>Ga<sub>20</sub> kompozisyonundaki malzeme içerisindeki yalnızca austenitik matriste çökelti olduğu görülmektedir [4].



**Şekil 5** Co-Ni-Al alaşımlarının Ni içeriği ile ötektik yapının hacim fraksiyonu değişimi [6].

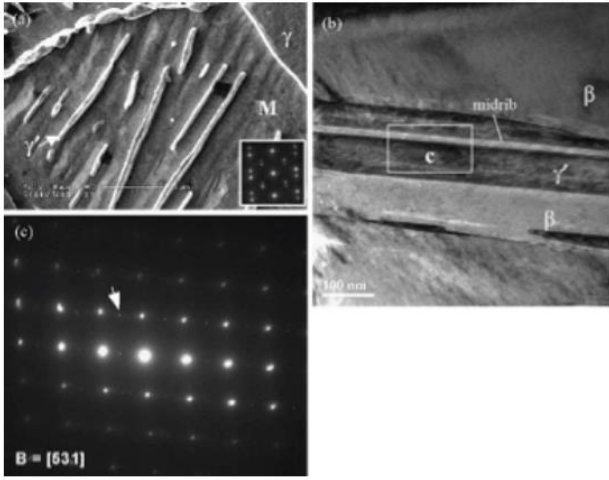


**Şekil 4** 800°C'de 4 saat homojenize edilmiş (a) Co<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Ga<sub>10</sub>, (b) Co<sub>50</sub>Ni<sub>30</sub>Ga<sub>20</sub>, (c) Co<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Ga<sub>25</sub>, (d) Co<sub>50</sub>Ni<sub>20</sub>Ga<sub>30</sub> optik mikroskop görüntüleri ve (e) Co<sub>60</sub>Ni<sub>20</sub>Ga<sub>20</sub> ve (f) Co<sub>30</sub>Ni<sub>35</sub>Ga<sub>35</sub> SEM görüntüleri [4].

Homojenizasyon sonrası optik mikroskop ve SEM görüntülerinden üç tip çökelti morfolojisinin ortaya çıktığı anlaşılmaktadır. Bunlar Co<sub>50</sub>Ni<sub>30</sub>Ga<sub>20</sub> alaşımlarında çubuk,

Co<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub>Ga<sub>25</sub> alaşımlarında Windmanstatten şeklinde ve Co<sub>50</sub>Ni<sub>20</sub>Ga<sub>30</sub> ve Co<sub>30</sub>Ni<sub>35</sub>Ga<sub>35</sub> alaşımlarında ise blok yapıdadır [4].

Liu (2006) nın yapmış olduğu çalışmaya ait Şekil 7 de, Co<sub>50</sub>Ni<sub>30</sub>Ga<sub>20</sub> alaşımının homojenize edilmiş halinin bir gösterimi verilmiştir. Bu çalışma için elde edilen geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) numuneleri %20 HCN ve etanol solusyonu kullanılarak twin jet metodu ile elektrokimyasal olarak ince tabaka halinde üretilmiştir. Hızlı soğutulmuş numune için martensit kabartılarına paralel olarak uzanmış  $\gamma'$  çubukları Şekil 7 (a) da açık bir şekilde gösterilmektedir. Şekil 7 (a) da eklenmiş elektron difraksiyonundan da anlaşılacağı gibi martensit plakaları içerisinde iç ikizlenmeleri bulunmaktadır [4].



**Şekil 7** 11500C'de 1 saat bekleldikten sonra buzlu suda soğutulmuş ve 8000C'de 4 saat tavlanan ve fırında soğutulan Co50Ni30Ga20 alaşımlarının (a) FESEM (b) TEM görüntüleri ve bu görüntülere ait (c) SAED desenleri [4].

### 3. Tartışma ve Sonuçlar

Bu çalışmada giriş bölümünde de belirtildiği gibi, şekil hatırlamalı Co bazlı alaşımların bazı morfolojik özellikleri incelendi. Şekil hatırlamalı Co bazlı alaşımlar üzerine yapılan araştırmaların incelenmesi ile elde edilen sonuçlar aşağıda özetlendi;

1. Çok iyi oluşmuş bir dendritik yapı görüntüsü malzemenin sıvı ve katı eğri aralığının geniş olduğunu göstermektedir.
2. Co bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarda Ga katkısını arttırmak  $\gamma$  dendritlerinin hacimleri kademeli bir şekilde azaltır. Ancak, homojenize edilmiş CoNiGa alaşımları, CoNiAl alaşımları ile karşılaştırıldığında Al miktarının  $\gamma$  fazı yoğunluğunun değişiminde çok daha etkili olduğu görülmüştür.
3. CoNiAl ve CoNiGa alaşımları için katıhal dönüşümlerinde austenit ve martensit yapılarının ve magnetik özelliklerinin birbirine çok benzedikleri göstermiştir. Fakat ısı işlem görmemiş CoNiGa ve CoNiAl alaşımlarının mikroyapıları Co bazlı alaşımların katılaşma

davranışlarının birbirinden çok farklı olduğunu göstermektedir. Örneğin CoNiAl alaşımlarında  $\beta$  fazı dendrit içerisinde tek bir faz gibi hareket eder. Ancak CoNiGa alaşımlarında  $\gamma$  fazı tek bir faz gibi hareket eder.

4. Katılaşma esnasında ötektik reaksiyonun ( $L \rightarrow \beta + \gamma$ ) ve peritektik reaksiyonun ( $L + \beta \rightarrow \gamma$ ) sırasıyla CoNiAl ve CoNiGa alaşımlarında meydana geldiği düşünülmektedir.

**Bilgilendirme:** Bu çalışma Kilis 7 Aralık Üniversitesi (Proje No: 2010/09), Mustafa Kemal Üniversitesi (Proje No: 1015 M 0108) ve Aksaray Üniversitesi (Proje No: 2015-66, 2015-67) BAP Birimlerinin desteği ile teşvik edilmiştir.

### KAYNAKLAR

1. Soğuksu.A.K., (2006). Şekil hatırlamalı Cu-Al-Ni ve Cu-Zn-Al alaşımların üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi) Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Fizik Anabilim Dalı
2. Işık, A., (2007). FePd Ferromagnetik Şekil Hatırlamalı Alaşımının Kristalografisi. (Yüksek Lisans Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı.
3. Aydoğdu, A., (1995). Şekil Hatırlamalı Cu-Al-Ni Alaşımlarındaki Martensitik Dönüşümler Üzerinde Termal Yaşlandırma Etkileri. (Doktora Tezi), Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı.
4. Liu, J., Xie, H., Huo, Y., Zheng, H., Li, J., 2006. Microstructure evolution in CoNiGa shape memory alloys. Journal of Alloys and Compounds, 420, 145-157
5. Akis, A.Ç., (2012). Şekil Hatırlamalı Co-Ni-Al-Si Alaşımında Yaşlandırma Olayının Martensitik Faz Dönüşümü Üzerine Etkileri. (Yüksek Lisans Tezi), Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı.
6. Liu, J., Li, J.G., (2007). Microstructure, shape memory effect and mechanical properties of rapidly solidified Co-Ni-Al magnetic shape memory alloys. Materials Science and Engineering A 454-455, 423-432.



## HIGH TEMPERATURE WEAR BEHAVIOUR OF Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COATING DEPOSITED WITH APS METHOD

### APS YÖNTEMİ İLE BİRİKTİRİLMİŞ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> KAPLAMANIN YÜKSEK SICAKLIK AŞINMA DAVRANIŞI

Yılmaz KÜÇÜK<sup>a</sup>, M. Sabri GÖK<sup>a</sup>, Mecit ÖGE<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Bartın Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye, E-posta: mecitoge@bartin.edu.tr

#### Özet

Bu çalışmada APS yöntemi kullanılarak AISI 420 paslanmaz çelik altlık üzerine atmosferik plazma sprey yöntemi ile kaplanmış ticari Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamanın yüksek sıcaklıkta aşınma davranışı incelenmiştir. Bu amaçla Sulzer Metco firmasından tedarik edilen ticari Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Metco 6156) tozu AISI 420 paslanmaz çelik üzerine biriktirilmiş kaplamaların SEM kesit görüntü analizi ile kaplama yapısı ve katmanların adezyonu değerlendirilmiştir. Sonrasında yüksek sıcaklık hazneli ball-on-disc test düzeneği ile yüksek sıcaklıklarda (200°C ve 600°C) kuru kayma aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. Hacimsel aşınma izi kütle kaybına göre yapılan değerlendirmelere ek olarak aşınmış yüzey SEM incelemeleri ile aşınma mekanizmaları yorumlanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Atmosferik Plazma Sprey (APS), yüksek sıcaklık aşınması, ticari kaplama, seramik kaplama

#### Abstract

In this study, high temperature wear behaviour of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating, deposited on AISI 420 stainless steel substrates using atmospheric plasma spray (APS) method, was investigated. For this purpose Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder, obtained from Sulzer Metco with Metco 6156 commercial code, was deposited on AISI 420 stainless steel substrates and SEM cross-sectional image analysis, and structure of the coatings were evaluated. Afterwards, dry sliding wear tests were carried out in a ball-on-disc tribometer at high temperatures (200°C and 600°C). Wear mechanisms were interpreted using SEM micrographs, in addition to assessments made based on volumetric wear track mass losses.

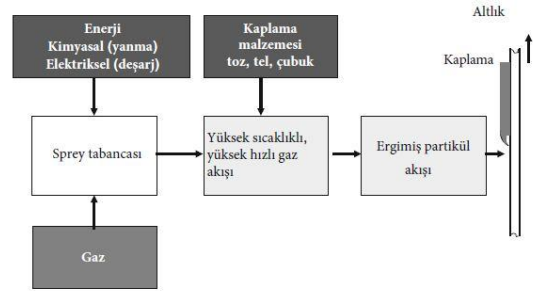
**Keywords:** Atmospheric Plasma Spray (APS), high temperature wear, commercial coating, ceramic coating

## 1. Giriş

### 1.1. Termal Sprey Kaplama Yöntemi

Termal sprey kaplama işlemi ince işlenmiş metalik veya metalik olmayan yüzey kaplama malzemelerinin ergimiş veya yarı-ergimiş bir ortamda önceden hazırlanmış bir altlık malzeme üzerine biriktirilmesi işlemidir. Yüzey kaplama malzemesi toz, çubuk veya tel şeklinde olabilir. Termal sprey tabancası gerekli ısıyı yanıcı gazları veya bir elektrik arkını kullanarak üretir. Malzemeler ısıtıldıklarında plastik

veya ergimiş bir faza geçerler ve sıkıştırılmış gaz vasıtasıyla hızlandırılırlar. Hapsedilmiş partiküller bu şekilde altlık yüzeyine iletilirler. Yüzeye çarpan partiküller düzleşerek ince levhacıkları (splatlar) oluşturur ve bu levhacıklar hazırlanmış yüzey üzerindeki düzensizliklere uyum sağlayarak yüzeye ve birbirlerine yapışırlar. Püskürtülen partiküller altlık yüzeyine çarptıktan sonra soğuyarak lamelli bir yapı oluşturur ve böylelikle kaplama katmanı ortaya çıkar [1]. Termal Sprey Kaplama konseptinin şematik gösterimi Şekil 1'de gösterilmektedir.



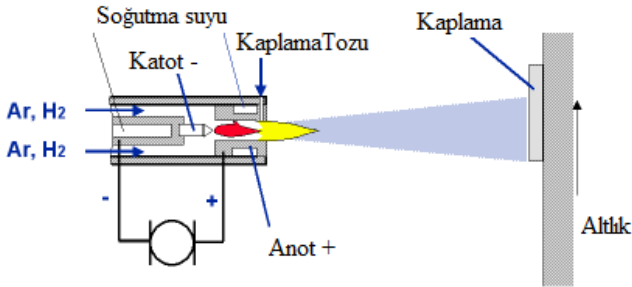
Şekil 1: Termal Sprey Konseptinin Şematik Gösterimi

### 1.1.1 Plazma Sprey Kaplama Yöntemi

Plazma sprey prosesinde ergitilmiş veya ısı ile yumuşatılmış malzeme bir altlık yüzeyi üzerine kaplama oluşturmak için püskürtülür. Partiküllerin hızlandırılmasından sorumlu mekanizma plazmadır. Plazma (atom-altı partiküllere sahip bir iyonize gaz kümesi) gazın yüksek yoğunluklu bir elektrik alanından geçmesi sonucu oluşur. Büyük miktarda enerji yoğunlukla ultraviyole radyasyon ile açığa çıkar. Bu proseste partiküller enerji sağlayan ekipmana bağlı olarak 300 m/s hıza ve 13,000 ila 30,000 K'e kadar çıkan sıcaklıklara ulaşır. Plazma sprey prosesinde birkaç mikrometreden birkaç milimetreyi bulan kalınlıklara kadar kaplamalar üretilebilmektedir. Plazma sprey yönteminde kullanılan ham malzemeler metalleri, seramikleri ve bu ikisinin karışımı olan sermetleri içerir. Pek çok koşul altında gerçekleştirilebilen plazma sprey prosesi uyarlanması kolay bir prosestir. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen plazma sprey yönteminde spesifik enerji yoğunluğu malzemeleri ergitmeye yetecek düzeydedir ve bu da kararlı bir ergimiş faz oluşumuna olanak sağlar. Isıtılan ve hızlandırılan partiküllerin sıcaklıkları partikül enjeksiyon hızından etkilenmektedir [2,3].

Plazma sprey yöntemi genellikle atmosferik şartlarda kullanılır ve bu yöntem atmosferik plazma sprey (APS) yöntemi olarak adlandırılır. Bazı plazma sprey yöntemleri ise koruyucu ortamlarda vakum hazneleri kullanılarak

gerçekleştirilir ve Vakum plazma sprey (VPS) veya Düşük basınçlı plazma sprey (LPSS) yöntemi olarak adlandırılır [4]. Plazma Sprey Yönteminin Şematik Gösterimi Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2: Plazma sprey yönteminin şematik gösterimi

## 1.2. Yüksek Sıcaklık Aşınması

Seramik malzemeler düşük ağırlıkları, yüksek sertlik ve kimyasal kararlılıkları sebebi ile tercih sebebidir. Bu özelliklerinden dolayı aşınma uygulamalarında da sıkça kullanılırlar. Ancak yapılarını kırılgan olması ani yıkıcı hasarların yaşanmasına da sebep olabilmektedir [5-10]. Aşınma kompleks bir sistem fonksiyonudur. Malzemelerin aşınması; kontak geometrileri, yüzey pürüzlülüğü, mikro-yapısal özelliklere, tane boyutuna, kırılma tokluğuna, hıza, yüke, sıcaklığa, süreye, çevreye ve yağlama koşullarına bağlıdır [5-9].

Son yıllarda seramik ve seramik esaslı kaplama malzemelerin termal aşınmalarına olan araştırma ilgisi bilim çevresi tarafından artmıştır. Bunun bir sebebini yüksek sıcaklıklarda seramik malzemelerin kimyasal kararlılığını koruması oluştururken diğer sebeplerini; yüksek sıcaklıklarda malzemelerin aşınma davranışlarının değişmesi ve seramik esaslı malzemelerin katı yağlayıcı gibi etki göstererek sürtünme kuvvetlerini azaltan oksit tabakaları oluşturmasıdır. Yüksek sıcaklıklarda aşındırılan numunelerin yüzeyinde meydana gelen ve yağlayıcı etki gösteren bu oksit fazına Magnéli fazıda denmektedir. Bu fazın oluşmasında olası elementler W, Mo, Ti ve V olarak verilmektedir [10-15].

## 2. Materyal ve Metot

### 2.5 Kaplama Tozlarının Hazırlanması

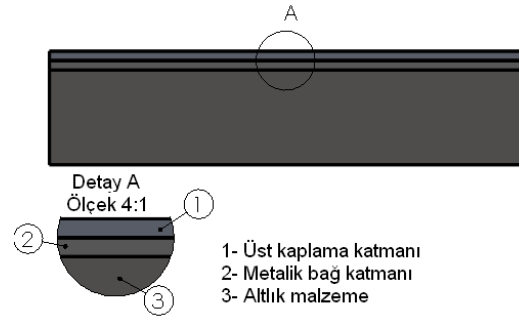
Termal sprey kaplama yöntemleri ile kaplanan seramik kaplama tozları yüksek aşınma ömrü ve pek çok kimyasala karşı iyi bir korozyon dayanımı sağlar. Yüksek sıcaklık ortamlarında kullanılan oksit seramik kaplamaların kimyasal dayanımları, taban malzemelerini buhar ve sıvı korozyonuna karşı korurlar. Bu çalışmada, oksit içerikli kaplama tozu olarak, endüstriyel alanda en yaygın kullanılan malzemelerden krom oksit ( $Cr_2O_3$ ) kullanılmıştır. Alümina ve titania içeren kaplama tozları iyi bir yüzey kalitesi sağlayan yoğun, aşınma direnci çok yüksek seramik kaplamaların üretiminde kullanılmaktadır. Bu kaplamalar  $540\text{ }^\circ\text{C}$  ( $1000\text{ }^\circ\text{F}$ ) sıcaklığa kadar olan işletme sıcaklığında kullanılmaktadır. Çalışmada kullanılan kaplama tozu Sulzer Metco firmasından tedarik yolu ile elde edilmiştir.

### 2.6 Aitlik Malzemelerin Hazırlanması

$50\times 50\times 2000$  mm ebatlarında dolu kare profilli AISI 420 paslanmaz çelik malzeme satın alındıktan sonra kesilip talaşlı imalat yöntemiyle  $50\times 50\times 5$  mm ölçülerinde işlendikten sonra frezeleme işlemi ile kaba yüzey pürüzlülüğü giderilerek birbirine paralel yüzeyler elde edilmiştir. Hazırlanan prizmatik aitlik malzeme yüzeylerine kaplama adhezyonunu artırıcı yüzey pürüzlülüğü sağlamak amacıyla 35-40 grit'lik  $Al_2O_3$  parçacıklarıyla kumlama yapılarak aitlik yüzeyi kaplamaya hazır hale getirilmiştir.

### 2.7 Numunelerin Kaplanması

Kaplama işlemleri hizmet alımı yoluyla ve Atmosferik Plazma Sprey (APS) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kumlama ile hazırlanan numune yüzeyleri APS kaplama tekniği kullanılarak  $100\text{ }\mu\text{m}$  kalınlığında NiCoCrAlY (Amdry 365) tozu ile kaplanmıştır.  $Cr_2O_3$  (Metco 6156) tozu ile seramik kaplama işlemleri ortalama  $350\text{ }\mu\text{m}$  kalınlığında olacak şekilde APS kaplama yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Numunelere ait kaplama katmanları Şekil 3'te verilmektedir.



Şekil 2: Kaplanan numunelere ait kaplama katmanlarının şematik gösterimi

### 2.8 Yüksek Sıcaklık Aşınma (Ball-on-disk) Testleri

Yüksek sıcaklık aşınma deneyi için TURKYUS firması tarafından üretilen yüksek sıcaklık haznesine sahip aşınma cihazı kullanılmıştır. Ball on disk aşınma cihazında yüksek sıcaklık aşınma deneyine tabi tutulan kaplanmış numune yüzeylerinde oluşan izlerin aşınma hacmi hesabı HUVITZ HDS5800 model profilometre kullanılarak yapılmıştır. Aşındırıcı olarak 6 mm çapında tungsten karbür (WC) bilyalar kullanılmıştır. Aşındırıcı WC bilyanın üretici firma tarafından belirtilen sertlik değeri 19 GPa'dır. Yüksek sıcaklık aşınma deney parametreleri Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Yüksek Sıcaklık Ball On Disc Aşınma Test Parametreleri

Aşındırıcı Top	Yük	Çevresel Hız	Kayma Mesafesi (m)	Sıcaklık ( $^\circ\text{C}$ )
WC mm	7	0,08	538	200
	10	0,16	768	400
	13	0,26	985	600



Yapılan deneylerden elde edilen aşınma izleri yüzey profilometresinde ölçülerek aşınma izi profilleri belirlenmiştir. Her bir aşınma izi profili için 4 farklı noktadan alınan ölçümlerin aritmetik ortalaması kullanılarak iz profillerinin tüm dairesel iz çevresi boyunca aşınma hacmi değerleri hesaplanmıştır.

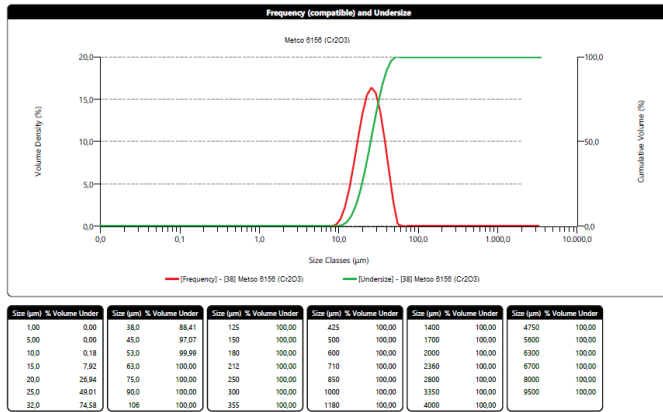
### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1 Tozların Karakterizasyonu

Firmadan temin edilen, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kimyasal kompozisyonunu gösteren bilgiler Tablo 3.'te, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toz boyutu dağılımı ise Şekil 3'te verilmektedir.

Tablo 3. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kimyasal kompozisyonu

Characteristic	Inspection Method	Value	Unit
<b>Customer PO:</b> 10986			
<b>Sulzer PO:</b> 200228737			
<b>Product:</b> 1059695 METCO 6156			
<b>SM Lot No:</b> 08261-28			
Characteristic	Inspection Method	Value	Unit
<b>Chemical Analysis</b>			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RFA	0,03	WT%
Cr		< 0,05	WT%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Balance	99,77	WT%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RFA	0,02	WT%
MgO	RFA	0,04	WT%
SiO <sub>2</sub>	RFA	0,03	WT%
TiO <sub>2</sub>	RFA	0,03	WT%
CaO	RFA	0,03	WT%
<b>Particle Size</b>			
10% (d10)	Cilas	15,26	µm
50% (d50)	Cilas	25,16	µm
90% (d90)	Cilas	38,38	µm

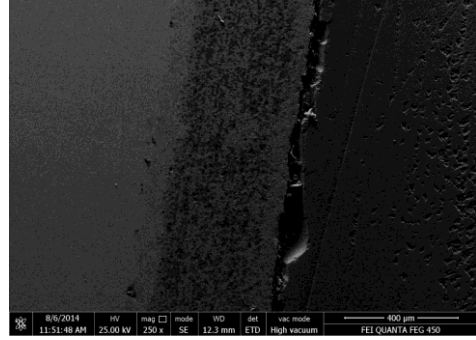


Şekil 3: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> toz boyutu analizi (5-38 µm)

Şekil 3'deki veri analiz tablosu incelendiğinde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozunun yaklaşık %8'inin 15 µm altında %89'unun ise 15-45 µm aralığında olduğu anlaşılmaktadır. Değerlendirmede 15 µm altı ile 45-53 µm aralığındaki toz % hacim oranlarının önemli büyüklükte bir % hacim değerine sahip olmamasından dolayı dikkate alınmamıştır.

#### 3.2 Kaplamaların karakterizasyonu

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozu kullanılarak elde edilen kaplamanın kaplama kesitine ait SEM görüntüsü Şekil 4'te verilmiştir.

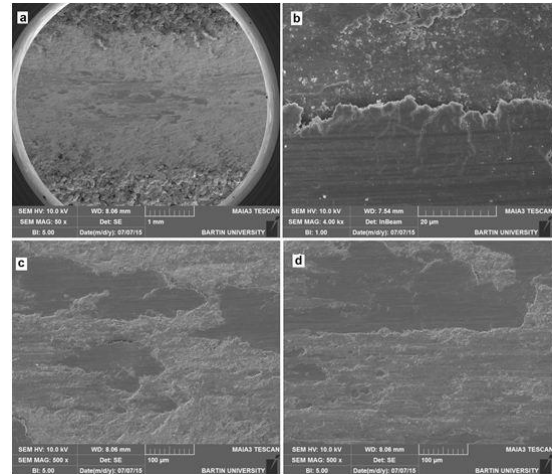


Şekil 4: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplama kesiti SEM görüntüsü

Şekil 4 incelendiğinde metalik bağ kaplamanın gerek altlık gerekse seramik katmanı ile olan ara yüzeylerinde herhangi bir çatlak, ayrılma, boşluk ve gözenek gibi kaplama dayanımını doğrudan etkileyebilecek olumsuzluklar içermediği görülmektedir. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplama kesitinin sertliği 58 HRC olarak ölçülmüştür.

#### 3.3. Yüksek Sıcaklık Aşınma Testleri

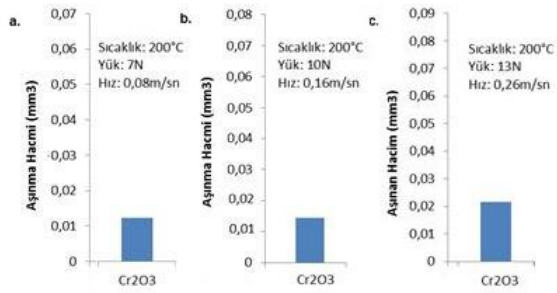
##### 3.3.1 200 °C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Aşınma Testleri



Şekil 5a-d: 13 N luk yük ve 0.26 m/s kayma hızında aşındırılan Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplı numuneden alınmış SEM yüzey görüntüleri

200 °C de 13 N luk yük ve 0.26 m/sn kayma hızında kuru-kayma deneyine tabi tutulan 5 nolu numuneye ait farklı büyümlerde SEM aşınma yüzey mikroğrafları Şekil 5 a-d de sırası ile verilmiştir. Şekil 5a aşındırıcı bilyanin aşındırılan malzeme üzerindeki aşınma izi yolunu göstermektedir. Şekil 5a incelendiğinde görüntü içerisinde küçük siyah adacıklar (bölgeler) görülmektedir. Literatürde 'glazed layer' olarak tanımlanan bu tabakaya sır tabakası da denebilir [16]. Şekil 5c-d de ise bu sır tabakası 500x büyütmeli bir görüntü içerisinde verilmiştir. Şekil 5b'de ise sır tabakası ile sır tabakası henüz oluşmayan veya kırılmış bölgenin arakesitini göstermektedir.

Şekil 6 incelendiğinde artan yük ile birlikte artan kayma hızının hacimsel aşınma miktarını artırdığı görülmektedir.

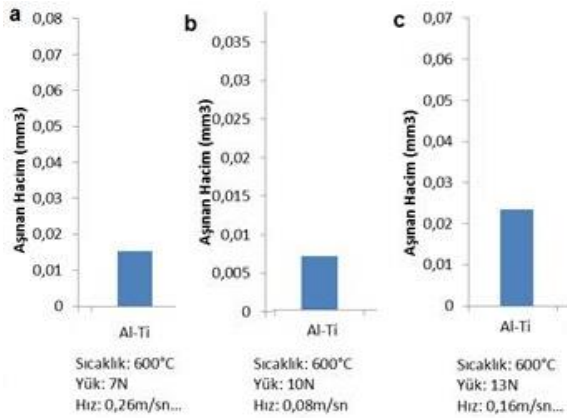


Şekil 6a-c. 200 °C de farklı kayma hızı ve farklı yükler altında elde edilen aşınma grafikleri

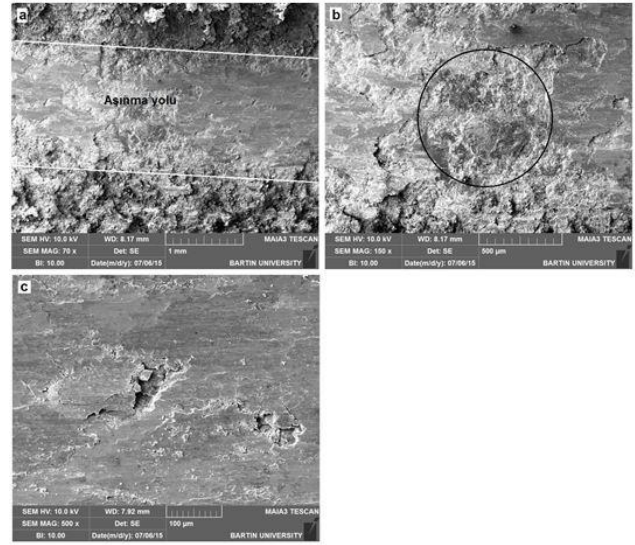
### 3.3.2 600 °C Sıcaklıkta Gerçekleştirilen Aşınma Testleri

Şekil 7a-c'de 600 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen adeziv aşınma testlerinden elde edilen hacimsel kütle kaybı değerleri verilmiştir.

Şekil 7a ve b'de düşük yük (7N) ve en yüksek kayma hızında (0.26 m/s) ölçülen aşınma miktarının 10N yük ve en düşük kayma hızına göre yaklaşık 2 kat daha fazla olduğu görülmektedir. Bu orantı yüksek yük ve kayma hızlarında da orantılı şekilde korunmakta ve kayma hızının önemli bir etken olduğunu göstermektedir.



Şekil 7a-c. 600 °C de farklı kayma hızı ve farklı yükler altında elde edilen aşınma grafikleri



Şekil 8a-c: 600 °C 'de 13 N luk yük 0.16 m/sn kayma hızında aşındırılan Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplı numune SEM görüntüleri

Şekil 8 a-c de sırası ile küçük büyütmeden daha yüksek büyütme 5 nolu numunenin aşınma yüzeyinden alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 8a'da aşınma yol izi görülmektedir. Şekil 8b'de verilen 150x büyütmedeki mikrograf incelenecek olursa, yüzeyden dökülen bir tabaka (çember içerisindeki) ile bu tabakanın sağ yanında bir sır tabakasının varlığı görülmektedir. Sır tabakasının oluşmasında sıcaklıkla birlikte yük ve kayma hızı gibi parametreler de etkilidir. Şöyle ki; artan yükte birlikte numune yüzeyinde maksimum basma kuvvetleri oluşacaktır. Basma kuvvetlerinin oluşturduğu gerilme kaplama bölgesinin plastik şekil değiştirmesini kolaylaştıracaktır. Ayrıca artan yüke bağlı olarak adeziv aşınma mekanizmasının temelini oluşturan soğuk kayma mekanizması daha aktif hale gelecek ve sır tabakasının oluşumuna katkı sağlayacaktır. Şekil 8b'de çember içerisindeki alanın büyütülmüş görüntüsü Şekil 8c'de verilmiştir. Burada sır tabakasında yerel dökülmelerin başladığı görülmektedir. Numune üzerindeki tekrarlı yüklere bağlı olarak basma gerilmeleri artacak bu ise yüzey bölgesinde çatlak çekirdeklenmelerine sebep olacaktır. Termal kaplamalar plastik deforme olarak üst üste yığılmış küçük splatlardan oluşmaktadır. Ancak çeşitli sebeplere bağlı olarak bu splatlar arasında boşluk, gözenek veya ergimemiş partiküllere sıkça rastlanmaktadır. Bu bölgeler çatlakların çekirdeklenip büyümesi için uygun yerlerdir. Malzemenin tamamen hatasız olduğu düşünülse bile malzeme yüzeyindeki gerilmeler zamanla splatlar arasında boşluk oluşturarak hasara sebebiyet verecektir. Bu durum ise Şekil 8c'de gösterildiği gibi kaplamanın kırılarak dökülmesine sebebiyet verecektir. Kaplama yüzeyinden aşınma etkisi ile kopan partiküller abrasiv aşındırıcı gibi görev yapmakta böylece daha fazla oranda aşınma etkisi oluşmaktadır [16]

### Sonuçlar

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- APS tekniği ile kaplanmış ticari Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Metco 6156) tozu yüksek sıcaklık uygulamalarında başarılı sonuçlar vermektedir.

- Yüksek sıcaklık adeziv aşınma sonucu aşınma bölgesinde bir sır tabakası (glazed layer) oluşumu gözlenmektedir.
- Sır tabakasının oluşmasında sıcaklıkla birlikte yük ve kayma hızı gibi parametreler de etkili olmaktadır.
- Artan yük ve kayma hızı aşınma miktarını da artırmaktadır.
- Aşınma miktarı üzerinde kayma hızındaki artışın yükteki artışa göre daha etkili olduğu görülmüştür.

[16] Rynio, C., Hattendorf, H., Klöwer, J., Eggeler, G. 2014. "The evolution of tribolayers during high temperature sliding wear", *Wear*, 315, 1–10.

### Teşekkür

Bu çalışma 113M178 nolu Tübitak projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

### Kaynaklar

- [1] AWS Committee on Thermal Spraying (1985) Thermal Spraying Practice, Theory, and Application. American Welding Society INC. Miami, Florida
- [2] Zatorski R.A., Herman. H., 1991. High Performance Ceramic Films and Coatings. Elsevier, Amsterdam, p. 591-601
- [3] Joshi S. V. 1992 Comparison of particle heat up and acceleration during plasma and HVOF spraying, *Powder Met Int*,6, 373-380
- [4] Bergman C.P., Vicenzi J., 2011, "Protection Against Erosive Wear Using Thermal Sprayed Cermet", Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- [5] Hsu, S.M., Wang, Y.S., Munro, R.G. 1989. "Quantitative wear maps as a visualization of wear mechanism transitions in ceramic materials", *Wear*, 134 (1), 1-11.
- [6] Woydt M., Habig, K.-H. 1989. "High temperature tribology of ceramics", *Tribology International*, 22 (2), 75-88.
- [7] Gee, M.G., Matharu, C.S., Almond, E.A., Eyre, T.S. 1990. "The measurement of sliding friction and wear of ceramics at high temperature", *Wear*, 138 (1-2), 169-187.
- [8] Kim, H., Shin D., Fischer, T. 1990. "Mechanical and chemical aspects in the wear of alumina", *Proc. Jpn. Intern. Tribol. Conference, Nagoya*, 1437-1442.
- [9] Zum Gahr, K.-H., Bundschuh, W., Zimmerlin, B. 1993. "Effect of grain size on friction and sliding wear of oxide ceramics", *Wear*, (162-164) 269-279.
- [10] Woydt, M., Skopp, A., Habig, K.H. 1991. "Dry friction and wear of self-mated sliding couples of SiC-TiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN", *Wear*, 148 (2), 377-394.
- [11] Skopp, A., Woydt, M., Habig, K.H. 1995. "Tribological behavior of silicon nitride materials under unlubricated sliding between 22°C and 1000°C", *Wear*, 181–183, 571- 580.
- [12] Cox, J.M., Gee, M.G. 1997. "Hot friction testing of ceramics", *Wear*, 203–204, 404- 417.
- [13] Metselaar, H.S.C., Kerkwijk, B., Mulder, E.J., Verweij, H., Schipper, D.J. 2001. "Wear of ceramics due to thermal stress: a thermal severity parameter", *Wear*, 249 (10-11), 962-970.
- [14] Kato, K., Adachi, K. 2002. "Wear of advanced ceramics", *Wear*, 253 (11-12), 1097- 1104.
- [15] Fischer, T.E., Tomizawa, H. 1985. "Interaction of tribochemistry and microfracture in the friction and wear of silicon nitride", *Wear*, 105 (1-2), 29-45.

# INVESTIGATION OF SURFACE PROPERTIES OF BORIDED STAINLESS STEELS BY PACK BORIDING METHOD

## KUTU BORLAMA YÖNTEMİYLE BORLANMIŞ PASLANMAZ ÇELİKLERİN YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yusuf KAYALI<sup>a</sup>, Şükrü TAKTAK<sup>a</sup>, Sinan ULU<sup>a</sup>

<sup>a</sup> AfyonKocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar, TURKEY, E-posta: ykayali@aku.edu.tr, taktak@aku.edu.tr, sinanulu@aku.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, AISI 420 ve AISI 304 L çeliklerine 900 ve 950°C sıcaklıklarda 2, 4 ve 6 saat sürelerinde kutu yöntemi ile borlama işlemi uygulanmıştır. Çelik yüzeyinde oluşan borür tabakalarının morfolojisi optik mikroskop ile incelenmiş, sertlikleri mikro-sertlik cihazıyla ölçülmüş ve XRD yöntemiyle tabakada oluşan fazlar belirlenmiştir. XRD analizleri bor tabakasında FeB, Fe<sub>2</sub>B, CrB, Cr<sub>2</sub>B fazlarının oluştuğunu göstermiştir.

Borlama işlemi sonucunda, bütün çelikler içinde borlama sıcaklıkları ve sürelerinin artmasıyla borür tabaka kalınlıklarının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca borür tabakasının kalınlığı çeliklerin kimyasal bileşimine göre değişmektedir. 420 ve 304 L çeliklerinin orijinal yüzey sertlikleri sırayla 413 HV<sub>0,05</sub> ve 230 HV<sub>0,05</sub> iken borlama işlemi sonucunda 1795 HV<sub>0,05</sub> ve 1723 HV<sub>0,05</sub> değerlerine kadar yükselmiştir.

**Anahtar kelimeler:** AISI 420, AISI 304 L, Kutu Borlama, Mikrosertlik, Borür tabakası.

### Abstract

In this study, pack boriding process was performed for AISI 420 and AISI 304 L steels at temperatures of 900 ve 950°C for 2, 4 and 6 h. The morphology and hardness of boride layers formed on the steels was determined by optical microscopy and micro-hardness device, respectively. The presence of phases on the borided steels was obtained by XRD analysis. XRD analysis showed that phases of FeB, Fe<sub>2</sub>B, CrB, Cr<sub>2</sub>B were formed on the steels.

It was observed that the boride layer thickness increased with increasing boriding temperature and holding times. In addition, thickness of boride layer changed according to chemical composition of the steels. While original surface hardnesses of 420 and 304 L were 413 HV<sub>0,05</sub> and 230 HV<sub>0,05</sub>, after boriding the surface hardnesses were increased the values of 1795 HV<sub>0,05</sub> and 1723 HV<sub>0,05</sub>, respectively.

**Keywords:** AISI 420, AISI 304 L, Pack boriding, Microhardness, Boride layer

### 1. Giriş

Ostenitik paslanmaz çelikler arasında önemli bir yere sahip olan AISI 316 L kimyasalların olduğu ortamlarda, petrokimyada, ev aletlerinde, endüstriyel mutfaklarda, otomotiv ve otomotiv yan sanayisinde, ısıtma ve soğutma

sistemlerinde ve gıda endüstrisinde vazgeçilmezler arasında yer alan bir paslanmaz çelik kalitesidir. AISI 420 martenitik paslanmaz çelik ise genellikle makine endüstrisinde, petrol ve petro kimya endüstrilerinde, gıda ve gıda üretim tesislerinde, dekorasyonlarda, ulaşımda, saftalarda, pistonlarda ve valflerde sıklıkla kullanılmaktadır [1]. Her iki paslanmaz çeliğin mekanik özellikleri iyi olmasına rağmen yüzey sertlikleri tribolojik uygulamalar açısından yetersizdir. Bu yüzden paslanmaz çeliklerin yüzey sertliklerini artırmak için değişik yüzey sertleştirme yöntemleri uygulanmaktadır [2, 3].

Yüzey sertleştirme işlemlerinden biri olan borlama, bor atomlarının metal yüzeyine difüzyonu ile malzeme yüzeyinin sertliğini artıran bir termokimyasal yüzey işlemidir. Borlama işlemiyle oluşan borürler (FeB ve Fe<sub>2</sub>B), alt tabaka çeliğinin tribolojik davranışlarını geliştirmektedir [4]. Yirminci yüzyılın başlarından itibaren çalışılmaya başlanan borlama yöntemi ile çok sert, sürtünme katsayısı düşük, yüksek sıcaklıkta mukavemetli ve korozyona karşı dirençli malzeme elde edilmesi mümkün olmaktadır. Termokimyasal yüzey sertleştirme yöntemi olan borlama işlemi ile bor atomları metal yüzeyinde termokimyasal bir reaksiyonun sonucu olarak sert borür tabakası oluştururlar. Endüstriyel borlama; 1-10 saat için 700-1000 °C sıcaklıklarda, katı, sıvı, gaz veya plazma ortamlarından herhangi birini kullanarak çelikler, dökme demirler, nikel, kobalt, titanyum, molibden esaslı alaşımlar ve sermet karbürleri gibi birçok demir esaslı ve demir dışı metallere başarılı bir şekilde uygulanmaktadır [5]. Yaygın olarak karbürleme işlemine benzeyen kutu borlama yöntemi tercih edilmektedir. Özellikle kutu borlama yöntemi diğer borlama yöntemleriyle karşılaştırıldığında maliyeti ve uygulanabilirliğinin basit olmasından dolayı avantajlara sahiptir [6, 7].

Borlama işleminin en önemli karakteristik özelliği elde edilen borür tabakasının çok yüksek sertlik (1400-3000 HV), aşınma direnci, ergime sıcaklığı ve sürtünme katsayısına sahip olmasıdır [8]. Borür tabakası sertliğini yüksek sıcaklıklarda da (550-600 °C) muhafaza edebilmektedir. Ayrıca demir esaslı malzemelerin oksitleyici içermeyen seyreltik asitlere karşı korozyon direncini ve bu malzemelerin erozyon dirençlerini artırmaktadır [9]. Bor tabakaları gevrek olduğundan darbe yüklerine maruz uygulamalarda tercih edilmemektedirler [8].

Bu çalışmada, kutu borlama yöntemiyle borlanmış paslanmaz çeliklerin kimyasal bileşimlerinin borür tabakasına etkisi incelenmiştir. Bu bağlamda borlanmış numunelerin optik mikroskop, XRD ile oluşan fazların



analizleri tayin edilmiştir. Ayrıca tabaka kalınlıkları ve mikrosertlik değerleri tayin edilmiştir.

## 2. Materyal ve Metod

Çalışmada, martenzitik ve ostenitik paslanmaz çelik olarak bilinen ve birçok uygulamada oldukça yaygın kullanılan AISI 420 ve AISI 304 L çelikleri kullanılmıştır. Çeliklerin kimyasal bileşimi Tablo 1'de görülmektedir.

Tablo 1. Deneyde kullanılan numunelerin kimyasal yapısı.

Çelik	C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S
AISI 420	0,15	12	-	1,0	1,0	0,04	0,03
AISI 304 L	0,03	20	12	0,75	2,0	0,03	-

17 mm çapında, 6 mm kalınlığında işlenen paslanmaz çelikler kaplama işleminden önce gerekli zımpara işlemlerinden geçirilerek 1 µm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solüsyonunda parlatılmışlardır. Deney numuneleri paslanmaz çelik kutu içerisinde Ekabor®-2 tozuna gömülmüştür. Dışarıdan oksijen akışını kesmek için yüzeye 2 mm civarında Ekrit tozu ile örtüldükten sonra potanın kapağı sıkıca kapatılarak, sıcaklığın ±1 °C hassasiyetle kontrol edilebildiği elektrik direnç fırınında 900 ve 950 °C de 2, 4 ve 6 saat borlanmıştır. Borlama işlemi sonrasında numuneler kutu içerisinde oda sıcaklığına kadar havada soğutulmuştur. Borlanan numunelerden kesilen parçaların kesiti metalografik olarak hazırlanmış ve yüzeyler sırasıyla 240, 320, 600, 1000 ve 1200 gritlik zımparalardan geçirilerek zımparalandıktan sonra 1 µm'luk alümina ile parlatılmıştır. Daha sonra dağlanan numuneler optik mikroskop (Olympus BX-60) ve X-ışını difraksiyonu (Shimadzu XRD-6000) yardımıyla karakterize edilmiştir. XRD analizinde CuK<sub>α</sub> radyasyonu kullanılmıştır. Borür tabakalarının kalınlığı optik mikroskoba bağlı bir aparat yardımıyla ölçülmüştür. Borlanmış numunelerin sertlik değerleri mikrosertlik cihazında (Shimadzu HM-2) 50 gr. yük altında yüzeyden matrise doğru sıra sertlik alınarak gerçekleştirilmiştir.

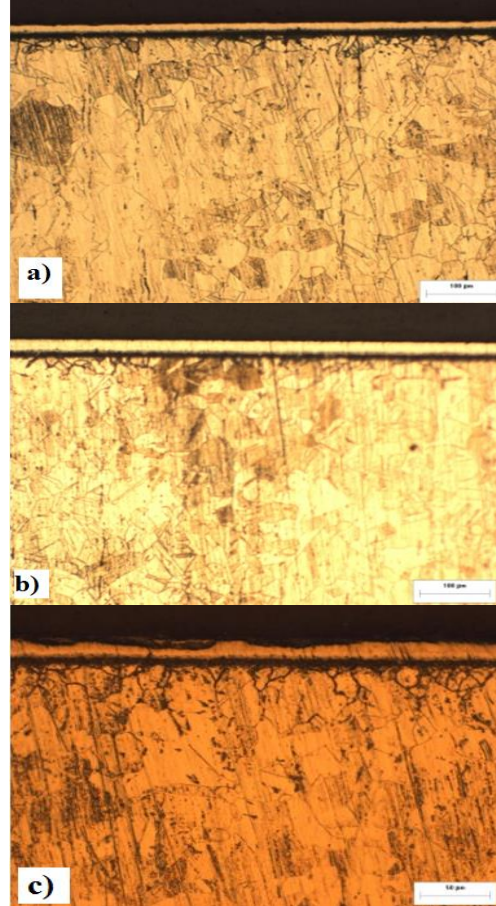
## 3. Deneysel Çalışmalar

### 3.1. Metalografik İnceleme

Optik incelemeleri sonucunda, çeliklerin kimyasal bileşimine göre oluşan borür tabakasının içnesel (testere dişi) ve düz yapıda olduğu Şekil 1-3 de görülmektedir. AISI 304 L paslanmaz çeliğinin yüzeyinde oluşan borür tabakasının morfolojik incelemeleri sonucunda, tabakanın homojen bir düz yapıya sahip olduğu görülmüştür (Şekil 1). Çeliklerdeki Cr ve Ni gibi alaşım elementlerinin artması ile borür tabakası-matris ara-yüzeyinin kolonsallıktan düz hale geldiği, alaşım elementinin borür tabakası içerisinde alaşım borürleri oluşturması arayüzeyin düzleşmesine neden olmaktadır [9-16].

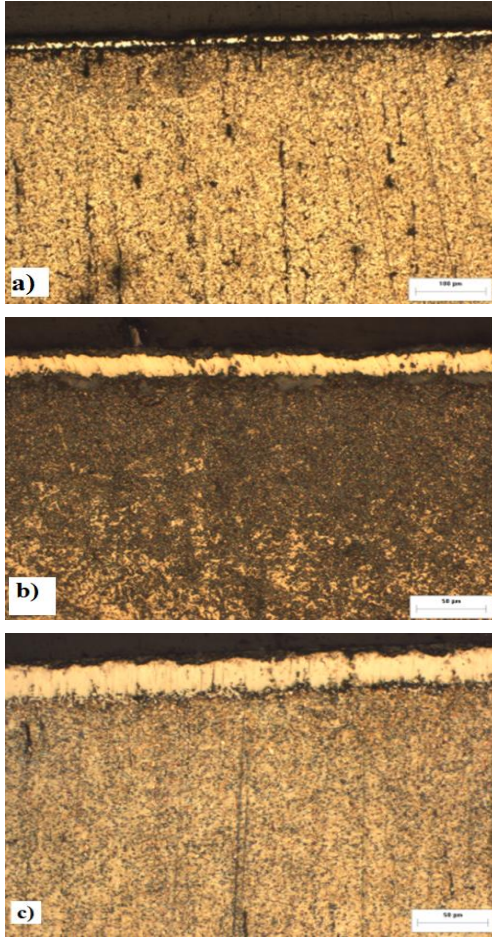
AISI 420 paslanmaz çeliğinde kaplama matris arayüzey morfolojisinin nispeten kolonsal bir yapı sergilediği tespit

edilmiştir [11]. Bu durum alaşım element yüzdesinin ostenik paslanmaz çelikten daha az olmasına bağlanabilir. Borür tabakası, kaplama-matris arayüzeyi ve matrisin belirgin bir şekilde birbirinden ayrıldığı, borür tabakasının tüm numunelerde homojen bir kalınlığa sahip olduğu, kolonsallığın işlem sıcaklığı ve süresine göre farklılık arz ettiği gözlenmektedir (Şekil 2).

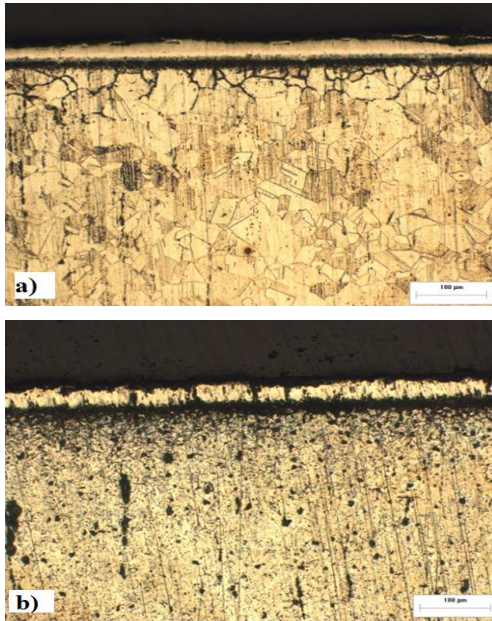


Şekil 1. 900 °C a) 2 saat, b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış AISI 304 L çeliğinin optik mikroskop görüntüsü.





Şekil 2. 900 °C a) 2 saat, b) 4 saat ve c) 6 saat borlanmış AISI 420 çeliğinin optik mikroskop görüntüsü.



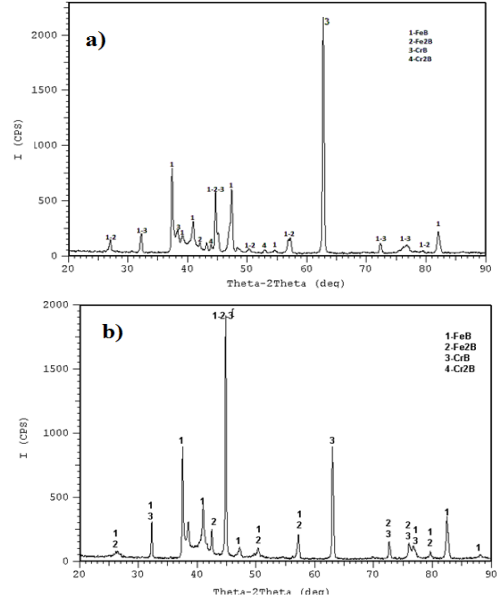
Şekil 3. 950 °C 4 saat borlanmış a) AISI 304 L, b) AISI 420 çeliğinin optik mikroskop görüntüsü.

Kromun, atom numarası demirin atom numarasından düşük olduğundan, altlık malzemeden ziyade borür tabakasında, yani (Fe,Cr)B ve (Fe,Cr)<sub>2</sub>B şeklinde

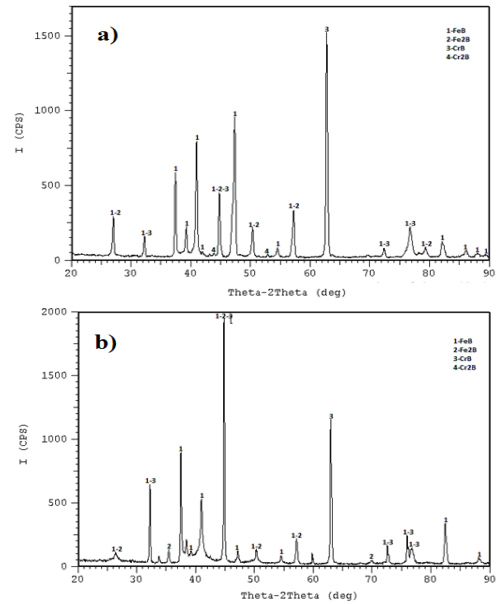
çözünmekte ve yüzeye doğru yayılmaktadır. Krom, borür tabakasının hem morfolojisine hem de kalınlığına etki etmektedir [8].

#### 4.2. X-Işınları Difraksiyon Analizi

XRD paternleri borür tabakasının MB ve M<sub>2</sub>B (M=Metal; Fe,Cr) türünde borürlerden oluştuğunu göstermektedir. Çeliklerin XRD analizlerinde çeliklerin kimyasal bileşimlerine göre borür tabakasında FeB, Fe<sub>2</sub>B, CrB ve Cr<sub>2</sub>B fazları tesbit edilmiştir (Şekil 4). Borlama sıcaklığının ve sürelerinin artmasıyla beraber FeB, CrB ve Cr<sub>2</sub>B fazlarının arttığı görülmüştür (Şekil 5).



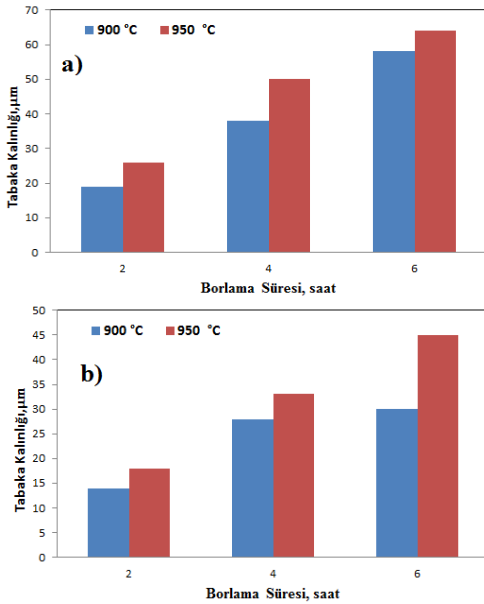
Şekil 4. 900° C 4 saat borlanmış a) AISI 304 L ve b) AISI 420 çeliklerinin XRD analizleri.



Şekil 5. 950° C 4 saat borlanmış a) AISI 304 L ve b) AISI 420 çeliklerinin XRD analizleri.

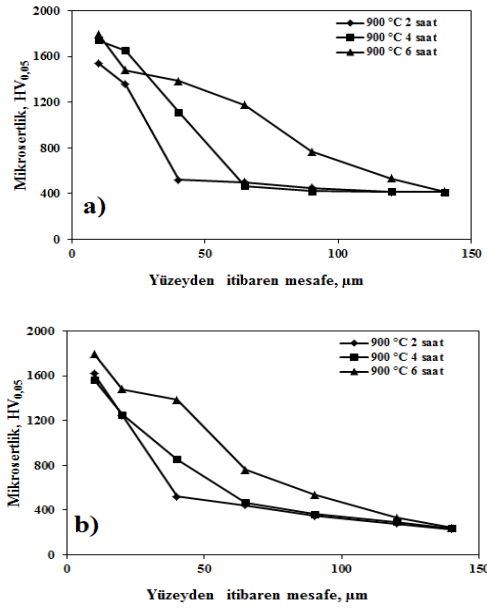
### 4.3. Tabaka Kalınlığı, Sertlik

Metalografik olarak hazırlanan ve kesitinden incelenen numunelerin borür tabaka kalınlığı ölçümleri, numunelerin tüm kenarlarından ölçülen değerlerin ortalamaları alınarak yapılmıştır. Borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak borür tabaka kalınlıklarındaki değişim Şekil 6'de gösterilmektedir. Yapılan borlama işlemleri sonucunda borür tabaka kalınlıklarının, artan işlem süresi ve sıcaklığına bağlı olarak artış gösterdiği ve kaplama kalınlığı çeliğin kimyasal bileşimine bağlı olduğu görülmektedir [17, 18]. Şekil 6'da görüldüğü gibi, elde edilen borür tabaka kalınlıklarının AISI 420' de 19-64 µm ve AISI 304 L ise 14-45 µm arasında değiştiği tespit edilmiştir. AISI 304 L çeliğinin borür tabakasının kalınlığının AISI 420 çeliğine göre daha az olmasının nedeni içerisindeki Cr ve Ni gibi alaşım elementlerin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır [9].



Şekil 6. Borlanmış a) AISI 420 ve b) AISI 304 L çeliklerinin borür tabakalarının sıcaklık ve süreye göre değişimi.

Sertlik ölçümleri, borlanmış çeliklerin kesit yüzeyinden itibaren belirli bir derinliğe kadar 50 gr yük altında yapılarak borür tabakası ve matris bölgelerinin sertliği tespit edilmiştir. Yapılan sertlik ölçümleri, sıra sertlik şeklinde en az 7 farklı ölçümün ortalama değerleri alınarak tespit edilmiştir. Borlama işlemi ile AISI 304 L ve AISI 420 çeliklerinin yüzey sertliği yaklaşık olarak 3-4 kat artmıştır. Sertlik değerlerindeki artış borlama sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişmektedir [18]. Şekil 7'den görüldüğü gibi her iki çeliğinde yüzeyinden içeriye doğru sertlik dağılımı görülmektedir. Oluşan borür tabakasının yüzeyden itibaren sertlik dağılımlarında, borür tabakası boyunca yüksek sertlik değeri elde edilmekte ve matrise gelindiğinde ani düşüş görülmektedir. Borlanmamış AISI 304 L ve AISI 420 çeliklerin sırayla sertliği yaklaşık 230-413 HV<sub>0,05</sub> iken borlandıktan sonra çeliklerin yüzey sertlik değerleri sıcaklık ve süreye bağlı olarak 1723-1795 HV<sub>0,05</sub> arasında değişmektedir.



Şekil 7. Borlanmış a) AISI 420 ve b) AISI 304 L çeliklerinin borür tabakalarının süreye göre sertlik değişimi.

## 4. Sonuçlar

AISI 304 L ve AISI 420 çeliklerine 900°C ve 950°C sıcaklıklarında 2, 4 ve 6 saat süre aralıklarında yapılan borlama işlemi neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Borlama sonucunda elde edilen kaplama tabakası 3 bölgeden oluşmaktadır. 1.Bölge; Borür tabakası (FeB, Fe<sub>2</sub>B, CrB ve Cr<sub>2</sub>B), 2.Bölge; Borür tabakasının altında kalan bölgedir. Borun katı çözelti yaptığı ve bor tabakasının sertliğinden daha az sertliğe sahip olduğu bölgedir. 3.Bölge; Borlama işleminden etkilenmeyen çeliğin matris kısmıdır.
- XRD analizleri sonucunda FeB ve Fe<sub>2</sub>B ilaveten çeliklerin kimyasal bileşimlerine göre CrB ve Cr<sub>2</sub>B fazları tespit edilmiştir.
- Borlama işlemi sonrasındaki optik mikroskop incelemelerinde borür tabakasının her iki çelik içinde homojen bir kalınlığa sahip olduğu görülmüştür. Tabaka kalınlığı zaman ile parabolik olarak değişmektedir. Borür tabakasının kalınlığı altlık malzemenin kimyasal kompozisyonuna, borlama süresi ve sıcaklığına bağlı olarak AISI 420' de 19-64 µm ve AISI 304 L ise 14-45 µm arasında değiştiği tespit edilmiştir.
- Borlanmamış AISI 304 L ve AISI 420 çeliklerin sırayla sertliği yaklaşık 230-413 HV<sub>0,05</sub> iken borlandıktan sonra çeliklerin yüzey sertlik değerleri sıcaklık ve süreye bağlı olarak 1723-1795 HV<sub>0,05</sub> arasında değişmektedir.

## 5. Referanslar

- [1] Monypenny J.H.G., *Stainless Iron and Steel* (3rd edition). Vo.2. Chapman and Hall. Lond., 125-44, 1951.
- [2] Dearnley, P. A., Adrich-Smith, G., Corrosion-wear mechanisms of hard coated austenitic 316 L stainless steels, *Wear*, 256, 491-499, 2004.
- [3] Melendez E, Compas I., Rocha E, Barron M.A., Structural and strength characterization of steels subjected to boriding thermochemical process. *Mater Sci Eng. A234–236*, 900-903, 1997.
- [4] Maragoudakis N.E., Stergioudis G., Omar H., Pavlidou E., Tsipas D.N., Boro-nitriding of steel US 37-1, *Materials Letters* 57, 949-952, 2002.
- [5] Ozbek İ., Bindal C., Mechanical properties of boronized AISI W4 steel, *Surface and Coatings Technology*, 154 , 14-20, 2002.
- [6] Ozdemir O., Omar M.A., Usta M., Zeytin S., Bindal C., Ucisik A.H., An investigation on boriding kinetics of AISI 316 satainless steel, *Vacuum* 83, 175-179, 2009.
- [7] Özbek İ, Akbulut H, Zeytin S, Bindal C, Üçışık A.H, The Characterization of Borided %99,5 Purity Nickel, *Surface and Coatings Technology*, 126:166-170,2000.
- [8] Sinha, A.K., *Boriding (Boronizing), Heat Treating, ASM Handbook, Vol.4*, 437-447, 1997.
- [9] Güneş İ., Kayalı Y., Taktak Ş., AISI H13 sıcak iş takım çeliğinin bor minerali esaslı bir tuz banyosunda borlanması” I.Ulusal Bor Sempozyumu, Ankara, 2005.
- [10] Atik E., Yunker U., Meric C., The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels, *Tribology International*, 36, 155–161, 2003.
- [11] Uslu I., Cömert H., İpek M., Özdemir O., Bindal C., Evaluation of borides formed on AISI P20 steel, *Materials and Design* 28, 55–61, 2007.
- [12] Oliveira C.K.N., Casteletti L.C., Lombardi Neto A., Totten G.E., Heck S.C., Production and characterization of boride layers on AISI D2 tool steel, *Vacuum* 84, 792–796, 2010.
- [13] Meriç, C., Şahin, S. ve Yılmaz, S.S., Investigation of The Effect on Boride Layer of Powder Particle Size Used in Boronizing with Solid Boron-yielding Substances, *Materials Research Bulletin*, vol. 35C, 2165-2172, 2000.
- [14] Melendez E., Campos I., Rocha E., Baron M.A., Structural and strength characterization of steels subjected to boriding thermochemical process, *Materials Science and Engineering A234-236*, 900-903, 1997.
- [15] Carbuicchio M., Palombarini G., 1987, Effect of alloying elements on the growth of iron boride coatings, *J. Mater. Sci. Let.*,6, 1147-1149, 1987.
- [16] Genel K., Boriding kinetics of H13 steel, *Vacuum* 80, 451–457, 2006.
- [17] Efe, G.Ç., İpek, M., Özbek, İ., Bindal, C., Kinetics of borided 31CrMoV9 and 34CrAlNi7 steels” *Materials Characterization* 59, 23-31, 2008.
- [18] Taktak, Ş., Some mechanical properties of borided AISI H13 and 304 steels” *Materials and Design* 28, 836–1843, 2007.

## FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF NdFeB MAGNETIC POWDERS BY MELT SPINNING METHOD

### MELT SPINNING YÖNTEMİYLE NdFeB MANYETİK TOZLARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Sultan ÖZTÜRK<sup>a</sup>, Kürşat İCİN<sup>b</sup>, Hülya Kaftelen<sup>c</sup>, Bülent ÖZTÜRK<sup>d</sup>, Uğur Topal<sup>e</sup>, Abdurrahim Metoğlu<sup>f</sup>

<sup>a</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye, suozturk@ktu.edu.tr

<sup>b</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye, kursaticin@ktu.edu.tr

<sup>c</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye, kaftelenh@ktu.edu.tr

<sup>d</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye, bozturk@ktu.edu.tr

<sup>e</sup>TUBİTAK Ulusal Metroloji Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye, ugur.topal@tubitak.gov.tr

<sup>f</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye, abdurrahim.metoglu@gmail.com

#### Özet

Bu çalışmada, melt spinning yöntemiyle hızlı katılaştırılmış Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> alaşım tozları üretilmiş, morfolojik, mikroyapısal ve termal özellikleri incelenmiştir. Toz boyutuna bağlı olarak toz şekillerinde değişme gözlenmiş; nispeten küçük boyutlu olanlar lifsi şekilde oluşurken, toz boyutu arttıkça pulsu şekle dönüşmüştür. Üretilen pulsu formlardaki tozların kalınlıkları toz boyutuna bağlı olarak 5–50 µm arasında değişmiştir. Yapılan mikroyapı incelemelerinde, üretilen tozların eş eksenli hücreli bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Ortalama hücre boyutları pulsu toz kalınlığının azalmasına bağlı olarak azalmıştır. Üretilen tozların Curie sıcaklığı 347 °C olarak bulunmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> manyetik alaşımı, Melt spinning, toz üretimi

#### Abstract

In this study, rapidly solidified Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> alloy powders were produced by melt spinning method and morphologic, microstructural and thermal properties of powders were investigated. The shape of produced powders varied with the powder size. The relatively small size of powders is fibrous and the shape of larger size powders changed to flaky. The thicknesses of the flaky shape powders varied between 5-10 µm, depending on powder size. The microstructure of produced powders was characterized with equiaxed grain structure. The mean cell size of flaky powders decreased with decreasing flaky powder

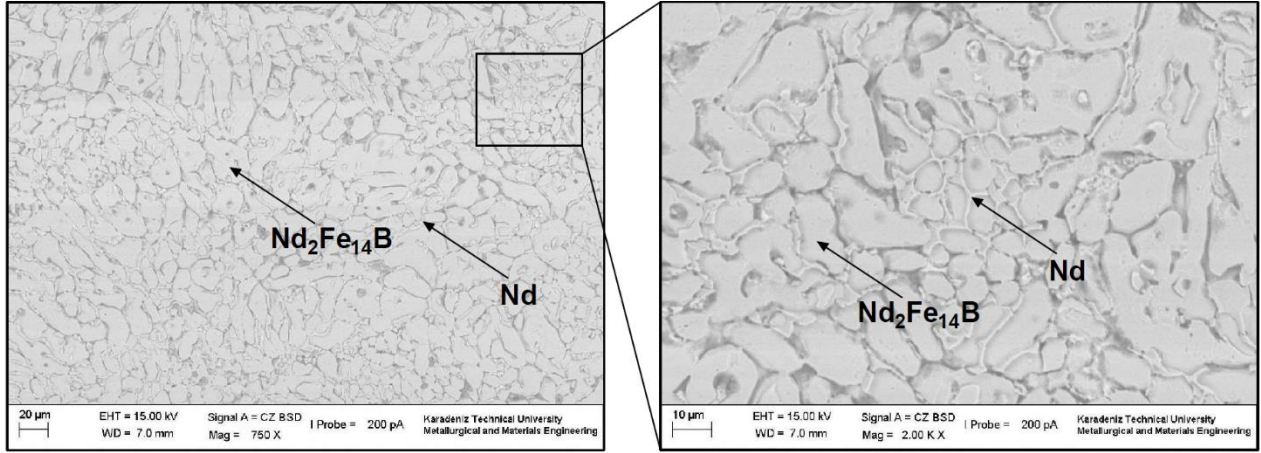
thickness. Curie temperature of produced powders was found as 347 °C with DSC analysis.

**Keywords:** Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> magnetic alloy, Melt spinning, Powder production.

#### 1. Giriş

Bilim ve teknolojinin hızla geliştiği günümüzde kalıcı veya sert olarak nitelendirilen mıknatıslar önemli bir role sahiptir [1]. Sert mıknatıslar, uygulamalarda sağladıkları yüksek manyetik akı yoğunluğunun yanında düşük maliyeti ve uzun kullanım ömrüne sahip olduklarından teknolojinin pek çok alanında kullanılmaktadır [2,3]. 2012 yılı verilerine göre, dünya mıknatıs pazarında her yıl yaklaşık olarak 60000 ton civarında kalıcı mıknatıs, enerji üretimi, sensörler, hibrit motorlar, jeneratörler vb. gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [4]. Nadir toprak elementlerinden birini içeren NdFeB esaslı kalıcı mıknatıslar, yüksek kalıcı mıknatıslanma, koersivite ve maksimum enerji ürünü gibi üstün manyetik özelliklerinden dolayı son yıllarda temiz enerji üretiminde kullanılan rüzgâr türbinleri, hibrit otomobil motorları gibi uygulamalarda kullanımı artarak önem kazanmaktadır. Örneğin; Toyota Prius firması ürettiği her bir motor ve jeneratör için 2 kg'dan fazla NdFeB esaslı kalıcı mıknatıs kullanılmaktadır [5].





Şekil 24. Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> ingot alaşımının mikroyapısının SEM görüntüsü

NdFeB mıknatıslarının üretiminde iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi 1984 yılında Sagawa tarafından bulunan ve sinterleme işlemini de içeren geleneksel toz metalurjisi yöntemidir. İkinci üretim yöntemi ise, hızlı katılaştırılmış şeritlerin üretilmesiyle başlamaktadır. NdFeB türü mıknatısların hızlı katılaştırılarak üretilmesinde melt spinning (eriyik döndürme) ve planar flow casting (düzlemsel akış döküm) [6] yöntemleri kullanılmaktadır [7]. Günümüzde, yaygın olarak kullanılan hızlı katılaştırma tekniklerinden biri olan melt spinning yöntemi NdFeB mıknatısların üretiminde kullanılan başlıca yöntemlerden biridir [8]. Melt spinning sisteminde şerit üretimi, ingot halindeki malzemenin pota içerisine yerleştirilip vakum veya koruyucu gaz atmosferi sağlandıktan sonra indüksiyon sistemiyle ergime sıcaklığının üzerine çıkartılarak, belirli boyutlara ve şekle sahip nozul yardımıyla yüksek hızlarda dönen ve ısı iletim katsayısı yüksek olan soğuk bakır disk yüzeyine, belirli basınçla püskürtülmesiyle sıvı metalin şerit veya toz forumda katılaştırılması şeklinde gerçekleştirilmektedir [9,10]. Bu yöntem kullanılarak üretilen gevrek ve kısa formlu NdFeB alaşım şeritleri kalınlıkları yaklaşık olarak 25 – 50 µm [B10] arasında değişmektedir. [11]. Bu üretim tekniği için üretilen şeritlerin mikroyapısı soğuma hızına oldukça duyarlıdır [6,8]. Manaf ve arkadaşları [12] 1 atm basınç altında ürettikleri Nd<sub>10</sub>Fe<sub>84</sub>B<sub>6</sub> alaşım şeritlerinin mikroyapı tane boyutunun 30 – 100 nm arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Wecker ve Schutz [13], Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> alaşım şeritlerinin tane boyutunun 20 nm ile 500 nm arasında, şerit kalınlığı boyunca soğuma hızının farklılık göstermesine bağlı olarak değiştiğini yaptıkları araştırmada ifade etmişlerdir.

NdFeB esaslı mıknatısların mikroyapıya bağlı özellikleri üretim parametreleri kontrol edilerek değiştirilebilir. Marashi ve arkadaşları yaptıkları çalışmada [14] NdFeB mıknatısların manyetik özelliklerinin (maksimum enerji ürünü, artık mıknatıslanma ve koersivite) disk hızına bağlı olarak değiştiğini ortaya koymuşlardır.

Bu çalışmada, melt spinning tekniği ile yüksek vakum altında üretilen (10<sup>-7</sup> mbar) Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> alaşım şeritlerinin morfolojik, mikroyapısal, termal ve manyetik özellikleri incelenmiştir.

## 2. Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalarda Alfa Aesar firmasından temin edilen ve içerisinde (% atom.) %77 Fe, %15 Nd ve %8 B bulunan Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> ingot alaşımı kullanılmıştır. Alaşım şeritleri laboratuvar tipi melt spinning cihazında yüksek vakum altında (10<sup>-7</sup> mbar) üretilmiştir. Şerit üretim işlemi, bor nitrürden imal edilmiş pota içerisine konan 50 g'lık ingot alaşımın, indüksiyon sistemi ile yüksek vakum altında ergitilerek, dikdörtgen kesitli nozul yardımıyla yüzeyi düz ve pürüzsüz olan ve 27 cm çapındaki bakır disk üzerine yüksek basınçlı ve yüksek safılıktaki (%99,999) argon gazı ile püskürtülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan şerit üretim işlemi 10x0,7 mm boyutlarında dikdörtgen kesitli nozul, 52 m.s<sup>-1</sup>'lik disk hızı ve 0,5 bar'lık püskürtme gaz basıncı değerleri kullanılmıştır. Nozul ile disk arasındaki mesafe ise 1 mm olarak belirlenmiştir. Üretilen tozların mikroyapısını belirlemek amacıyla sırasıyla bakalite alma, zımparalama, parlatma ve kimyasal dağıtma işlemleri yapılmıştır. Bakalite alma işlemi soğuk katılaştıran epoksi reçine kullanılmıştır. Hem ingot alaşım hem de üretilen şeritler sırasıyla 800, 1000, 1500, 2000 numaralı zımparalar ile zımparalanmış ve 3 µm'luk elmas solüsyon ile parlatılmıştır. Mikroyapıdaki fazları ortaya çıkartmak amacıyla %3 nitrik asit içeren nital ayracı kullanılmıştır.

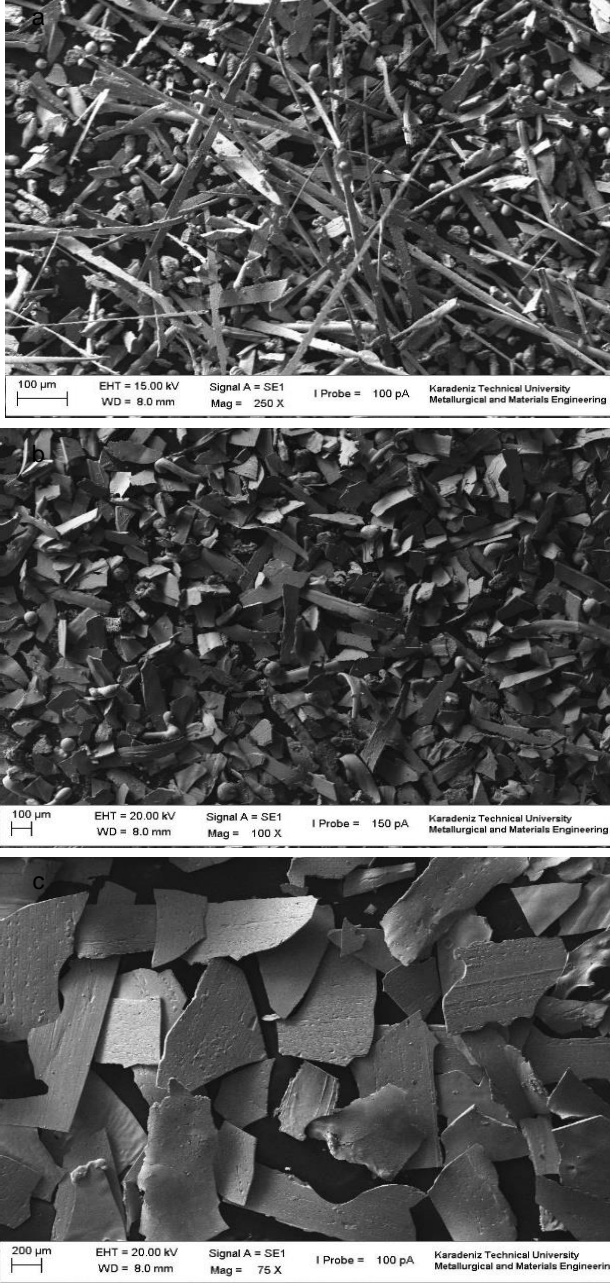
Melt spinning yöntemiyle üretilen Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> alaşım şeritlerinin morfoloji ve mikroyapı incelemelerinde Zeiss EVO MA model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Üretilen şeritlerin faz yapısı Cu Kα radyasyon kaynağına sahip (X'Pert<sup>3</sup> Powder model) XRD cihazında analiz edilmiştir. Yapıda bulunan faz dönüşümü ve Curie sıcaklıkları, Linseis PT 1600 model cihaz ile diferansiyel taramalı kalorimetre analizi kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan DSC analizlerde numune, 20 °C/dk hızla 900 °C'ye kadar ısıtılmıştır.

## 3. Bulgular ve Tartışma

Deneysel çalışmalarda kullanılan ve döküm yoluyla üretilen ingot alaşımın SEM'de çekilen mikroyapısı Şekil 1'de verilmiştir. İngot halinde Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> alaşımının mikroyapısı ortalama 51 µm boyutunda dendritik tanelerden oluştuğu tespit edilmiştir. Alaşımın



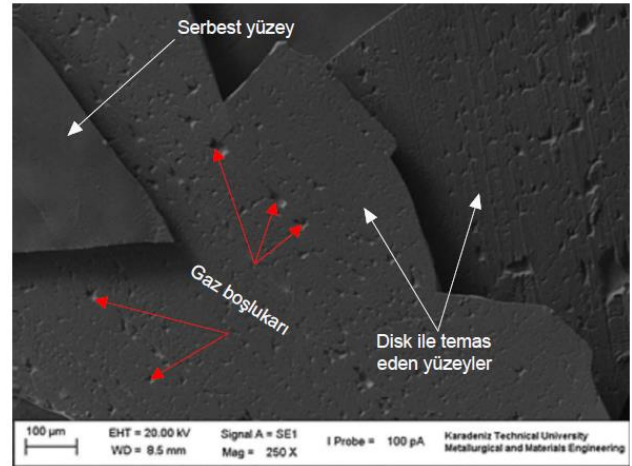
mikroyapısında iki faz bulunmaktadır; bunlardan birincisi, matris fazını oluşturan ve sert ferromanyetik özelliklere sahip  $Nd_2Fe_{14}B$  fazı, diğeri ise yumuşak manyetik özelliklere sahip ve tane sınırlarında bulunan Nd'ca zengin fazdır [15,16]. Yapıda serbest halde  $\alpha$ -demir fazının bulunmaması alaşımın gevrek olmasına neden olduğu düşünülmektedir [B12].  $Nd_2Fe_{14}B$  fazı üzerinde yapılan EDX analiz sonucunda yapıda yaklaşık olarak ağırlıkça %27,7 Nd bulunduğu belirlenmiştir [16].



Şekil 2. Üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı pulsu tozların SEM mikro görüntüleri. Elek aralığı olarak toz boyutları: (a) -25 µm/Tava, (b) -90/+63 µm, (c) -250/+180 µm

Şekil 2'de melt spinning tekniği kullanılarak üretilen tozların morfolojileri gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, üretilen tozlar alaşımın fiziksel özelliklerine (gevrek karakterli) bağlı olarak sürekli formda olmayıp, genellikle

pulsu ve yapraksı şekilde oluşmuştur. Nispeten küçük boyutlu olan tozlar lifsi şekilde olup, lifsi tozların boyutları artıkça (yaklaşık olarak 100 ile 750 µm arasında) pulsu veya yapraksı forma dönüşmüştür. Üretilen farklı formdaki tozların kalınlıkları ise yaklaşık olarak 5–50 µm arasında değişmektedir. Şekil 3'deki SEM görüntüsünde pulsu tozların yüzey özellikleri incelenmiştir. Üretilen tozların yüzeyleri incelendiğinde, disk ile temas eden yüzeyin morfolojisinin, disk ile temas etmeyen, diğeri bir ifadeyle serbest yüzeyin morfolojisinden oldukça farklı olduğu ortaya çıkmıştır (Şekil 3). Serbest yüzey üzerinde metal akış çizgilerinin olduğu görülürken, disk ile temas eden yüzeyde küçük boyutlu gaz boşluklarının olduğu tespit edilmiştir [17]. Yüzeyde bulunan gaz boşluklarının yerel olarak soğuma hızının farklı olmasına neden olduğu düşünülmektedir [8]. Yapp ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada [18], ortam basıncının 50 kPa altında olduğunda veya ortamın vakum altına alındığında üretilen tozların daha iyi ve uniform manyetik özelliklere sahip olduğunu tespit etmişlerdir. Bu çalışmadan da anlaşılacağı üzere, disk ile temas eden yüzeyde meydana gelen gaz boşlukları ısı iletim katsayısını azalttığı için mikroyapıdaki tane boyutunun artmasına, dolayısıyla manyetik özelliklerin azalmasına neden olmaktadır.

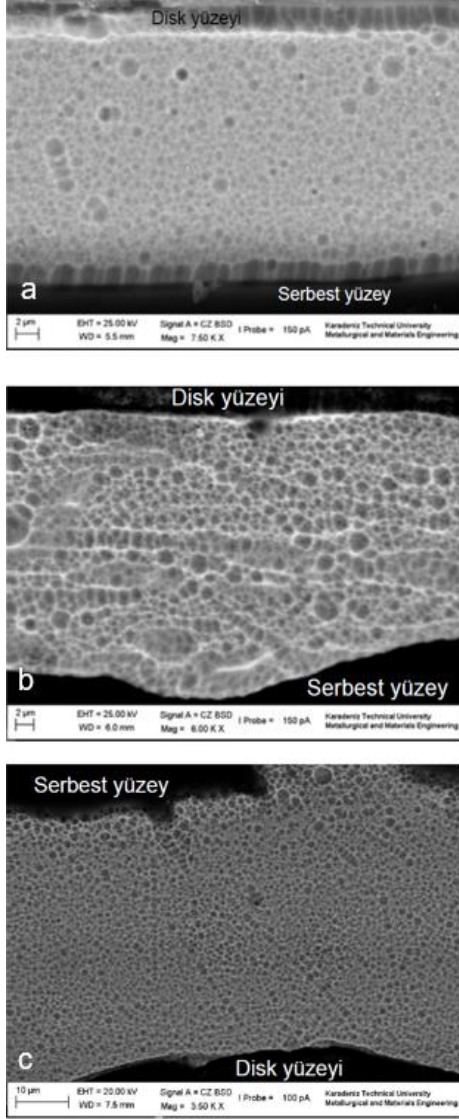


Şekil 3. Üretilen pulsu tozların yüzey morfolojileri

Geri saçılan elektron yöntemiyle SEM'de çekilen toz mikroyapı fotoğrafları Şekil 4'de gösterilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere, mikroyapı kısmen homojen olmakla birlikte eş eksenli hücreli [14, 16] yapılardan oluşmaktadır. Tozların üretiminde kullanılan bakır disk ile temas eden yüzeye yakın bölgede bulunan tanelerin boyutlarının serbest yüzeye yakın bölgede bulunan tanelere göre nispeten daha ince olduğu görülmektedir [10]. Şerit kalınlığına bağlı olarak mikroyapısal özellikler değiştiğinden üretilen farklı kalınlıktaki tozların ortalama tane boyutu yaklaşık olarak 0,91 µm'dir.

Üretilen şeritlerin kalınlığa bağlı mikroyapı değişimi Şekil 5'deki grafikte verilmiştir. Farklı şerit kalınlıkları kullanılarak yapılan tane boyutu analizde, şerit kalınlığının azalmasına

bağlı olarak mikroyapıdaki tane boyutunun azaldığı tespit edilmiştir. Tane boyutu ölçümlerinde minimum toz kalınlığı için (5 µm) ortalama tane boyutu 0,69 µm, maksimum toz kalınlığı (48 µm) için ise 1,3 µm olarak ölçülmüştür. (Şekil 5) [11].



Şekil 4. Üretilen Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> alaşımı tozların kesitlerinden elde edilen mikroyapıları. Şerit kalınlıkları (a) 14 µm, (b) 29 µm, (c) 45 µm

Melt spinning hızlı katılaştırma tekniğinde soğuma hızlarının çok yüksek olmasından dolayı soğuma hızının belirlenmesi oldukça zordur. Bu nedenle melt spinning yöntemiyle üretilen tozların soğuma hızlarının belirlenmesinde deneysel çalışmalardan da yararlanılarak ortaya konan ampirik formüller vardır. Aşağıda R ile ifade edilen soğuma hızı bağıntısı [19,20] melt spinning yönteminde elde edilen tozların soğuma hızlarının hesaplanmasında kullanılmaktadır.

$$R = \frac{n \times h \times (T - T_w)}{C \times \rho \times d} \quad (1)$$

Burada; n, toza bağlı şekil faktörü T<sub>w</sub>, diskin yüzey sıcaklığı, T, alaşımın ergime sıcaklığına eşit tozun ilk sıcaklığı, h, toz ile disk arasındaki ısı transfer katsayısı, d, şerit kalınlığı, ρ, alaşımın yoğunluğu, C ise katılma sırasında açığa çıkan ergime gizli ısı olarak tanımlanmaktadır. Bu denkleme göre aynı üretim koşulları için şerit kalınlığının azalması soğuma hızının artmasına neden olmaktadır.

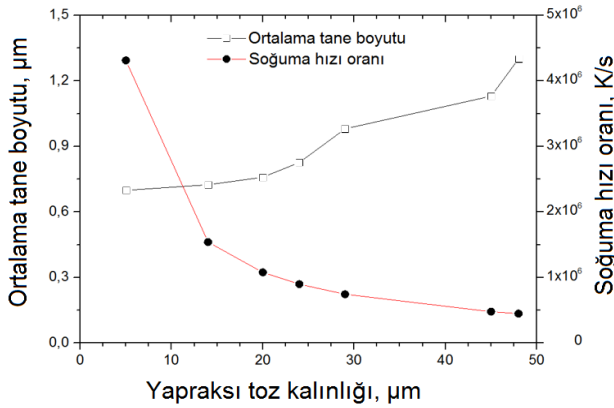
Bu çalışmada üretilen Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> alaşımı tozların (1) nolu eşitlikte belirtilen parametrelerle ilgili değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 4. Melt spinning yöntemiyle üretilen Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> alaşımı tozların fiziksel özellikleri [20]

Fiziksel Özellikler	
n	1
C	502 Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
T	1650 K
ρ	7,4 x 10 <sup>3</sup> kgm <sup>-3</sup>
d	5 – 48 µm
T <sub>w</sub>	293 K
h	59 kJm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

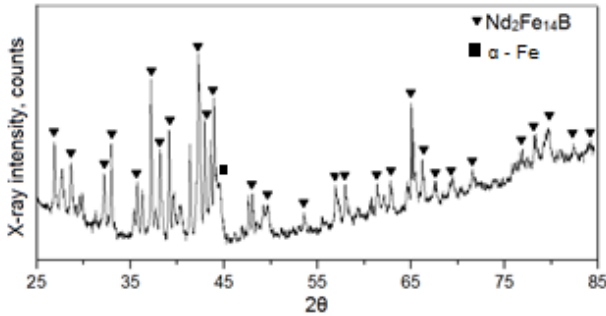
(1) nolu eşitlik kullanılarak elde edilen soğuma hızları Şekil 5'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, soğuma hızı ile ortalama mikroyapı tane boyutu ters orantılı olarak değişmektedir. Bir başka ifade ile soğuma hızının artması mikroyapının incelmeye neden olmaktadır [14]. (1) nolu eşitlik kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda, 5 µm kalınlığındaki pulsu toz için soğuma hızı 4,3 x 10<sup>6</sup> K/s olurken, 48 µm kalınlığındaki toz için ise 4,7 x 10<sup>5</sup> K/s olarak elde edilmiştir.

Hızlı katılaştırma tekniği ile üretilen NdFeB alaşımı pulsu tozlarına ait XRD analizi Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, yüksek soğuma hızlarına rağmen amorf bir yapı yerine mikrokristalin bir yapı oluşmuştur. Bunun nedeni ise Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> alaşımının camsı yapı oluşturma yeteneğinin çok düşük olmasından kaynaklanmaktadır [21]. Yaklaşık olarak 20 µm kalınlığındaki tozların kullanıldığı analizde, yapının Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B ve α-Fe fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir [20]. Literatüre uygun olarak Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B fazına ait pikler,



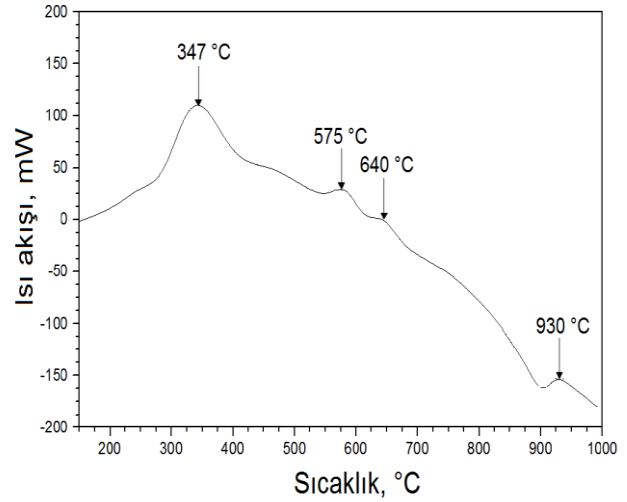
Şekil 5. Pulsu toz kalınlığına bağlı olarak ortalama tane boyutu ve soğuma hızı oranındaki değişim.

$2\theta = 32-41^\circ$  açısı değerleri arasında görülmektedir [B18-B17-B19]. Tetragonal kristal kafes yapısına sahip olan  $Nd_2Fe_{14}B$  fazı sert manyetik faz olarak nitelendirilirken,  $\alpha-Fe$  ise yumuşak manyetik faz olarak tanımlanmaktadır.  $\alpha-Fe$  fazı, üretilen tozların manyetik özelliklerinin düşmesine neden olduğu yapılan önceki çalışmalarda ifade edilmiştir [8, 21, 22],



Şekil 6. Melt spinning yöntemiyle üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_6$  pulsu tozların XRD analizi.

Şekil 7'de  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı tozlarına ait DSC analizi sonucu verilmiştir. Burada üç adet ekzotermik pik görülmektedir. Yapılan termal analizde üretilen tozlar için ferromanyetik özelliklerin paramanyetik özelliklere dönüştüğü sıcaklık değeri (Curie sıcaklığı)  $347^\circ C$  olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık değerinden sonra DSC eğrisinde görülen piklerden  $575^\circ C$  düşük ötektik noktasını gösterirken,  $640^\circ C$ 'de görülen pik ise üçlü ötektik noktayı göstermektedir.  $640^\circ C$ 'deki ekzotermik pik  $Nd_2Fe_{14}B$  fazının oluşum sıcaklığı olarak nitelendirilmektedir [23].



Şekil 7. Hızlı katılaştırılarak üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşım tozlarının DSC eğrisi

#### 4. Sonuçlar

Melt spinning yöntemiyle hızlı katılaştırılarak üretilen  $Nd_{15}Fe_{77}B_8$  alaşımı tozlarının morfolojisi toz boyutuna bağlı olarak değişmektedir. Küçük boyutlu tozlar lifsi şekilde oluşurken, toz boyutunun artmasına bağlı olarak toz şekli pulsu forma dönüşmüştür. Üretilen farklı formdaki tozların kalınlıkları 5 ile  $50\ \mu m$  arasında değişmektedir.

Yapılan yüzey morfolojisi incelemelerinde, şeritlerin disk ile temas eden bölgesinde gaz boşlukları tespit edilirken disk ile temas etmeyen serbest bölgede metal akış çizgileri görülmektedir.

$Nd_{15}Fe_{77}B_8$  magnet alaşımının ingot halindeki mikroyapısı dendritik tanelerden oluşurken, melt spinning yöntemiyle üretilen tozların ise eş eksenli hücrelerden meydana gelmektedir. Üretilen tozların kalınlıklarının azalması soğuma hızının artmasına neden olmaktadır. Buna göre; pulsu toz kalınlığının azalmasına bağlı olarak mikroyapıdaki ortalama tane boyutu azalmıştır.

Üretilen tozların sert manyetik faz olan  $Nd_2Fe_{14}B$  ve yumuşak manyetik özelliklere sahip  $\alpha-Fe$  fazlarından oluştuğu belirlenmiştir.

Yapılan DSC analizinde, ferromanyetik özelliklerin paramanyetik özelliklere dönüştüğü Curie sıcaklığı ise  $347^\circ C$  bulunmuştur. Aynı zamanda yapıdaki faz dönüşümleri sırasıyla  $575^\circ C$  ve  $600^\circ C$ 'lerde gerçekleşmiştir.

#### 5. Teşekkür

Bu çalışmanın yapılmasına 114M501 numaralı proje ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız.

#### 6. Kaynaklar

[1] Handoko E. and Manaf, A., Fabrication and characterization of Nd-Fe-B magnetic alloy prepared



- by arc melting furnace method for permanent magnet, *Material Science and Technology*, 181-186.
- [2] Sugimoto S., Current status and recent topics of rare-earth permanent magnets, *J. Phys.* vol. 44, 1-11, 2011.
- [3] Felix, J. V. and Laura H. L., Advanced permanent magnetic materials, *Nanomagnetism*, Chapter 7, 160-162.
- [4] Shaw, S., Constantinides, S., Permanent magnets: the demand for rare earths, 8th Int. Rare Earths Conf. Hong Kong: Innovation Metals Corp., 13 – 15, 2012.
- [5] Davies, B. E., Mottram, R. S., Harris, I.R., Recent developments in the sintering of NdFeB, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 67, 272-281, 2001.
- [6] Theisen, E. A., Davis, M. J., Weinstein, S. J., Steen P. H., Transient behavior of the planar-flow melt spinning process, *Chemical Engineering Science*, vol. 65, 3249-3259, 2010.
- [7] Chamberod, A., Vanoni, F., NdFeB magnets by melt spinning, *Concerted European Action on Magnets*, 1989.
- [8] Wang, C., Yan, M., Effect of ambient gas pressure on the microstructure and magnetic properties of melt spun Nd<sub>10</sub>Fe<sub>83</sub>Zr<sub>1</sub>B<sub>6</sub> nanocomposite, *Materials Science Engineering*, vol. 128, 216-219, 2006.
- [9] Öztürk, S., Metoğlu, A., İcin, K., Öztürk B., Production of AA7075 aluminium alloy ribbons by melt spinning method, *International Porous Powder Materials*, 141-145, 2015.
- [10] Öztürk, S., İcin, K., Kaftelen, H., Öztürk, B., and Göbülük, M., Investigation of production of rapidly solidified 304 stainless steel ribbons by melt spinning method, 7<sup>th</sup> International Powder Metallurgy Conference and Exhibition, 2014.
- [11] Croat, J. J., Current status of rapidly solidified Nd-Fe-B permanent magnets, *IEEE Transactions On Magnetism*, vol. 25, 3350-3355, 1989.
- [12] Manaf, A., Al-Khafaji, M., Zhang, P.Z., Davies, H.A., Buckley, R.A., Rainforth, W.M., Microstructure analysis of nanocrystalline Fe-Nd-B ribbons with enhanced hard magnetic properties, *Magn. Mater*, vol. 128, 307-312, 1993.
- [13] Wecker, J., Schultz, L., *Appl. Phys.*, vol. 62, 990-993, 1987.
- [14] Marashi, S.P.H., Abedi, A., Kaviani, S., Aboutalebi, S.H., Rainforth, M. Davies, H. A., Effect of the melt-spinning roll speed on the nanostructure and magnetic properties of stoichiometric and near stoichiometric Nd-Fe-B alloy ribbons, vol. 42, 2009.
- [15] Saleh, M.H., Othman, E.A., Roslani, N., Mohammad, M., Effect of Zr addition on Nd-Fe-B sintered magnet.
- [16] Vasilenko, D.Yu., Shitov, A.V., Vlasuga, A.V., Popov, A.G., Kudrevatykh, N.V., Peechishcheva N.V., Microstructure and properties of Nd – Fe – B alloys produced by strip casting and of permanent magnets fabricated from them, *Metal Science and Heat Treatment*, vol. 56, 585-590, 2015.
- [17] Yapp, R., Davies, H.A., Leccabue, F., Watts, B.E., The influence of ambient gas pressure on the surface quality and magnetic properties of nanocrystalline NdFeB based melt spun ribbons, *Materials Letter*, vol. 38, 33-38, 1999.
- [18] Zhanyong, W., Wenqing, L., Bagxin, Z., Jiasen, N., Hui, X., Youngzheng, F., Minglin, J., High coercivity Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B/ $\alpha$ -Fe nanocomposite magnets, *Physica B*, vol. 404, 1321-1325, 2009.
- [19] Kim, W. T., Cantor, B., The variation of grain size with cooling rate during melt spinning, *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 24, 633-637, 1990.
- [20] Ozawa, S., Saito, T., Motegi, T., Effects of cooling rate on microstructures and magnetic properties of Nd-Fe-B alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 363, 263-270, 2004.
- [21] Sun, W., Li, S., Quan, M., The effect of phase constituent on the magnetic properties for melt spun Nd<sub>15</sub>Fe<sub>77</sub>B<sub>8</sub> ribbons, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 176, 307-312, 1997.
- [22] Hui, X., Jiarsen, N., Minyuan, Z., Bangxin, Z., Yuanda, D., Xueshan, X., Crystallization behavior of melt-spun NdFeB permanent magnets, *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, vol. 12, 720-722, 2002.
- [23] Vail, F., Nevalainen, E., Sagawa, M., Hiraga, K., Park, K.T., Improvement of coercivity of sintered NdFeB permanent magnets by heat treatment, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1329-1334, 2002.

# THE INVESTIGATE OF FATIGUE BEHAVIOR IN CULTIVATOR SPRINGS KÜLTİVATÖR YAYLARINDA YORULMA DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Hamit Adin<sup>a</sup>, Raşit Koray Ergün<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Batman Üniversitesi Makine Müh. Bölümü, Batman, Türkiye, E-posta: hamit.adin@batman.edu.tr

<sup>b</sup> Batman Üniversitesi Makine Müh. Bölümü, Batman, Türkiye, E-posta: rasitkoray.ergun@batman.edu.tr

## Özet

Bu çalışmada, kùltivatör yaylarının yorulma davranışları hem deneysel hem de nùmerik olarak incelenmiştir. Çalışmanın temel amacı, kùltivatörlerde kullanılan yayların yorulma yerini bulmaktır. Yorulma testlerinde kùltivatörlerde kullanılan yay çelikleri seçilmiştir. Nùmerik analizler Sonlu Elemanlar Metodu(SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel ve nùmerik sonuçlar ayrı ayrı olarak verilmiştir. Sonuçlar, yayların kanca kısmına yakın yerlerde hasar gördüğünü göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** kùltivatör, yorulma, yay

## Abstract

In this study, the fatigue behavior of cultivator springs has been investigated both experimentally and numerically. The main purpose of this study is the find of fatigue place of springs the used in cultivators. The numerical analyses were performed using Finite Element Method (FEM). The FEM analyses were performed with Ansys (v. 14.0.1). The numerical and experimental results are presented as separately. The spring cultivator was used in fatigue tests. The results showed that damaged in areas to close the hook of the cultivator bows.

**Keywords:** cultivator, fatigue, spring

## 1. Giriş

Makine elemanları genel olarak değişken yüklerin ve gerilmelerin etkisi altındadır. Elemana etki eden yükler statik olsa bile kesitinde meydana gelen gerilmeler değişken olabilir. Değişken gerilmelerin etkisi altında malzemenin içyapısında meydana gelen değişikliklere yorulma ve elemanın kopuncaya kadar dayandığı süreye de ömür adı verilir[1]. Tekrarlanan gerilmeler altında çalışan metalik parçalarda, gerilmeler parçanın statik dayanımından küçük olmalarına rağmen, belirli bir tekrarlanma sayısı sonunda genellikle yüzeyde bir çatlama ve bunu takip eden kopma olayına neden olurlar. Yorulma kırılması gevrek bir hasar olduğundan nerede ve ne zaman olacağını önceden kestirmek zordur. Yorulma kopmaları, yapı içerisindeki hesaplanan gerilmeler elastik bölgede (Hooke Eğrisi) bulunmasına rağmen hasar meydana gelir. Ancak bu olay genellikle düzensiz bir gerilme dağılımı söz konusu olduğu durumlarda ortaya çıkar[2,3]. Yorulma kopmasına uğrayan parçalara örnek olarak miller, bağlantı çubukları ve dişliler gibi hareketli parçaları gösterebiliriz. Otomotiv ve uçak endüstrisindeki parçalar ile kompresör, pompa, türbin gibi makinelerin parçalarında görülen mekanik hasarların yaklaşık % 90'ı yorulma sonucunda olmaktadır [4].

Mühendisleri endişeye sevk eden yorulma hasarları, ilk defa 1830 yılında W.A. Albert tarafından denenmiştir. Ancak tekrarlı değişen gerilmelerden kaynaklanan ilk büyük hasar 1840lı yıllarda demiryolu endüstrisinde görülmüştür. Demiryolu vagonları akslarında kesit değişikliğinin olduğu kısımlarda kırılmaların çok fazla olduğu dikkati çekmiştir[5].

Avrupa'da on dokuzuncu yüzyılın başlarında yorulma hasarının farkına varıldı. 1852'de Wöhler çekme, eğilme ve burulma tekrarlı yük değişkenlerine maruz kalan miller üzerinde geniş kapsamlı deneyler yürüttü. Yorulma, on dokuzuncu yüzyılın sonlarına doğru tasarım kriterlerine dahil edildi ve o zamandan beri çalışılıyor. Bununla birlikte önemli gelişmelerin çoğu 1950'lerden bu güne kadar meydana geldi. Günümüzde yorulma, pek çok mühendislik yapıları için tasarım şartnamelerinin bir parçasıdır. Çalışan parçaların yorulma performansını pek çok parametre etkiler. Bunlar, gerilme (yük), parçanın geometrisi ve özellikleri ve dış çevreyle ilgili parametrelerdir. Gerilme parametreleri, gerilmenin durumu, gerilme genliği, gerilme oranı, sabit veya değişken yükleme frekansı ve maksimum gerilmeyi içerir. Parçanın geometrisi ve özellikleri, gerilim arttırıcılar, boyut, gerilim eğimi, esas metal ve kaynakların metalürjik ve mekanik özelliklerini kapsar. Dış çevre parametreleri ise sıcaklık ve korozyif ortamlardır [6,7].

Yorulma hasarı gevrek bir kırılmadır, nerede ve ne zaman olacağını önceden tahmin etmek mümkün değildir. Yorulma kırılmalarını gevrek kırılmadan ayırt etmemizi sağlayan kırılma yüzeyindeki durak çizgileridir. Yorulma bütün malzemelerde gevrek türden kırılma meydana getirir. Tekrarlanan zorlamalar altında belirgin plastik şekil değiştirmeden çatlak ve bu çatlak zamanla yayılır, ani kırılma ile son bulur[8].

Yorulmaya genellikle içyapıda mevcut kusurlar civarında oluşan yerel gerilme yığılımları neden olur. Bunun için yorulma olayının içyapıyla ilgisi fazladır. İçyapıda mevcut kusurlar (çatlak, çentik, boşluk gibi) civarında gerilmeler ortalama gerilmeden daha büyüktür. Gerilmeden dolayı yerel plastik şekil değiştirmeler oluşur. Diğer taraftan dislokasyonlar hareket ederek kayma bantlarını oluştururlar ve bu bantlarda yüzeyde çıkıntılarının ve çöküntülerinin oluşmasında gerilme yığılımlarının nedenidir[9]. Bu olaylar sonucunda malzeme pekleşir, gevrekleşir ve neticede mikro çatlaklar oluşur. Bu mikro çatlaklar zamanla ilerler ve ani yorulma kırılmasına neden olur [10, 11]. Çok eksenli gerilme hali yorulma mukavemetine etki eder. Özellikle değişken kesitli parçalarda çok eksenli gerilme hali doğar. Parçanın mukavemetini azaltan bu tür gerilme yığılımlarını önlemek için kesit değişmelerine mümkün olduğu kadar büyük eğrilik yarıçapı verilir ve ani kesit daralmalarından kaçınılır[12, 13].



Sanayide en çok kullanılan makine elemanlarından biri yaylardır. Bunlardan en önemlilerinden biri de helisel yaylardır. Yayların malzeme seçimini yönlendiren birkaç faktör vardır. Bunlar yüklenme durumu, çalışma gerilimi aralığı, ağırlık, çalışma sınır ölçüleri, yorulma ömrü, sıcaklık, korozyon, üretim metodu ile malzeme özellikleri olarak sayılabilir. Yaylara uygulanan yük artırıldığında ve kullanılan yer sınırlandırıldığında yaylar daha yüksek çekme mukavemetine sahip malzemelerden yapılmalıdır. Eğer yayın üzerine etkiyen gerilme değeri yüksek ve yüklenme durumu dinamikse bu kez yorulma dayanımı yüksek malzemeler tercih edilmelidir[14]. Bu konuda aşağıda belirtilen birçok çalışma yapılmıştır.

Kaiser yaptığı çalışmada farklı malzemelerden üretilmiş helisel baskı yaylarının çok yüksek çevrim ömürlerini deneysel olarak araştırmıştır. Yay malzemesi olarak silisyum-krom alaşımı, silisyum krom vanadyum alaşımı ve paslanmaz çelik kullanana araştırmacılar 1,6 mm ve 3 mm olmak üzere iki farklı tel çapı kullanmışlardır. Deney sonucunda hasara uğramış yay numunelerinin hasar mekanizmalarını taramalı elektron mikroskobu yardımıyla araştırmışlardır[15]. Vizcaya ve diğerleri helisel basınç yaylarının ömrünü çok eksenli yorulma kriteri esasına göre tespit etmek amacıyla sayısal ve deneysel kısımları olan bir araştırma yapmıştır. Sonlu elemanlar analizlerini ANSYS programı ile yapan araştırmacılar sayısal çalışma ile deneysel sonuçlarının uyumlu olduğunu rapor etmiştir[16,17]. Paredes ve diğerleri helisel gergi yaylarının analizi ve optimizasyonu üzerine bir çalışma yapmıştır[18,19]. Özkan ve diğerleri helisel yayın bilgisayar ortamında tasarımını yapan bir program tasarlamışlardır. Yay çeşitleri, yay malzemeleri, tel çapı, yay çapı, sarım sayısı gibi parametreler kullanmış ve numerik analiz sonuçları ile mukayese edilmiştir[20].

Bu çalışmada kültüröllerde çok yaygın olarak kullanılan yayların yorulma davranışları deneysel ve nümerik olarak analiz edilmiştir. Deneysel çalışmalar yorulma cihazında nümerik çalışmalar ise Sonlu Elemanlar metodu ile yapılmıştır. Nümerik çalışmalarda Ansys (v 14.0.1) paket programı kullanılmıştır.

## 2. Kültivatörler ve Yaylar

**Kültivatörler;** toprakta en çok kullanılan alettir. Tarla yüzünü düzler, kabartır, yabancı otları söker, çok otlu tarlalarda bile rahatlıkla çalışabilir. İyi sürülmemiş, derin izler bulunan tarlalarda kullanılabilir. Anız bozma ve nadas işleminde de kullanılan basit ve kullanışlı bir alettir. Destek tekerli hafif tipleri olduğu gibi alet kombinasyonlarında döner tırmıklı olanlar da bulunur[21].

**Yaylar;** dış kuvvetlerin tesiriyle büyük miktarlarda elastik deformasyona uğrayarak enerji depolayan, dış kuvvet kaldırıldıktan sonra eski haline dönerek depoladığı enerjiyi geri veren makine elemanlarıdır. Enerji depolamak, titreşim ve darbe sönmölemek, kuvvet ve basınç gibi sistem parametrelerinin ölçüm ve ayar işlemlerini yapmak gibi amaçlarla makinelerde kullanılırlar.

Yaylar; taşıtlarda amortisör ve tampon yayları, hareketli kütlelerin durdurulması, makinelerin zemine bağlanması, motor supaplarının çalıştırılması, yaylı rondelâlar, gergi yayları, hidrolik-pnömatik valflerin ayarlanması, dinamometre, manometre vb. ölçü aletlerinde, mekanik

saatlerin zemberek yayı, oyuncak yayları v.b. yerlerde kullanılırlar.

### 2.1. Yaylarda Yorulma Performansını Artırma

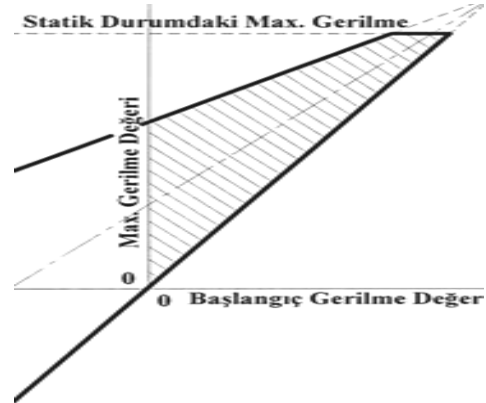
Güvenirlik birçok yay kullanıcısı için çok önemlidir. Uygun yayın seçilmediği birçok uygulamaya çalışmayacak ya da çok az verimle çalışacaktır. Bu yüzden değişken yükler altında çalışan yayların davranışı üzerine birçok çalışma yapılmıştır.

Eğer bir yay çalışma ömrü içerisinde 10000 çevrimden daha az çalışırsa o zaman çalışma statik kabul edilir. Bu durumda yorulma yayın performansına etki etmez. Çalışma 10000 çevrimden daha fazla ise yorulmanın yay performansına etki ettiği düşünülür ve dizaynında hesaba katılır.

#### Yayların yorulma performanslarına etki eden faktörler;

- Çalışma gerilmeleri,
- Malzeme yüzey kaliteleri,
- Aşınma

Yaylar; çalışma esnasında iki sabit pozisyon arasında çalışırlar. Bu pozisyonlarda çalışma gerilmesi basitçe hesaplanarak çalışma ömrünü tahmin edilir. Çalışma ömrünü tayin etmek için Goodman diyagramları kullanılır. Bu diyagramlar yapılan birçok deneyden elde edilen verilere dayanır. Goodman diyagramları kullanılan her bir malzeme tipi için ayrı ayrı elde edilebilir. Goodman diyagramının bir örneği Şekil 2.1'de verilmiştir. Eğer gerilmeler taralı alan içine düşerse yayın grafiğin temsil ettiği çevrim sayısı kadar çalışabileceği beklenebilir. Genellikle grafikler %95 güvenilirliği temsil eder. Yani yayların %95'inin belirtilen çevrimi rahatlıkla tamamlayacağı söylenebilir [22].

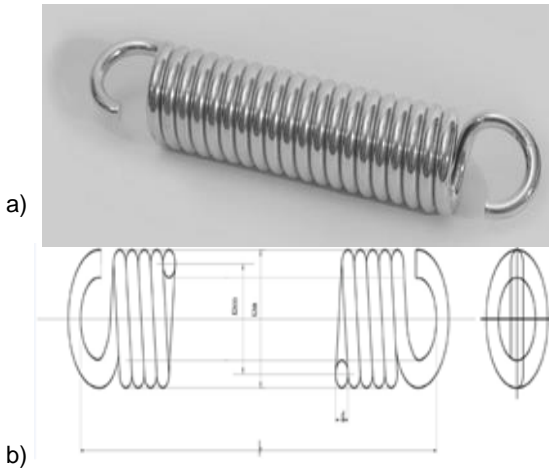


Şekil 2.1. Goodman Diyagramı [22]

Malzeme yüzey kaliteleri; yay yorulma riskini dikkate alan önemli bir faktördür. Malzemede meydana gelen yorulma çatlakları genellikle malzemenin yüzeyinde başlar. Bu yüzden daha iyi bir yüzey kalitesi daha iyi bir yorulma performansına karşılık gelir. Yüzey kalitesini arttırmak birçok metot mevcut olup yaylarda en çok tercih edilen çekiçle dövmedir. Buda yay malzemesinin yüzeyinde küçük taneciklerin yanmasına sebep olacaktır. Çekiçle dövme malzeme üzerinde küçük artık basma gerilmeleri oluşturur. Bu ise yayda oluşabilecek yorulma çatlak ilerleme şansını düşürür. Yaylarda aşınmaya sebep olan

birçok unsur vardır. Şekil 3.1 a'da gösterilen bir helisel basma yayı dinamik olarak çalıştığında maksimum sehim %85'i aşmaması gerekir. Sebebi ise bir helisel basma yayının aktif sarımın da sarımlarından bazılarının aşırı yük altında birbirine temas etmesinden dolayı azalmasıdır. Bu durumda sarımların temas yüzeylerinin birbirine değmesi söz konusudur. Bu ise aşınmaya, malzeme kesitinin azalmasına ve gerilmenin etkisinin artmasına neden olacaktır. Yaylar; çalışma esnasında mil ya da deliğin dış yüzeyleri ile temas ederse aşınmalar oluşur ve yayda erken bozulmalar meydana gelir. Özellikle yayın iç çapı aşırırsa bu bölgede çalışma gerilmeleri maksimum olduğundan aşınma daha ciddi sonuçlar doğurur. Sonuç olarak aşınmadan her ne pahasına olursa olsun kaçınılmalıdır [23].

### 3. Materyal ve Metot

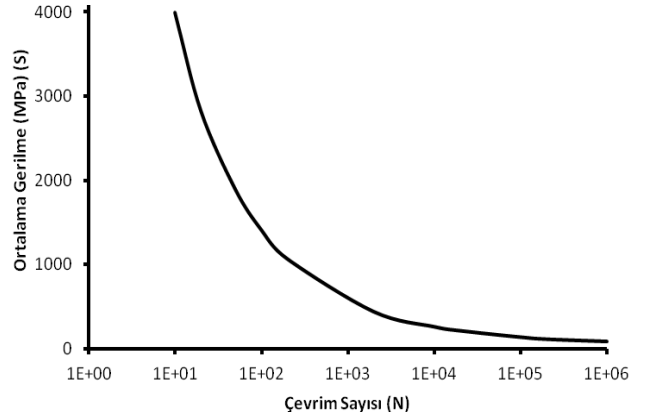


Şekil 3.1. Helisel yay(a) ve şematik resmi(b)

Çalışmamızda Şekil 3.1'de gösterilmiş olan çelik helisel yay kullanılmıştır. Yay çelikleri, yüksek karbon oranı ve silis, mangan, molibden, vanadyum gibi alaşım elemanları ile su verme ve menevişleme işlemleri nedeniyle sahip oldukları yaylanma yeteneğinden dolayı, yaylanması gereken her çeşit parça yapımında kullanılacak çeliklerdir. Bu çeliklerin yaylanma yeteneği, esnek şekil değiştirme özelliğine dayanır[22,23].

Çalışmamızda kullanılan yayın tel çapı 12 mm, toplam uzunluk 358 mm, sarım sayısı 22 ve toplam yay çapı 58 mm'dir. Deneyde kullanılan yay çeliğinin metalografik bileşiminde 0.35-0.42 oranında Karbon (C), 1.40-1.60 oranında Silisyum (Si), 0.50-0.80 oranında Mangan(Mn) bulunmaktadır.

Yay çeliğinin mekanik özellikleri  $P_{max}=0.050$ ,  $S_{max}=0.050$ ,  $N_{max}=0.07$  'dir. Akma dayanımı  $1030 \text{ N/mm}^2$ , Çekme dayanımı  $1180-1370 \text{ N/mm}^2$ , Kopma uzaması % 6'dır. Yayın üretildiği malzemeye ait elde edilen S-N diyagramı Şekil 3.2'de gösterilmiştir.

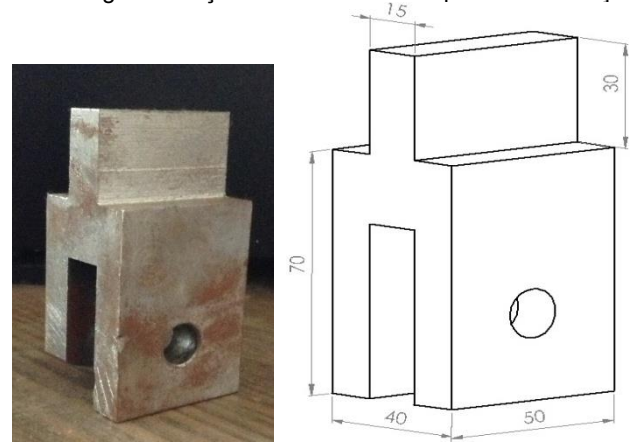


Şekil 3.2 Yay Malzemesinin S-N Diyagramı

### 4. Deneysel ve Nümerik Çalışmalar

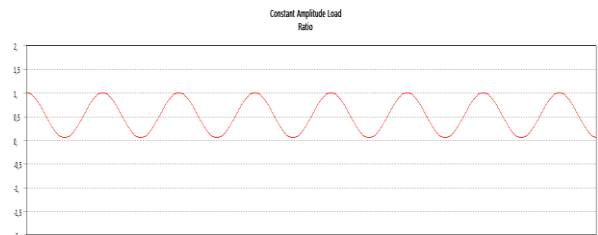
#### 4.1. Deneysel Çalışma ve Sonuçları

Deneyler 25 kN'lik Shimadzu (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japonya) universal test cihazında yapılmıştır. Helisel yayın cihaz çenelerine bağlanabilmesi için Şekil 4.1'de gösterilmiş olan iki adet aparat üretilmiştir.



Şekil 4.1 Çene aparatı (delik çapı 7 mm)

Deney cihazına bağlanan yay bir ucundan sabitlenerek diğer ucundan kuvvet uygulanması suretiyle yorulma testine tabi tutulmuştur. Yorulma testi sırasında frekans 5 Hertz alınmıştır ( $R = \frac{F_{min}}{F_{max}} = 0,05$ ). Yükleme sırasında yük dalgası formu olarak sinüzoidal dalga kullanılmıştır. Kullanılan dalga formu Şekil 4.2'de verilmiştir. Ayrıca deneyler oda sıcaklığında ve %50nem oranında yapılmıştır. Yayın, üretilen aparatlar yardımıyla universal test cihazına bağlanmış hali Şekil 4.3'te verilmiştir.



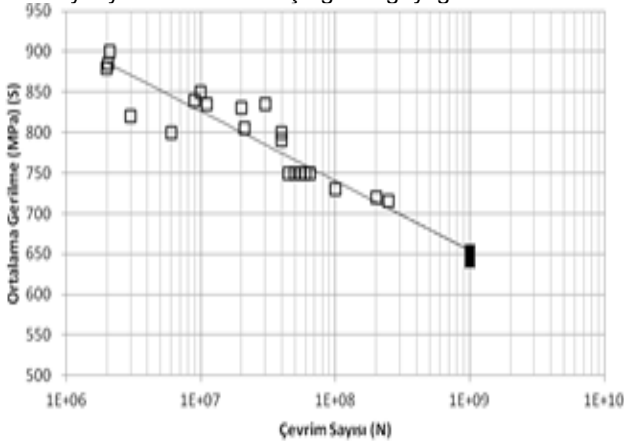
Şekil 4.2 Uygulanan yük oranı grafiği

Test edilecek numune cihaza yerleştirildikten sonra çalışma esnasında numunenin simetri ekseninin sapmamasına dikkat edilmiştir. Numuneye uygulanacak olan yükleme aralığı belirlenmiş ve bu sınırlar içinde numuneye alternatif yükleme uygulanmıştır. Deney süresince belirli aralıklarla numunede çatlak oluşup oluşmadığı kontrol edilmiştir. Çatlak oluşumu gözlemlendiği takdirde veya yorulma dayanım limiti olan  $10^7$  çevrim tamamlandığında deney sonlandırılmıştır. Deneyler sonucunda yay için elde edilen S-N diyagramı Şekil 4.4'te verilmiştir. S-N diyagramı incelendiğinde artan gerilme değerinin çevrim sayısının düşmesine sebep olduğu görülmektedir. Gerilme için 650 MPa değeri yorulma sınırıdır. Yani 650 MPa değerinin altında ki bütün gerilme değerlerinde yay ömrü sonsuz kabul edilen  $10^9$  çevrim sayısına ulaşmıştır.

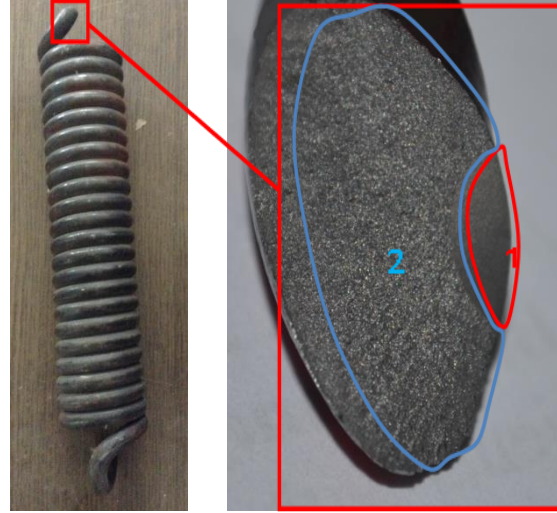


Şekil 4.3 Yayın çeneler arasına bağlanmış hali

Deney sonucu yaylardaki hasar bölgeleri incelendiğinde uçlarda yer alan kanca kısımlarına çok yakın noktalarda hasarın meydana geldiği görülmüştür. Hasara uğramış bir yaya ait hasar bölgeleri Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Şekilde 1 ile gösterilen bölge yorulma hasarının başladığı bölgeyi, 2 ile gösterilen bölge ise yorulma çatlağının ilerlemesi nedeniyle yıkıcı hasarın oluştuğu bölgeyi göstermektedir.



Şekil 4.4 Yay için Elde Edilen S-N Diyagramı (□:Hasara uğramış numuneler, ■: Hasara uğramamış numuneler)

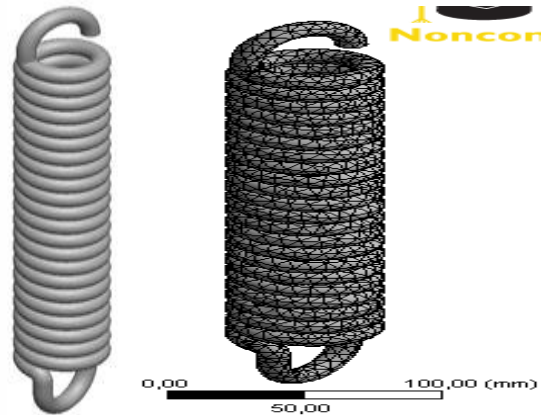


Şekil 4.5 Hasara Uğramış Yaya Ait Görüntü

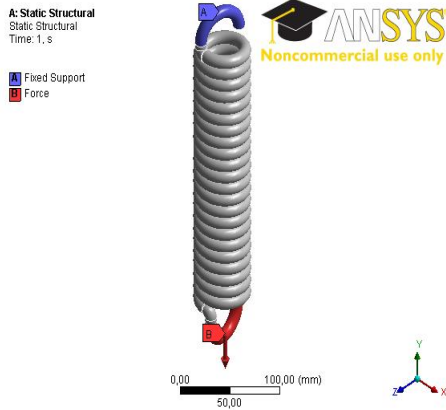
#### 4.2. Nümerik Çalışma ve Sonuçları

DeneySEL çalışma ile aynı şartlarda nümerik çözüm gerçekleştirilmiştir. Nümerik çözümde Sonlu Elemanlar Metodu kullanılmıştır. Sayısal çalışma için Solid Works 2012 programında yay modeli çizilmiştir. Elde edilen model IGES formatına çevrilerek ANSYS (v.14.0.1)[24] programına aktarılmıştır. Sonlu eleman hesaplamaları için oluşturulan ağ yapısı Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Yay modeli bir ucundan sabitlenmiş diğer ucundan ise çekme kuvveti uygulanarak analizler gerçekleştirilmiştir. Modele uygulanan sınır şartları Şekil 4.7'de gösterilmiştir.

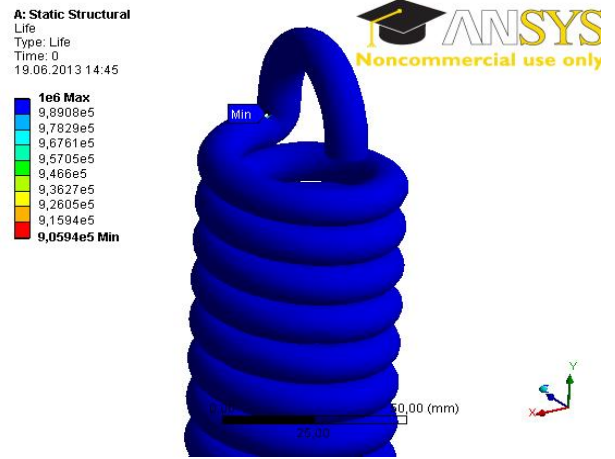
Analizde; sonlu elemanlar analizi için Tetrahedrons mesh kullanılmıştır. Kullanılan eleman tipi üçgen tabanlı piramit şeklindedir. Bunda helisel bir geometrinin olması da bir etkindir(Şekil 4.6).



Şekil 4.6 Sayısal Hesaplama için Kullanılan Yay Modeli ve Ağ Yapısı

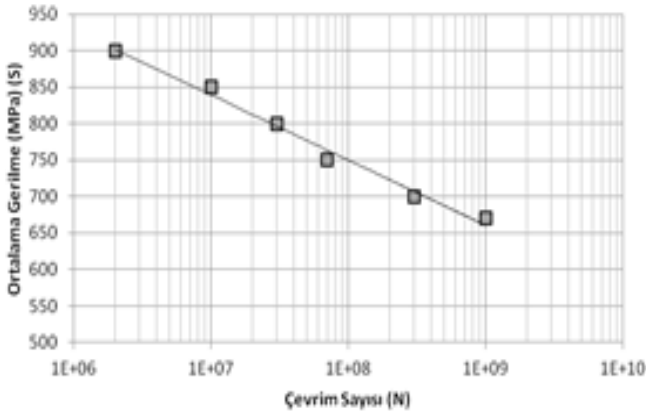


Şekil 4.7 Sayısal Modele Ait Sınır Şartları



Şekil 4.9 Yorulmanın Başladığı Nokta

Nümerik analizler sonucunda elde edilen S-N diyagramı Şekil 4.8'de verilmiştir. Diyagram incelendiğinde deneysel çalışma sonucunda elde edilen değerlerle yakın sonuçların ortaya çıktığı gözlenmiştir. Deneysel sonuçlardan küçük bir miktar daha yüksek ömür değerlerinin elde edilmesi, deneysel çalışma sırasında veya numunenin yapısından kaynaklanan iç süreksizlik problemleri, korozyon, nakliyat hasarları vb. olumsuzluklar gösterilebilir.



Şekil 4.8 Sayısal Çalışma Sonucunda Elde Edilen S-N Diyagramı

Nümerik çalışma sonucunda yorulma değerleri ile birlikte yorulmanın başladığı noktayı ve bölgeyi gözlemek mümkündür. Şekil 4.9'da yorulmanın başladığı noktayı gösteren detay resmi verilmiştir. Burada hasarın yayın ucunda bulunan kanca kısmında olduğu görülmüştür.

## 5. Sonuçlar

Çalışmamızda zirai tarım makinelerinden olan yaylı kültivatörlerde kullanılan yayların yorulmaya bağlı hasarları deneysel ve nümerik olarak araştırılmıştır. Deneyler gerçekleştirilirken yük oranı 0.05 ve frekans 5 Hertz alınmıştır. Çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlara varılmıştır;

- 1) Sonlu Elemanlar Analizi ile elde edilen nümerik sonuçlar ile deneysel sonuçların birbirine yakın çıktığı gözlenmiştir. Ayrıca deneysel ve nümerik S-N diyagramları da birbirine çok yakın elde edilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde sayısal ve deneysel sonuçların birbiriyle uyum içerisinde olmakla birlikte çok küçük farklılıklar içerdiği görülmektedir.
- 2) Yayda meydana gelen yorulma hasarının yayın kanca kısmına yakın olan bölgelerde olduğu gözlenmiştir.
- 3) Yaydaki yorulma hasarının yay modelinden çok kültivatör konstrüksiyonundan da kaynaklanabileceği görülmüştür.

## Kaynaklar

- [1] ASM Handbook, Vol.19 Fatigue and Fracture, 1997.
- [2] Çimenoglu, H., Kayalı, Ş., Sabri, E. Malzemelerin Yapısı ve Mekanik Davranışları. İTÜ Metalürji Müh. Bölümü, 160-183, 1986.
- [3] Dağ, S., Fıçıcı, F., Geniş, K. İş Makinelerinde Kırılma ve Yorulma Problemlerinin Sonlu Elemanlar Yöntemiyle İncelenmesi. Mühendis ve Makine, 48 (571), 3-4, 2007.
- [4] Ekmekçi, B. Makine Elemanları Ders Notu. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, Zonguldak (2005).
- [5] Frost, N.E, Marsh, K.J., Pook, L.P. Metal Fatigue, Oxford p;54-65,1974.
- [6] Meyers, M. A., Chawla K. K. Mechanical Behavior of Materials, Prentice Hall, 1999.
- [7] Moore,H.F, Kommers, J.B, The Fatigue Of Metals. N.York. p;5-12, 1972.

- [8] Saatçı, G.E., Tahralı N. Birikimli Hasar Teorileri ve Hareket iletim Elemanına Uygulanması. Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi, v;1, 21-30, 2003.
- [9] Stephens, R. I., Fatemi, A., Stephens, R. R. Fatigue Design Criteria, Metal Fatigue in Engineering, 2, p;19-31, 2001.
- [10] William, F.S, Kınıkoğlu, N. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Literatür Yayıncılık, 2002.
- [11] Savaşkan, T. 2004. Malzeme Bilgisi ve Muayenesi. Beta Basım A.Ş. 355-360, Trabzon.
- [12] Turan, M.Y. Mekanik Yüzey İşlemlerinin Malzemelerin Yorulma Davranışına Etkisi. Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 86s, 2011.
- [13] Meyers, M. A., Chawla K. K, Mechanical Behavior of Materials, Prentice Hall, 1999.
- [14] <http://www.mykcelikyay.com/>
- [15] Kaiser, J. Untersuchung über das Auftreten von Geräuschen beim Zugversuch, Dr. -Ing.Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen und Elektrotechnik der Technischen Universität München (TUM), 1950.
- [16] Llano-Vizcaya L. D. Veça, Stres relief effect on fatigue and relaxation of compression springs, Materials and Design 28 1130-1134 (2007)
- [17] L. Del Llano-Vizcaya ve diğ.. (2006), Multiaxial fatigue and failure analysis of helical compression springs, Engineering Failure Analysis 13, 1303–1313.
- [18] Paredes M., Sartor M., Masclat M., An optimization process for extension spring design, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, Vol. 191 Issue 8-10, p.783-797, 2001.
- [19] Paredes M., Sartor M., Wahl J.C., 2002, Optimisation Techniques for Industrial Spring Design, Optimization in Industry, p.315-326.
- [20] Özkan, M.T., Dündar K., Gümüş F., Bilgisayar destekli helisel yay tasarımı ve sonlu elemanlar analizi, TÜBAV Bilim, Cilt:2, Sayı:2, s:199-210, 2009.
- [21] Megep, Toprak İşleme Alet Ve Makineleri Modülü, Ankara, (2006).
- [22] <http://www.batiyay.com.tr/yay-10.htm>
- [23] <http://www.mykcelikyay.com/>
- [24] ANSYS, The general purpose finite element software, Swanson Analysis Systems,Houston, TX.



# INVESTIGATION OF AA6060 ALUMINUM ALLOY RIBBON PRODUCTION WITH MELT SPINNING METHOD

## MELT SPINNING YÖNTEMİYLE AA6060 ALÜMİNYUM ALAŞIMI ŞERİT ÜRETİMİ VE İNCELENMESİ

Sultan ÖZTÜRK<sup>a</sup>, Sefa Emre SÜNBÜL<sup>b</sup>, Kürşat İCİN<sup>c</sup>, Bülent ÖZTÜRK<sup>d</sup> Murat EROĞLU<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Trabzon, E-posta: suozturk@ktu.edu.tr

<sup>b</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Trabzon, E-posta: sunbulsefa@ktu.edu.tr

<sup>c</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Trabzon, E-posta: kursaticin@ktu.edu.tr

<sup>d</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Trabzon, E-posta: bozturk@ktu.edu.tr

<sup>e</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Trabzon, E-posta: meroglu@ktu.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, melt spinning yöntemiyle AA6060 alüminyum alaşımından farklı parametrelerde şeritler üretilmiş, üretim parametrelerinin şeritlerin boyutsal ve mikroyapı özelliklerine etkileri incelenmiştir. Şerit üretim işlemi, melt spinning ünitesinde indüksiyon ısıtma sistemiyle yüksek vakum altında gerçekleştirilmiştir. Disk hızı, püskürtme basıncı, sıvı metal sıcaklığı, nozul-disk arası mesafe ve nozul genişliği gibi proses parametrelerinin şerit kalınlığı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Melt spinning parametrelerine bağlı olarak 28-171 µm kalınlıkta, 4-8 mm genişlikte ve 1-2 m uzunluğunda şeritler üretilmiştir. Elde edilen şeritlerin mikroyapılarının eş eksenli hücresel olduğu, azalan şerit kalınlığı ile ortalama hücre boyutunun azaldığı gözlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Melt spinning, Hızlı katılaştırma, AA6060 alüminyum alaşımı, Şerit üretimi.

### Abstract

In this study, AA6060 aluminium alloy ribbons have been produced by melt spinning method and the effect of process parameters such as wheel speed, melt temperature, nozzle-wheel gap, ejection pressure, and nozzle width on the size and microstructure of produced ribbons were also investigated. The experimental studies were performed with melt spinning apparatus which operates with high vacuum. AA6060 aluminum alloy was melted with induction heating system. Ribbons of 28-171 µm thickness, 4-8 mm width, and 1-2 m length were produced and the size of the ribbons varied with the process parameters. The microstructure of the ribbons were characterized with equiaxed cells and the mean cell size decreased with decreasing ribbon thickness.

**Keywords:** Melt spinning, Rapid solidification, AA6060 aluminum alloy, Ribbon production.

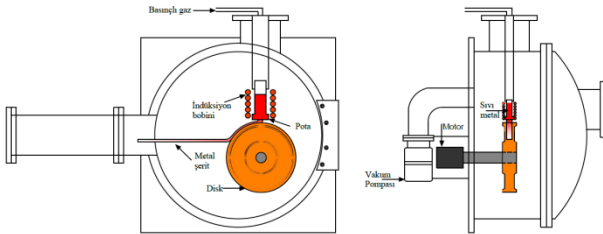
### 1. Giriş

Metalurji ve malzeme alanında yüzyıllar boyunca yeni malzemeler üretmek ve malzemelerin mukavemet, sertlik, süneklik, yüksek sıcaklık dayanımı gibi özelliklerini geliştirmek için çalışmalar yapılmıştır [1]. Bu çalışmaların başında hızlı katılaştırma teknikleri gelmektedir. Hızlı katılaştırma ile malzemelerin fiziksel, kimyasal ve mekanik

özellikleri geliştirilebilmektedir [2]. Hızlı katılaştırma, bilimsel literatürde bir malzemenin yüksek sıcaklıktaki sıvı durumdan oda sıcaklığındaki veya ortam sıcaklığındaki katı hale dönüşüm boyunca hem aşırı ısıdaki hem de gizli ısıdaki termal enerjinin hızlı ve seri bir şekilde açığa çıkması olayıdır [3-5]. Hızlı katılaştırmada, katılaştırmanın başlaması ve bitmesi arasında çok kısa zaman aralığı (milisaniye) olması gerekir. Bu tür hızlı katılaştırma, katılaştırma esnasında, yüksek soğuma hızı ile elde edilebilir [6]. Yüksek soğuma hızlarına ulaşabilmek için katılaştırılan malzemenin en az bir boyutunun çok küçük (<150 µm) olması gerekir. Sıvı haldeki bir metalin veya alaşımın hızlı katılaştırılması, dar bir nozuldaki ısı iletkenliği yüksek bir plaka üzerine düşürülerek, tel, şerit, folyo, levha, sac, pul, toz vb. ürünlerin üretilmesi ile mümkündür [7-9]. Hızlı katılaştırma yöntemleri arasında en yaygın olarak kullanılan yöntem melt spinning yöntemidir [3]. Melt spinning yöntemi, eriyik haline getirilmiş sıvı bir alaşımın, bir nozul aracılığıyla termal iletkenliği yüksek bir metal disk üzerine belirli bir basınçla püskürtülmesi sonucu, damlacık veya toz şekline dönüşmesine izin verilmeden şerit şeklinde üretilmesidir [10]. Melt spinning ile üretilen şeritler, üretim parametrelerine bağlı olarak farklı kalınlıkta, genişlikte, uzunlukta ve mikroyapıda elde edilirler. Başta alaşım türü olmak üzere, disk hızı, püskürtme basıncı, nozul genişliği, nozul-disk arası mesafe ve aşırı ısıtma miktarı melt spinning yönteminde kullanılan parametrelerden bazılarıdır [11, 12]. Melt spinning tekniği ile başta alüminyum, titanyum, bakır, magnezyum, nikel alaşımları olmak üzere pek çok alaşımdan şeritler üretilmektedir. Özellikle katı çözünürlük sınırının genişlemesi ve mekanik özelliklerin iyileşmesinden dolayı melt spinning tekniği, alüminyum alaşımlarından şerit üretimi konusunda önemli hale gelmiştir. Alüminyum alaşımları, düşük yoğunluk, yüksek oksidasyon direnci, artan sıcaklıkla akma dayanımının artması ve yüksek sertlik gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedirler [3]. Melt spinning yöntemiyle üretilen alüminyum alaşımları özellikle uçak, havacılık ve uzay endüstrisi ile taşımacılık, otomotiv, bina ve yapı, enerji tüketimi, elektronik endüstrilerinde, motor parçaları, yarış motor parçaları, pistonlar, hidrolik parçaları, robot parçaları, tıbbi ürünler, spor aletleri üretiminde kullanılmaktadır [13-17]. Bu çalışmada, melt spinning yöntemiyle AA6060 alüminyum alaşımı şeritleri farklı parametrelerde üretilmiştir. Üretim parametrelerinin şeritlerin boyutlarına, morfoloji ve mikroyapılarına etkileri incelenmiştir.

## 2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada, kimyasal bileşimi % ağırlık olarak, 0,35-0,6Mg, 0,3-0,6Si, 0,1-0,3Fe, 0,15Zn, 0,1Cu, 0,1Ti, 0,1Mn, 0,05Cr ve kalan Al, olan AA6060 alüminyum alaşımı kullanılmıştır (ASTM B221-14). AAA6060 alüminyum alaşımı şeritlerin üretimi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliğinde bulunan ve yüksek vakum altında ( $10^{-7}$  mbar) çalışan melt spinning cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 1). AA6060 alüminyum ingot alaşımının ergitme işlemi, indüksiyon ısıtma sistemiyle gerçekleştirilmiş olup, hegzagonal bor nitrürden imal edilen potalar kullanılmıştır. Erimiş haldeki sıvı alaşım potanın dip kısmına açılmış olan dikdörtgen kesitli nozul aracılığıyla yüksek basınçta ve yüksek saflıktaki argon gazıyla, dönmekte olan bakır disk üzerine gönderilerek şerit halinde elde edilmiştir. Kullanılan düz yüzeyli bakır disk 270 mm çapında ve 40 mm genişliğindedir. Melt spinning yönteminde pek çok üretim parametresi olmakla beraber, bu parametrelerin en önemlilerinden olan disk hızı (DH), sıvı metal püskürtme basıncı (PB), sıvı metal sıcaklığı (SMS), nozul-disk arası mesafe (NDM) ve nozul genişliğinin (NG) şeritlerin boyutlarına ve özelliklerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla; 26, 38, 46 ve 52 m/s DH; 0,6, 0,8, 1 ve 1,2 bar PB; 700, 750, 800 ve 850 °C SMS; 2, 3, 4 ve 5 mm NDM ve dikdörtgen kesitli olmak üzere 0,5x8 mm, 0,8x8 mm ve 1x8 mm NG parametreleri kullanılarak şerit üretme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Verilen parametrelerden biri değiştirildiğinde diğer parametreler sabit tutulmuştur. Üretilen şeritlerin parametrelere bağlı olarak değişen kalınlıkları 0,001 mm hassasiyette dijital mikrometre ile ölçülmüştür. Şeritlerin mikroyapı incelemeleri için sırasıyla soğuk katılaştırma reçine içerisine yataklandırma, zımparalama, parlatma ve dağlama işlemleri yapılmıştır. Zımparalama işleminde 800, 1000, 1200, 1500 ve 2000 numaralı zımparalar kullanılmıştır. Numunelerin parlatılması amacıyla 1 µm'lük alümina solüsyonu kullanılmıştır. Hazırlanan AA6060 alüminyum alaşımı şeridi numunelerin dağlanması amacıyla 10 g NaOH 90 ml saf su'dan oluşan dağlama ayırıcı kullanılmış olup, 20-90 saniye aralığında dağlama yapılmıştır. Üretilen şeritlerin mikroyapı ve yüzey özellikleri Zeiss EVO MA model taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir.



Şekil 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan melt spinning cihazının şematik resmi.

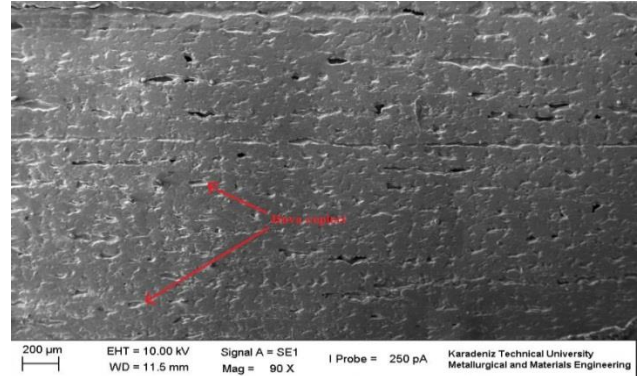
## 3. Bulgular ve İrdeleme

Melt spinning yöntemiyle AA6060 alüminyum alaşımı şerit üretiminin incelendiği bu çalışmada, üretim parametrelerine bağlı olarak 28-171 µm kalınlıkta, 4-8 mm

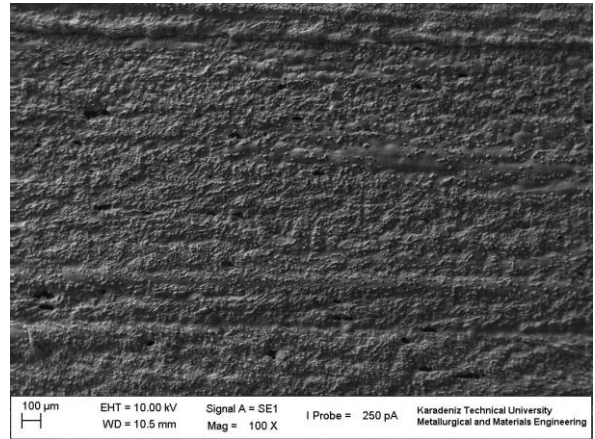
genişlikte ve 1-2 m uzunluğunda şeritler üretilmiştir. Üretilen şeritlerden bazı örnekler Şekil 2' de gösterilmiştir. Elde edilen şeritlerin diske temas eden yüzey ile üst kısımda olan ve hava ile temas eden yüzeyler arasında farklılıklar gözlenmiştir. Şeritlerin diske temas eden alt yüzeylerinin SEM'de çekilen görüntüsü Şekil 3'te verilmiştir. Şeritlerin disk ile temas eden yüzeylerinde mikro düzeyde çukurcukların oluştuğu tespit edilmiştir. Bu çukurcukların disk yüzey pürüzlülüğü, sıvı alaşım yüzey gerilmesi ve disk – şerit ara yüzeyindeki zayıf ısı transferi bölgelerini temsil eden hava cepleri olduğu düşünülmektedir [18, 19]. Şeritlerin hava ile temas eden serbest yüzeylerinde sıvı metalin disk üzerinden akarken şekillendiği düşünülen boylamasına çizgisel çıkıntılar bulunmaktadır (Şekil 4).



Şekil 2. Üretilen AA6060 alüminyum alaşımı şeritleri.

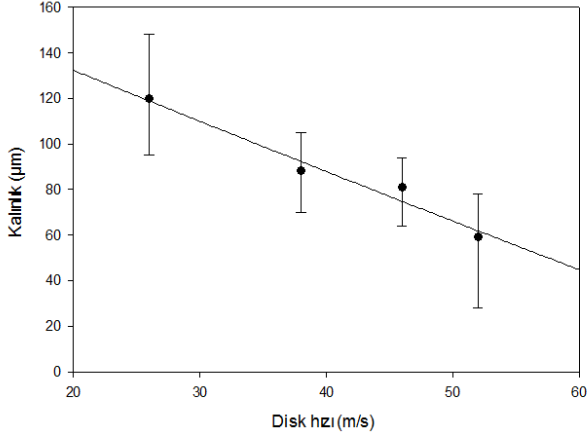


Şekil 3. Şeritlerin disk ile temas eden yüzeyi.



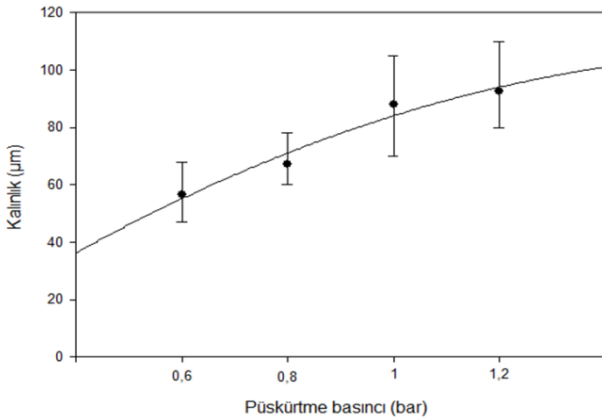
Şekil 4. Şeritlerin hava ile temas eden yüzeyi.

Şerit üretme işleminde 26, 38, 46 ve 52 m/s disk hızlarında yapılan deneylerde ortalama şerit kalınlıkları sırasıyla 119, 87, 80 ve 60  $\mu\text{m}$  olarak elde edilmiştir (Şekil 5). Artan disk hızıyla ortalama şerit kalınlığı azalmıştır. Bu durum sıvı metale verilen enerji ile alakalıdır. Artan disk hızıyla sıvı metale aktarılan santrifüj kuvvet artacağından disk üzerine akıtılan sıvı metalin kalınlığı azalarak daha ince şeritler elde edilir [20, 21].



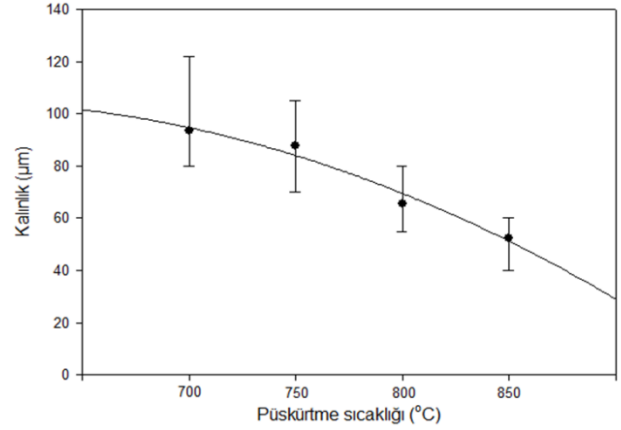
Şekil 5. Disk hızının şerit kalınlığına etkisi (PB:1bar, NDM:1mm, SMS:750°C, NG:0,5mm).

Püskürtme basıncının şerit kalınlığına etkisi Şekil 6' da gösterilmiştir. 0,6, 0,8, 1 ve 1,2 bar püskürtme basınçlarında yapılan deneylerde, ortalama şerit kalınlıkları sırasıyla 56, 67, 87 ve 92  $\mu\text{m}$  olarak elde edilmiştir. Püskürtme basıncının artmasıyla şerit kalınlığının arttığı açıkça görülmektedir. Artan püskürtme basıncıyla disk üzerinde oluşan sıvı metal havuzunun kalınlığı artmakta, daha fazla metal disk üzerine yığılmakta ve neticede daha kalın şeritler elde edilmektedir [22, 23].



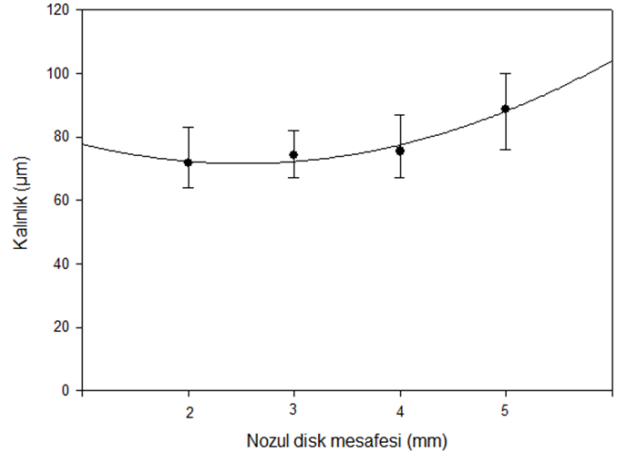
Şekil 6. Şerit kalınlığının püskürtme basıncıyla değişimi (DH:38m/s, NDM:1mm, SMS:750°C, NG:0,5mm).

Sıvı metal sıcaklığının şerit kalınlığına etkisi 700 – 850 °C arasında değişen püskürtme sıcaklıklarında incelenmiştir. 700, 750, 800 ve 850 °C püskürtme sıcaklıklarında yapılan deneylerde ortalama şerit kalınlıkları sırasıyla 93, 87, 62 ve 55  $\mu\text{m}$  olarak elde edilmiştir (Şekil 7). Artan sıvı metal sıcaklığı ile şerit kalınlığı azalmaktadır. Sıcaklığın artması ile sıvı metalin viskozitesi azaltmakta, daha ince şerit oluşumu kolaylaşmaktadır. Artan sıvı metal sıcaklığıyla şerit kalınlığının azalması bunu doğrulamaktadır [11, 12].



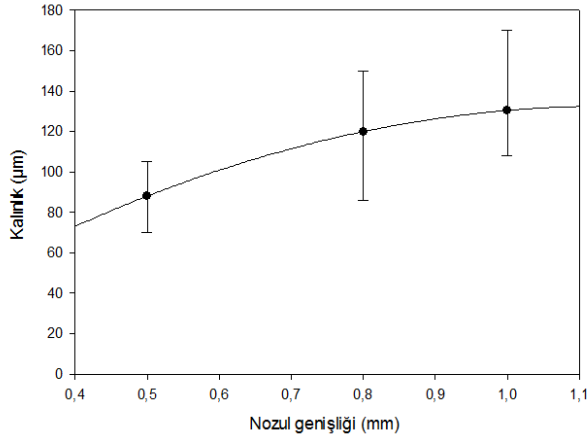
Şekil 7. Sıvı metal sıcaklığının şerit kalınlığına etkisi (DH:38m/s, PB:1bar, NDM:1mm, NG:0,5mm).

Nozul-disk arası mesafenin şerit kalınlığına etkisini gösteren grafik Şekil 8' de verilmiştir. Bu çalışmada 2, 3, 4 ve 5 mm nozul-disk arası mesafe denenmiştir. Artan mesafe ile şerit kalınlığının arttığı tespit edilmiştir. 2, 3, 4 ve 5 mm nozul-disk arası mesafelerinde yapılan deneylerde ortalama şerit kalınlıkları sırasıyla 71, 74, 77 ve 88  $\mu\text{m}$  olarak elde edilmiştir. Nozul – disk mesafesinin artması ile disk üzerindeki sıvı metal havuzunun hacmi artacağından, elde edilen şeritlerin kalınlığının artması beklenen bir gelişmedir [24].



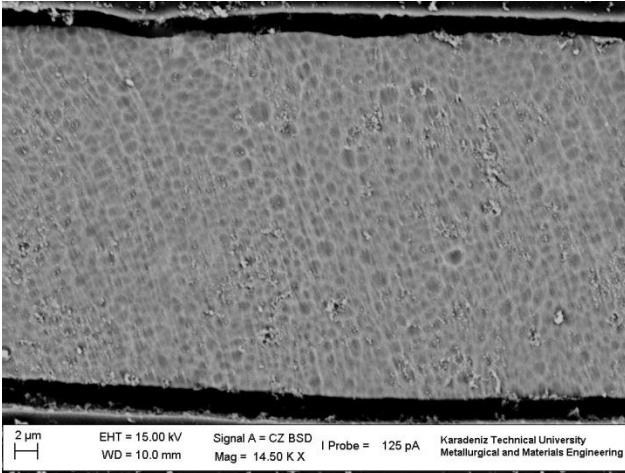
Şekil 8. Nozul-disk arası mesafe ile şerit kalınlığının değişimi (DH:46 m/s, PB:1 bar, SMS:700°C, NG:0,6mm).

Bu çalışmada dikdörtgen kesitli nozul kullanılmış, nozul uzunluğu 8 mm olarak sabit tutulmuş ve nozul genişlikleri değiştirilerek üretilen şeritlerin kalınlıklarına etkileri araştırılmıştır. 0,5, 0,8 ve 1 mm değerlerinde nozul genişlikleri denenerak yapılan deneylerde elde edilen şeritlerin kalınlıklarının değişimi Şekil 9'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, artan nozul genişliği ile şerit kalınlığı artmıştır. 0,5, 0,8 ve 1 mm nozul genişliklerinde yapılan deneylerde ortalama şerit kalınlıkları sırasıyla 87, 119 ve 130  $\mu\text{m}$  olarak elde edilmiştir. Artan nozul genişliği ile sıvı metalin debisinin arttığı bunun da şerit kalınlığını arttırdığı anlaşılmaktadır [25, 26].

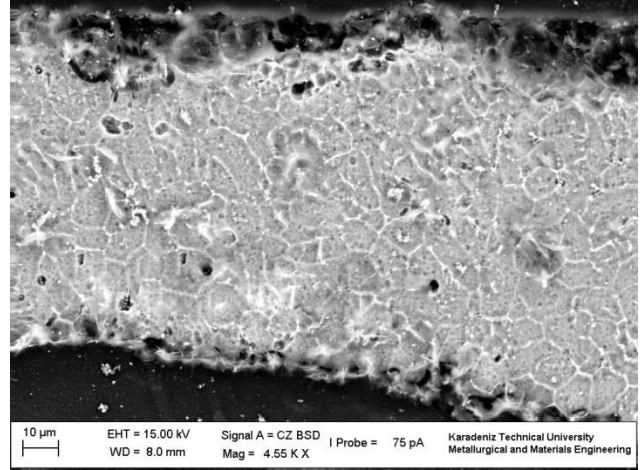


Şekil 9. Şerit kalınlığının nozul genişliği ile değişimi (DH:38m/s, PB:1bar, NDM:1mm, SMS:750°C).

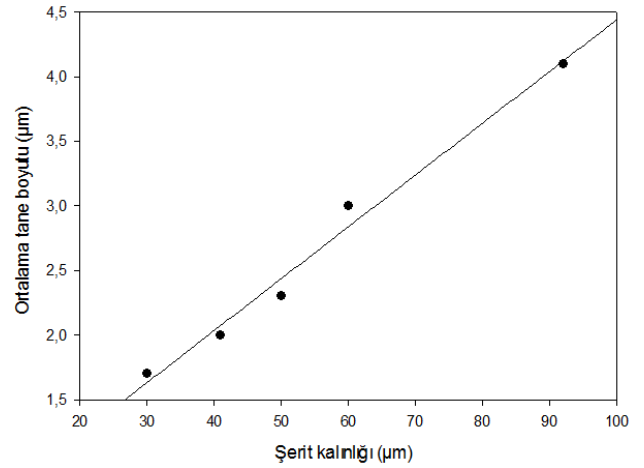
Üretilen şeritlerin mikroyapılarının eş eksenli hücreli olduğu gözlenmiştir (Şekil 10 ve 11). Şeritlerin mikroyapısal tane boyutunun esas itibarıyla şerit kalınlığına bağlı olarak değiştiği; disk hızı, püskürtme basıncı, sıvı metal sıcaklığı, nozul disk arası mesafe gibi üretim parametrelerinin de şerit kalınlığını değiştirdiği gözlenmiştir. Şerit kalınlığına bağlı olarak ortalama tane boyutu değişimi Şekil 12'de gösterilmiştir. 30 µm, 41 µm, 50 µm, 60 µm ve 92 µm, kalınlıklarında şeritlerin ortalama tane boyutları sırasıyla 1,7 µm, 2 µm, 2,3 µm, 3 µm ve 4,1 µm, olarak elde edilmiştir.



Şekil 10. AA6060 alüminyum alaşımı şeridi mikroyapısı (şerit kalınlığı 30µm).



Şekil 11. AA6060 alüminyum alaşımı şeridi mikroyapısı (şerit kalınlığı 92µm).



Şekil 12. AA6060 alüminyum alaşımı şeritlerinde şerit kalınlığına bağlı tane boyutu değişimi

#### 4. Sonuçlar

- En düşük ortalama kalınlıkta şeritler 850 °C' sıvı metal sıcaklığında üretilmiştir.
- 26, 38, 46 ve 52 m/s disk hızlarında ortalama şerit kalınlıkları sırasıyla 119, 87, 80 ve 60 µm olarak elde edilmiştir.
- Ortalama şerit kalınlığı, 0,6 bar'dan 1,2 bar'a artan püskürtme basıncıyla 56 µm'den 92 µm'ye artmıştır.
- 700, 750, 800 ve 850 °C püskürtme sıcaklıklarında yapılan deneylerde ortalama şerit kalınlıkları sırasıyla 93, 87, 62 ve 55 µm olarak elde edilmiştir.
- 2'den 4 mm'ye kadar artan nozul-disk arası mesafeyle ortalama şerit kalınlığında büyük bir değişim gözlenmemiştir.
- Azalan nozul genişliğiyle ortalama şerit kalınlığı azalmıştır.

#### 5. Referanslar

- [1] E. Karaköse and M. Keskin, "Structural investigations of mechanical properties of Al



- based rapidly solidified alloys," *Materials & Design*, vol. 32, pp. 4970-4979, 2011.
- [2] A. K. Jassim and A. S. Hammood, "Sustainable Manufacturing Process for Bulk Metallic Glasses Production Using Rapid Solidification with Melt Spinning Technique," presented at the International Conference on Material Science and Material Engineering (MSME 2014), 2014.
- [3] T. S. Sudarshan and T. S. Srivatsan, *Rapid Solidification Technology: An Engineering Guide*. Technomic Publishing Company, 1993.
- [4] E. Lavernia and T. S. Srivatsan, "The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications," *Journal of Materials Science*, vol. 45, pp. 287-325, 2010/01/01 2010.
- [5] E. J. Lavernia, J. D. Ayers, and T. S. Srivatsan, "Rapid solidification processing with specific application to aluminium alloys," *International Materials Reviews*, vol. 37, pp. 1-44, 1992.
- [6] H. Jones, "Chapter 3 Rapid solidification," in *Pergamon Materials Series*. vol. Volume 2, C. Suryanarayana, Ed., ed: Pergamon, 1999, pp. 23-45.
- [7] R. Mehrabian, "Rapid solidification," *International Materials Reviews*, vol. 27, pp. 185-208, 1982.
- [8] S. Öztürk, B. Öztürk, F. Erdemir, and G. Usta, "Production of rapidly solidified Cu-Sn ribbons by water jet cooled rotating disc method," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 211, pp. 1817-1823, 11// 2011.
- [9] X. Zhang and A. Atrens, "Rapid solidification characteristics in melt spinning," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 159, pp. 243-251, 1992/12/30 1992.
- [10] C. Suryanarayana, F. H. Froes, and R. G. Rowe, "Rapid solidification processing of titanium alloys," *International Materials Reviews*, vol. 36, pp. 85-123, 1991.
- [11] Y.-W. Kim and T.-H. Nam, "The effect of the melt spinning processing parameters on the martensitic transformation in Ti50-Ni35-Cu15 shape memory alloys," *Scripta Materialia*, vol. 51, pp. 653-657, 2004.
- [12] Y.-w. Kim, Y.-m. Yun, and T.-h. Nam, "The effect of the melt spinning processing parameters on the solidification structures in Ti-30at.% Ni-20at.% Cu shape memory alloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 438-440, pp. 545-548, 2006.
- [13] Z. Chen, Y. Lei, and H. Zhang, "Structure and properties of nanostructured A357 alloy produced by melt spinning compared with direct chill ingot," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 7473-7477, 2011.
- [14] K. Dehghani, M. Salehi, M. Salehi, and H. Aboutalebi, "Comparing the melt-spun nanostructured aluminum 6061 foils with conventional direct chill ingot," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 489, pp. 245-252, 2008.
- [15] X. Dong, L. He, and P. Li, "Gradient microstructure and multiple mechanical properties of AlSi9Cu alloy ribbon produced by melt spinning," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 612, pp. 20-25, 2014.
- [16] L. Katgerman and F. Dom, "Rapidly solidified aluminium alloys by meltspinning," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 375-377, pp. 1212-1216, 2004.
- [17] M. L. Öveçoğlu, N. Ünlü, N. Eruslu, and A. Genç, "Characterization investigations of a melt-spun ternary Al-8Si-5.1Cu (in wt.%) alloy," *Materials Letters*, vol. 57, pp. 3296-3301, 2003.
- [18] A. Mitra, A. K. Panda, V. Rao, S. R. Singh, and P. Ramachandrarao, "Preparation and characterization of Fe-Nb-Cu-Si-B-based nanocrystalline soft magnetic materials," *Applied Surface Science*, vol. 182, pp. 321-325, 10/22/ 2001.
- [19] R. Seino and Y. Sato, "Observation of melt puddle behavior in planar flow casting in air," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 586, Supplement 1, pp. S150-S152, 2/15/ 2014.
- [20] K. Nakagawa, T. Kanadani, Y. Mori, and Y. Ishii, "The Effect of Jetting Temperature on the Fabrication of Rapidly Solidified Fe-Si-B Systems Alloys Using Single-Roller Melt Spinning," *Materials Transactions*, vol. 52, pp. 196-200, 2011.
- [21] R. E. Napolitano and H. Meco, "The role of melt pool behavior in free-jet melt spinning," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 35, pp. 1539-1553, 2004/05/01 2004.
- [22] S. Sohrabi, H. Arabi, A. Beitollahi, and R. Gholamipour, "Planar Flow Casting of Fe71Si13.5B9Nb3Cu1Al1.5Ge1 Ribbons," *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013.
- [23] V. I. Tkatch, A. I. Limanovskii, S. N. Denisenko, and S. G. Rassolov, "The effect of the melt-spinning processing parameters on the rate of cooling," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 323, pp. 91-96, 1/31/ 2002.
- [24] M. Srinivas, B. Majumdar, G. Phanikumar, and D. Akhtar, "Effect of Planar Flow Melt Spinning Parameters on Ribbon Formation in Soft Magnetic Fe68.5Si18.5B9Nb3Cu1 Alloy," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 42, pp. 370-379, 2011.
- [25] S. F. Cheng, B. N. Das, M. Wun-Fogle, P. Lubitz, and A. E. Clark, "Structure of melt-spun Fe-Ga-based magnetostrictive alloys," *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 38, pp. 2838-2840, 2002.
- [26] A. K. Jassim and A. S. Hammood, "Single Roll Melt Spinning Technique Applied to Produce Micro Thickness Rapid Solidified Ribbons Type 5083 (Al-Mg) alloy," presented at the International Parallel Conferences on Researches in Industrial and Applied Sciences Panel I: Engineering Applications, 2014.



# BENDING PROCESS DESIGN AND SIMULATION OF HOT ROLLED MICROALLOYED PROFILES USED IN MINING AND ADIT GROUND SUPPORT SYSTEMS

## MADEN VE GALERİ TAHKİMAT SİSTEMLERİNDE KULLANILAN MIKROALAŞIMLI SICAK HADDELENMİŞ PROFİLİN BÜKME PROSES TASARIMI VE SİMÜLASYONU

Aytaç BAŞSÜLLÜ<sup>a</sup>, Serhat ARALAR<sup>b</sup>, İter KİLERCİ<sup>c</sup>, Osman ÇULHA<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Kocaeli Haddecilik Ar-Ge Merkezi, İzmir, Türkiye, E-posta: a.bassullu@kocaelihadde.com

<sup>b</sup> Kocaeli Haddecilik Ar-Ge Merkezi, İzmir, Türkiye, E-posta: s.aralar@kocaelihadde.com

<sup>c</sup> Kocaeli Haddecilik Ar-Ge Merkezi, İzmir, Türkiye, E-posta: i.kilerci@kocaelihadde.com

<sup>d</sup> Celal Bayar Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Manisa, Türkiye, E-posta: osman.culha@cbu.edu.tr

### Özet

Son yıllarda ülkemizde meydana gelen maden kazaları neticesinde yaşanan can kayıplarının artması, madencilik ve tünel inşaa sektöründe galerileri oluşturan Toussaint-Heintzmann (TH) profilli tahkimatların servis ömürlerini büyük oranda etkileyen soğuk deformasyon proseslerinin kontrollü ve verimli süreç tasarımları ile elde edilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Profil bükme işlemi ile elde edilen TH profilli tahkimat elemanlarının üretim proseslerinin simüle edilerek süreç tasarımlarının yapılması, şekil verme işlemleri sırasında oluşan gerilmelerin homojen bir dağılım gösterdiği, yüksek verimli ürünlerin elde edilerek madencilik ve tünel inşaa faaliyetlerinde kullanılan konstrüksiyonların güvenilirliğinin artırılmasını sağlamaktadır.

Bu çalışmada sıcak haddeleme yöntemleri ile üretilen TH70/34 profillerin, madencilik ve tünel inşaa sektörlerinde galerileri oluşturma amacı ile galeri kesimine göre bükme ile şekil verme prosesi, sonlu elemanlar yöntemi temelli simülasyon programı vasıtası ile tasarlanmış olup, farklı çalışma mantığına göre kurgusu yapılan prototiplerin simülatif faaliyetleri yürütülmüştür. Elde edilen simülasyon çıktılarına göre TH70/34 profillerin en verimli bükme proses tasarımı gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Madencilik, tünel inşaa, tahkimat, bükme makinesi, simülasyon

### Abstract

In recent years mining accidents has increased in our country, many loss of lives occurred. For this reason the service life of the ground supports must be produced with efficient and controlled cold forming process design. Performing of the process design of bending of Toussaint-Heintzmann (TH) profiled ground support elements by using finite element simulations that enables the producing high efficient and more reliable mining and tunnel construction structures.

In this study, hot-rolled TH profiles which used in mining and tunnel construction sectors with the aim of creating galleries formed by cold forming processes were simulated. As a result of finite element simulations, high efficient steel section profile bending machine and process design were designed.

**Keywords:** Mining, tunnel construction, ground supports, bending machine, simulation

### 1. Giriş

Sıcak haddeleme prosesi; metalik malzemeden çeşitli kesit tasarımına sahip profiller elde etme amacı ile kütük, slab, bloom gibi hammaddelerin tav fırınında östenitleme sıcaklığına kadar ısıtıldıktan sonra kalibrelerden (merdane) geçirilerek plastik deformasyona uğratılması, kontrollü soğutma ile tane oluşumunun tamamlanmasını takiben standartlarda belirtilen ölçü toleranslarına getirilmesi amacı ile doğrultma merdanelerden geçirilmesini takip eden bir plastik şekil verme yöntemidir. Haddeleme prosesi sonunda elde edilen profiller yapı sektöründe, demiryolu ve otomotiv endüstrilerinde, madencilik ve tünel inşaa sektörlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Sahip olduğu özel kesit tasarımı sayesinde dikey ve yatay eksenlerindeki mukavemet momentleri birbirine çok yakın olan Toussaint-Heintzmann (TH) profilleri, burkulma, eğilme, burulma gibi mekanik zorlamaların mevcut olduğu sistemlerde kullanılabilir en ideal profildir[1]. Bu özelliği sayesinde maden galerileri ve tünel inşaa faaliyetlerinde tahkimat sistemlerini oluşturan başlıca elemanlar olarak kullanılmaktadır. Sıcak haddeleme prosesi ile elde edilen TH profilleri uzun profiller halinde elde edilmekte fakat bu hali ile galeri veya tünellerde kullanılamamaktadır. Standartların belirttiği galeri ve açıklıklarda olmaları gerekmekte olup, kayar tahkimat, trapezoid, vs. şekillerde montaj gerçekleşmesi için soğuk olarak deforme edilmeleri veya bükülmeleri gerekmektedir. Bükme esnasında malzemelerde geri yaylanma olayı ile karşılaşılabilir olup, malzemelerin geri yaylanma davranışları kesitin şekline, ölçülerine, büküm yarıçapına, hadde yönüne ve malzeme mekanik özelliklerine göre değişkenlik göstermektedir[2,3,4,5].

Profil bükme işlemlerinde, 3 veya daha fazla bükme vals topu kullanılmaktadır. Alt ve üst vals topları profili mesnetleme vazifesi görürken, yan vals topları ise bükme yarıçapı ölçülerinde büküm gerçekleştirmek üzere konum değiştirilerek vals toplarının dönme hareketi ile birlikte profilin ilerletilmesi sağlanarak bükme işlemi gerçekleştirilir. Toplu bükme işlemlerinde geri yaylanma olayını kontrol etmek güçtür ve makine kapasitelerine göre tek kademe veya birden fazla kademe büküm işlemi yapılarak kalıcı şekil değişimi sağlanır. Bükme işlemleri çoğunlukla

kademeli olarak gerçekleştirildiğinden bu yöntem diğer bükme yöntemlerine göre daha yavaştır [6].

Plastik şekil verme yöntemlerinde malzemelerin akma dayanımları aşılır fakat çekme dayanımlarının aşılması gerekmektedir. Bükme ile şekil verme işlemlerinde malzemelerin bu dayanım sınırları içerisinde şekillendirilmesi için gerilme dağılımlarının incelenmesi gerekmektedir. Plastik bölgede işlem yapıldığından dolayı malzeme esnekliğinin bir kısmını muhafaza ettiğinden geri yaylanma olayı ile karşılaşılır[7,8]. Bükme işlemlerinde istenilen ölçülerde bükümü gerçekleştirilmiş profil elde edilebilmesi gerilme-şekil değiştirme dağılımlarının kontrol edilebilmesi ile mümkün olabilmektedir.

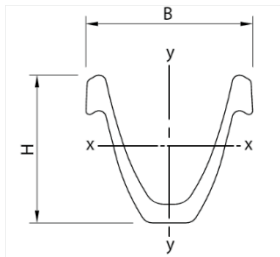
Sonlu elemanlar metodu gibi sayısal yöntemlerin geliştirilmesi yapısal çelik elemanların maksimum dayanımlarının gerçeğe yakın bir şekilde tahmin edilebilmesi için genişletmiştir. Bu yöntemler sayesinde çarpılma oluşumları, artık gerilmelerin miktarı ve dağılımları ile mekanik özellikleri gibi parametreler hakkında detaylı bilgi sağlanmasını gerektirmektedir. Birçok yapı çeliğinin malzeme karakteristikleri sonlu elemanlar yöntemleri sayesinde kolaylıkla belirlenebilmektedir[9].

## 2. Malzeme ve Yöntem

### 2.1. Malzeme

Uzunayak kömür madenciliğinde işletme derinliğinin artmasına paralel olarak galerileri oluşturan tahkimat elemanlarına etkiyen yük yoğunluğu da artış göstermiştir[1]. Madencilik ve tünel inşa faaliyetlerinde dayanımları daha yüksek olan malzemelere olan ihtiyacın artması, günümüz teknolojisinin hızla gelişimi ile birlikte mikroalaşımlama yöntemleri kullanılarak mekanik özellikleri iyileştirilmiş malzemelerin üretilmesine olanak sağlamıştır.

Maden ve tünel profillerinin bükme proses tasarımı çalışmalarında Şekil 1'de gösterilmiş olan, KOCAER Haddencilik A.Ş. bünyesinde üretimi yapılan TH34 profiller referans alınmıştır.



Şekil 25. TH34 Profile ait profil kesiti

Maden ve tünel profillerinin bükme makinesi ile bükme proses tasarımı aşamasında kullanılan S480W ve 31Mn4 malzemelere ilişkin mekanik özellikler Çizelge 1'de, profile ait kesit özellikleri ise Çizelge 2'de gösterilmektedir.

Çizelge 8. S480W ve 31Mn4 malzemelere ilişkin mekanik özellikler çizelgesi

Malzeme Cinsi	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	% Uzama
S480W	480	650	17
31Mn4	350	550	18

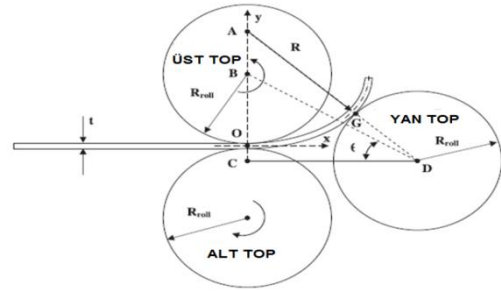
Çizelge 9. TH34 profile ait kesit özellikleri çizelgesi

Profil Cinsi	B	H	I <sub>x</sub>	I <sub>y</sub>	W <sub>x</sub>	W <sub>y</sub>
	mm	mm	cm <sup>4</sup>	cm <sup>4</sup>	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>
TH34	171	136,5	870	1.182	122	138

### 2.2. Yöntem

3 ve 4 toplu bükme prosesleri metal şekillendirme sektörü başta olmak üzere, enerji mühendisliği yapıları, inşaat sektörü, maden ve tünelcilik sektörlerinde kullanılan yarı mamullerin üretimlerine sıklıkla kullanılmaktadır [9]. Metal bükme işlemlerinde kalıpta bükme, germe bükme gibi yöntemler kullanılmakta idi. Konvansiyonel yöntemlerin kullanımından kaynaklanan geri esnemenin telafisinde yaşanan güçlükler, bükme işlemlerinde ortaya çıkan yüksek oranlı malzeme fireleri ve yüksek üretim maliyetleri, proses sonunda şekillendirilemeden kalan düzlemsel yüzeylerin geniş oluşu gibi uygunsuzlukların önüne geçebilmek ve daha dar toleranslarda tek pasoda ve birden fazla pasoda bükme ile şekillendirebilme gerçekleştirilebilmek amacı ile 3 ve 4 toplu bükme makineleri kullanılmaya başlanmıştır. 4 toplu profil bükme prosesleri, bükme işlemleri sonunda profil uç kısımlarında düzlemsel olarak kalan bölgelerin daha az oranda oluşması ve daha dar tolerans aralıklarında bükme işlemi gerçekleştirilebilmesi nedeni ile 3 toplu profil bükme prosesleri ile kıyaslandığında üstünlük göstermektedir[10,11].

Şekil 2'de 3 toplu profil bükme makinesine ait sistem şeması gösterilmektedir. Alt topun konumu sabit olup, alt top ile üst top dikey düzlemde eksenleri çakışık şekilde çalışmaktadır. Üst top ise y eksenini boyunca hareket kabiliyetine sahip olup, A noktası üst topun merkezini göstermektedir. Soğuk deformasyon uygulanacak olan profil alt ve üst arasında konumlandırılarak yan topun y eksenindeki hareketi ile bükme kavis yarıçapı ölçüsüne getirilmekte, topun dönme hareketi ile profil ilerletilerek belirlenen bükme kavis yarıçapı ölçülerine göre profil bükme işlemini gerçekleştirilmektedir[10].



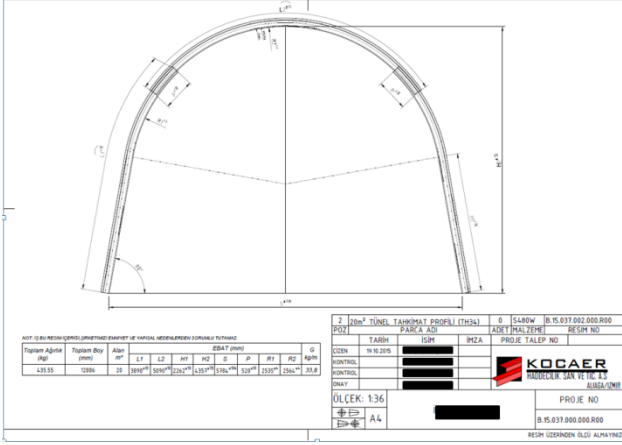
Şekil 26. 3 Toplu bükme makinesi şematik gösterimi[10]

## 3. Proses Tasarım ve Simülasyon Faaliyetleri

### 3.1. Proses Tasarım Faaliyetleri

Madencilik ve tünel inşa sektöründe kullanılan TH34 profillerin bükme proses tasarımı faaliyetleri aşamasında, yukarıda belirtilen avantajlarından dolayı 4 toplu profil bükme makinesi kullanımı referans alınarak, profil bazında bükme proses tasarımı yapılarak, sonlu elemanlar metoduna göre çalışan Simufact Forming programı ile simülatif faaliyetler yürütülmüştür.

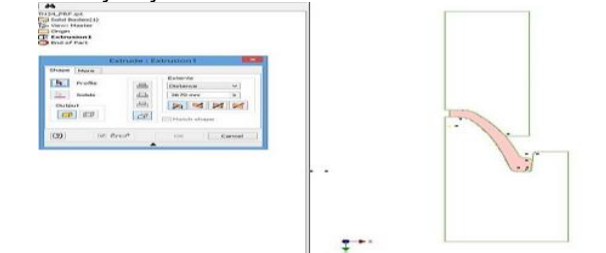
Bükme prosesini gerçekleştirmesi planlanan 4 toplu profil bükme makinesi iki farklı prototipe göre düzenlenmiş olup, ilk prototipte yan topların avare çalışacak şekilde profile eş zamanı bükme kuvveti uyguladığı, ikinci prototipte ise tüm topların tahrikli çalışacak şekilde profile yan toplardan biri bükme kavis yarıçapı ölçüsünde baskı uygularken, diğer yan topun üst ölü noktada durarak bükme işleminde destek vazifesi gördüğü kurgu ele alınmıştır. Soğuk şekil verme ile bükme prosesi uygulanacak olan profile ait büküm ölçüleri belirlenmiş olup, simülasyon faaliyetlerinde Şekil 3' de gösterilmekte olan profil ölçüleri referans alınmıştır.



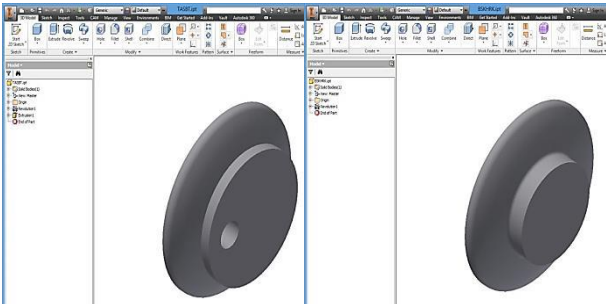
Şekil 27. Referans alınan TH34 tahkimat

### 3.2. Simülasyon Faaliyetleri

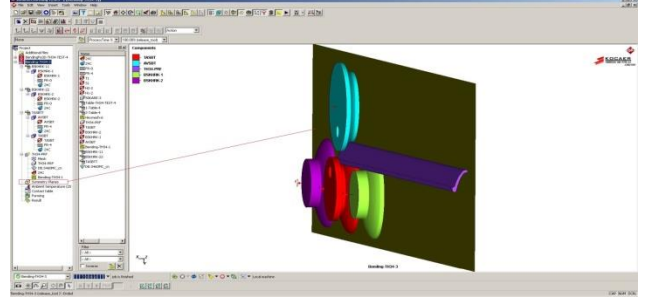
4 toplu profil bükme makinesine ait prototip modelleme çalışmaları tamamlanmış olup, profil kesimine uygun bir şekilde tasarlanan bükme topları ve mekanik özellikleri daha yüksek olan S480W malzemeli TH34 profil ele alınarak profil bazında bükme simülasyon faaliyetleri kurgulanmıştır. Bükme toplarının dönüş hızları 7m/dk olarak seçilmiştir.



Şekil 28. Bükme topu tasarımı



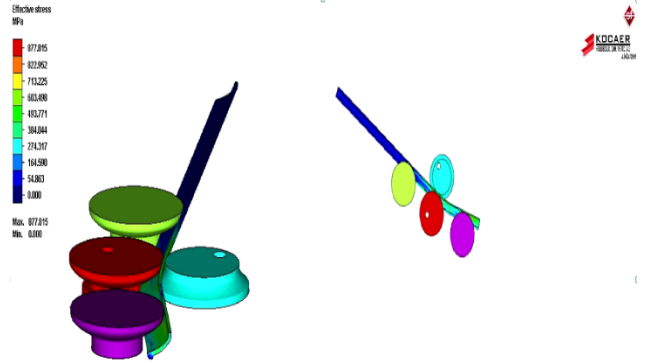
Şekil 29. Tasarımı tamamlanan bükme topları



Şekil 30. 4 Toplu profil bükme makinesi proses tasarımı

Simülasyon çalışmalarının ilk aşamasında 1. Prototipe ait sistem kurgusu Şekil 6.'da gösterildiği üzere; yan topların avare olarak çalışacağı, alt ve üst topların tahrikli çalışacağı varsayımı ile profil bükme aşamasında yan topların profile baskı yapacağı şekilde tasarlanmış ve simülasyon faaliyetleri gerçekleştirilmiştir.

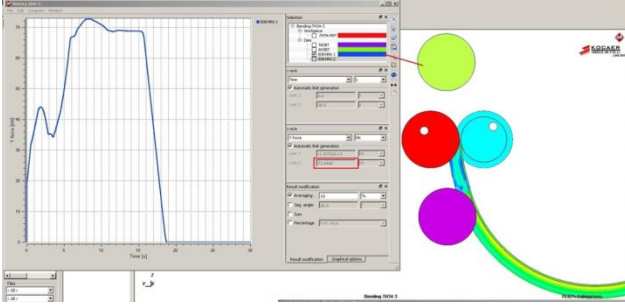
Simülasyon çalışmalarının ikinci aşamasında ise 1. Prototip çalışmasında ele alınan sistem kurgusuna ait çöktürlerin değerlendirilmesi aşamasında sistemi tahrik edecek elemanların moment ihtiyacının yüksek olmasından dolayı 2. Prototipe ait sistem tasarımının analizi aşamasına geçilmiştir. 2. Prototipte sistem; tüm topların tahrikli çalışacağı varsayımı ile profil bükme aşamasında yan toplardan birinin profili eğerken diğer yan topun üst ölü noktada durarak eğme işini yapmayacak şekilde kurgulanmış ve simülasyon faaliyetleri gerçekleştirilmiştir.



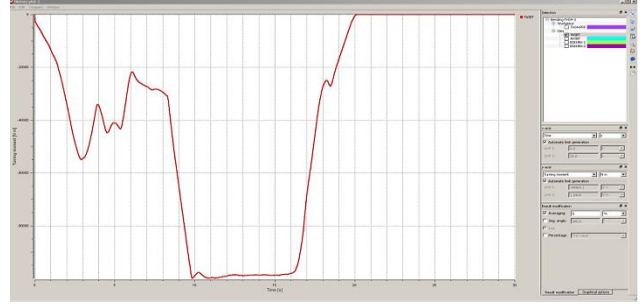
Şekil 31. 2. Prototipe ait simülasyon kurgusu

## 4. Sonuçlar

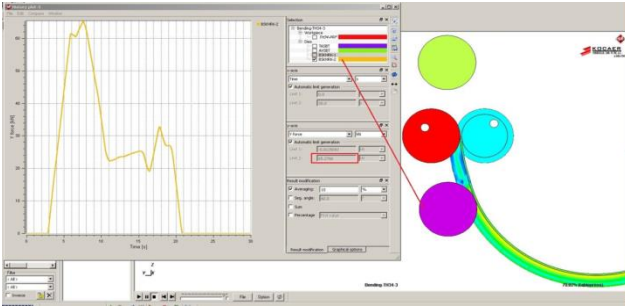
Yan topların avare şekilde çalışarak bükme işlevini gerçekleştirdiği 1. Prototip sistem ile yan topların tahrikli şekilde çalışarak bükme işlevini gerçekleştirdiği 2. Prototip sisteme ait simülasyon çalışmaları tamamlanmış olup, simülasyonlar sonucunda elde edilen ve profil bükme prosesinde toplara etkiyen kuvvetler ile dönme momenti gereksinimleri Şekil 8 – Şekil 25' de gösterilmektedir.



Şekil 32. 1. Prototipe ait sağ yan bükme topuna etki eden kuvvet dağılım grafiği



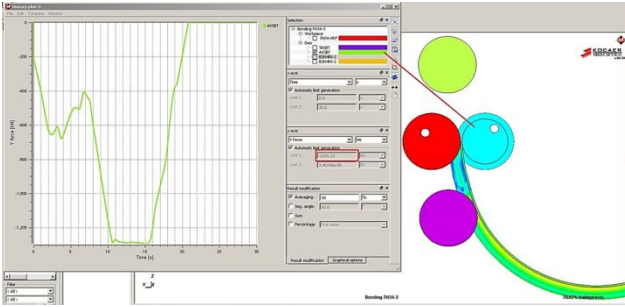
Şekil 36. 1. Prototip tasarımda kullanılan üst bükme topuna ait moment grafiği



Şekil 33. 1. Prototipe ait sol yan bükme topuna etki eden kuvvet dağılım grafiği



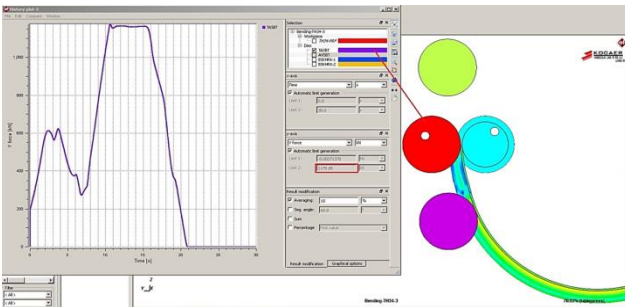
Şekil 37. 1. Prototip tasarımda kullanılan alt bükme topuna ait moment grafiği



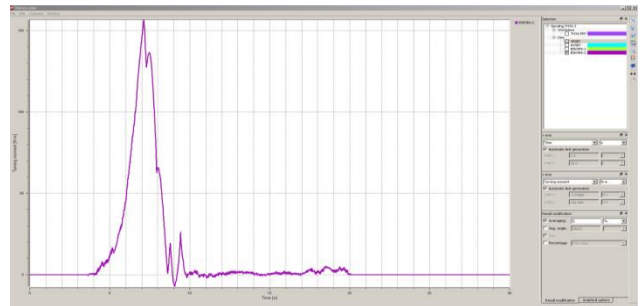
Şekil 34. 1. Prototipe ait alt bükme topuna etki eden kuvvet dağılım grafiği



Şekil 38. 1. Prototip tasarımda kullanılan sağ yan bükme topuna ait moment grafiği

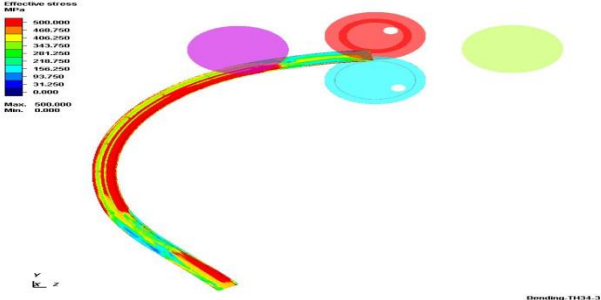


Şekil 35. 1. Prototipe ait üst bükme topuna etki eden kuvvet dağılım grafiği

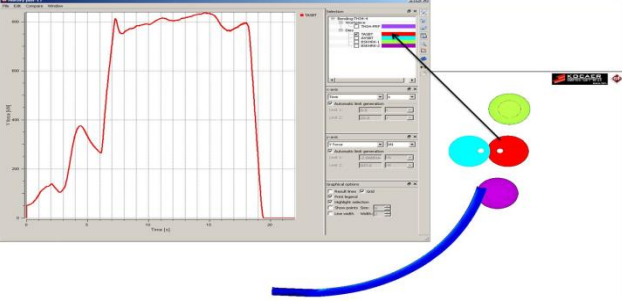


Şekil 39. 1. Prototip tasarımda kullanılan sol yan bükme topuna ait moment grafiği

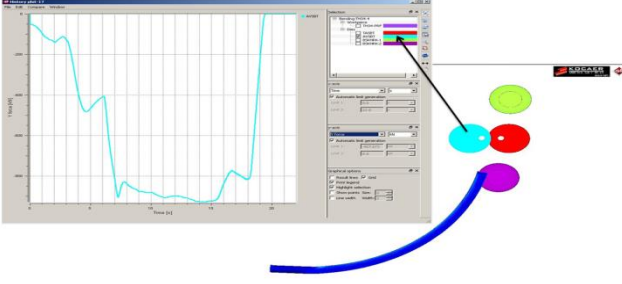




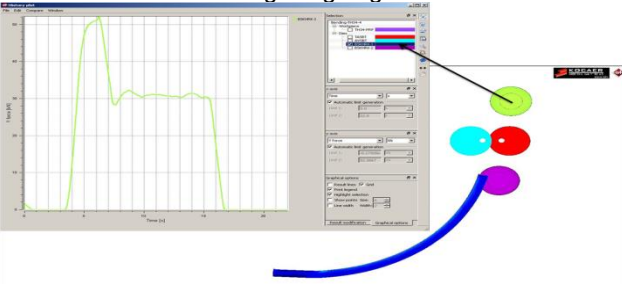
Şekil 40. 1. Prototip tasarım kullanılarak gerçekleştirilen bükme prosesi sonunda malzemede gerilme dağılımları



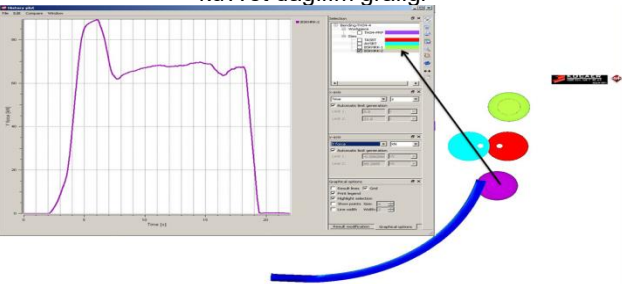
Şekil 41. 2. Prototipe ait üst bükme topuna etki eden kuvvet dağılım grafiği



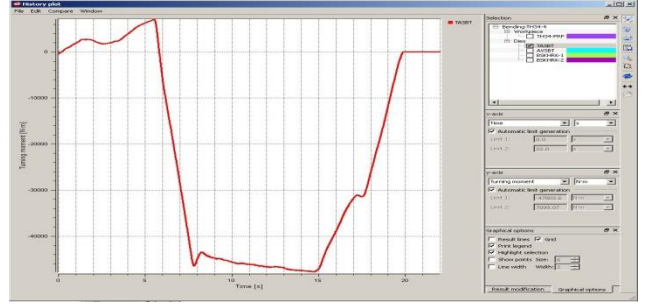
Şekil 42. 2. Prototipe ait alt bükme topuna etki eden kuvvet dağılım grafiği



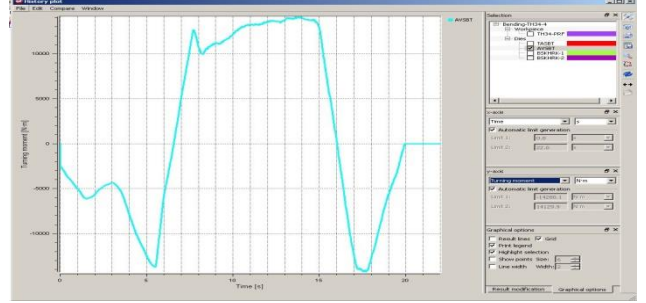
Şekil 43. 2. Prototipe ait sağ yan bükme topuna etki eden kuvvet dağılım grafiği



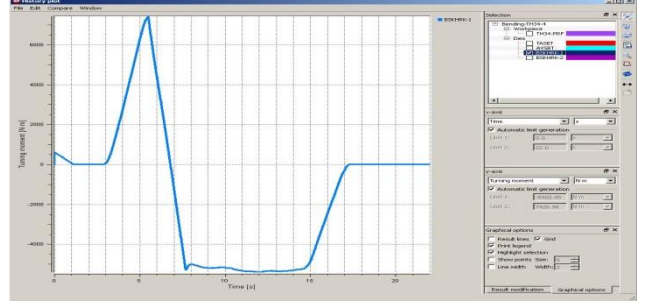
Şekil 44. 2. Prototipe ait sol yan bükme topuna etki eden kuvvet dağılım grafiği



Şekil 45. 2. prototip tasarımda kullanılan üst bükme topuna ait moment grafiği



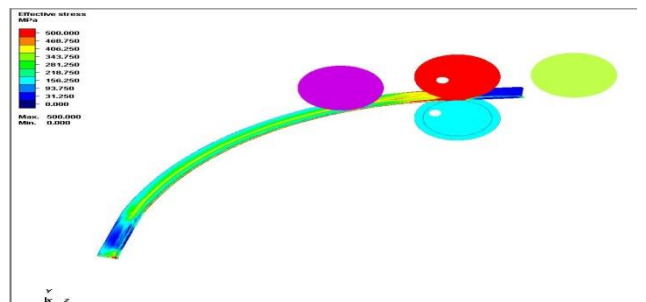
Şekil 46. 2. Prototip tasarımda kullanılan alt bükme topuna ait moment grafiği



Şekil 47. 2. Prototip tasarımda kullanılan sağ yan bükme topuna ait moment grafiği



Şekil 48. 2. Prototip tasarımda kullanılan sol yan bükme topuna ait moment grafiği



Şekil 49. 2. Prototip tasarım kullanılarak gerçekleştirilen bükme prosesi sonunda malzemede gerilme dağılımları



Cizelge 10. Prototip Tasarımlara Ait Simülasyon Çıktıları

Bileşen Adı	Dönme Momenti Nm		Etkiyen Kuvvet kN	
	Prototip 1	Prototip 2	Prototip 1	Prototip 2
Alt Top	40615,6	28560,2	2582,4	1855,4
Üst Top	199938,2	95607,2	2350,2	1674,0
Sağ Top	102,8	14853,8	145,6	104,2
Sol Top	313,0	24528,4	130,6	178,6

## 5. Yorumlar

Madencilik ve tünel inşa sektörlerinde galeri yapımında kullanılmakta olan TH34 profillerin bükme işlemlerinin gerçekleştirilmesi amacı ile prototip bükme makinesi tasarlanmış olup, farklı tahrik mekanizmalarına göre simüle edilen prototip tasarımlardan elde edilen çıktılarına göre aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir.

- 1. Ve 2. Prototip tasarımlara ait bükme simülasyonları esnasında TH34 profillerde meydana gelen eşdeğer gerilmeler incelendiğinde, her iki simülasyonda meydana gelen eşdeğer gerilmelerin malzemenin akma dayanımından yüksek, maksimum çekme dayanımından düşük gerilme değerlerinde plastik şekil verme işlemi uygulandığı belirlenmiştir. Dolayısıyla her iki prototip bükme makinesinde de malzemeye plastik bölgede sınırları içerisinde gerilmeler uygulandığı, malzemelerde hasarın oluşmadığı görülmüştür.
- Yan topların avare olarak çalıştığı ve her iki yan topun da bükme esnasında profile baskı uyguladığı 1. Prototip tasarımda üst bükme topuna 2350,2 kN, alt bükme topuna 2582,4 kN, sağ yan bükme topuna 145,6 kN, sol yan bükme topuna 130,6 kN değerinde kuvvetlerin etki ettiği görülmüş olup, yan topların tahrikli olarak çalıştığı ve yan toplardan bir adedi bükme işlemi için profile baskı uygularken diğer yan topun üst ölü noktada durarak profile baskı yapmadığı 2. Prototip tasarımda üst bükme topuna 1674 kN, alt bükme topuna 1855,4 kN, sağ yan bükme topuna 104,2 kN, sol yan bükme topuna 178,6 kN kuvvet etki ettiği görülmüştür. 2. Prototip tasarımdaki yan topların her ikisinin de bükme işlemi için baskı uygulaması ile birlikte alt ve üst bükme toplarına etkiyen kuvvetler sırasıyla %28,2 ve %28,8 oranında düşüş göstermiştir. Dolayısıyla eş ark ölçüsüne sahip profil bükme işlemi için gereken bükme kuvveti ortalama olarak %28,5 oranında azalmıştır.
- Farklı proses mantığına sahip iki prototip tasarıma ait topların aynı ark ölçüsünde bükme işlemi için gereken dönme momenti ihtiyaçları incelendiğinde; 1. Prototip tasarıma ait alt bükme topunun 40615,6 Nm, üst bükme topunun 199938,2 Nm, sağ bükme topunun 102,8 Nm, sol bükme topunun 313 Nm döndürme momentine sahip olacak bir tahrik mekanizmasına ihtiyacı olurken, yan bükme toplarının kontrollü olarak bükme işlemini gerçekleştirdiği 2. Prototip

tasarımda alt bükme topunun 28560,2 Nm, üst bükme topunun 95607,2 Nm, sağ bükme topunun 14853,8 Nm, sol bükme topunun 24528,4 Nm döndürme momentini karşılayacak bir tahrik mekanizmasına sahip olacağı belirlenmiştir. Sağ ve sol bükme toplarının moment ihtiyacının 2. Prototip tasarımda artmasına karşın, alt bükme topunun moment ihtiyacında %30, üst bükme topunda %47 oranında düşüş gerçekleştirmiştir. Aynı ark ölçüsünde bükme işlemini gerçekleştirebilmek için 2. Prototip tasarımda daha düşük güçte motor kullanılması ile enerji sarfiyatı bakımından daha tasarruflu ve dolaylı olarak enerji verimliliği daha yüksek, yan bükme toplarının kontrollü hareketleri sayesinde malzemede daha homojen gerilme dağılımlı soğuk deformasyonun uygulanabildiği bir sistemin tasarımı gerçekleştirilmiştir.

## Kaynaklar

- [1] Podjadtko R., Witthaus H., Breedlove J., Development in steel roadway support - a track record. The 27th International Conference on Ground Control in Mining, Morgantown, West Virginia 2009 Strata Products (USA) Inc.,p. 358-365, 2009.
- [2] Panthi SK, Ramakrishnan N, Ahmed M, Singh SS, Goel MD. Finite element analysis of sheet metal bending process to predict the springback. Journal of Materials and Design 31:657–62, 2010.
- [3] Öztürk, F., Toros, S., Kılıç, S., Tensile and springback behaviour of DP600 advanced high strength steel at warm temperatures, Journal of Iron and Steel Research,16(6):41-46, 2009.
- [4] Gomes, C., Onipede, O., Lovell, M., Investigation of springback in high strength anisotropic steels, Journal of Material Processing Technology 159:91-98, 2005.
- [5] M. Sitar, F. Kosel, M. Brojan, 'Numerical and experimental analysis of elastic-plastic pure bending and springback of beams of asymmetric cross-sections', International Journal of Mechanical Sciences, 2015, 77-85.
- [6] Semiatin, S.M. Forming and Forging Volume 14-9th Edition Metals Handbook, ASM International, pp. 1499-1451, 1988.
- [7] Tekaslan Ö., Gerger N., Şeker U., V bükme kalıplarında bakır sac malzemelerin geri esneme miktarlarının tespiti, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mühürlik Fakültesi Dergisi, Cilt 23, No.1, 231-238, 2008.
- [8] Tan, Z., Persson, B. ve Magnusson, C., "An Empiric Model for Controlling Springback in V-Die Bending of Sheet Metals", Journal of Materials Processing Technology, 34, (1-4): 449-455, 1992.
- [9] Spoorenberg R.C., Snijder H.H., Hoenderkamp J.C.D., Mechanical properties of roller bent wide flange sections – Part 1: Experimental investigations, Journal of Constructional Steel Research 68, pp. 51-62, 2012.
- [10] Feng Z., Champlaud H., Modeling and simulation of asymmetrical three-roll bending process. Simulation Modelling Practice Theory, 19:1913–1917, 2011.
- [11] Hua M., Baines K., Cole I.M., Continuous four-roll plate bending: a Production process for the manufacture of single seamed tubes of large and medium diameters., International Journal of Machine Tools & Manufacture 39 pp. 905-935, 1999.

# THE DESIGN OF SCISSOR LIFTING SYSTEM AND ITS ANALYSIS WITH FINITE ELEMENTS METHOD

## MAKASLI KALDIRMA SİSTEMİ TASARIMI VE SONLU ELEMANLAR YÖNTEMİYLE ANALİZİ

Cengiz Görkem DENGİZ, Mahmut Can ŞENEL, Kemal YILDIZLI, Erdem KOÇ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Makina Mühendisliği Bölümü, Kurupelit Kampüsü, Atakum/SAMSUN

e-mail: gorkem.dengiz@omu.edu.tr, mahmutcan.senel@omu.edu.tr, kyildizli@omu.edu.tr, erdemkoc@omu.edu.tr

### Özet

Makaslı sistemler, sanayide en yaygın kullanılan kaldırma sistemleridir. Bu tip sistemler temel olarak; bakım, onarım ve temizlik amaçlı kullanılmaktadır. Bu çalışmada, 500 kg yük taşıma kapasitesine ve 2 m çalışma yüksekliğine sahip makaslı bir kaldırma sisteminin tasarımı ve analizi yapılmıştır. Sistemin katı modeli ve montajı, SolidWorks programında oluşturulmuştur. Sistemin yapısal analizi, aynı program yardımıyla incelenip gerilme, deformasyon ve emniyet faktörü değerleri elde edilmiştir. Yapılan analizler neticesinde, sistemin yük taşıma/kaldırma işlemlerinde emniyetle kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Makaslı sistem, sonlu elemanlar, statik yapısal analiz.

### Abstract

Scissor systems are most commonly used in the lifting systems. The systems are preferred for maintenance, repair and cleaning. In this study, scissor lifting system with  $h=2$  m and  $m=500$  kg were designed and analyzed. Solid model and assembly of the system were designed in SolidWorks software. Structural analysis of the system is examined with the help of the same program. Stress, deflection and safety factor values of system elements were obtained. As a results of analyzes, it was concluded that the system could be safely used in handling/lifting processes.

**Keywords:** Scissor system, finite elements, static structural analysis.

### 1. Giriş

Kaldırma sistemleri, bir yükü kaldırmak veya ulaşılamayan yüksekliklerde çalışma imkanı sağlamak gibi amaçlar için kullanılmaktadır [1]. Bugün sanayide çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere tasarımı yapılmış birçok kaldırma sistemi bulunmaktadır. Bunlar; genellikle temizlik hizmetleri, bakım-onarım faaliyetleri, yük kaldırma-indirme faaliyetleri, çok amaçlı uygulama alanlarında ve geniş bir yelpazede hizmet vermektedir. Havaalanları ve kapalı stadyumlar bunlara örnek çalışma yerleridir. Kaldırma sistemleri; teleskobik liftler, eklemli liftler ve makaslı liftler şeklinde sınıflandırılabilir (Şekil 1) [2, 3].



Şekil 1. Teleskobik (a), eklemli (b) ve makaslı kaldırma sistemi (c) [2, 3].

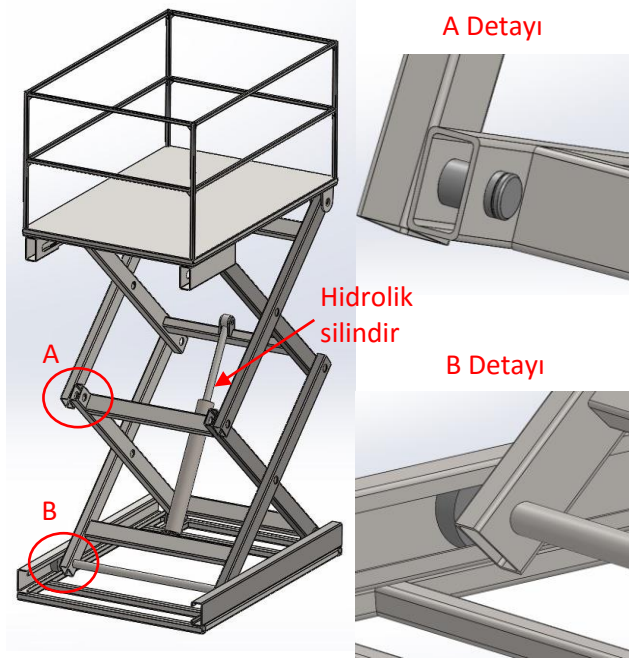
Teleskobik liftler, temel olarak itfaiye araçlarının yangın merdivenin çalışma prensibiyle aynı özelliğe sahiptir. Bu tür liftler, en fazla bir veya iki kişi taşıyabilen ama maksimum platform yüksekliği 20-30 m olan bir çeşit bakım-onarım liftidir. Elektrik motor tahrikli olup zincir vasıtasıyla çalışmaktadır. Yine hidrolik olmadığı için güvenlik olarak çok uygunluk göstermemektedir. Eklemli bakım liftleri, x-y-z koordinatlarında hareket edebilen ve hidrolik esaslı çalışan bir bakım liftidir. Kullanıcıya teleskobik liftlere göre daha fazla güvenlik sağlayan bu lift çeşidi sadece bir kişilik binici kapasitesine sahip olup yük kaldırmak için tasarlanmamıştır. Çalışma yüksekliği oldukça fazla olan bu liftler oldukça da az yer kaplamaktadır [3]. Sanayide en çok kullanıma sahip olan kaldırma sistemleri ise makaslı kaldırma sistemleridir. Özellikle bakım-onarım ve temizlik amaçlı kullanılmaktadır. Makaslı hidrolik kaldırma sistemleri, hidrolik piston hareketiyle birbirine bağlı olan profillerin makas şeklinde açılarak platformun yükselmesini sağlamaktadır. Her platformun belli bir taşıma kapasitesi ve belli bir yüksekliğe ulaşma kapasitesi vardır [1, 2]. Platformun mekanik olarak tasarımı için profillerin malzemesi, kalınlıkları, uzunlukları, sayıları ve piston seçimi son derece önemli olup kullanıcıya maksimum güvenlik sağlayacak şekilde seçilmektedir.

Bu çalışmada, maksimum 500 kg yük taşıma kapasitesine sahip, 2 m yükseklikte çalışabilen makaslı bir kaldırma sistemi tasarlanmıştır. Sistemin SolidWorks programında katı modeli oluşturulup montajlanarak aynı programda sistemin sonlu elemanlar yöntemiyle statik yapısal analizi gerçekleştirilmiştir.

## 2. Makaslı Kaldırma Sistemi Tasarımı ve Analizi

### 2.1. Makaslı Kaldırma Sistemi ve Sistemin Özellikleri

Tasarımı yapılan makaslı kaldırma sisteminin yük taşıma kapasitesi 500 kg ve çalışma yüksekliği 2 m'dir. Sistem her iki tarafından çift makaslı olup Şekil 2'de de verildiği gibi makasların bağlantısı pim ve segmanlar ile sağlanmaktadır. Sistemde kullanılan makaslar içi boş dikdörtgen profilidir. Makas profilinin boyutu ise 80x40x5 mm'dir. Sistemin emniyetli bir şekilde yük taşıyabilmesinde kullanılan silindirik pimler ise  $\phi 40 \times 120$  mm boyutlarındadır. Sistemin açılması ve kapanması, raylar üzerinde hareket eden tekerlekler ile sağlanmaktadır.



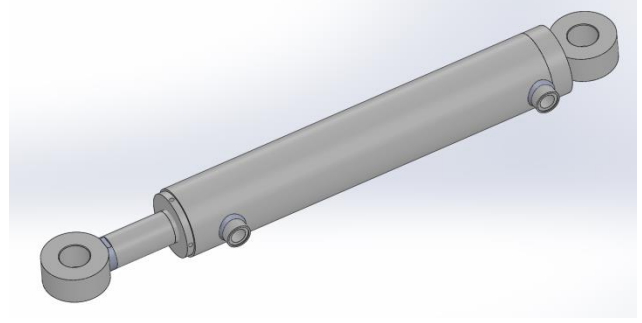
Şekil 2. Makaslı kaldırma sisteminin perspektif görünüşü.

Tasarım aşamasında profil/makaslarda St-37 (S235JR) genel yapı çeliği, pimlerde ise St-50 (E295) genel yapı çeliği kullanılmıştır. Kullanılan malzemelerin mekanik özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Kullanılan malzemelerin mekanik özellikleri [4].

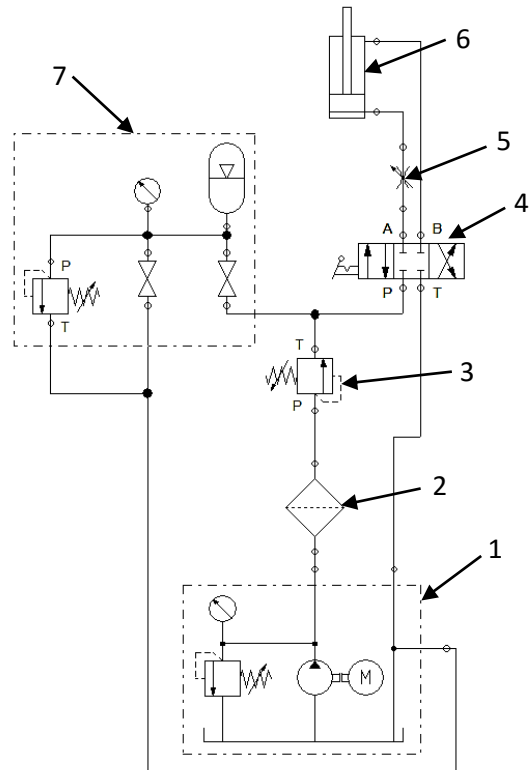
Mekanik Özellik	Sembol	St-37	St-50
Akma mukavemeti (MPa)	$\sigma_{AK}$	235	275
Çekme mukavemeti (MPa)	$\sigma_K$	360	470
Elastik modülü (GPa)	E	210	210
Kayma modülü (GPa)	G	79	79
Poisson oranı	$\nu$	0.28	0.28
Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	$\rho$	7800	7800

Makaslı kaldırma sisteminde kullanılan çift etkili silindir Şekil 3'te verilmiştir. Hidrolik silindir  $\phi 80$  mm çapında ve 400 mm stroka sahiptir. Tahrik elemanı olarak kullanılan hidrolik pompa ise 60 bar basınca çıkabilen dişli pompadır. Hidrolik sistemde yer alan hidrolik yağ tankı kapasitesi 40 l'dir.



Şekil 3. Sistemde kullanılan hidrolik silindir.

Makaslı kaldırma sisteminin hidrolik devresi Fluid-Sim Hidrolik paket programında oluşturulmuştur (Şekil 4). Devre temel olarak basınç ünitesi (1), yağ filtresi (2), basınç sıralama valfi (3), 4 yollu 3 konumlu (4/3) merkez konumu kapalı mekanik kumandalı yön kontrol valfi (4), iki yönlü akış kontrol valfi (5), çift etkili hidrolik piston (6) ve hidrolik akümülatörden (7) oluşmaktadır. Sistem, basınç ünitesinden aldığı basınçlı yağı, filtreden geçirerek basınç sıralama valfine göndermektedir. Burada çalışma basıncında olan yağ, basınç sıralama valfini açarak akışkanı, yön kontrol valfi ve hidrolik akümülatöre göndermektedir. Hidrolik akümülatör, yeterli basınca şarj edildikten sonra yön kontrol valfinin konumunun değiştirilmesi ile hidrolik silindir hareket etmektedir. Hidrolik silindirin hızı, çift yönlü akış kontrol valfi ile kontrol edilebilmektedir.

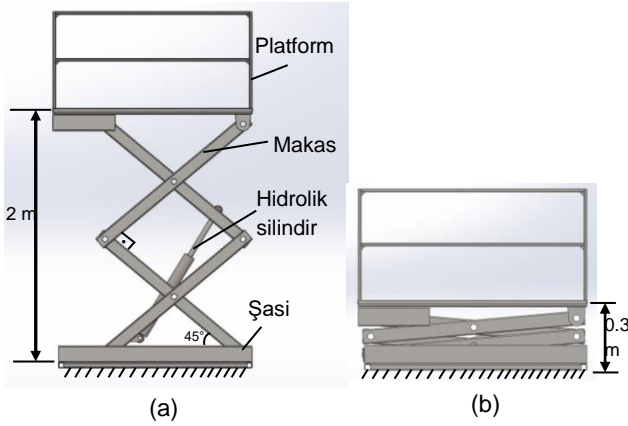


Şekil 4. Makaslı kaldırma sisteminin hidrolik devresi.

### 2.2. Sistemin Katı Modeli ve Montajı

Sistemin katı modeli, kullanılan malzemeler esas alınarak SolidWorks programında uygun ölçülerde oluşturulmuştur.

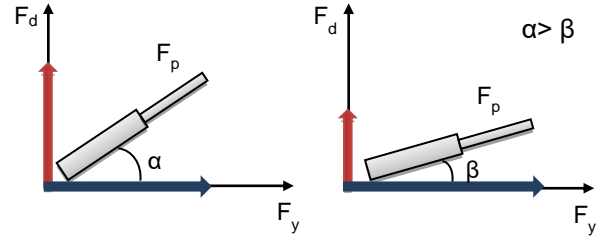
Sistem; çift makaslı, tek silindirli, çalışma yüksekliği 2 m, platform boyu 1.5 m ve platform genişliği 1 m olacak şekilde tasarlanmıştır. Yapılan hesaplamalar doğrultusunda piston çapı 80 mm olan çift etkili bir hidrolik silindir tahrik elemanı olarak kullanılmıştır. Sistemde makaslama elemanı olarak 80×40×5 mm boyutlarında dikdörtgen profilli bir malzeme (St-37) kullanılmıştır. Makasların birbirine bağlanmasında ise 40 mm çapında, 110 mm uzunluğunda silindirik pimler (St-50) tercih edilmiştir. Makaslı kaldırma sisteminin ilk ve son konumlarındaki durumu Şekil 5'te verilmiş olup sistemin çalışması SolidWorks programında zamana bağlı olarak da simule edilmiştir.



Şekil 5. Açık (a) ve kapalı konumda (b) makaslı kaldırma sistemi.

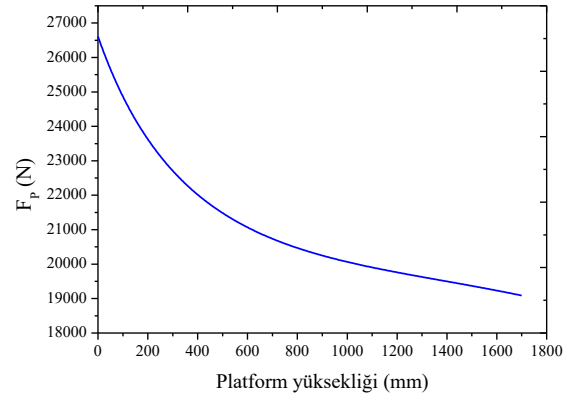
### 2.3. Sistemin Hareket Analizi

Makaslı kaldırma sisteminde, sistemin sonlu elemanlar metoduyla analizi öncesinde piston kuvvetini ( $F_p$ ) belirlemek ve piston seçimi yapabilmek amacıyla sistemin hareket analizi yapılmıştır. Sistem, tam kapalı hal için makaslar yatayla 5°'lik bir açı, tam açık hal içinse makaslar yatayla 45°'lik bir açı yapacak şekilde tasarlanmıştır. Sistemde yer alan hidrolik silindir ise yatayla makasların aksine farklı bir açıda konumlandırılmıştır. Başlangıç açısının  $\beta$  açısı gibi küçük olması durumunda piston kuvvetinin yatay bileşeni ( $F_y$ ) büyümekte dikey bileşeni ( $F_d$ ) ise küçülmektedir. Bu durum platformu kaldırmak için gerekli olan dikey kuvvet bileşeni sağlamak için bileşke kuvvetin artırılmasına sebep olmaktadır (Şekil 6). Bu durum da daha büyük çaplı bir piston seçimi veya daha güçlü bir pompa seçimi gerektireceğinden maliyeti önemli oranda arttırmaktadır. Bu sebeple hidrolik silindir, sistemin tam kapalı hali için yatayla minimum  $\alpha=16.8^\circ$  açıda konumlandırılacak şekilde tasarlanmıştır.



Şekil 6. Piston açısına bağlı yatay ve dikey piston kuvvetleri.

Sistem kapalı konumdan açık konuma geçerken, platform yüksekliğine bağlı olarak gerekli piston kuvvetindeki ( $F_p$ ) değişim Şekil 7'de verilmiştir. En yüksek piston kuvveti değeri ilk açılma anında oluşmakta olup bu değer yaklaşık 26500 N'dur. Bu kuvvet, pistonu her zaman paralel doğrultuda etkimektedir. Hidrolik silindirin,  $F_p=26500$  N'luk bu piston kuvvetini oluşturabilmesi için sistemde 60 barlık bir pompa kullanılmalıdır. Sistemde kullanılacak hidrolik silindirin piston çapı ise minimum 80 mm olmalıdır.

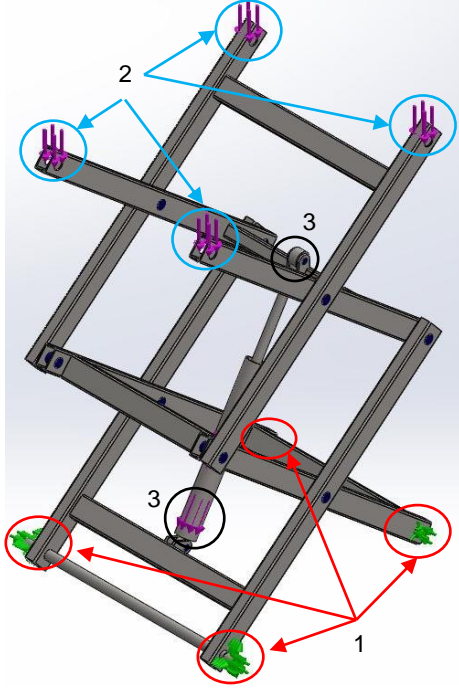


Şekil 7. Platform yüksekliğine bağlı olarak piston kuvvetinin değişimi.

### 2.4. Sistemin Sonlu Elemanlar Yöntemiyle Analizi

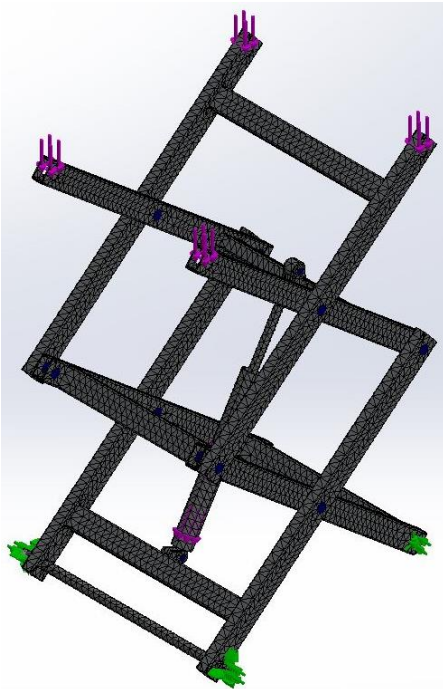
Makaslı kaldırma sisteminin sonlu elemanlarla analizi için öncelikle platform ve şasi gibi çok kritik olmayan elemanlar sistemden çıkartılarak simülasyonun daha kısa sürede tamamlanması sağlanmıştır. Sistem açık konumda (45° açıklıkta) şasiye bağlanan dört noktadan (1) sabitlenmiştir. Platformun ağırlığı (1000 N) ve platformun taşıyabileceği maksimum yük (5000 N) platforma bağlanan dört noktadan (2) yüklenmiştir. Sistemi bu konumda tutacak olan piston yükü (19000 N), programın hareket analizi (motion analysis) kısmında hesaplatılarak pistonun bağlantı noktalarından (3) çift taraflı olarak etki ettirilmiştir (Şekil 8).





Şekil 8. Analiz edilen model için yüklemeye yapılan ve sabitlenen noktalar.

Yüklemeler ve sabitlemeler yapıldıktan sonra analizin yapılması için makaslı kaldırma sistemi için ağ örgüsü (mesh) Şekil 9'daki gibi oluşturulmuştur. Sistemdeki mesh eleman boyutu 28.248 mm olup sistem tarafından otomatik olarak yüksek yoğunlukta ve yüksek kalitede meshe karşılık oluşturulmuştur. Toplam düğüm noktası 96700 ve toplam eleman sayısı ise 50625'dir.



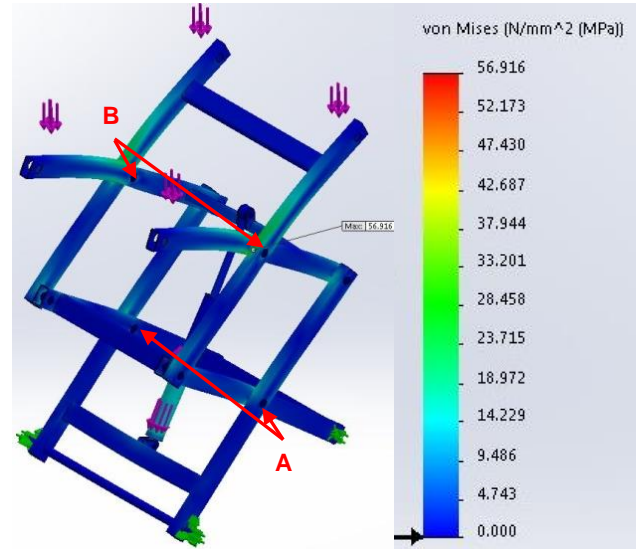
Şekil 9. Analiz edilen sistem için oluşturulan ağ örgüsü.

### 3. Araştırma Sonuçları

Makaslı kaldırma sisteminin ağ örgüsü oluşturulduktan sonra gerilme dağılımı ve deformasyon (şekil değiştirme) miktarları için SolidWorks simülasyon paket programından faydalanılmıştır.

#### 3.1. Sistemdeki Gerilme Dağılımı

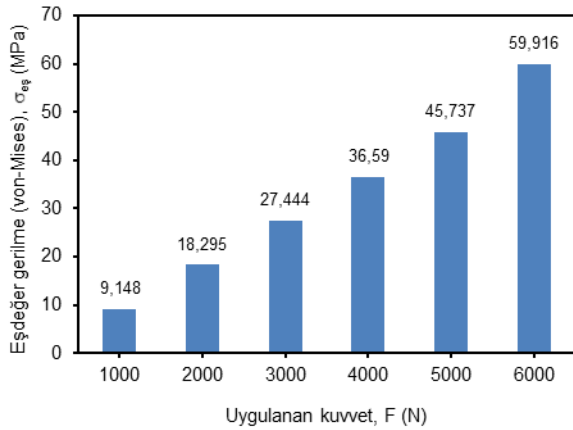
Paket programda maksimum şekil değiştirme enerjisi (von Mises) hipotezine göre sistemin gerilme dağılımı belirlenmiştir [5, 6]. Sistem üzerinde maksimum gerilme 56.916 MPa olup bu değer makasların ikinci birleşme noktalarında (B) gözlemlenmiştir (Şekil 10). Hidrolik tahrikle çalışan silindirin yük taşıma kabiliyeti, alttaki makasların (A) daha düşük bir gerilmeye maruz kalmasına sebep olmaktadır.



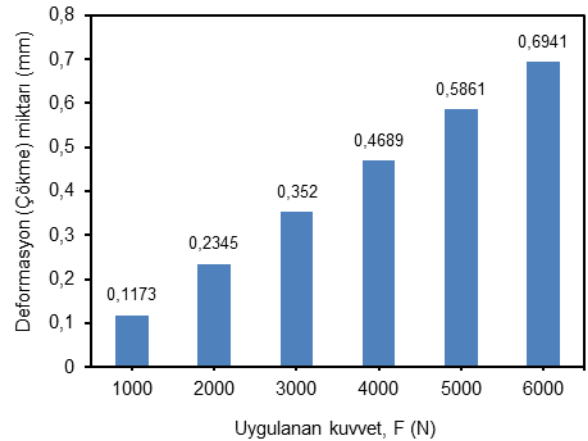
Şekil 10. Makaslı kaldırma sisteminde gerilme dağılımı.

Platforma farklı yüklemeler yapıldığında, Şekil 10'da (B) ile gösterilen makasların ikinci birleşme noktalarının her ikisi için de eşdeğer gerilmeler aynı miktarda değişmektedir. Bu değişim Şekil 11'de verilmiştir. Platformda herhangi bir yüklemeye yapılmadığında ( $F=1000$  N) yani sadece platformun ağırlığı dikkate alındığında maksimum kayma gerilmesi enerjisi hipotezine göre  $\sigma_{eş}=9.148$  MPa olarak belirlenmiştir. Platformun maksimum yük taşıma kapasitesi olan 500 kg'lık yük platforma yüklendiğinde diğer bir ifade ile toplam uygulanan kuvvet 6000 N olduğunda  $\sigma_{eş}=59.916$  MPa olmaktadır. Platforma uygulanan yük doğrusal olarak arttırıldığında oluşan eşdeğer gerilmenin de aynı doğrultuda arttığı tespit edilmiştir.



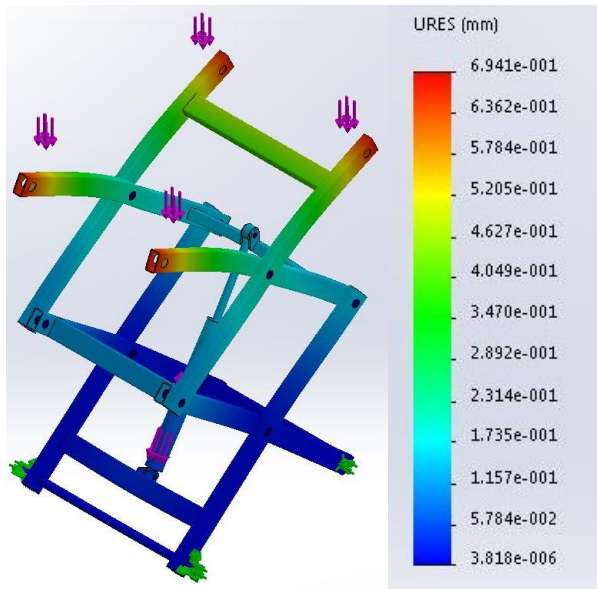


Şekil 11. Platformda farklı yüklemeler altında oluşan eşdeğer gerilmeler.



Şekil 13. Platformda farklı yüklemeler altında oluşan deformasyon (çökme) miktarları.

Yapılan yüklemeler sonucunda makaslı kaldırma sistemindeki elemanlarda oluşan deformasyon (şekil değiştirme) miktarları Şekil 12'de verilmiştir. Buna göre maksimum deformasyonun (0.6941 mm), üst tabla ile üst makasın birleşme noktalarında olduğu tespit edilmiştir. Bu deformasyon miktarları, Şekil 8'de (2) ile gösterilen her bir bağlantı noktası için aynı olup sistem blok halinde deformasyona uğramaktadır. Alt makasta ise göz ardı edilebilecek bir deformasyon ( $3.818 \times 10^{-6}$  mm) gerçekleşmiştir. Her iki makasta oluşan deformasyonun, sistemin çalışmasına (açılma ve kapanma süresince) bir engel teşkil etmediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 12. Makaslı kaldırma sistemindeki deformasyon miktarları.

Platformda farklı yüklemeler altında üst tabla ile üst makasın birleşme noktalarında oluşan deformasyon miktarları Şekil 13'te verilmiştir. Platformda herhangi bir yük yokken 0.1173 mm çökme oluşurken maksimum yüklemeye ise 0.6941 mm çökmenin olduğu belirlenmiştir. Platforma uygulanan maksimum yükün ( $F=6000$  N) çökmeyi yaklaşık 6 kat arttırdığı tespit edilmiştir.

Yapılan analizler neticesinde, en düşük emniyet katsayısı (S) makasların birleşme noktasında gözlemlenmiş olup St-37 malzemeden üretilmiş makas profilleri için  $S=4.3$  olarak belirlenmiştir. St-52 malzeme kullanılarak imal edilen pim için emniyet katsayısı (S) 6.2'dir. Belirlenen bu emniyet katsayılarının, tasarlanan sistem için kabul edilebilir sınırlar içerisinde olduğu sonucuna varılmıştır.

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada, 500 kg yükü 2 m yüksekliğe kaldıran makaslı bir kaldırma sisteminin tasarımı ve sonlu elemanlar yöntemiyle analizi gerçekleştirilmiştir. Çalışma neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

- Sistemde emniyetli bir şekilde yükün taşınması amacıyla makaslar St-37 malzemeden, pimler ise St-52 malzemeden seçilerek sistemin SolidWorks programında katı modeli ve analizi yapılmıştır.
- Sistemin hidrolik devresi Fluid-Sim programı ile oluşturulmuştur. Devrede herhangi bir basınç kaybında (elektrik kesintisi, motor arızası vb.), sistemde bulunan hidrolik akümülatör devreye girerek sistemin emniyet ile çalışmasını sağlamaktadır.
- Maksimum gerilmenin ( $\sigma=56.916$  MPa) von Mises hipotezine göre üst makas çiftinin bağlantı noktalarında olduğu tespit edilmiştir.
- Maksimum deformasyon, üst makasın tablaya bağlantı noktasında gerçekleşmiş olup bu değer 0.6941 mm olarak belirlenmiştir. Platformda herhangi bir yüklemeye yokken aynı noktada oluşan deformasyon miktarı 0.1173 mm'dir.
- Tasarımı gerçekleştirilen makaslı kaldırma sistemi için  $\phi 80$  mm çapında 400 mm stroka sahip çift etkili hidrolik silindirin, sistemin emniyetle açılıp kapanmasını sağlayabileceği belirlenmiştir. Hidrolik silindiri tahrik edecek pompanın maksimum çalışma basıncı ise yaklaşık 60 bar olarak tespit edilmiştir.

- Sistemde 500 kg'lık yükleme yapıldığında makaslardaki minimum emniyet katsayısı (S) 4.282, pimlerdeki minimum emniyet katsayısı ise 5.386 olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, tasarlanan makaslı kaldırma sisteminin 500 kg'lık bir yükü emniyetli bir şekilde 2 m yüksekliğe taşıyabileceği öngörülmüştür.

## Kaynaklar

- [1] Hongyou, T., Ziyi, Z., Design and simulation based on Pro/E for a hydraulic lift platform in scissors type, Procedia Engineering, 16, 772-781, 2011.
- [2] Şenel M. C., Üstün, Ş., Kendinden yürüyürlü makaslı kaldırma sistemi tasarımı, Gazi Üniversitesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Bitirme Tezi, 2009.
- [3] Aksungur, Y., Nayir, M.Y., Güneş, E., Senior design project: design and analysis of an aerial working platform, TOBB ETÜ, Ankara, 2012.
- [4] SolidWorks Online Help, Dassault Systèmes, 2014.
- [5] Koç, E., Makina Elemanları Cilt 1, Akademisyen Yayınevi, Akademisyen Yayınevi, 6. Baskı, Ankara, 2015
- [6] Koç, E., Makina Elemanları Çözümlü Problemler, Akademisyen Yayınevi, 4. Baskı, Ankara, 2015

# COPPER BASED GRAPHENE REINFORCED ELECTRICAL ENGINE BRUSHES

## GRAFEN KATKILI BAKIR ESASLI ELEKTRİK MOTOR FIRÇALARI

Hüseyin İPEK<sup>a</sup>, Hamdullah ÇUVALCI<sup>b</sup>, Aykut ÇANAKÇI<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye, E-posta: hipek@ktu.edu.tr

<sup>b</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye, E-posta: hcualci@ktu.edu.tr

<sup>c</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye, E-posta: aykut@ktu.edu.tr

### Özet

Günümüzde elektrik motorları mutfaktan sanayiye kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Bu sebepten dolayı yüksek performanslı motorlar tercih edilir. Performansı etkileyen önemli aktörlerden birisi de fırça elemanıdır. Fırçalar, kolay değiştirilebilen iletken aşınma parçalarıdır.

Bu çalışma ile elektrik iletkenliği sağlayan ve hareketli parça ile direk temas halinde olan elektrik motor fırçalarının üretimi farklı çalışma koşullarındaki aşınma performansları incelenmiştir. Matris olarak bakır takviye elemanı olarak da grafit içeren bu fırçalar üç farklı voltaj(V) ve üç farklı gerilim(I), sabit bir mesafe ve basınç değerinde, özel olarak tasarlanmış ve çalışma şartlarını simüle eden bir fırça deney düzeneğinde deneye tabi tutulmuştur. Aşınma yüzeyleri taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiş ve genel aşınma davranışları belirlenmiştir.

Bakır tozlarına iki farklı miktarlarda grafen tozu katarak hazırlanan karışımlardan toz metalurjisi yöntemiyle fırçalar üretildi. Yapılan incelemeler ağırlıkça daha fazla grafen içeren bakır toz karışımlarından üretilen fırçaların daha düşük aşınma direnci, sertlik, iletkenli ve yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğunu gösterdi. Ayrıca nispeten yüksek gerilim altında çalışan motorlarda akım şiddetinin artmasıyla aşınma direncinin azaldığı tespit edildi.

**Anahtar kelimeler:** Elektrik Motor Fırçaları, Bakır Esaslı Motor Fırçaları, Grafit Fırçalar, Aşınma, Metal Matrisli Kompozitler

### Abstract

Nowadays, electrical engines can be used very common from kitchen to industry. So high performance engines preferable. And one of the performance element was the brushes, too. Brushes was the conductive wearing part which can be changed easily easy.

In this study, electrical engine brushes production and performance was investigated in different working condition which is providing the electrical contact with dynamic parts of the engine. The brushes performance were carried out with a special designed computer aided system in three different voltage and three current with constant distance and spring pressure. Wear surfaces were detected with a scanning electron microscope (SEM) and general wear behaviours of the surfaces was determined.

Brushes was produced with powder metallurgy method in two different graphene ratio. Investigations shown that the decreasing wear resistivity, hardness, conductivity and surface roughness with increasing graphene ratio. Also investigations show that decreasing wear resistivity with increasing current density in relatively high voltage.

**Keywords:** Electric Motor Brush, Copper Based Engine Brushes, Graphite Brushes, Abrasion, Metal Matrix Composites

### 1. Giriş

Bu çalışma ile elektrik motorlarında, elektrik iletkenliği sağlayan ve hareketli parça ile direk temas halinde olan, zamanla aşınan ve motorda performans kayıplarına, hatta çalışmamasına neden olacak şekilde işlevini kaybeden fırça aksamı incelenmiştir.

Elektrik fırçaları yaklaşık 100 yıl önce İngiltere'de bulunmuş ve geliştirilmelerine paralel olarak motorlar da gelişmiştir [1]. İlk fırçalar demet halindeki bakır tellerden oluşmaktaydı [1-5]. Ancak motorların modifiye edilerek git gide artan bir oranda performans göstermesiyle ilk üretilen fırçaların uyuşmaması ile başlıca bileşeni karbon olan fırçalar geliştirildi [1-4]. Gerek artan teknoloji ve gerekse motorların artan performansı karşısında, motorların çalışması üzerinde hayati öneme sahip olan fırça malzemeleri çalışılmaya başlandı [6,7]. Elektrik fırçaları bir motor veya jeneratörde hareket eden kısım ve sabit duran kısım arasında akımı iletmekte kullanılır. Hareketli temas yüzeyine belirli bir yükü kuvvet uygulamalı ve akım şiddetinin transferini kesintisiz sağlamalıdır. Yüksek yükler (yay basıncı) fırçada ve/veya kaymanın olduğu yüzeyde sürtünme kayıplarını ve aşınmayı artırır [8]. Aşınma mekanizmaları fırça sistemlerinde artan yükler ve basınçlarla değişmekler birlikte ark aşınması (erozyonu) şeklinde görülmektedir [9-11].

Fırçalar genel olarak metal matrisli kompozitlerden (MMCs) oluşur. Matris malzemesi olarak elektriği iyi iletken ve nispeten ucuz olan bakır kullanılır. Takviye elemanı olarak da başlıca bileşen karbon ve allotropu olan grafitir. Grafit, kompozit malzemelerde ve elektrik motor malzemelerinde katı bir yağlayıcı olarak uzun bir süredir kullanılmaktadır [12].

### 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada %9 (G9) ve %18 (G18) grafen içeren metal matrisli (bakır) kompozit fırçalar üretilmiştir. Her deneyde aynı bileşime ait 2 adet fırça kullanılmıştır. Kullanılan

fırçalardan elde edilen veriler iki numunenin ortalaması alınarak değerlendirilmiştir. Üretim aşamasında toz formundaki bakır ve grafen kullanılmış olup bu malzemeler karıştırma yöntemi ile homojen bir dağılım sağlayana kadar yüksek enerjili planet değirmenler ile karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi WC pota içinde 1 saat süre ile 300 dev/dak. hızla 1/5 toz/bilye oranı seçilerek yapılmıştır. Üretilen numunelerin mikroskobik incelemelerini yapabilmek için 100 ml H<sub>2</sub>O, 50 ml HCl, 5 gr FeCl<sub>3</sub> formülündeki dağılama aracı kullanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan bakır ve grafene ait fiziksel özellikler Tablo 1 'de verilmiştir.

Tablo 1 Kullanılan bakır ve grafen tozlarına ait fiziksel özellikler

	Bakır Tozları	Grafen Tozları
Safılık(%)	99,9	96-99
Boyut	-170 +400 mesh	5 µm çap 50-100 nano kalınlık

Karıştırılan tozlar kalıba alınarak 175 MPa ön basınç altında ile 10 dakika boyunca soğuk preslenmiştir. Sonrasında 550°C de 2 saat sinterlenmiş ve soğumasına fırsat verilmeden 350 MPa basınçta 30 dakika süre ile kuvvet uygulanmıştır. Soğuyan numune kalıptan çıkartılarak ikinci kez sinterleme işlemine tabii tutulmuştur. İkinci sinterleme işlemi 850°C'de 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir ve numuneler fırında soğutulmuştur.

Fırın ortamında soğutulan numunelere yüzey hazırlama işlemleri yapılmış ve fırça deney düzeneğinde rodaj yapılarak aşınma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Kompozitlerin gerçek yoğunlukları Formül 1.1 ile hesaplanmıştır. Daha sonra Formül 1.2 ile kompozitlerin teorik yoğunlukları hesaplanmıştır. Teorik yoğunluk ile gerçek yoğunluk arasındaki farktan yararlanarak numunelerin porozite oranları bulunmuştur. Formül 1.3 ile porozite oranları hesaplanan numunelerden elde edilen değerler Tablo 2'de verilmiştir.

$$\rho = m/V \quad 1.1$$

Burada  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>) yoğunluk, m (g) kütle ve V (cm<sup>3</sup>) hacmi ifade eder.

$$\rho_T = [(\% \text{ wt Cu} \cdot \rho_1) + (\% \text{ wt Gr} \cdot \rho_2)] \quad 1.2$$

Bu formülde  $\rho_T$  teorik yoğunluk, wt (g) ağırlık ve  $\rho_1$  ile  $\rho_2$  sırasıyla bakırın ve grafenin (g/cm<sup>3</sup>) yoğunluğunu ifade eder.

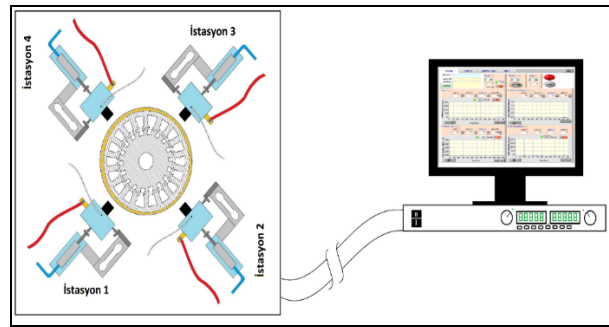
$$\% \text{ porozite} = (\Delta\rho/\rho_0) \times 100 \quad 1.3$$

Burada  $\Delta\rho$  teorik yoğunluk ve deneysel olarak elde edilen yoğunluk arasındaki fark,  $\rho_0$  ise teorik yoğunluktur.

Tablo 2 Numuneler için hesaplanan gerçek yoğunluk, teorik yoğunluk ve %porozite değerleri

	Gerçek Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Teorik Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Porozite (%)
G9	5,709	8,315	31,3
G18	5,186	7,691	32,6

%9 grafen katkıli bakır (G9) ve %18 grafen katkıli bakır (G18) numunelerinden 2'şer adet üretilmesinin ardından motor fırça testine başlandı. Toplam 4 numune cihazdaki dört istasyona her deneyde aynı istasyonda olacak şekilde yerleştirildi. Deney düzeneğine ait şematik gösterim Şekil 1 'de verilmiştir.



Şekil 1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi

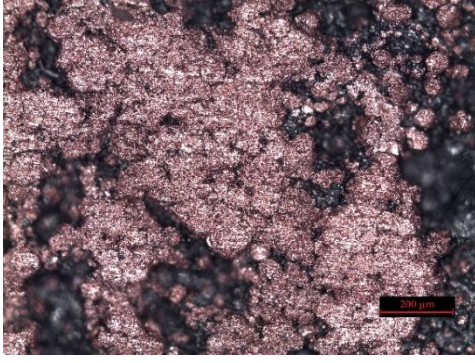
Üretilen fırçalar farklı voltaj ve akım değerlerinde sabit basınç, hız ve mesafelerde aşınma deneyine tabii tutulmuştur. Bu deneylerde kullanılan değişkenler ait detaylı bilgi Tablo 3 'te verilmiştir.

Tablo 3 Fırçalara uygulanan deneyler parametreleri

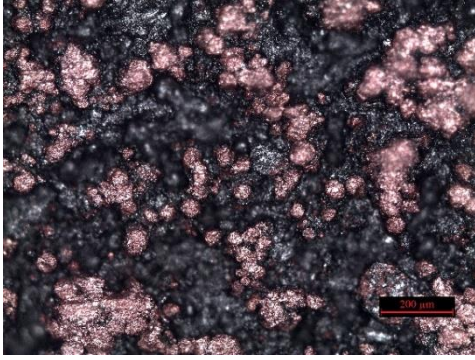
Deney No	Volt (V)	Akım (A)	Basınç (Bar)	Hız(rpm)	Süre (s)
1	5	10	0,5	500	900
2		20			
3		30			
4	10	10			
5		20			
6		30			
7	20	10			
8		20			
9		30			

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Numunelere ait içyapı incelemeleri Leica marka optik mikroskobu ile yapılmıştır. Şekil 2'de verilen bu incelemelerde sinterleme işlemlerinin etkinliği incelenmiştir.



(a)

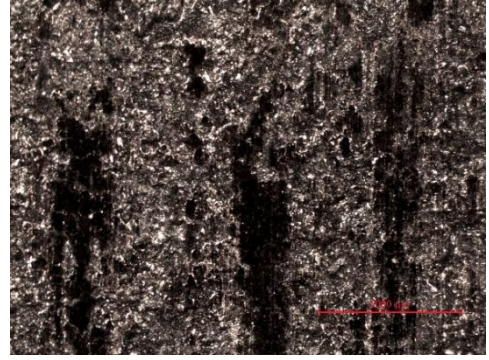


(b)

Şekil 2. (a) G9 numune için (b) G18 numune için optik mikroskop görüntüleri



(a)



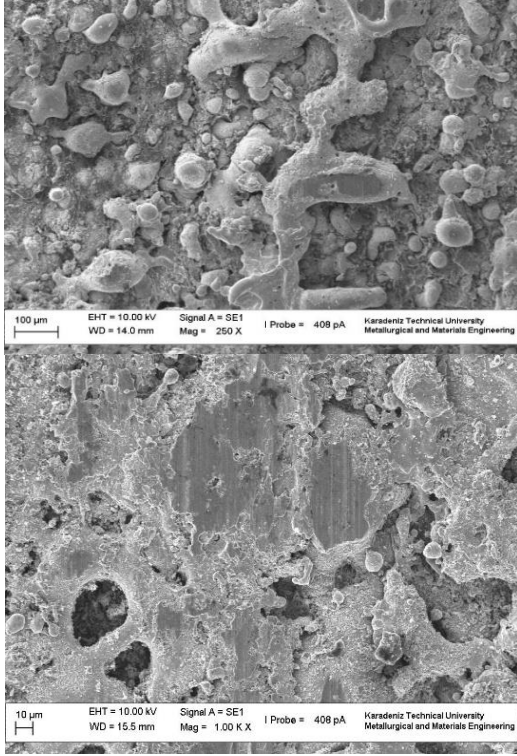
(b)

Şekil 3. (a) G9 numune için (b) G18 numune için stereo mikroskop görüntüleri

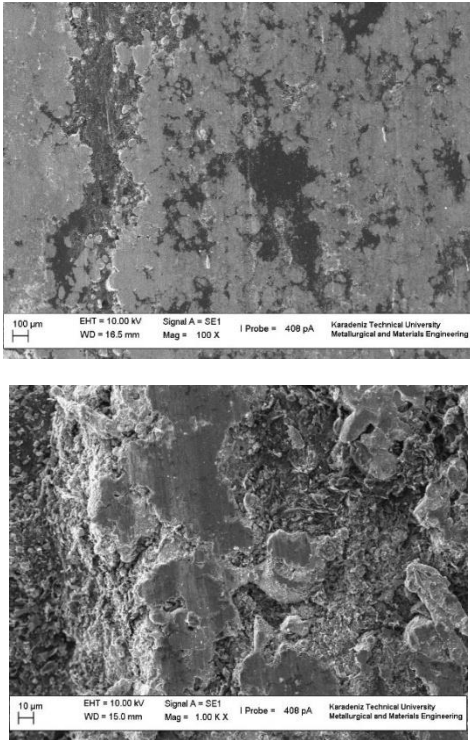
Şekil 3 'te Leica marka stereo mikroskop ile yapılan yüzey incelemeleri verilmiştir. Stereo mikroskopun daha geniş bir alanı göstermesi ile etkin aşınma mekanizmaları belirlenmiştir.

Şekil 4 ve 5'te numunelere ait SEM incelemeleri verilmiştir. Bu incelemeler Carl Zeiss marka elektron mikroskopunda yapılmıştır. SEM İncelemeleri ile mikro ölçekte aşınma yüzeyleri incelenerek etkin aşınma mekanizmalarına ek olarak karşılaşılan durumlar değerlendirilmiştir.





Şekil 4. G9 numune için SEM görüntüleri



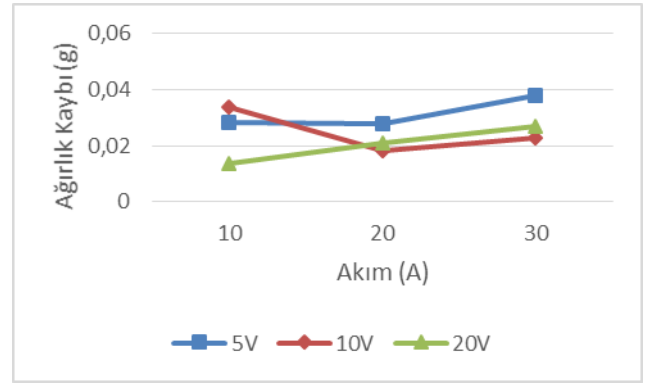
Şekil 5. G18 numune için SEM görüntüleri

Üretilen numunelere ait sertlik, iletkenlik ve pürüzlülük değerleri Tablo 5'te verilmiştir. Pürüzlülük değerleri aşınma deneyleri sonrasında alınan ortalama pürüzlülük ( $R_a$ ) değerleridir.

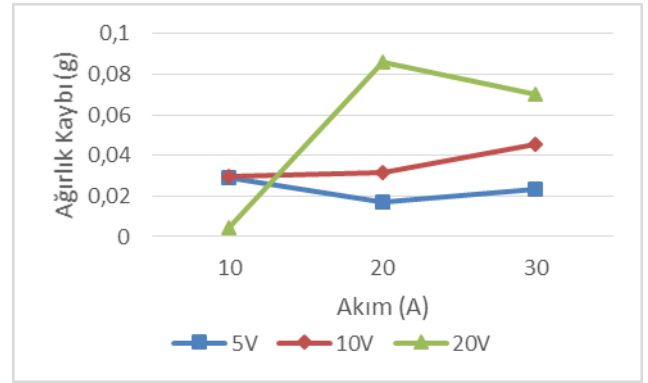
Tablo 5 Üretilen fırçalara ait iletkenlik, sertlik ve pürüzlülük değerleri

	İletkenlik (IACS)	Sertlik ( $\text{kg/mm}^2$ )	Pürüzlülük ( $R_a$ )
G9	16,98	26,04	4,256
G18	9,08	20,46	3,198

Şekil 6'da veril grafikte numunelerin her deneyden sonra gösterdiği ağırlık kayıpları değerleri yer almaktadır.



(a)



(b)

Şekil 6. Numunelerin ağırlık kayıpları a) G9 b) G18

#### 4. SONUÇLAR

Yapılan çalışma ile, %9 (G9) ve %18 (G18) grafen katkı bakır tozu numunelerine uygulanan bu deneyler bakıra katılan grafen miktarının etkisi araştırılmıştır. Grafen miktarı arttıkça beklendiği gibi sertlik ve iletkenlik azalmıştır.

Aşınma performansının incelendiği deneyler sonucu yüksek gerilimde çalışan elektrik motorlarında akımın artmasıyla malzeme kaybının arttığı görüldüğünden, motor fırçalarının yüksek gerilimli motorlarda aşınma direncinin düşmesini engellemek amacıyla düşük akımlarda

çalıştırılması gerektiği saptanmıştır. Bu bilgiler ışığında fırçanın kullanıldığı elektrik motoruna bağlı olarak grafen katkılı bakır fırçaların yüksek gerilimlerde düşük akımlarda kullanılmasının daha uygun olduğu saptanmıştır.

Toplam ağırlık kayplarına bakıldığında %18 grafen içeren numunedeki malzeme kaybının daha fazla olduğu görülmüştür. Grafenin yağlayıcı özelliği iyi olmasına karşın matrisin sinterlenmesinde oynadığı olumsuz etki aşınma kayıplarının artması yönünde kendini göstermektedir.

%18 grafen içeren numuneden elde edilen pürüzlülük değeri %9 grafen içeren numuneden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum grafenin yağlayıcı özelliğinin iyi olmasından kaynaklanmaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1]. Xia, J., Hu, Z., Chen, Z., Ding, G., Preparation of carbon brushes with thermosetting resin binder, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 17,1379-1384, 2007
- [2]. KuhlmannWilsdorf, D. (1996). "Electrical fiber brushes - Theory and observations." IEEE Transactions on Components Packaging and Manufacturing Technology Part A 19(3): 360-375.
- [3]. Wang, Y. A., et al. (2012). "Effect of surface film on sliding friction and wear of copper-impregnated metallized carbon against a Cu-Cr-Zr alloy." Applied Surface Science 258(7): 2362-2367.
- [4]. Argibay, N. and W. G. Sawyer (2012). "Low wear metal sliding electrical contacts at high current density." Wear 274: 229-237.
- [5]. Ding, T., et al. (2011). "Effect of temperature and arc discharge on friction and wear behaviours of carbon strip/copper contact wire in pantograph-catenary systems." Wear 271(9-10): 1629-1636.
- [6]. Hu, Z., Chen, Z., Xia, J., Ding, G., Wear properties of high-resistivity carbon brushes made with and without MoS<sub>2</sub> in variable humidity, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18, 340-345, 2007
- [7]. Hu, Z. L., et al. (2008). "Wear property of high-resistivity carbon brushes made with and without MoS<sub>2</sub> in variable humidity." Transactions of Nonferrous Metals Society of China 18(2): 340-345.
- [8]. I., Yaşar, A., Canakci, F., Arslan, The effect of brush spring pressure on the wear behaviour of copper-graphite brushes with electrical current, TribologyInternational, 40, 1381-1386, 2007
- [9]. Ding, T., et al. (2011). "Friction and wear behavior of pure carbon strip sliding against copper contact wire under AC passage at high speeds." Tribology International 44(4): 437-444.
- [10]. Ding, T., et al. (2014). "Arc erosive characteristics of a carbon strip sliding against a copper contact wire in a high-speed electrified railway." Tribology International 79: 8-15.
- [11]. Chen, G. X., et al. (2013). "Experimental study on arc ablation occurring in a contact strip rubbing against a contact wire with electrical current." Tribology International 61: 88-94.
- [12]. Moustafa SF, El-Badry SA, Sanad AM, Kieback B, Friction and wear of copper-graphite composites made with Cu-coated and uncoated graphite powders, Wear, 253, 699-710, (2002).

# THE EFFECT OF GRAPHENE CONTENT AND SINTERING PROCESS ON HARDNESS OF ALUMINUM MATRIX COMPOSITES

## GRAFEN MİKTARININ VE SİNERLEME SÜRECİNİN ALÜMİNYUM MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN SERTLİĞİNE ETKİSİ

Mahmut Can ŞENEL, Mevlüt GÜRBÜZ, Erdem KOÇ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye  
E-posta: mahmutcan.senel@omu.edu.tr, mgurbuz@omu.edu.tr, erdemkoc@omu.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, ağırlıkça %0.1, %0.3, %0.5 oranında grafen nanotabaka (GNT) takviyeli alüminyum esaslı kompozitler üretilmiştir. Kompozit üretiminde toz metalürjisi yöntemi kullanılmış olup bu yöntemde sırasıyla ultrasonik dağıtma, bilyalı değirmende öğütme, karıştırma, filtreleme, kurutma, şekillendirme ve sinterleme işlemleri uygulanmıştır. Üretilen kompozitlerin kristal yapıları ve mikroyapıları X-ışını difraktometresi (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile analiz edilmiştir. Çalışma kapsamında, grafen takviyesinin ve sinterleme sürecinin alüminyum esaslı kompozitin sertliğine olan etkisi incelenmiştir. En yüksek Vickers sertlik değerine %0.1 grafen takviyesinde, 630 °C'lik sinterleme sıcaklığında ve 180 dk'lık sinterleme süresinde elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Alüminyum, grafen, kompozit, toz metalürjisi, karakterizasyon, sertlik.

### Abstract

In this study, graphene reinforced aluminum composites (0.1wt.%, 0.3wt.%, 0.5wt.%) with various graphene nanoplates (GNPs) addition were fabricated. Powder metallurgy method was used in order to produce composites. In this method, ultrasonic grinding in ball milling, mixing, filtering, drying, pressing and sintering processes were performed, respectively. The crystal structure and microstructure of fabricated composites were analyzed with X-Ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). With this study, the effects of GNPs content and sintering process were investigated on Vickers hardness of graphene reinforced aluminum composites. The maximum Vickers hardness was determined at GNPs addition (approximately 0.1wt.%), sintering temperature ( $T_s=630$  °C) and sintering time ( $t_s=180$  min.). The maximum Vickers hardness was obtained at 0.1wt.% GNPs addition,  $T_s=630$  °C sintering temperature and  $t_s=180$  min. sintering time.

**Keywords:** Aluminum, graphene, composite, powder metallurgy, characterization, hardness.

### 1. Giriş

Endüstrideki gelişmelere paralel olarak geleneksel malzemeler tek başlarına gelişen teknolojinin ihtiyaçlarını karşılayamaz hale gelmişlerdir. Bu sebeple, daha üstün özelliklere (yüksek mukavemet, iyi iletkenlik, yüksek aşınma direnci vb.) sahip kompozit malzemelerin üretimi

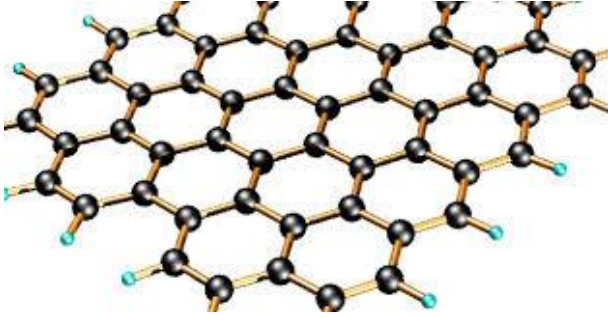
ve özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine araştırma ve geliştirme (Ar-Ge) faaliyetleri artarak devam etmektedir. Bu malzemelerden biri de kompozit malzemelerdir [1].

Kompozit malzemeler, aynı veya farklı gruptaki malzemelerin en iyi özelliklerini yeni ve tek bir malzemede toplamak amacıyla, birbiri içerisinde çözünmeyen ve birbirlerinden farklı şekil ve/veya malzeme kompozisyonuna sahip iki veya daha fazla makro bileşenin karışımından oluşan bir malzeme sistemidir. Kompozit malzemeler, üretiminde kullanılan matris malzemelerine göre; polimer, seramik ve metal matrisli kompozitler (MMK) şeklinde sınıflandırılabilir. MMK'lar, ana yapıyı metalin oluşturduğu ve takviye elemanı olarak seramik veya organik esaslı (grafen, karbon nanotüp) takviye elemanının kullanıldığı kompozitlerdir. MMK malzemeler, geleneksel mühendislik malzemelerine göre yüksek dayanım, düşük ağırlık oranı, güçlendirilmiş mekanik, ısı özellikleri ve kolay şekillendirilmelerinden dolayı çok çeşitli uygulamalarda ilgi görmektedir. MMK yapılarında, çoğu mühendislik malzemesi matris malzeme olarak kullanılabilir olup bunların başlıcaları Al, Ti, Mg, Cu, Fe, Co, Mo ve Ni gibi metaller ile bunların mekanik alaşımlarıdır. Bu tür kompozit yapılarında yaygın olarak kullanılan partikül takviye elemanları ise  $Al_2O_3$ , SiC,  $B_4C$ ,  $TiB_2$ , TiC, WC, W, MgO ve karbon esaslı malzemelerdir (grafen ve karbon nanotüp) [2].

MMK'larda matris malzeme olarak kullanılan alüminyum, demirden sonra dünyada en fazla kullanılmakta olan metal cevheridir. Alüminyum ve alaşımları sahip olduğu üstün fiziksel ve mekanik özelliklerden dolayı (kolay şekillendirme, işlenebilirlik, döküm kabiliyeti vb.) uzay, havacılık, otomotiv ve inşaat gibi birçok alanda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [3]. Matris malzeme olarak kullanılan alüminyumun ergime sıcaklığı 660.37 °C, yoğunluğu 2.6989 g/cm<sup>3</sup>, elastisite modülü 68.3 GPa, sertliği yaklaşık BSD21, çekme dayanımı yaklaşık 80 MPa'dır [4, 5].

Takviye elemanı olarak kullanılabilen grafen son yıllarda MMK yapılarında kullanılmaya başlanmıştır. Grafen, ilk kez 2011 yılında sentezlenmiş bir malzeme olup neredeyse bir atom kalınlığında, mekanik, elektrik, termal ve optik özellikleri yeni keşfedilmiş bir karbon allotropudur. Karbonun bal peteği örgülü yapıları olan grafen, altıgen hücrelerden oluşmakta olup grafit yapısının tek katmanlıdır (Şekil 1). Ayrıca grafen; süper-esnek, süper-sağlam, süper-hafif ve süper-ince bir malzeme olup modern zamanların en heyecan verici bilimsel gelişmelerinden biri olarak kabul edilmektedir [6]. İdeal bir tek tabakalı grafenin tahmin edilen yüzey alanı 2600 m<sup>2</sup>/gr, kalınlığı 1-2 nm,

termal iletkenliği 4840-5300 W/(m<sup>2</sup>K), gerçek yoğunluğu 2.25 g/cm<sup>3</sup> ve elastisite modülü 1 TPa'dır [7-9].



Şekil 1. Grafenin genel yapısı [6].

Grafen takviyeli alüminyum (Al) kompozitlerin üretimi ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine 2011 yılından itibaren çalışmalar yürütülmeye başlanmıştır. Bastwros vd. [10] çalışmasında, alüminyum-grafen nano kompozitlerde bilyalı öğütmenin maksimum eğme dayanımı üzerine olan etkisini incelemiştir. Wang vd. [11] yürüttüğü çalışmada, toz metalürjisi metoduyla grafen nano tabaka (GNT) katkılı alüminyum esaslı kompozitler üretmiştir. Saf alüminyuma, ağırlıkça %0.3 oranında grafen katkısıyla alüminyum kompozitin maksimum çekme dayanımı %62 oranında artmıştır. Li vd. [12] çalışmasında, nano yapılı Al/GNT kompozitlerin çekme dayanımını araştırmıştır. Ağırlıkça %1 oranına kadar yapılan GNT katkılarında çekme dayanımının arttığı, %1'in üzerindeki GNT takviyesinde ise GNT'nin topaklanması sebebiyle, Al/GNT kompozitin çekme dayanımının düştüğü belirlenmiştir. Liu vd. [13] yürüttükleri çalışmada, grafen oksit ve grafen nano tabaka (GNT) katkılı alüminyum esaslı kompozitlerin sertlikleri karşılaştırılmıştır. Saf alüminyumun sertlik değeri 26 HV iken; ağırlıkça %0.3 grafen oksit takviyeli Al esaslı kompozitin sertliği 34.5 HV, ağırlıkça %0.15 grafen nano tabaka takviyeli Al esaslı kompozitin sertliği 37.6 HV olarak belirlenmiştir.

Bu alanda yapılan çalışmalar incelendiğinde; grafen takviyeli alüminyum esaslı kompozitlerin tek bir kompozisyon, sinterleme süreci ve sinterleme sıcaklığı için sertliklerinin analiz edildiği görülmüştür. Bu çalışmada ise, diğer çalışmalardan farklı olarak saf alüminyum ve GNT takviyeli alüminyum esaslı kompozitler toz metalürjisi metoduyla üretilerek sinterleme süreci (hızlı soğutma prosesi ve 10 °C/dk ile ısıtma-soğutma prosesi), sinterleme sıcaklığı (T<sub>s</sub>=550 °C, 600 °C, 630 °C) ve grafen katkı oranı (ağırlıkça %0.1, %0.3, %0.5) gibi parametrelerin kompozitin yoğunluğuna ve sertliğine etkisi incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal

Kompozit üretiminde matris malzeme olarak %99 saflıkta alüminyum tozu kullanılmış olup toz boyutu 7-15 µm boyut aralığındadır. Katkı kalzemesi olarak kullanılan grafen ise; %99 saflıkta 5-8 nm kalınlıkta, 5 µm çapında ve 120-150 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahiptir. Etanol (%96 saflıkta) ve zirkon bilya (3 mm çapında) bilyalı değirmende karıştırma işlemi için kullanılmıştır. Sertlik ölçümü için numune

hazırlarken 800-2000 skala aralığında SiC su zımparaları, ince parlatma içinse çuha ve elmas solüsyon kullanılmıştır.

### 2.2. Yöntem

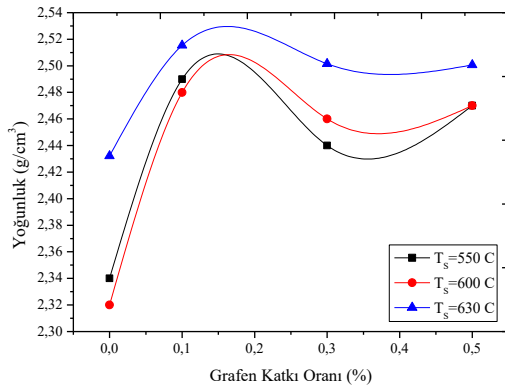
Toz metalürjisi metodu, grafen takviyeli alüminyum esaslı kompozitleri üretmek amacıyla kullanılmaktadır. Bu metotta alüminyum tozlar, etanol çözeltisi içerisinde mekanik bir karıştırıcı kullanılarak karıştırılır. Aynı süreçte GNT partiküller, etanol çözeltisi içerisinde ultrasonik dağıtıcı kullanılarak dağıtılır. Böylece birkaç tabakalı GNT partiküller (ağırlıkça %0.1, %0.3 ve %0.5), tabakalarına ayrıştırılır. GNT-etanol karışımı, azar azar Al-GNT karışımına eklenir ve diğer taraftan karıştırma işlemine devam edilir. Homojen bir karışım elde etmek amacıyla, Al-GNT-etanol karışımı 12 saat süresince bilyalı değirmende karıştırılır. Karışımdan etanolü uzaklaştırmak amacıyla karışım filtrelenir. Filtreleme sonrası, karışım vakuma alınabilen etüv fırınında 50 °C'de kurutulur. Kurutulmuş Al-GNT toz karışımı, φ130x30 mm boyutlarındaki bir kalıp içerisinde, 600 MPa basınç altında tek eksenli preste disk şeklinde şekillendirilir. Şekillendirilen ham numuneler, belirli sinterleme sıcaklıkları ve sinterleme sürelerinde vakuma alınabilen bir tüp fırın içerisinde sinterlenir. Sinterleme için iki prosesin etkisi incelenmiştir. Bunlardan ilkinde 10°C/dk ile sinterleme sıcaklığına çıkılmış ve bu sıcaklıkta 180 dk. beklenerek 10°C/dk ile oda sıcaklığına soğutulmuştur. İkinci proseste ise, fırın sinterleme sıcaklığına çıkıldıktan sonra, numuneler fırına direkt tepe sıcaklığında yerleştirilmiştir. Numuneler fırında 180 dk bekledikten sonra, fırından çıkarılarak hızlı bir şekilde oda sıcaklığına soğutulmuştur.

Üretilen kompozitlerin yoğunluk ölçümleri Arşimet terazisiyle, sertlik ölçümleri ise, HV-1000 Mikro Vikers sertlik ölçme cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Vikers sertlik ölçümünde, elmas piramit uç, numune üzerine 200 gf'lık bir yük altında, 15 s. süresince uygulanmıştır. Oluşan izin boyutları cihazdaki mikrometre yardımıyla ölçülüp cihaza girilerek sertlik değerleri belirlenmiştir. Kompozitlerin kristal yapıları ve miko yapıları sırasıyla X-ışını difraktometresi (XRD, Rikagu-Rint 2200) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM, JEOL, JSM-7001F) ile analiz edilmiştir.

## 3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

### 3.1. Yoğunluk Ölçümü Sonuçları

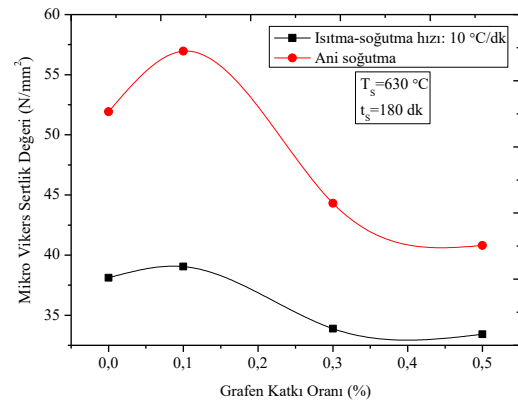
Toz metalürjisi metoduyla üretilmiş saf alüminyum ve ağırlıkça %0.1, %0.3 ve %0.5 grafen katkılı alüminyum kompozitlerde, farklı sinterleme sıcaklıkları için grafen katkı miktarına bağlı olarak yoğunlukların değişimi Şekil 2'de verilmiştir. En yüksek yoğunluk değerine T<sub>s</sub>=630 °C sinterleme sıcaklığında, %0.1 grafen takviyesinde ulaşılmıştır. Bu durumdaki yoğunluk değeri, yaklaşık ρ=2.53 g/cm<sup>3</sup>'dür. Saf alüminyumun yoğunluğu (ρ<sub>Al</sub>) 2.7 g/cm<sup>3</sup> olarak değerlendirildiğinde %0.1 grafen katkısı ve T<sub>s</sub>=630 °C sinterleme sıcaklığında, kompozitin %bağlı yoğunluğu %93.7, kompozitin %porozitesi %6.3 olmaktadır. Sinterleme süresinin Al-GNT yapıları kompozit malzemenin yoğunluğunu önemli oranda arttırdığı tespit edilmiştir. GNT katkı oranının %0.1'den fazla olması ise kompozit malzemenin yoğunluğunu düşürdüğü belirlenmiştir.



Şekil 2. Değişik grafen katkılarında sinterleme sıcaklığının yoğunluğa etkisi.

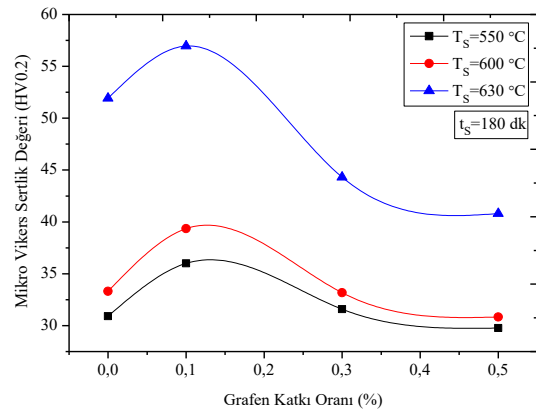
### 3.2. Sertlik Ölçümü Sonuçları

Maksimum sertlik değerine ulaşmak için en uygun sinterleme yönteminin veya en uygun ısıtma-soğutma hızının belirlenmesi oldukça önemlidir. Bu sebeple, literatürdeki çalışmalarla uyumlu olarak seçilen 630 °C'lik sinterleme sıcaklığı (T<sub>s</sub>) ve 180 dk'lık sinterleme süresi (t<sub>s</sub>) için iki farklı işlem uygulanarak ortalama sertlik değerleri karşılaştırılmıştır. Ortalama sertlik değeri, beş sertlik verisinin ortalaması alınarak sunulmuştur. İlk işlemde, T<sub>s</sub>=630 °C'lik sıcaklığa çıkıldıktan sonra numuneler fırına direkt yerleştirilir ve fırında t<sub>s</sub>=180 dk sinterlendikten sonra numuneler aniden soğutulur. İkinci işlemde ise ısıtma ve soğutma hızı 10 °C/dk, sinterleme süresi (t<sub>s</sub>) ise 180 dk'dır. T<sub>s</sub>=630 °C ve t<sub>s</sub>=180 dk için iki farklı proses için grafen takviye oranıyla ortalama Vikers yüzey sertlik değerinin (HV0.2) değişimi Şekil 3'de verilmiştir. Ani soğutma işleminde (ilk işlemde) tüm grafen katkı oranlarında (%0, %0.1, %0.3, %0.5) diğer işleme göre daha yüksek sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Ani soğutmayla sinterlenen %0.1 grafen takviyeli alüminyum esaslı kompozitlerde ortalama sertlik değeri yaklaşık 39 HV iken; aynı katkı oranı için diğer prosesle üretilen kompozitlerde ortalama sertlik değeri yaklaşık 57 HV'dir. Bu durum, yüksek mukavemetli kompozit üretiminde, ani soğutma prosesinin daha etkili bir proses olduğunu göstermektedir. Bu sebeple, maksimum sertlik değerini veren tepe sıcaklığında direkt ısıtma işlem ve ani soğutma prosesinin en uygun proses olduğu belirlenmiştir.



Şekil 3. Sinterleme prosesinin Vikers sertliğine etkisi.

Grafen takviyeli alüminyum kompozitlerde, en uygun sinterleme sıcaklığını belirlemek amacıyla t<sub>s</sub>=180 dk sinterleme süresi esas alınarak üç farklı sıcaklıkta (T<sub>s</sub>=550 °C, 600 °C, 630 °C) yüzey sertlik ölçümleri alınmıştır. Farklı sinterleme sıcaklıkları için grafen takviye oranlarındaki (%0, %0.1, %0.3 ve %0.5) değişimin Vikers yüzey sertlik değerlerine (HV0.2) etkisi Şekil 4'de verilmiştir. Tüm sinterleme sıcaklıklarında %0.1 grafen takviye oranına kadar Vikers sertlik değerinin arttığı, %0.1 grafen takviye oranından sonra (%0.3 ve %0.5 grafen takviye oranında) Vikers sertlik değerinin azaldığı belirlenmiştir. %0.1 grafen takviye oranında ve 630 °C sinterleme sıcaklığında (T<sub>s</sub>) en yüksek Vikers sertlik değerine ulaşılmıştır. %0.1 grafen takviye oranı için 550 °C sıcaklıkta ortalama 36 HV sertlik değerine, 600 °C sıcaklıkta ortalama 39 HV sertlik değerine, 630 °C sıcaklıkta ortalama 57 HV sertlik değerine ulaşılmaktadır. Bu durum, üç farklı sinterleme sıcaklığı (T<sub>s</sub>) için sinterleme sıcaklığı arttıkça kompozitin mekanik özelliklerinin iyileştiği tespit edilmiştir. Belirtilen üç sinterleme süresinde en yüksek sertlik değerine T<sub>s</sub>=630 °C sinterleme sıcaklığında ulaşılmıştır. Bu sıcaklık (T<sub>s</sub>=630 °C), üretilen grafen katkılı alüminyum kompozitler için en iyi sinterleme sıcaklığı olarak değerlendirilmiştir.

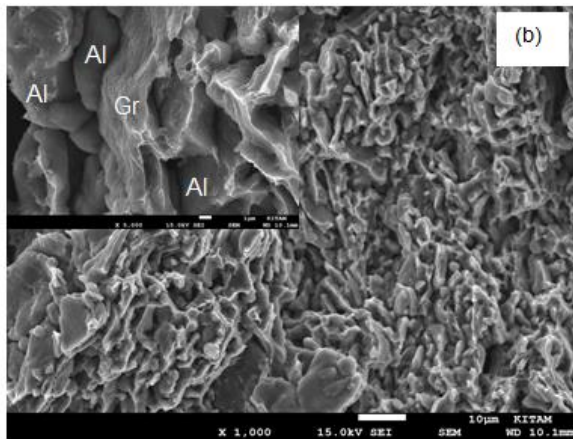
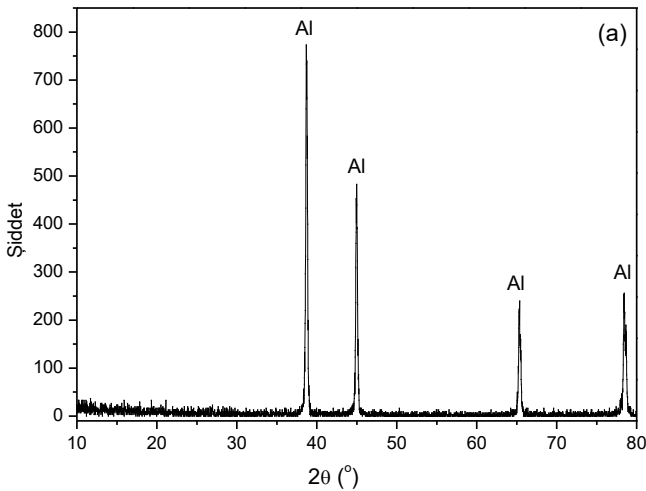


Şekil 4. Sinterleme sıcaklığının Vikers sertliğine etkisi.



### 3.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışmada en iyi sertlik değeri veren 630 °C sinterleme sıcaklığı ve 180 dk sinterleme süresi için X-ışını örgü deseni (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü Şekil 5'de verilmiştir. XRD örgü desenine bakıldığında üretilen yapının tamamen alüminyum piklerine ait olduğu grafen kullanımından kaynaklanan istenmeyen Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> gibi istenmeyen ikincil fazların oluşmadığı görülmektedir (Şekil 5a). Burada grafenin oldukça düşük miktarlarda kullanılması ve cihazın düşük deteksiyon limitinden dolayı grafen piki görülmemektedir. Şekil 5b'de verilen SEM analizindeki kırık yüzey görüntüsünden görüldüğü üzere mikro yapının oldukça yoğun olduğu görülmektedir. Yüksek büyütmeli SEM analizinden ise Al tanelerinin boyun vererek iyi bir şekilde sinterlendiği belirlenmiştir. Ayrıca kullanılan plaka şeklindeki grafenin tane sınırlarında homojen olarak yer bulunduğu görülmektedir.



Şekil 5. 630°C sinterleme sıcaklığı ve 180dk sinterleme süresi için %0.1 grafen içeren alüminyum matrisli kompozitin XRD örgü deseni (a) ve kırık yüzey SEM görüntüsü (b).

### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, toz metalürjisi metoduyla grafen takviyeli alüminyum esaslı kompozitler üretilmiş olup üretilen bu kompozit yapılara yönelik elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- Kompozit yapılar içerisinde en iyi yoğunluk ve sertlik değerine %0.1 grafen takviyesinde ulaşılmıştır.
- Sinterleme prosesi olarak 630 °C sinterleme sıcaklığında direkt sinterlenen ve hızlı soğutulan kompozitlerin sertliklerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.
- 550°C, 600°C, 630°C sinterleme sıcaklıkları için %0.1 grafen içeren alüminyum esaslı kompozitlerin sertlikleri sırasıyla 36 HV, 39 HV, 57 HV olarak belirlenmiştir.
- T<sub>S</sub>=630 C ve t<sub>S</sub>=180 dk. sinterleme parametrelerinde saf alüminyumun sertlik değeri 52 HV iken; aynı sinterleme parametreleri için %0.1 grafen takviyesinde sertliğin 57 HV olduğu tespit edilmiştir.

### Kaynaklar

- [1] Tjong, S. C., Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets, *Materials Science and Engineering*, vol.74, 10, 281–350, 2013.
- [2] Şahin, Y., *Kompozit malzemelere giriş*, Seçkin Yayınevi, 2. Baskı, Ankara, 2006.
- [3] Pul, M., Al matrisli MgO takviyeli kompozitlerin infiltrasyon yöntemi ile üretilmesi ve işlenebilirliğinin değerlendirilmesi, *Doktora Tezi*, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010.
- [4] Aluminium-Specifications, Properties, Classifications and Classes, Supplier Data by Alcoa, <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2863#7>, 17.11.2015 tarihinde erişildi.
- [5] Alüminyum Raporu, TMMOB Metalürji Mühendisleri Odası, 24. Dönem Çalışma Raporu, Ankara, 2006.
- [6] Geim, A. K., Novoselov, K. S., The rise of graphene, *Nature Materials*, vol.6, 183–191, 2007.
- [7] Randviir, E. P., Brownson, D. A. C., Banks, C. E., A Decade of graphene research: production, applications and outlook, *Materials Today*, vol.17, 9, 426-432, 2014.
- [8] Savage, N., Materials science:super carbon, *Nature*, vol.482, 30-31, 2012.
- [9] Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., Graphene based materials: past, present and future, *Progress in Materials Science*, vol.56, 8, 1178–1271, 2012.
- [10] Bastwros, M., Kim, G. Y., Zhang, C. Z. K., Wang, S., Tang, X., Effect of ball milling on graphene reinforced Al6061 composite fabricated by semi-solid sintering, *Composites: Part B*, vol.60, 111–118, 2014.
- [11] Wang, J., Li, Z., Fan, G., Pan, H., Chen, Z., Zhang, D., Reinforcement with graphene nanosheets in

aluminum matrix composites, *Scripta Materialia*, vol.66, 594–597, 2012.

- [12] Li, J. L., Xiong, Y. C., Wang, X. D., Yan, S. J., Yang, C., He, W. W., Chen, J. Z., Wang, S. Q., Microstructure and tensile properties of bulk nanostructured aluminum/graphene composites prepared via cryomilling, *Materials Science&Engineering A*, vol.626, 400-405, 2015.
- [13] Liu, J., Khan, U., Coleman, J., Fernandez, B., Rodriguez, P., Naher, S., Brabazon, D., Graphene oxide and graphene nanosheet reinforced aluminum matrix composites: powder synthesis and prepared composite characteristics, *Materials and Design*, vol.94, 87-94, 2016.

# MICROSTRUCTURES AND WEAR BEHAVIOUR OF ZA27 ALLOY AND ITS COMPOSITES REINFORCED WITH B<sub>4</sub>C AND GRAPHENE

## B<sub>4</sub>C VE GRAFEN İLE TAKVİYE EDİLMİŞ ZA27 ALAŞIMININ MİKRO YAPISI VE AŞINMA DAVRANIŞLARI

E. D. Yalcin<sup>a\*</sup>, A. Canakci<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Abdullah Kanca Meslek Yüksekokulu, Trabzon,

<sup>b</sup> Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Trabzon  
Karadeniz Teknik Üniversitesi

\*emredenizyalcin@ktu.edu.tr

\*Tel: +90 0462 377 8170, Fax: +90 0462 7522639

### Özet

Bu çalışmada Zn-Al matris kompozitleri Grafen ve B<sub>4</sub>C parçacıkları ile güçlendirilerek toz metalürjisi yöntemiyle üretildi. Bu tozlardan 63 µm elek altı tozları alındı. Ortalama boyutu 40µm olan ZA27 matris malzemesine, nano boyuttaki grafit(50 nm) ve bor karbür (55 nm) tozları katılarak nanokompozitler üretildi. Grafen parçacık takviyeleri ağırlıkça %0- % 0,5-%1-%2-%3 oranlarında; B<sub>4</sub>C parçacık takviyeleri ise ağırlıkça %0,5 oranında katılarak kompozit toz karışımları hazırlandı. Bu karışımlar sabit bir öğütme süresinde(15dk) gezegen tipi yüksek enerjili bilyeli öğütücüde öğütüldü. Öğütülen tozlardan 435 °C' de 500 MPa basınç altında, sıcak presleme yöntemi ile nanokompozitler üretilmiştir. Üretilen nano kompozitlerin içyapı, fiziksel ve mekanik özellikleri araştırıldı. Grafen ve B<sub>4</sub>C parçacıkları ile güçlendirilmiş ZA27 kompozitin aşınma davranışları ball on disk tekniği ile araştırıldı. Aşınma testleri, kuru sürtünme altında pin on disk aşınma cihazı ile 2 ve 10N yükler kullanılarak yağsız ortamda gerçekleştirilmiştir. Grafen ve B<sub>4</sub>C oranlarının artmasıyla aşınma miktarlarında düşüş göstermiş olup özellikle grafen etkisi sonuçları tartışılmıştır. Artan yüklerde %3 grafen takviyesi ile en iyi aşınma direnci görülmüştür. Ağırlıkça artan Grafen ve B<sub>4</sub>C parçacıklarının kompozit malzemenin aşınma direncini ne mekanik özelliklerini iyileştirdiği açıkça görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Nano kompozitler, bilyeli öğütme, aşınma, grafen, B<sub>4</sub>C

### Abstract

In this study, the Zn27 matrix composites reinforced by graphene nanosheet and B<sub>4</sub>C nanoparticle were fabricated by powder metallurgy technique. The initial mixtures were milled at a constant ball milling time (15 minute) in a high-energy planetary type ball mill. Microstructure, physical and mechanical properties of these nanocomposites was investigated. The wear behaviour of ZA27 with reinforced B<sub>4</sub>C and graphene nanoparticle was studied using the pin-on-disc technique. Results of the wear tests revealed that the wear rate decreased with an increase in the graphene and B<sub>4</sub>C content. The results indicated that the increase in weight % of Gr nanosheet particles improves wear resistance and mechanical properties.

**Keywords:** Nanocomposites, ball milling, wear, graphene, B<sub>4</sub>C

### 1. Giriş

Metal matrisli kompozitler metallere daha az termal genleşme katsayısına, daha iyi yüksek sıcaklıklara dayanımı, spesifik mukavemeti gibi özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı bu kompozitler, roketlerde, uzay araçları, türbinler, ısı dönüştürücüleri, yapı malzemeleri gibi çok geniş kullanım sahasında yer almıştır. Metal matrisli kompozitler ile matris malzemeleri karşılaştırıldığında daha yüksek aşınma dayanımına, çekme mukavemetine ve elastik modülüne sahip olması bu malzemelerin kritik uygulamalarda kullanılması ön plana çıkmaktadır. Aynı zamanda düşük ağırlığa, çok iyi rijitliğe ve yüksek sıcaklıklarda mukavemeti koruyabilmesi gibi özelliklerinden dolayı dizaynırlar tarafından tercih edilmektedir. Günümüzde otomobil motorlarında metal matrisli kompozit kullanımı artmaktadır. [1] Çinko alaşımları dökme demir, alüminyum ve pirinç ile karşılaştığında daha düşük ergime sıcaklığına ve düşük maliyete sahip olup aynı zamanda çok iyi tribolojik özellikler göstermektedirler. Çinko alüminyum alaşımları son zamanlarda bronzun yerini almaya başlamıştır. [2] Çinko döküm alaşımları: ZA8, ZA12, ve ZA27 olarak sıralanabilir. Bu alaşımlar alüminyum esaslı alaşımlarla karşılaştırıldığında yüksek mukavemet, iyi işlenebilme ve yüksek aşınma dayanımı gibi özelliklere sahiptir. ZA27 alaşımları, rulman uygulamalarında bronz rulmanların yerini almıştır. [3]. ZA27 alaşımları çok iyi aşınma dayanımı ve sönümlenme kapasitesinden dolayı pek çok sanayide tercih edilmektedir[4]. Zn esaslı metal matrisli kompozitlerin tribolojik özellikleri araştırmacıların ilgisini çekmiştir. Zn-Al esaslı kompozitler üzerine çalışmalar yapan araştırmacılara göre takviye elemanlarının aşınma dayanımını iyileştirdiği gözlemlenmiştir. [5,6] Zn Al esaslı kompozitler genellikle SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi sert seramik partiküller ile takviye edilerek aşınma dayanımlarında artış gözlenmiştir. [7-9] Bu çalışmada Zn-Al esaslı kompozitler; Gr ve B<sub>4</sub>C ile takviye edilmiş ve bu kompozitlerin, mikro yapı, yoğunluk, sertlik ve aşınma davranışları incelenmiştir.

### 2. Deneysel Çalışma

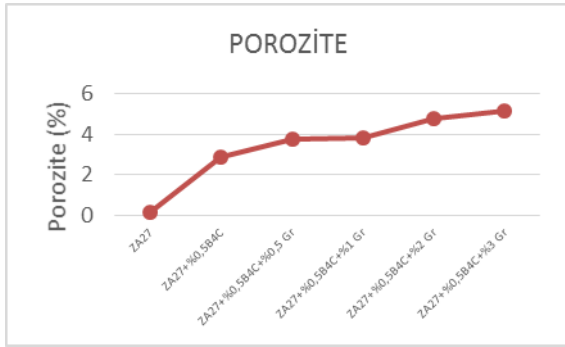
ZA27, nano boyutta Gr ve B<sub>4</sub>C tozları başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. ZA27 alaşımının kimyasal bileşimi %

27.2Al, %2.01 Cu, %0.02 Mg, kalanı Zn. Takviye malzemeleri ile ZA27 tozları (Retsch PM 100) gezegen tipi bilyalı öğütücüde 15 dk süre ile argon atmosferinde karıştırılmıştır. Hazırlanan toz karışımları ilk olarak çelik kalıp içerisine yerleştirilip 500 MPa ve 430 °C de 3 saat sıcak preslenmeye tabi tutulmuştur. Çinko strearad kalıp yağlayıcısı olarak kullanılmıştır. Mikro yapı incelemesi için kalıba alınan kompozit numunelerin yüzeyi sırasıyla 400, 800 ve 1200 lük zımparalanmıştır. Kompozitlerin mikro yapı incelemelerinde SEM kullanılmıştır. Numunelerin yoğunlukları arşimet metodu kullanılarak belirlenmiştir. Brinell Sertlik ölçümleri 31,25 kgf yük altında ve en az 6 ölçüm yapılarak gerçekleştirilmiştir. Aşınma dayanım testlerinde ball on disk aşınma düzeneği kullanılmıştır aşınma testi öncesinde her bir numunenin yüzey pürüzlülüğü 0.4 µm ölçülmüştür. Aşındırıcı olarak 10 mm çapında H11 sıcak iş takım çeliğinden olan bilyeler kullanılmıştır. Aşınma testleri 2 ve 10 N yüklerde, 48 ve 96 dk süreyle ve 100rpm hızda gerçekleştirilmiştir.

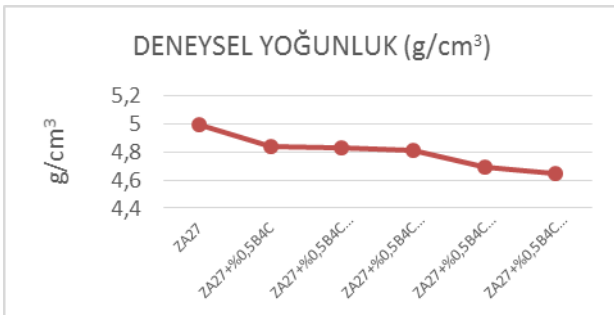
### 3. Sonuçlar ve Tartışmalar

#### 3.1. Porozite ve sertlik

Şekil 1 ZA27 alaşımı ve kompozitlerin porozite değerlerini göstermektedir. ZA27 alaşımıyla karşılaştırıldığında, ZA27-%0,5 B<sub>4</sub>C kompozitlerin porozite oranı 18 katı olmuştur. Takviye miktarı artmasıyla yoğunluk azalmıştır. ZA27-B<sub>4</sub>C kompozitleri, Gr içeren kompozitlerden daha az aglomerasyona sahip olduğu gözlenmiştir. Gr içeren kompozitlerin yoğunlukları Gr miktarının artması ile azalmıştır. Şekil 2 Gr miktarı %0,5 ten % 1 e artığında yoğunluklarında çok az bir azalış görülmüş olup %2 den sonra bu oran artış göstermiştir.

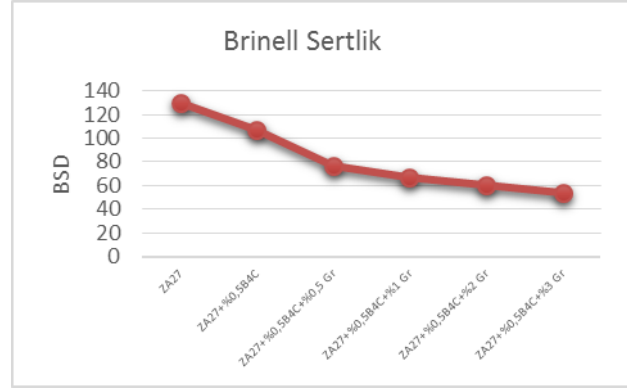


Şekil 1. ZA 27 alaşımı ve kompozitlerin porozite oranları(%)



Şekil 2. ZA 27 alaşımı ve kompozitlerin deneysel yoğunlukları(g/cm³)

Şekil 3 de kompozitlerin ve matris malzemesinin sertlik değerleri verilmiştir. B<sub>4</sub>C miktarı %0,5 olduğunda sertlik değerinde ani bir düşüş gözlenmiştir. Sertlik değeri 130 HB den 107,2 HB ye düşmüştür. ZA27-B<sub>4</sub>C-Gr kompozitlerin sertlik değeri porozite miktarının artması ile azalmış olup, en düşük sertlik değeri ZA27-%1B<sub>4</sub>C-%3Gr kompozitlerde elde edilmiştir. Artan Gr miktarı ile birlikte aglomerasyonun artması ile bu durum açıklanmaktadır.



Şekil 3. ZA27 alaşımı ve kompozitlerin sertlik değerleri (BSD)

#### 3.2. Aşınma

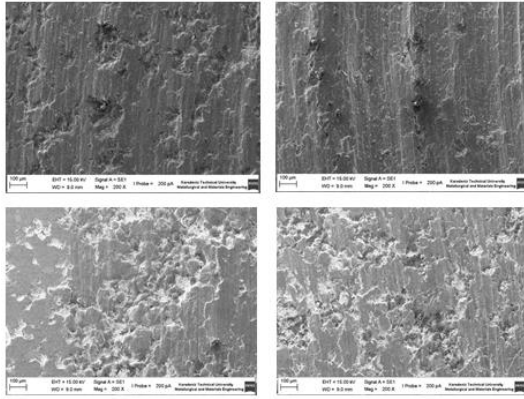
Şekil 4 ve şekil 5 sırası ile nano B<sub>4</sub>C ve nano gr miktarının kompozitlerin aşınma dayanımı miktarını göstermektedir. Gr miktarı %3 e kadar artığında ağırlık kaybında azalma gözlenmiştir. Bu durum nano Gr nin kendi kendine yağlayıcı etki göstermesiyle açıklanabilir. Halbuki ZA 27-1wt.%B<sub>4</sub>C-5wt. %Gr kompoziti diğer kompozitlerden daha yüksek gr içermesine rağmen en yüksek aşınma oranına sahiptir. Bunun sebebi olarak ZA27 alaşım matrisi ile B<sub>4</sub>C ve Gr takviyesi arasında bağlanma dayanımında önemli bir azalma görülmesidir. Uygulan yük 1 den 5 N ye çıktığında bu kompozitlerin aşınma durumu değişmemiştir. Şekil 4 de görüldüğü gibi abrasiv ve adheziv aşınma mekanizmasının her iki durumunda söz konusudur.



Şekil 4. ZA27 Alaşım ve kompozitlerinin 2N-96 dk. aşınma sonrası ağırlık kayıpları



Şekil 5. ZA27 Alaşım ve kompozitlerinin 10N-48 dk. aşınma sonrası ağırlık kayıpları



Şekil 6. Alaşım ve kompozitlerin aşınmış yüzeylerinin SEM görüntüleri (a) ZA 27 -%0,5B4C-%0,5 Gr alaşımı, (b) ZA27-%0,5 B4C-%1 Gr, (c) ZA27-%0,5B4C-%2 Gr, (d) ZA 27-% 0,5B4C-% 3Gr.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada nano B<sub>4</sub>C ve nano Gr takviye edilmiş ZA27 alaşım matris kompozitleri toz metalurjisi yöntemi ile üretilmiştir. Bu çalışmanın sonucu olarak;

- 1- ZA 27 nin sertliği 130 HB iken ZA 27 /%0,5 B<sub>4</sub>C ün sertliği 107,2 HB olarak ölçülmüştür.
- 2- Gr takviyesinin artması ile kompozitlerin yoğunluk ve sertliğinin düştüğü belirgin olarak görülmüştür.
- 3- B<sub>4</sub>C ve artan Gr takviyesi kompozitlerin porozite miktarını artırdığı görülmüştür.
- 4- ZA 27 /B<sub>4</sub>C – Gr kompozitin aşınma dayanımına yükün ve Gr miktarının etkileri detaylı olarak analiz edilmiştir. Ağırlık kaybı Gr miktarının artmasıyla azalmıştır. Bu kompozitlerde adeziv ve abresiv aşınmanın her ikisinde gözlemlenmiştir.

#### Kaynaklar

- [1] Ranganath G, Sharma SC, Krishna M. Dry sliding wear of garnet reinforced zinc/aluminium metal matrix composites. Wear 2001;251:1408–13
- [2] K.J Altorfer Zinc alloys compete with bronze in bearing and bushings Metal Progr. (1982), pp. 29–31 November

- [3] Smith, W., Structures and properties of engineering alloys. McGraw Hill, New York, 1993, 2nd edition, pp. 561-566
- [4] W. Weaver, S.P. Timoshenko, D.H. Young, Vibration Problems in Engineering, Wiley, New York, 1990, p. 140.
- [5] SC. Sharma, B.M. Girish, Rathnakar Kamath, B.M. Satish, Graphite particles reinforced ZA-27 alloy composite materials for journal bearing application, wear, 219(1998)162-168.
- [6] B.M. Girisha, K.R. Prakasha, B.M. Satisha, P.K. Jainb, Kameshwary Devi, Need for optimization of graphite particle reinforcement in ZA-27 alloy composites for tribological applications. Materials Science and Engineering A 530 (2011) 382–388.
- [7] B.K. Prasad Investigation into sliding wear performance of zinc-based alloy reinforced with SiC particles in dry and lubricated conditions Wear, 262 (2007), pp. 262–273
- [8] O.P. Modi, P. Rathod, S. Prasad, A.K. Dixit The influence of alumina particle dispersion and test parameters on dry sliding wear behaviour of zinc-based alloy Tribol. Int, 40 (2007), pp. 1137–1146
- [9] T.A. Stolarski Tribology in machine design Heiman Newnes, UK (1990).



# EVALUATION OF ALTERNATIVE METHODS FOR WASTE TIRE RECYCLING

## ATIK LASTİKLERİN GERİ KAZANIMINDA ALTERNATİF YÖNTEMLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Fazliye KARABÖRK

Aksaray Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Aksaray, Türkiye,  
E-posta: fazliyekarabork@hotmail.com

### Özet

Vulkanize kauçuk ürünlerin özellikle de atık taşıt lastiklerinin geri dönüşümü, günümüzde önemli bir çevresel problemdir. Vulkanizasyonla, polimer zincirleri arasında kükürt çapraz bağları oluşturulduğu için kauçuğun geri dönüşümü son derece zordur. Bu problemin çözümü için çeşitli geri dönüşüm yöntemleri geliştirilmiştir. Devulkanizasyon ve piroliz en önemli geri dönüşüm yöntemleri arasında yer almaktadır.

Bu çalışmada önce, atık lastiklerin mikrodalga yöntemiyle devulkanize edilmesi ile elde edilen devulkanize kauçuğun stiren bütadien kauçuk (SBR) içine katılmasıyla üretilen kauçuk malzemenin özellikleri incelenmiştir. İkinci olarak, atık lastiklerin pirolizinden elde edilen pirolitik karbon siyahının (CBp) doğal kauçuk (NR)/SBR karışımına katılması durumunda karışımın özelliklerine olan etkileri incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Atık taşıt lastiği, geri kazanım, mikrodalga devulkanizasyonu, piroliz

### Abstract

Recycling of vulcanized rubber goods, especially waste tires, is, nowadays, a major environmental problem. Since sulfur cross-links are formed among polymer chains during vulcanization, recycling of the rubber is extremely difficult. Many recycling methods are developed to solve this problem. Devulcanization and pyrolysis are among the most important recycling methods.

In this study, first, the devulcanized rubber (DV-R) obtained from waste tires used microwave devulcanisation methods, was combined with a styrene butadiene rubber (SBR) matrix to produce a new rubber material and the properties of the material were investigated and compared with the characteristics of untreated GTR/SBR composites. Second, the pyrolytic carbon black (CBp) made from used tires were used in natural rubber (NR)/(SBR) blends and the properties of rubber blends were investigated.

**Keywords:** Waste tire, recycling, microwave devulcanization, pyrolysis

### 1. Giriş

Atık taşıt lastikleri, atık miktarının büyüklüğü nedeniyle günümüzde ciddi çevresel sorunlar oluşturmaktadır. Türkiye'de yılda yaklaşık olarak 200 bin ton [1], Avrupa birliği ülkelerinde 3,3 milyon ton civarında Ömrünün

Tamamlanmış Lastik (ÖTL) oluşmaktadır [2]. Bu nedenle atık lastiklerin geri kazanımı ve değerlendirilmesi konularında ciddi ve yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Atık lastiklerin değerlendirilmesinde çözüm aranırken mutlaka aşağıdaki durumlar göz önünde bulundurulmalıdır [3]:

- Atık lastikleri değerlendirme prosesleri çevreye zararlı etkiler içermemelidir.
- Tercihen bu prosesler, ham madde dönüşümü sağlayarak doğal kaynakların korunmasına yardımcı olmalıdır.
- Bu prosesler yaygın kullanıma uygun olmalı ve elde edilen ürünlerin ticari değeri olmalıdır.
- Ekonomik olarak maliyeti yüksek olmamalıdır.
- Bu proseslerin, koruma ve geri dönüşüm amacıyla kurulan endüstrilere zararı minimum olmalıdır.

Atık lastiklerin geri kazanımı ve değerlendirilmesi konusunda çok çeşitli uygulamaların olduğu görülmektedir. Çizelge 1.'de atık lastiklerin değerlendirilme yöntemleri genel olarak verilmiştir.

Çizelge 1 Atık lastiklerin değerlendirilme yöntemleri.

Yöntem	Açıklama
Doğrudan değerlendirme	Mevcut haliyle yeniden kullanma Atık lastiği kaplayarak kullanma Granül olarak kullanma
Termik kaynağı değerlendirme	(enerji olarak) Çimento fabrikalarında vb. yakma
Hammadde ve malzeme değerlendirme	Piroliz Devulkanizasyon

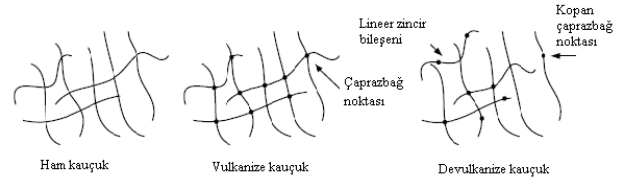
Atık lastiklerin doğrudan değerlendirme yöntemlerinden ilki, lastiklerin hiçbir işleme tabi tutulmadan olduğu gibi kullanılmasıdır. Atık lastik bir bütün olarak pek çok farklı yerde kullanılabilir; gemilerin yanaşması için iskelelerde takoz olarak, çocuk parklarında oyun ekipmanı olarak veya deniz ya da toprak dolgusunda kullanılabilir. Atık lastiğin doğrudan değerlendirilmesinde bir diğer yaygın uygulama, lastiğin kaplanıp yeniden kullanılmasıdır. Ayrıca, mekanik parçalama yöntemiyle atık lastikler çeşitli boyutlarda granüller haline getirilerek, spor pistleri veya çocuk oyun alanlarında zemin kaplaması olarak veya beton ve asfalta katılarak bu malzemelerin elastiklik özelliğini arttırmak için de kullanılmaktadır.

Taşıt lastiğinin %90'dan fazlası organik malzemelerden oluştuğu için 32.6 MJ/kg gibi yüksek bir ısı değere sahiptir (kömürün ısı değeri: 18.6–27.9 MJ/kg) [4]. Bu nedenle

başta çimento fabrikaları ve enerji santralleri olmak üzere çeşitli tesislerde yakıt olarak kullanılmaktadır. Ancak bu uygulamanın, yanma sonucu çıkan gazların çevreye verdiği zarar ve bu lastikleri yakacak lisanslı fırınların yeterli sayıda olmaması bakımından sınırlamaları vardır.

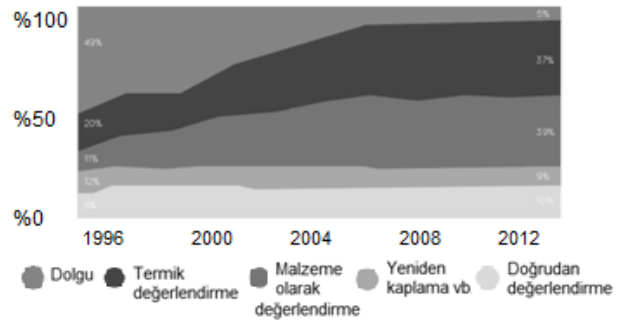
Yukarıda açıklanan yöntemlerin hepsi atık lastiklerin ürün olarak değerlendirilmesine yöneliktir. Ancak atık lastiklerin potansiyel bir malzeme kaynağı olduğunu göz önüne almak ve bu doğrultuda geri kazanım yöntemlerini geliştirmek daha doğru bir yaklaşım olacaktır. Bu anlamda piroliz, atık lastiklerin çeşitli hammaddelere dönüştürülerek değerlendirilmesini sağlayan bir yöntemdir. Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda 500-800 °C'de ısıtılarak gaz, katı veya sıvı ürünlere ayrılması (bozundurulması) işlemidir. Atık lastiklerin pirolizinden elde edilen ürünler; pirolitik yağ (aromatik yağlar), pirolitik karbon siyahı ve hidrokarbon gazlarıdır. Atık lastiğin pirolizinden elde edilen gazlar yüksek ısı değeri nedeniyle uygun şartlarda depolanabilmesi halinde doğal gaz ve propan yerine kullanılabilmekte, elektrik ve ısı üretmek amacıyla brülörlerde yakılabilmektedir. Pirolizden elde edilen yağ, Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre 1. sınıf atık yağ kategorisine dahil edilmiştir [5]. Pirolitik karbon siyahı günümüzde birçok sanayi kolunda temel hammadde veya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Atık lastiklerin malzeme olarak geri dönüşümü önündeki en büyük zorluk vulkanize edilmiş olmaları nedeniyle tekrar kalıplanamamalarıdır [6]. Bu konuda son yıllarda, atık lastikler gibi ömrünü tamamlayan vulkanize kauçukların ısı, mekanik enerji ve çeşitli kimyasallar kullanılarak, tekrar vulkanize edilebilen kauçuk durumuna getirilmesi olarak tanımlayabileceğimiz devulkanizasyon prosesleri üzerinde yoğun araştırmalar sürdürülmektedir. Atık lastiklerin tekrar vulkanize edilebilmeleri için, Şekil 1.'de görülen [7], vulkanizasyonla oluşturulan çapraz bağların kırılması gerekir. Devulkanizasyon, ana zincir yapısındaki C-C bağlarından daha zayıf olan ve zincir yapılarının arasında yer alan S-S ve S-C çapraz bağlarını kırma işlemidir. Devulkanizasyon konusunda yapılan ilk çalışmalar eski tarihlere dayanmakla birlikte, atık kauçuk miktarının artması ve oluşturdukları sorunların giderek çoğalması nedeniyle son yıllarda konuya ilgi daha da artmıştır. Kauçuğun devulkanizasyonundaki esas zorluk, kauçuğun malzeme olarak sahip olduğu faydalı özelliklerinden ödün vermeden geri dönüşümün sağlanabilmesidir. Birbirinden farklı prensiplere sahip çok sayıda devulkanizasyon metodu vardır. Aynı zamanda konunun çevresel etkileri ve güncelliği nedeniyle her geçen gün yeni metodlar geliştirilmektedir. Geliştirilen devulkanizasyon yöntemleri arasında; kimyasal [8,9], ultrasonik [10], mikrodalga [11-13], biyolojik [14], mekanik [15,16] ve makine kimyasal [6, 17,18] devulkanizasyon sayılabilir. Literatürde, bu yöntemler arasında, polimer anazincir yapısını koparmadan çapraz bağların koparılmasında en uygun yöntemin mikrodalga devulkanizasyonu olduğu ifade edilmektedir [19,20]. Hızlı bir yöntem olması ve elde edilen ürünün kalitesinin yüksek olması da yöntemi avantajlı hale getirmektedir. Ancak yöntem tüm kauçuk türleri için uygun değildir. Kauçuğun mikrodalgada ısınabilmesi için polar bir yapıya sahip olması gerekir. Taşıt lastiklerinde dolgu olarak kullanılan karbon siyahı kauçuğa bu özelliği kazandırır [21,22].



Şekil 1. Ham, vulkanize ve devulkanize kauçuk yapısı [7].

Şekil 2'de atık lastiklerin değişik alanlarda kullanım oranlarının yıllara göre değişimi verilmiştir [2]. Atık lastiğin dolgu olarak kullanıma oranı yıllara göre azalırken, malzeme olarak değerlendirmedeki, bunun içine devulkanizasyon ve piroliz dahildir, artış dikkat çekicidir.



Şekil 2. Atık lastiklerin değişik alanlarda kullanım oranlarının yıllara göre değişimi [2].

Bu çalışmada, faydalı ömürlerini tamamladıktan sonra, vulkanize edilmiş olmaları nedeniyle tekrar kullanılmayan atık lastiklerden, piroliz ve mikrodalga devulkanizasyonu ile geri kazanılan ürünlerin orijinal kauçuk reçetelerinde kullanımı ile kauçuğun reolojik ve mekanik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Bu amaçla; devulkanize kauçuğun katıldığı 1 numaralı kauçuk hamuru ve pirolitik karbon siyahının katıldığı 2 numaralı kauçuk hamuru hazırlanmıştır.

## 2. Deneysel Çalışma

### 2.1. Malzeme

1 Numaralı Kauçuk Hamuru İçin Malzemeler: Bu çalışmada, ömrünü tamamlamış lastiklerin oda sıcaklığında mekanik olarak parçalanmasıyla oluşan, kort ve çelik telden arındırılmış, 0.125–0.5 mm aralığında tane boyutuna sahip kauçuk tozunun, mikrodalga yöntemi ile devulkanize edilmesiyle elde edilen devulkanize kauçuk kullanılmıştır. Devulkanizasyon, 800 W mikrodalga gücünde ve 5 dk süreyle gerçekleştirilmiştir [12]. Kauçuk reçetesinde devulkanize kauçukla birlikte; SBR 1502 orijinal kauçuğu, HAF N330 karbon siyahı, proses yağı (naftanik yağ), CBS (N-sikloheksil-2-benzotiyazolsulfenamid), çinko oksit, stearik asit ve kükürt kullanılmıştır. Devulkanize kauçuk orijinal kauçuk içine 30 ve 50 phr (part per hundred rubber) oranlarında katılarak vulkanizasyon gerçekleştirilmiştir.

2 Numaralı Kauçuk Hamuru İçin Malzemeler: Bu çalışmada atık lastiklerin sabit yataklı reaktörde 500-550 °C de pirolizi ile elde edilen ürünlerden bir tanesi olan pirolitik karbon siyahı kullanılmıştır. Kullanılan pirolitik

karbon siyahı ticari olarak atık lastiklerin pirolizini yapan bir firmadan temin edilmiştir. Reçetede kauçuk olarak SBR 1502 ve NR eşit oranda kullanılmış, orijinal karbon siyahı olarak HAF N550, proses yağı, CBS, çinko oksit, stearik asit ve kükürt kullanılmıştır. Pirolitik karbon siyahı orijinal karbon siyahının yerine ve eşit oranda birlikte kullanılarak reçeteler oluşturulmuştur [23]. Piroliz siyahının fiziksel ve kimyasal analizleri Tübitak MAM Kimya Enstitüsü Laboratuvarında yaptırılmış ve sonuçlar Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2 Pirolitik karbon siyahı ve ticari karbon siyahının özellikleri [23].

	Spesifik yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	Kül (%)	Kükürt (%)
CBp	30.4	15.36	1.45
N550	45	0.2	0.5

## 2.2. Kauçuk Hamurlarının Hazırlanması

1 Numaralı Kauçuk Hamurunun Hazırlanması: Mikrodalga devulkanizasyonu sırasında karbon siyahı yüzeyindeki kauçuk makromolekül zincirlerinde kırılmalar olduğu ve revulkanizasyon sonrasında malzeme özelliklerinin bundan etkilendiği rapor edilmiştir [21]. Bu nedenle devulkanize kauçuğu tek başına vulkanize etmek yerine hazırlanan bir reçetede orijinal kauçukla birlikte kullanmak daha uygun olmaktadır. Bu çalışma için hazırlanan kauçuk reçetesi Çizelge 3'te verilmiştir. Reçetede ilk sütun kontrol numunesine aittir. Devulkanize kauçuk SBR içine 30 ve 50 phr oranlarında katılarak vulkanizasyon gerçekleştirilmiştir. Burada amaç, devulkanize kauçuğun, özellikleri ne kadar etkilendiğinin belirlenmesidir. Devulkanize kauçuk bileşiminde kauçuk ve karbon siyahı bulunduğu için devulkanize kauçuğun reçeteye girmesiyle, reçetede SBR ve karbon siyahı oranları değiştirilmiştir. Çünkü devulkanize kauçuk bu reçetede dolgu olarak değil, orijinal kauçuğun bir parçası olarak kullanılmıştır. Reçeteye uygun kauçuk hamuru kauçuk haddesi (açık iki silindiri mil) kullanılarak hazırlanmıştır. Numelerin adlandırılmasında N harfi ile birlikte orijinal kauçuk içine katılan devulkanize kauçuk miktarını simgeleyen rakam grubu kullanılmıştır.

Çizelge 3 Devulkanize kauçuk içeren kauçuk reçetesi [12].

Bileşenler (phr)	NK (Kontrol)	N30	N50
SBR 1502	100	72.7	54.5
Devulkanize kauçuk	0	30	50
Karbon siyahı (N330)	67.75	65.05	63.25
Process Yağı (Naftanik yağ)	35.5	35.5	35.5
ZnO	3	3	3
Stearik asit	1	1	1
CBS	1.8	1.8	1.8
Kükürt	1.75	1.75	1.75

2 Numaralı Kauçuk Hamurunun Hazırlanması: Bu çalışma için hazırlanan kauçuk reçetesi Çizelge 4'te verilmiştir. Reçeteye uygun kauçuk hamuru kauçuk haddesi kullanılarak hazırlanmıştır. Numelerin adlandırılmasında

PC harfi ile birlikte kauçuk reçetesine katılan pirolitik karbon siyahı miktarını simgeleyen rakam grubu kullanılmıştır.

Çizelge 4 Pirolitik karbon siyahı içeren kauçuk reçetesi [23].

Bileşenler (phr)	PK (Kontrol)	PC25	PC50
NR+SBR 1502	100	100	100
Karbon siyahı (N550)	50	0	25
Pirolitik karbon siyahı (CBp)	0	50	25
Proses yağı	20	20	20
ZnO	3	3	3
Stearik asit	1	1	1
CBS	1.8	1.8	1.8
Kükürt	1.75	1.75	1.75

## 2.3. Reolojik ve Mekanik Özelliklerin İncelenmesi

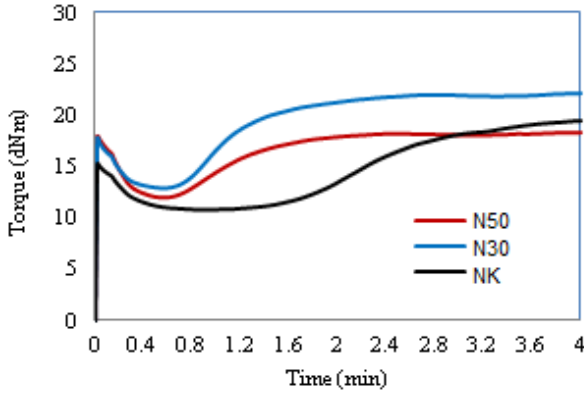
Her iki grup kauçuk hamuru için reometri analizleri ASTM D5289 standardına uygun olarak, Beijing RADE MR-C3 Marka reometre cihazında yapılmıştır. Hazırlanan kauçuk hamurlarından alınan numuneler reometre cihazına yerleştirilerek, 170 °C'de teste tabi tutulmuş ve vulkanizasyon değişkenleri kaydedilmiştir.

Mekanik özelliklerin tespiti amacıyla, kauçuk numunelere uygulanacak çekme deneyi için 100 x 100 x 2 mm test plakaları test plakası basma presinde 170 °C'de 17 dk kalıplanarak basılmıştır. Çekme deneyi, Shimadzu AG-IC marka cihazda yapılmıştır. Çekme dayanımı ve kopma uzaması deneyleri için çekme hızı 500 mm/dk olarak uygulanmıştır. 2 mm kalınlığında hazırlanan test plakalarından ASTM D 412 standartlarına göre özel kesme aparatı ile papyon şeklinde üçer adet numune kesilmiş ve sırayla çekme cihazına yerleştirilerek test yapılmıştır. Her bir numuneye ait çekme eğrisi, cihaz tarafından kaydedilmiş, numunelerin kopma uzaması ve kopma dayanımı değerleri tespit edilmiştir. Kauçuk numunelerin serlik değerlerinin belirlenmesinde Shore A sertlik ölçme yöntemi kullanılmıştır. Sertlik ölçümleri ASTM D 2240 standardına göre yapılmıştır.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

### 3.1. Kauçuk Hamurlarının Reolojik Özellikleri

Kauçuğun devulkanizasyonu sonucunda vulkanizasyonla oluşan çaprazbağların bir kısmı koparıldığı için kauçuk yeniden kalıplanabilir özellik kazanmıştır, bunu sağlayan, koparılan çaprazbağların aktif duruma gelmesidir. Ancak çaprazbağların tamamı koparılamamaktadır. Bu yapılar yeni kauçuk malzemenin özelliklerini etkilemektedir. Devulkanize kauçuk katılan numunelerin vulkanizasyon eğrileri Şekil. 3'te ve reometri analizi sonuçları Çizelge 5'te verilmiştir.



Şekil 3. Devulkanize kauçuk katılan numunelerin vulkanizasyon eğrileri.

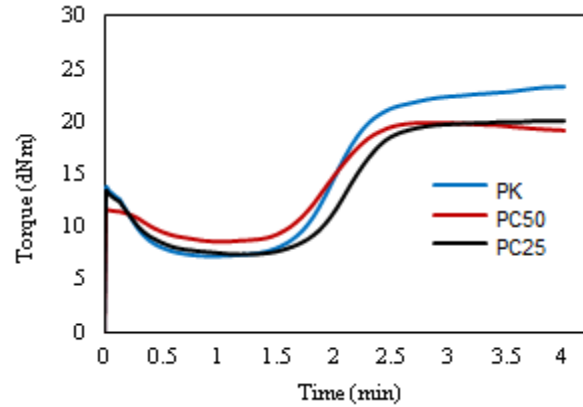
Çizelge 5 Devulkanize kauçuk katılarak hazırlanan bileşimlerin reometre test sonuçları.

Numune / Özellik	NK (kontrol)	N30	N50
ML (dNm)	10.80	12.92	11.95
MH(dNm)	19.48	22.15	18.26
ts2(dk)	1.88	0.87	0.93
t90(dk)	3.32	1.97	1.82

Testin yapıldığı sıcaklıkta numunenin viskozitesi hakkında bilgi veren minimum tork (ML) değeri, devulkanize kauçuk katılan tüm numunelerde bir miktar artmıştır, bu durum devulkanize kauçuğun yapısında bulunan mevcut çapraz bağlı yapıdan kaynaklanmaktadır. Devulkanize kauçuğun 50 phr oranında katıldığı numunede ML değerinin kopan çapraz bağlardaki artış nedeniyle azaldığı görülmektedir. Artan devulkanize kauçuk oranıyla birlikte yapıdaki aktif çapraz bağlanma grupları arttığı için maksimum tork (MH) değeri azalmaktadır. Test sonuçları incelendiğinde skorch (erken pişme) süresinin (ts2) devulkanize kauçuk katılan numunelerde azaldığı görülmektedir. Kısa erken pişme zamanı çapraz bağlanma reaksiyonunun erken başladığını gösterir. Devulkanize kauçuk katılan numunelerde bu duruma, zaten yapıda var olan aktif çapraz bağlanma gruplarının ve küreleşme ajanlarının (kükürt) neden olduğu anlaşılmaktadır. Optimum pişme süresi (t90), optimum fiziksel özelliklerin elde edilmesi için gerekli vulkanizasyon süresidir ve MH'a ulaşmak için geçen sürenin %90'ı olarak tanımlanır. Test sonuçları incelendiğinde optimum pişme süresinin devulkanize kauçuk katılan bileşimlerde devulkanize kauçuğun daha fazla küreleşme ajanı içermesi ve orijinal kauçukla birlikte vulkanizasyona katılması nedeniyle genel olarak azaldığı görülmektedir. Bu da aktif fonksiyonel grupların daha çok oluştuğu, diğer bir deyişle devulkanizasyonun başarılı olduğunun da bir kanıtıdır.

Pirolitik karbon siyahının kauçuk karışımının özelliklerine etkisinin en önemli nedeni, yüzey alanı ve kül içeriğinin orijinal karbon siyahından farklı olmasından kaynaklanmaktadır. CBp katılarak hazırlanan NR/SBR kauçuk karışımının reometre testi ile elde edilen vulkanizasyon eğrileri Şekil 4'te ve reometri analizi sonuçları Çizelge 6'da verilmiştir. CBp oranının kauçuk karışımının skorch süresini çok fazla değiştirmedeği

görülmektedir. Minimum torkun, sadece yüksek oranda (50 phr) CBp ilavesiyle hafifçe arttığı görülmektedir. Bu durum, CBp içeren kauçuk karışımlarının başlangıç sertliğinin daha yüksek olduğu ve kalıplanabilmesinin ticari karbon siyahı içeren karışımlara göre daha zor olduğu anlamına gelir. Optimum pişme süresi, uygun fiziksel özelliklere sahip bir ürün elde etmek için gerekli vulkanizasyon zamanıdır, CBp'nin eklenmesiyle biraz azalmıştır. CBp artışı ile SBR/NR karışımının son sertliğinin ölçüsü olan MH değeri kontrol numunesinden daha düşük olarak elde edilmiştir. Bu NR/SBR bileşiklerinde ticari karbon siyahının daha büyük yüzey alanına sahip olması ve güçlendirici etkisinin daha yüksek olmasıyla açıklanabilir [24].



Şekil 4. NR/SBR bileşimlerinde vulkanizasyon eğrilerine CBp nin etkileri.

Çizelge 6 NR/SBR bileşimlerinin reolojik özellikleri.

Numune / Özellik	PK (kontrol)	PC25	PC50
ML (dNm)	7.19	7.33	8.58
MH (dNm)	23.25	19.96	19.92
ts2 (min)	1.68	1.83	1.68
t90 (min)	2.65	2.55	2.35

### 3.2. Kauçuk Bileşimlerinin Mekanik Özellikleri

Devulkanize kauçuk katılan kauçuk numunelerin mekanik özellikleri Çizelge 7'de verilmiştir. Devulkanize kauçuk oranının artışıyla birlikte mekanik özelliklerde bir miktar azalma görülmüştür. Ancak mikrodalga devulkanizasyonunun etkinliği sayesinde çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri, katılan devulkanize kauçuk oranının yüksek olduğu göz önünde bulundurulursa, oldukça yüksek değerlerde elde edilmiştir. Bu durum çapraz bağlı bölgelerin azalması, kauçukta çözünme oranının artması ve gerilmenin daha iyi iletilebilmesi sayesinde dir. Devulkanize kauçuk katılmasıyla, bileşimlerin modül değerlerinde çok büyük değişimler oluşmamıştır. Kontrol numunesinin sertlik değeri 58 Shore iken 30 ve 50 phr devulkanize kauçuk katılan numunelerde sertliğin arttığı görülmüştür, bunun ise oluşan yeni çapraz bağlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 7 Devulkanize kauçuk katılan numunelerin mekanik özellikleri.

Numune / Özellik	NK (kontrol)	N30	N50
Çekme Dayanımı (N/mm <sup>2</sup> )	7.49	6.50	4.91
% kopma uzaması	524.63	449.00	445.06
%100 modül (N/mm <sup>2</sup> )	1.96	2.18	1.98
Sertlik (Shore-A)	57	67	67

Pirolitik karbon siyahı katılan NR/SBR bileşiminin mekanik özellikleri Çizelge 8'de özetlenmiştir. CBp içeriğinin artması ile vulkanize NR/SBR bileşimlerinin mekanik özelliklerinin azaldığı görülmüştür. Yüksek oranlarda CBp (50 phr) katılan numunelerde mekanik özelliklerinde daha büyük bir düşüş gözlenmiştir. Bu sonuçlar üzerinde etkili olan en önemli faktörlerin, pirolitik karbon siyahının yüzey alanı ve yüksek kül içeriği olduğu düşünülmektedir. Bu parametreler, karbon siyahı ve kauçuk arasındaki ara yüzey etkileşimini etkileyerek kauçuğun güçlendirilmesinde rol oynarlar [24,25]. Yapılan analizler, N550 karbon siyahının yüzey alanının CBp' den daha büyük olduğunu göstermiştir (Çizelge 2). Karbon siyahının tane boyutundaki azalma veya yüzey alanındaki artış ile güçlendirici etkisinin arttığı bilinen bir gerçektir [24]. Karbon siyahının yüzey alanı, çapraz bağlanma yoğunluğu için büyük önem taşımaktadır. Ayrıca, içi dolu lastiklerde dolgu maddeleri stres yoğunlaştırıcılar olarak görev yaparlar ve dolgunun tane boyutu küçülürse gerilme transferi daha verimli olur [24,26]. Bu nedenle, dolgu maddesinin güçlendirici özelliği için en önemli faktör kauçuk dolgu arayüzeyinin büyüklüğüdür [27].

Pirolitik karbon siyahının yüksek kül içeriği, CBp'nin güçlendirici etkisinin yetersiz kalmasının bir diğer nedenidir. Bu, dolgunun tümünün karbon siyahından oluşmadığı, N550'ye göre daha az karbon siyahı dolgusu olduğu anlamına gelir. Bu nedenle, CBp'nin güçlendirici etkisi ticari karbon siyahı ile karşılaştırıldığında daha düşüktür. Bu sonuçla ışığında daha düşük oranlarda pirolitik karbon siyahının kauçuk reçetesinde, orijinal karbon siyahı ile birlikte kullanılabilirliğini, bunun ise özelliklerde çok fazla düşüşe neden olmayacağı düşünülmektedir.

Çizelge 8 Pirolitik karbon siyahı katılan vulkanize NR/SBR bileşimlerinin mekanik özellikleri.

Numune / Özellik	PK (kontrol)	PC25	PC50
% kopma uzaması	664.31	539.82	514.17
Çekme dayanımı (N/mm <sup>2</sup> )	10.91	5.13	2.03
%100 Modül (N/mm <sup>2</sup> )	1.68	1.35	0.82
Sertlik (Shore-A)	52	45	42

## 4. Sonuçlar

Faydalı ömürlerini tamamladıktan sonra, vulkanize edilmiş olmaları nedeniyle tekrar kullanılamayan atık lastiklerin geri kazanımında, mikrodalga devulkanizasyonu ve piroliz yöntemlerinin ele alındığı bu çalışmadan şu sonuçlar elde edilmiştir:

- Devulkanizasyonla çapraz bağların koparılması atık kauçuğun yeniden kalıplanmasını sağladığı için orijinal kauçuk içine düşük oranlarda katılmasının reolojik ve mekanik özellikleri çok fazla değiştirmedeği görülmüştür. Devulkanize kauçukta çapraz bağların koparılma oranı yani devulkanizasyon derecesi hem ara yüzey özelliklerini hem de genel olarak malzeme özelliklerini belirler. Devulkanizasyon derecesi yeterli ise matris ile devulkanize kauçuk arasında yeniden çapraz bağların oluşumu sağlanır. Mikrodalga devulkanizasyonu sayesinde devulkanize kauçukla orijinal kauçuk arasında iyi bir ara yüzey oluşmakta, bunun sonucu olarak mekanik özellikler iyileşmektedir.
- Pirolitik karbon siyahının yüzey alanının orijinal karbon siyahından daha küçük olması ve yüksek kül içeriği, karbon siyahı ve kauçuk arasındaki ara yüzey etkileşimini etkileyerek pirolitik karbon siyahının güçlendirici etkisini azaltmıştır. Pirolitik karbon siyahının kauçuk reçetesinde orijinal karbon siyahı ile birlikte kullanılması durumunda kauçuğun reolojik ve mekanik özelliklerinin önemli oranda azalmadığı görülmüştür.

## Kaynaklar

- [1] www.lasder.org.tr (Erişim tarihi: 18.01.2016)
- [2] Annual Report ETRMA, European Tyre and Rubber Manufacturers Association, Brussels, 2014.
- [3] Karabörk, F. And Akdemir, A., Atık Taşıt Lastiklerinin Devulkanizasyonu Geri Kazanımı, Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3, 3, 21-35, 2011.
- [4] Dijkhuis, K.A.J., Recycling of Vulcanized EPDM-Rubber, PhD Thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2008.
- [5] Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2004.
- [6] Yehia, A.A., Recycling of Rubber Waste, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 43, 6, 1735-1754, 2004.
- [7] Sutanto, P., Development of a Continuous Process for EPDM Devulcanization in an Extruder, Doctoral Thesis, Rijksuniversiteit Groningen, Jakarta, Indonesië, 2006.
- [8] Dubkov, K.A., Semikolenov, S.V., Ivanov, D.P., Babushkin, D.E., Panov, G.I. and Parmon, V.N., Reclamation of Waste Tyre Rubber with Nitrous Oxide, Polymer Degradation and Stability, 97, 7, 1123-1130, 2012.
- [9] Sadaka, F., Campistron, I., Laguerre, A. and Pilard, J.F., Controlled Chemical Degradation of Natural Rubber using Periodic Acid: Application for Recycling Waste Tyre Rubber, Polymer Degradation and Stability, 97, 5, 816-828, 2012.
- [10] Isayev, A., Yushanov, S.P. and Chen, J., Ultrasonic Devulcanization of Rubber Vulcanizates. Part I: Process Model, Journal of Applied Polymer Science, 59, 5, 803-813, 1996.



- [11] Zanchet, A., Carli, L.N., Giovanela, M., Crespo, J.S., Scuracchio, C. And Nunes, R.C.R., Characterization of Microwave-Devulcanized Composites of Ground SBR Scraps, *Journal of Elastomers and Plastics*, 41, 6, 497-507, 2009.
- [12] Karabork, F., Pehlivan, E., Akdemir, A., Characterization of styrene butadiene rubber and microwave devulcanized ground tire rubber composites. *Journal of Polymer Engineering*, 34, 543–554, 2014.
- [13] Sanchez, B.V., *New Insights in Vulcanization Chemistry Using Microwaves as Heating Source*, PhD Thesis, Universitat Ramon Llull, Spain, 2008.
- [14] Li, Y., Zhao, S. and Wang, Y., Microbial Desulfurization of Ground Tire Rubber by Thiobasillus Ferrooxidans, *Polymer Degradation and Stability*, 96, 9, 1662-1668, 2011.
- [15] Zhang, X., Lu, C. and Liang, M., Preparation of Rubber Composite from Ground Tire Rubber Reinforced with Waste-Tire Fiber through Mechanical Milling, *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 6, 4087-4094, 2007.
- [16] Fukumori, K. and Matsushita, M., *Material Recycling Technology of Crosslinked Rubber Waste*, R&D Rew Toyota, CRDL, 38, 1, 39-47, 2003.
- [17] Yehia, A.A., Ismail, M.N., Hefny, Y.A., Abdel-Bary, E.M. and Mull, M.A., Mechano-Chemical Reclamation of Waste Rubber Powder and its Effect on the Performance of NR and SBR Vulcanizates, *Journal of Elastomers and Plastics*, 36, 2, 109-123, 2004.
- [18] Zhang, X., Lu, C. and Liang, M., Properties of Natural Rubber Vulcanizates Containing Mechanochemically Devulcanized Ground Tire Rubber, *Journal of Polymer Research*, 16, 411–419, 2009.
- [19] Adhikari, B., De, D. and Maiti, S., Reclamation and recycling of Waste Rubber, *Progress in Polymer Science*, 25, 909-948, 2000.
- [20] Rajan, V.V., Dierkes, W.K., Joseph, R. and Noordermeer, J.W.M., Science and Technology of Rubber Reclamation with Special Attention to NR-Based Waste Latex Products, *Progress in Polymer Science*, 31, 9, 811-834, 2006.
- [21] Renukappa, N.M., Siddaramaiah., Sudhaker, Samuel, R.D., Sundara, Rajan, J. and Lee, J.H., Dielectric Properties of Carbon Black: SBR Composites, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20, 648-656, 2009.
- [22] Scuraccio, C.H., Waki, D.A. and da Silva, M.L.C.P., Thermal Analysis of Ground Tire Rubber Devulcanized By Microwave, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87, 3, 893-897, 2007.
- [23] Karabork, F, Tipirdamaz, S.T., Influence of pyrolytic carbon black and pyrolytic oil made from used tires on the curing and (dynamic) mechanical properties of natural rubber (nr)/styrene-butadiene rubber (SBR) blends, *eXPRESS Polymer Letters*, 10, 1, 72–82, 2016.
- [24] Manoj, K.C., Kumari, P. and Unnikrishnan, G., Cure characteristics, swelling behaviors, and mechanical properties of carbon black filler reinforced EPDM/NBR blend system, *Journal of Applied Polymer Science*, 120, 2654–2662, 2011.
- [25] Donnet, J.B., *Carbon black: Science and technology*, CRC Press, New York, 1993.
- [26] Wang, M.J., Effect of polymer-filler and filler-filler interactions on dynamic properties of filled vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology*, 71, 520–589, 1998.
- [27] Li, Z.H., Zhang, J. and Chen, S.J., Effects of carbon blacks with various structures on vulcanization and reinforcement of filled ethylene-propylene-diene rubber, *Express Polymer Letters*, 2, 695–704, 2008.

# CHARACTERIZATION OF WOOD POLYPROPYLENE COMPOSITES BY REINFORCED PUMICE'S POWDER

## POMZA TOZU TAKVİYELİ AHŞAP POLİPROPİLEN KOMPOZİTLERİN KARAKTERİZASYONU

Memiş Akkuş<sup>a</sup>, Göksel Ulay<sup>b</sup>, Nadir Ayrılmış<sup>c</sup>

<sup>a</sup> İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Müh. Bölümü, İstanbul, Türkiye, memis.akkus@istanbul.edu.tr

<sup>b</sup> Yüzüncü Yıl Üniversitesi Van MYO, Malzeme ve Malzeme İşleme Teknolojileri Böl., Van, Türkiye, g.ulay@yyu.edu.tr

<sup>c</sup> İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Müh. Bölümü, İstanbul, Türkiye, nadiray@istanbul.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, özel bir şirketten temin edilmiş pomza tozu ile güçlendirilmiş polipropilen esaslı kompozitlerin bazı fiziksel ve mekanik özellikleri araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda pomza tozu, kayın odunu ve uyum sağlayıcı ajan (MAPP) ikiz vidalı bir ekstruder içerisinde karıştırılarak pellet elde edilmiştir. Elde edilen pelletler enjeksiyon kalıplama makinesi kullanılarak, su alma, kalınlığında şişme ve eğilme direnci belirlemek için gerekli olan numunelerin üretimi sağlanmıştır. Artan pomza tozu oranına bağlı olarak polipropilen kompozitlerin su alma değerleri düşmüştür. Benzer şekilde pomza tozu oranının artmasıyla üretilen polipropilen kompozitlerin ortalama eğilme direnci değerlerinde azalma meydana geldiği tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Ahşap polipropilen kompozit, fiziksel ve mekanik özellik, pomza tozu.

### Abstract

In this study, we evaluated some physical and surface roughness properties of polypropylene composites reinforced with pumice powder obtained from the particleboard and fiberboard factories. For this reason, pumice's powder and beech wood flour were compounded with polypropylene with coupling agent (MAPP) in a twin screw co-rotating extruder and then was manufactured by injection molding process. The water absorption properties improved with increasing pumice powder content. Similarly the bending strength value of wood polypropylene composites filled with pumice powder were decreased.

**Keywords:** Wood polypropylene composite, physical and mechanical properties, pumice powder.

### 1. Giriş

Odun plastik kompozit (OPK) kavramı, polimer olarak polietilenden polivinil klorüre ve dolgu malzemesi olarak odun unundan doğal liflere kadar çok geniş bir malzeme türünü tanımlamaktadır. Son yirmi yıl içerisinde OPK'lerin popülaritesi giderek artmış günlük yaşamımızın birçok kullanım alanında örneğin yer döşemeleri, otomotiv panelleri, çit, bahçe mobilyaları, dış cephe kaplamaları, çerçeve vb. yer almaya başlamıştır [1, 2].

Ahşap polimer kompozit sanayinde malzemenin özelliklerini iyileştirmek ya da maliyetini azaltmak amacıyla çeşitli dolgu maddeleri kullanılmaktadır [3-14].

Daha önce sıkça kullanılan cam yünü, kil, kalsiyum karbonat vb. inorganik dolgu maddeleri üretim esnasında kullanılan makinelerde aşınmaya sebep oldukları ve daha maliyetli oldukları için farklı dolgu maddeleri arayışına girilmiştir. Özellikle 1920'li yıllardan sonra organik dolgu maddeleri ön plana çıkmıştır. Bu organik dolgu maddeleri yenilenebilir, ucuz, düşük yoğunlukta ve işlenmesi kolay olması dolayısıyla kısa sürede termoplastik endüstrisinde kabul görmüştür [15, 16].

Bu çalışmada, mikronize edilmiş pomza tozu (Şekil 1), polimer kompozit malzeme üretiminde belirli oranlarda dolgu maddesi olarak kullanılarak elde edilen malzemenin kalınlığında şişme, su alma ve eğilme direnci özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

### 2. Malzeme ve Yöntem

Bu çalışmada polimer malzeme olarak polipropilen (PP), dolgu maddesi olarak kayın ahşap unu ve pomza tozu kullanılmıştır. Polimer matrisi olarak kullanılan PP ( $T_m = 160^\circ\text{C}$ ,  $q = 0.9 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{MFI}/230^\circ\text{C}/ 2.16 \text{ g} = 6.5 \text{ g}/10 \text{ min}$ ) Borealis A.Ş. den satın alma yoluyla temin edilmiştir. Kayın ahşap unu Tekirdağ'da ticari olarak faaliyet gösteren deck fabrikasından 60 mesh olarak satın alınmıştır. Pomza tozu ise İstanbul/Karaköy'deki özel bir işletmeden temin edilmiştir. Üretimde kullanılacak olan kayın ahşap unu içerisinde mevcut olan rutubetin uzaklaştırılması için kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Ayrıca kayın ahşap unu ile PP arasında uyumsuzluğu gidermek amacıyla maleik anhidritle muamele edilmiş polipropilen (MAPP) kullanılmıştır.

#### 2.1 Pomza Tozu Özellikleri

Yer kabuğunda çok sayıda ekonomik değeri olan maden türü vardır. Bunlar metalik ve metalik olmayan yer altı kaynaklarıdır. Volkanik faaliyetler sonucu oluşan ve ekonomik değeri olan materyallerin başında obsidyen, perlit, ignimbrit ve pomza taşı (sünger taşı) gelmektedir [17]. Şekil 1'de mikronize haldeki pomza tozu yer almaktadır.



Şekil 1. Pomza tozu

Pomza, kızgın haldeki magmanın ihtiva ettiği gazların ani soğuma esnasında kütleden ayrılmasıyla oluşan çok gözenekli camı yapıda volkanik kökenli bir madendir. Dünya genelinde tespit edilen pomza rezervi 18 milyar ton civarındadır [17-18]. Pomza yataklarının yer aldığı ülkelerin başında ABD, Türkiye ve İtalya gelmektedir. Türkiye'deki pomza rezervi miktarı 2,8 milyar ton civarındadır. Buna göre Türkiye'deki pomza rezervi, Dünya pomza rezervinin %15,8'ine karşılık gelmektedir. Pomza üretiminde dünyada birkaç ülke söz sahibidir. İtalya ve Türkiye en fazla pomza üretimi yapan ülkelerdir. İtalya 2000-2007 yılları arasındaki dönemde üretimde ilk sırada yer alırken, Türkiye 2008-2011 yılları arasındaki dönemde üretimini arttırarak ilk sırada yer almıştır. Örneğin, 2010 yılında Türkiye'nin, Dünya pomza üretimindeki payı %23 iken (4.000.000 ton), İtalya'nın %17'dir. Bu ülkeleri Yunanistan, İran, Suriye, Şili ve Suudi Arabistan takip etmektedir [17-19].

Pomzanın tane çapı çoğunlukla 5 cm'den küçük olup, nadiren 10 cm'ye ulaşır. Pomzanın istiflenme durumuna bakıldığında genellikle alt seviyede kaba taneli, üst seviyelerde ise ince taneli olduğu görülür. Açık gri-krem renkli, afirik camı olan pomza piroklastları (%80- 90) ve lapilli boyutuna ulaşan volkanik kayaç parçalarından (%10-20) ibarettir. Pomza piroklastları düzensiz yüzeylere sahip olup, %50'den fazla gözenek içerir [19].

Hafif, suda uzun süre yüzebilen, izolasyonu yüksek bir kayaç olan pomzanın sertliği Mohs ölçeğine göre 5-6'dır. Pomza kimyasal olarak bünyesinde %75 civarında silis içermektedir. (Çizelge 1). Kayacın içerdiği SiO<sub>2</sub> oranı kayaca abrasif (aşındırıcı) bir özellik kazandırmaktadır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşimi ise kayacın ateş ve ısıya yüksek dayanma özelliği kazandırır. Na<sub>2</sub>O ve K<sub>2</sub>O tekstil sanayisinde reaksiyon özelliği vermekte, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pomzanın sertliğini düşürmektedir [20].

Çizelge 1. Pomza kimyasal bileşimi [20,21]

Bileşik	Oran (%)
SiO <sub>2</sub>	60-75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13-17
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	5-8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1-3
CaO	1-2
MgO	1-2
TiO <sub>2</sub>	Çok az
SO <sub>3</sub>	Çok az
Cl	Çok az

Türkiye'nin sahip olduğu pomza rezervi, ülkenin ihtiyacı olan hammadde için dışa ihtiyaç bırakmamaktadır. Türkiye'nin sahip olduğu en kaliteli pomza yatakları Nevşehir pomza yatakları (beyaz pomza) olup, bu yataklardan elde edilen pomza daha fazla katma değer

sağlamaktadır. Pomzanın büyük çoğunluğu hala inşaat sektöründe kullanılmaktadır. Son yıllarda pomzanın sanayi ve tarım sektörlerindeki kullanımları giderek artmış, ancak Türkiye bu yeni kullanım alanlarına yeterince yönelememiştir[17].

Tarım ilaçları ve kibrit sanayisinde tayıcı, gübre topaklamasının önlenmesinde antikek maddesi, di macunlarında ve dişilikte parlatma keki ve tozu, deterjan ve temizlik sanayisinde katkı maddesi, boya sanayisinde katkı maddesi ve birçok sektörde absorban malzeme olarak kullanılmaktadır. Pomza metal, plastik, cam ve oto lastik üretiminde, aındırıcı madde olarak kuyumculukta ve yüzeye bitüm kusmayı engelleyici katkı maddesi olarak asfalt kaplamalarında değerlendirilmektedir. Ayrıca karayollarında buzlanmayı kontrol altına almada da pomzadan yararlanılmaktadır [17,20]. Ahşap polimer kompozitlerin üretiminde pomza tozunun kullanılmasıyla bu hammaddenin değerlendirilmesiyle yeni bir kullanım alanı açabileceği düşünülmektedir.

## 2.2 Kompozit Üretimi

Ahşap polimer kompozitlerin üretilmesinde kullanılacak olan PP, pomza tozu (Şekil 1) ve kayın odununu ve maleik anhidritle muamele edilmiş polipropilen (MAPP) oranları ve deneme deseni Çizelge 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Ahşap polimer kompozit üretimi için deneme dizaynı

Kompozit Kodu	Kayın Odununu Oranı (%)	Pomza Tozu Oranı (%)	Polipropilen (PP) oranı (%)	MAPP oranı (%)
Kontrol	50	0	47	3
P1	40	10	47	3
P2	30	20	47	3
P3	20	30	47	3
P4	12	40	47	3
P5	0	50	47	3

Daha sonra oluşturulan bu karışım laboratuvarında mevcut olan çift vidalı ekstruder içerisine besleme yapılarak eritilmiştir (Şekil 2). Ekstruderin vida hızı 40 rpm ve sıcaklık ayarları 170-190 °C arasında ayarlanmıştır.



Şekil 2. Çift vidalı ekstruder

Ekstruderden çıkan örnekler soğuk su içerisinde soğutulduktan sonra plastik kırma makinesi (Şekil 3) yardımıyla küçük parçacıklar haline getirilmiştir.



Şekil 3. Çift vidalı ekstruder

Elde edilen küçük parçacıklar enjeksiyon ile kalıplamadan önce 3-4 saat boyunca kurutma fırınında kurutulmuştur. Kurutulan küçük parçacıklar enjeksiyon basıncı 4-5 MPa arasında değişen enjeksiyon kalıplama makinesinde (Şekil 4) 30 sn soğuma hızı kullanılarak fiziksel testlerde kullanılacak test materyali haline getirilmiştir.



Şekil 4. Enjeksiyon kalıplama makinesi

Daha sonra elde edilen örneklerin ASTM 618-08'de [23] belirtilen şartlara uygun olarak hazırlanan klima odalarında uygulanacak performans testleri öncesi kondisyonlanması sağlanmıştır.

## 2.2. Örneklerin Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi

Su alma ve kalınlığına şişme testleri ISO 62'ye [24] göre yapılmıştır. Bu amaç doğrultusunda 50x50 mm boyutundaki numuneler kullanılmıştır.  $23 \pm 2$  oC ve % 50  $\pm 5$  kondisyonlanan örnekler 1 gün, 7 gün ve 28 gün suda bekletilmek suretiyle ölçümler yapılmıştır. Her ölçüm periyodunun sonunda numunelerin kalınlıkları 0.001 mm hassasiyete sahip dijital mikrometre ile ağırlıkları ise 0.01 gr hassasiyete sahip analitik terazilerde sudan çıkarmaya müteakip hızlıca belirlenmiştir. Her test için toplam 10'ar numune üzerinden çalışılmıştır. Su alma (SA) ve kalınlığına şişme (KŞ) testleri aşağıdaki (1 ve 2 no'lu) formüller yardımıyla hesaplanmıştır.

$$SA = \frac{W(t) - W_o}{W_o} \times 100 \quad (1)$$

Burada;

SA: Su alma oranı (%)

W(t): Suda bekledikten sonraki ağırlığı (gr)

W<sub>o</sub>: İlk ağırlık (gr)

$$KŞ = \frac{T(t) - T_o}{T_o} \times 100 \quad (2)$$

Burada;

KŞ: Kalınlığına şişme oranı (%)

T(t): Suda bekledikten sonraki kalınlığı (mm)

T<sub>o</sub>: İlk kalınlık (mm)

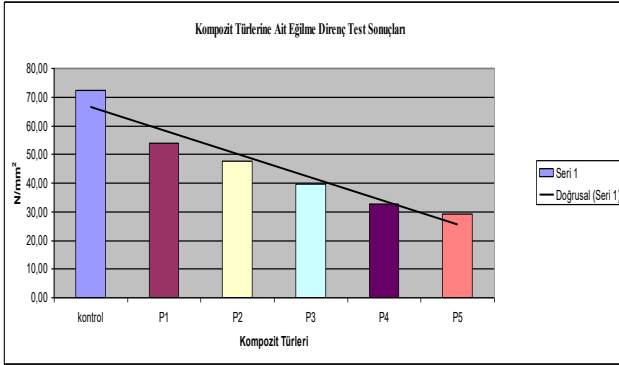
### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Fiziksel Özellikler

Çizelge 3'de Pomza tozu ve kayın odun unu ile güçlendirilmiş ahşap polipropilen kompozitlerin bazı fiziksel özellikleri görülmektedir.

Kompozit Tipi	Eğilme Direnci $\sigma$ (N/mm <sup>2</sup> )	Fiziksel Özellikler					
		Su Alma(%)			Kalınlık Artışı(%)		
		1 Gün	7 Gün	28 Gün	1 Gün	7 Gün	28 Gün
Kontrol	56,3	0,21	0,56	1,30	0,40	0,80	1,47
P1	53,8	0,15	0,65	1,61	0,32	0,72	1,66
P2	47,5	0,16	0,47	1,10	0,26	0,75	1,25
P3	39,5	0,22	0,42	0,92	0,15	0,48	0,89
P4	32,7	0,10	0,20	0,43	0,17	0,34	0,76
P5	29,2	0,09	0,10	0,18	0,10	0,24	0,42

Çizelge 3'de görüldüğü gibi, polimer kompozitlerde eğilme direnci değeri artan pomza tozu miktarı oranı ile birlikte azalma göstermiştir. Kompozit tipleri arasında en az miktarda %10 pomza tozu içeren P1 kompozit örneği durumundaki grubunun ortalama eğilme direnci değeri 53,8 N/mm<sup>2</sup> iken, %50 oranında pomza tozu içeren P5 polimer kompozit grubunda bu değer 29,2 N/mm<sup>2</sup> olarak tespit edilmiştir. Bu durum Şekil 5'de kısaca özetlenmiştir.

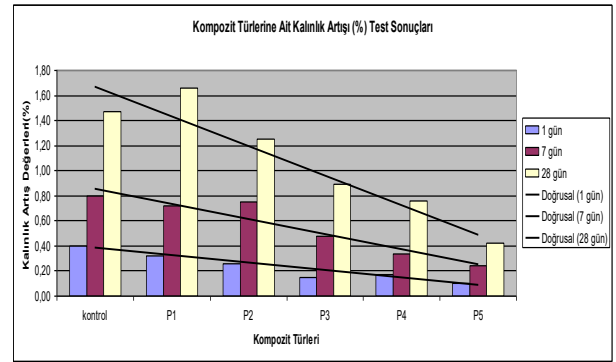


Şekil 5. Polimer kompozit tiplerine göre ortalama eğilme direnci değerleri.

Çizelge 3'de belirtilen kompozitlerin kalınlığında şişme ve su alma oranları incelendiğinde, artan pomza tozu miktarı, polimer kompozitlerin kalınlığına şişme ve su alma yüzdesini azaltmıştır. Pomza tozu içermeyen kontrol grubu polimer kompozitlerin 28. gün sonunda kalınlığına şişme oranı 1,47 iken, odun unu içermeyen ve %50 oranında pomza tozu içeren P5 grubunda bu oran yüzde 0,42 olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde P1 grubu kompozitlerin 28. gündeki su alma oranı 0,61 iken, P5 grubu kompozitlerde bu oran 0,18 olarak gerçekleşmiştir. Bu durum polimer kompozit malzemelerin üretiminde kullanılan dolgu maddesinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre değişiklik

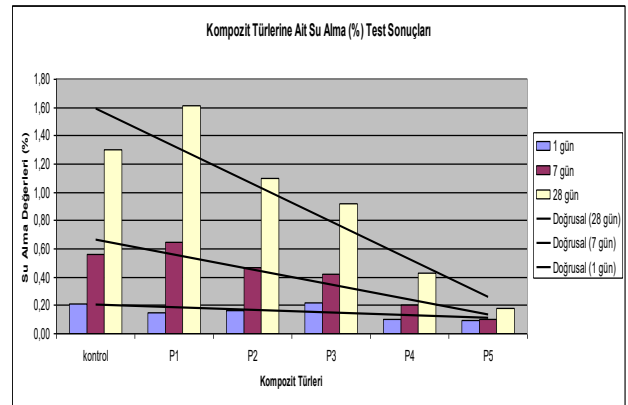
gösterdiği düşünülmektedir. Bu çalışmada dolgu maddesi olarak kullanılan hidrofilik yapıda odun unu, su alma ve kalınlığında şişme oranı yüksek çıkmasında etkili olurken, hidrofobik yapıya sahip pomza tozu kullanım oranının artması ile birlikte su alma ve kalınlığında şişme oranlarının azalmasını sağlamıştır. Literatürde ifade edildiği üzere yongalevha, liflevha, OSB vb. gibi ahşap esaslı kompozitlerde dolgu maddesi olarak kullanılan bazı maddelerin kompozit levhaların kalınlığında şişme, su alma oranını azalttığı ifade edilmektedir [14,25-27,30-33].

Polimer kompozit yapı içerisindeki ahşap ununun hidrofilik karakterdeki bu bileşenlerin suyu bünyesinde tutarak ve polimer kompozit yapı içerisindeki boşluklara suyun yerleşmesi sonucu ahşap polimer kompozitlerin kalınlığına yönde bir şişme meydana getirdiği ifade edilmektedir [28-30]. Bu durum şekil 6 ve 7' de verilmiştir.



Şekil 6. Üretilen polimer kompozit türlerine göre kalınlığında şişme oranları

Ahşap kompozit grupları arasında pomza tozu değerinin yükseldikçe kalınlık artışı oranının düştüğü şekil 6 ve 7'de açık olarak görülmektedir. Pomza tozunun fiziksel olarak genişleme ve şişme özelliğinin odun ununa kıyasla çok sınırlı olmasından kaynaklı kompozitin kalınlık artışı değişik oranlarda ve sınırlı miktarda gerçekleşmiştir.



Şekil 7. Üretilen kompozit türlerine göre su alma oranları

### 4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada pomza tozu ve kayın odun unu ile güçlendirilmiş ahşap polipropilen kompozitlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen polimer kompozitlerin fiziksel özelliklerden, su alma, kalınlığına şişme performansı ve



mekanik özelliklerden de eğilme direnç değerleri incelenmiştir. Elde edilen değerlere göre; artan pomza tozu oranına bağlı olarak, su alma, kalınlığına şişme ve eğilme direnci değerlerinde azalma meydana geldiği tespit edilmiştir.

Üretilen kompozitler diğer levha ürünleri ile karşılaştırıldığında 28 günde (%0-2) çok daha az su absorbe etmiştir. Aynı zamanda kalınlıkça şişme miktarı (%0,5-1,7) oldukça düşük değerdedir. Dolayısı ile rutubetli ortamlara daha dirençlidir [31-33]. Çalışma sonucunda, pomza tozunun polimer kompozit üretiminde dolgu maddesi olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır. Pomza tozunun özellikleri arasında üretimde Türkiye'nin önemli bir potansiyele sahip olması düşük maliyet ve kolay tedarik edilebilir olması avantaj yaratmaktadır. Araştırılmış alanlarda yaklaşık 3 milyar m<sup>3</sup> pomza rezervi olduğu tahmin edilmektedir [18]. Türkiye pomza rezervlerinin bölgesel olarak dağılımına bakıldığında İç Anadolu ve Doğu Anadolu bölgelerinde yoğunlaşmasına karşın Ege ve Akdeniz bölgelerinde de rezervler ve buna bağlı olarak da çok sayıda ruhsat sahibi işletmeler bulunmaktadır [20].

Ülkemiz yerli kaynaklarından olan pomza tozunun polimer kompozitlerde dolgu maddesi olarak kullanılması ile ülke ekonomisine, çevreye ve insan sağlığına doğrudan veya dolaylı olarak fayda sağlayacağı düşünülmektedir. Bunun yanı sıra pomza gibi yerli bir hammaddenin kullanımı için orman ürünleri endüstrisi için de tamamlayıcı bir ham madde olarak düşünülebilir.

## Kaynaklar

- [1] Klyosov. A. A., Wood Plastic Composites, John Wiley and Sons, New Jersey, 2007.
- [2] Özmen, N., Çetin, N. S., Narlıoğlu, N., Çavuş, V., Altuntaş, E. MDF Atıklarının Odun Plastik Kompozitlerin Üretiminde Değerlendirilmesi, SDÜ Orman Fakültesi Dergisi, vol.15, 65-71, 2014.
- [3] Atchison, J.E., World Wide Capacities For Non-Wood Plant Fiber Pulping-Increasing Faster Than Wood Pulping Capacities, Nonwood Plant Fiber, Progress Report No. 19, 1993.
- [4] Bostancı, S., Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi, K.T.Ü Orman Fak.,Yay, No: 114 / 13, 288-299,1987.
- [5] Ayrılmis, N., Kaymakci, A., Fast growing biomass as reinforcing filler in thermoplastic composites: Paulownia elongata wood, Industrial Crops and Products, vol. 43, 457– 464, 2012.
- [6] Gassan, J., Bledzki, A.K., The Influence Of Fibre-Surface Treatment On The Mechanical Properties Of Jute-Polypropylene Composites, Composites Part A. vol.28,1001-1005,1997.
- [7] Sanadi, A.R., Caufield D.F., Rowell, R.M., Reinforcing Polypropylene With Natural Fibres, Plastic. Eng.,vol. 4, 27-27, 1994.
- [8] Buyuksari, U., Avci, E., Ayrılmis, N., Akkilic, H., Effect Of Pine Cone Ratio On The Wettability And Surface Roughness Of Particleboard, Bioresources,vol. 5(3), 1824-1833, 2010.
- [9] Ayrılmis, N., Buyuksari, U., Utilization of Olive Mill Sludge in Manufacture of Lignocellulosic/Polypropylene Composite. Journal of Materials Science, vol.45,1336–1342, 2009.
- [10] Kaymakçı, A., Güleç, T., Karakus, K., Kayis, S., Mengeloğlu, F., Pamuk Karpeli ve Yüksek Yoğunluklu Polietilenin Polimer Kompozit Üretiminde Değerlendirilmesi, I.Ulusal Batı Karadeniz Ormancılık Kongresi, Bartın, 273-277, 2009.
- [11] Karakus, K., Güleç, T., Kaymakçı, A., Tekin, S., Mengeloğlu, F., Geri Dönüşüm Yüksek Yoğunluklu Polietilen Esaslı Polimer Kompozit Üretiminde Fıstık Kabuğu Kullanılması, I. Ulusal Batı Karadeniz Ormancılık Kongresi, Bartın, 264-267, 2009.
- [12] Kaymakçı, A., Ayrılmis, N., Akbulut, T., Doğal Liflerle Takviye Edilmiş Çevre Dostu Yeni Nesil Biyopolimer Kompozitlerin Teknolojisi ve Hayatımızdaki Yeri, 1. Ulusal Ege Kompozit Malzemeler Sempozyumu, 372-385, 2011.
- [13] Ayrılmis, N., Akbulut, T., Elmas, G., Kaymakci, A., High Performance Lignocellulosic/Thermoplastic Composite From Rice Husk and Aluminium Polyethylene of Used Beverage Carton, 7 th Annual International Conference on Environment, Athens, Greece, 2012.
- [14] Cavdar, A. D., Kalaycioglu, H., Mengelolu, F., Tea Mill Waste Fibers Filled Thermoplastic Composites: The Effects of Plastic Type and Fiber Loading, vol.30(10), 833–844, 2012.
- [15] Kabakçı, A., Buğday Sapı Unu Oranının ve Plastik Tipinin Odun-Plastik Kompozitlerin Mekanik Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 2009.
- [16] Kaymakçı, A., Ayrılmis, N., Akbulut, T., Atık Alüminyum Polietilen (Tetrapak) ve Pirinç Sapı Kullanılarak Üretilen Ahşap Polimer Kompozitlerin Mekanik Davranışlarının Belirlenmesi, Tarih Kültür ve Sanat Araştırmaları Dergisi, Vol. 1. No. 4, 2012.
- [17] Elmastaş, N., Türkiye ekonomisi için önemi giderek artan bir maden: pomza (sünger taşı), Journal of International Social Research,vol. 5/23,198-206, 2012.
- [18] DPT, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Çimento Hammaddeleri ve Yapı Malzemeleri Çalışma Grubu Raporu Cilt II (Pomza-Perlit-Kireç-Alçı Taşı ve Alçı, Kum-Çakıl-Mucur, Tuğla-KiremitToprakları,Vermülit) Ankara: DPT:2434-ÖİK:491, 1996.
- [19] Arslan, M., Meydan (Erciş-Van) Yöresi Pomza Tefra Çökellerinin Petrografik, Jeokimyasal Özellikleri ve Oluşumu", I.Isparta Pomza Sempozyumu (26-28 Haziran) Bildirileri Kitabı, 163-164, Isparta, 1997.

- [20] Özkan, Şafak G., Tuncer, G., Pomza Madencilğine Genel Bir Bakış, 4.Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu (18-19 Ekim), 200-207, İzmir, 2001.
- [21] Kuzugüdenli, Ö. E., Use of Pumice Stone as a Ceramic Raw Material, Key Enginering Materials, Vol. 264-268,1427-1430, 2004.
- [22] Yazıcıoğlu, S., Arıcı, E., ve Gönen, T., Pomza Taşının Kullanım Alanları ve Ekonomiye Etkisi, Fırat Üniversitesi, DAUM Dergisi, vol.1,118-123, 2003.
- [23] ASTM 618-08, Practice For Conditioning Plastics For Testing, Annual Book of Standarts, ASTM Conshohocken, USA, 2008.
- [24] ISO 62, Plastics–Determination of Water Absorption, 2008.
- [25] Fur, X. L., Galhac, M., Zanetti, M., Pizzi, A., Recycling Melamine-Impregnated Paper Waste As Board Adhesives”, Holz Roh Werkst, Vol.62, 419–423, 2004.
- [26] Alpar T.L., Winkler, A., Recycling of Impregnated Decor Paper in Particleboard, Acta Silv Lign, Vol. 2, 113–116, 2006.
- [27] Ayrılmış, N., Enhancement of Dimensional Stability and Mechanical Properties of Light MDF By Adding Melamine Resin Impregnated Paper Waste, International Journal of Adhesion & Adhesives, Vol. 33, 45–49, 2012.
- [28] Kaymakci, A., Ayrılmis, N., Surface Roughness and Wettability of Polypropylene Composites Filled With Fast-Growing Biomass: Paulowniaelongata Wood, Journal of Composite Materials. Vol. 48(8),951–957, 2014.
- [29] Ayrılmis, N., Kaymakci, A., Gulec, T., Mechanical Performance of Wood Plastic Composites Containing Decayed Wood, Proceedings of the 57th International Convention of Society of Wood Science and Technology, Zvolen, Slovakia, 2014.
- [30] Akkuş, M., Kaymakçı, A., Akbulut, t., Ayrılmış, N., Reçine Emdirilmiş Kâğıt Atıkları Kullanılarak Üretilen Ahşap Polipropilen Kompozitlerin Karakterizasyonu, III. Ulusal Mobilya Kongresi, Bildiri Kitabı, Konya, 2015.
- [31] Güler, C. Ulay, G., Köpüklü Kompozit (Sandviç) Levhaların Bazı Teknolojik Özellikleri, Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi Seri: A, vol.2, 88-96, 2010.
- [32] Güler, C., Ulay, G., Petekli (Honeycomb) Kompozit Levhalar, Mobilya Dekorasyon Dergisi, vol.90, 78-92, 2009.
- [33] Ulay, G., Güler, C., Köpüklü (Poliüretan) ve Petekli (Honeycomb) Lamine Malzemelerin Bazı Teknolojik Özelliklerinin İncelenmesi, MYO-ÖS 2010-Ulusal Meslek Yüksekokulları Öğrenci Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, 1-9, Düzce-Türkiye, 2010.

# DEVELOPMENT OF HYDROPHOBIC SURFACE FROM WASTE PET BOTTLES

## ATIK PET ŞİŞELERDEN HİDROFOBİK YÜZEY GELİŞTİRİLMESİ

Mevlüt GÜRBÜZ

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye, E-posta:mgurbuz@omu.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada atık polietilen tereftalat (PET) şişeler toplanarak ısı ilemele toz haline getirilmiştir. Üretilen PET tozlar talk ve nano silika tozu ile karıştırılarak cam yüzeylere spreyle yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplanan ve ısı ilemele görmüş yüzeylerin mikroyapıları taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile analiz edilmiştir. Temas açılarının ölçümü için damlaların görüntüsü dijital fotoğraf makinası ile görüntülenmiştir. Elde edilen görüntülerden temas açısı değerleri autocad programı ile ölçülmüştür. Deneysel sonuçlardan artan talk ve silikaya bağlı olarak temas açısı  $49^\circ$ 'den  $113^\circ$ 'ye kadar artış göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** PET, talk, silika, spreyle, temas açısı

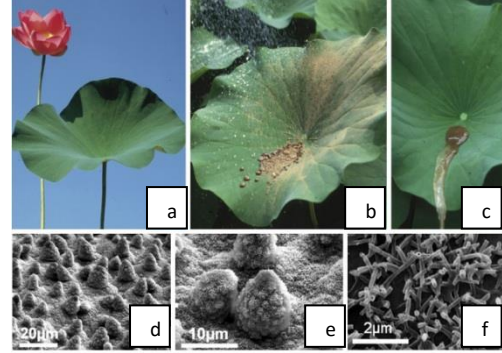
### Abstract

In this study waste polyethylene terephthalate (PET) bottles were collected and powdered with heat treatment. Fabricated PET powders were mixed with talc and nano silica powder, and then it was coated on glass surface with spray method. Coated and heat treated surfaces were analyzed with scanning electron microscopy (SEM). The images of droplet were taken with digital camera. The contact angle values from the images were measured with autocad program. From the results, contact angle was increased from  $49^\circ$  to  $113^\circ$  with increasing talc and silica content

**Keywords:** PET, talc, silica, spray, contact angle

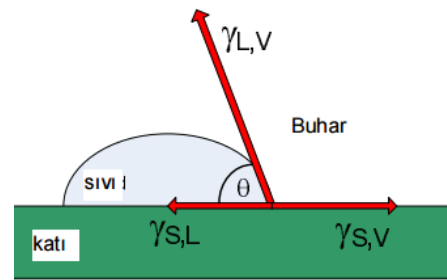
### 1. Giriş

Suyun yüzeyleri ıslatma kabiliyeti üzerine son on yıldır bilimsel topluluklar yaygın olarak çalışmaktadır. Bu çalışmaları yaparken doğadan esinlenilerek çalışmalar tasarlanmaktadır. Şekil 1'de verildiği üzere hidrofobik (su itici) özellik gösteren doğal yüzeylerden birisi de lotus çiçeğidir. Lotus çiçeğinin bu özelliği literatürde lotus etkisi olarak adlandırılmaktadır. Lotus yaprakları sahip olduğu mikro ve nano paternlerden (çıkıntı) dolayı kendi kendini temizleme özelliğine sahiptir. Araştırmacılar bu özelliği malzemelerde de sağlaması ile birlikte bina kaplamaları, uçaklar, arabalar ve tekstil ürünleri gibi birçok alanda kullanılmaya başlamıştır [1-3].



Şekil 1. Süper hidrofobik lotus yaprağı (a), kendi kendini temizleme özelliği (b-c) ve farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri (d-e-f) [3]

Su damlası bir yüzeyde küresel bir şekilde durma eğilimi gösteriyorsa, bu yüzey hidrofobik bir yüzeydir. Su damlasının geometrik şekli Şekil 2'de verildiği üzere temas açısı ( $\theta$ ) ile ölçülür. Temas açısı  $90^\circ$  den küçükse yüzey ıslanabilir (hidrofilik),  $90^\circ$  den büyükse yüzey ıslanmaz (hidrofobik). Eğer temas açısı  $150^\circ$ 'den büyük ise yüzey süperhidrofobiktir. Su damlacığı burada küresel şekilde yüzeye yayılmadan durur veya yuvarlanarak yüzeyi terk eder. Çoğu zaman yüzeyi terk ederken yüzeydeki toz ve küçük partikül içeren yapıları beraberinde sürükleyerek götürür ve yüzeyi temizler [2-3].



Şekil 2. Su damlasının yüzeyle olan etkileşimi ve temas açısı [2]

Hidrofobik amaçlı malzeme üretimi için organik esaslı fluoroalkylsilane (FAS), seramik bazlı çinko oksit(ZnO) gibi malzemeler sol jel yöntemiyle daldırma, spreyle, spin kaplama gibi yöntemlerle kaplanmaktadır. Bunun yanında kimyasal, plazma ve lazer yöntemleriyle yüzeyler dağlanarak da hidrofobik yüzeyler elde edilmektedir [4].

Son yıllarda üzerinde çalışılan malzemelerden biri de polyethylene terephthalate (PET)'dir. PET sahip olduğu yüksek tokluk, geçirgenlik ve kimyasal dayanımdan dolayı

fiber, film, mühendislik plastikleri, paketlenme, elektronik, tek kullanımlık içecek kutuları gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Çok geniş kullanım alanının olması ve genellikle bir kez kullanılıp atılmasından dolayı dünyada oldukça büyük miktarda atık olarak yer işgal etmektedir. Bu nedenle geri dönüşü oldukça önemli hale gelmiştir [5-6].

Son yıllarda hidrofobik özelliğinin artırılması üzerine çalışmalarda artış görülmektedir. Lefebvre ve ark. tarafından yapılan çalışmada talk ve silika bazlı malzemeler kullanılarak hidrofobik yüzeyler elde edilmiştir. Bu çalışmada talk partikülünün yüzeyi di-metil di-klorosilan ile kaplanmıştır. Yapılan temas açısı ölçümü sonucu temas açısı 53°'den 133°'ye artış göstermiştir.

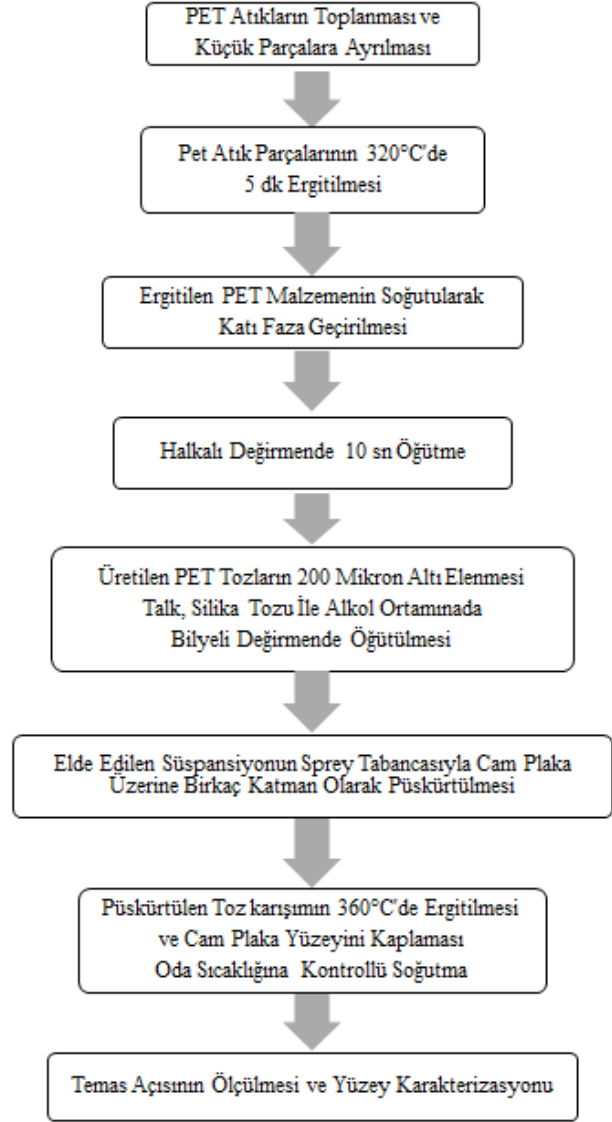
PET'in hidrofobik özelliğinin artırılmasına yönelik olarak Wang ve ark. yaptığı çalışmada polivinilalkol (PVC)/SiO<sub>2</sub> kompoziti hazırlanarak ahşap yüzeyine kaplamışlardır. Çalışma sonucunda ahşap yüzeyinde temas açısını 59°'den yaklaşık 160°'ye artırarak süperhidrofobik yüzeyler elde etmişlerdir. Yangchuan ve ark. yapmış olduğu çalışmada silika (SiO<sub>2</sub>) ile polisytereni etkileşime sokarak PET yapısına katmışlardır. Bunun sonucunda temas açısı 72°'den 118°'ye artış göstermiştir. [1,5].

Yukarıda verilen çalışmalar göz önüne alındığında talk ve silika esaslı malzemelerin kullanılmasıyla hidrofobik özelliğinin sağlanma potansiyeli vardır. PET ile yapılan çalışmalarda kullanılan PET hammaddesi birincil hammadde olup üretim maliyeti oldukça yüksektir. Bu nedenle bu çalışmada atık PET şişelerinin toplanarak toz haline getirilmesi, talk ve silika ile kullanılmasıyla da hidrofobik yüzeylerin elde edilmesi amaçlanmıştır.

## 2. Deneysel Prosedür

Hidrofobik yüzey üretimi için akış diyagramı Şekil 3'te verilmiştir. Atık PET şişeler toplanarak birkaç milimetre olacak şekilde küçük parçalar halinde kesilerek derin bir kap içinde alüminyum folyo üzerine konulmuş ve 320°C'de ısıtılarak maruz bırakılmıştır. Tamamen ergime olduktan sonra oda sıcaklığına hızlı bir şekilde soğutulmuştur. Katılaştıran PET folyodan ayrılarak küçük parçalar halinde halkalı değirmene beslenmiş ve 10sn kadar öğütme işlemi yapılmıştır. Toz haline gelen PET titreşimli elekten 200 µm altına elenerek ince bir toz elde edilmiştir. İstenilen tanecik boyutuna getirilen PET tozu içine farklı oranlarda talk tozu ve SiO<sub>2</sub> tozu karıştırılmıştır. Bu oranlar ilk karışımda PET malzeme miktarının ağırlıkça %10 una karşılık gelecek kadar talk ve %5 ine karşılık gelecek kadar da SiO<sub>2</sub> eklenmiş, ikinci karışımda ise PET malzeme miktarına ağırlıkça %20 sine karşılık gelecek kadar talk ve %10 una karşılık gelecek kadar da SiO<sub>2</sub> eklenmiştir. Kuru olarak karıştırılan bu kompozit tozlar isopropanol içerisinde konularak homojen olarak bilyeli değirmende karıştırılmıştır. Üretilen süspansiyon hava basınçlı sprey tabancası ile 5x5cm boyutlarında cam yüzeylerin üzerine kaplanmıştır. Kaplamanın cam numuneye yapışmasını sağlamak için bir ısıtıcı tabla üzerinde 360°C sıcaklıkta atmosfere kapatılmış bir biçimde ergitme işlemine tabi tutulmuştur. Ergitilen katmanın katı faza geçerek bir kaplama tabakası haline alması için ısıtıcı tabla üzerinde sıcaklığın kademeli olarak azaltılması sağlanmıştır. Böylece kaplama malzemesinin dış havayla etkileşerek

çok hızlı bir şekilde soğuması ve çatlak oluşumuna sebebiyet vermesi engellenmiştir. Üretilen kaplamaların temas açısını ölçmek için dijital fotoğraf makinesi kullanılarak damlacık görüntüsü alınmış ve Autocad programında işlenerek temas açısı okunmuştur.



Şekil 3. Hidrofobik yüzey üretimi için akış diyagramı

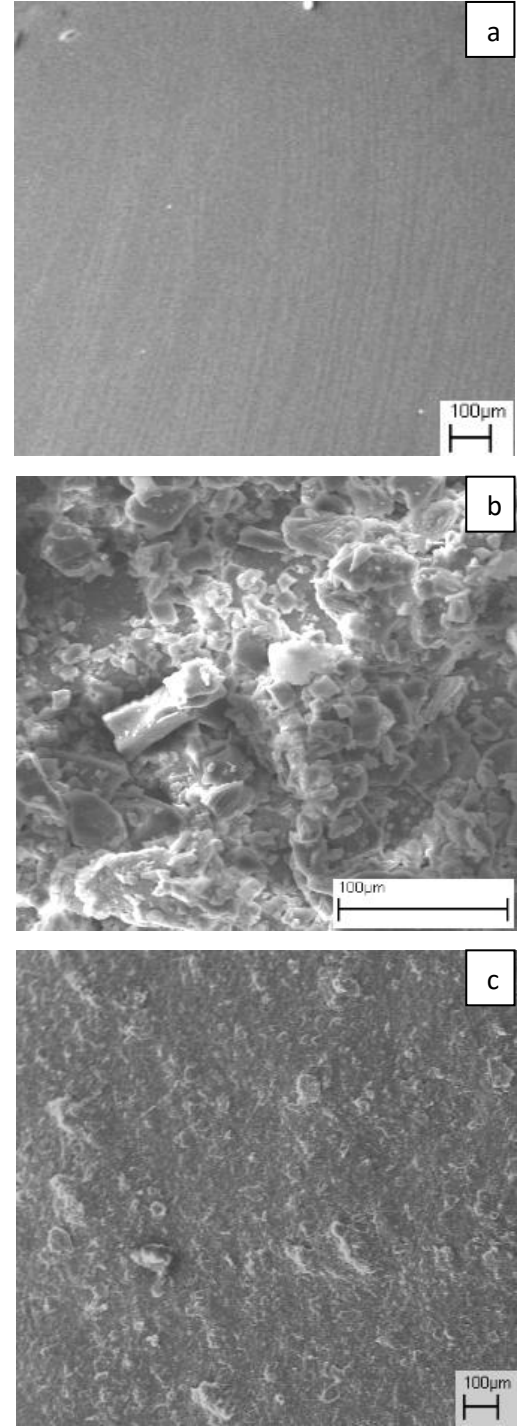
## 3. Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 4a'da PET'i toz haline getirebilmek için atık pet şişeleri kesilerek ergitilmiş ve ergitilmiş PET'in oda sıcaklığına hızlıca soğutulması sonucu elde edilmiş kırılğan parça verilmiştir. Sert ve kırılğan parçalar küçük parçalar halinde halkalı değirmene beslenerek öğütme sonrası toz haline getirilmiştir (Şekil 4b). Üretilen PET tozları talk ve silika partikülleri ile karıştırılması sonrası cam yüzey üzerine Şekil 4c'de verildiği gibi homojen olarak kaplanmıştır.



Şekil 4. Ergitme sonrası PET'in katı (a), toz(b) ve kaplanmış(c) halinin görüntüleri

Şekil 5'te camın yüzeyinin, cam üzerine kaplanan tozun ve kaplama sonrası ısıtma işlemi sonucunda elde edilen yüzeyin SEM analizi verilmiştir. Kaplama öncesi camın yüzeyi oldukça düz ve pürüzsüz olduğu görülmektedir (Şekil 5a). Hazırlanan PET/Talk/SiO<sub>2</sub> içeren toz yüzeye homojen olarak kaplandığında özellikle PET yüzeyin pürüzlü olmasını sağlamaktadır (Şekil 5b). Şekil 5c'de yapılan ısıtma işlemi beraber yüzeyde soğuma sonrası PET taneleri ergimeden dolayı birbirleri ile tutunmakta bu da yüzeydeki kaplama mukavemetini artırmaktadır. Ayrıca PET'in geniş boyut dağılımından (<200µm) dolayı yüzeyde mikro çıkıntılar oluşmuştur.

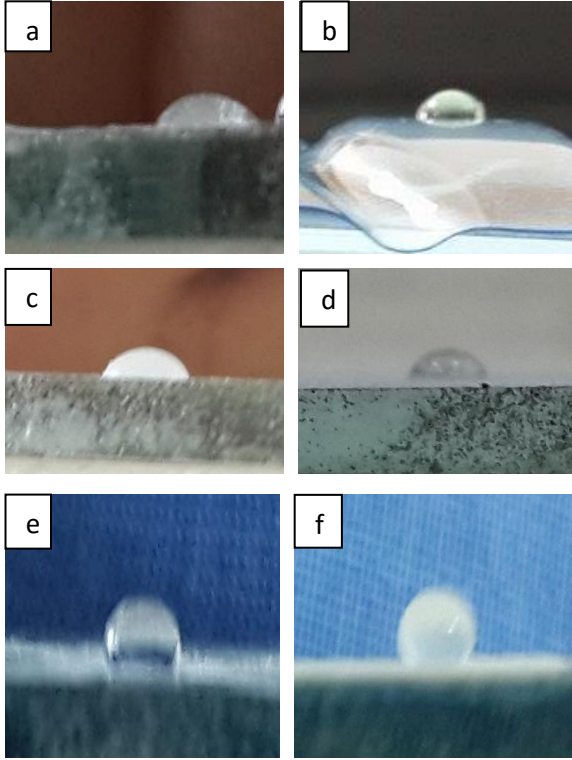


Şekil 5. Cam yüzeyinin (a), kaplama yüzeyinin (b) ve ısıtma işlemi sonrası (c) kaplanmış yüzeyin SEM analizi

Şekil 6'da yüzeylere su damlacığı bırakılmış örneklerin görüntüleri verilmiştir. Görüldüğü üzere ısıtma işlemi sonrası sadece PET kaplanmış cam yüzeyi, hiçbir işlem yapılmamış PET şişe yüzeyi, ısıtma işlemi sonrası %10 Talk ve %5 Silika takviyelenmiş PET kaplanmış cam yüzeyi ve %10 Talk %10 Silika takviyelenmiş PET kaplanmış cam yüzeyi hidrofilik özellikte damla görüntüsü vermektedir (Şekil 6a-d). Fakat %20 Talk-%5 Silika ve %20 Talk- %10 Silika katkıları ile PET kaplanmış yüzeylerde damlacık

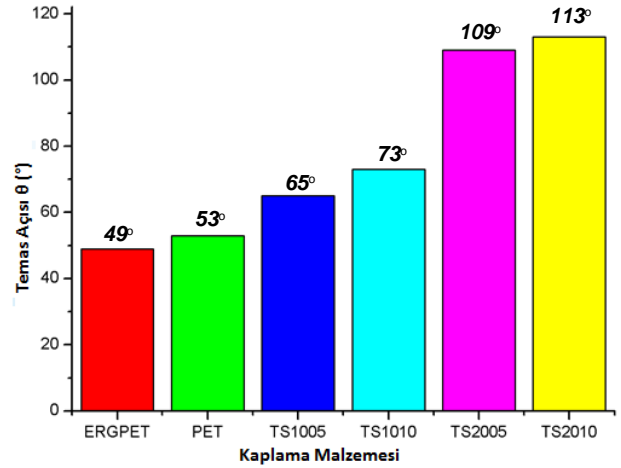


yüzeyde yayınmasız bir şekilde durarak hidrofobik özellik göstermektedir. Ayrıca artan talk ve silika miktarına bağlı olarak hidrofobik özellikte artış görülmektedir.



Şekil 6. Cam numune üzerine kaplanmış PET (a), işlem görmemiş PET şişe yüzeyi (b), %10 Talk ve %5 Silika katkılanmış PET yüzeyi (c), %10 Talk ve %10 Silika katkılanmış PET yüzeyi (d), %20 Talk ve %5 Silika katkılanmış PET yüzeyi (e), %20 Talk ve %10 Silika katkılanmış PET yüzeyi (f).

Üretilen kaplamaların temas açılarının ölçüm sonuçları Şekil 7'de verilmiştir. Görüldüğü üzere ısıtma sonrası sadece PET kaplanmış cam yüzeyi (ERGPET), hiçbir işlem yapılmamış PET şişe yüzeyinin (PET) temas açıları 49° ve 53° olarak ölçülmüş iken artan talk ve silika miktarına bağlı olarak temas açısı artmıştır. Özellikle %20 Talk-%5 Silika ve %20 Talk- %10 Silika katkılanmış PET kaplanmış yüzeylerde (TS2005 ve TS2010) sırasıyla 109° ve 113° temas açısı ölçülmüştür.



Şekil 7. Üretilen kaplamaların temas açısı değerleri

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada atık PET şişelerden ergitme sonrası PET tozu üretilmiş, talk ve silika takviyesiyle de cam yüzeylere kaplanmıştır. Cam yüzeylere ısıtma işlemi uygulanarak ergitme sonrası kaplamalar elde edilmiştir. Sonuçlardan PET in toz haline getirilmesi yüzeyde mikro çıkıntılarının oluşumuna neden olmakta, artan talk ve silika takviyesiyle de hidrofobik özelliğin arttığı görülmüştür. Artan talk ve silikaya bağlı olarak PET kaplanmış yüzeylerin temas açısı yaklaşık 49°den 113°'ye kadar artış göstererek yüzey hidrofobik özellikten hidrofobik özelliğe geçiş yapmıştır.

#### Kaynaklar

- [1] Liu, F., Wang, S., Zhang, M., Ma, M., Wang, C., Li J., Improvement of mechanical robustness of the superhydrophobic wood surface by coating PVA/SiO<sub>2</sub> composite polymer, *Applied Surface Science* 280 (2013) 686– 692
- [2] Özdoğan, E., Demir A., Lotus etkili yüzeyler, *Tekstil ve Konfeksiyon* 1/2006, 287-290
- [3] Darmanin, T., and Guittard F., Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature, *Materials Today Volume 18, Number 5 June 2015*
- [4] Mohamed, A.M.A., Abdullah, A.M., Younan, N.A., Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review, *Arabian Journal of Chemistry* (2015) 8, 749– 765
- [5] Yangchuan, K., Yuguo, W., and Li, Y., Improving the hydrophobic, water barrier and crystallization properties of poly(ethylene terephthalate) by incorporating monodisperse SiO<sub>2</sub> particles, *Polym Int* 2010; 59: 1350–1359
- [6] Shukla, S.R., Harad, A.M., Jawale, L.S., Chemical recycling of PET waste into hydrophobic textile dyestuffs, *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 604–609

# AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF TOOL WEAR ON MICRO MILLING WCu COMPOSITE MATERIAL FABRICATED THROUGH POWDER METALLURGY METHOD

## TOZ METALURJİ METODUYLA ÜRETİLEN WCu KOMPOZİT MALZEMESİNİN MİKRO FREZELENMESİNDE TAKIM AŞINMASININ DENEYSEL İNCELENMESİ

Ali Erçetin<sup>a</sup>, Muzaffer Erdoğan<sup>b</sup>, Kubilay Aslantaş<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Bingöl Üniversitesi, Makine Mühendisliği, Bingöl, Türkiye, E-posta: aliercet@bingol.edu.tr

<sup>b</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Otomotiv Mühendisliği, Afyonkarahisar, Türkiye, E-posta: merdogan@aku.edu.tr

<sup>c</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Makine Mühendisliği, Afyonkarahisar, Türkiye, E-posta: aslantas@aku.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, mikron boyutlarındaki W ve Cu metal tozları %90W%10Cu, %80W%20Cu ve %70W%30Cu kompozisyonlarında (T/M) yöntemiyle 1000 °C ve 1100 °C sıcaklıklarında sinterlenerek kompozit numuneleri üretilmiş ve mikro frezeleme işlemine tabi tutularak sinterleme sıcaklığının ve bakır oranındaki değişimin kesici takım aşınmalarına etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile sinterlenen numunelerin ve mikro frezeleme işlemi sonrasında aşınan kesici mikro takımların yüzey görüntüleri alınmıştır. Mikro frezeleme işleminde çapı 0.5 mm olan kaplamasız tungsten karbür içerikli, iki ağızlı parmak freze mikro takımlar kullanılmıştır. Malzemeden talaş kaldırma prosesleri sabit kesme hızı, ilerleme hızı ve sabit kesme derinliğinde uygulanmıştır. Daha yüksek sıcaklıkta sinterlenen kompozit malzemelerin mikro frezelenmesinde mikro takımların daha çok aşındığı ve talaş yapışmasının da arttığı tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Mikro takım, takım aşınması, mikro frezeleme, tungsten, bakır.

### Abstract

In this study, composite samples that have W-10-20-30%wtCu compounds were produced by sintering micron size of tungsten (W) and copper (Cu) powders at 1000 °C and 1100 °C temperatures through powder metallurgy method and by subjecting these produced composite samples to micro milling process, the effect of sintering temperatures and copper change on tool wear was experimentally investigated. Surface images of sintered samples and tool wear images after micro milling process were taken by using scanning electron microscopy (SEM) device. Uncoated WC cutting micro tools that have a diameter of 0.5 mm and two flutes were used in the micro milling process. Chip removal process were carried out at a constant cutting speed, feed rate and cutting depth. Higher tool wear and increase of BUE were determined when micro milling the composite samples sintered at higher temperatures.

**Keywords:** Micro tool, tool wear, micro milling, tungsten copper.

### 1. Giriş

Mekanik dayanım, çok yüksek sıcaklıklara kadar dayanabilme, çok iyi aşınma direncine sahip olması tungsten elementinin bu özelliklere ihtiyaç duyulduğu yerlerde kullanımını arttırmaktadır [1, 2]. Bununla birlikte içerisinde bakır (Cu) ilave edilerek elektriksel iletkenlik özelliğinin de artırılmasıyla elektronik endüstrisinde sıkça kullanılan mikro ve makro cihaz parçalarında WCu kullanımını arttırmaktadır. Ancak W ve Cu elementlerinin ergime sıcaklıkları arasındaki farkın oldukça fazla olması sebebiyle toz metalurjisinde sinterleme işlemiyle birleştirilmesini zorlaştırmaktadır [2-4]. Ayrıca WCu kompozit malzemesinin direnç elektrot malzemesi olarak da uygulamaları görülmektedir. Elektrot malzemesi olarak üretilen WCu kompozit malzemeleri mikroişleme ile üretildiğinde maliyetinin artması sebebiyle daha çok taşlama yapılarak şekil verilmektedir [3]. Ancak elektronikte temas kontak sistemiyle elektrik akımını taşıma görevi yapan parçaların istenilen mikro boyutlara getirilebilmesi için mikro işlenebilirlikleri büyük önem arz etmektedir [3, 5].

Mikro frezeleme işlemlerinde kullanılan kesici takımlardan daha iyi verim alabilmek ve işlenen malzemelerin istenilen kalitede şekil verilebilmesi için kesme parametreleri doğru seçilmelidir [6, 7]. Bu parametrelerin belirlenmesinde işlenen malzemenin cinsi, kesici takım cinsi ve kesme koşulları (kuru kesme, soğutma kullanarak kesme vb) en büyük etkenlerdir [2, 6, 7]. Demir dışı sert metallerin işlenmesinde genel olarak yüksek sıcaklıklarda çalışabilme özelliğine ve aşınma direnci yüksek olan tungsten karbürden (WC) imal edilmiş kesici mikro takımlar kullanılmaktadır [8]. Mikro takımların çaplarının küçük olmasından dolayı küçük değerlerde kesme kuvvetleri elde edilmektedir. Bu nedenle yüksek torka ihtiyaç vardır [9].

Bu çalışmada W ve Cu metal tozları ağırlıkça belirli oranlarda toz metalurjisi metoduyla birleştirilerek ve sinterlenerek üretilen kompozit malzemelerinin mikro işlenebilirliği deneysel olarak incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda WCu kompozit malzemelerinin sinterlenmesinin ve malzeme iç yapısındaki bakır oranlarındaki değişimin mikro kesici takımların daha çok aşınmasındaki etkileri literatür verileriyle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

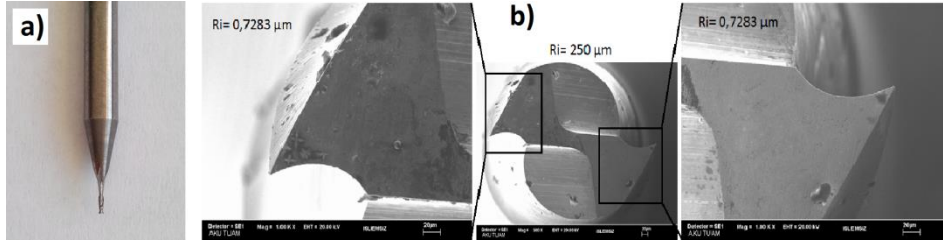
## 2. Materyal ve Metot

Mikron boyutlarındaki W ve Cu metal tozları ağırlıkça WCu 90/10, 80/20, 70/30 oranlarında karıştırılmış ve bir kalıp içerisinde 500 bar basınç altında presleme işlemine tabi tutulmuştur. Preslenen numuneler 1000 °C ve 1100 °C sıcaklıklarında 1,5 saat süre sinterlenmiştir. Sinterleme işlemi sonrasında numunelerin metalografik incelemeleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Merkezi'nde, LEO 1430 VP markalı SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numuneler, mikron boyutundaki tungsten ve bakır tozlarının belirli oranlarda karıştırılarak 1000 °C ve 1100 °C sıcaklıklarında sinterlenmesiyle elde edilmiştir. WCu kompozitlerinin karışım oranları Çizelge 1'de görülmektedir.

Çizelge 1. WCu kompozit numunelerinin ağırlıkça karışım oranları.

Numune Adı	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	W %	Cu %
WCu 90/10	1000	90	10
WCu 80/20	1000	80	20
WCu 70/30	1000	70	30
WCu 90/10	1100	90	10
WCu 80/20	1100	80	20
WCu 70/30	1100	70	30

Mikro frezeleme çalışmaları Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Laboratuvarında, CNC üç eksen dik işleme tezgâhında, kuru kesme koşullarında yapılmıştır. Kesici takım ucunun 10000 dev/dk devir, 25 mm/dk ilerleme hızı ve 0,1 mm derinliğinde malzeme üzerinden talaş kaldırılarak 42 mm uzunluğunda kanal açılarak gerçekleştirilmiştir. Kesici takım olarak, %92 WC ve %8 Co bileşiminden oluşan kaplamasız kesici takımlar kullanılmıştır (Şekil 1a 1a). Sıfır kesici takımın yarıçapı R=250 µm değerindedir. Sol kesici ağız 0,7283 µm, sağ kesici ağız 0,7283 µm olarak ölçülmüştür (Şekil 1b).

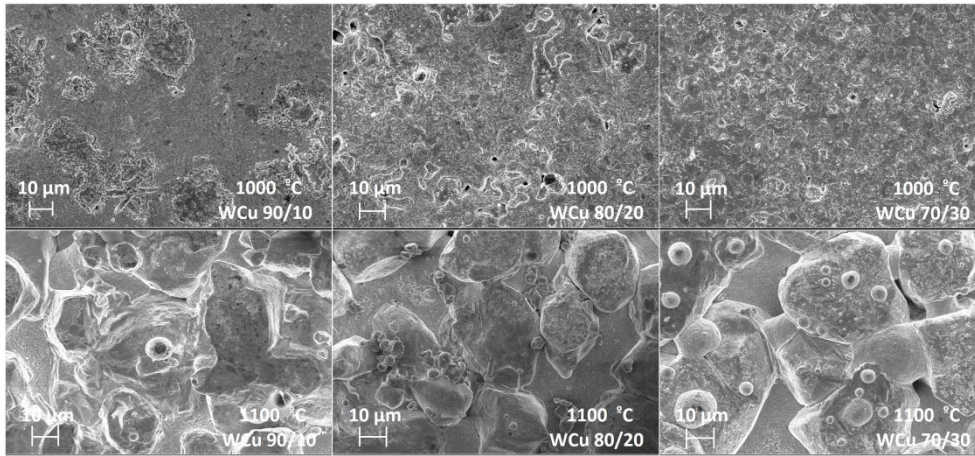


Şekil 1. Mikro kesici takımın mikro frezeleme işleminden önceki görüntüleri (a) Fiziki, (b) SEM.

## 3. Bulgular ve Tartışma

WCu 90/10, 80/20, 70/30 kompozitlerine sahip numuneler 1000 °C ve 1100 °C sıcaklıklarında sinterlenerek mikro frezeleme işleminde 6 adet WCu test numuneleri kullanılmıştır. 1000 °C ve 1100 °C sıcaklıklarında

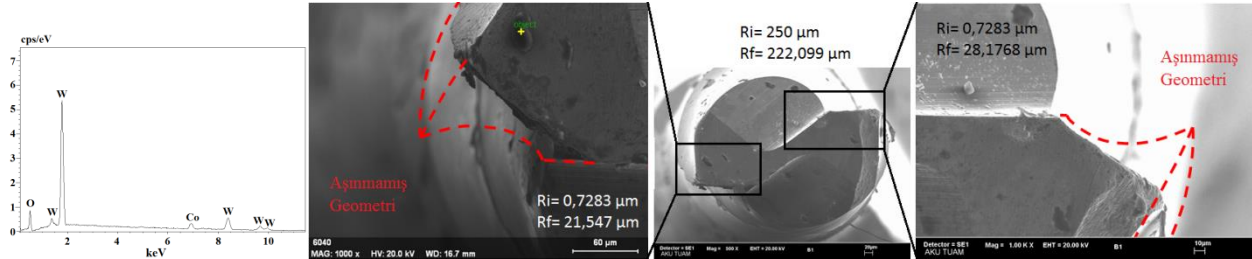
sinterlenen WCu kompozit numunelerinin SEM görüntüleri Şekil 2'de verilmiştir. Mikroyapı incelendiğinde 1100 °C'de sinterlenen numunelerde sıvı sinterleme oluşmuş ve Cu matris yapısı bu sıcaklıkta sıvı faza geçerek taneler arası boyun oluşumu gerçekleşmiştir.



Şekil 2. WCu kompozit numunelerinin 1000 °C ve 1100 °C sıcaklıklarında sinterleme sonrası SEM görüntüleri

Mikro frezelemede takım aşınması, kesici kenar ve köşe profilinin değişerek deformasyona uğraması ve iş görmez hale gelmesi olarak tanımlanabilir. 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmiş WCu 90/10 kompoziti için kullanılan aşınmış kesici takım uçlarının SEM görüntüleri Şekil 3b'de verilmektedir. 1000 °C'de sinterlenmiş WCu 90/10 kompozit malzemesi üzerinde yapılan, mikro frezeleme

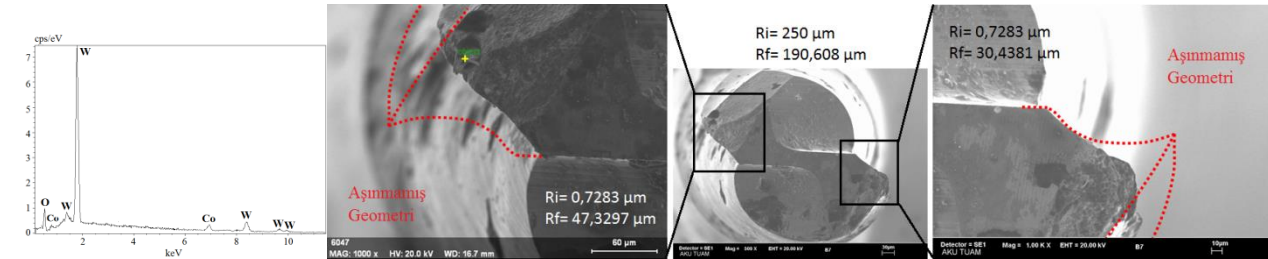
işlemi sonucunda, aşınmış kesici takım yarıçapı, 222,099 µm değerinde ölçülmüştür. Aynı kesici takımın sol kesici ucu 21,547 µm, sağ kesici ucu 28,1768 µm olarak ölçülmüştür. Sol kesici ağza yapışan parçaya ait EDS grafiği Şekil 3a'da verilmektedir.



Şekil 3. 1000 °C'de sinterlenen WCu 90/10 kompozitinin mikro frezeleme sonrası aşınmış kesici takım ucunun a) sol ağız EDX analizi b) Takım ağızları SEM görüntüsü.

1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş WCu 90/10 kompozitleri için kullanılan aşınmış kesici takım uçlarının SEM görüntüleri Şekil 4'te verilmektedir. 1100 °C'de sinterlenmiş WCu 90/10 kompozit malzemesine uygulanan mikro frezeleme işlemi sonucunda, aşınan kesici takımın yarıçapı 190,608 µm değerinde bulunmuştur. Bu kesici takımın sol kesici ağız yarıçapı 47,3297 µm olarak ölçülürken, sağ kesici ağız yarıçapı 30,4381 µm olarak elde edilmiştir. Sol

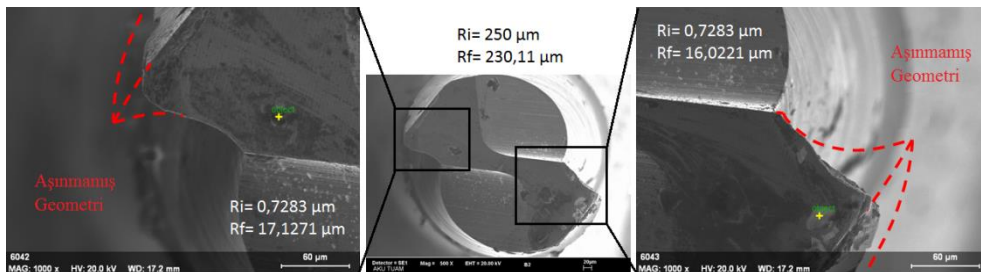
kesici ağza yapışan parçaya ait EDS grafiği Şekil 4a'da verilmektedir. Uhlmann ve çalışma arkadaşları W-20-25-30%wt Cu kompozisyonlarının mikro frezelenmesi üzerine yaptığı çalışmada, kullandıkları kesici takımlardan en fazla aşınmanın, W oranı fazla olan W-20%wtCu kompozisyonuna sahip malzemesinin mikro frezelenmesi esnasında meydana geldiğini fark etmişlerdir [2].



Şekil 4. 1100 °C'de sinterlenen WCu 90/10 kompozitinin mikro frezeleme sonrası aşınmış kesici takım ucunun a) sol ağız EDX analizi, b) Takım ağızları SEM görüntüsü.

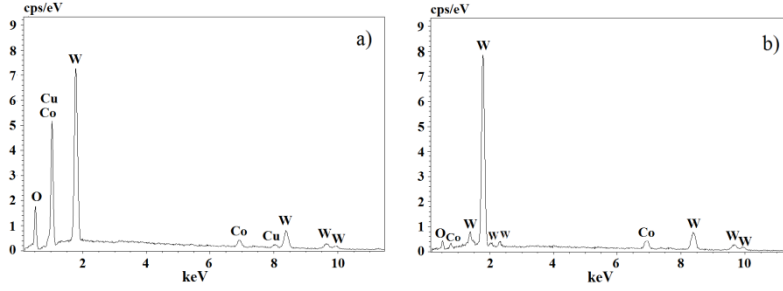
1000 °C'de sinterlenmiş WCu 80/20 kompozitleri için kullanılan aşınmış kesici takım uçlarının SEM görüntüleri Şekil 5'te verilmektedir. 1000 °C'de sinterlenmiş WCu 80/20 kompozit malzemesi üzerinde yapılan, mikro frezeleme işlemi sonucunda, aşınmış kesici takım yarıçapı,

230,11 µm değerinde ölçülmüştür. Aynı kesici takımın sol kesici ucu 17,1271 µm, sağ kesici ucu 16,0221 µm olarak ölçülmüştür. Sol ve sağ kesici ağızlara yapışan parçalara ait EDS grafikleri Şekil 6a ve 6b'de verilmektedir.



Şekil 5. 1000 °C'de sinterlenen WCu 80/20 kompozitinin mikro frezeleme sonrası aşınmış kesici takım ucunun SEM görüntüsü.

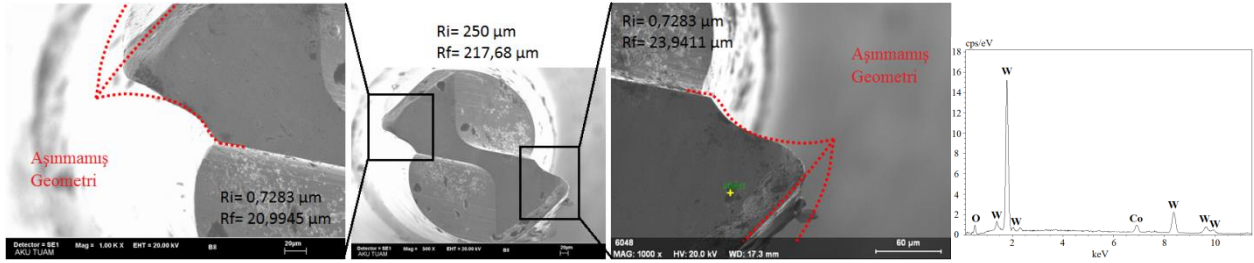




Şekil 6. 1000 °C'de sinterlenen WCu 80/20 kompozitinin mikro frezeleme sonrası aşınmış kesici takım ağzına sıvanan talaşa ait EDS analizi; a) Sol ağız, b) Sağ ağız.

Şekil 7a'da 1100 °C sıcaklıkta sinterlenmiş WCu 80/20 kompozitleri için kullanılan aşınmış kesici takım uçlarının SEM görüntüleri verilmektedir. 1100 °C'de sinterlenmiş WCu 80/20 kompozit malzemesine uygulanan mikro frezeleme işlemi sonucunda, aşınan kesici takımın yarıçapı 217,68 µm değerinde bulunmuştur. Bu kesici takımın sol

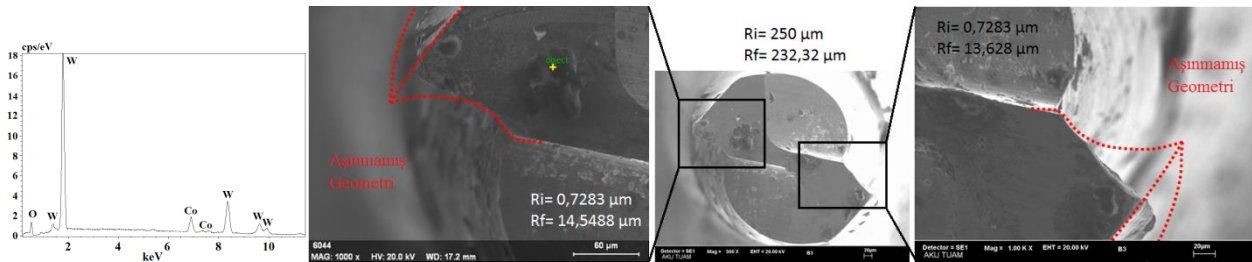
kesici ağız yarıçapı 20,9945 µm olarak ölçülürken, sağ kesici ağız yarıçapı 23,9411 µm olarak elde edilmiştir. Sağ kesici ağza yapışan parçaya ait EDX grafiği Şekil 7b'de verilmektedir.



Şekil 7. 1100 °C'de sinterlenen WCu 80/20 kompozitinin mikro frezeleme sonrası aşınmış kesici takım ucunun a) Takım ağızları SEM görüntüsü, b) sağ ağız EDX analizi.

1000 °C sıcaklıklarında sinterlenmiş WCu 70/30 kompozitleri için kullanılan aşınmış kesici takım uçlarının SEM görüntüleri Şekil 8b'de verilmektedir. 1000 °C'de sinterlenmiş WCu 70/30 kompozit malzemesine uygulanan mikro frezeleme işlemi sonucunda, aşınmış kesici takım yarıçapı, 232,32 µm değerinde ölçülmüştür. Aynı kesici takımın sol kesici ucu 14,5488 µm, sağ kesici ucu

13,628 µm olarak ölçülmüştür. Sol kesici ağza yapışan parçaya ait EDX grafiği Şekil 8a'da verilmektedir. Uhlmann ve ekibi, mikro frezeleme çalışmalarından birisinde Cu oranını %30'lara yükselttiklerinde kesici takım ağızındaki aşınmaların azaldığını görmüşlerdir [2].

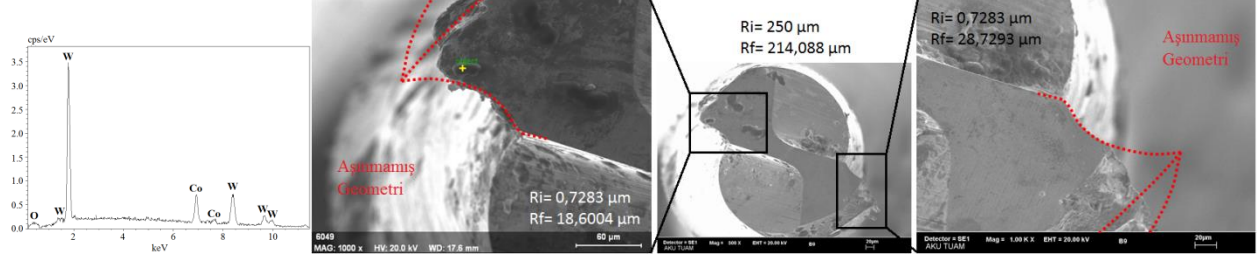


Şekil 8. 1000 °C'de sinterlenen WCu 70/30 kompozitinin mikro frezeleme sonrası aşınmış kesici takım ucunun a) sol ağız EDX analizi, b) Takım ağızları SEM görüntüsü.

Şekil 9b'de 1100 °C sıcaklıklarında sinterlenmiş WCu 70/30 kompozitleri için kullanılan aşınmış kesici takım uçlarının SEM görüntüleri verilmektedir. 1100 °C'de sinterlenmiş %70W%30Cu kompozit malzemesine uygulanan mikro frezeleme işlemi sonucunda, aşınan

kesici takımın yarıçapı 214,088 µm değerinde bulunmuştur. Bu kesici takımın sol kesici ağız yarıçapı 18,6004 µm olarak ölçülürken, sağ kesici ağız yarıçapı 28,7293 µm olarak elde edilmiştir. Sol kesici ağza yapışan parçaya ait EDX grafiği Şekil 9a'da verilmektedir.





Şekil 9. 1100 °C'de sinterlenen WCu 70/30 kompozitinin mikro frezeleme sonrası aşınmış kesici takım ucunun a) sol ağız EDX analizi, b) Takım ağızları SEM görüntüsü.

#### 4. Sonuçlar

Aynı kompozisyona sahip numunelerin mikro frezelenmesinde, işlenen malzemelerin sinterleme sıcaklığının artmasıyla kesici takımların aşınmaları da artmıştır. W+Cu sistemindeki numunelerin mikro frezelenmesi sonucunda kesici takımlar W oranının arttığı kompozitlerde daha çok aşınmaya maruz kalmıştır. W oranının en fazla olduğu kompozit malzemelerde kesici takım aşınması en yüksek oranda olurken, W oranının azaltılıp Cu oranının artırıldığı kompozit malzemelerde ise kesici takım aşınmaları en az oranda olmuştur. Kesici takımlardan en çok aşınma, 1100 °C sıcaklıkta sinterlenen %90W%10Cu kompozit malzemesinin mikro frezelenmesinde oluşmuştur. En az takım aşınması ise 1000 °C sıcaklıkta sinterlenen %70W%30Cu kompozit malzemesi üzerinde mikro kanal açarken oluşmuştur.

#### Teşekkür

Bu çalışmaya 14.FEN.BİL.39 numaralı proje ile sağladığı maddi destekten dolayı Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Komisyonu (AKÜBAPK)'ya ve 213M517 nolu Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) projesine katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

#### Kaynaklar

- [1] Sepulveda J.L., Valenzuela, L.A. and Wellman B., Advances Cu/W technology, Metallic Powder Review, PM Special Feature. 24-27, 1998.
- [2] Uhlmann, E., Piltz, S. and Schauer, K. Micro milling of sintered tungsten-copper composite materials, Journal of Materials Processing Technology. vol. 167, 402-407, 2005.
- [3] Erçetin, A., Manufacturing, Characterization and Micro Machinability of W+Cu+(X) Electrode Utilized in Resistance Welding Through Powder Metallurgy Method, Master Thesis, Afyon Kocatepe University, 2015.
- [4] Zhang, X.Q., Peng, Y.H. and Ruan, X.Y., Simulation and fracture prediction for sintered materials in upsetting by FEM, J. Mater. Process. Technol. vol. 105, 253–257, 2000.
- [5] Gaitonde, V.N., Karnik, S.R., Faustino, M. and Paulo Davim, J., Machinability analysis in turning tungsten-copper composite for application in EDM electrodes, Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials. vol. 28, 221-227, 2010.
- [6] Uzun, I., Aslantas, K. and Bedir, F., An experimental investigation of the effect of coating material on tool wear in micro milling of Inconel 718 super alloy, Wear. vol. 300(1-2), 8-19, 2013.

[7] Uzun, I., Aslantas, K. and Bedir, F., The effect of minimum quantity lubrication and cryogenic pre-cooling on cutting performance in the micro milling of Inconel 718, Proc IMechE B: J. Eng. Manuf. vol. 229(12), 2134-2143, 2015

[8] Kalpakjian, S. and Schmid, S.R., Manufacturing Processes for Engineering Materials. Prentice Hall, 2002.

[9] Rooks, B., The shrinking sizes in micro manufacturing, Assembly Automation. vol. 244, 352-356, 2004.

# CHARACTERIZATION AND THE WEAR BEHAVIOR OF THE BORIDED AISI M42 STEEL

## BORLANMIŞ AISI M42 ÇELİĞİNİN KARAKTERİZASYONU VE AŞINMA DAVRANIŞI

Halil Aytekin <sup>a</sup>, Mehmet Küçükkurt <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, Türkiye, haytekin@aku.edu.tr

<sup>b</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, Türkiye, cfusion@windowslive.com

### Özet

Günümüzde, aşınma problemlerinin giderilmesinde birçok yüzey işlemi kullanılmaktadır. Bu yüzey işlemlerinde biri olan borlama işlemi, kolay uygulanabilirliği ve yüzey sertliğini önemli ölçüde artırması açısından geniş bir alanda uygulanmaktadır. Bu çalışmada, özellikle sürtünmeli ortamlarda çalışan kesici takımlarda kullanılan AISI M42 yüksek hız takım çeliğine borlama işlemi yapılarak, borlama işlemi sonucu oluşan bor tabakasının çeliğin aşınma direncine etkisi araştırılmıştır. Borlama işlemi 850, 900 ve 950 °C sıcaklıklarında ve 2, 4, 6 saat sürelerde kutu borlama yöntemiyle gerçekleştirilmiş ve borlanan numunelerin XRD ve SEM analizleri yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Borlama, Sertlik, Aşınma Direnci, Yüksek Hız Takım Çelikleri.

### Abstract

Nowadays, many surface treatment is used to eliminate the wear problem. The boriding process is used in a wide area because of its ease, and it significantly increases the surface hardness. In this study, the boriding process is conducted on the AISI M42 high speed tool steel which is used in cutting tools working in especially abrasive environments. Also, the effect on the wear resistance of the boron layer resulting as a result of boriding process were investigated. Boriding process was performed for 850, 900, 950 °C and 2, 4, 6 hours by the box borinizing method, and XRD and SEM analysis of borided specimens were conducted.

**Key Words:** Boriding, Hardness, Wear Resistance, High-Speed-Tool Steels.

### 1. Giriş

Son yıllarda makine ve malzeme biliminin gelişimine paralel olarak özellikle sürtünme ile aşınma problemleri yeni ihtiyaçları doğurmuştur. Bu ihtiyaçların giderilmesinde yeni malzemelerin kullanılmasının yanı sıra çeşitli yüzey işlemleri de popülerliğini artırmıştır [1]. Özellikle termokimyasal yüzey işlemleri gerek uygulanabilirlik gerekse maliyet açısından tercih edilebilirlik sergilemektedir [2]. Termokimyasal yüzey işlemleri ile metal malzemelere ekstra mekanik ve fiziksel özellikler kazandırılabilir [3].

Borlama işlemi, yüksek sıcaklıkla yüzey sertleştirme işlemleri arasında popülerliğini gittikçe artırmaktadır [4]. Borlama işleminin uygulama kolaylığı ve maliyetinin düşük olması da hiç şüphesiz yöntemin kullanılmasını teşvik etmektedir [5]. Aynı zamanda borlama işlemi, Ni bazlı süper alaşımlar gibi [6], birçok farklı malzemeye de kolaylıkla uygulanabilmektedir.

Borlama işlemiyle metal yüzeyinde oluşan demir bor bileşikler (FeB, Fe<sub>2</sub>B ve CoB) malzemenin sertliğini artırarak sürtünme katsayısını azaltır ve buna paralel olarak malzemenin aşınmaya karşı direncini de artırır [7-13]. Borlama işlemi genellikle 800 - 1200 °C gibi yüksek sıcaklıklarda 8-10 saate kadar yapılabilir [14]. Çeliklerde uygulama sıcaklığı ise genellikle 850 – 1000 °C sıcaklıklarda, 2-8 saat zaman aralıkları tercih edilmektedir [15]. İşlem metodu olarak çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bunlar başlıca katı borlama, sıvı borlama, gaz borlama, gibi yöntemlerdir [16].

Sürtünmenin yüksek olduğu makine elemanlarında bor kaplama kullanılarak sürtünme esnasında meydana gelen hasar azaltılabilir [17]. Özellikle yüksek hız takım çelikleri gibi sürtünme ortamlarında çalışan kesici takımların, mevcut yapısındaki aşınma ve sıcak sertlik gibi özellikleri daha yüksek noktalara getirebilmek amacıyla borlama işlemi yapılabilir [18]. Böylelikle bu tür kesme elemanlarının mevcut ömrü de uzatılabilir. Ayrıca kritik özellikteki makine elemanlarına da borlama işlemi uygulanabilir [19].

Bu çalışmada, AISI M42 yüksek hız takım çeliğine kutu borlama yöntemiyle 850, 900 ve 950 °C'de ve 2, 4 ve 6 saat süreyle borlama işlemi uygulanmıştır. Borlama işleminde ticari Ekabor II tozu kullanılmıştır. Bu işlemi takiben incelenen numuneler sabit bir yük altında aşınma deneyine tabi tutulmuştur. Aşınma sonucu oluşan izlerin SEM analizleri ve profilometre cihazı ile aşınma izi ölçümleri yapılmıştır. Daha sonra optik mikroskop, SEM ve XRD analizleri ile oluşan bor bileşikler detaylıca araştırılmıştır. Ayrıca, kaplama tabakasından ana malzemeye (matrise) doğru mikro sertlik ölçümleri yapılmıştır. Böylece, söz konusu çeliğe uygulanan borlama işleminin çeliğin aşınma direncine etkisi araştırılmıştır.

### 2. Materyal ve Metot

#### 2.1 İncelenen Çelik

İncelenen AISI M42 yüksek hız takım çeliği, piyasadan 22 mm çapta silindirik içi dolu malzeme olarak temin

edilmiştir. Bu malzeme tornada işlenerek,  $\Phi 20$  mm x 10 mm ölçülerinde 10 adet silindirik numune hazırlanmıştır. İncelenen çeliğin kimyasal bileşimi Çizelge 1' de verilmiştir.

Çizelge 1. İncelenen çeliğin kimyasal bileşimi.

	C	Cr	Mo	W	V
	%				
AISI / DIN	1,16	4,13	11,08	1,49	0,938
M42 /	%				
HS 2-10-1-8	Co	Si	Mn	Ni	Fe
	%				
	7,55	0,566	0,339	0,473	72,08

Çizelge 1'den görüldüğü üzere, AISI M42 çeliği yüksek alaşımlı bir çelik olmakla birlikte, kimyasal bileşimdeki Mo ve Co elementleri baskın alaşım elementleridir.

İncelenen numunelerin yüzeyleri hassas taşlama işlemi ile düzeltilmiş ve parlatılmıştır. Daha sonra da bu numuneler ticari Ekabor II tozları ile tamamen kaplanacak şekilde kutu içerisine yerleştirilmiştir. Oksidasyonu önlemek amacıyla kutunun üst kısmı Ekrit tozu ile kapatılmıştır. Protherm marka fırın içerisinde 850, 900 ve 950  $^{\circ}$ C sıcaklıklarında ve 2, 4 ve 6 saat sürelerde borlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Borlama işlemi sonrası, hem XRD analizi hem de aşınma deneyi öncesi, numunelerin yüzeyinin temizlenmesi için ultrasonik yüzey temizleme yapılmıştır.

XRD analizi, AKÜ-TUAM bünyesinde bulunan (Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi) Brucker marka Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5406$  Å) radyasyonu kullanan X-ışını difraktometre cihazı ile yapılmıştır.

İncelenen numunelerin aşınma testleri, "Ball-On-Disk" aşınma metodu ile yapılmış ve deney şartları olarak 10 N yük altında, 0,3 m/s kayma hızını verecek şekilde 378 devir ve 500 m yol alacak kadar süre kabul edilmiştir. Numune merkezlelendikten sonra, aşındırıcı bilye kolu ile numune yüzeyi arasındaki mesafe, yaklaşık 16 mm çapta aşınma izi oluşturacak şekilde ayarlanmıştır. Numunelerin her iki yüzeyi de aşınma deneyine tabi tutulmuştur. Yük hücresi "Loadcell" ile ölçülen sürtünme kuvveti değerleri bilgisayara aktarılarak, bu değerler ile sürtünme katsayısı hesaplanmıştır.

Numunelerin yüzeyinde oluşan aşınma izlerinin analizi, Nanovea ST 400 adlı profilometre cihazında yapılmıştır. Bu cihazın "Professionel 3D" adlı bilgisayar programı vasıtasıyla aşınma izinin hacmi saptanarak, aşınma hızı hesaplanmıştır.

Aşınma analizinden sonra numuneler, hassas kesme cihazı ile ortadan ikiye kesilmiş ve metalografik incelemeler için hazırlanmıştır. Gerekli zımparalama ve parlatma işleminin ardından % 5 nital çözeltisi ile numune yüzeyleri dağlanmış ve Olympus marka optik mikroskop ile matris ve

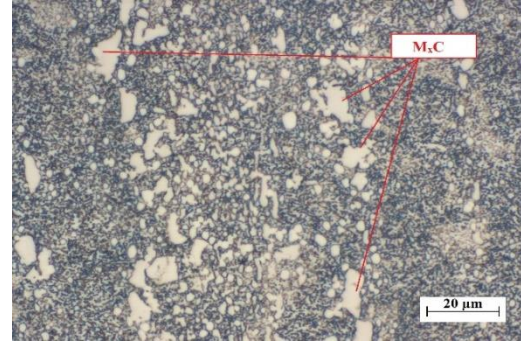
bor tabakalarının içyapıları incelenmiştir. Ayrıca, borlanmış numuneler üzerinde, LEO 1430 VP model SEM cihazı kullanılarak, SEM analizleri yapılmıştır. SEM analizlerinde, borlama işlemi sonrası yüzeyde oluşan bor tabakasının kalınlığı da ölçülmüştür.

Mikro sertlik ölçümleri Vickers yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Yük olarak 25 gr ve yüklenme süresi olarak da 10 sn seçilmiştir. Sertlik ölçümleri, numune yüzeyinden başlayarak matrise doğru kaplama kalınlığı boyunca yapılmıştır.

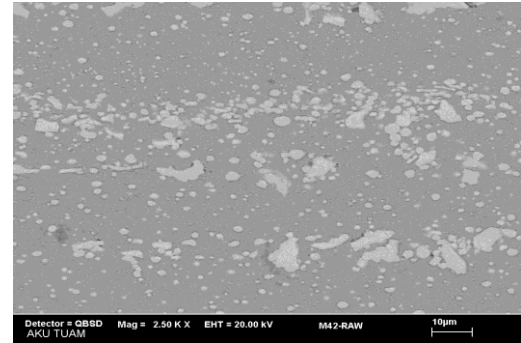
### 3. Bulgular

#### 3.1. İçyapı Analizleri

AISI M42 yüksek hız takım çeliğinin metalografik olarak hazırlanmış ve dağlanmış numunelerinin içyapısı (optik mikroskop ve SEM) şekil 1'de verilmiştir.



(a)



(b)

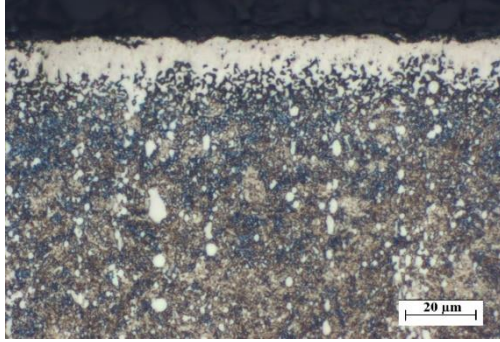
Şekil 1. İncelenen çeliğin içyapısı (a) Optik Mikroskop, (b) SEM.

Şekil 1'den görüldüğü üzere, her iki resimde de içyapılarda görülen beyaz bölgeler (optik içyapı üzerinde gösterilmiş olan) çeliklerde bulunan alaşım elementlerinin oluşturduğu metal karbür ( $M_xC$ ) yapılarıdır. Bu karbürler kaba yapıda ve düzensiz bir dağılım göstermektedir. İçyapıdaki metal karbür fazı, yüksek hız-takım çeliklerinin sertliklerini önemli ölçüde arttırmaktadır. Ayrıca, bu beyaz bölgelerin etrafı sementit ağı (siyah bölge) ile çevrelenmiştir.

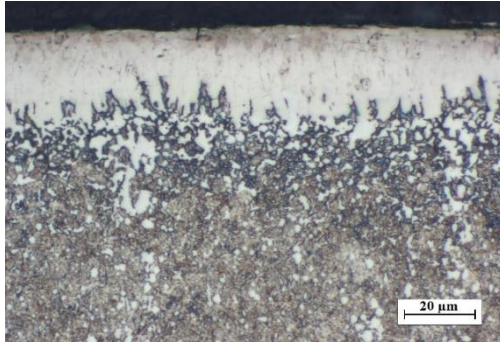


İncelenen numunelere uygulanan borlama işlemi neticesinde oluşan bor tabakalarının optik mikroskop ve SEM içyapı görüntüleri, sırasıyla aşağıdaki şekillerde verilmiştir.

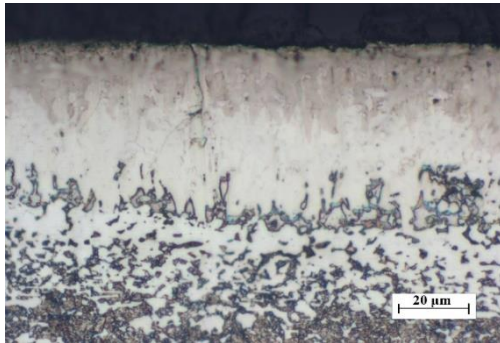
4 saat süreyle 850, 900 ve 950 °C'de borlanmış AISI M42 çeliğinin bor tabakasının içyapısı, şekil 2'de verilmiştir.



(a)



(b)

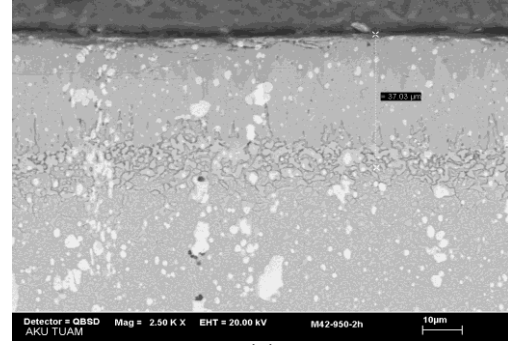


(c)

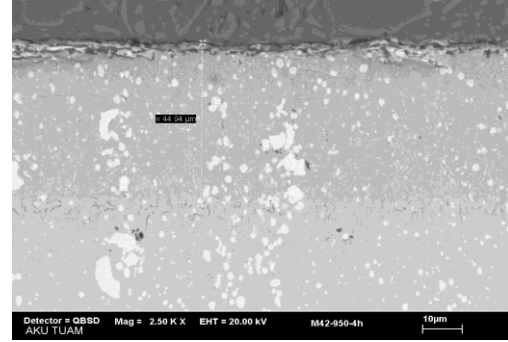
Şekil 2. 4 saat süreyle borlanmış AISI M42 çeliğinin bor tabakasının içyapısı (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C.

Şekil 2'den görüldüğü üzere, bor tabakası ile matris net bir şekilde ayrılmaktadır. Bor tabakası ile matris arasında yer alan geçiş bölgesinde, özellikle 850 °C'de borlanan numunede, dağlama süresine bağlı olarak (aşırı dağlanmış) siyah bölgeler oluşmuştur. Borlama sıcaklığının artmasıyla, kaplama kalınlıkları belirgin bir şekilde artmakta ve ayrıca, bor tabakasındaki mevcut fazlar içinde oluşan kontrast daha detaylı bir şekilde gözlenmektedir. Bu durum özellikle 950 °C'de borlanmış numunede daha belirgindir. İçyapıdaki siyah noktalar ise dağlama hatalarıdır.

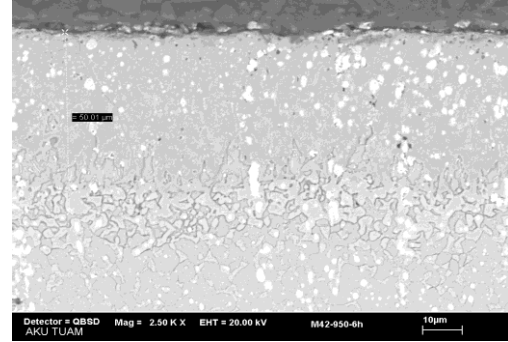
950 °C'de borlanmış AISI M42 çeliğinin bor tabakasının SEM içyapı resimleri şekil 3'de verilmiştir.



(a)



(b)



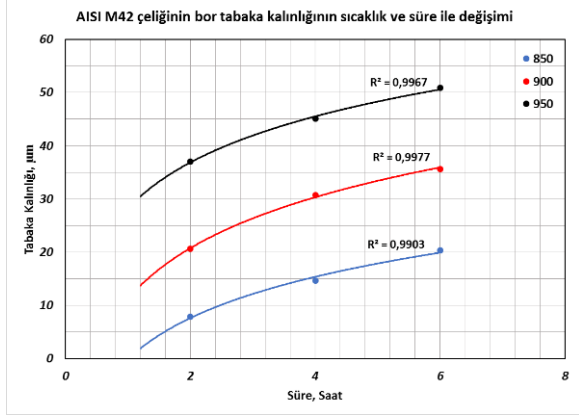
(c)

Şekil 3. 950 °C'de borlanmış AISI M42 çeliğinin bor tabakasının SEM içyapıları (a) 2h, (b) 4h, (c) 6h.

Şekil 3'deki SEM içyapı resimlerine bakıldığında, bor tabakası ile matris net bir şekilde ayrılmakta ve borlama süresinin artmasına bağlı olarak bor tabakası kalınlığının arttığı görülmektedir. İçyapılarda görülen beyaz bölgeler (bor tabakasında da rastlanan) metal karbür ( $M_xC$ ) yapılarıdır. Bu karbürlere (beyaz bölgeler) bor tabakasında da rastlanmasının nedeni olarak, bu karbürlerin seçilen borlama sıcaklıklarında parçalanmadığı sonucuna varılmıştır. Bu durum ileriki araştırmaların konusu olarak incelenmelidir. Söz konusu çelik için en yüksek tabaka kalınlığı, 950 °C sıcaklıkta ve 6 saat sürede gözlenmiştir. Tüm tabaka kalınlığı ölçümleri SEM görüntüleri üzerinden yapılmıştır.

Genel olarak içyapı resimlerine bakıldığında (şekil 2 ve 3'deki), borlama süresi ve sıcaklığının artmasına bağlı olarak beklediği gibi bor tabaka kalınlığı da artmıştır.

Borlama işlemi sonucu elde edilen bor tabakasının kalınlığı 8-50 μm arasında değişmektedir. Borlanmış AISI M42 çeliğinin bor tabaka kalınlıklarının borlama sıcaklığı ve süresi ile değişimi şekil 4'de, verilmiştir.



Şekil 4. AISI M42 çeliğinin bor tabaka kalınlığının sıcaklık ve süre ile değişimi.

Şekil 4'den görüldüğü üzere, incelenen çeliğin bor tabaka kalınlığı artan borlama sıcaklığı ve süresi ile birlikte artmaktadır. Ayrıca, borlama işlemi bir difüzyon işlemi olduğundan, bor tabaka kalınlıkları difüzyonun ilk aşamalarında hızla artarken, daha sonra ise tabaka kalınlıklarındaki artış hızı (herhangi bir borlama sıcaklığı için) azalmaktadır. Benzer durum tüm sıcaklıklarda gözlenmektedir.

### 3.2. XRD Analizi

Borlama işleminin ardından, incelenen numunelere XRD analizleri yapılmış ve bor tabakasında oluşmuş olan muhtemel bor bileşikleri araştırılmıştır.

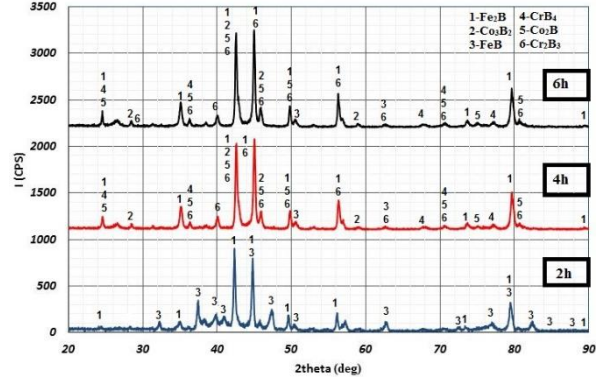
Borlanmış AISI M42 çeliğinin XRD grafikleri şekil 5'de verilmiştir.

850 °C'de borlanmış numunelerde, üç borlama süresi için, bor tabakasında baskın olarak FeB ve Fe<sub>2</sub>B bileşiklerinin yer aldığı görülmüştür. Ayrıca 4 ve 6 süreyle borlanmış numunelerde yapıda, Kobalt ve Krom ağırlıklı Bor bileşiklerine de rastlanmıştır. Bunlar Co<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>B, CrB<sub>4</sub> ve Cr<sub>2</sub>B<sub>3</sub> bileşikleridir.

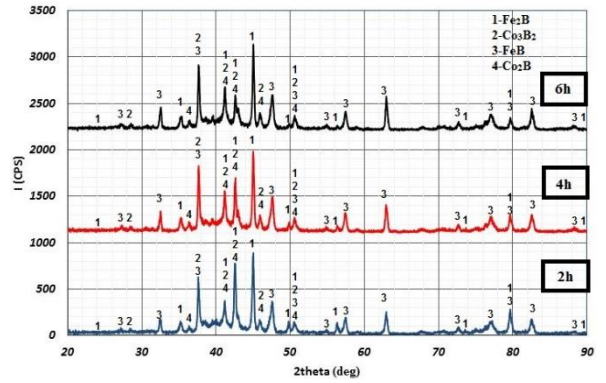
900 °C'de ise üç farklı borlama süresi için verilen XRD grafikleri aynı piklere sahiptir. Tüm numunelerin bor tabakasında FeB, Fe<sub>2</sub>B, Co<sub>3</sub>B<sub>2</sub> ve Co<sub>2</sub>B bileşiklerinin yer aldığı görülmüştür.

950 °C sıcaklıkta borlanmış numunelerde ise tüm süreler için farklı bor bileşiklerinin oluştuğu görülmektedir. Bunlar Fe, Cr ve Co'nun bor ile yapmış oldukları bileşiklerdir. Sırasıyla, 2 saat süreyle borlanmış çelikte FeB, Fe<sub>2</sub>B ve Co<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, 4 saatte Fe<sub>2</sub>B ve Co<sub>2</sub>B, 6 saatte ise FeB ve Cr<sub>2</sub>B<sub>3</sub> bileşikleri oluşmuştur.

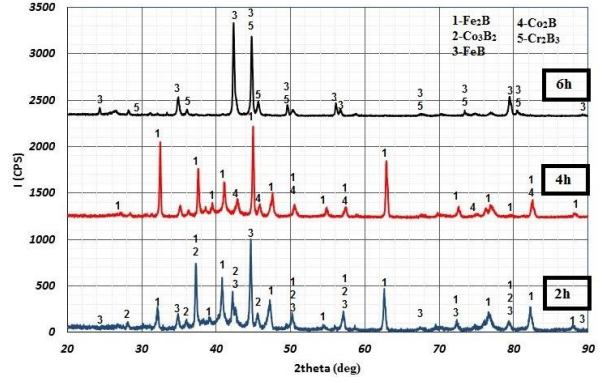
XRD grafikleri birlikte incelendiğinde, incelenen çeliğin bor tabakasında FeB, Fe<sub>2</sub>B, Co<sub>2</sub>B ve Co<sub>3</sub>B<sub>2</sub> bileşiklerinin baskın olarak, CrB<sub>4</sub> ve Cr<sub>2</sub>B<sub>3</sub> bileşiklerinin ise nadiren yer aldığı görülmüştür.



(a)



(b)



(c)

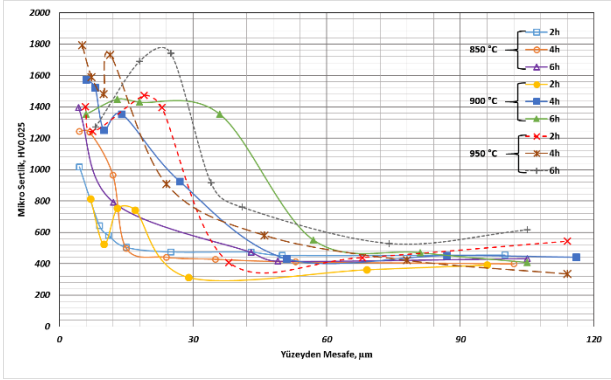
Şekil 5. Borlanmış AISI M42 çeliğinin XRD grafikleri (a) 850 °C, (b) 900 °C, (c) 950 °C.

### 3.3. Mikro Sertlik Analizi

XRD analizinden sonra metalografik olarak hazırlanan numuneler üzerinde mikro sertlik deneyleri gerçekleştirilmiştir.

850 °C'de borlanmış AISI M42 çeliğinin bor tabakasının, yüzeyden matrise doğru ölçülmüş olan, mikro sertlik sonuçları şekil 6'da verilmiştir.





Şekil 6. İncelenen çeliğin yüzeyden matrise doğru (bor tabaka kalınlığı boyunca) mikro sertlik değişim grafiği.

Şekil 6'da verilmiş olan grafikten görüldüğü üzere, mikro sertlik değerleri kaplama tabakasının yüzeyinden itibaren matrise doğru git gide azalmaktadır. Ayrıca, kaplama kalınlığı boyunca (yüksek sıcaklık ve sürenin bir etkisi olarak kaplama kalınlığının büyük olduğu numunelerde) mikro sertlik değerlerinin oldukça fazla değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Bunun sebebi çeliğin kimyasal bileşimine bağlı olarak bor tabakasında oluşan bor bileşiklerinin farklılığıdır. Literatürde, Fe<sub>2</sub>B bileşiğinin yaklaşık olarak 1600-1800 HV arasında bir sertliğe sahip olduğu verilmiştir. Grafikte bu seviyeler yüzeye yakın bölgelerde gerçekleşmiş ve bu sonuçlar muhtemel Fe<sub>2</sub>B bileşiğine işaret etmektedir. Aynı zamanda bu durum XRD sonuçlarıyla da desteklenmektedir.

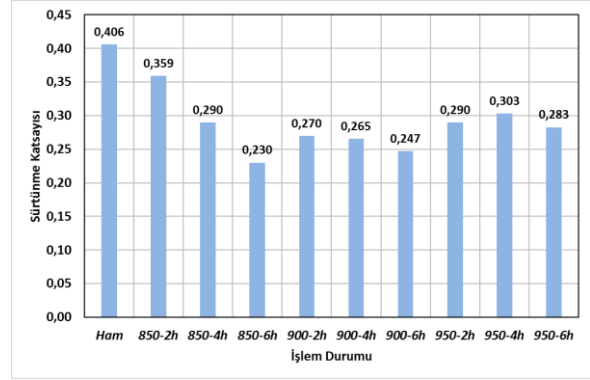
Bor tabakasının yüzeye yakın bölgelerinde sertlik değerleri 1000 HV<sub>0,025</sub>'in üzerinde iken matrise yaklaştıkça yaklaşık 300 HV<sub>0,025</sub>'e doğru azalmıştır. Genel olarak 2 saat süreyle borlanmış numunelerde sertlikte gerçekleşen nispeten ani düşüşün sebebi, bu işlem için bor tabaka kalınlığının oldukça az olmasındandır. Bor tabaka kalınlığının düşük olması sertlik ölçümlerini zorlaştırmaktadır. Matrisin mikro sertlik değerinin yaklaşık 312 ile 580 arasında değişmesinde ise matriste yer alan metal karbür bileşiklerinin etkisi büyüktür. Aynı şekilde, oluşan bor bileşiklerine bağlı olarak bor tabakasında da farklı sertlik değerleri elde edilmiştir. Aynı zamanda bu sertlik değerleri, muhtemel bor bileşiğine de işaret etmektedir.

### 3.4 Aşınma Testi

Aşınma deneyinde kullanılan test cihazı, sadece sürtünme katsayısı değerlerini vermektedir. Aşınma hacmi ve aşınma hızı gibi diğer veriler profilometre cihazı ile saptanmıştır.

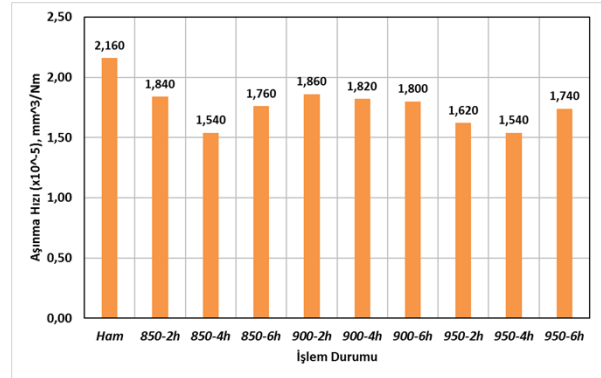
Borlanmış numunelerin aşınma test cihazından elde edilen sürtünme katsayıları Şekil 7'deki grafikte verilmiştir.

Şekil 7'den görüldüğü üzere, artan borlama sıcaklığı ve süresiyle birlikte sürtünme katsayısı değerlerinde belirgin bir düşüş gözlenmiştir. Aşınma olayı göz önüne alındığında, sürtünme katsayısının düşük olması aşınan metal miktarını oldukça azaltmaktadır. Bu istenen bir durumdur. Bu durumda sürtünme katsayısının borlama işlemi ile önemli ölçüde iyileştiği görülmektedir.



Şekil 7. İncelenen çeliğin sürtünme katsayısı.

İncelenen malzemenin aşınma direncinin belirlenmesi için profilometre cihazından aşınma izinin hacmi (aşınma hacmi, mm<sup>3</sup>) saptanmıştır. Bu aşınma hacmi değerleri kullanılarak, aşınma hızı (aşınma hızı = aşınma hacmi / [yük x yol], mm<sup>3</sup> / N x m) değerleri hesaplanmıştır. Aşınma hızı, aynı yük altında ve belirli bir sürede aşınan metal miktarını temsil etmektedir. AISI M42 çeliğinin aşınma hızı Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. İncelenen çeliğin aşınma hızı.

Şekil 8'den görüldüğü üzere, çeliğe uygulanan borlama işleminin bir sonucu olarak aşınma hızı azalmıştır. Borlama işlemi hem sürtünme katsayısını hem de aşınan metal miktarını önemli ölçüde iyileştirmiştir. Aşınma hızının azalması, çeliğin aşınma direncinin arttığına bir göstergesidir. Böylece, borlama işlemi sonucunda incelenen çeliğin aşınma direnci artmıştır. Ayrıca, incelenen numunelerin (ham ve borlanmış) tümünde abrazyon aşınma görülmüştür.

## 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, AISI M42 yüksek hız takım çeliğine borlama işlemi yapılarak, çeliğin karakterizasyonu ve aşınma davranışı araştırılmıştır. Yapılan deneyler ve analizler neticesinde elde edilen tüm sonuçlar maddeler halinde aşağıda verilmiştir.

- Optik mikroskop analizlerinde, çeliğin iç yapısında, alaşım elementlerinin oluşturduğu metal karbür (M<sub>x</sub>C) yapılarına (beyaz bölgeler) ve bu metal karbür yapılarının çevresinde ise sementit ağına (siyah bölge) rastlanmıştır. İç yapıdaki metal

karbür fazı, yüksek hız takım çeliklerinin sertliklerini önemli ölçüde arttırmaktadır. SEM içyapı analizinde ise, optik mikroskop içyapılarında olduğu gibi, alaşım elementlerinden oluşan metal karbür ( $M_xC$ ) bileşikleri beyaz bölgeler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu karbürler, kaba yapıda ve düzensiz bir dağılım göstermektedir. İncelenen çeliğin bor tabaka kalınlığı, borlama işleminin bir sonucu olarak, artan süre ve sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Bor tabakasının kalınlığı, 8-50  $\mu m$  arasında değişmektedir.

- b) XRD grafikleri incelendiğinde, söz konusu çeliğin bor tabakasında  $FeB$ ,  $Fe_2B$ ,  $Co_2B$  ve  $Co_3B_2$  bileşiklerinin baskın olarak,  $CrB_4$  ve  $Cr_2B_3$  bileşiklerinin nadiren yer aldığı görülmüştür.
- c) İncelenen çeliğin mikro sertlik değerleri, kaplama tabakasının yüzeyinden itibaren matrise doğru ğit gide azalmaktadır. Ayrıca, kaplama kalınlığı boyunca numunelerin mikro sertlik değerlerinin (kaplama kalınlığının büyük olduğu numunelerde) değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Bunun sebebi, çeliğin kimyasal bileşimine bağlı olarak, bor tabakasında oluşan bor bileşiklerinin farklılığıdır.
- d) İncelenen çeliğin sürtünme katsayısında, artan borlama sıcaklığı ve süresiyle paralel olarak, belirgin bir düşüş gözlenmiştir. İncelenen numunelerin tümünde abrazif aşınma görülmüştür. Uygulanan borlama işlemi sonucunda aşınma hızı azalmıştır. Yani, çeliğin aşınma direnci artmıştır.

Genel olarak, uygulanan borlama işlemi sonucunda, AISI M42 çeliğinin yüzey sertliği ve aşınma direnci artmıştır.

## 5. Kaynaklar

- [1] European Commission (EC), Edited by Achilleas Stalios, Rapporteurs: Victoria Folea and Edmond Cahill, Metallurgy made in and for Europe, The Perspective of Producers and End-Users Roadmap. Research and Innovation, Luxemburg, 2014.
- [2] Czerwinski, F., Heat treatment conventional and novel applications. Thermochemical Treatment of Metals, vol. 5, 73-75, 2012.
- [3] Mittemeijer, E.J., Fundamentals of Materials Science: The Microstructure–Property Relationship Using Metals as Model Systems. Springer Science & Business Media, Germany, 2010.
- [4] Davis, J., Ion Implantation Boriding of Alpha–Iron and M2 Steel. Thesis, Department of mechanical engineering, Colorado State University, USA, 1997.
- [5] Petrova, S., Suwattananont, N., Pallegar, K., Vangaveti, R., Boron coating to combat corrosion and oxidation. Corrosion Reviews, vol. 25, 550-570, 2011.
- [6] Aytekin, H. and Akin Y., Characterization of borided Incoloy 825 alloy. Materials and Design, vol. 50, 515–521, 2013.
- [7] Kulka, M., Pertek, A., Klimek, L., The influence of carbon content in the borided Fe-alloys on the microstructure of iron borides. Materials Characterization, vol. 56, 232-240, 2006.
- [8] Galvanetto, E., Borgioli, F., Bacci, T., Pradelli, G., Wear behavior of iron boride coatings produced by VPS technique on carbon steels. Wear, vol. 260, 825-831, 2006.
- [9] Bejar, M.A., Moreno, E., Mater, J., Abrasive wear resistance of boronized carbon and low-alloy Steel. J. Mater. Process. Technol., vol. 173, 352, 2006.
- [10] Bindal, C. ve Ucisik, A.H., Characterization of boriding of 0.3% C, 0.02% P plain carbon steel. Vacuum, vol.82, 90-94, 2008.
- [11] Morimoto, J., Ozaki, T., Kubohori, T., Morimoto, S., Abe, N., Tsukamoto, M., Some properties of boronized layers on steels with direct diode laser. Vacuum, vol. 80, 185, 2009.
- [12] Kayalı, Y., Yalçın, Y., Taktak, ř., Adhesion and wear properties of boro-tempered ductile iron. Materials and Design, vol. 32, 4295-4303, 2011.
- [13] Bataev, I.A., Bataev, A.A., Golkovsky, M.G., Teplykh, A.Y., Burov, V.G., Veselov, S.V., Non-vacuum electron-beam boriding of low-carbon steel. Surface & Coatings Technology, vol. 207, 245–253, 2012.
- [14] Tikekar, N.A., Novel Double-layer Titanium Boride Coating on CP-Titanium and Titanium-Aluminum-Vanadium Alloy: Kinetics of Boron Diffusion and Coating Morphologies. Doktora Tezi, The University of Utah, Utah, USA, 2007.
- [15] Fellner, P. and Chrenkova, M., Rate of Growth of Boride Layers on Highly Alloyed Steel. Chemical Papers, vol. 46, 221-231, 1991.
- [16] Asthana, P., Liang, H., Usta M. and Ucisik, A.H., Wear and Surface Characterization of Boronized Pure Iron. Journal of Tribology, vol. 129(1), 1-1, 2006.
- [17] Samadi, V. and Habibolahzade, A., Evaluation of microstructures and wear properties of duplex boride coatings. Materials Science and Technology, vol. 26(1), 41-46, 2010.
- [18] Özbek, İ., Mechanical Properties and Kinetics of Borided AISI M50 Bearing Steel. Arabian Journal for Science and Engineering, vol. 39, 5185, 2014.
- [19] Muhammad, W., Boriding of high carbon high chromium cold work tool steel. Institute of Industrial Control Systems, International Symposium on Advanced Materials, Pakistan, 2013.

# THE WASTE HEAT RECOVERY IN THE FURNACE: A CASE STUDY IN A BISCUIT FACTORY

Gamze KARANFİL and Selmin ENER RUŞEN

Karamanoğlu Mehmetbey University, Karaman, Turkey

E-mail: gamzekaranfil@kmu.edu.tr, selminerusen@kmu.edu.tr

## Abstract

The industrial waste heat can be recovered by installing a recuperator to heat the combustion air of the furnace in a factory. In this way, the reduction of CO<sub>2</sub> emission, energy and fuel can be realized. This paper presents a case study of recovering the waste heat of the exhaust flue gas from the furnace in a biscuit factory. Analysis results show that it is feasible to install the recuperator in the exhaust flue gas system. The benefits generated include fuel saving of standard natural gas at 1,15 m<sup>3</sup>/hour and saving of energy at 8,31 (tons of oil equivalent) TOE/year under full load operation with corresponding reduction of CO<sub>2</sub> emission.

**Keywords:** Waste Heat Recovery, Exhaust Flue Gas, Recuperator, Energy Savings, CO<sub>2</sub> Emission

## 1. Introduction

The industrial sector is composed of a different set of industries that are responsible for 37% of worldwide energy consumption and 36% of CO<sub>2</sub> emissions [1]. The major industries of this sector are manufacturing industries included which stands food industries [2,3]. In Europe, the food industry represents a universe of 286,000 industries with 4.2 million direct jobs and had in 2014 a turnover of 1048 billion euros [4]. In Turkey, the food industries follow the European trend with one of the largest group of manufacturing industries in the country (% 16,5), and they reached a business turnover of 21,5 billion euros in 2014 [5].

In all industries, the protection of the environment and maximum utilization of energy used during the process are important issues. Studies in energy analysis must be performed to recover the energy lost due to the recovery of the waste heat as well as energy by process in the industry [6]. Food factories use energy intensely in all steps of the processes such as manufacturing, storage etc. Especially, in biscuit factory, the energy consumption is very high due to the extensive use of energy in the cooking furnaces. These furnaces frequently carried out to generate thermal energy for baking process. In general, it has a wasteful consumption in energy owing to heat loss as waste heat in terms of an exhaust gas. The waste heat in the exhaust gas is able to be recovered by many techniques: preheating the boiler's feed water by the economizer, preheating the combustion air with the recuperator and preheating the bunker oil [7-9].

In this work, a recuperator is devised to achieve high heat recovery from the exhaust gas of the furnace in the biscuit factory. Since the heat loss by flue gas is a determining factor in energy efficiency of the furnace, the recovery of sensible heat and condensation of the flue gas, which means total heat recovery, will be good for both the environment and economy.

## 2. Waste Heat Recovery

Industrial waste heat refers to energy which is generated as an obligatory byproduct in industrial processes without using efficiently. Sources of waste heat include hot combustion gases evacuated to the atmosphere, heated products outgoing industrial processes and heat transfer from hot equipment surfaces. The whole quantity of industrial waste heat is insufficiently quantified, but several researchers in their studies estimated that as much as 20 to 50% of industrial energy consumption is finally discharged as waste heat. While some waste heat losses from industrial processes are indispensable, facilities can reduce these losses by developing equipment efficiency or installing waste heat recovery technologies. Waste heat recovery causes capturing and reusing the waste heat in industrial processes. Domestic heating, generating mechanical/electrical work, preheating combustion air, preheating furnace loads and absorption cooling are some examples of waste heat end-uses [10].

Recovering industrial waste heat can be achieved via various methods. The heat can either be "reused" within the same process or transferred to another process. Ways of reusing heat locally involve using combustion exhaust gases to preheat combustion air in industrial furnace. The latter is related to transferable heat to the another process; for example, a heat exchanger could be used to transfer heat from combustion exhaust gases to hot air needed for a drying oven. In this manner, the rescued heat can replace fossil energy that would have otherwise been used in the oven. Such methods for recovering waste heat can help facilities markedly reduce their fossil fuel consumptions, as well as decrease associated operating costs and pollutant emissions.

Preheating of combustion air can enhance the furnace efficiency by as much as 50%. Another advantage of waste heat recovery is to decrease the capacity requirements for facilities' thermal conversion devices, leading to reductions in capital costs. Heating of the building air for space heat by combustion exhaust gases can be given as an example. In addition to replacing purchased fuels, the recovered waste heat can potentially eliminate the need for additional space heating equipment, hence reducing capital and overhead costs [11].

In addition to the economic benefits of waste heat recovery for the facility, waste heat recovery is a greenhouse gas free source of energy. The U.S. industrial sector consumes about  $32 \times 10^{15}$  Btu/yr, or one third of the energy consumed in the United States. It is likewise responsible for about one third of energy related greenhouse gas emissions [12]. Reducing the Nation's fossil fuel demand will result in accompanying reductions in greenhouse gas emissions.

### 3. Recuperators

A recuperator shown as Figure 1 is a gas-to-gas heat exchanger placed on the stack of the furnace. There are numerous recuperator designs, but all of them are composed of tubes or plates. They transfer heat from the outgoing exhaust gas to the incoming combustion air, while keeping the two streams from mixing. They are the most widely used heat recovery devices [13].

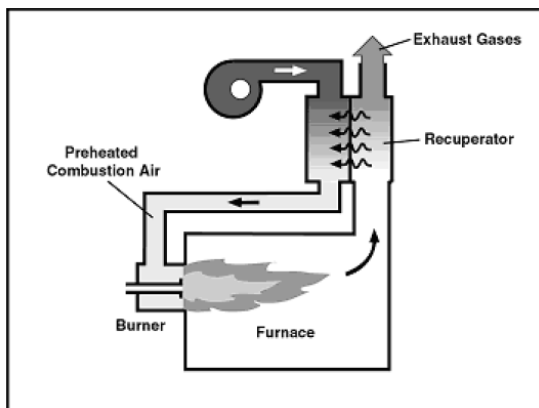


Figure 1. Shape of a recuperator

### 4. Methodology and Results of Energy Analysis of the Existing Furnace

#### 4.1. Process description

The furnace used in a biscuit production process, for which the implementation of the examined recuperator is proposed, is 45 m long, with the 1.1 m wideness. It is a typical tunnel furnace which equipped with top, bottom, side, middle clips and steam flues to regulate the temperature distribution. The natural gas is used as fuel in it. The output capacity is 26.4 tons/day of biscuit and is achieved with consumption of 32.73 Nm<sup>3</sup> natural gas/tons biscuit. Physical properties and ultimate analysis of natural gas are given in Table 1.

Cooking process can be analyzed in 3 main sections. In the first section, the reaction gases of swelling area provide bulking. of the product. Second section is the part of cooking and in the final section product reaches the desired color. It is impossible to separate these sections from each other certainly. Cooking time changes between 3-15 minutes considering the kinds of biscuit.

Table 1. Physical properties and ultimate analysis of natural gas. (All the data is provided by fuel supplier)

C1 (Methane)	91,22
C2 (Ethane)	3,39
C3 (Propane)	1,17
I-C4 (I-Butane)	0,18
N-C4 (N-Butane)	0,24
I-C5 (I-Pentane)	0,07
N-C5 (N-Pentane)	0,05

C6+ (Hexane)	0,06
N <sub>2</sub> (Nitrogen)	3,16
CO <sub>2</sub> (Carbondioxide)	0,45
HHV (Kcal/Sm <sup>3</sup> )	9233,97
LHV (Kcal/Sm <sup>3</sup> )	8364,26
Specific weight	0,61
Density (kg/Sm <sup>3</sup> )	0,75
Atmospheric Pressure (bar)	0,90

#### 4.2. Energy savings calculations

Energy balances are performed around the control volume, determined by the outer surface of the furnace, and expressed on a basis of 1 ton biscuit. The energy balances are obtained by combining both average measurement values and calculations based on the following assumptions:

1. The furnace works at steady state conditions.
2. The composition, given in Table 1, and the average inlet of natural gas at ambient temperature do not change over time.
4. Surface temperature changes along the furnace, which is divided into sections according to these temperatures. The average surface temperatures of these sections do not change in time.
5. The average ambient temperature 21,8 °C is constant throughout the study.
6. All gas streams are assumed to be ideal gases. The average specific heat capacities at constant pressure and fractions of the gas species that compose the exhaust gas, as well as its temperature and enthalpy are shown in Table 2.

Table 2. Energy balance data of the furnace

Fuel Consumption	36 m <sup>3</sup> /hour
Exhaust Gas Flow	345 m <sup>3</sup> /hour
T <sub>EG</sub>	200,1 °C
T <sub>0</sub>	21,8 °C
T <sub>M</sub>	111 °C
LHV	35012,79 kJ/ m <sup>3</sup>
Furnace Efficiency	0,57
h, 200,1 °C	475,32 kJ/kg
h, 111 °C	384,81 kJ/kg
h, 21,8 °C	294,97 kJ/kg
Density	0,96 kg/m <sup>3</sup>
Efficiency	0,5

Q<sub>1</sub>= Energy requirement for the furnace without recuperator

$$Q_1 = M_{EG} \times \text{Density} \times (h_{200,1^\circ\text{C}} - h_{21,8^\circ\text{C}})$$

$$Q_1 = 345 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \times 0,96 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times (475,32 - 294,97) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$Q_1 = 59732 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}$$

$Q_2$  = Energy requirement for the furnace with recuperator

$$Q_2 = M_{EG} \times \text{Density} \times (h_{200,1^\circ\text{C}} - h_{111^\circ\text{C}})$$

$$Q_2 = 345 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \times 0,96 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \times (475,32 - 384,81) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

$$Q_2 = 36601 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}$$

$$Q_{income} = Q_1 - Q_2$$

$$Q_{income} = 23131 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}$$

$$\text{Natural gas savings} = \frac{Q_{income}}{(\text{LHV} \times \text{Furnace Efficiency})}$$

$$\text{Natural gas savings} = \frac{23131 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}}{(35012,79 \frac{\text{kJ}}{\text{m}^3} \times 0,57)} = 1,15 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$$

## Conclusions

In this paper a method of waste heat recovery from furnaces at medium temperature is presented. It is shown that substantial energy-savings are possible by the proposed method. These savings are derived from two factors: (i) recirculating the hot exhaust gases back into the furnace, and (ii) a reduction in the mass of flue gases due to the use of oxygen. In addition to these energy benefits, substantial environmental benefits are derived from a reduction in NOx and greenhouse gas production. This simple heat recovery device provides a long maintenance free operational life at a significantly reduced installation cost and increases furnace radiation and hence productivity.

## References

- [1] Abdelaziz, E.A., Saidur, R., Mekhilef, S., A review on energy saving strategies in industrial sector, *Renew. Sustain. Energy Rev.* Vol. 15 (1), 150–68, 2011.
- [2] Wang, L., *Energy efficiency and management in food processing facilities*. Boca Raton, FL., USA: CRC Press, 2008.
- [3] Wang L. *Energy efficiency technologies for sustainable food processing*, *Energy Effic.* vol. 7, 791–810, 2014.
- [4] Food Drink Europe. *Data & trends of the european food and drink industry 2013–2014*. Brussels, Belgium: Food Drink Europe; 2014.

[5] Genç, Ö., *Food products and beverage manufacture, Economic and Social Researchs*, (<http://www.kalkinma.com.tr/data/file/raporlar/ESA/ga/2012-GA/esamkitap/pdf/gida.pdf>)

[6] Taner, T. and Sivrioglu, M., *Energy-exergy analysis and optimisation of a model sugar factory in Turkey*, *Energy*, vol. 93, 641-654, 2015.

[7] Thongkhundam, P., *Design, Construction, and Testing of a Heat Pipe Economizer for a Packed Boiler*. Master Thesis, Chiang Mai University, 2000.

[8] Munsakul, W., *A Study and Development of Recuperator for Heating Furnace*. Master Thesis, Chulalongkorn University, 2001.

[9] Bureau of Water Technology and Industrial Pollution Management, *Cleaner Technology Code of Practice: Dairy Industry*, Department of Industrial Works, Bangkok, 2007.

[10] BCS Incorporated, *Waste Heat Recovery: Technology and Opportunities in U.S. Industry*, March 2008

[11] Turner, W., and Doty, S., *Energy Management Handbook*, p. 193, 2006

[12] US DOE EIA, *Annual Energy Review*, 2006



# DETERMINATION OF TRAPPING CENTER PARAMETERS OF ZnO NANOPARTICLES BY THERMOLUMINESCENCE

T. Yıldırım<sup>a</sup>, M. Işık<sup>b</sup>, N.M. Gasanly<sup>c,d</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Nevsehir Hacı Bektas Veli University, 50300 Nevsehir, Turkey, yildirimt@nevsehir.edu.tr

<sup>b</sup> Department of Electrical and Electronics Engineering, Atılım University, 06836 Ankara, Turkey, mehmet.isik@atilim.edu.tr

<sup>c</sup> Department of Physics, Middle East Technical University, 06800 Ankara, Turkey, nizami@metu.edu.tr

<sup>d</sup> Virtual International Scientific Research Center, Baku State University, 1148 Baku, Azerbaijan

## Abstract

Thermoluminescence (TL) properties of ZnO nanoparticles grown by sol-gel method were investigated in the 10-300 K temperature range. TL glow curve obtained at 0.2 K/s constant heating rate exhibited one broad peak around 83 K. Curve fitting method was used to determine the activation energies of trapping center(s) responsible for glow curve. Two peaks at 51 and 83 K temperatures with activation energies of 12 and 30 meV, respectively, were revealed from the analysis. Scanning electron microscopy and x-ray diffraction were used for structural characterization.

**Keywords:** ZnO, Nanoparticles, Thermoluminescence

## 1. Introduction

ZnO is a semiconducting material which has a band gap of 3.37 eV at room temperature and high exciton binding energy of 60 meV [1]. The studies on the technological application of ZnO which can be grown in different structures as crystal, thin film, nanoparticle, nanorod and nanotube have shown a great increase. Solar cells, sensors, light emitting diodes, lasers, biomedical applications are some of the important technological areas in which ZnO material are used due to its optical, electrical and piezoelectrical properties. It is clear that ZnO would carry on its importance in the next years when the advantages of properties of ZnO material as growing in different forms, wide application areas, low cost and not having toxic effect were taken into account [2-6].

The influence of defects on the performance of optoelectronic devices is a well-known subject. In optoelectronic devices such as LEDs or lasers, defects may introduce nonradiative recombination centers which could lower the internal quantum efficiency or, depending on the defect density, even render light generation impossible. In the case of electronic devices, the defects introduce scattering centers lowering carrier mobility, hence hindering high-frequency operation. Therefore, determination of defect center parameters has an important position in both fundamental research and technical applications. One of the methods to determine these parameters is thermoluminescence which based on the analysis of temperature dependence of the number of emitted photons existing due to the recombination of excited charge carriers from trap centers with opposite

charge carriers in the recombination centers. Previously, TL properties of ZnO materials below and above room temperature have been reported in many papers in literature.

In the present work, we have carried out TL measurements in the temperature range of 10-300 K on ZnO nanoparticles prepared by sol-gel method. Trapping parameters of associated centers were obtained by curve fitting method. Structural properties of ZnO nanoparticles were investigated by means of x-ray diffraction and scanning electron microscopy measurements.

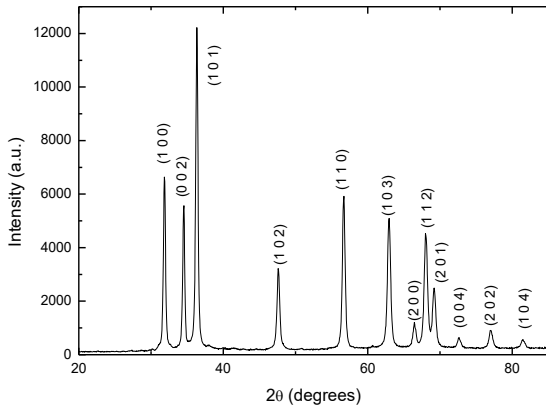
## 2. Experimental Details

ZnO nanocrystals were prepared by the sol-gel method. A solution of 0.1 M  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was added to a solution of 1 M NaOH in distilled water using magnetic stirrer while heating at 60 °C. The resulting white solid products were washed with distilled water and ethanol to remove the possible ions remainings in the final products and it was also calcined at 400 °C for one hour. Finally, the precursor was pelletized under the pressure of 3 ton before the thermoluminescence measurements. The surface morphology of ZnO nanocrystals was obtained using JSM-6400 scanning electron microscope. X-ray diffraction experiments were performed using Rigaku Miniflex diffractometer with Cu  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.154049\text{nm}$ ). The scanning speed of the diffractometer was 0.02°/s.

TL experiments were performed using home made experimental set-up which was built around a closed cycle helium gas cryostat (Advanced Research Systems, Model CSW-202). A Lakeshore Model 331 temperature controller was used to control the sample temperature in the 10-300 K range.

## 3. Results and Discussion

Structural properties of ZnO nanoparticles were investigated using x-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) measurements. Since the annealed nanoparticles show better crystallinity, we have performed all measurements on annealed nanoparticles at 500 °C. Figure 1 shows the x-ray diffractogram of annealed nanoparticles.



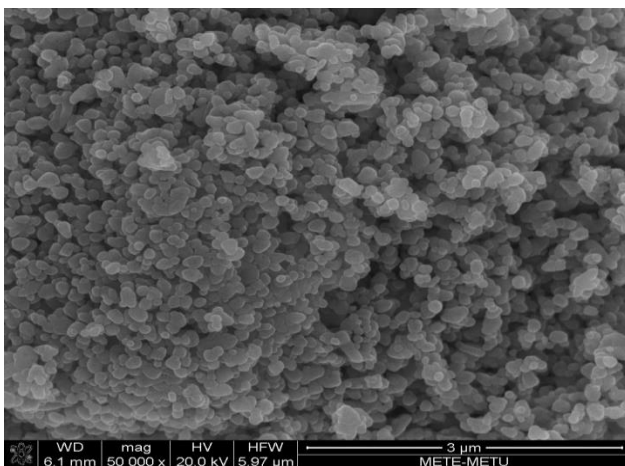
**Figure 1.** X-ray powder diffraction of annealed ZnO nanoparticles.

Miller indices of the diffraction peaks and lattice parameters were obtained from the analysis of diffraction spectra using FullProf.2k computer program. Miller indices (*hkl*) are presented on the diffraction peaks. The lattice parameters of hexagonal unit cell were calculated as  $a = 0.3253$  and  $c = 0.5214$  nm. These results show good agreement with those of previously reported papers [4]. In order to estimate the size of nanoparticles, Debye-Scherrer's equation was used [7]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

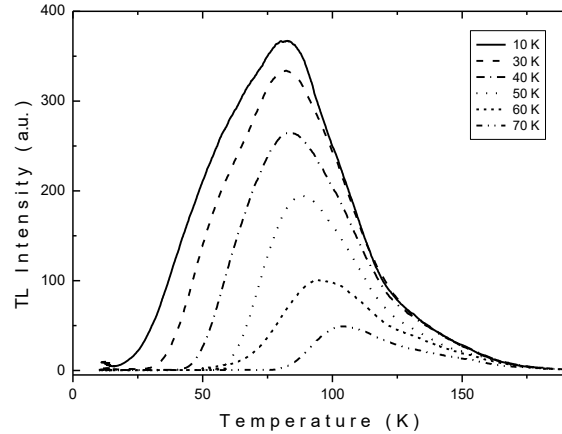
where  $D$  is crystalline size,  $\beta$  is full-width-half maximum,  $\lambda$  is wavelength of x-rays and  $\theta$  is diffraction angle. The size of nanoparticles was calculated around 35 nm using Eq. 1 for observed diffraction peaks.

SEM images were used to investigate the surface morphology of the ZnO nanoparticles (see Fig. 2). The size of the nanoparticles varies in the range of 25-40 nm which is in good agreement with calculated 35 nm size from Scherrer equation.



**Figure 2.** SEM images of annealed ZnO nanoparticles

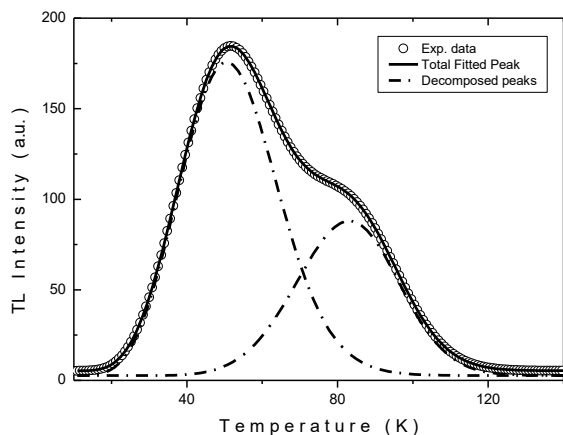
Thermoluminescence measurements were carried out on ZnO nanoparticles in the temperature range of 10-300 K at constant heating rate of  $\beta = 0.2$  K/s. Figure 3 shows TL glow curve obtained at different illumination temperatures of the samples.



**Figure 3.** Experimental TL glow curve of ZnO nanoparticles obtained at heating rate of 0.2 K/s for different illumination temperatures.

Since the right-hand side of the TL curves shows a broadening towards higher temperatures, fitting process was not applied for whole curve due to lack of trustfulness. Therefore, we have applied different method to find the activation energies of the related trapping centers resulting the above-given TL curve. In this method, we have subtracted TL curves obtained at different illumination temperatures ( $T_{ill}$ ). By illuminating the sample at different temperatures, levels associated with lower  $T_{ill}$  temperatures are emptied. The obtained new TL curve carries the characteristics of remaining deeper energy levels. Therefore, when we subtract the TL curves obtained at different illumination temperatures, we get a TL curve responsible for shallower trap levels fully or partially emptied when the sample illuminated at higher temperatures.

Fig. 4 shows the TL glow curve when the curves obtained at  $T_{ill} = 10$  K and 40 K were subtracted. As shown from the figure two peaks exhibit at nearly 50 and 80 K. Curve fitting method was applied to find the activation energies of the emptied trapping centers between above-given illumination temperatures. The experimental (open circles), fitted (solid line) and deconvoluted (dash-dotted) curves corresponding to each center were presented in Fig. 4. The outcomes of curve fitting analysis pointed out the activation energies of trapping centers as 12 and 30 meV with peak maximum temperatures of 51 and 83 K, respectively.



**Figure 4.** Experimental TL glow curve (open circles) of ZnO nanoparticles with different heating rates. Solid and dash-dotted lines show the fitted and deconvoluted peaks, respectively.

#### 4. Conclusion

Thermoluminescence measurements were carried out in the low temperature range of 10-300 K on ZnO nanoparticles grown by sol-gel method. TL glow curve observed at heating rate of 0.2 K/s showed one broad peak around 83 K. The analyses of this broad peak revealed the presence of two singular glow peaks at 51 and 83 K. The activation energies of corresponding trapping centers were determined as 12 and 30 meV. Dominant mechanism in the TL process was found as mixed order of kinetics.

#### Acknowledgement

This work was supported by the Scientific and Technological Research Council of Turkey, 1001 Scientific and Technological Research Projects, No: 110T345.

#### 5. References

- [1] Kong XY, Wang ZL., Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts, *Nano Lett* 3:1625–1631, 2003.
- [2] Jin BJ, Bae SH, Lee SY, Im S., Effects of native defects on optical and electrical properties of ZnO prepared by pulsed laser deposition, *Mater Sci Eng B* 71:301-305, 2000.
- [3] Studeniken SA, Golego N, Cocivera M., Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution, *J Appl Phys* 83:2104-2111, 1998.
- [4] Azam A, Ahmed F, Arshi N, Chaman M, Naqvi AH., Formation and characterization of ZnO nanopowder synthesized by sol-gel method, *J All Compd* 496:399-402, 2010.
- [5] Znaidi L., Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review,

*Mater Sci Eng B* 174:18-30, 2010.

[6] Sahal M, Hartiti B, Ridah A, Mollar M, Mari B., Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method, *Microelectronics J* 39:1425-1428, 2008.

[7] Cullity BD, Stock SR *Elements of X-ray Diffraction*, Prentice Hall, New Jersey, 2001.

[8] Chen R, McKeever SWS *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*, World Scientific, Singapore, 1997.

# NONEQUILIBRIUM MAGNETIC PROPERTIES OF THE ISING MODEL ON THE SHASTRY-SUTHERLAND COMPOUND $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$

Şeyma Akkaya Deviren <sup>a</sup> and Bayram Deviren <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Science Education, Education Faculty, Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, 50300 Nevşehir, Turkey, E-mail: sadeviren@nevsehir.edu.tr

<sup>b</sup>Department of Physics, Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, 50300 Nevşehir, Turkey E-mail: bayram.deviren@nevsehir.edu.tr

## Abstract

The dynamic magnetic properties are studied, within a mean-field approach, in the kinetic Ising model on the Shastry-Sutherland lattice under the presence of a time varying (sinusoidal) magnetic field by using the Glauber-type stochastic dynamics. The time-dependence behavior of order parameters and the behavior of average order parameters in a period, which is also called the dynamic order parameters, as a function of temperature, are investigated. Temperature dependence of the dynamic magnetizations, hysteresis loop areas and correlations are investigated in order to characterize the nature (first- or second-order) of the dynamic phase transitions as well as to obtain the dynamic phase transition temperatures. We present the dynamic phase diagrams in the magnetic field amplitude and temperature plane. The phase diagrams exhibit a dynamic tricritical point and reentrant phenomena. The phase diagrams also contain paramagnetic (P), Néel (N), Collinear (C) phases, two coexistence or mixed regions, (N+C) and (N+P), which strongly depend on interaction parameters.

**Keywords:** Shastry-Sutherland lattice, Nonequilibrium magnetic properties,  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  compound, Glauber-type stochastic dynamics.

## 1. Introduction

Geometric frustration is an important research area in condensed matter and statistical physics, and has exhibit very rich magnetic properties so it has drawn much attention during the last several decades [1]. The Shastry-Sutherland lattice (SSL), one of the simplest systems with geometric frustration, which was first introduced by Shastry and Sutherland in 1981 [2]. This frustrated lattice can be described as a square lattice with antiferromagnetic (AFM) coupling ( $J'$ ) between the nearest neighbors and additional AFM coupling ( $J$ ) between next-nearest neighbours in every second square. The SSL and its experimental realization in the material  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$  [3], have much attention due to its fascinating behavior in magnetic field [4,5]. Recently similar magnetization behavior has been also observed in a few rare-earth tetraborides  $\text{RB}_4$  ( $R=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Tm}$  etc) with the magnetic ions of these compounds located on a lattice which is topologically equivalent to the SSL [6-10].

On the other hand, the nonequilibrium or dynamic magnetization process may play important role to describe the magnetization behaviors and dynamic phase transitions due to the influence of sinusoidally oscillating magnetic field. Although dynamic magnetic properties of the Ising systems have attracted much attention for over

two decades, the mechanism behind the dynamic phase transition (DPT) of these systems is not that well known. The DPTs originate due to a competition between time scales of the relaxation time of the system and oscillating period of the external applied magnetic field. In particular, the kinetic Ising models on the lattice are very often used to describe the time evolution and the corresponding steady states of a great variety of interacting particle systems, such as catalysis, contact process, domain growth, phase separation, and transport phenomena. After Tomé and Oliveira [11] first studied this type of investigation regarding the DPT properties of kinetic spin-1/2 Ising model in the presence of a time-dependent oscillating field by using the mean-field theory (MFT) based on Glauber dynamics [12], a great deal of studies concerning the DPTs as well as dynamics phase diagrams of different types of magnetic systems have been investigated by a variety of techniques. Not only is it an interesting system from a purely theoretical point of view, but also the kinetic Ising model can be used to describe experimental evidence in highly anisotropic (Ising-like) and ultra thin Co/Cu(001) ferromagnetic films [13], a  $[\text{Co}/\text{Pt}]_3$  magnetic multilayer system with strong perpendicular anisotropy [14], amorphous YBaCuO films [15], nanocomposites [16]. Aside from a few approximate analytical methods were used to investigate these systems, computational methods have been the main tool to study nonequilibrium steady states. It is also mentioning that we have found a few works about the dynamic magnetization behavior of the classical Ising model on the SSL such as: Huang et al. have studied classical Shastry Sutherland Ising model by means of the Glauber dynamics with long range interactions [17] and magnetization dynamics in frustrated triangular spin chain compound  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  investigated [18-20].

Thus, the main motivation of this paper is to understand the dynamic behaviors of the classical Ising model on the SSL with the Glauber dynamics. Thermal variations of the dynamic magnetizations, the hysteresis loop areas and the dynamic correlations are investigated in order to characterize the nature (first- or second-order) of the dynamic transitions as well as to obtain the DPT temperatures and the dynamic phase diagrams. The phase diagrams exhibit a dynamic tricritical point and reentrant phenomena. Moreover, phase diagrams contain paramagnetic (P), Néel (N), Collinear (C) states, two coexistence or mixed regions, (N+C) and (N+P), which strongly depend on interaction parameters.

## 2. Model and Formulations

The SSL can be described as a square lattice with AFM exchange interaction ( $J'$ ) between all nearest neighbor bonds and additional AFM exchange interaction ( $J$ )

between next-nearest neighbor bonds in every second square, as sketched in Fig. 1. The Hamiltonian of the spin-1/2 Ising model on the SSL is given by

$$H = -J' \sum_{\langle ij \rangle} (\sigma_i \sigma_j + S_i S_j) - J \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} (\sigma_i S_i + \sigma_i S_j) - h(t) \sum_i (\sigma_i + \sigma_j + S_i + S_j) \quad (1)$$

where  $\sigma_i, \sigma_j, S_i$  and  $S_j = \pm 1$  are the spin variables;  $\langle ij \rangle$  indicates a summation over all the diagonal bonds;  $\langle\langle ij \rangle\rangle$  runs over all the square bonds.  $h(t)$  is a time-dependent external oscillating magnetic field and is given by  $h(t) = h_0 \sin(\omega t)$ .  $h_0$  and  $\omega = 2\pi\nu$  are the amplitude and the angular frequency of the oscillating field, respectively. The system is in contact with an isothermal heat bath at absolute temperature  $T_A$ .

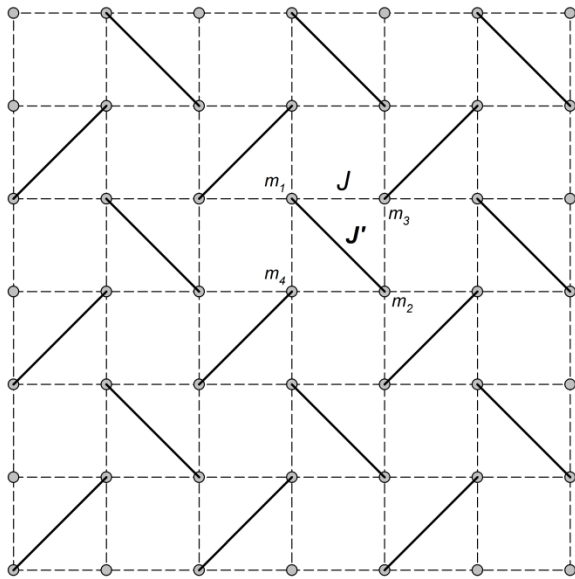


Figure 1. Schematic representation of the Shastry-Sutderland lattice.

Now, we apply the Glauber-type stochastic dynamics to obtain the set of the mean-field dynamic equations. Thus, the system evolves according to a Glauber-type stochastic process at a rate of  $1/\tau$  transitions per unit time. Since the derivation of the mean-field dynamic equations was described in detail for spin-1/2 system [11] and different spin systems, in here, we shall only give a brief summary. The dynamic order parameters or dynamic magnetizations as the time-averaged magnetization over a period of the oscillating magnetic field are given as

$$M_\alpha = \frac{w}{2\pi} \int_0^{2\pi} m_\alpha(t) dt, \quad (2)$$

where  $\alpha = 1, 2, 3, 4$  which correspond to the dynamic magnetizations on the SSL. On the other hand, the hysteresis loop areas are defined by Acharyya as

$$A_\alpha = - \int m_\alpha(t) dh = -h_0 w \int m_\alpha(t) \cos(\omega t) dt, \quad (3)$$

which correspond to the energy loss due to the hysteresis. The dynamic correlations are calculated as

$$C_\alpha = \frac{w}{2\pi} \int_0^{2\pi} m_\alpha(t) h(t) dt = \frac{wh_0}{2\pi} \int_0^{2\pi} m_\alpha(t) \sin(\omega t) dt. \quad (4)$$

We should also mention that in the numerical calculations, the hysteresis loop areas  $A_\alpha$  and the dynamic correlations  $C_\alpha$  are also measure in units  $J$  and  $J'$ . In the next section, we will give the numerical results of these equations.

### 3. Numerical Results and Discussions

We investigate the behavior of the dynamic magnetizations ( $M_\alpha$ ), hysteresis loop areas ( $A_\alpha$ ) and correlations ( $C_\alpha$ ) as a function of the temperature on the SSL for several values of  $J$  and  $J'$  in the presence of the external magnetic field. In order to investigate the thermal behavior of the  $M_\alpha, A_\alpha$  and  $C_\alpha$ , we solve Eqs. (2)-(4) by combining the numerical methods of Adams-Moulton predictor corrector method with the Romberg integration. This study leads us to characterize the nature (continuous or discontinuous) of DPTs, to check the stability of each dynamical phase, as well as to obtain the DPT points. A few explanatory and interesting results are plotted in Figs. 2 (a)-(c) to illustrate the calculation of the DPT points. Fig. 2(a) illustrates the thermal variation of the  $M_\alpha, A_\alpha$  and  $C_\alpha$  for  $J = -0.1, J' = -1.0$  and  $h = 1.0$ . In this figure, the dynamic magnetizations  $M_1 = M_2 = -M_3 = -M_4 = -1.0$  at zero temperature, and they go to zero continuously as the temperature increases; therefore, a second-order phase transition occurs at  $T_N/|J| = 0.85$  and the DPT is from the Néel (N) phase to the paramagnetic (P) phase. We have checked the stability of DPT points between the phases of the system by investigating the  $A_\alpha$  and  $C_\alpha$ . The  $A_\alpha$  and  $C_\alpha$  become a maximum and a minimum (negative) at the second-order phase transition temperature  $T_N/|J|$ , respectively. This has also been tested by our calculations, because we have found exactly the same critical temperature ( $T_N/|J|$ ) for these calculations.

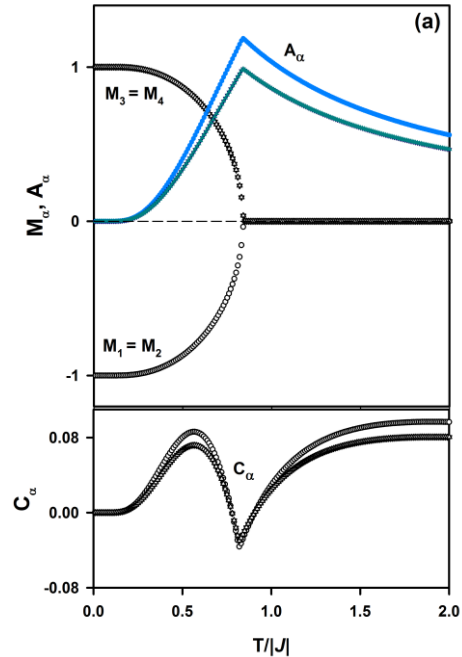


Figure 2. Thermal variations of the dynamic magnetizations for the various values of  $J'$  and  $h$ .  $T_N/|J|$  and  $T_f/|J|$  are the second- and first-order phase transition temperatures, respectively. a) Exhibiting a second-order phase transition



from the Néel (N) phase to the paramagnetic (P) phase for  $J' = -1.0$ ,  $J = -0.1$  and  $h=1.0$ ;  $T_N/|J| = 0.85$  is found.

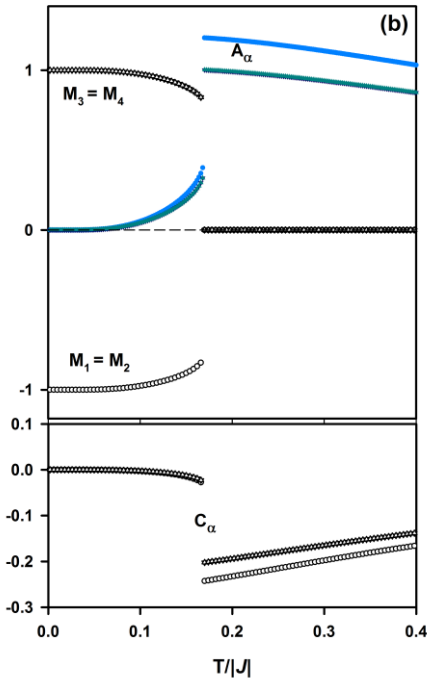


Figure 2. (Continued) b) Exhibiting a first-order phase transition from the N phase to the P phase for  $J' = -1.0$ ,  $J = -1.0$  and  $h=1.25$ ;  $T_t/|J| = 0.175$  is found.

Fig. 2(b) is plotted for  $J = -1.0$ ,  $J' = -1.0$  and  $h = 1.25$ . In Fig. 2(b),  $M_1 = M_2 = -M_3 = -M_4 = -1.0$  at the zero temperature and they go to zero discontinuously as the temperature increases; hence, the system undergoes a first-order phase transition from the N phase to the P phase at  $T_t/|J| = 0.175$ . Therefore,  $T_t/|J|$  is the first-order phase transition temperature where the discontinuity or jump occurs. We also checked this dynamic discontinuous transition by investigating the thermal behavior of the dynamic hysteresis loop areas  $A_\alpha$  and dynamic correlations  $C_\alpha$ , seen in Fig. 2(b). From the figure, one can see that if the temperature increases from zero, the  $A_\alpha$  and  $C_\alpha$  increase and decrease from zero to a certain positive non zero values, and  $A_\alpha$  and  $C_\alpha$  suddenly jump to the higher positive and lower negative values, respectively; hence, the first order phase transition occur at  $T_t/|J| = 0.175$ , which is exactly the first-order phase transition that is found by investigation of the thermal behavior of the  $M_\alpha$ ,  $A_\alpha$  and  $C_\alpha$ . Figure 2(c) is obtained for the values of  $J = -0.1$ ,  $J' = -1.0$  and  $h = 1.5$ . In this case, the system undergoes two successive phase transitions: The first one is first-order phase transition occurred at  $T_t/|J| = 0.175$  from the P phase to the N phase that is  $M_1 = M_2 = -M_3 = -M_4 = -1.0$ . The second is a second-order phase transition from the N phase to the P phase at  $T_N/|J| = 0.485$ . Two successive phase transitions were also experimentally found in  $TbB_4$  at  $T_{N1} = 24$  K and  $T_{N2} = 44$  K in the magnetic susceptibility measurements [21]. Moreover, two successive transitions have also been theoretically found on the magnetic properties of the spin-1/2 Ising-like XXZ model on the SSL with long-range interactions, using the quantum MC method [22].

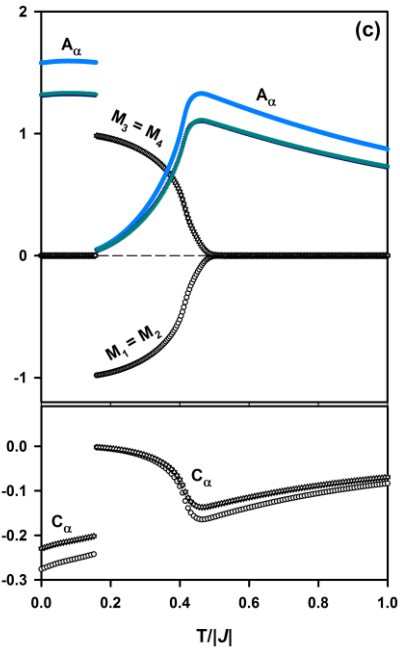


Figure 2. (Continued) c) Exhibiting two successive phase transition at two different phase transition temperatures for  $J' = -1.0$ ,  $J = -0.1$ ,  $h/|J| = 1.5$ , and  $0.16$  and  $0.485$  are found  $T_t/|J|$  and  $T_N/|J|$ , respectively.

Since we have characterized the nature of DPTs and obtained the DPT points, we can now present the dynamic phase diagrams of the system. The calculated phase diagrams in the  $(T/|J|, h/|J|)$  plane are presented in Fig. 3 for  $J = -1.0$  and various values of  $J'$ . In Fig. 3, the solid and dashed lines represent the dynamic second- and first-order phase transition lines, respectively, and the dynamic tricritical point is denoted by a filled triangle. From these phase diagrams following interesting phenomena have been observed. (i) Fig. 3(a) is obtained for  $J' = -0.1$ , and in the phase diagram, at high temperature ( $T$ ) and high external magnetic field ( $h$ ), the solutions are paramagnetic (P); and at low values of  $T$  and  $h$ , are Néel (N) phase. The dynamic phase boundaries between these regions,  $N \rightarrow P$ , are the second- and first-order phase transition lines at low and high values of the temperature, respectively. Fig. 3(a) also shows that the second- and first-order lines combine at the tricritical points and this combination separates the N phase from P phase. (ii) Fig.3(b) is illustrated for  $J' = -0.5$ . In addition to the combination of the second- and first order lines combined at the tricritical points as in Fig.3(a), there is a phase region with the coexistence N+C and N+P phases separated from each other with only second-order lines at lower temperature and magnetic fields. The phase diagram also exhibits a reentrant behavior, i.e., for the  $1.28 \leq h/|J| < 1.38$  as the temperature increases, the system passes from the P phase to the N+P phase, and passes to the P phase again. In spin systems, reentrant behavior can be understood as follows. At high temperatures, the entropy is the most important factor and uncorrelated fluctuations determine the thermodynamics. The system is then in the P phase bias due to the applied field. As the temperature is lowered, the energy and entropy are both important and the correlated fluctuations affect the dominance of either phase significantly. The system enters the ordered phase. At low temperatures, the energy is

important, not the entropy, and the system reenters the P phase again. (iii) Fig. 3(c) is illustrated for  $J' = -1.0$ . This phase diagram is similar to Fig. 3(b), except that the reentrant phenomenon disappears. Moreover, the second-order phase transition between the N+C and N+P phases is increased, but other phase transition line between the N+P and P states is decreases due to the impact of bilinear interaction parameter. (iv) For  $J' = -2.0$ , the phase diagram is presented in Fig. 3(d). While this phase diagram has the same phase topology as the diagram in Fig. 3(a), but only differs from Fig. 3(a) in which the C phase is settled instead of the N phase.

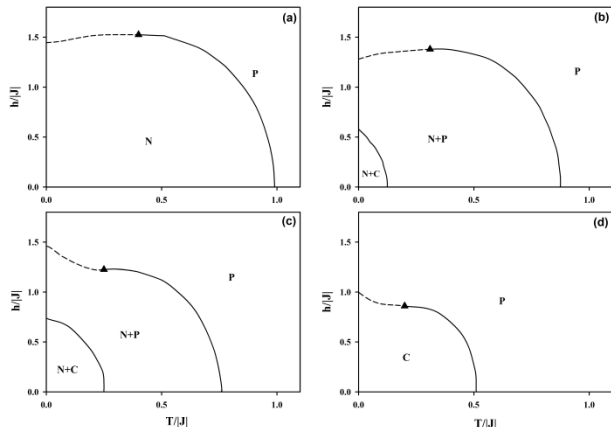


Figure 3. The phase diagrams in the  $(T/|J|, h/|J|)$  plane for  $J = -1.0$ . Dashed and solid lines represent the first- and second-order phase transition temperature, respectively. The tricritical point are indicated with filled triangle. a)  $J' = -0.1$ , b)  $J' = -0.5$ , c)  $J' = -1.0$ , d)  $J' = -2.0$ .

#### 4. Summary and Conclusion

In this study, we have studied the dynamical aspects of a SSL in the presence of a time-dependent oscillating external magnetic field within the mean-field approach and the Glauber-type stochastic dynamics. The mean-field dynamic equations for the magnetizations are derived by employing the Glauber transition rates. First, we have studied time variations of the magnetizations in order to find the phases in the system. Second, the dynamic magnetizations, dynamic hysteresis loop areas, and the dynamic correlations have been calculated and studied as functions of the temperature. These studies lead us to characterize the nature (continuous and discontinuous) of dynamic phase transitions as well as to obtain the dynamic phase transition (DPT) points. The dynamic phase diagrams are presented in the  $(T/|J|, h/|J|)$  plane. We found that the behavior of the system strongly depends on the values of interaction parameter and four different phase diagram topologies are found. The phase diagrams exhibit the dynamic tricritical point where the first-order phase transition line signals the change from the first- to the second-order phase transition. According to values of Hamiltonian parameters, besides the paramagnetic (P), Néel (F) and Collinear (C) fundamental phases, two mixed phase regions, i.e., N+C, N+P, exist in the system. The obtained results are in good agreement with some experimental and theoretical results.

We expect that our detailed theoretical investigation may stimulate further researches to study the nonequilibrium or dynamic theoretical and experimental researches on the magnetic properties of the frustrated model as well as to research on its magnetism. Moreover this work may shed some light on future experimental researches for the further study of all the SSL magnets.

#### References

- [1] Diep H.T., Frustrated Spin Systems, World Scientific, Singapore, 2004.
- [2] Shastry S. and Sutherland B., Exact ground state of a quantum mechanical antiferromagnet, *Physica B & C* vol.108, 1069, 1981.
- [3] Smith R.W. and Keszler D.A., Synthesis, structure, and properties of the orthoborate  $\text{SrCu}_2(\text{BO}_3)_2$ , *J. Solid State Chem.* vol. 93, 430-435, 1991.
- [4] Kageyama H., Yoshimura K., Stern R., Mushnikov N.V., Onizuka K., Kato M., Kosuge K., Slichter C.P., Goto T., Ueda Y., *Phys. Rev. Lett.* vol.82 3168 1999.
- [5] Onizuka K., Kageyama H., Narumi Y., Kindo K., Ueda Y. and Goto T., *J. Phys. Soc. Jpn.* 69 1016 2000.
- [6] Yoshii S., Yamamoto T., Hagiwara M., Shigekawa A., Michimura S., Iga F., Takabatake T. and K. Kindo, *J. Phys.: Conf. Ser.* vol.51 59 2006.
- [7] Michimura S., Shigekawa A., Iga F., Sera M., Takabatake T., Ohoyama K. and Okabe Y., *Physica B*, vol.378-380 596 2006.
- [8] Yoshii S., Yamamoto T., Hagiwara M., Takeuchi T., Shigekawa A., Michimura S., Iga F., Takabatake T. and Kindo K., *J. Magn. Magn. Mater.* vol.310 1282 2007.
- [9] Yoshii S., Yamamoto T., Hagiwara M., Michimura S., Shigekawa A., Iga F., Takabatake T. and Kindo K., *Phys. Rev. Lett.* vol.101 087202 2008.
- [10] Siemensmeyer K., Wulf E., Mikeska H.-J., Flachbart K., Gabani S., Mates S., Priputen P., Evdokimova A., Shitsevalova N., *Phys. Rev. Lett.* vol.101 177201 2008.
- [11] Tomé T. and de Oliveira M.J., *Phys. Rev. A* vol.41 4251 1990.
- [12] Glauber R.J., *J. Math. Phys.* vol.4 294 1963.
- [13] Jiang Q., Yang H.N., Wang G.C., *Phys. Rev. B* vol.52 14911 1995.
- [14] Robb D.T., Xu Y.H., Hellwig O., McCord J., Berger A., Novotny M.A. and Rikvold P.A., *Phys. Rev. B* vol.78 134422 2008.
- [15] Samoilenko Z.A., Okunev V.D., Pushenko E.I., Isaev V.A., Gierlowski P., Kolwas K. and Lewandowski S.J., *Inorganic Mater.* vol.39 836 2003.
- [16] Kanuga K. and Çakmak M., *Polmer* vol.48 7176 2007.
- [17] Huang W.C., Huo L., Feng J.J., Yan Z.B., Jia X.T., Gao X.S., Qin M.H. and Liu J.-M., Dynamic magnetization process in the frustrated Shastry-Sutherland system  $\text{TmB}_4$  *EPL* vol.102, 37005, 2013.
- [18] Kudasov Y.B., Korshunov A.S., Pavlov V.N. and Maslov D.A., Dynamics of magnetization in frustrated spin-chain system  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ , *Phys. Rev. B* vol.78, 132407, 2008.
- [19] Kudasov Y.B., Korshunov A.S., Pavlov V.N. and Maslov D.A., Relaxation and Magnetization Dynamics of Frustrated Spin-Chain Systems, *Low Temp. Phys.* vol.159, 76-79, 2010.
- [20] Deviren S.A. and Deviren B., Dynamic phase transitions and dynamic phase diagrams of the Ising model on the Shastry-Sutherland lattice *J. Magn. Magn. Mater.*, vol.402, 94-100, 2016.

- [21] Fisk Z., Maple M.B., Johnston D.C. and Woolf L.D., Multiple phase transitions in rare earth tetraborides at low temperature, *Solid State Commun.* 39, 1189-1192, 1981.
- [22] Suzuki T., Tomita Y. and Kawashima N., Magnetic properties of the spin-12 XXZ model on the Shastry-Sutherland lattice: Effect of long-range interactions, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 180405(R).

# COLOUR CHANGE IN ELECTROCHROMIC PRUSSIAN BLUE DEPENDING ON THE PARTICLE SIZE AND DEPOSITION TIME

## ELEKTROKROMİK PRUSYA MAVİSİNİN PARTİKÜL BOYUTU VE KAPLAMA SÜRESİNE BAĞLI RENK DEĞİŞİMİ

Ahmet Özkan<sup>a</sup>, Cansu Noberi<sup>b</sup>, Cengiz Kaya<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul, Türkiye, E-posta: ytu.ahmet@gmail.com

<sup>b</sup>Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul, Türkiye, E-posta: cnoberi@yildiz.edu.tr

<sup>c</sup>Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul, Türkiye, E-posta: cengizk@yildiz.edu.tr

### Özet

Akıllı cam teknolojisinde, verim arttırmak için yapılan çeşitli çalışmaların yanı sıra farklı malzeme kullanımları ya da kullanılan malzemelerin nano teknolojinin gelişmesiyle birlikte, nano boyuta indirerek performans artırımına dayalı çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Özellikle elektrokromik cam teknolojisi için kullanılan inorganik "Prusya Mavisi" pigmenti görsel ve performans olarak kullanım önceliği kazanmaktadır. Proje kapsamında yapılan çalışmalar, Prusya Mavisi'nin üretimi ve üretim aşamasında partikül boyunun küçültülmesi üzerine çalışmaları içermektedir. Böylelikle renk değiştirme özelliğinin partikül boyutu ile ilişkisi incelenmiştir. Ayrıca farklı boyut küçültme yöntemleri ve kaplama süresinin etkisi üzerine de çalışmalar devam etmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Akıllı cam, elektrokromik, Prusya Mavisi, renk değiştirme

### Abstract

In addition to the researches on improving efficiency through smart (switchable) glass technologies, further studies are being conducted using different materials and owing to the advancements in nano technology, reducing their sizes to nano dimension. Because of its visual properties and high performance, the inorganic "Prussian Blue" pigment which is particularly used in electrochromic glass technologies, is preferred. The studies conducted within the project consist of the production of the Prussian Blue and the reduction of its particle size. And with that the relation between the ability to change colors and the particle size is being analyzed. Furthermore, the researches on different size reducing methods and effect of deposition time continue.

**Keywords:** Smart glass, electrochromic, Prussian Blue, changing color

### 1. Giriş

Cam binlerce yıl öncesinden beri medeniyetimizin bütün gelişim aşamalarında gerek sıradan eşyaların üretiminde gerekse dönemin teknolojik icatlarında çokça kez kullanılmıştır. Fakat yine de söz konusu cam olduğunda akla ilk gelen şey pencerelerdir. Cam, ışığın geçmesine izin verirken, ortamı dışındaki diğer insanlardan ve nesnelere ayırır. Ancak özel yaşamını gizlemek veya

güneş ışığını önlemek istendiği zaman geçirgenlik sorun yaratılmaktadır. Bu nedenle akıllı cam teknolojisi kullanılmaya ve geliştirilmeye çalışılmaktadır.

"Akıllı" sözcüğü cam sistemlerinin değişen çevresel koşullar karşısında kontrol edilebilme yeteneğini göstermektedir. Akıllı camlar genel olarak üzerlerindeki ısı, ışık yoğunluğu ve elektriksel alana bağlı olarak berrak durumdan renkli duruma geçerek optik özelliklerini değiştirebilen camlardır.[1]

Akıllı camlar pasif ve aktif kontrollü camlar olarak iki gruba ayrılmaktadırlar:

1. Pasif kontrollü camlar: Fotokromik ve termokromik camlar
2. Aktif kontrollü camlar: Elektrokromik camlar

Fotokromik camlar gün ışığına duyarlıdır ve geçirgenlikleri gün ışığındaki değişikliklere göre değişmektedir. Isıya duyarlı termokromik camlar, cam yüzey sıcaklığının belli bir seviyeye ulaşmasıyla renk değiştirmektedirler.

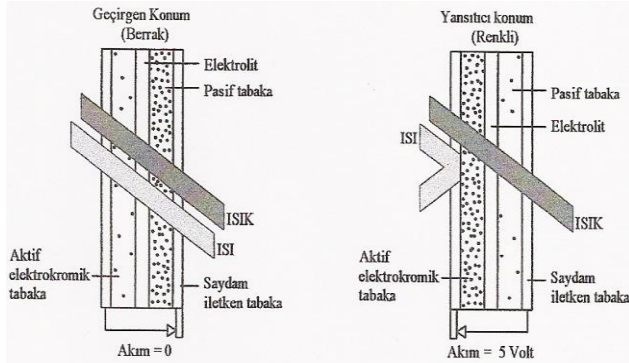
Aktif kontrol olanağı sağlayan elektrokromik camlar ise, el ile veya otomatik olarak kontrol edilebilmekte, düşük bir elektrik akımı yardımıyla camın güneş ısı kazanç katsayıları ve ışık geçirgenlikleri belli aralıklarda lineer olarak değiştirilebilmektedir.

Her kontrol stratejisinin binanın ısı davranışlarına ve konfor koşullarına olan etkileri farklıdır. Örneğin, fotokromik camlar, iç ortamda gün ışığı seviyesinin kontrol edilmesinde uygun olmakla birlikte güneş ısı kazançlarına karşı duyarlı değildirler. Termokromik camlar ise ısı etkilerine tepki vermekte ancak gün ışığı geçirgenliğini etkin olarak sağlayamamaktadırlar. Dinamik olarak kontrol edilebilen elektrokromik camlar özellikle yüksek performanslı bina uygulamalarında kullanıcı konforu ve enerji etkinlik açısından diğer akıllı cam teknolojilerine göre daha yüksek potansiyele sahiptir. [2]

### 1.1 Elektrokromik Cam Teknolojisi

Elektrokromizm, malzeme yüzeyine düşük elektrik akımı uygulanması ile malzemenin geçirgenlik özelliklerinin değişmesiyle sonuçlanan ve malzemenin kimyasal yapısında değişiklikler oluşturan bir durumdur. Elektrokromik (EC) cam sistemlerinde yaklaşık 1 mikron kalınlığında çok katmanlı film tabakası olarak uygulanan film katmanına belirli bir volt elektrik voltajı uygulanarak cam yüzeyi berrak konumdan mavi renkli konuma geçebilmekte ve böylece cam yüzeyinden gün ışığının geçişi ve güneş ısı kazancı azalmaktadır. Elektrokromik

pencerelerin çalışma prensibi Şekil 1 de verilmiştir. Burada cam sistemi toplam beş film tabakasından oluşmaktadır. Voltajın saydam iletken tabakaya uygulanması ile elektrokimyasal reaksiyon oluşmakta ve iyonların elektrokromik tabakalar arasındaki hareketi camın optik özelliklerini değiştirmektedir. Akım azaltıldığında tabaka berrak renge dönüşmekte ve akım geri verildiğinde ise dış iletken film tabakası iyonların merkez elektrolit üzerinden hareketine neden olarak elektrokromik tabakanın koyu mavi renge ulaşmasına neden olmaktadır. Ana elektrokromik tabakanın dengelenmesiyle sistemin geçirgenliği lineer olarak azaltılabilmekte ya da artırılabilir [3].



Şekil 1- Elektrokromik Pencere Teknolojisi

Elektrokromik cam teknolojisi için kullanılan çeşitli aktif tabaka tercihleri mevcuttur. Ancak renk değişimi; performans ve maliyet düşünüldüğünde üstünde en çok çalışılan malzeme Prusya Mavisi olarak isimlendirilen inorganik pigmenttir. Projede kullanılan Prusya Mavisi, laboratuvar ortamında üretilmiştir. Üretilen Prusya Mavisinin üretim aşamasında ve sonrasında uygulanan işlemlerle partikül boyunun küçültülerek renk değişimine olan etkisi incelenmiştir. [4]

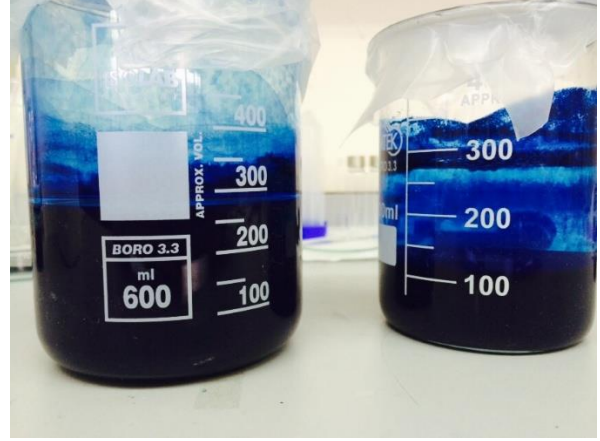
## 2. Deneysel Çalışmalar

Prusya Mavisi partiküllerinin boyutunu küçültmek için sentez sırasında kullanılan malzemelerin miktarı önemlidir. Ayrıca sentez sırasında uygulanan ilave işlemler ile partikül boyutu kontrolü sağlanabilmektedir.

### 2.1 Sentez

- 5 ml 0.05 M HCl asit
- 10 ml 0.05 M  $K_3[Fe(CN)_6]$
- 10 ml 0.05 M  $FeCl_3$

Reçete oluşturup bu üç bileşen karıştırıldığında 25 ml'lik Prusya Mavisi çözeltisi oluşturulmaktadır. Bu çözelti iletken camların kaplanmasında kullanılıp kontrast testi yapılacaktır. Ancak çözeltide partikül büyüklüğü nedeniyle koloidal yapı oluşturulamayıp partiküllerin kısa sürede çökelti oluşturması söz konusudur. Bu nedenle 300 ml lik Prusya Mavisi çözeltisi oluşturulup beklemeye alınmış ve partiküllerin davranışı gözlenmiştir.



Şekil 2- Yeni hazırlanmış ve bekletilmiş çözelti

Şekil 2 de bulunan çözeltilerden sol tarafta olan yeni üretilen, sağ tarafta ki ise 1 saat bekletilen çözeltidir. Partikül boyutunun istenen optimal (50 nm - 600 nm) değerden büyük olmasından dolayı çözelti Ph değeri 7 den düşük olup iyonların pozitif yükü yüklenmelerine rağmen, partiküllerin bir birlerine uyguladıkları itme kuvveti yerçekiminden fazla değildir. Bu nedenle partikül boyutu küçültülerek çözelti elde etmek, kaplama kalitesi ve elde edilen çözeltinin kaplama için kullanıldığında maliyet / performans oranı için önemlidir. Bu nedenle sentez sonrası manyetik karıştırıcı ve ultrasonik prob yardımıyla partiküllerin kırılması sağlanmıştır.



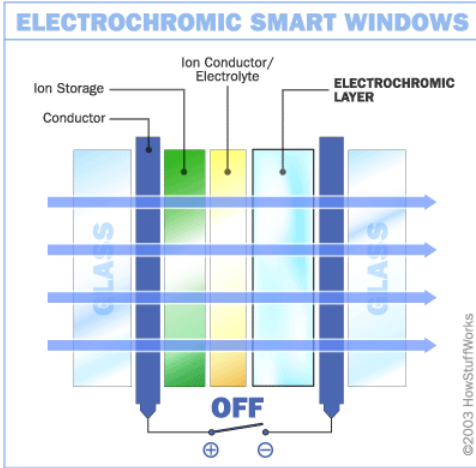
Şekil 3- Manyetik karıştırıcı ve ultrasonik prob

Şekil 3 te görüldüğü gibi ultrasonik prob karıştırıcı ile işlem sırasında partikül titreşimleri fazla olduğundan sıcaklık artmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte kısmi ergimeler sonucu aglomerasyon olacağından buzlu bir kap içerisinde beher konarak sıcaklığın düşmesi sağlanmıştır.



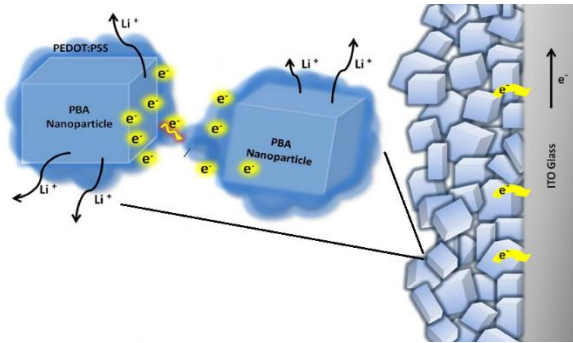
### 3. Sonuçlar

Elektrokromik Prusya Mavisinin performans artırımı için partikül boyutu küçültülüp pilot olarak ITO kaplı cam üzerine 20mV/sn lik voltaj ile kaplayıp 1.0 M'lık KCl homojen karışımı içinde renk değişimi gözlenmiştir.



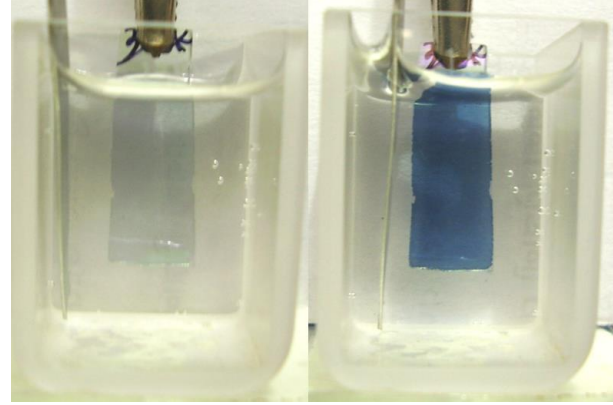
Şekil 4 – Elektrokromik sistem

Elektrokromik sistemler, şekil 4 te görüldüğü gibi iletken iki cam arasında iletken elektrolit sıvı-jel yardımıyla elektrik akımının taşındığı ve iyonların elektrokromik katmana girip etkileşime uğramasıyla renk değişimine neden olduğu sandviç yapılı sistemlerdir. Ancak renk değişimi için tüm sistemin kurulmasına gerek yoktur. Elektrokromik katmanın olduğu iletken bir cam ( elektrot) ve iletken bir sıvı yeterli olacaktır.



Şekil 5 – Kaplanma ve renk değişimi

Oluşturulan Prusya Mavisini çözeltisi içine daldırılan iletken cam elektrot ve karşıt alüminyum elektrot vasıtasıyla voltajın verilmesiyle cam elektrot üzerine kaplama yapılabilmektedir. Böylelikle elektrokromik katman eldesi sağlanmış olmaktadır. Ancak kontrastın her yerde aynı olması ve iyon giriş çıkışlarında renk değişimi hızı ve kalitesi önemli olduğundan partikül boyutu önemlidir. Ultrasonik prob kullanılmadan elde edilen Prusya Mavisini partikül boyutu ortalama 1200 nm iken, prob sonrası 800 nm ye kadar düşmektedir. Proba yapılan işlem sırasında işlem süresi ve uygulanan titreşim şiddetine bağlı deneyler devam etmektedir.



Şekil 6 – Kaplama sonrası voltaja bağlı renk değişimi

Kaplama kalitesini etkileyen diğer bir etken ise kaplama süresidir. Kaplama sürelerine bağlı iletken elektrot üzerinde kaplama kalınlığı artacaktır ve iyon çekişi düşecektir. Ayrıca kalın kaplamalarda renk değişimi için iyon giriş çıkışı daha zor olmaktadır. Bu nedenle optimum seviyede kaplama tercih edilmelidir. Şekil 6 da kaplama sonrası KCl çözeltisi içinde voltajın uygulanmasıyla birlikte elektrokromik tabaka içerisine iyon girip ışığın geçişine izin vermektedir. Bu nedenle şeffaf görünmektedir. Ancak iyonların çıkmasıyla birlikte ışık geçişi kapandığından akım verilmediği takdirde sağ tarafta ki gibi mavi görünmektedir. Elektrokromik Prusya Mavisini'nin partikül boyutuna yönelik deneyler yapılmıştır ve hali hazırda partikül analiz testleri ve kaplama süresine bağlı kontrast incelemesi devam etmektedir.

### Kaynaklar

- [1] Arasteh, D. (1995), "Advances in Window Technology: 1973-1993", Book Chapter in Advances in Solar Energy, An Annual Review of Research and Development, Vol.9. Edited by Karl W. Böer, American Solar Energy Society, Inc., Boulder CO.
- [2] Selkowitz, E.S. (1999), "High Performance Glazing Systems: Architectural Opportunities for the 21st Century", Proceedings from Processing Days Conference, Tampere, Finland, LBNL Report No: 42724
- [3] Lambert, C.M. (1998), "Smart Switchable Glazing for Solar Energy and Daylight Control", Solar Energy Materials and Solar Cells, No: 52, p.207-221
- [4] Sullivan, R., et al. (1994), "Effect of Switching Control Strategies on the Energy Performance of Electrochromic Windows", Proceedings of SPIE International Symposium on Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII, Freiburg, Germany.

# SOME STUDIES ON HYDROXYAPATITE BASED BIOACTIVE HYBRID COATINGS REINFORCED WITH METAL OXIDES

## METAL OKSİT TAKVİYELİ HİDROKSİAPATİT (HA) BAZLI BİYOAKTİF HİBRİD KAPLAMALAR ÜZERİNE BAZI ÇALIŞMALAR

Mehmet Topuz<sup>a</sup>, Burak Dikici<sup>a</sup>, Serap Güngör<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van, Türkiye, E-posta:mstopuz@gmail.com, buraddikici@yyu.edu.tr, serapgungor@yyu.edu.tr

### Özet

Metalik implantlar dayanım ve elastisite gibi üstün kütleli özelliklerine sahip olmasına rağmen yüzey özellikleri oldukça zayıftır. Bu nedenle, dokularla etkileşimi esnasında herhangi bir iltihap, pıhtı, alerji yada toksik etki oluşmaması için çeşitli modifikasyon teknikleri ile kaplanmaya çalışılmaktadır. Hidroksiapatit (HA) adı verilen kalsiyum-fosfat karakterli yapı kemikte bulunan kalsiyum tuzuna çok benzer olduğundan metalik implantların kaplanmasında en çok tercih edilen temel bileşendir. Ancak, HA'nın dokulara göre çok sert olması ve düşük sünekliliği nedeni ile direkt kullanımı oldukça sınırlıdır. Bu nedenle günümüzde HA yapısı TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve AgNO<sub>3</sub> gibi metalik oksitler ile takviyelendirilerek kullanılmaktadır.

**Anahtar kelimeler:** Hidroksiapatit, Kaplama, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>.

### Abstract

Metallic implants have weak surface properties, despite superior material properties in strength and elasticity. Therefore, different modification techniques studied in order to reduce the inflammation, clot, and allergic or toxic reaction during the interaction with tissues. Hydroxyapatite (HA), similar to calcium salts found in the bone, which have characteristic calcium phosphate structure, preferred as most coating material in metallic implants. However, direct application of HA is quite limited due to stiffness and low ductility when compared to tissue. Therefore, nowadays HA reinforced with metal oxide as TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and AgNO<sub>3</sub>.

**Keywords:** Hydroxyapatite, Coating, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub>.

### 1. Giriş

Metalik implantlar son yıllarda, sergiledikleri yüksek mekanik özellikleri ve kırılma toklukları nedeniyle biyomedikal malzeme olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Gelişmiş mekanik özelliklere sahip bir metalik implantın aynı zamanda klinik uygulamalar için uygun yüzey karakteristiklerine de sahip olması istenir. Bu nedenle metalik implantlarda yüzey kaplama uygulamaları biyoyum ve korozyon özelliklerinin iyileştirilebilmesi için olanaklar sunmaktadır. İmplant uygulamalarında kullanılacak malzemenin kendisini çevreleyen dokuların gelişimine engel olmayacak özelliklere sahip olması istenir. Özellikle implantasyon sonrası hasta şikâyetlerinde sıkça karşılaşılan problemler implant üzerinde stabilite kaybı, enfeksiyon, aşınma, periprostetik kırılma, doku uyumsuzluğu, aseptik kayıplardır. Günümüzde biyolojik

sistemlerle etkileştiğinde, osseointegrasyonu iyileştirecek implant geliştirme çalışmaları halen devam etmektedir.

Metalik implantlar dayanım ve elastisite gibi üstün kütleli özelliklerine sahip olmasına rağmen yüzey özellikleri oldukça zayıftır. Bu nedenle, dokularla etkileşimi esnasında herhangi bir iltihap, pıhtı, alerji yada toksik etki oluşmaması için metalik implantların yüzeyi çeşitli modifikasyon teknikleri ile kaplanmaya çalışılmaktadır [1].

Kimyasal formülü Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> olan ve hidroksiapatit (HA) adı verilen kalsiyum-fosfat karakterli bu yapı kemikte bulunan kalsiyum tuzuna çok benzer olduğundan metalik implantların kaplanmasında en çok tercih edilen temel bileşendir [2,3]. Ancak, HA'nın dokulara göre çok sert olması ve düşük sünekliliği nedeni ile direkt kullanımı oldukça sınırlıdır [4]. Özellikle metalik karakterli yapılar üzerine kaplandığında adhezyon direncini ve sünekliliklerini artırmak amacı ile polimerik, organik/inorganik, metalik oksit, yada biyocam benzeri yapılar ile birlikte kullanımı yoluna gidilmektedir.

Bu bildiride, metal oksitler ile modifiye HA matrisli hibrid kaplamalar üzerine güncel çalışmalar özetlenmiştir.

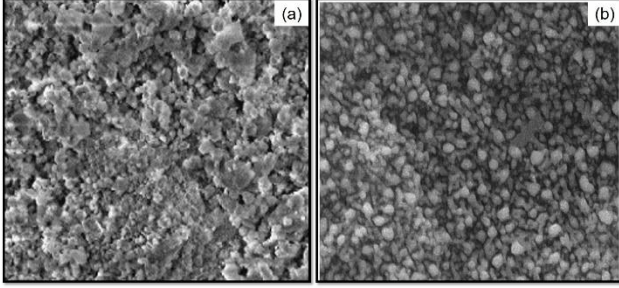
### 2. Metal Oksit Takviyeli HA Bazlı Biyoaktif Hibrid Kaplamalar

Kaplama bileşeni olarak saf hidroksiapatit'in kullanımı düşük mekanik özellikleri ve kırılgan yapısı nedeni ile oldukça sınırlıdır. Tüm bu olumsuzluklarına rağmen, HA'nın, implantın daha hızlı kemik tutunmasına sebep olduğu ve direkt kemik bağlanmasını hızlandırdığı da iyi bilinen bir gerçektir. Yapılan çalışmalarda, metal oksit takviyeli HA matrisli kaplamaların biyolojik özelliklerinin ve mekanik dayanımlarının iyileştiği ileri sürülmektedir. Özellikle, metal oksit katkılı bu hibrid kaplamalar sonrası implantın, biyoaktif ve kemik oluşumunu uyarıcı özelliklerinde fark edilir artışlar gözlemlendiği dile getirilmektedir. Literatür araştırmalarına bakıldığında HA'nın modifiye edilmesinde en çok tercih edilen metal oksit bileşenlerin titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>), zirkonyum dioksit (ZrO<sub>2</sub>) ve gümüş nitrat (AgNO<sub>3</sub>) olduğu görülmektedir. Adhezyon dayanımı için TiO<sub>2</sub>, sertlik ve aşınma dayanımı için zirkonyum dioksit ZrO<sub>2</sub> ve antibakteriyel özellik kazandırmak için AgNO<sub>3</sub> bileşenlerinin HA ile birlikte kullanılabileceği tavsiye edilmektedir. Aşağıdaki bölümlerde bu üç bileşenin metalik yapılar üzerine kaplanması esnasında elde edilen anahtar bulgulara yer verilmiştir.

#### 2.1. HA/TiO<sub>2</sub> Kaplamalar

Biyoaktif kaplamalarda HA yapısı içerisine TiO<sub>2</sub> takviyesi, HA ile yüzey arasındaki adhezyon dayanımını, kemik hücre gelişimini ve hücre büyümesini arttırdığından dolayı oldukça ilgi çekicidir [5].

Wen ve arkadaşları [6] 600 ile 800°C arasında bir sıcaklıkta sinterlenen HA matrisli kaplamada, TiO<sub>2</sub> yapısının sahip anataz - rutil dönüşümünü gerçekleştirdiği dile getirilmiştir. Yaptıkları X ışını difraksiyon analizlerinde ise (XRD) analizlerinde artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte HA yapısının kristalizasyon değerinin arttığı tespit edilmişlerdir. Bu durum başka araştırmacılar tarafından gözlemlenmiştir [5,7,8]. Şekil 1'deki gibi içerisinde herhangi bir mikro çatlak bulunmayan ancak değişik boyutlarda gözeneklere sahip HA+TiO<sub>2</sub> kaplamaların çevre dokunun yüzeye tutunmasını arttırabileceği söylenmektedir [5,6,9-11].



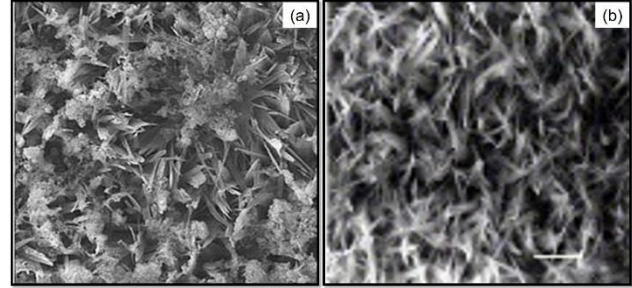
Şekil 1. Ti64 HA+TiO<sub>2</sub> (a) kaplamaların poroz yapılı [9] ve (b) çatlaksız morfolojileri [10].

Çizelge 1 'de HA+TiO<sub>2</sub> biyohibrid kaplamaların adhezyon dayanımı üzerine yapılan çalışmalar bir araya getirilmiştir. Çizelge incelendiğinde; HA yapısına TiO<sub>2</sub> takviyesinin ara yüzeyde adhezyon dayanımını arttırdığı [8], artan TiO<sub>2</sub> miktarı ile birlikte ara yüzeyde adhezyon dayanımının arttığı gözlemlenmiştir [13,14]. Yine bu sonuçlara göre; kaplama kalınlığı azaldıkça ara yüzeydeki adhezyon dayanımının arttığı ortaya konmuştur [14]. Ayrıca farklı sinterleme sıcaklıklarının adhezyon dayanımı üzerine etkisini araştıran çalışmalarda artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte adhezyon dayanımının arttığı, örneğin sinterleme sıcaklığının 450°C'den 750°C'ye çıkması ile başlangıç değerine oranla %47 'lik bir artış sağlanabileceği belirtilmiştir [5]. TiO<sub>2</sub> takviyesi ile birlikte artan adhezyon dayanımının TiO<sub>2</sub>'nin HA ile titanyum (Ti) yüzeyler arasında kimyasal ilgisinden (affinite) kaynaklandığı [15], artan sıcaklık ile birlikte artan adhezyon dayanımının ise HA yapısının artan sıcaklıkla kristalizasyon değerinin artması sonucu olduğu söylenmiştir [12]. Kapama öncesi

yüzele uygulanan kumlama işleminin adhezyon değerini %30 ila 50 arasında arttırdığı, artan kaplama kalınlığı ile adhezyon değerinin ~%20 ila 40 arasında azaldığı görülmüştür [16]. Başka bir çalışmada ise [11], katmanlı yapılan HA+TiO<sub>2</sub> kaplamaların adhezyon dayanımının hibrid kaplamalara göre daha fazla olduğu ortaya konmuştur. HA+TiO<sub>2</sub> hibrid kaplamaların hücre tepkilerini belirlemek üzere in-vitro şartlar altında yapılan araştırmalarda, kaplamaların artan TiO<sub>2</sub> yapısından dolayı biyoaktivitesinin oldukça gelişmiş olduğu [14,17], simüle edilmiş vücut sıvısı (SBF) içerisinde artan bekletme süreleri ile birlikte hücre benzeri (apatite) yapıların büyüdüğü ve sayısının çoğaldığı gözlemlenmiştir [5,9,15]. Kaplamalarda artan TiO<sub>2</sub> miktarı ile birlikte yüzey pürüzlülük değerinde %14'lük bir artış gözlemlenmiş, artan yüzey pürüzlülüğü ile birlikte apatite yapıların daha belirgin olarak çoğaldığı gözlemlenmiştir [15].

## 2.2. HA/ZrO<sub>2</sub> Kaplamalar

Zirkonyum oksidin tek başına kemik ile direkt bir bağ kurabilme yeteneğine sahip olmaması nedeni ile biyomedikal uygulamalarda HA ile kullanımı kaçınılmazdır [18]. Ancak, HA+ZrO<sub>2</sub> biyoaktif hibrid kaplamalar üzerine yapılan çalışmalarda, ZrO<sub>2</sub> 'nin HA'nın biyoyumluluğunun yanı sıra adhezyon dayanımı ve sertlik gibi mekanik özelliklerini artırdığı görülmüştür [19,20]. ZrO<sub>2</sub> aynı zamanda HA'nın bilinen morfolojik yapısı üzerinde de etkilidir (Şekil 2).



Şekil 2. HA+ZrO<sub>2</sub> kaplamaların (a) düzenli çiçek benzeri yapı içerisinde ince parçacıklar şeklinde pullanmış yapısı [19], (b) tüy benzeri yapısı [21].

Çizelge 1. HA+TiO<sub>2</sub> hibrid kaplamaların adhezyon dayanımları üzerine sinterleme sıcaklığı, kaplama kalınlığı ve sentezlenme yönteminin etkisi

Kaplama Bileşimi	TiO <sub>2</sub> Oranı (%)	Sentezlenme Yöntemi	Kalınlık (nm)	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Adhezyon Dayanımı (MPa)	Kaynak
1. Ti / HA+TiO <sub>2</sub>	16.6	Sol-jel	-	450	22	[5]
2. Ti / HA+TiO <sub>2</sub>	16.6	Sol-jel	-	550	36	
3. Ti / HA+TiO <sub>2</sub>	16.6	Sol-jel	-	650	45	
4. Ti / HA+TiO <sub>2</sub>	16.6	Sol-jel	-	750	50	
1. Ti / HA	-	Hidrotermal-elektrokimyasal	-	-	11	[13]
2. Ti / HA+TiO <sub>2</sub>	7.5	Hidrotermal-elektrokimyasal	-	-	15	
3. Ti / HA+TiO <sub>2</sub>	12.5	Hidrotermal-elektrokimyasal	-	-	16	
4. Ti / HA+TiO <sub>2</sub>	17.5	Hidrotermal-elektrokimyasal	-	-	18	
5. Ti / HA+TiO <sub>2</sub>	20	Hidrotermal-elektrokimyasal	-	-	19	
1. Ti / HA	-	Sol-jel	860	-	37	[14]
2. Ti / HA+TiO <sub>2</sub>	10	Sol-jel	880	-	46	
3. Ti / HA+TiO <sub>2</sub>	20	Sol-jel	810	-	56	
4. Ti / HA+TiO <sub>2</sub>	30	Sol-jel	800	-	58	

HA kaplamalarının pul benzeri ince uzun şekilde gelişim gösterdiği ve poroz bir morfolojiye sonuçlandığı görülmüş fakat ZrO<sub>2</sub> takviyesinin eklentisi ile birlikte morfoloji tamamen değişmiş ve düzenli çiçek benzeri yapı içerisinde ince parçacıklar şeklinde pullanmış bir şekle büründüğü görülmektedir [19-21]. Yapı içerisinde artan ZrO<sub>2</sub> miktarı ile birlikte HA molekülleri arasındaki poroz yapının hâkim olduğu ve bu poroz yapı sayesinde hücre çoğalmasının hızlanacağı düşünülmüştür [21-25]. Çizelge 2'de HA+ZrO<sub>2</sub> kaplamaların kristalizasyon oranları sunulmuştur. Yapılan XRD analizlerinde HA+ZrO<sub>2</sub> kaplamaların yalnız HA kaplamalara oranla yaklaşık % 87 daha fazla kristalizasyon değerine sahip olduğu görülmüş ve bu yüksek kristalizasyon değerinin kemik yapısının kristalinitesine benzer olduğu tespit edilmiştir [19]. Çalışmalarda artan ısı işlem sıcaklığının kristalinite üzerine artan sıcaklık ile belirli bir düzeye kadar arttığı belirtilmektedir [25]. Artan ZrO<sub>2</sub> miktarı ile birlikte kristalleşmenin arttığı fakat belirli miktarın üzerinde katılan ZrO<sub>2</sub> takviyesinin HA yapısı içerisine girerek inhibitör görevi yaptığı düşünülmüştür [19,23]. HA yapısına ZrO<sub>2</sub> takviyesi ile birlikte adhezyon dayanımının arttığı birçok araştırmacı tarafından dile getirilmektedir (Çizelge 3) [22,24-28]. Ayrıca, takviye oranı arttıkça adhezyon dayanımının belirli bir orana kadar, fazla miktarda ZrO<sub>2</sub>'nin adhezyon dayanımını olumsuz etkilediği bildirilmiştir. Bu durumun ise takviye fazları arasındaki yüksek koheziv kuvvetlere ve yüksek porozite oranına

bağlı olduğu ifade edilmiştir [19]. Püskürtme yöntemiyle yapılan hibrid kaplamalarda artan püskürtme kuvveti ile birlikte adhezyon dayanımı artmış olup [22], bu yöntem ile HA/ZrO<sub>2</sub> katmanlı yapılacak kaplamaların ise adhezyon dayanımlarının daha yüksek olduğu bulunmuştur [29]. Ayrıca ZrO<sub>2</sub> takviyesi ile birlikte sertlik değerinin artacağı iyi bilinen bir gerçektir [20]. Korozyon testlerinde kaplamalarda artan ZrO<sub>2</sub> takviyesi ile birlikte hücre çoğalmasının geliştiği [19], artan bekletme zamanı ile birlikte hücrelerin çoğaldığı görülmüş, ZrO<sub>2</sub> takviyeli hibrid kaplamaların in-vitro biyoyumluluğunun implant malzemelerden beklenen düzeyde olduğu sonucuna varılmıştır [26]. SBF içerisinde bekletilen kaplamalarda artan bekleme süresi ile birlikte apatit yapısının kristalizasyonunun arttığı ve kaplamaların çözülme başlaması ile birlikte yapının bozulması sonucu adhezyon dayanımının düştüğü gözlemlenmiştir [24]. Elektrokimyasal korozyon çalışmalarında hem kaplanmamış hem de yalnız HA kaplanmış metal yüzeylere göre HA+ZrO<sub>2</sub> hibrid kaplamaların daha yüksek korozyon potansiyeli daha düşük pasifleşme akımı değerlerine sahip olduğu, ayrıca 20µm'luk kaplama kalınlığına kadar kaplamaların çukurcuk potansiyellerinin pozitif yönde arttığı daha kalın kaplamalarda düştüğü belirlenmiştir [21,26]. Böylelikle SBF içerisine metal salınımının önüne geçilebileceği ortaya konmuştur [26].

Çizelge 2. HA+ZrO<sub>2</sub> kaplamaların kristalizasyon oranları

Kaplama bileşimi	ZrO <sub>2</sub> (%)	Yöntem	Isıl işlem sıcaklığı (°C)	Kristalinite (%)	Kaynak
1. 316L / HA	-	Elektrolitik kaplama	-	45.95	[19]
2. 316L / HA+ZrO <sub>2</sub>	5	Elektrolitik kaplama	-	51.71	
3. 316L / HA+ZrO <sub>2</sub>	10	Elektrolitik kaplama	-	87.42	
4. 316L / HA+ZrO <sub>2</sub>	15	Elektrolitik kaplama	-	65.04	
1. 316L / HA	-	Sol-jel	-	75.00	[23]
2. 316L / HA+ZrO <sub>2</sub>	3	Sol-jel	-	78.00	
3. 316L / HA+ZrO <sub>2</sub>	5	Sol-jel	-	80.00	
4. 316L / HA+ZrO <sub>2</sub>	8	Sol-jel	-	72.00	
1. Ti-6Al-4V / HA+ZrO <sub>2</sub>	2-3	Plazma sprej	450	55.80	[25]
2. Ti-6Al-4V / HA+ZrO <sub>2</sub>	2-3	Plazma sprej	550	61.60	
3. Ti-6Al-4V / HA+ZrO <sub>2</sub>	2-3	Plazma sprej	650	74.40	
4. Ti-6Al-4V / HA+ZrO <sub>2</sub>	2-3	Plazma sprej	750	86.20	

Çizelge 3. HA+ZrO<sub>2</sub> hibrid kaplamaların adhezyon dayanımları

Kaplama bileşimi	ZrO <sub>2</sub> (%)	Yöntem	Püskürtme Gücü (W)	Adhezyon dayanımı (MPa)	Kaynak
1. 316L / HA	-	Elektrolitik kaplama	-	11.60 ± 1.10	[19]
2. 316L / HA+ZrO <sub>2</sub>	5	Elektrolitik kaplama	-	18.50 ± 1.40	
3. 316L / HA+ZrO <sub>2</sub>	10	Elektrolitik kaplama	-	20.80 ± 2.00	
1. Ti-6Al-4V / HA	-	Magnetron sıçratma	200	42	[22]
2. Ti-6Al-4V / HA+ZrO <sub>2</sub>	30	Magnetron sıçratma	200	48	
3. Ti-6Al-4V / HA+ZrO <sub>2</sub>	30	Magnetron sıçratma	300	54	
1. 316L / HA	-	Sol-jel	-	17.36 ± 1.48	[26]
2. 316L / HA+ZrO <sub>2</sub>	10	Sol-jel	-	22.47 ± 2.31	
3. 316L / HA+ZrO <sub>2</sub>	30	Sol-jel	-	27.32 ± 1.73	
1. Ti-6Al-4V / HA	-	Plazma sprej	40200	28.24 ± 3.68	[27]
2. Ti-6Al-4V / HA+ZrO <sub>2</sub>	5	Plazma sprej	40200	29.85 ± 2.46	
3. Ti-6Al-4V / HA+ZrO <sub>2</sub>	10	Plazma sprej	40200	31.95 ± 3.31	
1. Ti-6Al-4V / HA	-	Plazma sprej	42000	28.60 ± 3.20	[29]
2. Ti-6Al-4V / HA+ZrO <sub>2</sub>	10	Plazma sprej	40200	32.50 ± 4.20	
3. Ti-6Al-4V / HA/ZrO <sub>2</sub>	-	Plazma sprej	40200	36.20 ± 3.00	



## 2.2. HA/AgNO<sub>3</sub> Kaplamalar

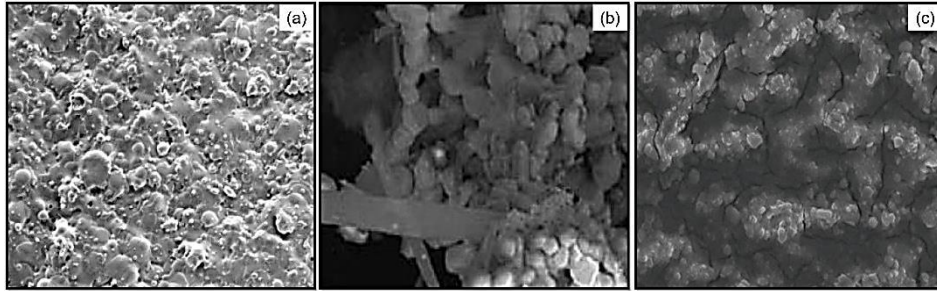
AgNO<sub>3</sub> katkılı HA hibrid kaplamalar üzerine yapılan çalışmalarda AgNO<sub>3</sub>'ün mikrop yapılarının kontrol altına alınması için sahip olduğu antibakteriyel özellikten faydalanılmaya çalışılmıştır. Şekil 3'de sunulan SEM görüntülerinde, HA yapısına eklenen Ag<sup>+</sup> iyonlarının morfolojide çok fazla etki bırakmadığı [30,31], yüzey morfolojilerinin üniform, çatlaksız ve porozitesiz olduğu [31-34], aşırı doymuş kalsifikasyon çözeltileri (SCS) içerisinde yapılan bekletmeler sonucunda yüzeylerde topaklanmalar olduğu, topaksı yapıların üzerinde Ag partiküllerinin bulunduğu gözlemlenmiştir [35,36].

Başka bir çalışmada ise [36], yüzeylerin mikro çatlaklı yapıya sahip olduğu, bu durumun kaplamaların ön kurutma safhasındaki büzülmeden kaynaklanabileceği ön görülmüştür. Ag takviyeli HA kaplamalarda HA yapısı içerisindeki Ca iyonlarının Ag tarafından yer değiştirildiği bulunmuştur [31,32,37]. Kaplamaların XRD sonuçlarında HA yapısı içerisindeki Ca iyonları ile yer değiştiren Ag iyonlarının etkisi ile birlikte HA piklerinin daha düşük açılara kaydığı [36], ayrıca kristalizasyon değerinin de azaldığı ortaya konmuştur [34]. Artan Ag takviyesi ile birlikte Ag piklerinin şiddetinde artış gözlemlenmiştir [38]. SBF sonrası SEM görüntüsünde HA+Ag kaplamalar üzerinde apatit yapılarının oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.a) [39]. Üretilen HA+AgNO<sub>3</sub> kaplamaların antibakteriyel etkisini ölçmek için yapılan bakteri testlerinde, hem gram pozitif (*Staphylococcus Aureus*) hem de gram negatif (*Escherichia coli*) bakterilere karşı kaplamanın etkili olduğu saptanmıştır [32-35,40]. SBF testlerinde 24 saat sonunda Ag iyon salınımının yüksek olduğu, ancak ilginç bir şekilde daha sonra sabitlendiği gözlemlenmiştir [31]. Şekil 4 (b)'de bir Ag takviyeli HA biyoaktif hibrid kaplamada 2 günlük kültür testleri sonunda büyüyen hücreler ve 20 ppm 'e kadar AgNO<sub>3</sub> takviyesinin mükemmel antibakteriyel etki

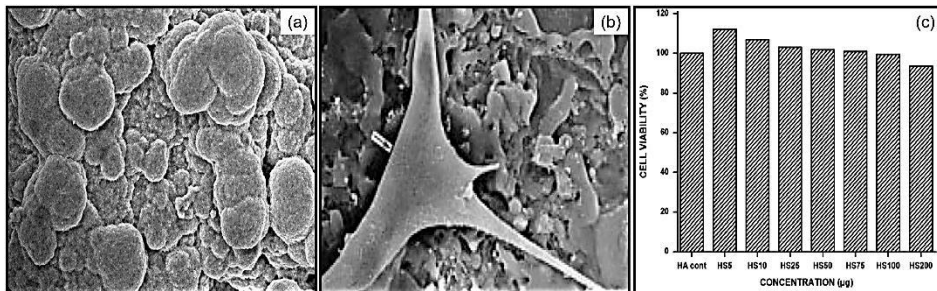
gösterdiği ortaya konmuştur [41]. Şekil 4 (c)'de görüldüğü üzere yapılan hücre kültürü testlerinde artan Ag takviyesi ile birlikte hücre çoğalmasının azaldığı [40,42,43], bakteriyel etkinin arttığı gözlemlenmiş, sonuç olarak optimum bir Ag takviyesine ihtiyaç duyulduğu ortaya konmuştur [33].

## 3. Sonuçlar

- İmplant uygulamalarında yaygın olarak kullanılan metalik malzemeler dayanım ve süneklik gibi üstün kütleli özelliklere sahip olmasına rağmen yüzey özellikleri zayıftır. Biyomalzeme yüzeyi yüzüt içerisinde canlı dokularla doğrudan temastadır ve dokunun implanta cevabı yüzey özelliklerine bağlıdır.
- Metalik malzeme yüzeylerinin hidroksiapatit bazı metal oksitler ile kaplanmasındaki en önemli etkenler, canlı doku ile implantın ilk teması halindeki biyoaktifliği sağlayarak osteointegrasyonu iyileştirmektedir.
- HA içerisine katılan metal oksitler taban malzeme ile kurdukları kimyasal bağlar ve HA yapısı içerisine oluşturdukları poroziteler ile apatit yapısını implant üzerinde çekirdeklenmesine ve kemik oluşum sürecinin hızlanmasına katkı sunmaktadırlar.
- HA'nın adhezyon dayanımını artırmak için özellikle TiO<sub>2</sub>, sertlik ve aşınma dayanımı kazandırmak için zirkonyum dioksit ZrO<sub>2</sub> ve antibakteriyel özellik sağlamak istendiğinde ise AgNO<sub>3</sub> bileşenlerinin kullanılabilmesi tavsiye edilmektedir.
- Bu bileşenlerin kendilerinden beklenen özellikleri sağlayabilmeleri için optimum değerlerde kullanılmaları gerektiği, aksi takdirde yapı içerisinde advers reaksiyonlara sebep olacağı görülmüştür.



Şekil 3. (a) HA+AgNO<sub>3</sub> kaplamanın genel yüzey morfolojisi [31], (b) apatit morfolojisi içerisindeki küçük beyaz renkli Ag parçacıkları [34], (c) iyon geçişine sebep olacak kaplama içinde var olan nano boyuttaki çatlaklar [35].



Şekil 4. HA+AgNO<sub>3</sub> kaplamaların antibakteriyel ve SBF testleri sonucu (a) yüzeyinde oluşan apatit benzeri kemik yapı [38], (b) kaplama yüzeyinde büyüyen hücreler [40], (c) Ag takviye oranının antibakteriyel özellik üzerine etkisi [39].



## Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 114M437 numaralı proje kapsamında yapılmıştır.

## Kaynaklar

- [1] Odederken, J.C.E., Welting, T.J.M., Arts, J.J.C., Walenkamp, G.H.I.M. and Emans, P.J., Modern Orthopaedic Implant Coatings — Their Pro's, Con's and Evaluation Methods, Modern Surface Engineering Treatments. InTech. Chap. 3. 2013.
- [2] Ong, J.L. and Chan, D.C.N., Hydroxyapatite and Their Use As Coatings in Dental Implants: A Review, Crit. Rev. Biomed. Eng. vol. 28, 1-41, 1999.
- [3] Goodman, S.B., Yao, Z., Keeney, M. and Yang, F., The Future of Biologic Coatings for Orthopedic Implants, Biomaterials. vol. 34, 3174-3183, 2013.
- [4] Qu, J., Lu, X., Li, D., Ding, Y., Leng, Y., Weng, J., Qu, S., Feng, B. and Watari, F., Silver/hydroxyapatite composite coatings on porous Titanium surfaces by sol-gel method, J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater. vol. 97B, 40-48, 2011.
- [5] Han, J.Y., Yu, Z.T. and Zhou, L., Hydroxyapatite/titania composite bioactivity coating processed by sol-gel method, Appl. Surf. Sci. vol. 255, 455-458, 2008.
- [6] Wen, C.E., Xu, W., Hu, W.Y. and Hodgson, P.D., Hydroxyapatite/titania sol-gel coatings on titanium-zirconium alloy for biomedical applications, Acta Biomater. vol. 3, 403-410, 2007.
- [7] Montenero, A., Gnappi, G., Ferrari, F. and Cesari, M., Sol-gel derived hydroxyapatite coatings on Titanium substrate, J. Mater. Sci. vol. 35, 2791-2797, 2000.
- [8] Milella, E., Cosentino, F., Licciulli, A. and Massaro, C., Preparation and characterisation of titania/hydroxyapatite composite coatings obtained by sol-gel process, Biomaterials. vol. 22, 1425-1431, 2001.
- [9] He, G., Hu, J., Wei, S.C., Li, J.H., Liang, X.H. and Luo, E., Surface modification of titanium by nano-TiO<sub>2</sub>/HA bioceramic coating, Appl. Surf. Sci. vol. 255, 442-445, 2008
- [10] Kumar, R.R. and Wang, M., Functionally graded bioactive coatings of hydroxyapatite/titanium oxide composite system, Mater. Lett. vol. 55, 133-137, 2002.
- [11] Farnoush, H., Aldıç, G. and Çimenoglu, H., Functionally graded HA-TiO<sub>2</sub> nanostructured composite coating on Ti-6Al-4V substrate via electrophoretic deposition, Surf. Coat. Tech. vol. 265, 7-15, 2015.
- [12] Kim, H.W., Koh, Y.H., Li, L.H., Lee, S. and Kim, H.E., Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method, Biomaterials. vol. 25, 2533-2538, 2004.
- [13] Xiao, X.F., Liu, R.F. and Zheng, Y.Z., Characterization of hydroxyapatite/titania composite coatings codeposited by a hydrothermal-electrochemical method on titanium, Surf. Coat. Tech. vol. 200, 4406-4413, 2006.
- [14] Kim, H.W., Kim, H.E., Salih, V. and Knowles, J.C., Hydroxyapatite and Titania Sol-Gel Composite Coatings on Titanium for Hard Tissue Implants; Mechanical and In Vitro Biological Performance, J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater. vol. 72B, 1-8, 2005.
- [15] Im, K.H., Lee, S.B., Kim, K.M. and Lee, Y.K., Improvement of bonding strength to titanium surface by sol-gel derived hybrid coating of hydroxyapatite and titania by sol-gel process, Surf. Coat. Tech. vol. 202, 1135-1138, 2007.
- [16] Piveteau, L.D., Gasser, B. and Schlapbach, L., Evaluating mechanical adhesion of sol-gel titanium dioxide coatings containing calcium phosphate for metal implant application, Biomaterials. vol. 21, 2193-2201, 2000.
- [17] Ramires, P.A., Romito, A., Cosentino, F. and Milella, E., The influence of titania/hydroxyapatite composite coatings on in vitro osteoblasts behaviour, Biomaterials. vol. 22, 1467-1474, 2001.
- [18] Ruhi, G., Modi, O. P. and Singh, I. B., Hot Corrosion Behavior of Sol-Gel Nano Structured Zirconia Coated 9Cr1Mo Ferritic Steel in Alkali Metal Chlorides and Sulphates Deposit Systems at High Temperatures, JSEMAT. vol. 3, 55-60, 2013.
- [19] Shojaee, P. and Afshar, A., Effects of zirconia content on characteristics and corrosion behavior of hydroxyapatite/ZrO<sub>2</sub> biocomposite coatings codeposited by electrodeposition, Surf. Coat. Tech. vol. 262, 166-172, 2015.
- [20] Rabiee, S.M., Azizian, M. and Nourouzi, S., Influence of zirconia on microstructure of bioactive glass coated on stainless steel for biomedical application, ICoBE International Conference on Biomedical Engineering, 27-28, 2012.
- [21] Yen, S.K., Chiou, S.H., Wu, S.J., Chang, C.C., Lin, S.P. and Lin, C.M., Characterization of electrolytic HA/ZrO<sub>2</sub> double layers coatings on Ti-6Al-4V implant alloy, Mater. Sci. Eng. C. vol. 26, 65-77, 2006.
- [22] Zhao, Y.T., Zhang, Z., Dai, Q.X., Lin, D.Y. and Li, S.M., Microstructure and bond strength of HA(+ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Ti6Al4V composite coatings fabricated by RF magnetron sputtering, Surf. Coat. Tech. vol. 200, 5354-5363, 2006.
- [23] Salehi, S. and Fathi, M.H., Elaboration of Sol-Gel Derived Hydroxyapatite / Yttria Stabilized Zirconia Composite Coatings Obtained for Biomedical Application, Defect Diffus. Forum. vol. 312-315, 894-899, 2011.
- [24] Gu, Y.W., Khor, K.A., Pan, D. and Cheang, P., Activity of plasma sprayed yttria stabilized zirconia reinforced hydroxyapatite/Ti-6Al-4V composite coatings in simulated body fluid, Biomaterials. vol. 25, 3177-3185, 2004.
- [25] Li, H., Li, Z.X., Li, H., Wu, Y.Z. and Wei, Q., Characterization of plasma sprayed hydroxyapatite/ZrO<sub>2</sub> graded coating, Mater. Des. vol. 30, 3920-3924, 2009.
- [26] Balamurgan, A., Balossier, G., Kannan, S., Michel, J., Faure, J. and Rajeswari, S., Electrochemical and structural characterisation of zirconia reinforced hydroxyapatite bioceramic sol-gel coatings on surgical grade 316L SS for biomedical applications, Ceram. Int. vol. 33, 605-614, 2007.

- [27] Chang, E., Chang, W.J., Wang, B.C. and Yang, C.Y., Plasma spraying of zirconia-reinforced hydroxyapatite composite coatings on titanium, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* vol. 8, 193-200, 1997.
- [28] Chou, B.Y. and Chang, E., Microstructural characterization of plasma-sprayed Hydroxyapatite-10 wt% ZrO<sub>2</sub> composite coating on titanium, *Biomaterials.* vol. 20, 1823-1832, 1999.
- [29] Chou, B.Y. and Chang, E., Plasma-sprayed hydroxyapatite coating on titanium alloy with ZrO<sub>2</sub> second phase and ZrO<sub>2</sub> intermediate layer, *Surf. Coat. Tech.* vol. 153, 84-92, 2002.
- [30] Ciobanu, C.S., Massuyeau, F., Violeta, L. and Predoi, D., Structural and physical properties of antibacterial Ag-doped nano-hydroxyapatite synthesized at 100°C, *Nanoscale Res. Lett.* vol. 6, 613-620, 2011.
- [31] Feng, Q.L., Kim, T.N., Wu, J., Park, E.S., Kim, J.O., Lim, D.Y. and Cui, F.Z., Antibacterial effects of Ag-HAp thin films on alumina substrates, *Thin Solid Films.* vol. 335, 214-219, 1998.
- [32] Ghani, Y., Coathup, M.J., Hing, K.A. and Blunn, G.W., Development of a Hydroxyapatite Coating Containing Silver for the Prevention of Peri-Prosthetic Infection, *J. Orthop. Res.* vol. 30, 356-363, 2012.
- [33] Qu, J., Lu, X., Li, D., Ding, Y., Leng, Y., Weng, J., Qu, S., Feng, B. and Watari, F., Silver/hydroxyapatite composite coatings on porous titanium surfaces by sol-gel method, *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.* vol. 97B, 40-48, 2011.
- [34] Stanic, V., Janackovic, D., Dimitrijevic, S., Tanaskovic, S.B., Mitric, M., Pavlovic, M.S., Krstic, A., Jovanovic, A. and Raicevic, S., Synthesis of antimicrobial monophasic silver-doped hydroxyapatite nanopowders for bone tissue engineering, *Appl. Surf. Sci.* vol. 257, 4510-4518, 2011.
- [35] Ciobanu, G., Ilisei, S. and Luca, C., Ag-Loaded Hydroxyapatite Coatings On Polyurethane Surfaces by Biomimetic Deposition, *Rev. Roum. Chim.* vol. 58, 223-227, 2013.
- [36] Jankovic, A., Erakovic, S., Dindune, A., Veljovic, D., Stevanovic, T., Janackovic, D. and Stankovic, V.M., Electrochemical impedance spectroscopy of a silver-doped hydroxyapatite coating in simulated body fluid used as a corrosive agent, *J. Serb. Chem. Soc.* vol. 77, 1609-1623, 2012.
- [37] Mo, A., Liao, J., Xu, W., Xian, S., Li, Y. and Bai, S., Preparation and antibacterial effect of silver-hydroxyapatite/titania nanocomposite thin film on titanium, *Appl. Surf. Sci.* vol. 255, 435-438, 2008.
- [38] Murakami, T., Noda, I., Nakahira, A., Miyamoto, H. and Mawatari, M., Evaluation of the structure of Ag in thermal sprayed Ag-containing hydroxyapatite coatings, *J. Ceram. Soc. Jpn.* vol. 123, 667-671, 2015.
- [39] Chen, Y., Zheng, X., Xie, Y., Ji, H., Ding, C., Li, H. and Dai, K., Silver release from silver-containing hydroxyapatite coatings, *Surf. Coat. Tech.* vol. 205, 1892-1896, 2010.
- [40] Rajendran, A., Barik, R.C., Natarajan, D., Kiran, M.S. and Pattanayak, D.K., Synthesis, phase stability of hydroxyapatite-silver composite with antimicrobial activity and cytocompatibility, *Ceram. Int.* vol. 40, 10831-10838, 2014.
- [41] Feng, Q.L., Cui, F.Z., Kim, T.N. and Kim, J.W., Ag-substituted hydroxyapatite coatings with both antimicrobial effects and biocompatibility, *J. Mater. Sci. Lett.* vol. 18, 559-561, 1999.
- [42] Trujillo, N.A., Oldinski, R.A., Ma, H., Bryers, J.D., Williams, J.D. and Papat, K.C., Antibacterial effects of silver-doped hydroxyapatite thin films sputter deposited on titanium, *Mater. Sci. Eng. C.* vol. 32, 2135-2144, 2012.
- [43] Yanovska, A.A., Stanislavov, A.S., Sukhodub, L.B., Kuznetsov, V.N., Illiashenko, V.Y., Danilchenko, S.N. and Sukhodub, L.F., Silver-doped hydroxyapatite coatings formed on Ti-6Al-4V substrates and their characterization, *Mater. Sci. Eng. C.* vol. 36, 215-220, 2014.

# INVESTIGATION ON MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF Ni-B-Zn BASED ELECTROCHEMICAL COATINGS

## Ni-B-Zn ESASLI ELEKTROKİMYASAL KAPLAMALARIN MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Aydın KARABULUT<sup>a,\*</sup>, Mustafa DURMAZ<sup>a</sup>, Bülent KILINÇ<sup>b</sup>, Uğur ŞEN<sup>a</sup>, Şaduman ŞEN<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya, Türkiye,

<sup>b</sup>Sakarya Üniversitesi, Arifiye Meslek Yüksek Okulu, Kaynak Bölümü, Sakarya, Türkiye,

E-posta: akarabulut@sakarya.edu.tr, mdurmaz@sakarya.edu.tr,

bkilinc@sakarya.edu.tr, ugunsen@sakarya.edu.tr, sdmnsen@sakarya.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, elektrokimyasal yöntemle üretilen Ni-B-Zn esaslı kaplamaların mikro yapısal özellikleri incelenmiştir. Kaplama işlemi yardımcı elektrot olarak platin, referans olarak Ag/AgCl elektrodun kullanıldığı üç elektrot sistemiyle standart hücre içerisinde AISI 1020 çeliği üzerine gerçekleştirilmiştir. Daha sonra kaplamalara 400°C'de 1 saat süre ile ısıtılma işlemi uygulanmıştır. Çelik yüzeyinde oluşan Ni-B-Zn esaslı kaplamaların mikroyapı incelemeleri ve faz analizleri SEM-EDS ve XRD kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen kaplamaların tabaka kalınlığı ve mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Mikroyapı incelemelerinde kaplamanın çelik altlıklar üzerinde düzgün ve homojen bir şekilde dağılmış ve 8,27±0,72-12,77±0,57µm arasında değişen kalınlıklarda gerçekleştiği belirlenmiştir. Yapılan faz analizi sonucunda kaplamada Ni, Zn, NiZn, FeNi, NiZn<sub>3</sub>, NiZn<sub>7.33</sub>, Ni<sub>2</sub>B ve Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> fazlarının varlığı belirlenmiştir. Ayrıca kaplamaların sertlik değerlerinin çinko bileşimine bağlı olarak 908±18-945,6±23 HV arasında değiştiği tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Elektrokimyasal Kaplama, Nikel Borür, Mikroyapısal Karakterizasyon

### Abstract

In this study, the microstructural properties of Ni-B-Zn based coatings produced by electrodeposition were investigated. Coating process was carried out within a standard cell with Ag/AgCl using platinum as auxiliary and saturated calomel as reference electrodes onto AISI 1020 steel substrate. Then, heat treatment was applied to coatings at 400°C a period of 1 hour. The microstructure investigation and phase analyzes of the Ni-B-Zn-based coating that formed on the steel surface were carried out by SEM-EDS and XRD. And thickness of the layer and microhardness measurements of coating were made. Microstructural analysis of the coating on steel substrates were distributed as compact and homogeneous and its thickness was determined between 8,27±0,72-12,77±0,57µm. In result of phase analyzes, the presence of phases were determined Ni, Zn, NiZn, FeNi, NiZn<sub>3</sub>, NiZn<sub>7.33</sub>, Ni<sub>2</sub>B and Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> in coating. And the result of hardness value in coating was changed depending on Zn composition between 908±18-945,6±23 HV.

**Keywords:** Electrochemical Coating, Nickel Boride, Microstructural Characterization

### 1. Giriş

Endüstride kullanılan makine ve ekipman parçaları farklı şartlar altında korozyon, aşınma ve oksidasyon gibi olaylara maruz kalarak zarar görmektedir [1]. Malzeme üretmek için kullanılan bir prosestir [3], [4]. Bu teknik ile yarı iletkenler, saf metaller, kompozitler, sert kaplamalar, polimerler ve seramikler başarılı bir şekilde farklı iletken altlıklar üzerine biriktirebilmektedir [5]–[7]. Elektrokimyasal kaplama yöntemini diğer kaplama yöntemlerinden ayıran özellikleri; kontrol kolaylığı, düşük maliyet ve endüstriyel uygulanabilirlik olması, yüksek üretim hızı ve çok yönlülük şeklinde sıralayabiliriz [8], [9]. Elektrokimyasal kaplama için hazırlanan çözeltiler sulu veya susuz solüsyonlar olabilir. Bu yöntemde metaller, metalin yaygın bulunan nitrat, klorür ve sülfat tuzlarının sulu çözeltilerinden üretilirler [10]. Elektrokimyasal kaplama yöntemi ile çeşitli altlıklar üzerine pek çok farklı metal ve alaşımlar biriktirmekle birlikte en yaygın kullanılanı nikel, çinko ve alaşımlarıdır [10], [11]. Elektrokimyasal nikel kaplamalar koruyucu ve dekoratif görüntü özelliklerinden dolayı pek çok endüstriyel uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [12]. Nikelin yanı sıra fosfor, çinko ve bor kullanımı sertlik, korozyon ve aşınma direncini arttırmaktadır. Ni-B, Ni-P ve Ni-B-P esaslı kaplamalar üzerine pek çok çalışma mevcuttur. Ancak elektrokimyasal yöntemle üretilen Ni-B-Zn esaslı kaplamalarla ilgili çalışmalar sınırlıdır [12]–[14].

Elektrokimyasal kaplama yöntemi, ikinci bir işleme gerek kalmaksızın tek aşamada nano-kompozit kaplamalar üretmek için kullanılan bir prosestir [3], [4]. Bu teknik ile yarı iletkenler, saf metaller, kompozitler, sert kaplamalar, polimerler ve seramikler başarılı bir şekilde farklı iletken altlıklar üzerine biriktirebilmektedir [5]–[7]. Elektrokimyasal kaplama yöntemini diğer kaplama yöntemlerinden ayıran özellikleri; kontrol kolaylığı, düşük maliyet ve endüstriyel uygulanabilirlik olması, yüksek üretim hızı ve çok yönlülük şeklinde sıralayabiliriz [8], [9]. Elektrokimyasal kaplama için hazırlanan çözeltiler sulu veya susuz solüsyonlar olabilir. Bu yöntemde metaller, metalin yaygın bulunan nitrat, klorür ve sülfat tuzlarının sulu çözeltilerinden üretilirler [10]. Elektrokimyasal kaplama yöntemi ile çeşitli altlıklar üzerine pek çok farklı metal ve alaşımlar biriktirmekle birlikte en yaygın kullanılanı nikel, çinko ve alaşımlarıdır [10], [11]. Elektrokimyasal nikel kaplamalar koruyucu ve dekoratif görüntü özelliklerinden dolayı pek çok endüstriyel uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [12]. Nikelin yanı sıra fosfor, çinko ve bor kullanımı sertlik, korozyon ve aşınma direncini arttırmaktadır. Ni-B, Ni-P ve Ni-B-P esaslı kaplamalar üzerine pek çok çalışma mevcuttur. Ancak elektrokimyasal yöntemle üretilen Ni-B-Zn esaslı kaplamalarla ilgili çalışmalar sınırlıdır [12]–[14].

Bu çalışmada, elektrokimyasal kaplama yöntemi ile Ni-B-Zn esaslı kaplama üretebilmek ve elde edilen kaplamaların mikroyapı incelemeleri, faz analizleri, kaplama kalınlığı ve sertlik ölçümleri hedeflenmiştir.

### 2. Deneysel Çalışmalar

#### 2.1. Altlık Hazırlama ve Kaplama İşlemi

Bu çalışmada altlık malzeme olarak 10x10 mm ebatlarında hazırlanmış AISI 1020 çeliği kullanılmıştır. Bu tür kaplamalarda altlık hazırlama son derece önemli bir işlem olduğu için numunelerin yüzeyi kaplama işlemi öncesinde metalografik olarak hazırlanmıştır. Kaplama banyosunda

NiSO<sub>4</sub> ve NiCl nikel kaynağı, borondimetilamin ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> bor kaynağı ve ZnSO<sub>4</sub> çinko kaynağı olarak kullanılmıştır (Çizelge 1). Kaplama çözeltileri saf su kullanılmak suretiyle hazırlanmış olup her bir kaplama işlemi için yeni çözelti kullanılmıştır. Kaplama işlemleri Gamry marka potansiyostat/galvanostat cihazında üç elektrot tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Platin, yardımcı elektrot doymuş Ag/AgCl ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Kaplama işlemleri, Çizelge 1'de verilen şartlarda ve bileşimlerde gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemleri sonrasında malzemelere 400°C'de yaklaşık 1 saat süre ile ısı işlem uygulanmıştır.

Çizelge 1. Elektrokimyasal kaplama çözeltisinin kimyasal kompozisyonu ve çalışma şartları

ÇÖZELTİ KOMPOZİSYONU	
Kimyasal Madde	Miktar
NiSO <sub>4</sub>	250 gr/L
NiCl	60 gr/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	130 gr/L
Borondimetilamin	3 gr
ZnSO <sub>4</sub>	40-80-160 gr/L

ÇALIŞMA ŞARTLARI	
Banyo Sıcaklığı	45±3°C
Karıştırma Hızı	900 rpm
pH	2,5
Kaplama Süresi	1200 sn
Akım	20 mA

## 2.2. Mikroyapı Karakterizasyonu

Üretilen kaplamaların mikroyapılarının SEM ile incelenebilmesi için altın kaplama yapılmıştır. EDS analizleri alındıktan sonra yapılan kaplama ile yüzeyde parlamayan ve tüm tanelerin görüntüsü net olarak çıkması sağlanmıştır. Mikroyapı incelemeleri ise Jeol JSM 5600 marka bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile yapılmıştır.

## 2.3. Faz Analizi

Çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının faz analizi için Rigaku D/MAX 2200/PC marka X ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Analiz sırasında Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5408 \text{ \AA}$ ) x-ışını demeti kullanılarak fazların tespitinde ASTM kartlarından yararlanılmıştır.

## 2.4. Kaplama Kalınlığı ve Sertlik Ölçümleri

Kaplama kalınlığı ölçümleri Positector marka elektromanyetik ölçüm probu ile manyetik ve eddy akımları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm öncesi altlık olarak kullanılan kaplanmamış AISI 1020 altlıklar üzerinde kalibrasyon yapılmıştır. Kaplama kalınlıkları numunelerde her biri farklı bölgeden alınan beşer ölçümün aritmetik ortalaması alınmak suretiyle belirlenmiştir.

Üretilen kaplamaların kesitten sertliklerinin incelenebilmesi için geleneksel numune hazırlama prosedürü takip edilerek ilk önce kaplama yapılan numuneler kesilmiştir. Daha sonra kesilen numuneler iletken bakalite alınarak

zımparalama işlemi uygulanmıştır. Bu işlem, yarı otomatik bir cihazda, 60, 120, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 nolu SiC zımparalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numuneler 0.1  $\mu\text{m}$ 'lik elmas solüsyon ile parlatma ve %2 'lik nital çözeltisi ile dağlanmak suretiyle mikroyapıları açığa çıkarılmıştır. Bu sayede altlık ve kaplamalar sertlik ölçümleri alınırken net bir şekilde ayrılması sağlanmıştır.

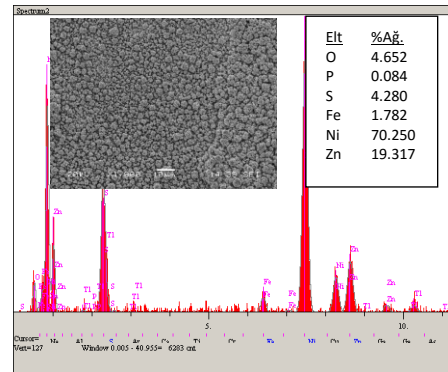
Farklı banyo bileşimlerinde elde edilen kaplamaların mikrosertlik ölçümleri Leica VMHT marka cihazda vickers sertlik ucu kullanılmak suretiyle 10 sn. süreyle 5 gram yük altında gerçekleştirilmiştir. Her bir numuneden en az 5 adet ölçüm alınmış ve ortalamaları kaydedilmiştir.

## 3. Deneysel Sonuçlar ve İrdemeler

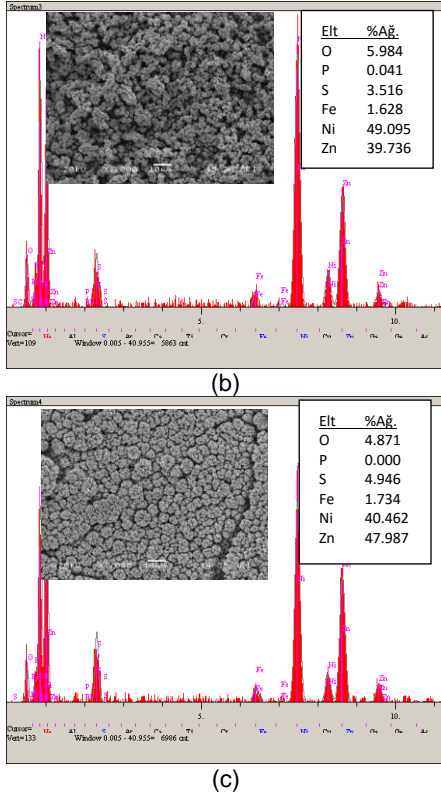
### 3.1. Mikroyapısal Karakterizasyon

Yapılan EDS analizler sonucunda kaplamadaki Zn miktarı arttıkça oluşan tanelerin üzerindeki S iğnesel olarak kaplama yüzeyinde birikmektedir (Şekil 1). Kaplamada çok düşük oranda yer alan kükürdün çözelti içerisine katılan ZnSO<sub>4</sub>'tan geldiği düşünülmektedir.

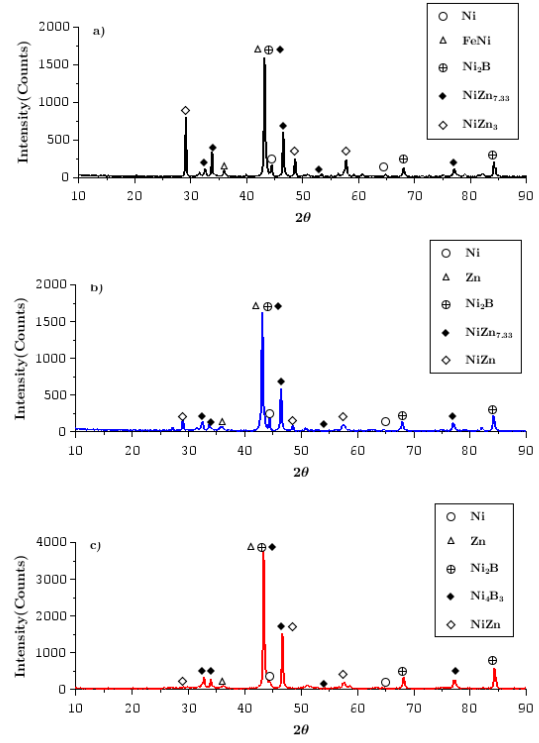
Çeliklerin yüzeyinde oluşan kaplamaların SEM incelemeleri ısı işlem sonrası yüzeyden alınmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemelerinde kaplamanın çelik altlıklar üzerinde düzgün ve homojen bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Şekil 2'de ısı işlem sonrası kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri görülmektedir. Mikrograflarda görüldüğü üzere iki farklı renkte gözlemlenen tane oluşumu söz konusudur. Daha önceki yapmış olduğumuz çalışmalarda [3] bu tane boyutunun ısı işlem öncesi düşük olduğu ancak ısı işlem sonrası boyutlarının arttığı gözlemlenmiştir. ısı işlem sonrası yüzeylerin SEM-EDS incelemelerinde temel yapının nikelenden oluştuğu ve empürite olarak çok az miktarda O, S ve P bulunduğu belirlenmiştir. Aynı durum Şekil 1'de verilen elementel dağılım haritalarında da görülmektedir. Kaplamalarda beklenen yapı Ni-B-Zn esaslı olup ancak bilindiği üzere B elementinin EDS analizi ile tespit edilmesi mümkün değildir.



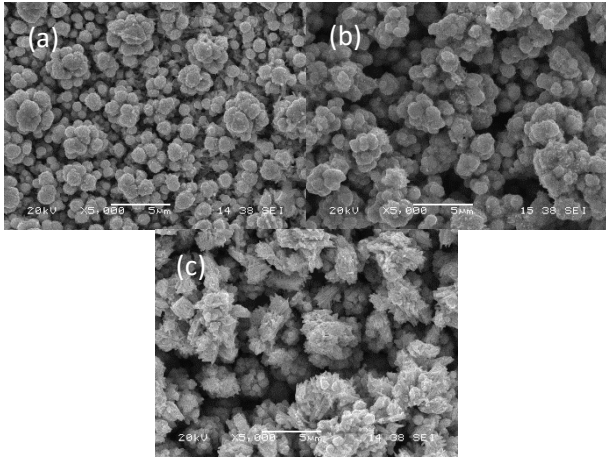
(a)



Şekil 1. (a) Zn40, (b) Zn80 ve (c) Zn160 içeren kaplamaların SEM-EDS analizleri



Şekil 3. (a) Zn160, (b) Zn80 ve (c) Zn40 içeren kaplamaların XRD paternleri



Şekil 2. Ni-B-Zn esaslı elektrokimyasal kaplamaların SEM görüntüleri, (a) Zn40, (b) Zn80, (c) Zn160

### 3.2. Faz Analizi

AISI 1020 çeliğinin yüzeyinde elektrokimyasal olarak oluşturulan kaplama tabakasının X-ışınları difraksiyon analizi incelemelerinde Ni, Zn, NiZn, FeNi, NiZn<sub>3</sub>, NiZn<sub>7.33</sub>, Ni<sub>2</sub>B ve Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> fazlarından oluştuğu belirlenmiştir. Elde edilen kaplamaların x-ışını difraksiyon paterni Şekil 3'te görülmektedir.

Kaplamalardaki faz analizi sonuçları incelendiğinde ZnSO<sub>4</sub> miktarı arttıkça kaplamada oluşan NiZn faz miktarı artmaktadır. Ayrıca kaplamadaki NiZn miktarının artması ile kaplama içerisinde bulunan Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> ve Ni<sub>2</sub>B faz miktarları azalmaya başlamıştır. Bununla birlikte Zn160'ın faz diyagramı incelendiğinde NiZn fazı NiZn<sub>3</sub> fazına dönüşmüştür. Dahası ZnSO<sub>4</sub> miktarının artması kaplama içerisinde bulunan metalik Zn (çinko) miktarını önce artırmakta daha sonra ise oluşan diğer fazlardan dolayı Fe-Ni fazı oluşmaktadır.

### 3.3. Kaplama Kalınlığı ve Sertlik Ölçümleri

Her bir numuneden en az 5 adet kalınlık ölçümü alınmış ve ortalamaları kaydedilmiştir. Farklı Zn bileşimlerinde çelik yüzeyinde elde edilen kaplama kalınlıklarının 8,27±0,72-12,77±0,57µm arasında değiştiği görülmektedir. Elektromanyetik prob yardımı ile ölçülen kaplama kalınlıkları Çizelge 2'de verilmektedir. Çizelgedeki ortalamalara bakıldığında ZnSO<sub>4</sub> miktarındaki artışın kaplama kalınlığının artmasına yol açtığı görülmektedir.

Literatürde birçok çalışmada ikinci faz ilavesinin mikro sertliği artırdığı rapor edilmektedir. Bunun nedeni olarak da ikinci faz partiküllerinin tane inceltici ve yük transferi ile sağladığı bildirilmektedir [15]. Çözelti içerisine eklenen ZnSO<sub>4</sub>, oluşan kaplamada NiZn ve NiZn<sub>3</sub> faz miktarını arttırmaktadır. Bu faz miktarlarının artması altlık üzerinde oluşturulan kaplamanın kesitten alınan sertlik değerlerini arttırmıştır. Kaplamaların sertlik değerlerinin çinko bileşimine bağlı olarak 908±18-945,6±23 HV arasında değiştiği tespit edilmiştir. Farklı bileşimdeki kaplama



çözeltilerinden elde edilen kaplamaların mikro sertlikleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Zn miktarının değişimine bağlı olarak Ni-B-Zn esaslı kaplamaların kalınlık ve mikrosertlik değerleri

	1.Bileşim Zn40	2.Bileşim Zn80	3.Bileşim Zn160
Kaplama Kalınlığı (µm)	8,27±0,72	9,62±0,52	12,77±0,57
Mikrosertlik (HV)	908±18	928,2±23	945,6±23

#### 4. Bulgular

- Ni-B-Zn esaslı kaplamalar AISI 1020 çeliği üzerinde üç elektrot tekniği kullanılarak elektrokimyasal olarak başarıyla gerçekleştirilmiştir.
- Mikroyapı incelemelerinde kaplanmanın çelik altlıklar üzerinde düzgün ve homojen bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Yüzey incelemelerinde banyo bileşimine yapılan Zn ilavesine bağlı olarak tanesnel oluşumların ve boyutlarının arttığı belirlenmiştir.
- Yapılan faz analizi sonucunda kaplamada Ni, Zn, NiZn, FeNi, NiZn<sub>3</sub>, NiZn<sub>7.33</sub>, Ni<sub>2</sub>B ve Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> fazlarının varlığı belirlenmiştir.
- Yüzeyde oluşan kaplama kalınlıklarının Zn oranına bağlı olarak ve 8,27±0,72-12,77±0,57µm kalınlığında gerçekleştiği belirlenmiştir. Kaplamaların sertlik değerlerinin çinko bileşimine bağlı olarak 908±18-945,6±23 HV arasında değiştiği tespit edilmiştir.

#### 5. Referanslar

- [1] Karabulut A. and Toplan N., Yeni Nesil Malzeme (Metalik Camlar), Metal Dünyası Dergisi, Sayı: 265 Temmuz 2015.
- [2] Bund A. and Thiemi D., Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and nickel, Surface & Coatings Technology, 201, 7092-7099, (2007).
- [3] Demirkıran A. Ş., Şen U., Özdemir Ö. and Şen Ş., Ni-B esaslı elektrokimyasal kaplamaların mikroyapısal özellikleri, 13th International Materials Symposium (IMSP'2010), Pamukkale University, Denizli, Turkey, 13-15th October 2010.
- [4] Aruna S. T., William Grips V. K., and Rajam K. S., Ni-based electrodeposited composite coating exhibiting improved microhardness, corrosion and wear resistance properties, J. Alloys Compd., vol. 468, no. 1-2, pp. 546-552, Jan. 2009.
- [5] Bekish Y. N., Poznyak S. K., Tsybulskaya L. S., and Gaevskaya T. V., Electrodeposited Ni-B alloy coatings: Structure, corrosion resistance and mechanical properties, Electrochimica Acta, vol. 55, no. 7, pp. 2223-2231, Feb. 2010.
- [6] Kang J.-X., Zhao W.-Z., and Zhang G.-F., Influence of electrodeposition parameters on the deposition rate and microhardness of nanocrystalline Ni coatings, Surf. Coat. Technol., vol. 203, no. 13, pp. 1815-1818, Mar. 2009.

- [7] Pompei E., Magagnin L., Lecis N., and Cavallotti P. L., Electrodeposition of nickel-BN composite coatings, Electrochimica Acta, vol. 54, no. 9, pp. 2571-2574, Mar. 2009.
- [8] Rashidi A. M. and Amadeh A., The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings, Surf. Coat. Technol., vol. 202, no. 16, pp. 3772-3776, May 2008.
- [9] Ghaziof S. and Gao W., The effect of pulse electroplating on Zn-Ni alloy and Zn-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings, J. Alloys Compd., vol. 622, pp. 918-924, Feb. 2015.
- [10] Velichenko A. B., Portillo J., Alcobé X., Sarret M., and Müller C., Nature of anode passivation in Zn-Ni electroplating baths, Electrochimica Acta, vol. 46, no. 2-3, pp. 407-414, Nov. 2000.
- [11] Nzoghe-Mendome L., Aloufy A., Ebothé J., Hui D., and Messiry M. E., Surface roughening and transport properties in the growth of nano-structured nickel electrodeposits on ITO substrate, Mater. Chem. Phys., vol. 115, no. 2-3, pp. 551-556, Jun. 2009.
- [12] Gajewska-Midziątek A., Szeptycka B., Derewnicka D., and Nakonieczny A., Wear resistance of nanocrystalline composite Ni-B coatings, Tribol. Int., vol. 39, no. 8, pp. 763-768, Aug. 2006.
- [13] Venkatakrishna, P. G., and TSN Sankara Narayanan. Electroless Ni-B-P ternary alloy coatings: preparation and evaluation of characteristic properties, Eur J Sci Res 82: 506-514, (2012)
- [14] Elansezhian, R. Ramamoorthy, B. and Kesavan Nair, P. Effect of surfactants on the mechanical properties of electroless (Ni-P) coating, Surf. Coat. Technol., vol. 203, no. 5-7, pp. 709-712, Dec. 2008.
- [15] SHI, L., SUN, C., GAO, P., ZHOU, F., LIU, W., Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating. Applied Surface Science, 252(10):3591-3599, 2006.

# EFFECT OF ZIRCONIUM ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AZ91 MAGNESIUM ALLOY

## AZ91 MAGNEZYUM ALAŞIMININ MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ZİRKONYUM ELEMENTİNİN ETKİSİ

Erkan KOÇ<sup>1\*</sup>, Mehmet ÜNAL<sup>2</sup>, Ercan CANDAN<sup>3</sup>, Yunus TÜREN<sup>1</sup>, Halil Ahmet GÖREN<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji Malzeme Mühendisliği Bölümü, Karabük, Türkiye

<sup>2</sup>Karabük Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü, Karabük, Türkiye

<sup>3</sup>Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine ve İmalat Mühendisliği, Bilecik, Türkiye

<sup>4</sup>Sinop Üniversitesi, Meslek Yüksek Okulu, Elektronik ve Otomasyon Bölümü, Sinop, Türkiye

ekoc@karabuk.edu.tr, munal@karabuk.edu.tr, yturen@karabuk.edu.tr, ercan.candan@bilecik.edu.tr, agoren@sinop.edu.tr

### Özet

AZ91 magnezyum alaşımının mikroyapı ve mekanik özelliklerine %0.3, 0.5 ve 1.0 oranlarında ilave edilen Zr elementinin etkisi incelenmiştir. Mikroyapı sonuçları, AZ91 alaşımına ilave edilen Zr miktarı arttıkça tanelerin ve Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> intermetalik fazının incelendiğini ve %1 Zr ilavesi ile yapıda Al<sub>2</sub>Zr intermetalik fazının oluştuğunu göstermiştir. Mekanik deney sonuçları incelendiğinde; AZ91 alaşımına ilave edilen Zr elementi miktarının artışıyla sertlikte oransal olarak çok az miktarda artış gözlenmiştir. Çekme dayanımı ve % uzama değerlerinde ise %0.5'e kadar Zr ilavesine kadar artış gözlenirken, %1 Zr ilavesinde sözkonusu değerlerde azalma gözlenmiştir. Ancak özellikle %1 Zr ilavesinde çekme dayanımında gözlenen azalma %0.3 ve %0.5 Zr ilavelerine kıyasla bir azalma olup, AZ91 alaşımı ile kıyaslandığında %1 Zr ilavesiyle çekme dayanımında %10,7 oranında artış gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler** : Zirkonyum, Mikroyapı, Mekanik Özellikler, AZ91.

### Abstract

In this study, effect of Zr addition varied between 0.3 wt., 0.5 wt. and 1.0 wt.% on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy, have been studied. The microstructural examinations showed that as the Zr is added into the AZ91 alloy, the grain size and Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> phase are refined and Al<sub>2</sub>Zr intermetallic phase were formed. As the Zr addition increased, the hardness values were increased relatively. The tensile strength and elongation values increased up to 0.5 wt. % Zr above which they decreased with increasing 1.0 wt.% Zr content. The addition of Zr was increased the tensile strength of AZ91 alloy. The highest tensile strength was obtained by %0.5 Zr addition. The lower increased was obtained by %1 Zr addition but %1 addition Zr also was increased the strength of AZ91 alloy about %10.7.

**Key Words**: Zirconium, Microstructure, Mechanical Properties, AZ91.

### 1.Giriş

Mg-Al-Zn döküm alaşımları; iyi mekanik, korozyon ve döküm özellikleri sayesinde otomotiv endüstrisinde en yaygın kullanılan magnezyum alaşımlarındandır [1-3]. AZ91 alaşımları çekme, akma ve çarpma dayanımlarındaki kayda değer mekanik özellikler sebebiyle daha fazla ilgi odağı oluşturmaktadır [4].

Mg alaşımlarının endüstride mevcut alternatiflerinin yerini alabilmeleri için bazı önemli faktörlere sahip şekilde dizayn edilmeleri gerektiğine inanılmaktadır. Düşük yoğunluk, yüksek dayanım, titreşim sönümlenme özelliği ve iyi işlenebilirlik özelliklerinden dolayı araştırmacılar Mg-Al-Zn alaşımlarına farklı alaşım elementleri ilavesiyle bu sayılan özellikleri geliştirmeye çalışmışlardır [5]. Literatürde [5-12]; Gd, Y, Ca, Sb, Si, Be, Bi, Pb, toprak elementleri gibi elementlerin Mg-Al-Zn alaşımlarının farklı özelliklerine etkisi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Katı eriyik mukavemetlenmesinin yanı sıra, tane incelmeleri sayesinde mikroyapıdaki gelişmeler, yüksek ergime derecesine sahip intermetalik bileşiklerin oluşumu rapor edilmiştir [13,14].

Jafari ve Amiryavari [15], AZ63 alaşımının mikroyapı, mekanik ve korozyon özelliklerine Zr elementi ilavesinin etkisi üzerine yaptıkları çalışmada, Zr ilavesinin AZ63 alaşımının mikroyapısında taneleri incelendiğini ve bu sayede çekme dayanımı ve sertlik özelliklerinin iyileştiğini belirtmişlerdir. Ancak literatürde Zr elementi ilavesinin AZ91 alaşımının mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisi üzerine yapılan çalışmalar çok az rapor edilmiştir.

Bu çalışmada AZ91 alaşımına %0.3, 0.5 ve 1.0 oranlarında Zr ilave edilerek alaşımın mikroyapı özelliklerinin yanı sıra çekme dayanımı, sertlik ve %uzama gibi mekanik özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır.

### 2. Deneysel Çalışmalar

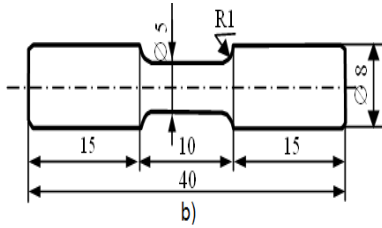
Alaşımında kullanılan %99.9 saflıktaki Mg, Al, Zn elementleri ve Al-Zr master alaşımı Karasu Metal A.Ş'den temin edilmiştir. Saf Mg, Al ve Al-Zr master alaşımının eritilmesi 750°C'de koruyucu atmosfer (Ar) altında grafit potada yapılmıştır. Zn elementi ise kayıplardan kaçınmak için dökümden 1 dk. önce ilave edilmiştir. Deneylerde kullanılan alaşımların analizleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Deneylerde kullanılan alaşımların kimyasal bileşimleri (%Ağırlık)

Alaşım	Bileşim				
	Al	Zn	Mn	Zr	Mg
AZ91	9.13	0.78	0.18	-	Kalan
AZ91+%0.3 Zr	9.21	0.84	0.22	0.32	Kalan
AZ91+%0.5 Zr	9.18	0.78	0.18	0.51	Kalan
AZ91+%1.0 Zr	9.20	0.83	0.19	0.98	Kalan

Döküm işlemleri, kalıplara SF<sub>6</sub> koruyucu gaz verilerek; optimum döküm şartlarını sağlayan 250°C kalıp sıcaklığında [16,17] yapılmıştır. Deneysel kalıpların istenilen sıcaklığa çıkarmak için, sıcaklığı 300 °C'ye çıkabilen kalıp ısıtma fırını kullanılmıştır.

Ayrıca mekanik deneyler ve mikroyapı incelemeleri için dökme demir malzemeden kalıp hazırlanmıştır. Şekil 1'de çekme deney numunesi verilmiştir.



Şekil 1. Çekme Deney Numunesi

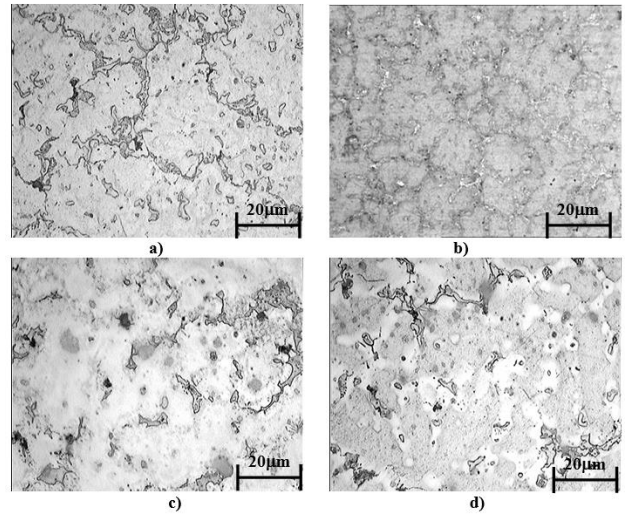
Metalografik inceleme için numuneler standart zımparalama ile zımparalanıp 1µm'lik Alümina pasta ile parlatılmıştır. Dağlama çözeltisi olarak 10 ml pikrik asit, 5ml asidik asit, 100 ml etil alkol, 10 ml saf su kullanılmış ve mikroyapı incelemeleri Nikon Epiphot 200 marka optik mikroskopta gerçekleştirilmiştir. Çekme deney numuneleri ASTM E 8M-99 standardına göre 8 mm çapında ve 40 mm boyunda her alaşım için 3'er adet hazırlanmıştır. Sertlik değerleri, FV-700 model FUTURE-TECHCOPP marka dijital Vickers sertlik ölçme cihazında 5N yük altında ve her numuneden alınan 5 sertlik değerinin ortalaması alınarak belirlenmiştir.

### 3. Sonuçlar ve Değerlendirme

#### 3.1 Mikroyapı

Şekil 2(a-d)'de AZ91 alaşımı ve ilave Zr miktarına bağlı mikroyapı resimleri verilmiştir. AZ91 mikroyapısı (Şekil 2a) incelendiğinde yapının genelde α-Mg ana matrisi içerisinde tane sınırları boyunca uzanan ötektik ve intermetalik fazlarından meydana geldiği görülmektedir. Bu fazlar Mg-Al (α+β) ötektiği ile Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> (β) intermetaloididir [16]. Literatür ile kıyaslandığında [16-18] Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fazının morfolojik yapısının literatür ile benzerlik taşıdığı ve genellikle Çin alfabesine "Chinese script" benzer yapı olarak görülmektedir.

AZ91'e Zr ilavesi ile mikroyapıda oluşan diğer fazların parçalanarak incelendiği gözlenmiştir. AZ91 alaşımına ilave edilen Zr tane inceltici görevi yaparak [19] mikroyapıda oluşan Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> intermetalik fazının parçalanması ile, dağılımın değiştiği, tanelerin incelendiği ve %1 Zr ilavesinde Al<sub>2</sub>Zr intermetalik fazı ortaya çıkmıştır ki bu da literatür ile uyumluluk sağlamaktadır [19-23]. %1 Zr ilavesi ile birlikte Al<sub>2</sub>Zr intermetalik fazının oluşmasıyla, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fazının daha fazla incelendiği gözlenmiştir (Şekil 2d). Zr ilavesiyle Mg alaşımlarında tane incelmeleri farklı mekanizmalarla ifade edilmektedir. Bazı araştırmacılar, Zr ve Mg'nin kafes parametresi ve atomik boyutlarının birbirine yakın olmasından dolayı birincil Zr partiküllerinin çekirdekleyici rolü üstlendiğini [16], bazı araştırmacılar ise katılma sırasında Zr katı çözeltisinin büyüme sınırlama etkisinden dolayı Mg'de tane incelmeleri oluştuğunu rapor etmektedirler [24,25].



Şekil 2. (a) AZ91 alaşımının, (b) %0.3 Zr, (c) %0.5 Zr ve (d) %1 Zr ilavesi ile oluşan geri saçılan elektron görüntüsü.

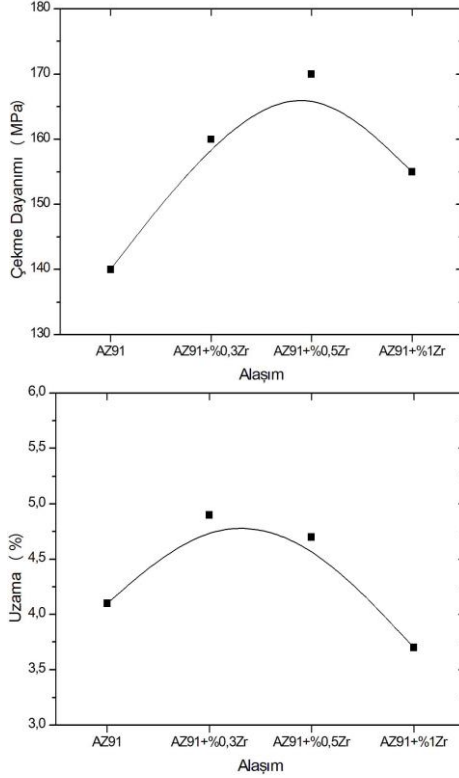
#### 3.2. Mekanik Deney Sonuçları

Şekil 3' de AZ91'e Zr ilavesiyle çekme dayanımı ve %uzamasındaki değişim, Şekil 4'te ise sertlik değerlerindeki değişim verilmektedir.

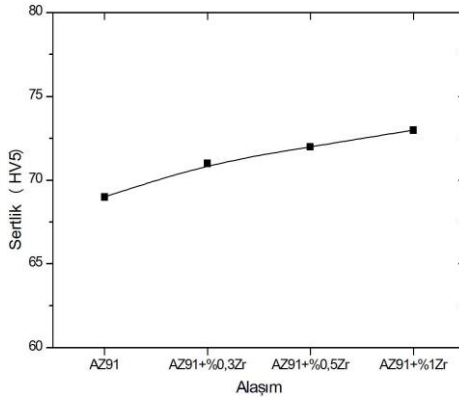
AZ91 alaşımına %0.3, %0.5 ve %1 Zr ilaveleri ile çekme dayanımlarında AZ91 alaşımına kıyasla sırası ile %14,3 %21.4 ve %10.7 oranında artış gözlenirken, %uzama değerlerinde ise %0.3 ve %0.5 Zr ilavelerinde sırasıyla %19.5 ve %14.6 oranlarında artış göstermiş, %1 Zr ilavesinde ise %10 oranında düşüş gözlenmiştir. Ancak özellikle %1 Zr ilavesinde çekme dayanımında gözlenen azalma %0.3 ve %0.5 Zr ilavelerine kıyasla bir azalma olup, AZ91 alaşımı ile kıyaslandığında %1 Zr ilavesiyle çekme dayanımında %10,7 artış gözlenmiştir. Sertlik değerlerinde ise oransal olarak çok az miktarda artış gözlenmiştir.

Zr ilavesi ile çekme dayanımı ve sertlik değerlerinin artması, mikroyapıda gözlenen tane küçülmesi ile ilgili olabilir. Hall-Petch eşitliğine göre küçük tane boyutu mekanik dayanımı olumlu yönde etkilemektedir. β fazının modifiye edilmesi ve Al<sub>2</sub>Zr fazının yapıda bulunmasından dolayı dislokasyonların hareketini engelleme ve buna bağlı

olarak çekme dayanımı ve sertlik değerlerinde artış olarak sonuçlanabilir.



Şekil 3. Zr içeriğine bağlı olarak AZ91 alaşımının %uzamasındaki değişim



Şekil 4. Zr içeriğine bağlı olarak AZ91 alaşımının sertlikteki değişimi

#### 4. Genel Sonuçlar

Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- AZ91 alaşımına ilave edilen Zr miktarı arttıkça tanelerin ve  $Mg_{17}Al_{12}$  intermetalik fazının incelendiğini ve %1 Zr ilavesi ile yapıda  $Al_2Zr$  intermetalik fazının oluştuğunu göstermiştir.
- AZ91 alaşımına ilave edilen Zr elementi miktarının artışıyla sertlikte oransal olarak çok az miktarda artış

gözlenmiştir. Çekme dayanımı ve % uzama değerlerinde ise %0.5'e kadar Zr ilavesine kadar artış gözlenirken, %1 Zr ilavesinde sözkonusu değerlerde azalma gözlenmiştir. Ancak özellikle %1 Zr ilavesinde çekme dayanımında gözlenen azalma %0.3 ve %0.5 Zr ilavelerine kıyasla bir azalma olup, AZ91 alaşımı ile kıyaslandığında %1 Zr ilavesiyle çekme dayanımında %10,7 oranında artış gözlenmiştir.

#### Kaynaklar

- [1] Nautiyal, P. Jain, J. Agarwal, A., Influence of loading path and precipitates on indentation creep behavior of wrought Mg-6 wt% Al-1 wt% Zn magnesium alloy, Mater. Sci. Eng. A, vol. 650, 183-189, 2016.
- [2] Gaines, L. Cuenca, R. Stodolsky, F. Wu, S. Potential Automotive Uses of Wrought Magnesium Alloys, Automotive Technology Development, 1-7, Detroit, Michigan, 1996.
- [3] Blawert, C. Hort, N. Kainer, K.U., Automotive Applications of Magnesium and Its Alloys, Trans. Indian Inst. Met. vol. 57, 397-408, 2004.
- [4] Juchmann P., Technology of Magnesium and Magnesium Alloys, Forming, 269-315, 2006.
- [5] Srinivasan, A. Ningshen, S. Mudali, U.K. Pillai, U.T.S. Pai, B.C., Influence of Si and Sb additions on the corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy, Intermetallics, vol. 15, 1511-1517, 2007.
- [6] Bu, F. Yang, Q. Qiu, X. Zheng, T. Zhang, D. Niu, X. Li, Y. Liu, X. Meng, J., Study on the assemblage of Y and Gd on microstructure and mechanical properties of hot extruded Mg-Al-Zn alloy, Mater. Sci. Eng. A, vol. 639, 198-207, 2015.
- [7] Bankoti, A.K.S. Mondal, A.K. Kumar, S. Ray, B.C., Individual and combined additions of calcium and antimony on microstructure and mechanical properties of squeeze-cast AZ91D magnesium alloy, Mater. Sci. Eng. A vol. 626, 186-194, 2015.
- [8] Kabirian, F. Mahmudi, R., Effects of zirconium additions on the microstructure of as-cast and aged AZ91 magnesium alloy, Adv. Eng. Mater. vol. 11, 189-193, 2009.
- [9] Balasubramani, N., Srinivasan, A., Pillai, U.T.S., Pai, B.C., Effect of Pb and Sb additions on the precipitation kinetics of AZ91 magnesium alloy, Materials Science & Engineering A, vol. 457, 275-281, 2007.
- [10] Guangyin, Y., Yangshan, S., Wenjiang, D., Effects of bismuth and antimony additions on the microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy, Scr. Mater. vol. 43, 1009-1013, 2000.
- [11] Zang, Z., Couture, A., Luo A., An investigation of the properties of Mg-Zn-Al alloys. Scr. Mater. vol. 39, 45-53, 1998.
- [12] Wenwen, D., Yangshan, S., Xuegang, M., Feng, X., Min, Z., Dengyun, W., Microstructure and mechanical

properties of Mg-Al based alloy with calcium and rare earth additions, *Materials Science & Engineering A* vol. 356, 1-7, 2003.

[13] Wang, S.C., Chou, C.P., Effect of adding Sc and Zr on grain refinement and ductility of AZ31 magnesium alloy, *J. Mater. Process. Technol.* vol. 197, 116-121, 2008.

[14] Mahmudi, R. Kabirian, F. Nematollahi, Z., Microstructural stability and hightemperature mechanical properties of AZ91 and AZ91+2RE magnesium alloys, *Mater. Des.* vol. 32, 2583-2589, 2011.

[15] Jafari, H. Amiryavari, P., The effects of zirconium and beryllium on microstructure evolution, mechanical properties and corrosion behaviour of as-cast AZ63 alloy, *Materials Science & Engineering A* vol. 654, 161-168, 2016.

[16] Koç, E., Alaşım elementlerinin magnezyum döküm özelliklerine etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 2008.

[17] Ünal M, Magnezyum Alaşımlarının Döküm Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2008.

[18] Lee, C.D. Shin, K.S., Effect of microporosity on the tensile properties of AZ91 magnesium alloy, *Acta Materialia*, vol. 55, 4293-4303, 2007.

[19] Emley, E., *Principles of Magnesium Technology*, Pergamon Press, 858-897, Oxford, 1966.

[20] Crosby, R.L. and Higley, L.W., *Intermetallic Phases in Magnesium-Rich Magnesium-Aluminum-Zirconium Alloys* Bureau of Mines, Rep. Invest, 1–23, 1964.

[21] Miyahara, Y. Matsubara, K. Horita, Z. and Langdon, T.G., *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 36A, 1705-1711, 2005.

[22] Wang, S.C. and Chou, C.P., *J. Mater. Proc. Technol.* vol. 197, 116-121, 2008.

[23] Kabirian, F. and Mahmudi, R., Effects of Zr Additions on the Microstructure and Impression Creep Behavior of AZ91 Magnesium Alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 41A, 3488-3498, 2010.

[24] Lee, Y.C. Dahle, A.K. St. John, D.H., The Role of Solute in Grain Refinement of Magnesium, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 31, 2895-2906, 2000.

[25] Schaum, J.H., Burnett, H.C., "Magnesium-Rich Side of the Magnesium-Zirconium Constitution Diagram", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 49, 155-160, 1952.



# MECHANICAL AND BIOACTIVE BEHAVIOR OF HYDROXYAPATITE-WOLLASTONITE-TITANIA COMPOSITES

Nermin Demirkol<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Kocaeli University, Kocaeli, Turkey, E-mail: nermin.demirkol@kocaeli.edu.tr

## Abstract

By virtue of its close resemblance to natural bone, hydroxyapatite [HA;  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] has become a key bioceramic which has attracted significant interest in clinical applications. HA has poor mechanical properties. For this reason, it has limited use as a biomedical material. Its mechanical properties may be improved by producing composite material containing reinforcement materials. The aim of this study is to determine the influence of titania and wollastonite additions to hydroxyapatite on the bioactivity and mechanical properties of hydroxyapatite. Pressed samples were prepared according to British Standard with 350 MPa pressing pressure and sintered at 1000-1300°C. The sintering behaviour, microstructural characterization, mechanical properties and bioactivity of composites were investigated. The highest density, compression strength and Vickers Microhardness values were obtained with the CSHA-2.5wt% wollastonite-2.5wt% titania (CSHA-5 wt% WT) composite sintered at 1300°C as 2.99 g/cm<sup>3</sup>, 93 MPa and 335 HV, respectively. Addition of ceramic oxides to HA had a positive effect on formation of apatite. Composites showed apatite formation in simulated body fluid (SBF) which indicated bioactivity.

**Keywords:** Hydroxyapatite, Wollastonite, Titania, Composite, Bioactivity.

## 1. Introduction

Hydroxyapatite [HA;  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] is widely used as an implant in hard tissue surgery because of its chemical similarity with the mineralized phase of human bone and its bioactivity and osteoconductivity properties. However, the HA has poor mechanical properties, like low strength. These properties restrict their use as biomedical implants [1,2]. Therefore, the mechanical properties may be improved with the addition of reinforcement materials (ceramic, metals or polymers). The perfect mechanical properties and good biocompatibility are expected from a biomedical composite [3]. Wollastonite ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) improves the bioactivity and mechanical properties. It is also used as a filler material for the bioceramic composites. After soaking wollastonite containing material in the simulated body fluid (SBF), a bonny apatite layer forms rapidly on the surface of material [4]. Titania extensively is examined as biomaterial due to its superior biocompatibility, mechanical properties and excellent corrosion resistance.  $\text{TiO}_2$  provides good biocompatibility. It is not only a good reinforcement material but also brings HA- $\text{TiO}_2$  composites the ability to adsorb and decompose bacteria to be considered as a good antibacterial material [5,6]. Kutbay et al. [6], added calcium fluoride to hydroxyapatite-titania composites and investigated mechanical properties and sintering behaviour. The composites were sintered at 900°C, 1100°C and 1300°C. It was seen that the addition of  $\text{CaF}_2$  into HA- $\text{TiO}_2$

composites improved the densification and via reducing the porosity of composites.

Bioactivity is defined as a specific biological response of the materials in a biological environment, which results in strong adhesion [1].

Romero et al. [1] studied the mechanical and bioactive behavior of hydroxyapatite wollastonite sintered composites. The wollastonite reinforcement effect was assessed by measuring hardness and reduced elastic modulus on the materials, using nanoindentation methods. The analysis revealed an enhancement of hardness and reduced elastic modulus with the addition of wollastonite. The interaction of these materials with SBF produces a bone-like apatite layer on their surfaces, which is thicker when the wollastonite is in a higher amount.

In the present study, bioactivity and mechanical properties of commercial synthetic hydroxyapatite (CSHA) wollastonite-titania composites were examined. CSHA-2.5wt% wollastonite-2.5wt% titania and CSHA-5wt% wollastonite-5wt% titania composites prepared by ball milling. These composites sintered between 1000-1300°C.

## 2. Materials and Methods

In this study, commercial synthetic hydroxyapatite (CSHA) as a basic material obtained from Across Company, titania from Alfa-Aesar Company, wollastonite from Eczacıbaşı Esan were used and these raw materials have mean particle size values as 6.5, 4.6 and 65 μm, respectively. Two different composite mixtures were prepared. One of them includes CSHA and 2.5 wt% wollastonite (W) and 2.5 wt% titania (T) (CSHA-5wt% WT), the other composite contains CSHA and 5 wt% wollastonite (W) and 5 wt% titania (T) (CSHA-10 wt% WT).

The powders were pressed at 350 MPa with hardened steel dies according to British Standard for compression strength tests (BS 7253) [7]. Compression strength, Vickers microhardness as well as density were measured. The compression tests were made with an universal testing machine, at the crosshead speed of 3 mm/min. Microhardness values were obtained under 200 g load. Microstructural characterization and phase analysis were conducted with scanning electron microscopy (SEM) and X-Ray diffraction method (XRD).

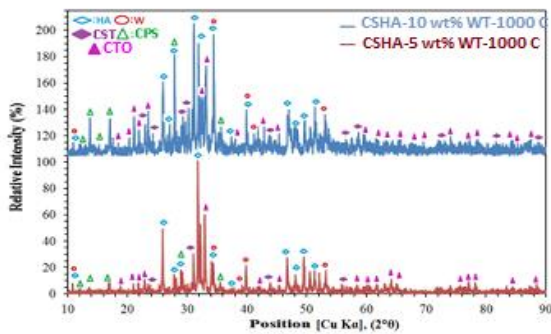
Apatite forming ability in simulated body fluid (SBF) prepared according to Kokubo solution was tested. Each sample was immersed in 100 ml. of SBF for 1,2,3,4 weeks. After the stated period, the sample was removed from the SBF and gently washed in distilled water and air dried. The surface was observed for possible hydroxyapatite deposits with SEM (FEI NovaNanoSEM650 attached with EDAX Trident System). Hydroxycarbonapatite structure was obtained with Thin film -FTIR.

### 3. Results

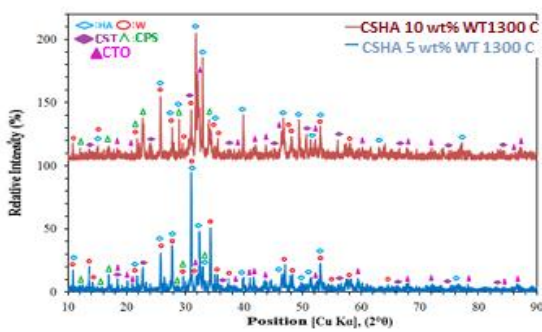
Table 1 shows the mean particle size of composites. When the wollastonite and titania addition increased, mean particle size of mixture increased due to the high particle size of wollastonite. Mean particle size of mixture increased from 7.2 to 11.6  $\mu\text{m}$ .

**Table 1:** Mean Particle Size of Composites

Composite Code	Mean Particle Size ( $\mu\text{m}$ )
CSHA-5 wt% WT	7.2
CSHA-10 wt% WT	11.6



(a)



(b)

Figure 1. XRD patterns of CSHA composites containing WT sintered at (a) 1000 (b) 1300°C.

Figure 1 presents the X-Ray Diffraction patterns of CSHA-5 wt% and 10 wt% wollastonite-titania composites sintered at 1000 and 1300°C. Both composites contain hydroxyapatite (HA), whitlockite (W), calcium silicate titanate (CST), calcium titanium oxide (CTO) and calcium

phospho-silicate (CPS) sintered at 1000 and 1300°C. CTO phase showed higher intensity CSHA-WT composites sintered at 1300°C.

Figure 2 shows the microstructure photographs of CSHA-5 wt% WT composite sintered at 1000 and 1300°C (10000X magnification). CSHA-5 wt% WT composite showed the best physical and mechanical properties. As seen in Fig.2.b more homogenous and compact structure obtained with this composite sintered at 1300°C. Composite sintered at 1000°C contains more porosity.

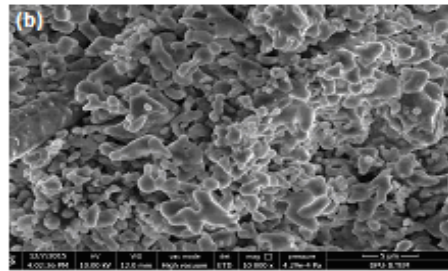
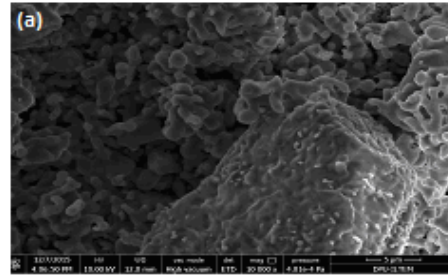
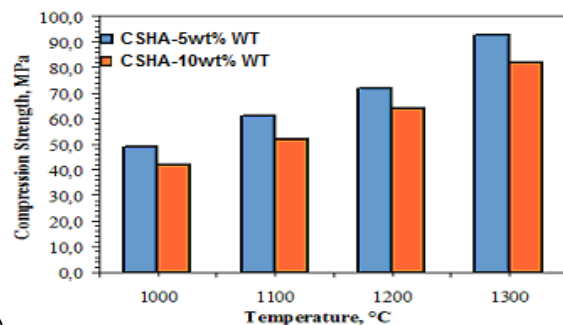
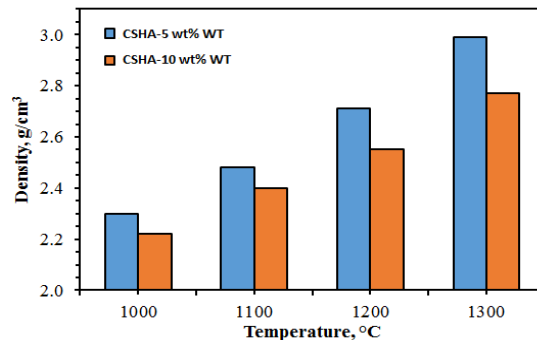


Figure 2. SEM micrography of CSHA-5wt% W-T composite sintered at (a) 1000°C (b) 1300°C.



(a)

(b)

Figure 3. (a) Density (b) Compression strength graphics of CSHA-WT composites sintered at different temperatures.

Density and compression strength values increased with increasing sintering temperature, but these properties decreased with increasing amount of wollastonite and titania. The highest density and compression strength values were obtained as 2.99 g/cm<sup>3</sup> and 93 MPa with CSHA-5 wt% WT composite sintered at 1300°C, respectively.

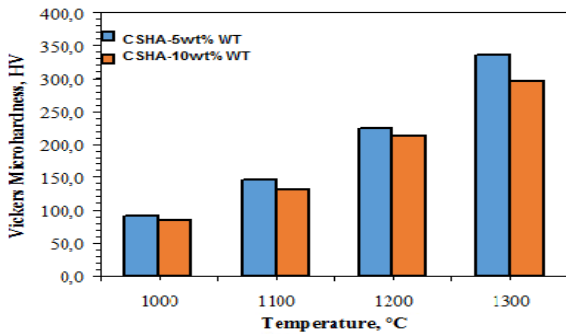


Figure 4. (a) Vickers Microhardness graphic of CSHA-WT composites sintered at different temperatures.

As seen in Figure 4, Vickers Microhardness of composites increased with increasing sintering temperature. It showed the same behavior as compression strength and density results. The highest Vickers Microhardness value was obtained as 335 HV with CSHA-5 wt% WT composite sintered at 1300°C.

Figure 5 displays the thin film FTIR analysis spectrum of apatite layer accumulated in the simulated body fluid (SBF) testing box during the SBF *in vitro* bioactivity test. This spectrum showed that formed solid in the SBF is hydroxycarbonaapatite, in other words it is bonny structure.

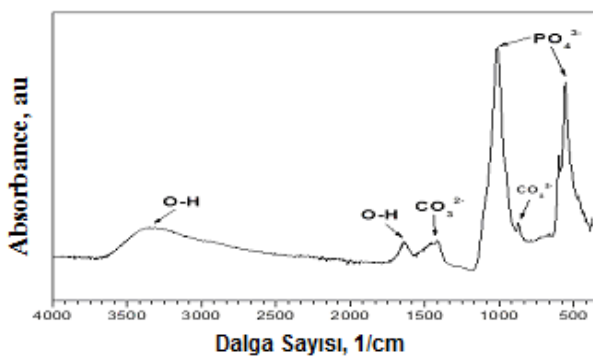


Figure 5. TF-FTIR spectrum of apatite layer formed during the bioactivity tests.

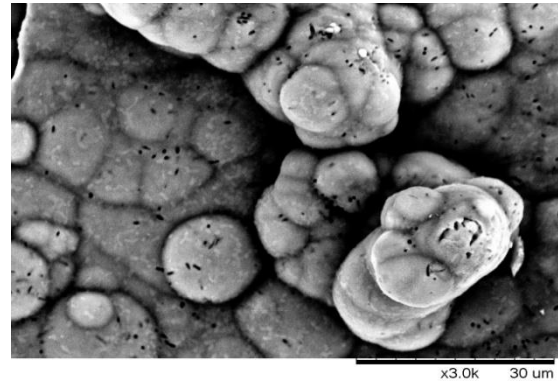


Figure 6. SEM images of CSHA-5 wt% WT composite sintered at 1300°C after soaking 4 weeks in the SBF (3000 x)

As seen in Figure 6 after soaking CSHA-5 wt% WT composite sintered at 1300°C in the SBF for four weeks, dense apatite layer formed on the surface of composite.

#### 4. Conclusions

The findings of this study are summarized as follows:

- 1- The highest density, compression strength and Vickers Microhardness values were obtained in CSHA-5 wt% WT composite at 1300°C.
- 2- The density and mechanical properties were increased with increasing sintering temperature.
- 3- The density and mechanical properties decreased with increasing wollastonite and titania amounts.
- 4- According to bioactivity test results, at the end of the four weeks apatite layer is coated on almost all of the matrix structure.
- 5- These results are indicates that CSHA-5 wt% WT composite can be used for orthopedical applications.

#### References

- [1] Encinas-Romero M.A., Aguayo-Salinas S., Valenzuela-Garcia J.L., Payán S.R, Castillon-Barraza F.F, Mechanical and Bioactive Behavior of Hydroxyapatite-Wollastonite Sintered Composites, Int.J.Appl.Ceram.Technol., 7[2] 164-177,2010.
- [2] Vechietti F.A., Marques D., Muniz N.O., Santos L.A., Fibers Obtaining and Characterization Using Poly (Lactic-co-Glycolic Acid) and Poly (Isoprene) Containing Hydroxyapatite and  $\alpha$  TCP Calcium Phosphate by Electrospinning Method, Key Engineering Materials Vols. 631 ,173-178, 2015.
- [3] Arabacı A., Yuksel N., Demirkol N., Microstructural and Mechanical Properties of Zirconia-Silica-Hydroxyapatite Composite for Biomedical Applications, Key Engineering Materials Vols. 631 ,156-159, 2015.

- [4] Demirkol N., Production and Characterization of Hydroxyapatite-Wollastonite-Magnesia Composites, International III.Ege Composite Materials Symposium Papers Proceedings Book, 05-07 November 2015, Kusadası, 246-248.
- [5] Hanora A., Atoya S., Structure and compression strength of hydroxyapatite/titania nanocomposites formed by high energy ball milling, Journal of Alloys and Compounds, 658, 222-233, 2016.
- [6] Kutbay I., Yilmaz B., Evis Z., Usta M., Effect of calcium fluoride on mechanical behavior and sinterability of nanohydroxyapatite and titania composites, Ceramics International, Vol.40, Issue 9, 14817-14826, 2014.
- [7] British Standard Non-Metallic Materials for Surgical Implants. Part 2 Specification for ceramic materials based on alumina, BS 7253: Part 2:1990 ISO 6474-1981.

# THE EFFECT OF FOAM PROPERTIES ON IMPACT RESPONSE OF CURVED SANDWICH COMPOSITES

Uğur ÖZMEN<sup>a</sup>, Buket OKUTAN BABA<sup>b</sup> and Bülent Murat İÇTEN<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Celal Bayar University, Department of Mechanical Engineering, Manisa, TURKEY, E-mail: u.ozmen@hotmail.com

<sup>b</sup> Celal Bayar University, Department of Mechanical Engineering, Manisa, TURKEY, E-mail: buket.okutan@cbu.edu.tr

<sup>c</sup> Dokuz Eylül University, Department of Mechanical Engineering, Izmir, TURKEY, E-mail: bulent.icten@deu.edu.tr

## Abstract

The aim of this study is to discuss the energy absorptions of curved sandwich composites which have three different core materials for three different energy levels. Investigated sandwich composites consists of E-glass/epoxy face sheets with [0/90/±45] stacking sequences and PVC foam core with AIREX C70.55, C70.90 and C70.200. First, curved mold having 125 mm of radius of curvature had been manufactured. Foams were formed using this mold by thermoforming process. The curved sandwich composites were manufactured by vacuum infusion method. Curved sandwich panels were subjected to impact loading with a hemispherical steel impactor at various energy levels. The mass of the impactor was 4.926 kg. The drop height of the impactor was adjusted to provide 10J, 25J and 80J impact energies. Contact force history were recorded using data acquisition system of the drop weight impact test machine. The effects of the impact energy and the foam properties on the impact behaviour of the composite were studied. The test results indicated that all the composites absorbed whole energy for the 10J impact energy level. The peak contact forces increased and the deformations decreased with the increasing mechanical properties of foams. For the 25J energy level, similar tendency on the results were seen although a certain influence of the impact energy level noted on the magnitude of the energy absorptions, peak contact forces and deformation results. Finally, impactor perforated into the all sandwich composites for the 80J energy level. The perforation thresholds of the sandwich composites having C70.55, C70.90 and C70.200 foam cores were 27J, 38J and 78J, respectively.

**Keywords:** Sandwich composites, curved panels, impact energy, contact forces.

## 1. Introduction

Composite materials has been replacing the conventional materials in many engineering fields thanks to their many properties like low density, high stiffness and strength, isolation and electrical properties, etc[1]. These specific properties leads composite materials to be used and researched in structural applications. In the last decades, their impact response has been researched in consequence of usage in applications ranging from aircraft to marine [2]. Impact load causes many important damages as matrix cracks and fractures, fiber fractures, foam penetrations, delamination and debonds. Thus, researchers carried out many studies to overcome the problems and enhance the low velocity impact behaviour of the sandwich composites [3-13]. While some

researchers dealt with temperature effects on impact response[3] or compared experimental results with analytical ones, some preferred investigating different subjects like scale effects of structures[4]. Some studies were performed to investigate skin properties effect on low velocity impact response analytically[5], numerically[5, 7] and experimentally[6]. Mohammed et al. [6, 7] researched impact response of sandwich composite with face sheets consist of different stacking sequences. Salami et al. [8] studied the effects of adding an extra layer within a sandwich panel and two different core types in top and bottom cores on impact response and Shazly et al. [9] investigated sandwich panels which have an extra flexible polyurethane(PUR) layer under the top skin to determine impact response. The results showed that extra layer has significant role in enhancing performance of sandwich panel under impact load. Although there are a few more research in literature about multiple projectiles effect[10] or graded foam effect[11], all these studies are related to flat composite structures. There are a few investigations about the curved sandwich structures[13] on low velocity impact response in literature. But these studies are not enough to understand the behaviour of impact response of the curved sandwich structures.

This study investigated the impact response of the curved sandwich panels having the same face sheets and three different foam core densities. For this purpose, specimens having three different foam cores were manufactured by vacuum infusion process. The low velocity impact tests were carried out for three impact levels of 10J, 25J and 80J. Contact force-displacement curves were evaluated to understand the effect of foam core properties on impact response of curved sandwich panels.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and Manufacturing

The sandwich panels used in this study were made of e-glass/epoxy face sheets and PVC foam core. Table 1 and Table 2 show the material properties of the three types of AIREX C70 series foam cores and face sheets, respectively. Thickness of the skin and core materials were 0,75 mm and 15 mm, respectively. Dimensions of the panels were 100 mm x 100 mm.



**Table 1 Properties of AIREX C70 foam cores**

AIREX C70 Properties	Unit	C70.55	C70.90	C70.200	
Density	ISO 845	kg/m <sup>3</sup>	60	100	200
Compressive strength	ISO 844	N/mm <sup>2</sup>	0.90	2.0	5.2
Compressive modulus	DIN 53421	N/mm <sup>2</sup>	69	130	280
Tensile strength	ISO 527 1-2	N/mm <sup>2</sup>	1.3	2.7	6.0
Tensile modulus	ISO 527 1-2	N/mm <sup>2</sup>	45	84	175
Shear strength	ISO 1922	N/mm <sup>2</sup>	0.85	1.7	3.5
Shear modulus	ASTM C393	N/mm <sup>2</sup>	22	40	75
Shear elongation at break	ISO 1922	%	16	23	30

**Table 2 Properties of unidirectional e-glass/epoxy face sheet**

Properties	Unit	Values
Longitudinal elastic modulus	N/mm <sup>2</sup>	31000
Transverse elastic modulus	N/mm <sup>2</sup>	12000
Poisson's ratio	-	0.3
Shear modulus	N/mm <sup>2</sup>	3200
Longitudinal tensile strength	N/mm <sup>2</sup>	706
Transverse tensile strength	N/mm <sup>2</sup>	123
Longitudinal compressive strength	N/mm <sup>2</sup>	472
Transverse compressive strength	N/mm <sup>2</sup>	183
Shear strength	N/mm <sup>2</sup>	77

The sandwich panels were manufactured using the vacuum infusion process. Curved steel mould having a radius of curvature of 125 mm were used for the process. The quadri- axial e-glass [0/90/±45] fabric was placed on the mould. Before process the mould surface were coated with teflon to prevent the mold to stick the composite. Foam which was preformed using thermoforming process at 130°C for 45 minutes was placed between the facesheet fabrics. Then, peel-ply and infusion net were placed on the fabric, respectively. Vacuum bagging film was sealed with the help of a rubber adhesive tape, then resin was infused. After the curing process at room temperature for 24 hours, the composites were subjected to post-curing at 80°C for 8 hours. The sandwich composites were cut into the specimens by the dimensions of 100 mm x 100 mm using Rubi Diamant DS-300 1300 wet diamond blade saw.

**2.2. Low Velocity Impact Test**

Low velocity impact tests were carried out based on ASTM-D7136 by CEAST-Fractovis Plus impact test machine. The hemispherical impactor nose, with a radius of 12.7 mm, was made of steel. The mass of the impactor was 4.926 kg. The impact energy was adjusted by the changing drop height of the impactor. Three different energy levels used in this study were 10J, 25J and 80J. Three different specimen types were tested under three different impact energies. Contact force and displacement

histories were obtained with the help of force sensor placed in the impactor.

**3. Results and Discussions**

Fig.1 shows the comparison of contact force-displacement curves for sandwich panels with three types of cores subjected to impact loading of impact energy of 10J, 25J and 80 J. The critical values such as first peak force, displacement at first peak load and absorbed energy can also be found in Table 3. Absorbed energy was found by calculating the area under force-displacement curve. Curves for all the panels subjected to the impact energy of 10 J are similar. As shown in Fig1a, along first part of the curves, contact forces increase approximately in a linear way until a peak force is reached. The slope of this portion of the curves increase with increasing of core material properties. And then the maximum contact forces drop suddenly. The peak forces vary in different kinds of foam core. As observed Table 3, the values of peak contact forces increases with the increasing density and mechanical properties of foam cores. Three different force-displacement curves are observed in the case of impact energy of 25J (Fig. 1b). While the similar curve is achieved with Fig. 1a for specimen with C70.200, double force peaks are seen for specimen with C70.55 and C70.90. The first peak indicates the penetration of the impactor within the top skin. The second peak, the soft one, is derived from the contact between the impactor and the bottom skin. In the case of 80J impact energy level (Fig. 1c), the impactor perforates the all sandwich panels. The sandwich panels with high-density foam shows highest peak load within all panels. Main reason of the increase of the contact force is the stiffness increase due to foam properties.

Fig. 2 shows variance of the contact force-displacement curves of the specimens with the increasing energy levels. Fig. 2 clearly indicates that all the sandwich panels support the impact load for energy levels of 10J and 25J. Thus, 80J is the distinctive energy level about the ultimate energy absorption value of the sandwich panels. The energy level of 25J is very close to the break energy of the specimen with C70.55 as observed in Fig. 2a. Also as seen in Table 3, the absorbed energy increases with increasing of core material properties. The absorbed energies of specimens with C70.200 and C70.90 are 78,26J and 37,68J, respectively, while it is 27,12J for the specimen with C70.50. It means the properties of foam core is highly effective on absorbed energy of the sandwich panels.

**Table 3 The results obtained from the impact tests**

Impact energy level Specimens	First Peak Force (N)			Displacement at first peak force (mm)			Absorbed Energy (J)		
	10J	25J	80J	10J	25J	80J	10J	25J	80J
C70.55	2437 (± 71)	2043 (± 94)	2367 (± 105)	8,73 (± 0,17)	4,78 (± 0,13)	6,74 (± 0,15)	10 (± 0,21)	25 (± 0,30)	26,95 (± 0,35)
C70.90	2789 (± 168)	3132 (± 144)	3042 (± 141)	7,23 (± 0,17)	5,74 (± 0,18)	6,54 (± 0,50)	10 (± 0,37)	25 (± 0,47)	37,66 (± 0,72)
C70.200	3581 (± 271)	4215 (± 195)	4845 (± 172)	6,44 (± 0,16)	8,28 (± 0,15)	6,37 (± 0,01)	10 (± 0,64)	25 (± 0,73)	78,29 (± 0,93)

The values given in parenthesis are standard deviations

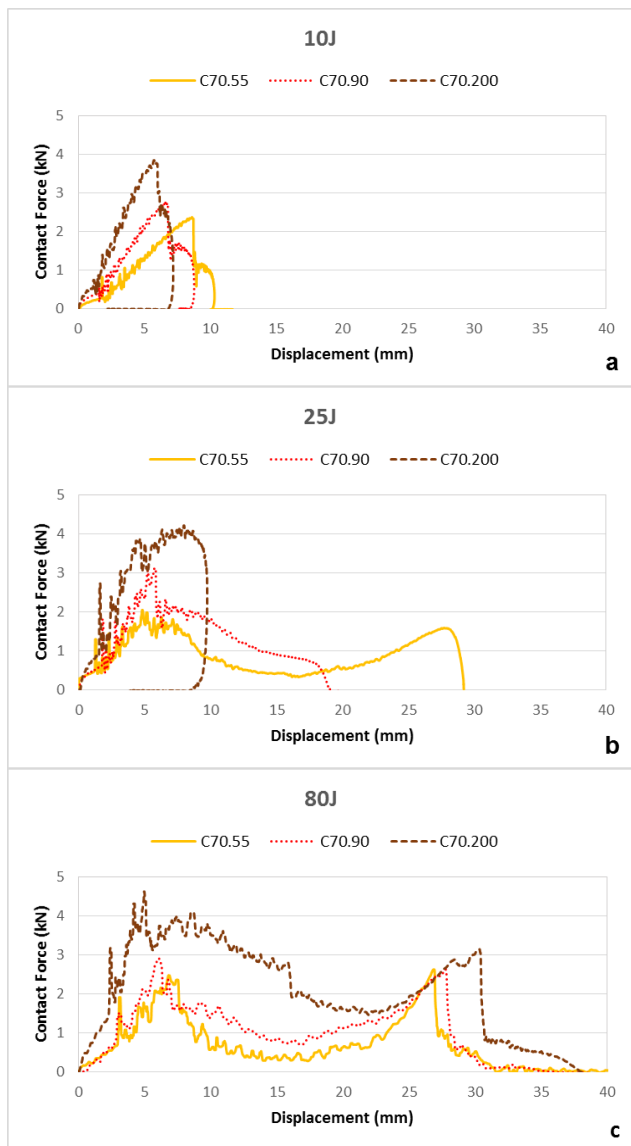


Figure 1. Contact force-displacement curves of the composite panels to show the effects of core properties under different impact energy level

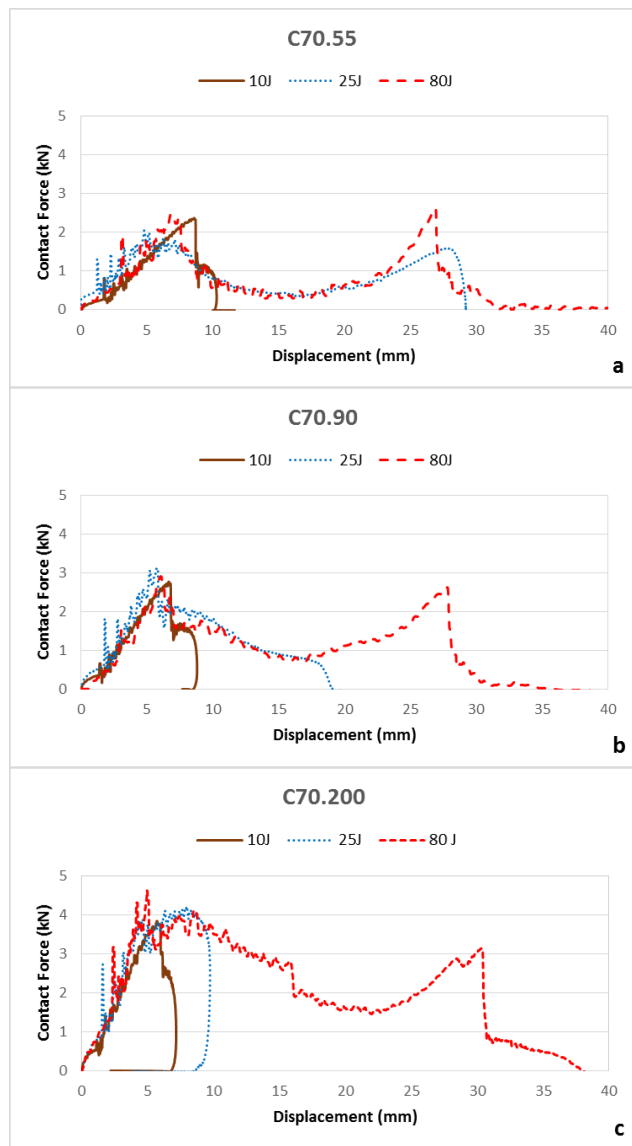


Figure 2. Contact force-displacement curves of the composite panels to show the effects of different impact energy level

#### 4. Conclusions

This experimental study was performed to investigate the effect of foam core properties on impact response of curved sandwich panels. The following conclusions can be deduced from the low velocity impact tests:

- The sandwich panels impacted at 10J and 25J energies are penetrated by the impactor while all panels impacted at 80J are completely perforated by the impactor.
- Increasing density, strength and modulus of the core increase the perforation threshold of the sandwich panels. It means that perforation threshold is directly related to the foam core properties. While the perforation energy of the composites having C70.90 foam core was 1,4 times higher than composites having C70.55 foam

- core, the perforation energy of the composites having C70.200 foam core was 3 times higher, approximately.
- Increasing foam material properties also increase the contact force between the impactor and the sandwich panels.

#### Acknowledgements

This project was supported by the The Scientific and Technological Research Council of Turkey Funds 113M917.

#### References

[1] Azzam, A. and Wei, L., The low-velocity impact damage resistance of the composite structures – a review, Reviews on Advanced Material Science, vol. 40, 127-145, 2015.

- [2] Abrate, S., Impact on composite structures, Cambridge University Press, 2005.
- [3] Yang, P., Shams, S.S., Slay, A., Brokate, B. and Elhajjar, R., Evaluation of temperature effects on low velocity impact damage in composite sandwich panels with polymeric foam cores, *Composite Structures*, vol. 129, 213-223, 2015.
- [4] Yang, F.J., Hassan, M.Z., Cantwell, W.J. and Jones, N., Scaling effects in the low velocity impact response of sandwich structures, *Composite Structures*, vol. 99, 97-104, 2013
- [5] Mohammadi, Y., Khalili, S.M.R. and Fard, K.M., Low velocity impact analysis of sandwich plates with functionally graded face sheets, *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, vol. 23, 363-374, 2016.
- [6] Mohammed, R., Zhang, F., Sun, B.Z. and Gu, B.H., Static and low velocity impact on mechanical behaviors of foam sandwiched composites with different ply angles face sheets, *Journal of Composite Materials*, vol. 48, 1173-1188, 2014.
- [7] Mohammed, R., Zhang, F., Sun, B. and Gu, B., Finite element analyses of low-velocity impact damage of foam sandwiched composites with different ply angles face sheets, *Materials and Design*, vol. 47, 189-199, 2013.
- [8] Salami, S.J., Sadighi, M., Shakeri, M. and Moeinfar, M., An investigation on low velocity impact response of multilayer sandwich composite structures, *The Scientific World Journal* vol. 2013, pages.
- [9] Shazly, M., Bahei-El-Din, Y. and Salem, S., Characterization of sandwich panels for indentation and impact, *Journal of Physics: Conference Series* 451, 2013.
- [10] Damanpack, A.R., Shakeri, M. and Aghdam, M.M., A new finite element model for low-velocity impact analysis of sandwich beams subjected to multiple projectiles, *Composite Structures*, vol. 104, 21-33, 2013.
- [11] Zhou, J., Guan, Z.W. and Cantwell, W.J., The impact response of graded foam sandwich structures, *Composite Structures*, vol. 97, 370-377, 2013.
- [12] Ivanez, I., Barbero, E. and Sanchez-Saez, S., Analytical study of the low-velocity impact response of composite sandwich beams, *Composite Structures*, vol. 111, 459-467, 2014.
- [13] Ebrahim, S., Afshin, M. and Sadighi, M., A theoretical investigation on low-velocity impact response of a curved sandwich beam, *International Journal of Mechanical Sciences*, 101-102, 21-28, 2015.

## MAGNETIC PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF Co<sub>82</sub>Al<sub>14</sub>Cr<sub>4</sub> FERROMAGNETIC SHAPE MEMORY ALLOY

### FERROMANYETİK ŞEKİL HATIRLAMALI Co<sub>82</sub>Al<sub>14</sub>Cr<sub>4</sub> ALAŞIMININ MİKROYAPI VE MANYETİK ÖZELLİKLERİ

Soner BUYTOZ<sup>1</sup>, Ercan ERCAN<sup>2</sup>, Mediha KOK<sup>3</sup>, Türkan GÖKHAN<sup>3</sup>, Fethi DAĞDELEN<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Fırat Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Matelurji ve Malzeme Mühendisliği, Elazığ

<sup>2</sup>Bitlis Eren Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Bitlis

<sup>3</sup>Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Elazığ

#### Özet

Bu çalışmada, ferromanyetik şekil hatırlamalı Co<sub>82</sub>Al<sub>14</sub>Cr<sub>4</sub> (atomikçe) alaşımı, Arc Melter yöntemiyle vakum altında üretildi. Üretilen alaşımın homojenliğini artırmak için birkaç kez eritme işlemi uygulandı. Alaşıma ikinci bir homojenleştirme işlemi olarak, 1200°C' de 24 saat ısıtma işlemi uygulandıktan sonra tuzlu-buzlu suda soğutuldu. Dönüşüm sıcaklığı, entalpi değişimi, entropi değişimi ve Curie sıcaklığı gibi termal özellikler, DSC (Diferansiyel Tarama Kalorimetresi) ve TG/DTA (Termogravimetrik Analiz) cihazları kullanılarak belirlendi. X-ışını analizi, optik görüntüleri ve Vickers sertlik ölçümleri kristal yapı ve yüzey morfolojisini belirlemek için kullanıldı. Ayrıca alaşımın manyetizasyon ölçümleri oda sıcaklığında PPMS (Fiziksel Özellik Ölçüm Sistemi) kullanılarak yapıldı. Termal ölçümler sonucunda, Co<sub>82</sub>Al<sub>14</sub>Cr<sub>4</sub> alaşımının yüksek sıcaklık şekil hatırlama özelliği gösterdiği görülmüştür. Austenit başlama sıcaklığı (A<sub>s</sub>) 295.1°C, Austenit bitiş sıcaklığı (A<sub>f</sub>) 333.4°C, Martensit başlama sıcaklığı (M<sub>s</sub>) 166.5°C ve Martensit bitiş sıcaklığı (M<sub>f</sub>) 136.6°C olduğu görüldü. Yüksek dönüşüm sıcaklık değerlerine rağmen entalpi ve entropi değerlerinin düşük çıktığı görüldü. Alaşımın X-ışını difraksiyon deseninde ε ve γ fazlarının düşük şiddette olduğu görüldü. Bu fazların optik görüntülerde de tespit edildi. Co<sub>82</sub>Al<sub>14</sub>Cr<sub>4</sub> ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımın Vickers sertlik değeri 239.22 HV olarak ölçüldü. Son olarak alaşımın manyetizasyon doymu 107.06 emu/g ve Curie sıcaklığı 712.28°C olduğu bulundu.

**Anahtar kelimeler:** Manyetik, şekil hatırlamalı alaşım, mikroyapı, ısıtma işlemi

#### Abstract

In this study, ferromagnetic shape memory Co<sub>82</sub>Al<sub>14</sub>Cr<sub>4</sub> (in atomic) alloy was produced by arc melter under vacuum. Because of improving homogenisation, produced alloys remelted several times. After this, second homogenisation was done at 1200 °C for 24 hours then alloys quenched in salty-ice water. The transformation temperature, enthalpy and entropy change and Curie temperature of Co<sub>82</sub>Al<sub>14</sub>Cr<sub>4</sub> alloys were determined by DSC (differential Scanning Calorimetry) and TG/DTA (Thermogravimetric analysis) devices. For investigation of surface morphology, crystal structure and hardness of alloy, x ray measurement and optical image measurement were done. Furthermore, magnetic properties of alloy was done at room temperature by using PPMS (Physical Properties Measurement System). According to thermal

measurement, Co<sub>82</sub>Al<sub>14</sub>Cr<sub>4</sub> shows that high temperature shape memory properties. The transformation temperatures of alloy were determined as follow; Austenite start temperature (A<sub>s</sub>) is 295.1°C, Austenite final temperature (A<sub>f</sub>) is 333.4°C, Martensite start temperature (M<sub>s</sub>) is 166.5 °C and martensite final temperature is (M<sub>f</sub>) 136.6 °C. In XRD diffractograms, ε and γ phase were seen together. These phases also were seen in optical images. Vickers hardness value of alloy was calculated as 239.22 HV. At the end of analysis, magnetic saturation value of alloy was determined as 107.06 emu/g and Curie temperature of alloy was 712.28°C.

**Keywords:** Magnetic, shape memory alloy, microstructure, heat treatment.

#### 1. Giriş

Şekil hatırlamalı alaşımlar "akıllı" materyallerin bir sınıfına ait olmakla beraber, manyetik ya da termo-mekaniksel değişimler gibi belirli etkenlerle uyandırdığı zaman önceki durumlarını muhafaza etme ya da hafıza yeteneğine sahiptir [1]. Şekil hatırlamalı alaşımlar ısıtma işlemlere duyarlı fonksiyonel materyallerdir [2].

Dünyadaki teknolojik gelişmeler açısından, yeni malzemelerin elde edilmesi ve geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu sebeple ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlar, şekil hatırlamalı alaşımlara alternatif malzemeler olmuştur. Ferromanyetik davranış, 3d seviyesindeki (demir, nikel ve kobalt) veya 4f seviyesindeki (gadolinium) doldurulmamış enerji seviyelerinden dolayıdır. Ferromanyetik malzemelerde kalıcı çift manyetik alanda kutup çiftlerinin doğal yöneliminden dolayı kolayca hizaya gelirler [3]. Alaşımların manyetik özelliği kimyasal bağ yapısına ve elektron konsantrasyonuna güçlü bir şekilde bağlıdır [4]. Şekil hatırlama özelliği ile manyetik özelliği birlikte gösteren ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlar ilk kez Webster tarafından bildirildikten sonra geniş bir şekilde çalışılmaya başlanılmıştır [5, 6]. Bu alaşımlar son yıllarda teknolojik önemi ve fiziksel özelliklerinin ilginçliği dolayısıyla çok cazip malzemeler haline gelmiştir. Uzun uygulamaları ve diğer alanlarda harekete geçirme ve duyarlılığı ile sıklıkla araştırılmıştır [7]. Ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımlarda deformasyon numuneye kuvvet uygulayarak değil, manyetik alan uygulayarak oluşur ve manyetik alana verilen yanıt yeterince hızlı olabilir [8]. Curie sıcaklığının (T<sub>c</sub>) altında, alaşımlarda ferromanyetik fazdan (P; ana faz) manyetik olmayan faza dönüş gerçekleşir. Manyetik olmayan fazın anlamı manyetikliğin kendiliğinden meydana gelmemesidir. Bu olay martensit

dönüşümün meydana gelmesiyle birleştirilebilir. Bu alaşımların,  $M_s$  ve  $A_f$  sıcaklıkları manyetik alanın uygulanmasıyla hızlı bir şekilde değişir [9]. Ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımların bu özelliği şekil hatırlama etkisinin sadece sıcaklık ve zora bağlı değil manyetik alana da bağlı olabileceğini göstermiştir [10].

Co-bazlı alaşımlarda e/a oranı önemli bir veridir. Bu oranın artması ile Co-bazlı şekil hatırlamalı alaşımların  $A_s$  ve  $M_s$  sıcaklıklarında da düzenli bir şekilde artış gözlenir [11].

Manyetizasyon ölçümü (Histerisiz eğrisi) maddelerin manyetik karakteristiklerinin tespit edilmesi için yaygın olarak yapılan ölçümlerden biridir. Alaşımlarda bulunan elementlerin fiziksel özelliklerinin etkisiyle doyum mıknatıslanma değeri, kalıcı mıknatıslanma ve zorlayıcı alan değerlerinin değiştiği bilinmektedir [12].

## 2. Metaryal ve Metod

Bu çalışmada, % 99,9 saflıkta Co, % 99,7 saflıkta Al ve % 99,9 saflıkta Cr (Merk marka -325 merch) toz numunelerden  $Co_{82} Al_{14} Cr_4$  (% atomikçe) ferromanyetik şekil hatırlamalı alaşımı, -15MPa basınç altında 13mm çapında peletler hazırlandı. Daha sonra Arc Melter yöntemi ile eritilip dökülen numuneler, 1200°C' de 24 saat bekletip homojenleştirildi ve tuzlu-buzlu suda soğutuldu.  $Co_{82} Al_{14} Cr_4$  alaşımının dönüşüm sıcaklıkları, entalpi ( $\Delta H$ ), entropi ( $\Delta S$ ) ve Curie sıcaklığı ( $T_c$ ) gibi termal özellikleri DSC ve TG/DTA cihazları kullanılarak belirlendi. Alaşımın dönüşüm sıcaklıklarını belirlemek için Perkin Elmer Sapphire DSC ile 20°C/dak. ısıtma↔ soğutma hızıyla azot gazı verilerek belirlendi. 100-800°C aralığında 20°C/dak. ısıtma hızı ve hava atmosferi kullanılarak Perkin Elmer Diamond marka diferansiyel termal analiz cihazı (TG/DTA) ile manyetik alan altındaki kütle değişim eğrisi elde edilip Curie sıcaklığı ( $T_c$ ) hesaplandı. Alaşımların mikro yapı ve bileşimleri hakkında bilgi almak için Jeol JSM 7001F cihazı kullanılarak SEM-EDX ölçümleri alındı. Alaşımın hangi fazlarda oluştuğunu belirlemek için kristal yapı analizi Bruker Discover D8 X-

Ray diffraction (XRD) cihazı kullanılarak incelendi. Alaşımların yüzey morfolojisini incelemek için, polyester soğuk kalıplama uygulanmış alaşım zımparalandıktan sonra elmas pasta ve çuha ile parlatıldı. %75 Hidroklorik asit ve %25 Nitrik asit kullanılarak sağlanıp Nikon Eclipse MA 200 marka optik mikroskop ile incelendi. Emco Test Dura Scan-10 marka micro sertlik ölçüm cihazı ile mikro sertlik değerleri bulundu. Üretilen alaşım, manyetik olduğu için Fiziksel Ölçüm Sistemi (PPMS) (Quantum Dizayn PPMS 9T) manyetik ölçümler için kullanılmıştır. Manyetizasyon ölçümleri oda sıcaklığında -7T ve 7T aralığında alınmıştır. Bu çalışmada alaşımların saturasyon değeri (doyma mıknatıslanması), koersivite değeri (zorlayıcı alan) ve remenans (kalıcı mıknatıslanma) değerleri M-H eğrisi yardımıyla ölçüldü.

## 3. Bulgular ve Tartışma

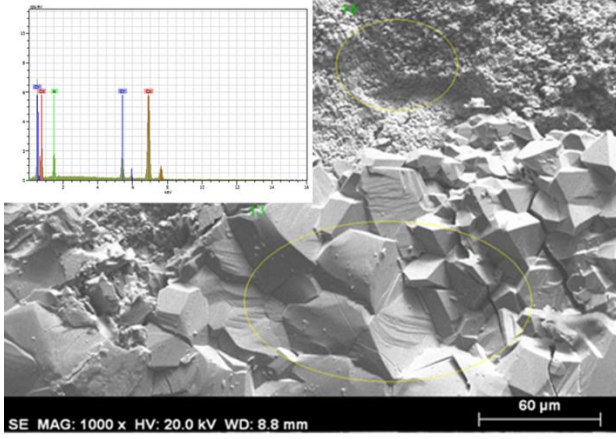
Tablo 1'de  $Co_{82} Al_{14} Cr_4$  (% atomikçe) alaşımı için hazırlanan oran (atomikçe ve ağırlıkça) ile EDX alaşım oranları karşılaştırılmıştır. Alaşımın homojenizasyon sıcaklığı, süresi ve alüminyum oksitlenmesi gibi etkenler hazırlanan alaşım oranı ile EDX değerlerinin farklı çıkmasının sebebi olabilir. 8.29 olan e/a oranı CoAl-bazlı alaşımlarda şekil hatırlama özelliği sergilemesi için istenen bir değerdir.

Şekil-1' da Co-Al-Cr alaşımının SEM ve EDX spektrum görüntüsü görülmektedir. SEM görüntüsünde iki farklı faz ve bu fazlardaki tane sınırları göze çarpmaktadır. Fazlardan birinde büyük taneler ve tane sınırları dikkat çekmekte, diğerinde ise küçük taneler ve yer yer küçük tane grupları görülmektedir. Farklı fazların oluşmasında, kullanılan elementler, hazırlanan alaşım oranları, homojenizasyon sıcaklığı ve süresi etkili olabilir. Ayrıca ısıtma işlem sırasında meydana gelen termal dalgalanmalar da homojenizasyonu ve de numune içerisindeki oluşumları etkili olmuş olabilir. EDX spektrum görüntüsünde ise Co ve Cr kaynaklı iki büyük x-ışını piki ve Al kaynaklı bir büyük pik görülmektedir.

**Tablo 1.** Co-Al-Cr alaşımı için hazırlanan alaşım ile EDX alaşım oranlarının karşılaştırılması ve e/a oranı.

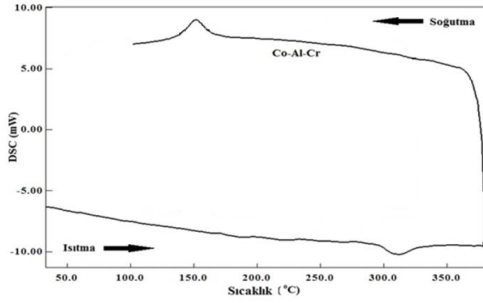
Co-Al-Cr	Atomik Yüzde (% at)			Ağırlık Yüzde (% wt)			e/a
	Co	Al	Cr	Co	Al	Cr	
Hazırlanan Alaşım Oranları	82	14	4	89,189	6,971	3,838	8,04
EDX Alaşım Oranları	85,2	8,46	6,33	89,71	4,2	6,08	8,29





**Şekil 1.** Co-Al-Ni alaşımlarının Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsü.

Şekil-2' de Co-Al-Cr alaşımına ait 20 °C/dak. ısıtma hızı ile alınan DSC eğrisi görülmektedir. Manyetik şekil hatırlamalı  $Co_{82} Al_{14} Cr_4$  alaşımının austenit ve martensit başlangıç sıcaklıkları sırasıyla 295.5 °C ve 166.5 °C olarak bulunmuştur. CoAl-bazlı alaşımlara eklenen Cr katkısının dönüşüm sıcaklıklarını artırdığı bilinmektedir [12]. Bunun yanında ısıtma işlem sıcaklığı veya süresi dönüşüm sıcaklığını ayarlamayı sağlar.



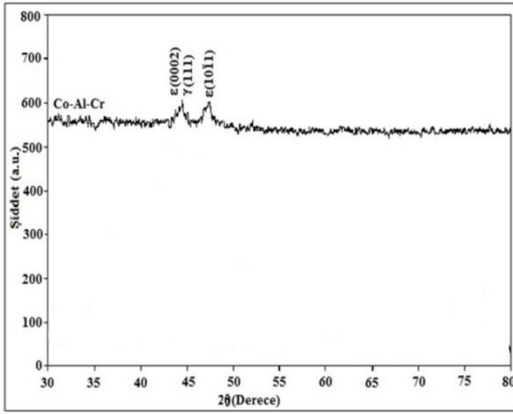
**Şekil 2.** Co-Al-Cr alaşımına ait 20 °C/dak. ile alınan DSC eğrisi.

**Tablo 2.** Alaşımların dönüşüm sıcaklıkları ve termodinamik parametreleri.

	$A_s$ (°C)	$A_f$ (°C)	$M_s$ (°C)	$M_f$ (°C)	$T_0$ (°C)	$\Delta H_{\text{Isıtma}}$ (J/g)	$\Delta H_{\text{Soğutma}}$ (J/g)	$\Delta S$ (J/g°C)	TTR = $A_f - M_f$ (°C)	$A_s - M_s$ (°C)
Co-Al-Cr	295,1	333,4	166,5	136,1	230,8	1,39	2,56	0,0085	197,3	128,6

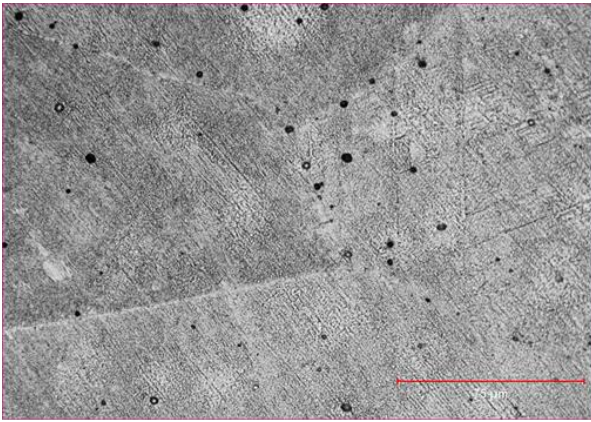
DSC ölçümleri sonucunda elde edilen dönüşüm sıcaklıkları ve termodinamik parametreler Tablo-2' de verilmiştir. Burada entalpi ( $\Delta H$ ), entropi ( $\Delta S$ ), denge sıcaklığı ( $T_0$ ), dönüşüm sıcaklığı aralığı (TTR) ve  $A_s - M_s$  arasındaki fark değerlerini görmekteyiz. Literatür çalışmalarına göre entalpi ( $\Delta H$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) değerleri azalırken denge sıcaklığı ( $T_0$ ) değeri artmıştır. Dönüşüm sıcaklık aralığı (TTR) değeri şekil hatırlamalı alaşımların çalışma aralığını gösterir [13]. Manyetik şekil hatırlamalı CoAlCr alaşımının TTR değeri büyük olmasından, bu alaşımların fiziksel özellikleri üzerine çalışmak o kadar zordur.  $A_s - M_s$  arasındaki fark ne kadar az ise alaşım o kadar termoelastik yapı gösterir [14]. CoAlCr manyetik şekil hatırlamalı alaşımın termoelastik yapısı literatür taramasına göre düşüktür. Termoelastik dönüşümlerde sadece orijinal kristal yapı ve yönelim eski halini almakla kalmayıp mikro yapıda eski halini hatırlar. Bu tür dönüşümlerde, sıcaklık düşürüldükçe martensit plakaları oluşup büyürler. Bu plakalar, soğutma işleminin devam etmesi ile birbirlerine yada tane sınırına ulaşıncaya kadar büyümeye devam ederler. Sıcaklık yükseltildiğinde ise ara yüzeyin geri hareketiyle martensitik oluşumlar büzülerek ana faza dönüşür [15].

Şekil-3' de  $Co_{82} Al_{14} Cr_4$  alaşımının x-ışını difraktogramı görülmektedir. CoAlCr alaşımı için yaklaşık 44° civarında  $\epsilon(0002)$  ve  $\gamma(111)$  indisli pikler, yaklaşık 48° civarında  $\epsilon(10\bar{1}1)$  piki meydana gelmiştir. CoAlCr alaşımının sünekliliğinin az olmasıyla hcp yapının yüksek sertleşme oranına sahip olması ve  $\epsilon$  martensit fazın yüksek hacim fonksiyonu ile ilişkili olması CoAl-bazlı alaşımlardan farklı olarak  $\epsilon(10\bar{1}1)$  pikinin oluşmasına sebep olduğu bilinir [16].



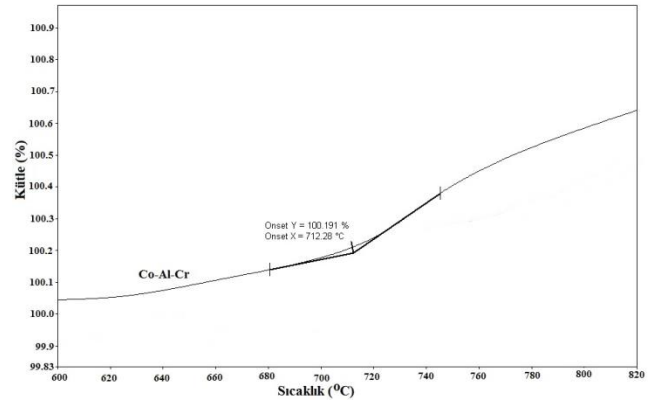
Şekil 3. Co-Al-Cr alaşımlarına ait x-ışını difraktogramı.

Şekil-4'te CoAlCr alaşımının 500 büyütme optik mikroskop görüntüsü görülmektedir. Görüntü incelendiğinde dört farklı tane sınırı ve bu taneler içerisinde yer alan martensit plakalar dikkat çekmektedir. Burada koyu ve açık renkli bölgeler, farklı fazların varlığını göstermektedir. Alaşımın x-ışını difraktogramında bulunan farklı difraksiyon piklerinin farklı faz bölgelerini oluşturduğu düşünülmektedir. Optik mikroskop görüntüsünde açık renkli bölgeler ε faz bölgelerine ait olduğu tahmin edilmektedir. Vickers sertlik ölçüm değerleri incelendiğinde, CoAlCr alaşımının sertlik değeri 239.22 HV' dir. CoAl-bazlı alaşımlara Cr katkısı, malzemenin sünekliliğinin azaldığını göstermektedir.



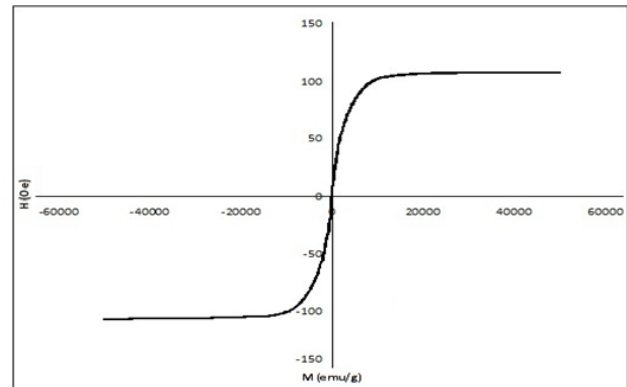
Şekil 4. Co-Al-Cr alaşımının 500 büyütme optik mikroskop görüntüsü.

Curie sıcaklığında ( $T_c$ ) bulunan numune ferromanyetik halden paramanyetik hale geçmekte ve dolayısıyla ferromanyetik davranış kaybolmaktadır [17]. Hazırladığımız  $Co_{82}Al_{14}Cr_4$  ferromanyetik şekil hafızalı alaşımının Curie sıcaklığı ( $T_c$ ) Şekil-5' de görüldüğü gibi 712.28 °C olarak bulunmuştur. Bu sıcaklıkta numunemiz ferromanyetik halden paramanyetik hale geçmektedir. Curie sıcaklığına ( $T_c$ ) alaşımların kompozisyonun yanında, uygulanan homojenizasyon sıcaklığı ve süresinin de etki ettiği bilinmektedir (türkan tez). Curie sıcaklığının ( $T_c$ ) altında, manyetik momentler paralel olarak dizildikleri için madde ferromanyettir. Curie sıcaklığının ( $T_c$ ) üstünde ısısal enerji, dipollerin geliştiği güzel yönelmesine neden olacak kadar yüksektir ve bu yüzden madde paramanyetik olur [18].



Şekil 5. Co-Al-Cr alaşımının 100-800 °C aralığında manyetik alan altında kütle değişim eğrisi.

Şekil-6' de CoAlCr alaşımının oda sıcaklığındaki M-H eğrisi görülmektedir. Bu eğriden belirlenen doyum mıknatıslanması, kalıcı mıknatıslanma ve zorlayıcı alan değerleri Tablo-3' de verilmiştir. Zorlayıcı alanı 125 Oe'den küçük olan malzemelere yumuşak, büyük olan malzemelere ise sert manyetik malzeme adı verilir [19]. 49 Oe olarak ölçtüğümüz zorlayıcı alana göre CoAlCr alaşımı yumuşak manyetik malzemedir.



Şekil 6. Co-Al-Cr alaşımının oda sıcaklığındaki M-H eğrisi.

Tablo 3. Co-Al-Cr alaşımının Saturasyon ( $M_s$ ), Remanans ( $M_r$ ) ve Koersivite ( $H_c$ ) değerleri.

N. Adı	Doymu Mıknatıslanma sı (Saturasyon ( $M_s$ ))	Kalıcı Mıknatıslanma (Remanans ( $M_r$ ))	Zorlayıcı Alan (Koersivite ( $H_c$ ))
Co-Al-Cr	107,06 emu/g	3,5 emu/g	49 Oe

#### 4. Sonuç

Ferromanyetik şekil hatırlama özelliği gösteren Co<sub>82</sub> Al<sub>14</sub> Cr<sub>4</sub> alaşımı Arc Melter yöntemi ile üretilip, 1200°C' de 24 saat ısıtılma tabii tutuldu. Üretilen alaşımın dönüşüm sıcaklıkları belirlendi. Co-bazlı alaşımlarda As-Ms arasındaki fark ne kadar az ise alaşım o kadar termoelastik yapı gösterdiğinden, bu alaşımın termoelastikliği azdır. Dönüşüm sıcaklık aralığı değeri (TTR) şekil hatırlamalı alaşımların çalışma aralığını gösterir ve bu değerin küçük olması alaşımın fiziksel özellikleri üzerinde çalışmanın daha kolay olmasının göstergesidir. Ancak CoAlCr alaşımının TTR değeri 197.3°C olması, alaşımın fiziksel özellikleri üzerinde çalışmanın zor olduğunu gösterir. CoAlCr alaşımının x-ışını analizi incelendiğinde 48° civarında bulunan piki, CoAl alaşımına eklenen Cr katkısının malzemenin sünekliliğini azaltarak hcp yapının yüksek sertleşme oranına sahip olması ve ε martensit fazın yüksek hacim fonksiyonu ile ilişkili olmasından kaynaklandığı bulunmuştur [16]. CoAlCr alaşımlarının 500 büyütme optik görüntüsüne bakıldığında, tane boyutlarının küçük olduğu görülmektedir. Ayrıca açık ve koyu renkli bölgelerin farklı fazlar olduğu x-ışının kırınım pikleri ile de desteklenmiştir. Vicker sertlik ölçümleri incelendiğinde Co-bazlı alaşımlara eklenen Cr katkısının mikro sertliği artırdığı gözlenmiştir. 712.28 olarak bulunan Curie sıcaklığı (Tc), alaşımın bu sıcaklıkta ferromanyetik halden paramanyetik hale geçtiğini göstermektedir.

Oda sıcaklığında elde edilen manyetik histersizden elde edilen sonuçlarda doyum mıknatıslanma değeri, kalıcı mıknatıslanma ve zorlayıcı alan değerleri, manyetik moment değeri yüksek olan Co elementi, antiferromanyetik olan Cr elementi ve paramanyetik olan Al elementlerinin fiziksel özelliklerinin etkisiyle değiştiği bilinmektedir [12]. Kalıcı mıknatıslanma ve zorlayıcı alan değerlerinin düşük olması, alaşımın yumuşak manyetik malzeme özelliği sergilendiğini gösterir.

#### Kaynaklar

- [1] Mohd jani, J., Leary, M., Subic, A., A. Gibson, M., 2014. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials and Design*, 56, 1078-1113.
- [2] Akdoğan, A. ve Nurveren, K., 2002. Akıllı Malzemeler ve Uygulamaları, *Machinery MakinaTek*, sayı 57, s. 35.
- [3] Erdoğan, M., 2001. (Çeviri), *Malzeme Bilimi ve Mühendislik malzemeleri*, Nobel Yayın Dağıtım.
- [4] Kulkova, S. E., Ereemeev, S. V., Kulkov, S.S., 2004. Electronic Structure and magnetic Properties of Co- and Mn- based Heusler Alloys and thin Film, *Solid State Communication*, , 793-797.
- [5] Goryczka T., Lelatko J., G'orka-Kostrubiec B., Ochinn P., ve Morawiec H., 2008. Martensitic Transformation in Melt Spun Ni-Mn-Ga Ribbon, *The European Physical Journal Special Topic*, 131-136
- [6] Pirge, G., Hacıoğlu, A., Ermiş, M., Altıntaş, S., 2009. Determination of Composition of NiMnGa Magnetic Shape Memory Alloys using Hybrid Evolutionary Algorithms, *Computational Materials Science*, 189-193.

[7] Dhaka R.S., D' Souza S.W., Marinaj M., Chakrabarti A., Schlagel D.L., Lograsso T.A. ve Barmam S.R., 2009. Photoemission study of the (100) Surface of NiMnGa and Mn<sub>2</sub>NiGa ferromagnetic Shape memory Alloys, *Surface Science*, 1999-2004.

[8] Murakami, Y., Shinko, D., Oikawa, K., Kainuma, R., Ishida, K., 2002. Magnetic Domain Structure in Co-Ni-Al Shape Memory Alloys Studied by Lorentz Microscopy and Electron Holography, *Acta materialia*, 2173-2184.

[9] Umetsu R.Y., Ito W., Ito K., Koyama K., Fujita A., Oikawa K., Kanomata T., Kainuma R. ve Ishidab K., 2009. Anomaly in Entropy Change Between Parents and martensite Phases in the Ni<sub>50</sub>Mn<sub>34</sub>In<sub>16</sub> Heusler Alloys, *Scripta Materialia*, 25- 28.

[10] Han, Z.D., Wang, D.H., Zhang, C.L., Xuan, H.C., Zhang, J.R., Gu, B.X., Du, Y.W., 2009. Effect of lattice Contraction on Martensitic Transformation and magnetocaloric Effect in Ge Doped Ni-Mn-Sn Alloys, *Materials Science and Engineering*, 40-43.

[11] Zhang P.N. ve Liu J., 2008. Microstructure and Mechanical Properties in Co-Ni-Ga-Al Shape Memory Alloys with Two-Phase Structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 462, 225-228.

[12] Malkoç, T., 2014. "Coal Esaslı Ferromanyetik Şekil Hatırlamalı Alaşımların Üretimi Ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi" Fırat Üniversitesi, Elazığ.

[13] Kök, M., 2011. "Ni-Mn-Ga Ferromanyetik Şekil Hatırlamalı Alaşımının Fiziksel Özellikleri Üzerine Alaşım Oranı ve Isıl İşlem Etkisinin İncelenmesi", Fırat Üniversitesi, Elazığ.

[14] Akis, A.Ç., Eskil, M., Seval, E., 2011. 'Farklı Etkiler Altında Şekil Hatırlamalı CoNiAl Alaşımlarının Martensitik Dönüşüm Sıcaklıklarındaki Değişimler', e-Journal of New World Sciences Academy, Volume: 6, Number: 1, ISSN: 1306-3111.

[15] Eskil, M., 2006. 'Fe-Mn-Si Alaşımlarının Mekanik Ve Termal Etkiler Altında Şekil Hatırlama Özelliklerinin İncelenmesi', Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

[16] Ando, K., Omori, T., Sato, J., Sutou, Y., Oikawa, K., Kainuma, R., Ishida, K., 2006. 'Effect of Alloying Elements on fcc/hcp Martensitic Transformation and Shape Memory Properties in Co-Al Alloys', *Materials Transactions*, Vol.47, No.9pp. 2381 to 2386.

[17] Brown E.M., 2004, *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications*, Kluwer Academic, Newyork.

[18] Serway, A.R., 1992. (Çeviri Editörü: Kemal ÇOLAKOĞLU ), 'Fen ve Mühendislik için Fizik'. Palme Yayıncılık, Ankara, 859.

[19] Cullity, B.D. ve Graham, C.D., 2009. *Introduction to Magnetic Materials*, Wiley, USA.

## SHAPE MEMORY METEERIALS FOR IMPROVEMENT OF THE HIGH TEMPERATURE STRENGTH OF MAGNESIUM AND ITS ALLOYS

### MAGNEZYUM VE ALAŞIMLARININ YÜKSEK SICAKLIK DAYANIMLARINI GELİŞTİRMEDE ŞEKİL BELLEKLİ MALZEMELERİN KULLANIMI

Fevzi KELEN<sup>a</sup>, Tarık AYDOĞMUŞ<sup>b</sup>, Mehmet GAVGALI<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van Meslek Yüksekokulu, Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, VAN, TÜRKİYE,

E-posta: fkelen@yyu.edu.tr.

<sup>b</sup>Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, VAN, TÜRKİYE,

E-posta: aydogmus@yyu.edu.tr.

<sup>c</sup>Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, ERZURUM, TÜRKİYE,

E-posta: mgavgali@atauni.edu.tr.

#### Özet

Yer kürede en fazla bulunan sekizinci element olan magnezyum, sahip olduğu 1,74 g/cm<sup>3</sup>lük yoğunluğu ile yapısal metalik malzemeler arasında en hafif olanıdır. Magnezyum ve alaşımları düşük yoğunlukları yanında, yüksek özgül dayanım (mukavemet/yoğunluk), kolay geri kazanım, yüksek sönümlenme kapasitesi ve iyi dökülebilirlik gibi üstün özelliklere sahiptir. Bu üstün özelliklere sahip olan Mg alaşımlarının otomotiv endüstrisinde önemli oranda kullanım potansiyeli bulunmaktadır. Otomotiv endüstrisinde kullanılan parçalar için en önemli parametrelerden biri düşük yoğunluktur. Otomobil ağırlığının önemli bir kısmını oluşturan silindir bloğu ve güç aktarma organları olduğu bilinmektedir. Magnezyum alaşımlarının yüksek sıcaklıktaki dayanımları, sürünme dirençleri ve oda sıcaklığındaki sünekliklerinin düşük olması nedeniyle yüksek performans gerektiren bu tür uygulamalardaki kullanımları oldukça sınırlı olmaktadır. Magnezyum ve alaşımlarının yüksek sıcaklık dayanımlarını iyileştirmek için farklı yöntemler uygulanmasına karşın mekanik özellikler ya istenilen düzeylere getirilememiş ya da pahalı alaşım elementleri içermelerinden dolayı ekonomik olmamıştır. Bu çalışmada otomotiv güç aktarma organlarının imalatında kullanım alanı bulan magnezyum esaslı kompozitlerin şekil bellekli alaşımlar ile takviye edilerek yüksek sıcaklık dayanımlarının gerilimle oluşturulan martensitik faz dönüşümleriyle nasıl iyileştirilebileceği incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Magnezyum, Şekil bellekli alaşımlar, Martensitik dönüşümler, Kompozit malzemeler, Toz metalürjisi.

#### Abstract

Magnesium, which is the eighth most abundant element in the Earth's crust, with a density of 1.74 g/cm<sup>3</sup> is the lightest among the structural metallic materials. These alloys are potential materials for automotive industry due to their superior properties, such as high specific strength (strength/density), easy recycling, high damping capacity and good castability in addition to their low density. It is expected that main applications of magnesium and magnesium alloys in automotive industry will be for cylinder block and powertrain parts. The low strength,

especially at high temperatures, insufficient creep resistance and low ductility (at room temperature) of magnesium alloys limit their use for these high performance applications. Although many different ways were applied to improve the high temperature strength of magnesium and its alloys, either the required mechanical properties could not be obtained or they were uneconomical due to the inclusion of expensive alloying elements. In the present study, shape memory alloy reinforced magnesium based composites suitable for automotive powertrain applications and how to improve high temperature strength of these composites via stress-induced martensitic transformations are investigated.

**Keywords:** Magnesium, Shape memory alloys, Martensitic transformations, Composite materials, Powder metallurgy.

#### 1. Giriş

Magnezyum ve alaşımları sahip oldukları üstün özellikleriyle birçok endüstriyel uygulama için önemli bir potansiyel oluşturmaktadır. Nitekim otomotiv, havacılık, elektronik, bilişim ve spor gibi endüstrilerde pek çok uygulaması bulunmaktadır. Bu uygulamalara, direksiyon simidi, otomobil koltuk çerçeveleri, kamera, taşınabilir bilgisayar kasaları, dijital fotoğraf makinası parçaları, cep telefonları, vb. örnekler verilebilir. Magnezyum ve alaşımları her ne kadar farklı uygulamalarda kullanılıyor olsalar da bu malzemeler için esas talep düşük yoğunluğun önemli bir parametre olduğu otomotiv endüstrisinden gelmektedir. Bu alaşımların otomobillerde, koltuk çerçeveleri, direksiyon simidi, ayna çerçeveleri, gösterge paneli, vb. yüksek sıcaklık ve gerilmelere maruz kalmayan birçok uygulaması bulunmaktadır.

Magnezyum ve alaşımlarının otomobillerde asıl uygulama potansiyellerinin, otomobil ağırlığının önemli bir kısmını oluşturan silindir bloğu, silindir kapağı, vites ve diferansiyel kutusu gibi güç aktarma organlarının olacağı öngörülmektedir. Ancak bu alaşımların yüksek sıcaklık dayanımlarının düşük olması, yetersiz sürünme dirençleri ve oda sıcaklığında gözlenen düşük süneklikleri yüksek performans gerektiren bu uygulamalardaki kullanımlarını sınırlamaktadır. Ne yazık ki ticari magnezyum alaşımları bu performansını karşılayamamakta, deneysel olarak üretilen ve belirtilen şartlarda yeterli mekanik özellikleri sağlayan alaşımlar da pahalı alaşım elementleri (gümüş, stronsiyum, skandiyum, nadir toprak elementleri vb.)

içermelerinden dolayı ekonomiklikten uzak olmaktadır. Bu problemleri çözmek için kompozit malzeme yaklaşımı denenmiş, magnezyum ve alaşımları çeşitli seramik partikül ve fiberlerle takviye edilmiştir. Seramik takviye elemanları elastik modül, akma ve çekme dayanımlarında belirgin bir artış sağlasalar da, magnezyum alaşımı/takviye ara yüzeyinde kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelen kırılmalı ikincil fazlar ve ıslanabilirliğin az olmasından kaynaklanan gözenek oluşumu nedeniyle sünekliğin önemli oranda düşmesine neden olmuştur.

Bu çalışmada, alaşımlama ya da seramik takviyesi ile elde edilemeyen, otomobil güç aktarma organlarının imalatında kullanılabilen magnezyum bazlı kompozitlerin metalik TiNi şekil bellekli alaşımlar (ŞBA) ile takviye edilerek üretilebilmesine dikkat çekilmek istenmiştir. TiNi şekil bellekli alaşımlarının sahip olduğu eşsiz şekil bellek etkisi ve gerilimle oluşturulan martensitik faz dönüşümlerinin magnezyum alaşımlarının oda ve yüksek sıcaklık dayanımlarının, artırılmasında nasıl kullanılacağı vurgulanmıştır.

## 2. Magnezyum ve Alaşımları

Magnezyum endüstride demir ve alüminyumdan sonra en çok kullanılan yapısal metalik malzemedir. Magnezyumun demir ve alüminyuma göre çok daha az kullanılmasının nedeni korozyon direncinin düşük olması, düşük elastisite modülü ve mukavemeti, yüksek sıcaklık mekanik özelliklerinin, özellikle mekanik dayanım ve sürünme direncinin yetersiz olması ve düşük sünekliğidir [1]. Magnezyumun performansını önemli ölçüde etkileyen bu dezavantajlarına karşın sahip olduğu bir takım avantajlar da vardır. Magnezyumun yoğunluğu, 1.738 g/cm<sup>3</sup>, demir (7.87 g/cm<sup>3</sup>) ve alüminyumunkine göre (2,73 g/cm<sup>3</sup>) sırasıyla yaklaşık % 78 ve % 35 daha azdır. Bu nedenle, özellikle düşük ağırlığın kritik bir parametre olduğu otomotiv uygulamalarında magnezyum kullanımı oldukça cazip hale gelmektedir. Bir otomobilin yakıt tüketimi % 60 oranında araç ağırlığına bağlıdır ve araç ağırlığındaki % 10'luk bir azalma kabaca % 5'lik bir yakıt tasarrufu sağlamaktadır. Yakıt tüketiminin azaltılması beraberinde egzoz emisyonlarının düşürülmesini ve mevcut petrol rezervlerinin daha verimli kullanılmasını sağlayacaktır [2]. Magnezyum ve alaşımları yüksek özgül dayanıma ve yüksek sönümlenme kapasitesine sahiptirler. Korozyon dirençleri basit önlemlerle istenilen seviyelere getirilebilir. Kolay ulaşılabilir ve geri dönüştürülebilir olması da magnezyum ve alaşımlarının diğer bir avantajıdır. Bütün bu pozitif özellikleri nedeniyle magnezyum ve alaşımları otomobil sektörü dışında da pek çok uygulama alanı bulunmaktadır.

### 2.1. Magnezyum Alaşımlarının Mekanik Özellikleri

Magnezyumun çok iyi bir dökülebilirliğe sahip olması, ince ve karmaşık kesitlerin kolayca elde edilebilmesi ve döküm yönteminin ekonomik olması gibi nedenlerle magnezyum alaşımlarının büyük çoğunluğu basınçlı döküm yöntemi ile üretilmektedir [3]. Magnezyum ve alaşımlarının mekanik özellikleri uygulanan üretim ya da şekillendirme yöntemine göre değişiklik göstermektedir. Magnezyum alaşımlarının mukavemeti alüminyum alaşımlarının mukavemetinden

biraz daha düşük olmakla birlikte genelde çoğu alaşım için özgül dayanımları daha yüksek olabilmektedir.

Otomotiv uygulamaları için, magnezyum alaşımlarının oda sıcaklığındaki mekanik özelliklerinin (elastik modül, akma dayanımı, çekme dayanımı ve süneklik) artırılması gerekmektedir. Bunun yanında mekanik özelliklerini yüksek sıcaklık şartlarında da muhafaza edebilmelidirler. Yani yüksek sıcaklık dayanımları ve elastik modülleri de yüksek olmalıdır. Aynı zamanda çalışma sıcaklığında karşılaşacakları gerilim değerlerinde sürünme dirençlerinin ve de korozyon dayanımlarının iyi olması gerekir. Ne yazık ki çoğu alaşımın sürünme direnci çok düşüktür ve dayanımları da artan sıcaklıkla büyük oranda azalmaktadır.

Yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini iyileştirmek için sürünmeye dirençli yeni alaşımlar geliştirilmiş olsa da bu alaşımlarda kullanılan alaşım elementlerinin pahalı olması nedeniyle nadir toprak elementi içerenler dışında henüz ticari bir uygulamada kullanılmamıştır.

## 2.2. Magnezyum Matrisli Kompozitler

Magnezyum ve alaşımlarının düşük mekanik özelliklerini artırmak için daha mukavemetli seramik takviye materyalleri sıklıkla kullanılmaktadır. Bunlardan partikül ya da elyaf şeklinde SiC, TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN, karbon nanotüp (CNT), TiB<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C, TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> en başta gelenlerdir [4]. Seramik takviye elemanları elastik modül, akma ve çekme dayanımlarında belirgin bir artış sağlasalar da, magnezyum alaşımı/takviye ara yüzeyinde kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelen kırılmalı ikincil fazlar ve ıslanabilirliğin az olmasından kaynaklanan gözenek oluşumu nedeniyle çoğu durumda sünekliğin önemli ölçüde düşmesine neden olmaktadır [5]. Seramik malzemelerin olumsuz özelliklerinden dolayı, alternatif olarak magnezyum ile benzer fiziksel özelliklere sahip metalik malzemelerin takviye amaçlı kullanılması gündeme gelmiştir. Magnezyum ve alaşımlarını güçlendirmek için saf bakır [6], nikel [7], titanyum [8-10] ile Ti6Al4V [11, 12] ve TiNi alaşımları kullanılmıştır [13-16]. Cu ve Ni kullanımı süneklik üzerinde seramiklerinkine benzer bir etki göstermiş ve üretilen kompozitlerin sünekliği önemli miktarda düşük çıkmıştır. Ti6Al4V alaşımı ile takviye edilmiş kompozitlerin sünekliğinin çok az düştüğü, saf Ti ya da TiNi kullanılması durumundaysa, az miktarda takviye eklenmesi durumunda sünekliğin arttığı, artan takviye miktarlarında ise süneklikteki azalmanın sınırlı olduğu gözlemlenmiştir. Bu materyaller arasında TiNi alaşımları sahip oldukları eşsiz şekil bellek ve süperelastisite özellikleri ile ön plana çıkmaktadır.

## 3. TiNi Şekil Bellekli Alaşımlar

Şekil Bellekli Alaşımlar, termomekanik yüklerin uygulanmasıyla termoelastik martensitik dönüşüm gösteren ve belirli bir sıcaklığın üzerine ısıtıldıklarında kalıcı şekil değişimlerini geri kazanabilme yeteneğine sahip metalik alaşımlardır. Atomik olarak % 50 Ti ve % 50 Ni'den oluşan TiNi alaşımında benzersiz şekil bellek etkisi (ŞBE) ilk olarak 1963 yılında Buehler ve arkadaşları tarafından tesadüfen fark edilmiştir [17]. TiNi alaşımları şekil bellek etkisi gösteren diğer alaşımlar içinde en iyi performansla sahip olması (%8'e ulaşan gerinim kazanımı), süperelastisite ve kendilerine özgü başka karakteristik



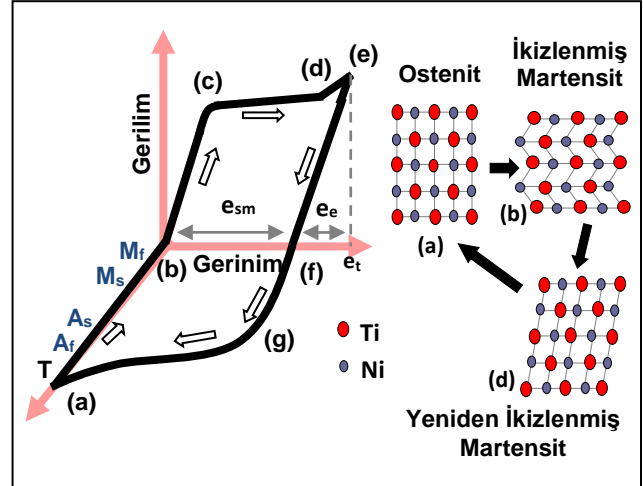
özellikleriyle ön plana çıkmışlardır. Bu alaşımlar, diğer intermetalikler gibi kırılğan değildirler. Özel şartlar altında % 60'a varan oranlarda soğuk işleme uygundur [18]. Korozyon ve aşınmaya karşı dirençleri çok iyidir. Bu özellikler bu tür alaşımların ticari olarak savunma sanayi, tıp ve robotik gibi birbirinden farklı pek çok alanda kullanılmasına olanak sağlamıştır [19]. Şekil bellek etkisi ve süperelastisite davranışının anlaşılabilmesi için bu özelliklerin mekanizması olan martensitik faz dönüşümlerinin bilinmesi gerekmektedir. Aşağıda bu dönüşümlere kısaca değinilmiştir.

### 3.1. Martensitik Dönüşümler

Şekil Bellekli Alaşımların davranışları geleneksel malzemelerden oldukça farklı ve karmaşıktır. Malzemeye uygulanan daha önceki yükler ile termomekanik yükleme yollarına göre farklı etkiler gözlenir. Martensitik dönüşümlerle ilişkili olarak ortaya çıkan çok önemli iki etki şekil bellek etkisi ve süperelastiklik. Termoelastik martensitik dönüşümler ana faz ve martensit fazı arasında yer alan hareketli ara yüzeylerle ilişkilidir ve bu ara yüzeyler ters dönüşüm sırasında martensit plakalarının büzülmesi sonucu diğer yönde de hareket etme kabiliyetine sahiptirler. Östenit fazının oluşumu çekirdeklenme yerine martensit plakalarının küçülmeleri mekanizmasıyla oluşmaktadır. Böylelikle kristalografik açıdan tersinir bir dönüşüm mümkün hale gelmektedir [20, 21]. Şekil bellekli alaşımların şekil bellek etkisi ve süperelastiklik gibi kendilerine özgü karakteristik özellikler göstermeleri termoelastik martensitik dönüşümlerin sonucudur. Termoelastik martensitlerde azalan sıcaklıkla martensitler büyür ve ana faza geri dönüşü sağlayan ısıtma sırasında ise bu martensitler büzülür, östenit bitiş "A<sub>r</sub>" sıcaklığına ulaşıldığında ise tamamen kaybolurlar. Termoelastik martensitlerin en belirgin karakteristiklerinden biri şekil gerinimlerinin son derece ufak olmasıdır. Bu sayede ana fazın elastik limiti aşılmaz, kalıcı plastik deformasyonlar oluşmaz.

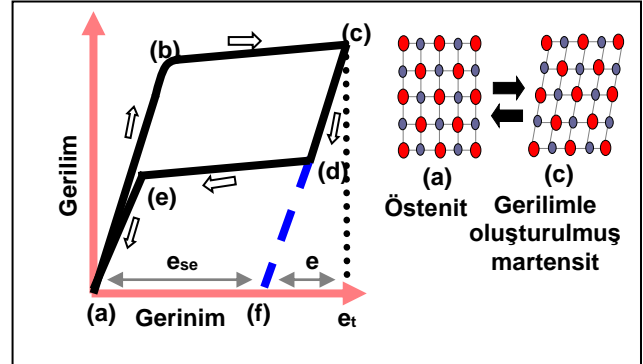
### 3.2. Şekil Bellek Etkisi ve Süperelastisite

Şekil bellekli alaşımlar, A<sub>r</sub> sıcaklığının üzerinde yüksek simetriye sahiptir ve genellikle kübik kristal kafesine sahip olan yüksek simetrlili östenit (a) fazındadırlar (Şekil 1). Malzeme M<sub>r</sub> (martensit bitiş) sıcaklığının altındaki bir sıcaklığa soğutulduğunda (b) östenit fazı düşük simetrlili ikizlenmiş martensite dönüşür. Tamamıyla martensitik halde yük uygulandığında ilk önce geleneksel malzemelerde görüldüğü gibi elastik deformasyon (b-c) gözlenir. Yükün artırılmasıyla birlikte ikizlenmiş martensitler reorientasyon ya da yeniden ikizlenme mekanizmaları ile tek bir martensit varyantına dönüşürler (d). Deformasyon geleneksel metalik alaşımlarda görülen kayma yerine, ikiz yüzeylerinin hareketi ile sağlanır. Eğer yük (e) noktasına kadar artırılırsa yeniden ikizlenmiş martensitin elastik deformasyonu ile sonuçlanır. Bu noktadan yükün boşaltılmasıyla, elastik gerinimlerin tamamı (e<sub>e</sub>) geri kazanılır. Malzeme östenit bitiş sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa ısıtıldığında yeniden ikizlenmiş martensit fazı başlangıç fazı olan östenite dönüşürken (A<sub>s</sub>-A<sub>r</sub> sıcaklıkları arasında) tüm gerinimler (e<sub>sm</sub>) de geri kazanılır (f-g-a) ve malzeme orijinal şekline geri döner [22-26].



Şekil 1. Şekil bellek etkisinin mekanizması [26].

Östenit bitiş sıcaklığı üzerinde plastik olarak deforme edilen bir alaşım yükün kaldırılmasıyla birlikte deformasyon öncesi şeklini tamamen hatırlıyorsa, bu tip doğrusal olmayan elastik davranışa süperelastik davranış adı verilir (Şekil 2). Bu özellik şekil bellek etkisini andırmakla birlikte bu sefer martensitin oluşmasında ve kaybolmasında etkili olan itici kuvvet dışardan uygulanan mekanik kuvvettir. Gerilim uygulanmadan önce kararlı faz durumundaki ana faz (a), kritik bir gerilim değerinden (b) sonra kararlı kalmaz ve yapı martensite dönüşmeye başlar (b-c). Martensit fazının kararlılığının tek sebebi uygulanan gerilim olduğundan, yük boşaltma sırasında ana faz tekrar kararlı hale geçerek (d-e) malzemenin yüklemeye öncesi şekline geri dömesini sağlar (a) [23, 25-29].



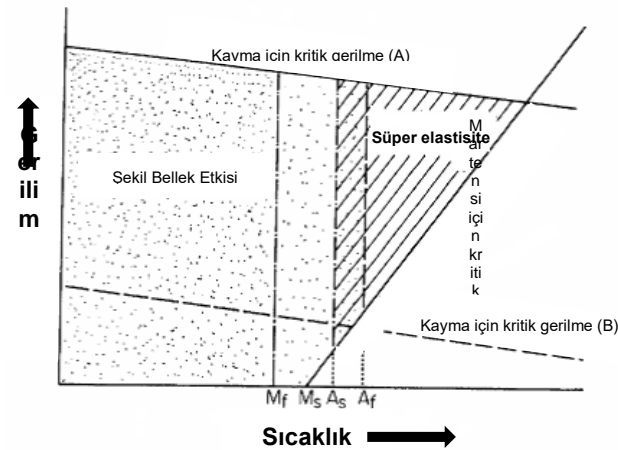
Şekil 2. Süperelastisite davranışının şematik gösterimi [26].

Şekil 3'ten görüleceği üzere şekil bellek etkisi ve süperelastisite özelliği sıcaklığa bağlı olarak aynı alaşımda gözlenebilmektedir. A<sub>s</sub> (östenit başlangıç) sıcaklığının altında yalnızca şekil bellek etkisi görülürken, östenit bitiş sıcaklığının üzerinde sadece süperelastisite gözlenmektedir. Bu iki sıcaklık arasında her iki özellik de kısmen gözlenmektedir [23]. Şekil üzerinde martensit oluşturmak için gereken kritik gerilim ve kayma için gereken kritik gerilimin sıcaklıkla değişimi de çizilmiştir.

### 3.3. TiNi Alaşımlarının Mekanik Özellikleri

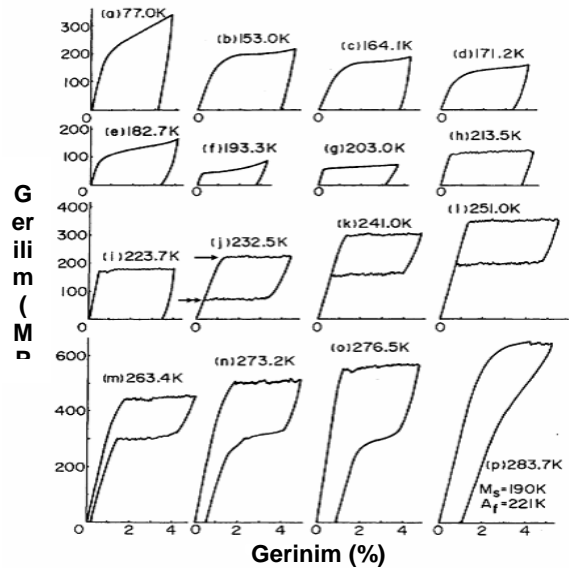
TiNi alaşımlarının mekanik davranışı diğer metalik malzemelerin mekanik davranışından farklıdır. Genellikle % 8 gerinime kadar, bu alaşımlarda gözlenen deformasyon

mekanizması diğer alaşımlardan farklı olarak kayma ya da mekanik ikizlenme olmayıp, sıcaklığa bağlı olarak, yeniden ikizlenme ya da gerilimle oluşturulan martensitik dönüşümlerdir. Daha önce de belirtildiği gibi belirli sıcaklık aralıklarında her iki mekanizma birden aktif olabilir. TiNi alaşımlarının mekanik davranışı sıcaklıktan çok önemli oranda etkilenmektedir. Farklı test sıcaklıklarında yapılan, 1000°C'de 1 saat süreyle çözeltiye alınmış ve hemen akabinde su verilmiş % 50,6 Ni içeren TiNi alaşımına ait gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4a'da verilmiştir [30].  $M_f$  sıcaklığının altında (a-c), deformasyon martensit fazı içerisindeki ikizlerin hareketiyle gerçekleşmektedir. Sıcaklık  $M_s$ - $M_f$  sıcaklıkları arasındaki bir değere yükseltildiğinde ise (d-e) gerilimle gerçekleşen martensit dönüşümü de deformasyona katkı sağlamaktadır.  $M_s$ - $A_f$  arasındaki sıcaklıklarda (f-i) deformasyon mekanizması sadece gerilimle oluşturulan martensitik dönüşümdür ve oluşturulan martensit fazı uygulanan gerilim sıfırlansa bile kararlıdır.  $A_f$  sıcaklığının üzerindeyse (j-l) süperelastisite davranışı gözlenir. Martensit fazı ancak gerilim altında bu sıcaklık aralığında kararlıdır ve uygulanan gerilim kaldırılırsa malzeme östenit fazına döner ve gerinimin tamamı geri kazanılırken malzeme orijinal şekline döner. Sıcaklığın daha da yükseltilmesiyle (m-p) kısmi süperelastisite gözlenir ve artan sıcaklıkla süperelastisite özelliği kötüleşir. Bu sıcaklık aralığında deformasyona gerilimli martensitik dönüşümle birlikte dislokasyon hareketi de eşlik eder. Dislokasyon hareketleri, yani kayma mekanizması ile oluşan deformasyon plastik deformasyon olup geri dönülebilirlik özelliği göstermez. Artan sıcaklıkla kayma mekanizması dominant mekanizma haline gelir ve süperelastisite ile kazanılan gerinim miktarı azalır. Bu davranış  $M_d$  denilen ve genellikle  $A_f$  sıcaklığından 25-50°C yüksek olan kritik bir sıcaklığa kadar devam eder.  $M_d$  sıcaklığına ulaşıldığında artık gerilimle martensit oluşturmak mümkün değildir ve deformasyon mekanizması bu sıcaklık ve üstündeki sıcaklıklarda diğer metalik malzemelerde olduğu gibi yalnızca kaymadır [18, 30].

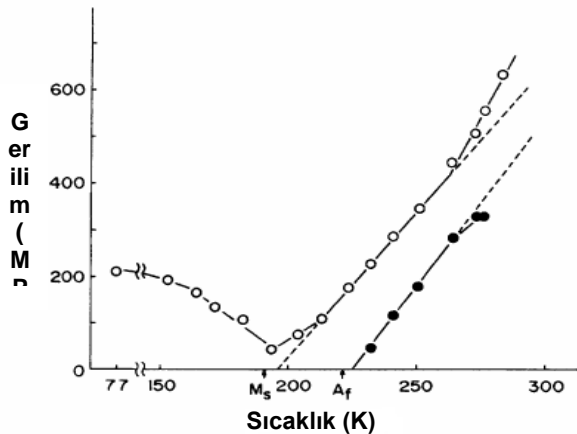


Şekil 3. Şekil bellek etkisi ve süperelastisitenin sıcaklık ve gerilimle ilişkisi [23].  
Şekil 4b'de östenit-martensit dönüşümü ve ters dönüşüm (martensit-östenit) için gerekli kritik gerilimin sıcaklıkla değişimini göstermektedir [30]. Bu veriler Şekil 4a'daki gerilim-gerinim eğrilerinden elde edilmiştir ve  $M_s$ 'in altındaki sıcaklıklarda kritik gerilimle yeniden ikizlenme gerilmesini temsil etmektedir. Şekil 4 ten görülebileceği üzere kritik gerilim değeri  $M_s$  sıcaklığı civarında minimuma

inerken artan sıcaklıkla hızla yükselmektedir ve 600 MPa değerini aşmaktadır. Bu davranış geleneksel metalik malzemelerde gözlenmez. Artan sıcaklıkla geleneksel malzemeler kayma için gereken kritik gerilim değerinin azalmasıyla daha düşük mukavemet değerleri sergilerken TiNi şekil bellekli alaşımların (ŞBA) dayanımları artan sıcaklıkla artmaktadır. Böylelikle yüksek sıcaklıklarda azalan magnezyum/magnezyum alaşımı matrisin dayancı, takviye TiNi fazının mukavemetinin artmasıyla telafi edilebilecektir. Dahası artan sıcaklıkla kompozitin mekanik özelliklerinde de (akma, basma ve çekme mukavemeti) bir artma olacağı öngörülmektedir.



Şekil 4.a. Ti-% 50,6 Ni alaşımının çözeltiye alınmış-su verilmiş durumda farklı sıcaklıklardaki gerilim-gerinim eğrileri [30].



Şekil 4.b. Aynı alaşımda kritik gerilimin sıcaklıkla değişimi [30].

Takviye TiNi malzemesinin gösterdiği ikinci bir özellik olan şekil bellek etkisi de dayanım artırıcı bir mekanizma olarak kullanılabilir. Bu amaçla kompozitler  $M_f$  sıcaklığının altında (tamamen martensitik yapıda) %2-8 arası gerinmelere tabi tutulup daha sonra  $A_f$  sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılır. Bu mekanizma sayesinde östenit fazına dönüşmeye çalışacak martensit halindeki TiNi tozlar deformasyon öncesi şekline geri dönmeye çalışacak magnezyum bazlı

matris malzemesi bu dönüşümü engelleyeceği için iç gerilimler ortaya çıkacak bu da kompozitin dayanımını artıracaktır.

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Magnezyum sahip olduğu en önemli özellik olan düşük yoğunluğu ile her ne kadar öne çıkan bir malzeme olsa da, özellikle yüksek sıcaklık mekanik özelliklerinin yetersiz olması nedeniyle otomotiv ve havacılık gibi yüksek performans gerektiren uygulamalarda kullanımı çok sınırlıdır. Bu sorunu çözmek için uzun yıllardır alaşımlama ya da seramik veya metalik malzemeler ile takviye ederek yeni alaşımlar ve kompozitler geliştirilmiştir. Ancak magnezyumun mekanik özellikleri alaşımlama yöntemi ile istenen seviyelere düşük maliyetli olarak getirilememiştir. Seramik ya da metalik takviyeli kompozit üretimi yaklaşımı da ya düşük süneklik ve kırılma dayanımı ya da yetersiz mukavemet değerleri ile sonuçlanmıştır. Mevcut çalışmada gerçekleştirilen literatür araştırmasından görülebileceği üzere şekil bellekli alaşımların mekanik özelliklerinin,  $M_s$  sıcaklığının üzerinde, artan sıcaklıkla artmasından dolayı magnezyum ve alaşımlarının yüksek sıcaklık mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde kullanılabileceği öngörülmektedir. TiNi alaşımları en yüksek şekil geri kazanımını sağlayan şekil bellekli malzemeler olduğu için en uygun takviye malzemesi olarak göze çarpmaktadır. Bu alaşımların dönüşüm sıcaklıkları ve dolayısıyla mekanik özellikleri üçüncü bir element ilavesi ile geniş bir aralıkta kolaylıkla kontrol edilebilmektedir ve şekil bellek mekanizması da özellikle oda sıcaklığındaki dayanımın artırılmasında kullanılabilir.

#### Kaynaklar

- [1] Mordike, B. L., Ebert, T. 2001. "Magnesium Properties-applications-potential", *Materials Science and Engineering A*, 302, 37-45.
- [2] Friedrich, H., Schumann, S. 2001. "Research for a "new age of magnesium" in the automotive industry", *Journal of Materials Processing Technology*, 117, 276-281.
- [3] Westengen, H., Aune, T. K. 2006. Sayfa 145-203. *Magnesium Technology*. Editörler: Friedrich, H. E., Mordike, B. L. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- [4] Ye, H. Z., Liu, X. Y. 2004. "Review of recent studies in magnesium matrix composites", *Journal of Materials Science*, 39, 6153-6171.
- [5] Hort, N., Dieringa, H., Kumar, S. T., Kainer, K. U. 2006. Sayfa 315-334. *Magnesium Technology*. Editörler: Friedrich, H. E., Mordike, B. L. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- [6] Hassan, S. F., Gupta, M. 2002. "Development of a novel magnesium-copper based composite with improved mechanical properties", *Materials Research Bulletin*, 37, 377-389.
- [7] Hassan, S. F., Gupta, M. 2002. "Development of a novel magnesium/nickel composite with improved mechanical properties", *Journal of Alloys and Compounds*, 335, L10-L15.
- [8] Hassan, S. F., Gupta, M. 2002. "Development of ductile magnesium composite materials using titanium as reinforcement", *Journal of Alloys and Compounds*, 345, 246-251.
- [9] Perez, P., Garces, G., Adeva, P. 2004. "Mechanical properties of a Mg-10 (vol.%)Ti composite", *Composites Science and Technology*, 64, 145-151.
- [10] Umeda, J., Kawakami, M., Kondoh, K., Ayman, EL-S., Imai, H. 2010. "Microstructural and mechanical properties of titanium particulate reinforced magnesium composite materials", *Materials Chemistry and Physics*, 123, 649-657.
- [11] Xi, Y. L., Chai, D. L., Zhang, W. X., Zhou, J. E. 2005. "Ti-6Al-4V particle reinforced magnesium matrix composite by powder metallurgy", *Materials Letters*, 59, 1831-1835.
- [12] Ye, H. Z., Liu, X. Y. 2005. "Microstructure and tensile properties of Ti6Al4V/AM60B magnesium matrix composite", *Journal of Alloys and Compounds*, 402, 162-169.
- [13] Aydogmus, T. 2015. "Processing of interpenetrating Mg-TiNi composites by spark plasma sintering", *Materials Science and Engineering A*, 624, 261-270.
- [14] Esen, Z. 2012. "The effect of processing routes on the structure and properties of magnesium-TiNi composites", *Materials Science and Engineering A*, 558, 632-640.
- [15] Yan, B., Li, G. 2005. "Mg alloy matrix composite reinforced with TiNi continuous fiber prepared by ball-milling/hot-pressing", *Composites: Part A*, 36, 1590-1594.
- [16] Mizuuchi, K., Inoue, K., Hamada, K., Sugioka, M., Itami, M., Fukusumi, M., Kawahara, M. 2004. "Processing of TiNi SMA fiber reinforced AZ31 Mg alloy matrix composite by pulsed current hot pressing", *Materials Science and Engineering A*, 367, 343-349.
- [17] Buehler, W. J., Gilfrich, J. W., Wiley, R. C. 1963. "Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi", *Journal of Applied Physics*, 34, 1473-1477.
- [18] Otsuka, K., Ren, X. 2005. "Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys", *Progress in Material Science*, 50, 511-678.
- [19] Shimizu, K., Tadaki, T. 1987. Sayfa 1-60. *Shape Memory Alloys*. Editör: Funakubo, H. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers S.A.
- [20] Otsuka, K., Wayman, C. M. 1999. *Shape Memory Materials (1st Edition)*. Cambridge: Cambridge University Press

- [21] Wasilewski, R. J. 1975. "On the nature of the martensitic transformation", *Metallurgical Transactions A*, 6, 1405-1418.
- [22] Otsuka, K., Shimizu, K. 1970. "Memory effects and thermoelastic martensite transformation in Cu-Al-Ni alloy", *Scripta Metallurgica*, 1970, 4, 469-472.
- [23] Otsuka, K., Shimizu, K. 1986. "Pseudoelasticity and shape memory effects in alloys", *International Metals Review*, 31, 93-114.
- [24] Wayman, C. M., Shimizu, K. 1972. "The shape memory (marmem) effect in alloys", *Metal Science Journal*, 6, 175-183.
- [25] Miyazaki, S., Kimura, S., Takei, F., Miura, T., Otsuka, K., Suzuki, Y. 1983. "Shape memory effect and pseudoelasticity in a Ti-Ni single crystal" *Scripta Metallurgica*, 17, 1057-1063.
- [26] Aydoğmuş, T. 2010. "Processing and characterization of porous titanium nickel shape memory alloys, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [27] Otsuka, K., Wayman, C. M., Nakai, K., Sakamoto, H., Shimizu, K. 1976. "Superelasticity effects and stress-induced martensitic transformations in Cu-Al-Ni alloys", *Acta Metallurgica*, 24, 207-226.
- [28] Miyazaki, S., Imai, T., Otsuka, K., Suzuki, Y. 1981. "Luders-like deformation observed in the transformation pseudoelasticity of a Ti-Ni alloy", *Scripta Metallurgica*, 15, 853-856.
- [29] Miyazaki, S., Ohmi, Y., Otsuka, K., Suzuki, Y. 1982. "Characteristics of deformation and transformation pseudo-elasticity in Ti-Ni alloys", *J Phys*, 43, 255-260.
- [30] Miyazaki, S., Otsuka, K., Suzuki, Y. 1981. "Transformation pseudoelasticity and deformation behavior in a Ti-50.6 at% Ni alloy", *Scripta Metallurgica*, 15, 287-292.

## EXPERIMENTAL DETERMINATION OF MULLINS EFFECT PARAMETERS ON THE MAGNETO-RHEOLOGICAL MATERIALS

### MANYETO-REOLOJİK MALZEMELER ÜZERİNDEKİ MULLINS ETKİSİ PARAMETRESİNİN DENEYSEL OLARAK BELİRLENMESİ

Uğur MAZLUM<sup>a</sup>, Recep GÜMRÜK<sup>b</sup>

Gümüşhane Üniversitesi, Gümüşhane, TÜRKİYE, E-posta: ugurmazlum@gumushane.edu.tr

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, TÜRKİYE, E-posta: rgumruk@ktu.edu.tr

#### Özet

Manyeto-reolojik (MR) malzemeler manyetik alan oluşturan sistemler yardımıyla kontrol edilebilen smart malzemeler olarak tanımlanabilmektedir. Bu çalışmada özellikle yapısal sistemler göz önüne alındığında deprem analizi ve titreşim sönümlenme elemanları olarak kullanılan malzemeler üzerine araştırmalar yapılmıştır. Bu şekilde MR malzemelerin zamana bağımlı bir davranış olan Mullins etkileri giderilmiş ve mevcut prosedür ile testlerinin gerçekleştirilmesi sağlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kompozit Malzemeler, manyetik alan, Mullins etki

#### Abstract

Magneto-Rheological Materials are smart materials whose properties can be altered reversibly and almost instantaneously by the application of external magnetic field. In this study, particularly in structural systems used in seismic analysis and vibration damping elements it is made given the research on materials. In this way the time dependent behavior of MR material was removed and the Mullins effect was realized by the existing test procedures.

**Keywords:** Composite materials, Magnetic field, Mullins effect

#### 1. Giriş

Manyeto-reolojik(MR) malzemeler dış manyetik alan uygulamalarıyla tersinir ve hızlı bir şekilde kontrol edilebilen reolojik özelliklere sahip akıllı(smart) malzemeler sınıfındadır. MR malzemeler Rabinov'un MR akışkanları keşfetmesinden yaklaşık yarım yüzyıl önce gelişmeye başlamıştır[1]. MR Elastomer, akışkan, köpük ve jel gibi farklı matris çeşitleri bulunmaktadır. Matris malzemesi olarak genelde termoplastik kauçuk, silikon kauçuk, plastik, doğal ve sentetik kauçuk vb. gibi pek çok malzeme çeşidi kullanılmaktadır[2-6]. Bunlar arasında silikon ve termoplastik kauçuk hazırlanması oldukça kolay

olduğu için laboratuvar ortamındaki çalışmalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır[2-10]. MR malzemeler tipik olarak manyetik olmayan matris içerisine asılan mikron boyutlu manyetik partikülleri içerir. Manyetik partiküllerin homojen bir şekilde dağılması(izotrop durum) veya çapraz bağ oluşumu süresince manyetik alan uygulanarak partiküllerin hizalanması(anizotrop durum) söz konusu olabilmektedir.

MR kauçuk türü malzemelerin deneysel davranışları literatürde pek çok açıdan incelenmiştir. Bu tür malzemelerin viskoelastik davranışları[11-23], mikroyapıları, deformasyon durumları, matris ve katkı maddelerinin etkisi, sönümlenme davranışları ve matris malzemesine ilave edilen ferromanyetik partiküllerin hangi şekilde yerleşmiş olduğu ve manyetik alanın etkisini belirlemeyi sağlayan MR etki gibi özellikler literatürde geniş bir şekilde incelenmiştir. Ayrıca MR malzemeler üzerinde Mullins etkisinin çok etkili olduğu bilinmektedir. Mullins etkilerini gidermek ve test sonuçlarının optimum değerlere ulaşmasını sağlamak amacıyla test prosedürleri uygulanmaktadır. Mullins etkileri üzerine kapsamlı araştırma Diani tarafından yapılmıştır[24]. En yüksek gerilme ilk yükleme çevriminde elde edilmektedir. Daha sonraki gerilme değerlerinde ise gitgide gerilme düşmektedir. Bu malzemelerde meydana gelen kalıcı deformasyon etkisinden kaynaklanmaktadır. Yükleme prosedürleri belirli bir tekrardan sonra hemen hemen üst üste çakışmaktadır. Böylece testler çakışmanın elde edildiği yükleme sayısı göz önüne alınarak yapılmaktadır. Mullins etkisi parametresi zamana bağımlıdır. Bu yüzden malzemeler test edilmeden önce yükleme boşaltma prosedürlerine tabi tutulmalıdırlar.



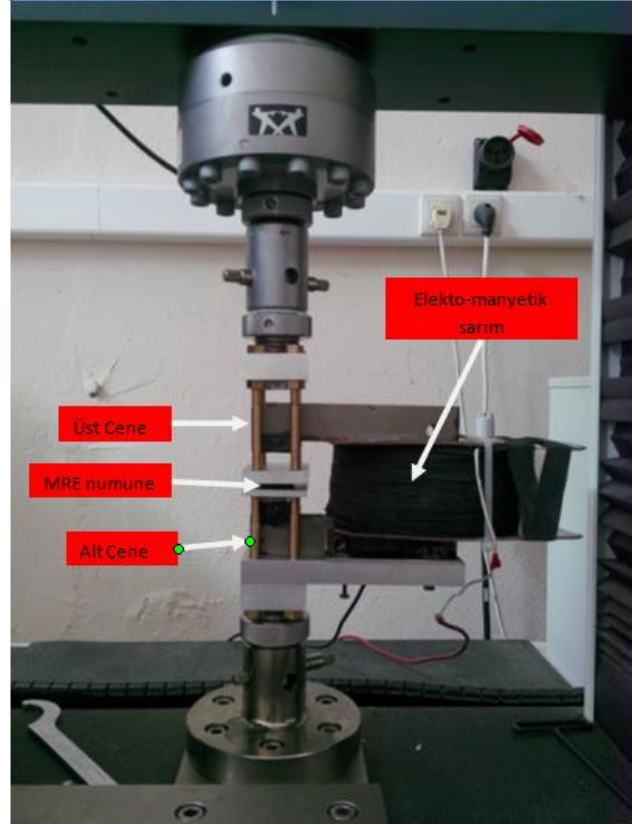
Bu çalışmada tek eksenli basma testi % 40 şekil değişimi değerine kadar gerçekleştirildi. İzotrop durumda elde edilen numuneler basma testi için basma eksenli yönünde 0,32 tesla manyetik alana maruz bırakılmıştır. Saf ve izotrop malzeme test sonuçları birbirleriyle kıyaslanmıştır.

## 2. Malzeme

Vario 40 RTV(Room Temperature Vulkanization) Silikon kauçuk, %10 oranında pişme katkı malzemesi ve viskozitesini azaltmak için % 30 oranında silikon yağı ile matris malzemesi elde edilmiştir. Manyetik partikül olarak BASF firmasından temin edilmiş olan CIP SQ karbon katkılı demir(CIP) tozu kullanılmıştır. Bu manyetik partikülün boyutları ortalama 3,7–4,7 mikro metre arasında değişmektedir. MR elastomer malzemesi saf ve izotrop durumda üretilmiştir. Manyetik partiküller literatürde yaklaşık % 30 hacim oranında ilave edilmiştir. Silikon kauçuk, manyetik partikül ve pişirme malzemesi 10 dakika süreyle iyice karıştırılmıştır. Daha sonra oluşan hava kabarcıklarını gidermek için karışım kalıba dökülmeden önce ve sonra vakum pompasıyla 5 dakika vakum uygulanmıştır. Elde edilen karışım 90\*90 mm pleksi glass plakadan 20 mm çapında ve 10 mm kalınlığında kalıba döküldü ve 70 °C de 20 dakika fırınlanarak vulkanize edilmiş oldu.

## 3. Deneysel Düzenek ve Prosedür

Bu çalışmada MR kauçuk türü malzemelerin testleri şekil 1'de gösterilen 100 kN yük hücre kapasiteli Instron test düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Basma testi için 10 mm/dakika hız değeri alınarak numunenin % 50 şekil değişimi değerine kadar yüklenmesi sağlanmıştır. Test düzeneği için manyetik alandan etkilenmeyen alüminyum malzemesinden üretilmiş olan basma çenesi tasarımı yapılmış ve bu düzeneğe elektromanyetik sarım ilave edilerek 0,32 Tesla manyetik alan altında deneyler yapılmıştır. Manyetik alan düzeyi için 0,9 mm çapında bakır tel ile C tipi silisyum saç nüvenin etrafına 4000 sarım yapılmıştır. Direnç değeri 40 ohm dur. Ayrıca DC güç kaynağı ile 5 amper akım değerine kadar beslenmesi sağlanmıştır.



Şekil 1. Basma Test Düzenekliği

Manyeto-reolojik malzemelerin Mullins etkilerini gidermek için aşağıda ifade edilen test prosedürleri kullanılmıştır. Mullins etkileri zamana bağımlı olduklarından aynı MRE numuneleriyle yapılan testler arasında yeterince zaman olduğunda kalıcı deformasyon oluşmaktadır. Bu yüzden bu çalışmada Mullins etkisinden kaçınmak için basma testleri dört yükleme-boşaltma çevrimi şeklinde gerçekleştirildi. Elde edilen grafikler irdelendiğinde üçüncü yükleme-boşaltma çevriminden sonra grafiklerin üst üste çakıştığı görülmektedir. MRE malzemelerin manyetik alansız ve manyetik alanlı olarak cevabını karakterize etmek için üç farklı test adımı uygulanmıştır. Her bir test adımı için dört yükleme-boşaltma yapılmıştır[25].

- i. Manyetik alan olmadığı durum için testler (prosedür1)
- ii. Manyetik alan etkilediği durum için testler ( 0,32 T ) ( prosedür 2 )
- iii. i. Test prosedürünün tekrarlandığı durum için gerçekleştirilen testler ( prosedür 3 )

Bu test adımları gerçekleştirilirken i. ve iii. durum arasında farklar oluşmaktadır. Bu çalışmada, MR etki olarak ifade

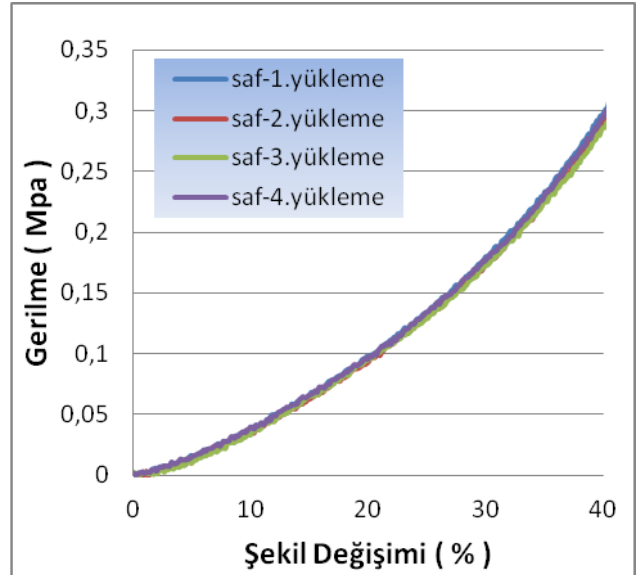
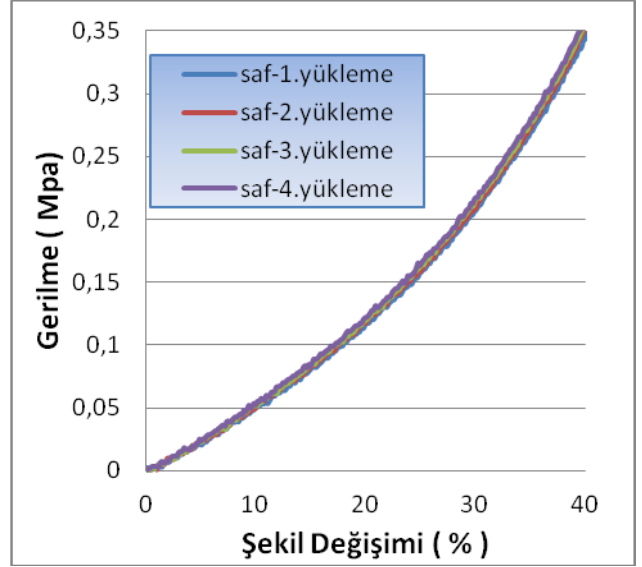
edilen dış manyetik alan etkisiyle tersinir ve hızlı davranış gösteren kompozit malzemelerin Mullins etkilerinden arındırılarak mekanik özelliklerinin doğru bir şekilde belirlenmesi amaçlanmıştır.

#### 4. Sonuçlar ve Tartışma

Manyeto-reolojik malzemeler geleneksel çift komponentli bileşimlerin kimyasal reaksiyonuyla beraber izotrop (homojen) durumda ferromanyetik toz ilave edilerek ve manyetik alan uygulanarak elde edilmiştir. Üretilen MRE numunelerin mekanik özelliklerini belirlemede tek eksenli basma deney cihazı kullanılmıştır. Bu numunelere hacimce % 30 oranında karbon katkılı demir tozu ilave edilmiştir.

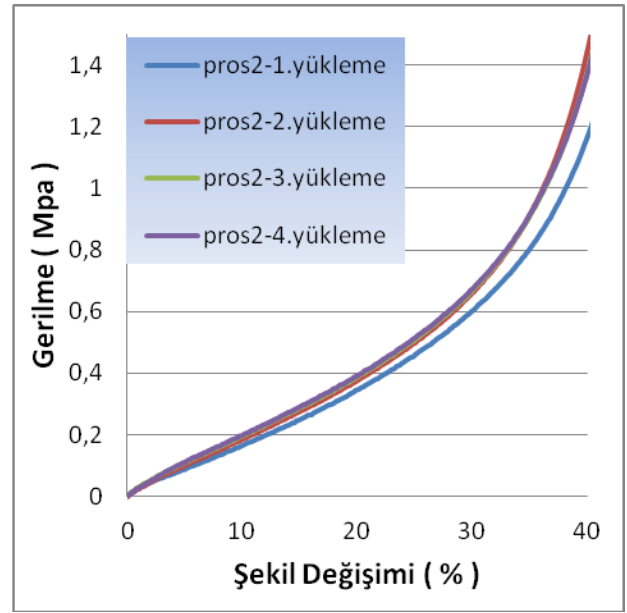
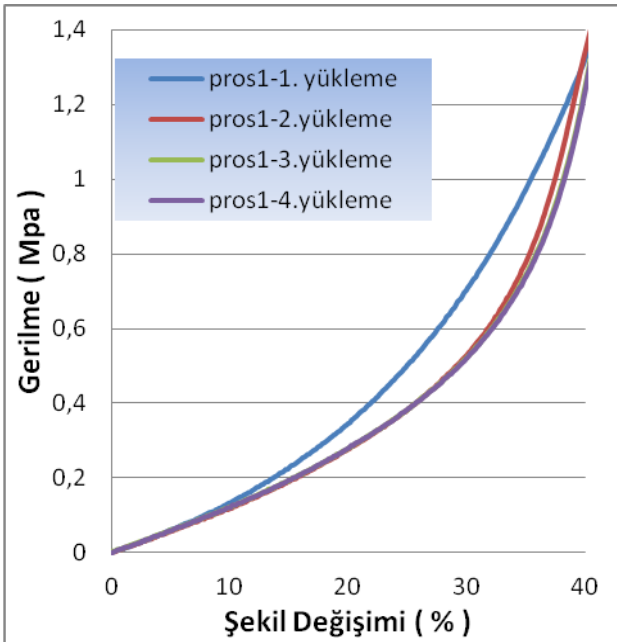
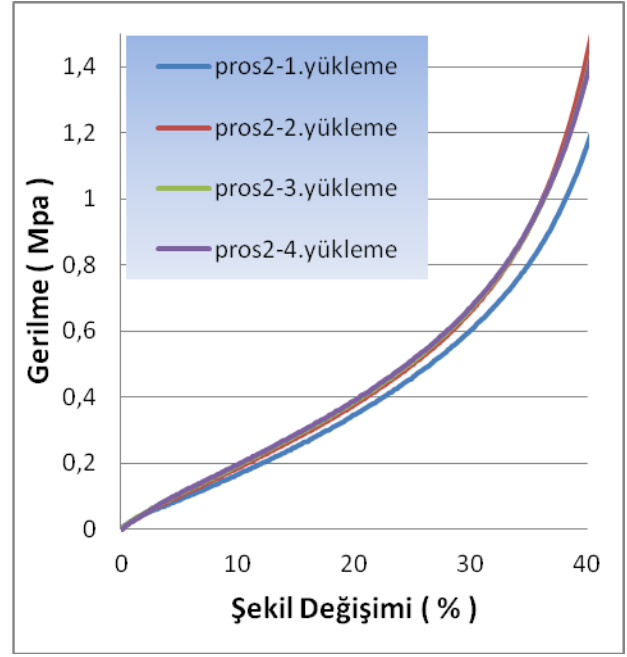
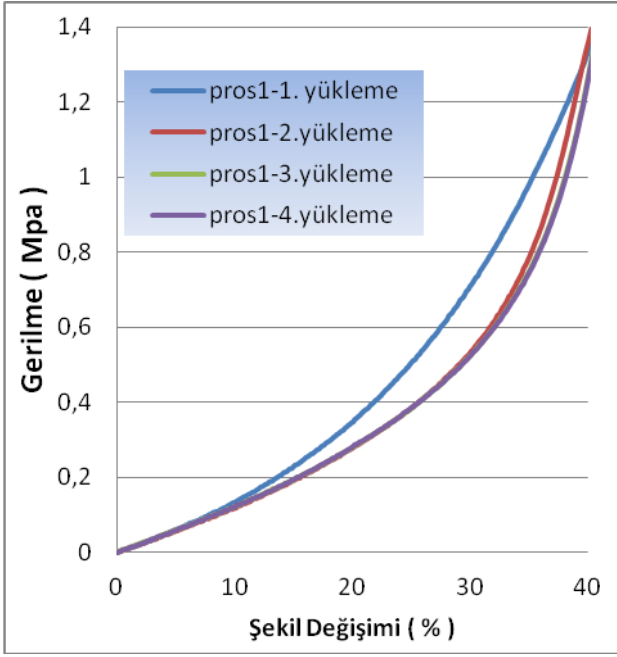
MR malzemeler saf halde ve içerisine ferromanyetik toz ilave edildiği durumda farklı Mullins etkisi davranışı göstermektedir. Bu da ilave edilen tozun kalıcı deformasyon oluşmasına neden olduğunu göstermektedir. Şekil 2'de saf malzemenin 4 defa art arda tekrarlanmış yükleme grafikleri iki ayrı numune için görülmektedir. Burada Mullins etkisinin hemen hemen hiç mevcut olmadığı açıkça görülmektedir. Yani tüm yükleme grafikleri birbirini tekrarlamaktadır. Fakat Şekil 3'te izotrop malzemenin yükleme grafiklerinde bu durum söz konusu değildir. Bu yüzden i. prosedür dışında iii. prosedür yapılarak Mullins etkileri giderilmeye çalışılmıştır. Şekil 3'te ilk yükleme eğrilerinden sonraki yükleme grafikleri dikkate alındığında üçüncü yüklemeye sonraki grafikler üst üste çakışmaktadır.

Aynı zamanda malzemelere manyetik alan uygulanması gerilme-şekil değişimi grafiklerini artırıcı etki oluşturmaktadır. Bu özellik MR malzemelerin manyetik olarak hassasiyetlerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 4'te bu artış görülebilmektedir. Şekil 5 ise başlangıçta malzemeler üzerinde görülen Mullins etkilerinin hemen hemen ortadan kalktığı grafiklerin birbirlerini tekrar ettiği durumları göstermektedir.



Şekil 2. Vario 40 malzemesinin saf haldeki yükleme eğrileri

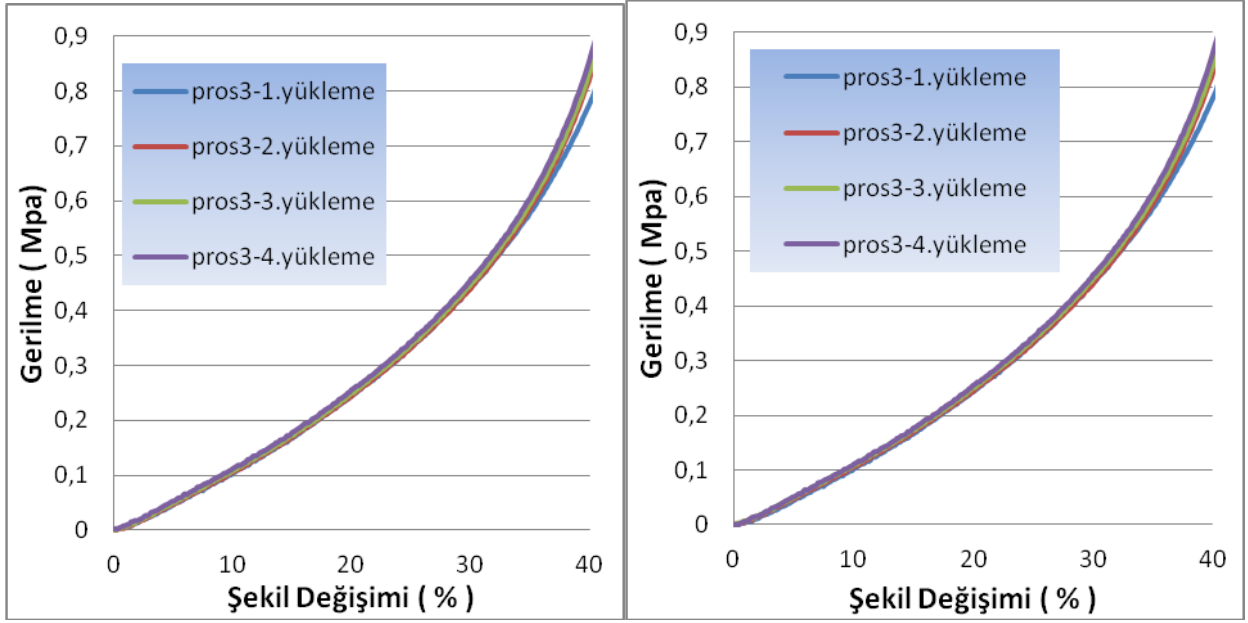
MR malzemelerin izotrop durumda Mullins etkileri giderildikten sonra ii. ve iii. prosedür durumları yukarıda ifade edilen iki ayrı numune için kıyaslanmıştır. Birinci numune göz önüne alındığında % 40 şekil değişimi değeri için gerilme değerinin yaklaşık % 79 oranında arttığı görülmektedir. Bu durum şekil 6'da açıkça görülmektedir. Ayrıca ikinci numunede bu duruma benzer sonuç bulunmuştur. Şöyle ki Şekil 7'de bakıldığında hemen hemen % 80 gibi bir gerilme artışı burada da söz konusu olmaktadır.



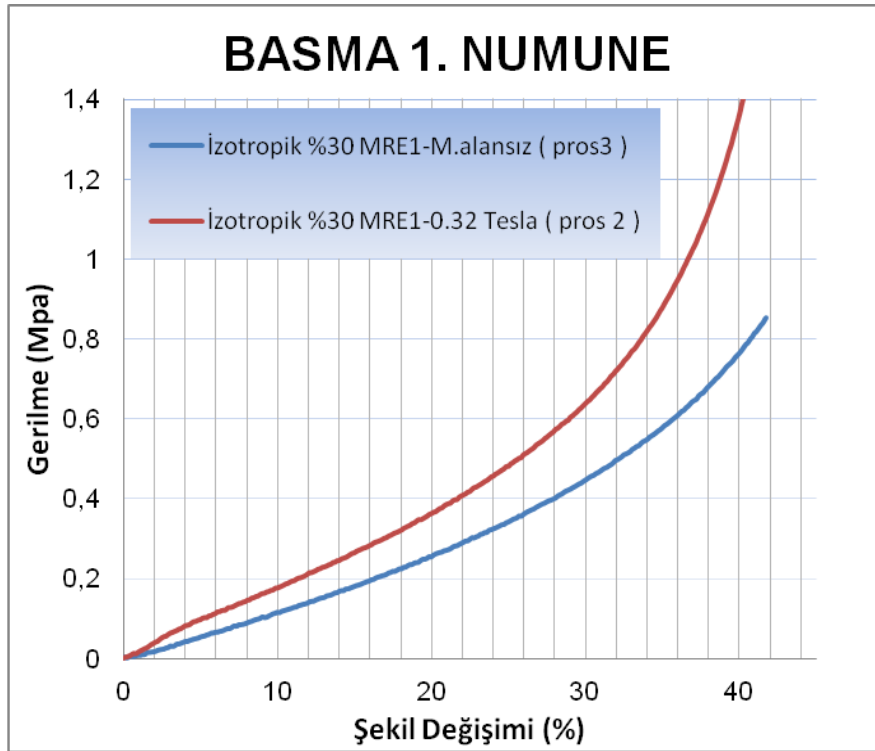
Şekil 3. Vario 40 malzemesinin izotrop durumda i. prosedür kullanılarak iki ayrı numune için yüklemeye eğrileri

Şekil 4. Vario 40 malzemesinin izotrop durumda ii. prosedür kullanılarak iki ayrı numune için yüklemeye eğrileri

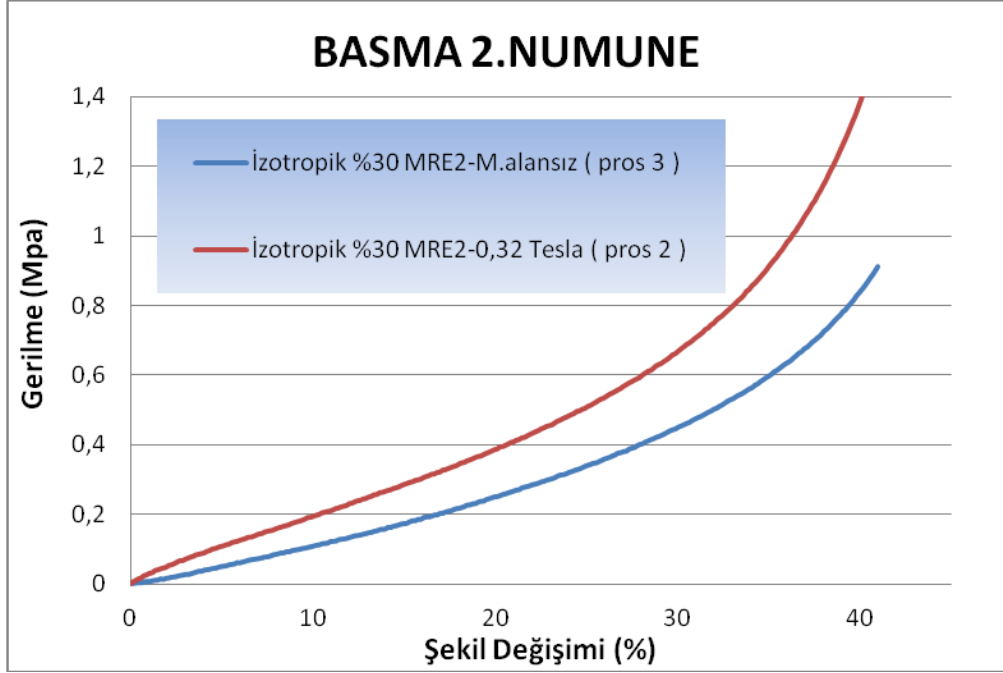
Saf ve izotrop numuneleri birbirleriyle kıyasladığımızda Şekil 8'de görülen grafik elde edilmektedir. Burada saf duruma göre ii. prosedürden elde edilen % 40 şekil değişiminde elde edilen gerilme değeri yaklaşık % 122 iken iii. prosedür uygulandığında elde edilen değer % 300 artış olarak gözükmektedir.



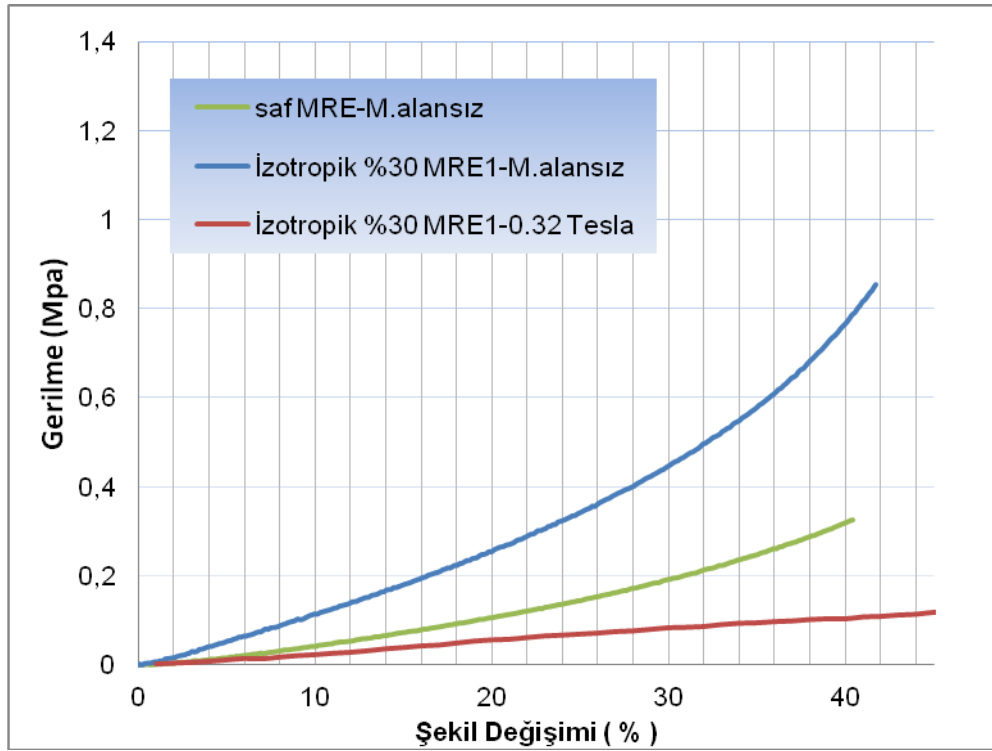
Şekil 5. Vario 40 malzemesinin izotrop durumda iii. prosedür kullanılarak iki ayrı numune için yüklem eğrileri



Şekil 6. Vario 40 malzemesinin birinci numuneler için izotrop durumda ii. ve iii. prosedür kıyası



Şekil 7. Vario 40 malzemesinin ikinci numuneler için izotrop durumda ii. ve iii. prosedür kıyası



Şekil 8. Vario 40 malzemesinin birinci numune için izotrop durumda genel kıyası



Sonuçta MR malzemeler için saf durumda Mullins etkileri Vario 40 malzeme kullanıldığında herhangi bir şekilde görülmemektedir İzotrop olarak malzeme üretildiğinde ise bu etkiyi ortadan kaldırmak için üç ayrı prosedür uygulanması gerektiği ortaya konulmuştur. Aynı zamanda prosedürlerin birbirleriyle kıyası neticesinde % 80'lere varan gerilme artışı bulunmuştur. Saf ve izotrop numunelerin kıyasıyla ise % 300 değerlerine varan artışlar söz konusu olmaktadır.

## Referanslar

- [1] J. Rabinow, The magnetic fluid clutch, AIEE Trans. vol. 67, 1308–1315, 1948.
- [2] Wilson MJ, Fuchs A, Gordannejad F. Development and characterization of magnetorheological polymer gels. J Appl Polym Sci. vol. 84, 2733–2742, 2002.
- [3] Albanese AM., Cunefare KA. Properties of magnetorheological semiactive vibration absorber, smart structures and materials : Damping and isolation. Proc SPIE: vol. 5052 36–43, 2003.
- [4] Shen Y, Golnaraghi MF, Heppler GR. Experimental research and modeling of magnetorheological elastomers. J Intell Mater Syst Struct. vol. 15, 27–35, 2004.
- [5] Mitsumata T. Furukawa K, Juliac E, Iwakura K, Koyama K. Compressive modulus of ferrite containing polymer gels. Int J Modern Phys B. vol. 16,17–18, 2419–2425, 2002.
- [6] Zhou GY, Complex shear modulus of a magnetorheological elastomer. Smart Mater Struct. vol. 13, 1203–1210, 2004.
- [7] Chen L, Gong XL, Li WH. Effect of carbon black on the mechanical performances of magnetorheological elastomers. Polym Test. vol. 27, 3, 340–345, 2008.
- [8] Watson JR. US Patent 5,609,353 1997.
- [9] Dorfmann A, Ogden RW. Magnetoelastic modeling of elastomers. Eur J Mech A Solids. vol. 22, 497–507, 2003.
- [10] Zhang XZ, Li WH, Gong XL. An effective permeability model to predict field-dependent modulus of magnetorheological elastomers. Commun Nonlinear Sci Numer Simul. vol. 13, 9, 1910–1916, 2008.
- [11] Carlson JD, Jolly MR. MR fluid, foam and elastomer devices. Mechatronics. vol. 10: 555–569, 2000.
- [12] Ginder JM, Schlotter WF, Nichols ME, Inman DJ, Eds. Magnetorheological elastomers in tunable vibration absorbers. Smart structures and materials. vol. 4331, 103–110, 2001.
- [13] Ginder JM, Clark SM, Schlotter WF, Nichols ME. Magnetostrictive phenomena in magnetorheological elastomers. Int J Modern Phys B. vol. 16, 17–18, 2412–2418, 2002.
- [14] Bellan C, Bossis G. Field dependence of viscoelastic properties of MR elastomers. Int J Modern Phys B. vol. 16, 17–18, 2447–2453, 2002.
- [15] Horvath AT, Klingenberg DJ, Shkel YM. Determination of rheological and magnetic properties for magnetorheological composites via shear magnetization measurements. Int J Modern Phys B. vol. 16, 17–18, 2690–2696, 2002.
- [16] Demchuk SA, Kuzmin VA. Viscoelastic properties of magnetorheological elastomers in the regime of dynamic deformation. J Eng Phys Thermophys. vol. 75, 2, 396–400, 2002.
- [17] Watson, J.R. 1997. U.S. Patent 5609353, EP0784163 Ford Motor Co, GB.
- [18] Jolly, M.R., Carlson, J.D. & Munoz, B.C. A model of the behaviour of magnetorheological materials. Smart Mater. Struct. vol. 5, 607–614, 1996.
- [19] Davis, L.C. Model of magnetorheological elastomers. J. Applied Phys. vol. 85, 6, 3348–3351, 1999.
- [20] Lokander, M. & Stenberg, B. Performance of isotropic magnetorheological rubber materials. Polymer Testing. vol. 22, 245–251, 2002.
- [21] Lokander, M. & Stenberg, B. Improving the magnetorheological effect in isotropic magnetorheological rubber materials. Polymer Testing. vol. 22, 677–680, 2003.
- [22] Zhou, G.Y. Shear properties of a magnetorheological elastomer. Smart Mater. Struct. vol. 12, 139.146, 2003.
- [23] Zhou, G.Y & Li, J.R. Dynamic behavior of a magnetorheological elastomer under uniaxial deformation: I. Experiment. Smart Mater. Struct. vol. 12, 859–872, 2003.
- [24] Diani J., Fayolle P., Gilormini P. A Review on the Mullins effect. Polymer testing. vol. 45, 601–612, 2009.
- [25] Schuber G., Harrison P. Large-strain behavior of Magneto-rheological Elastomers tested under uniaxial compression and tension, and pure shear deformations. Polymer testing. vol. 42, 122–134, 2015.

## ROTARY BENDING FATIGUE BEHAVIOR OF STEEL CORD

### ÇELİK CORD TELİNİN EĞİLMELİ YORULMA DAVRANIŞI

Hüseyin KOYMATCIK<sup>a</sup>, Hayrettin AHLATCI<sup>b</sup>, Yavuz SUN<sup>b</sup>, Yunus TUREN<sup>b</sup>, Koray DÜŞGÜN<sup>b</sup>, Gülşah YILMAZ<sup>b</sup>, Ahmet SERİN<sup>b</sup>, Ziya TOKAN<sup>b</sup>, Sait ÖZÇELİK<sup>b</sup> ve M. Akif BOZTAŞ<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Kardemir Karabük Demir Çelik Fab., Yüksek Fırınlar Müd. Türkiye, E-posta: hkoymatcik@kardemir.com

<sup>b</sup>Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Karabük Üniversitesi, Karabük, Türkiye

#### Özet

Çelik cord teli (lastik teli) lastik üretiminde mukavemet arttırmak amacıyla kullanılan en önemli takviye elemanıdır. Lastik teli ince tel (filament) halinde 0-1600 µm arasında değişken çapa sahip olup, çeşitli spiral sarma yöntemleriyle 3-7 adet arası filamentin spiral şekilde bir araya gelmesi ile örgü elde edilmektedir. Filament, iç yapı olarak ince perlitik yapıya sahip olup, %0.6-0.8 arası değişen karbon içeriğine sahiptir. Bu çalışmada 2014 yılında ASTM standardı olarak yayınlanan E2948-14'e göre Karabük Üniversitesinde sanayi-üniversite işbirliği kapsamında döner eğmeli yorulma test cihazı tasarım ve üretimi yapılmıştır. Filamentin yorulma sınırının 0,55 elastik birim şekil değişimine karşılık olduğu bulunmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Döner eğmeli yorulma, çelik cord, filament, yorulma test cihazı.

#### Abstract:

Steel cord wire (tire cord) is the most important reinforcing element used to improve the durability in the tire production. Tire wire which has a diameter variable between 0-1600 µm thin wire mesh with 3-7 pieces are obtained from the spiral filament way to come together with various spiral winding process. Filament that has fine pearlitic microstructure includes carbon ranging from 0.6-0.8%. In this study, according to ASTM E2948-14 standart published in 2014, design and production of the rotary bending tester was made at Karabük University with the help of industry-university cooperation. Fatigue endurance limit of the filament was 0,55 alternative elastic strain.

**Keywords:** Rotary bending fatigue, tire cord, filament, fatigue tester.

#### 1. Giriş

Yüksek karbonlu lastik teli (filament), özellikle araçlarda tekerlek dayanımını arttırmak için katkı malzemesi olarak kullanılırlar. Bu malzemeler yüksek çekme dayanımı, düşük uzama değerleri gibi özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Filamentler 0.15-0.40 mm arasında değişen çapta üretilmekte olup belli miktarda filamentin bir arada örülerek örgünün (tire cord) üretimi yapılmaktadır. Tekerlek hareket halinde iken tekrarlı yüke maruz kalan tire cord, ekstra olarak kasis, engel gibi yol koşullarında maruz kaldığı kuvvet ve/veya şekil değişim şiddeti değişkenlik göstermektedir. Bu değişken tekrarlı yükleme sebebiyle

cord çeliğinin yorulma özelliklerinin servis anında iyi tahmin edilmesi hayati önem arz etmektedir [1-5].

Bu tür malzemelerin çeşitli mekanik ve karakterizasyon yönünden test edilebilmesi için malzemenin kendisinin gelişimine paralel olarak yorulma testleri için kullanılacak cihazların tasarım yönünden gelişimine ön ayak olmuştur. Bu durum uzun süreli yorulma çevrimi boyunca cihazın işlevselliğinin korunmasının yanı sıra gelişim süresince dinamik yükleme koşullarında incelenebilen test metodlarının geliştirilebilmesi için bir hayli önemlidir. Tellerin (çelik cord, biomedical vs.) kullanımı için malzeme seçimi yapılırken yukarıda değinilen kritik parametrelerin tümünü göz önüne almak gerekmektedir. Lastik tellerinin yorulma yönteminde genel itibariyle üç kasnaklı (3-roller) sistemde eğme testi uygulanmaktadır [6]. Ancak bu testler esnasında malzemeye uygulanan kuvvetin yönü ve bunların bileşkesi bakımından çok fazla parametre olup, testin standart olmasını zorlaştırmaktadır. Bu sebeple bu çalışmada çelik filamentin yorulma dayanımının hesaplanabilmesi için, implant malzemelerinde kullanılan güdümsüz döner eğme test yöntemi göz önünde bulundurularak tasarım ve imalatının Karabük üniversitesi bünyesinde tasarım ve imalatı yapılan yorulma test cihazı kullanılmış ve çelik filamentin yorulma eğrisi belirlenmiştir.

#### 2. Malzeme ve method

Bu çalışmada Bekaert Firmasından temin edilen, kimyasal bileşimi Çizelge 1'de verilen 250 µm çapında çelik filament kullanılmıştır.

Çizelge 1. Çelik filamentte ait kimyasal analiz.

Element	%C	%Mn	%Si	%S
Filament	0,76	0,71	0,14	0,013

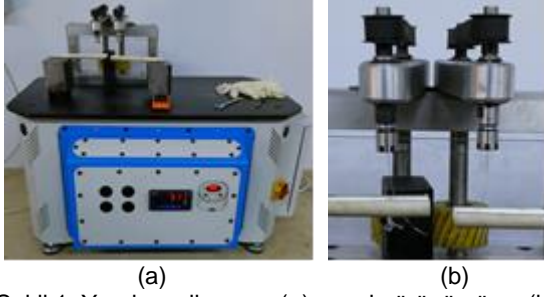
#### 2.1 Metalografik inceleme

Filamentin üretiminde kullanılan 5,5 mm çapında filmaşın, bakalit alma işleminden sonra standart metalografik hazırlama işlemlerine (zımparalama-parlatma) tabi tutulmuştur. Bu numuneler % 3 Nital ile dağlama yapılmış ve mikroyapı Carl Zeiss Ultra Plus Gemini Fesem marka SEM cihazında incelenmiştir.

#### 2.2 Yorulma Testi

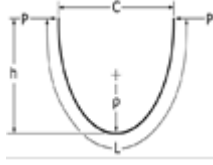
Şekil 1'de görülen yorulma test cihazı ASTM E2948-14 standart metodunun uygulanabilmesine göre tasarlanmış ve üretilmiştir. Şekil 1b'de görüldüğü gibi yorulma test

cihazında tel numuneler plastik deformasyona maruz kalmayacak biçimde özel tutturucularla teste tabi tutulmuştur.



Şekil 1. Yorulma cihazının (a) genel görünümü ve (b) numune bağlantısının gösterimi

ASTM E2948-14 standardı uyarınca filamentin yorulma testleri R=-1 gerilme oranında tekrarlı birim elastik şekil değiştirme uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 2'de filamentin bağlanmasının görünümü verilmiştir.



Şekil 2. Filament bağlantısı şematik görünümü.

Şekil 2'de görüldüğü gibi filamentin kalıcı plastik deformasyona uğramadan, telin nötr ekseninden alınan minimum ( $\rho_{min}$ ) eğim yarıçapının Denklem 1'deki gibi hesaplanması gerekir [7,8]. Şekil 2'de verilen L ve C uzunlukları Denklem 2 yardımıyla hesaplanır.

$$\rho_{min} = 0,417C \quad (1)$$

$$L = 2,19C \quad (2)$$

Burada L ve C sırasıyla test edilen telin toplam uzunluğunu ve tutucular arasındaki mesafeyi verir (Şekil 2). Elastik birim şekil değiştirme ise Denklem 3'den bulunur. Burada  $\epsilon$  elastik eğme birim şekil değişimini ve d ise tel çapını ifade eder [8].

$$\% \epsilon (strain) = \left[ \frac{(d/2)}{\rho_{min}} \right] \times 100 \quad (3)$$

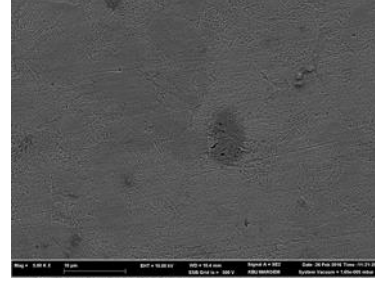
Deneylerde 28-54 mm arasında C değerleri seçilmiş ve Denklem 1-Denklem 3 yardımıyla  $\epsilon$  değerlerinin 1,07-0,55 arasında değiştiği görülmüştür. Deneyler sırasında çevrim sayısı  $10^6$  nin üzerine çıkan numuneler sonsuz ömre ulaşmış kabul edilmiştir. Bu değere karşılık gelen birim şekil değiştirme değeri yorulma sınırı olarak belirlenmiştir. Yorulma cihazında test edilen filamentlerin kırık yüzeyleri Carl Zeiss Ultra Plus Gemini Fesem marka SEM cihazında incelenmiştir.

### 3. Deneysel Sonuçlar

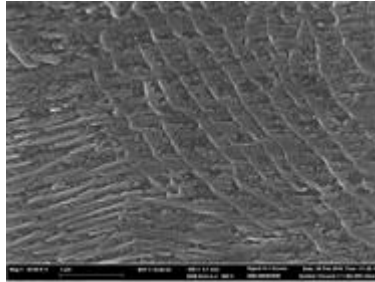
#### 3.1 Mikroyapı İncelemesi

Çelik filament üretiminde kullanılan 5,5 mm çapında yarı mamül olan filmaşın mikro yapısı Şekil 3'de görüldüğü gibi perlitik yapıdadır.

Çelik cord teli (lastik teli) lastik üretiminde mukavemet arttırmak amacıyla kullanılan en önemli takviye elemanıdır. Lastik teli ince tel (filament) halinde 0-1600  $\mu$ m arasında değişken çapa sahip olup, çeşitli spiral sarma yöntemleriyle 3-7 adet arası filamentin spiral şekilde bir araya gelmesi ile örgü elde edilmektedir. Filament, iç yapı olarak ince perlitik yapıya sahip olup, %0.6-0.8 arası değişen karbon içeriğine sahiptir. Bu çalışmada 2014 yılında ASTM standardı olarak yayınlanan E2948-14'e göre Karabük Üniversitesinde sanayi-üniversite işbirliği kapsamında döner eğmeli yorulma test cihazı tasarım ve üretimi yapılmıştır. Filamentin yorulma sınırının 0,55 elastik birim şekil değişimine karşılık olduğu bulunmuştur.



(a)



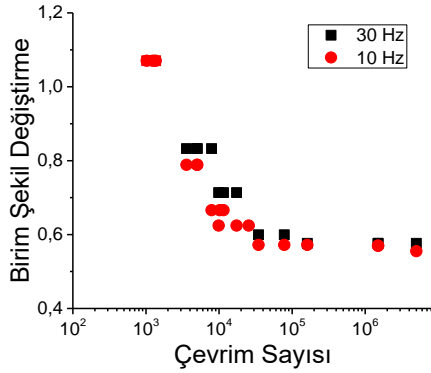
(b)

Şekil 3. Çelik filmaşının (a) düşük büyütmede ve (b) yüksek büyütmedeki SEM görüntüleri

#### 3.2 Yorulma Testleri

Çalışmada kullanılan filamentte ait yorulma diyagramı Şekil 4'de verilmektedir. Şekil 4'e göre yorulma dayanım limit değeri  $\epsilon$  (strain)= 0,55 olduğu görülmüştür. Geleneksel yorulma deneylerine paralel olarak çelik filamentlerin yorulma deneyinde de frekansın etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

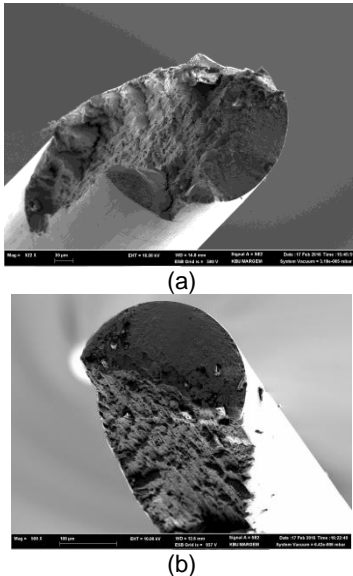
Tutucu uçları arasındaki (C) mesafe arttıkça malzeme de oluşan birim şekil değişimi düşeceği için çevrim sayısı artacaktır. Literatürde [9-12], kesitleri aşırı daraltılmış diş telleri (Nitenol) üzerinde yapılan dönel eğmeli yorulma test sonuçları ışığında oluşmuş bilgi birikimini kullanarak lastik teli sektöründe filamentin yorulma testlerinin de ülkemizde yapılabilir olması ülkemizin dışa bağımlılığını ortadan kaldıracaktır.



Şekil 4. Filamentin yorulma diyagramı.

### 3.3 Kırık Yüzeylerin incelenmesi

Yorulma testleri sonrası kırılan filamentin kırık yüzeylerinin SEM görünümü Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'ten görüldüğü gibi filamentin kırık yüzeyleri makro görünüş olarak mısır kocanı şeklinde kabuklu olarak kırıldığı dikkat çekmektedir. Kırık yüzey, yorulma çatlaklarının ilerlediği düz kırılma bölgesi ile hızlı kırılma karakteristiği sergileyen son kırılma bölgesinden ibarettir. Tekrarlı uygulanan birim şekil değiştirme miktarının artması, çatlakların ilerleme hızını artırmaktadır. Buda, kırık yüzeydeki yorulma çatlakları başlangıcı ve bitişi arasındaki yüzey alanını etkilediği gözlenmiştir.



Şekil 4. 30 Hz frekansta (a) 1.07 ve (b) 0,57 tekrarlı elastik birim şekil değiştirme altında gerçekleştirilen yorulma deneyleri sonrası kırık yüzey görünümü.

## 4. Genel sonuçlar

Bu çalışma kapsamında yerli imkanlarla ASTM E2948-14 standardına uygun tasarım ve imalatı yapılan yorulma test cihazı başarılı bir şekilde tamamlanmıştır. Yorulma test cihazında gerçekleştirilen filamentlerin yorulma test sonuçları aşağıda listelenmiştir.

- 1) Filament yapılmada kullanılan filmanın mikroyapısı perlitiktir.
- 2) Yorulma test sonuçlarının literatüre uygun ve stabildir.
- 3) Yorulma dayanım sınırının 0,55 elastik birim şekil değişimine karşılık geldiği görülmüştür. Frekansın yorulma sonuçlarına etkisi yoktur.
- 4) Tekrarlı elastik birim şekil değiştirme miktarının artması ile filmanın yorulma çatlakları ilerleme alanı azalmıştır.

## TEŞEKKÜR

Yazarlar, malzeme ve bilgi birikimlerinden yararlandığı için Bekaert İzmit Çelik Kord San. Tic. A.Ş. firmasından Sn Heiko ISSELEE ve Sn. Caner SÖNMEZ 'e teşekkürlerini sunarlar. Bu çalışma, Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü (BAP) tarafından KBÜ-BAP-1512-DR-023 kodlu projeye desteklemiştir.

## 5. Referanslar

- [1] Bekaert Steel Cord Catalogue, NV Bekaert S. A., Belgium, 1987.
- [2] F. Knap, R. Kruzel, Ł. Cieślak, Ciągnienie drutów, prętów rur. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2004.
- [3] B. Golis, Z. Błażejowski, J.W. Pilarczyk, Druty stalowe dozbrojenia opon. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1998.
- [4] B. Golis, J.W. Pilarczyk, H. Dyja, Z. Błażejowski, Steel tire cord technology, Edited by R. M. Shemski, TheWire Association International, Guilford 1999.
- [5] R. Kruzel, M. Suliga, The effect of multiple bending of wire on the residual stresses of high carbon steel wires, Metalurgija, 52 (2013) 1, 93-95.
- [6] J. Hankus, Budowa i własności mechaniczne lin stalowych. Wydawnictwo GIG, Katowice 2000.
- [7] Frisch-Fray, R. , Flexible Bars, Butterworths, pp. 6-8, 19
- [8] Norwich D., Fasching A. ,2009 "A Study on the Effect of Diameter on the Fatigue Properties of NiTi Wire", SMST-2008 Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, eds A. Tuissi, M. Mitchell, J. San Juan (Stresa, Italy) p. 558-562.
- [9] Weaver J. , Jason D., Gupta, Shikha, and Woods, Terry O., 2014. "The Effects of Test Speed on Fatigue Life of Nitinol Wire in Rotary Bend," Fatigue and Fracture Metallic Medical Materials and Devices, STP 1559, M. R. Mitchell, Stephen S. Smith, Terry Woods, and Brian Berg, Eds., pp. 1-17.62
- [10] Polinsky M., Norwich D., Wu M., 2008. "A Study on the Effects of Surface Modifications and Processing on the Fatigue Properties of NiTi Wire", SMST-2006 Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, eds B. Berg, M. Mitchell, J. Proft (Pacific Grove, CA,) p. 1-17.
- [11] Norwich D., Dennis W., May 2013. "A Comparison of Zero Mean Strain Rotating Beam Fatigue Test Methods for Nitinol Wire," SMST-2013: The International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST), ASM International, pp. 253-254.
- [12] Wagner M., Sawaguchi T. ,Kaustrater G., Hoffken D. ,Eggeler G. , 2004. "Structural Fatigue of Pseudoelastic NiTi Shape Memory Wires", Materials Science and Engineering A 378, p. 105- 109.

# EFFECT OF SEAGRASS ON FLUIDITY AND DENSITY OF THERMOPLASTIC MATERIAL

## DENİZ YOSUNUNUN TERMOPLASTİK MALZEMELERİN ERİYİK AKIŞ İNDEKSİNE VE YOĞUNLUKLARINA ETKİSİ

Yılmaz KİSMET<sup>a</sup>, Hasan Celal KILIÇ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Tunceli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Tunceli, Turkey, ykismet@tunceli.edu.tr

<sup>b</sup> Tunceli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Tunceli Turkey hasankilic2323@gmail.com

### ÖZET

Bu çalışmada, alçak ve yüksek yoğunluklu polietilen, polipropilen ve polioksümetilen gibi dört farklı termoplastik matris malzeme olarak kullanıldı ve bu termoplastikler içerisine ayrı ayrı ağırlıkça %10, %20 ve %30 oranlarında deniz yosunu karıştırıldı. Karışımlar mekanik olarak hazırlandı ve oluşturulan karışımların eriyik akış indeksleri ile yoğunlukları MFI/MFR (Melf Flow Index/Melt Flow Rate) cihazında belirli sıcaklık ve basınç altında incelendi. Bu şekilde termoplastik içerisinde artan deniz yosunu miktarına bağlı olarak oluşturulan karışımların akışkanlıkları ve yoğunluklarında ki değişimler tespit edilerek grafikler ile ortaya konulmuştur.

**Anahtar Sözcükler:** Termoplastikler, Deniz yosunu, Eriyik akış indeksi, Yoğunluk.

### ABSTRACT

In this study, four different types of thermoplastic materials -such as low and high density polyethylene, polypropylene and polyoxymethylene- was used as matrix material and seagrass was mixed with those thermoplastics by the ratios of 10%, 20% and 30% by weight separately. The mixture was prepared mechanically and the resulting melt flow index and the density of the mixture are viewed under certain temperature and pressure with the aid of MFI / MFR (Melf Flow Index / Melt Flow Rate) device. This way, changes in the viscosity and densities of the mixtures formed, depending on the increasing amount of the marine algae in the thermoplastic material are detected and put on graphics to visualize.

**Keywords:** Thermoplastic, Seagrass, Filler Material, Melt flow index, Density.

### 1. GİRİŞ

Kimyasal yapısında H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ve C gibi elementleri barındıran ve bu elementlerden oluşan aynı yada farklı türden monomerlerin birbirlerine tekrar tekrar eklenerek oluşturdukları çoklu yapıya polimer denilmektedir. Polimerler halihazırda organik veya inorganik cam, toprak, ağaç, metal vb. gibi maddelerden üretilen malzemeler yerine kullanılan veya bu maddeler ile birlikte kullanılarak ihtiyaçlarımıza cevap veren alternatif malzemeler olmuştur. Kolay üretim, basit kullanılabilirlik ve düşük maliyet gibi özelliklerinden dolayı endüstride bir çok alanda tercih edilen polimerlerden üretilen malzemelerin gündelik hayatımızdaki kullanımı sürekli olarak artış göstermektedir.

Bu artışa cevap verebilmek için polimer teknolojisinin önemi artmakta ve sürekli gelişmektedir [1-3].

Fiziksel özelliklerine göre termoplastikler, elastomerler ve termosetler (duroplastikler) olmak üzere üç gruba ayrılan polimerlerin en önemli grubunu termoplastikler teşkil etmektedir. Termoplastikler genellikle polimerizasyon yöntemi ile sentezlenirler. Zincirler arası Van der Waals, zincir içerisinde ise kovalent yapıda bağlara sahip olan termoplastikler ısıtıldıklarında yumuşar ve akar, soğutulduklarında ise sertleşir ve katılaşır. Bu çalışmada alçak ve yüksek yoğunluklu polietilen, polipropilen ve polioksümetilen gibi termoplastikler, matris malzeme olarak kullanılmıştır [4-8].

Kendi içlerinde, kristal ve amorf yapı olmak üzere ikiye ayrılan termoplastiklerin mekanik, ısıl, fiziksel vb. özellikleri ihtiyaçlarımız doğrultusunda iyileştirilmek için farklı türden organik veya inorganik yapıdaki doğal ve sentetik dolgu maddeleri kullanılmaktadır [8-10]. Örnek olarak saman, odun talaşı, kenevir, kendir, kolza, karbon lifleri, selüloz türevleri gibi ürünler termoplastiklerde katkı malzemesi olarak kullanılmakta ve sanayide ihtiyaca yönelik olarak farklı türde kompozitler geliştirilerek termoplastiklerin mekanik, fiziksel, ısıl vb. özellikleri iyileştirilmektedir. Ayrıca bu şekilde malzemelerden ekonomik kazanımlar da sağlanmaktadır. Mobilya endüstrisinden uzay-havacılık sanayisine kadar birçok alanda bu tarz kompozitlerden aktif olarak faydalanılmaktadır. Bu çalışmada da deniz yosunu termoplastiklerde dolgu maddesi olarak kullanılarak termoplastiklerin akışkanlıkları ile yoğunlukları üzerine olan etkileri incelenmiştir [10-11].

Yosun, diğer ismi moss olan, nemli ağaç gövdelerinde, kayaların diplerinde, denizlerde asalak olarak yaşayan bir bitki türüdür. Bu bitkiler genellikle ipliksi, yapraksız, şeritsi, tüpsü, makroskopik ya da mikroskopik olabilirler ve içerik olarak yapısında mineral, metaloidler, vitaminler, amino asitler, lif, klorofil (yeşil pigment) içerirler. Deniz yosunu özellikle ilaç ve kozmetik ile gıda ve tarım sanayinde sıklıkla kullanılan bir üründür. Ülkemiz deniz kıyılarında yaşayan bileşimleri yönünden ekonomik önem taşıyan türler üzerinde yapılan biyokimyasal araştırmalarda bu bitkilerden aljinik asit, agar, karragen, vitamin B12, bazı organik asitler ve selüloz elde edilmiştir. Ayrıca hayvan yemi elde edilebilecek, gübre olarak kullanılabilir, kozmetikte faydalanılabilir türlerin kıyılarımızda varlığı saptanmıştır [11].



## 2. MATERYAL ve METHOD

Deneyisel çalışmalarda kullanılan yarı kristal yapıdaki termoplastik poliolefin malzemeler I22-19T ürün numaralı alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), I668 ürün numaralı yüksek yoğunluklu polietilen EH-102 ürün numaralı polipropilen (PP) PETKİM AŞ'den, çin menşeli polioksimetilen (POM) ASETAL COPOLYMER Ankaradan ve deniz yosunu ise Ege ve Karadeniz kıyılarından toplanarak temin edilmiştir.

Öncelikle öğütülmüş deniz yosunları ağırlıkça %10, %20 ve %30 oranlarında olacak şekilde Tablo 1'de verilen termoplastikler ile ayrı ayrı karıştırılarak 4 ila 8 gram arasında karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımların hacimsel ve kütsel eriyik akış indeksleri ve yoğunluklarının analizi Şekil 1'de görünen Tunceli Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümü laboratuvarlarında bulunan "JPT EQUIPMANT marka XRL-400A model" MFI eriyik akış cihazı kullanılarak ASTM D1238 ve TSE1323 ile tanımlanan standartlara uygun olacak şekilde gerçekleştirilmiştir [7,8]. Polietilenler ve polioksimetilen için 190 °C sıcaklık ve 2,16 kg ağırlık kullanılırken, polipropilen için 230 °C ve 2,16 kg ağırlık kullanılmıştır.



Şekil 1: JPT EQUIPMANT marka XRL-400A model" MFI eriyik akış cihazı.

Ölçüme başlamadan önce Şekil 1'de ki cihaz karışımı oluşturan termoplastiğin çeşitine göre Tablo 1'de belirtildiği gibi uygun ölçüm sıcaklığına ayarlanır ve ısınması için beklenir. Daha sonra hazırlanan karışım bir huni vasıtasıyla cihazın ısıtılmış haznesine boşaltılır ve şekildeki gibi bir huni ile sıkıştırılarak karışımın dışarı doğru şişme yapması engellenir. Daha sonra piston üzerine 0,325 kg ağırlığındaki ön yüklemesi yapılarak karışımların ısıtılmış hazne içerisinde erimesi için yaklaşık olarak 5 dakika beklenir. Bu esnada ağırlığın etkisi ile eriyik hale gelmiş olan malzeme cihazın altındaki ince kesitli memeden akmaya başlayacaktır [12-15]. Alçak yoğunluklu ve yüksek yoğunluklu polietilen ve polioksimetilen için bu deney 190 °C'de

gerçekleştirilmekte ve kullanılan karışımlar memeden akmaya başladıktan sonra Tablo 1'de belirtildiği gibi ölçümü gerçekleştirmek için gerekli olan 2,16 kg'lık ağırlığı elde edebilmek için pistonun üstüne ilave 1,835 kg. ana yüklemesi yapılarak malzeme sıkıştırılmış ve akmaya zorlanmıştır. Polipropilen için ise deneyler yine aynı şekilde gerçekleştirilmiş olup sadece sıcaklık 230 °C olarak ayarlanmıştır.

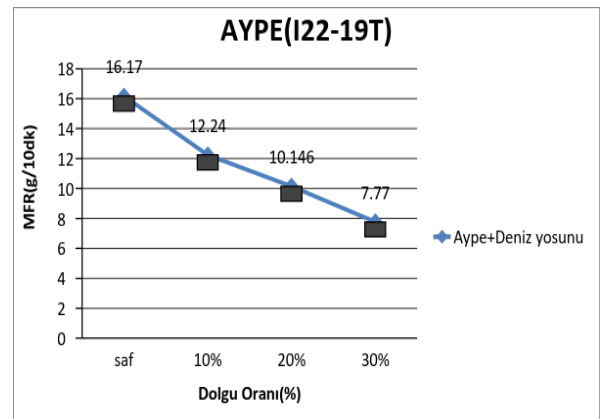
Tablo 1: Kullanılan termoplastik ile MFI için sıcaklık ve ağırlık değerleri

	Termoplastikler	Üretici Firma/Ürün Kodu	MFI için Sıcaklık ve Easınç
1	Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE)	Petkim / I22-19T	190°C / 2,16kg
2	Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE)	Petkim / I668	190°C / 2,16kg
3	Polipropilen (PP)	Petkim / EH-102	190°C / 2,16kg
4	Polioksimetilen (POM)	Asetal Co-polymere	190°C / 2,16kg

Belirtilen sıcaklık ve ağırlık değerlerinin uygulanması sonucunda eriyik hale gelen malzemenin memeden akışıyla beraber üzerinde ağırlık bulunan piston da aynı doğrultuda yani düşey yönde hareket etmeye başlamıştır. İstenilen ölçüm aralığına gelindiğinde pistonun üst kısmına yerleştirilen toplam kütlelerin alt yüzeyi Şekil 1'de belirtildiği gibi cihazın terazi koluna değerek sensör devreye girmiştir ve cihaz otomatik olarak start vermiştir. Startla birlikte memeden akan eriyik malzeme, her 30 saniyede bir meme kısmında bulunan makas ile otomatik olarak kesilmiştir. Kesilen bu numuneler cihazın malzeme haznesinde toplanmış ve sonra ağırlıkları ölçülerek ortalama ağırlık tespit edilmiştir. Tespit edilen bu ortalama ağırlık değeri, cihazın dijital panosunda gerekli kısma girilerek karışımların hacimsel ve kütsel eriyik akış indeks değerleri (MFI/MFR) ve yoğunluk ( $\rho$ ) değerleri cihaz tarafından otomatik hesaplanarak tespit edilmiştir.

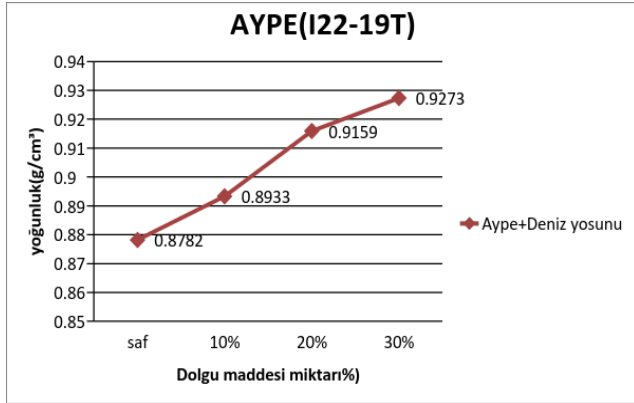
## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Yarı kristal yapıdaki termoplastik malzemeler ile deniz yosunu karışımlarının eriyik akış indeksleri ve yoğunluklarına ait analiz sonuçları aşağıda grafiklerle verilmiştir.



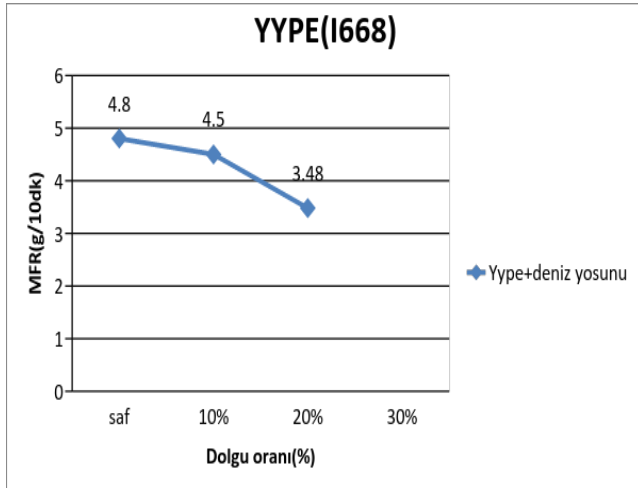
Şekil 2: Alçak yoğunluklu polietilenin eriyik akış indeksinin deniz yosunu miktarına bağlı olarak değişimi

Şekil 2'de alçak yoğunluklu polietilenin eriyik akış indeksinin gram/10dakika cinsinden deniz yosunu miktarına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Bu grafiğe göre dolgu malzemesi içermeyen saf haldeki alçak yoğunluklu polietilenin (AYPE) eriyik akış indeks (MFI/MFR) değeri yaklaşık olarak 16,17 g/10dak iken, artan deniz yosunu miktarına bağlı olarak alçak yoğunluklu polietilenin eriyik akış indeks değeri azalmış ve %30 oranında deniz yosunu takviyeli polietilen için bu değer 7,77 g/10dak olarak ölçülmüştür.



Şekil 3: Alçak yoğunluklu polietilenin yoğunluğunun deniz yosunu miktarına bağlı olarak değişimi

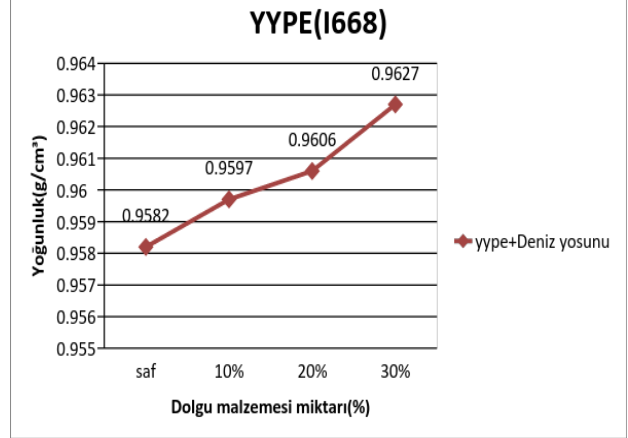
Şekil 3'de ise alçak yoğunluklu polietilenin yoğunluğunun (ρ) deniz yosunu miktarına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Artan deniz yosunu oranına bağlı olarak polietilenin yoğunluğunda artmakta oldu görülmektedir. Deniz yosunu içermeyen alçak yoğunluklu polietilenin yoğunluğu 0,8782 g/cm<sup>3</sup> iken bu oran artarak %30 deniz yosunu içeren karışımda 0,9273 g/cm<sup>3</sup> olmuştur.



Şekil 4: Yüksek yoğunluklu polietilenin eriyik akış indeksinin deniz yosunu miktarına bağlı olarak değişimi

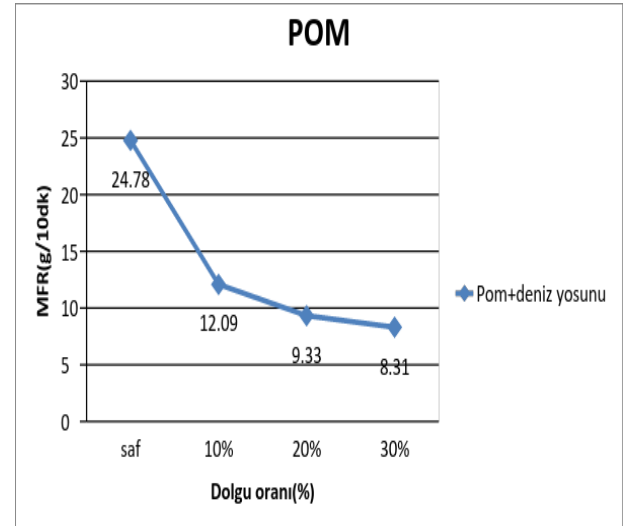
Yüksek yoğunluklu polietilenin eriyik akış indeksinin gram/10dakika cinsinden deniz yosunu miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 4'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre dolgu malzemesi içermeyen saf haldeki yüksek yoğunluklu polietilenin (YYPE) eriyik akış indeks (MFI/MFR) değeri yaklaşık olarak 4,8 g/10dak iken, artan deniz yosunu miktarına bağlı olarak yüksek yoğunluklu polietilenin eriyik

akış indeks değeri azalmış ve %20 oranında deniz yosunu takviyeli polietilen için bu değer 3,48 g/10dak olarak ölçülmüştür. Yüksek yoğunluklu polietilenin akışkanlığı zorlaştığı için %30 deniz yosunu içeren karışım için ölçüm yapılamamıştır.



Şekil 5: Yüksek yoğunluklu polietilenin yoğunluğunun deniz yosunu miktarına bağlı olarak değişimi.

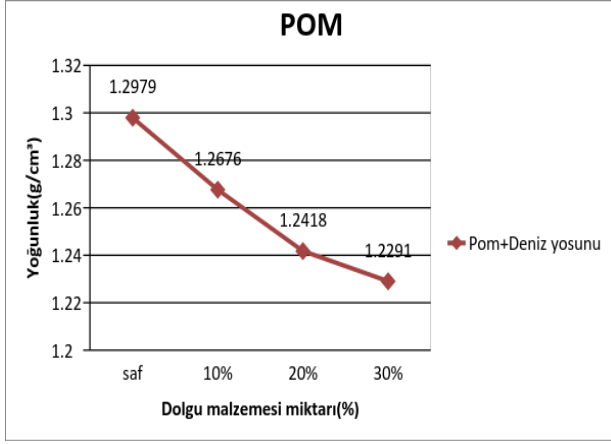
Yüksek yoğunluklu polietilenin yoğunluğunun (ρ) deniz yosunu miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 5'de verilmiştir. Artan deniz yosunu oranına bağlı olarak alçak yoğunluklu polietilende olduğu gibi yüksek yoğunluklu polietileninde yoğunluğu artmaktadır. Deniz yosunu içermeyen yüksek yoğunluklu polietilenin yoğunluğu 0,9582 g/cm<sup>3</sup> iken bu oran artarak %30 deniz yosunu içeren karışımda 0,9627 g/cm<sup>3</sup> olmuştur.



Şekil 6: Polioksümetilenin eriyik akış indeksinin deniz yosunu miktarına bağlı olarak değişimi

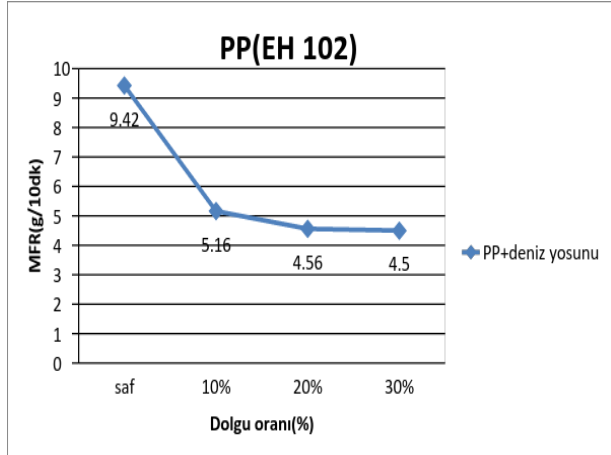
Şekil 6'de polioksümetilenin eriyik akış indeksinin gram/10dakika cinsinden deniz yosunu miktarına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Bu grafiğe göre dolgu malzemesi içermeyen saf haldeki polioksümetilenin (POM) eriyik akış indeks (MFI/MFR) değeri yaklaşık olarak 24,78 g/10dak iken, artan deniz yosunu miktarına bağlı olarak

polioksümetilenin (POM) eriyik akış indeks değeri azalmış ve %30 oranında deniz yosunu takviyeli POM için bu değer ciddi bir düşüş göstererek 8,31 g/10dak ölçülmüştür.



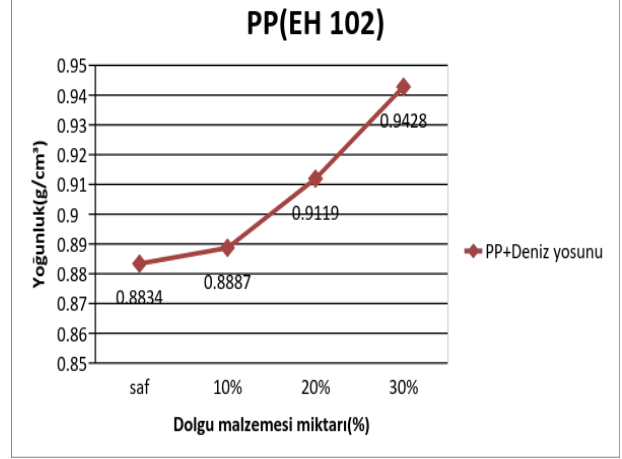
Şekil 7: Polioksümetilenin yoğunluğunun deniz yosunu miktarına bağlı olarak değişimi

Şekil 7'de ise polioksümetilenin (POM) yoğunluğunun (ρ) deniz yosunu miktarına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Artan deniz yosunu oranına bağlı olarak polietilen ve polipropilenin aksine POM'un yoğunluğunda azalma olduğu görülmektedir. Deniz yosunu içermeyen polioksümetilenin (POM) yoğunluğu 1,2979 g/cm³ iken bu oran azalarak %30 deniz yosunu içeren karışımda 1,2291 g/cm³ olmuştur.



Şekil 8: Polipropilenin eriyik akış indeksinin deniz yosunu miktarına bağlı olarak değişimi

Polipropilenin (PP) eriyik akış indeksinin gram/10dakika cinsinden deniz yosunu miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 8'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre dolgu malzemesi içermeyen saf haldeki polipropilenin (PP) eriyik akış indeks (MFI/MFR) değeri yaklaşık olarak 9,42 g/10dak iken, artan deniz yosunu miktarına bağlı olarak polipropilenin eriyik akış indeks değeri azalmış ve bu değer %30 oranında deniz yosunu takviyeli numuneler için 4,5 g/10dak olarak ölçülmüştür.



Şekil 9: Polipropilenin yoğunluğunun deniz yosunu miktarına bağlı olarak değişimi

Polipropilenin yoğunluğunun (ρ) deniz yosunu miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 9'de verilmiştir. Artan deniz yosunu oranına bağlı olarak polipropilenin yoğunluğunda tıpkı polietilene olduğu gibi artmakta olduğu tespit edilmiştir. Deniz yosunu içermeyen polipropilenin yoğunluğu 0,8834 g/cm³ iken %30 oranında deniz yosunu içeren karışımda ise bu oran artarak 0,9428 g/cm³ olmuştur.

#### 4. SONUÇ

Mevcut çalışmadan elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

1) Çalışmada kullanılan alçak ve yüksek yoğunluklu polietilen, polipropilen ve polioksümetilen ile öğütülmüş deniz yosunu atıklarından oluşan karışımların içerisinde, deniz yosunu miktarı arttıkça karışımın viskozitesinin arttığı tespit edilmiştir. Yani bu dolgu maddesi takviye edilmiş bir termoplastik ile ekstrüder ve plastik enjeksiyon makineleri gibi yüksek sıcaklık ve basınç gerektiren üretim yöntemlerinde daha yüksek sıcaklık ve basınç değerlerine çıkılması gerekmektedir.

2) Benzer şekilde oluşturulan karışımlar içerisinde artan deniz yosunu miktarı ile karışımların yoğunlukları matris malzemesi polietilen ve polipropilen olan karışımlarda artış göstermiştir. Polioksümetilenin yoğunluğunun deniz yosununun yoğunluğundan fazla olması nedeni ile polioksümetilen ile oluşturulan karışımların yoğunlukları azalmıştır. Yoğunluklardaki bu değişimlerde sanayide ihtiyaca yönelik olarak değerlendirilebilecektir.

#### Acknowledgments / Teşekkür

Yürütücülüğünü yaptığım MFTUB015-17 nolu BAP projesi kapsamında ki çalışmalar sonucunda elde etmiş olduğum verileri kullanarak hazırlanmış olduğum bu yayında Tunceli Üniversitesine teşekkürlerimi sunuyorum.

#### REFERENCES / KAYNAKLAR

[1] Kısmet Y. Unitary ESPRIT: Entwicklung eines Verfahrens für die Verwertung von Pulverlackrecyclaten,

Universitätsverlag der TU Berlin, Endformat, Ges. für gute Druckerzeugnisse mbH, ISBN 978-3-7983-2479-4, Berlin, 2012.

[2] Kaiser W. Unitary ESPRIT: Polyolefine, Kunststoffchemie für Ingenieure Carl Hanser Verlag München Wien, 2006.

[3] Michaeli W., Unitary ESPRIT: Verarbeitungsverfahren für die Kunststoffe, Einführung in die Kunststoffverarbeitung, 5. Auflage, Wien, 2006.

[4] Stoeckert K, Woebcken W., Unitary ESPRIT: Kunststoffen, Kunststoff-Lexikon. Wien 9. Auflage 1998.

[5] Ravve A Unitary ESPRIT: Principles of Polymer Chemistry. 2nd ed. New York, USA, Springer, 2000.

[6] Eyerer P, Elsner P, Hirth T Unitary ESPRIT: die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. 6nd ed. Berlin, Germany, Springer-Verlag, 2005.

[7] Schwarz O, Ebeling F, Ebeling F, Hubert H, Schirber H, Schlör N. Unitary ESPRIT: Kunststoffkunde (Aufbau, Eigenschaften, Verarbeitung, Anwendung der Thermoplaste, Duroplaste, Elastomere). 7nd ed. Würzburg, Germany, Vogel Verlag, 2002.

[8] Hellerich W, Harsch G, Haenle S. Unitary ESPRIT: Werkstoffführer Kunststoffe. 8nd ed. Wien, Austria, Carl Hanser Verlag, 2001.

[9] Detlef G., *Füllstoffe*, Unitary ESPRIT: Vincentz Network GmbH KG, Hannover, 2006.

[10] Luo X, Li J, Feng J, Xie S, Lin X., Unitary ESPRIT: "Evaluation of distillers grains as fillers for low density polyethylene: mechanical, reological and thermal characterization", Composites Science and Technology, Cilt No: 89, 2013.

[11] Kısmet Y. Unitary ESPRIT: "Kurutulmuş Kolza Bitkisinin Dolgu Malzemesi Olarak Alçak Yoğunluklu Polietilenin Mekanik Özelliklerine, Yoğunluğuna ve Su Emme Kapasitesine Etkileri", Journal of Polytechnic Vol:18, Issue:4, Page: 203-209, Ankara, 2015.

[12] Gültaş A. Unitary ESPRIT: "Plastik Malzemesinin Akış Özelliklerinin Basınç ve Sıcaklık Değişimine Bağlı Olarak Belirlenmesi". e-Journal of New World Sciences Academy, 5(1), 28-39, 2010.

[13] Kısmet Y, Unitary ESPRIT: "Effects of Hydrolzed Electrostatic Powder Coating Wastes on Fluidity and Density of Polyolefins", Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences, Vol:33, Issue:3, Page: 377-383, Istanbul, 2015

[14] Ramkumar P.L, Kulkarni D.M, Abhijit V.V.R, Cherukumadi A. Unitary ESPRIT: "Inverstigation of Melt Flow Index and Impact Strength of Foamed LLDPE for Rotational Moulding Process", Procedia Material Science, 7(6), 361-367, 2014.

[15] Sergio D.C, Isabel M.J, Pimentel Real L.E. Unitary ESPRIT: "Evaluation of the Influence of Testing Parameters on the Melt Flow Index of Thermoplastics", Polymer Testing, 45(31), 1026-1030, 2012.

# WORK HARDENING BEHAVIOUR OF THE DUAL PHASE STEELS HAVING DIFFERENT COMPOSITION, MICROSTRUCTURE CONSTITUENT

## FARKLI KİMYASAL KOMPOZİSYON, VE MİKROYAPI BİLEŞENLERİNE SAHİP ÇİFT FAZLI ÇELİKLERİN PEKLEŞME DAVRANIŞLARI

Bilge Demir<sup>a</sup>, Mehmet Erdoğan<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Karabük üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Karabük, Türkiye, bdemir@karabuk.edu.tr

<sup>b</sup> Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Ankara, Türkiye, merdogan@karabuk.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada iki farklı bileşime sahip düşük karbonlu çelik kullanılarak çift-fazlı çeliklerin pekleşme davranışı incelenmiştir. Çift-fazlı çelikler iki çelik grubunda, iki farklı morfolojide ve farklı martensit hacim oranlarında elde edilmiştir. Çekme test sonuçlarının pekleşme analizleri ile çift fazlı çeliklerin pekleşme karakteristikleri belirlenmiştir. Sonuçlar birçok farklı yapıda da olsalar ortak olarak, çift-fazlı çeliklerin 3 aşamalı, pekleşme davranışı gösterdiğini ortaya koymuştur. Bu durum ise üretim ve servis şartları için oldukça faydalı olarak değerlendirilmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Çift-fazlı çelik, Pекleşme, Morfoloji

### Abstract

In this study, work hardening behavior of the dual phase steel have been investigated by using two different steel low carbon steels. Dual phase steels in two different group, two different morphology's and phases volume fractions have been obtained. By analysis of the tensile test curves, work hardening characteristics of the dual phase's steels have been determined. Results, however having different phases and morphology all dual phases steels showed three stages in their work hardening behaviors. This behavior is evaluated usefully in both production and serves conditions.

**Keywords:** Dual phase steel, work hardening, Morphology

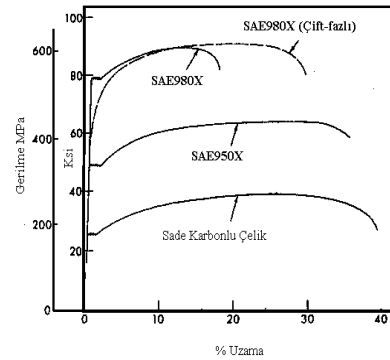
### 1. Giriş

Çift-fazlı çelikler genel olarak düşük akma, yüksek çekme dayanımı, pekleşme hızı, yüksek üniform ve toplam uzama gibi çekme özellikleri ile tanımlanmaktadır. Üretildikleri yüksek mukavemetli düşük alaşımlı (YMDA) çelikler ile karşılaştırıldıklarında benzer çekme dayanımına sahiptirler, üniform ve toplam uzama değerleri ise çok üstün bir düzeydedir. Bu özellikler ile çift-fazlı çelikler YMDA çeliklerine göre iyi şekillendirilebilir ve şekillendirme sonrası yüksek dayanım gibi önemli özelliklere sahiptirler. Bu üstün özellikler Şekil 1.'de SAE 980X, SAE 950X ve sade karbonlu çeliklerin çekme diyagramları ile karşılaştırmalı olarak verilen M980X çift-fazlı çeliğinin çekme diyagramında görülmektedir [7]. SAE standardında HSLA çelikleri 900 kodlu olarak gösterilmektedir [1-4].

Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi ticari 980X çeliğinden elde

edilen çift-fazlı çeliğin akma dayanımı 550 MPa'dan 380 MPa (80 Ksi'den 50 Ksi'ye) değerine düşmüş, toplam uzama %18'den %27 değerine yükselmiş ve çekme dayanımı 690MPa olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuç çekme dayanımında belirli bir kayıp olmadığını göstermektedir.

Çift-fazlı çelikler yüksek pekleşme hızına sahiptirler [52,76,92-96]. Çift-fazlı çeliklerin yüksek deformasyon sertleşmesi hızına sebep olarak martensit çevresindeki kalıntı gerilmeler ve ferrit içinde bulunan ve çok sayıda hareketli dislokasyonlar gösterilmektedir [94]. Çekme sırasında deformasyonun henüz erken aşamasında, kalıntı gerilmeler yok olurken dislokasyonların kesişmesi veya arayüzeyin engellenmesi sonucu dislokasyonların hareketi önlenir. Deformasyonun devamı için gerekli yeni dislokasyonların oluşumu ve dislokasyonların tırmanması için gerilmenin artırılması gereklidir. Artan gerilme ile şekil değişimi de artacaktır [91].



Şekil 1. Sade karbonlu ve SAE 980X, SAE 950X ve M 980X (çift-fazlı) çeliklerinin mühendislik gerilme-%uzama eğrileri [3]

Metallerin deformasyon davranışı Hollman eşitliği (Eş. 4.6.) ile izah edilmektedir. Bazı araştırmacılar [6,7], çift-fazlı çeliklerin de deformasyon davranışının Hollman eşitliği ile ifade edilebileceğini belirtmişlerdir.

$$\sigma = k \cdot \epsilon^n \quad (1)$$

$$\text{Log } \sigma = \text{log } k + n \text{ log } \epsilon_p$$

Burada:  $\sigma$  = Gerçek gerilme

$\epsilon_p$  = Gerçek plastik şekil değiştirme



k = Dayanım katsayısı

n = Pekleşme katsayısıdır

Önceki araştırmacıların aksine diğer bazı araştırmacılar [8-10], çift-fazlı çeliklerin üç farklı deformasyon aşamasına sahip olmalarından dolayı pekleşme katsayısı "n"nin değişken olduğunu; her üç deformasyon aşaması için üç farklı "n" katsayısının varlığını kabul etmişlerdir. Buna bağlı olarak sabit n değeri ve Hollman denkleminin çift-fazlı çeliklerin pekleşme davranışını tam olarak karşılamadığı sonucuna varmışlardır. Bunun yerine Ludwick denkleminin (Eş. 2) geliştirilen Joul-Crossard analizi, çift-fazlı çeliklerin deformasyon değerlerinin bulunmasında kullanılmış ve deneysel değerlerle uyum gösterdiği bildirilmiştir.

$$\sigma = \sigma_0 + k\varepsilon_p^n \quad (2)$$

k, n = sabittir (log  $\sigma$  - log  $\varepsilon$  çiziminden elde edilirler)

veya

$$\log(d\sigma/d\varepsilon) = \log K + \log n + (n - 1) \log \varepsilon$$

Joul-Crossard analizinde  $\sigma$ , k ve n değerleri log  $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ -log  $\varepsilon$  çiziminden elde edilir.

Geliştirilmiş Swift denklemiyle (Eş. 4.8.) üniform uzama basitçe anlatılmaktadır.

$$\varepsilon_p = \varepsilon_0 + C\sigma^m \quad (3)$$

$\varepsilon_p$  = Gerçek plastik şekil değiştirme

C, m,  $\varepsilon_0$  = malzeme sabitleri

$\sigma$  = Gerçek gerilme

C, m ve  $\varepsilon_0$  parametreleri log  $d\sigma/d\varepsilon$ 'nin log  $\sigma$ 'ya göre çiziminden elde edilir. Maksimum yüklemdeki şekil değiştirme  $\varepsilon_{pu}$

$$\varepsilon_{pu} = \frac{1}{m} + \varepsilon_0 \quad (4)$$

Burada  $\varepsilon_{pu}$ ,  $d\sigma/d\varepsilon = \sigma$  (Conside're kriteri) ile tanımlanan üniform şekil değişimidir. Ludwick'den;

$$\ln \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \ln(k \cdot n) + (n - 1) \ln \varepsilon_p \quad (5)$$

J.C. analizi küçük şekil değiştirme miktarında pekleşmedeki değişimlere karşı çok hassastır. Çift-fazlı çeliklerin deformasyon davranışları üzerine mikroyapısal değişikliklerin etkisini belirlemek için çok kullanışlı bir metottür [11].

Ramos et.al. [7], çift-fazlı çeliklerin çekme deneyi sırasındaki üç farklı deformasyon aşamasının, tavlama sıcaklığının artması ve soğuma hızının azalmasıyla birlikte daha açık bir şekilde belirginleştiğini belirtmiştir.

Çift-fazlı çeliklerin pekleşme hızı MHO ile doğrusal olarak değişmektedir [7,11]. MHO'nun artması ile birlikte süresiz akma eğilimi azalmakta, birinci ve ikinci aşamaların ayırt edilmesi zorlaşmakta ve erken şekil değişimlerinde deformasyon aşamaları arasındaki geçiş de azalmaktadır [127].

Cribb and Rigsbee [10], çift-fazlı çeliklerin deformasyon aşamalarını pekleşme aşamalarına bağlı olarak aşağıdaki şekilde açıklamışlardır (Şekiller 4.14. ve 4.15).

1. aşama ( $\varepsilon = 0.1-0.5$ ) : Martensit çevresindeki kalıntı gerilmeler ortadan kalkar ve hareketli dislokasyonların sebep olduğu, ferritin homojen deformasyonu gerçekleşir
2. aşama ( $\varepsilon = 0.5-4$ ) : Pekleşme hızının azaldığı bölgedir. Sert martensit ve kalıntı östenitin martensite dönüşümü sonucu ferrit deformasyona zorlanır.
3. aşama ( $\varepsilon = 4-8$ ): Bu aşama dislokasyonların hücre (alt tane) yapılarının oluşumu ile başlar. Büyük deformasyon sonrası ferrit taneleri içerisindeki hareketli dislokasyonların çapraz kayması ve martensite akmasının oluşumu.

## 2. Deneysel Çalışmalar

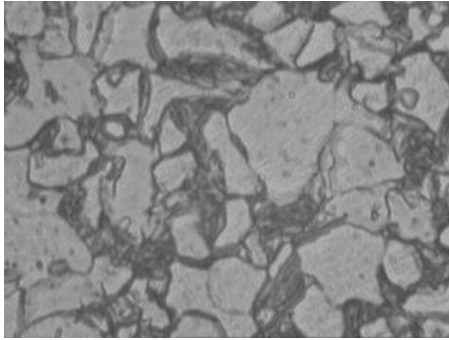
Deneysel malzemenin kimyasal kompozisyonu Çizelge 1 ve 2'de verilmiştir. Bu malzemeler döküm yolu ile 26x300x300mm boyutlarında bloklar halinde üretilmiştir. Döküm; 3000Hrtz (orta frekans) 100kg kapasiteli, magnezit astarlı indüksiyon ocağında yapılmıştır. Kum kalıplar otomatik olarak hazırlanmış ve kum sinterlenmesini önlemek için yüzeylerine erimiş silika boya sürülmüştür. Üretilen bloklar 26x26x300 boyutlarında kesilerek parçalara ayrılmıştır. Bu parçaların kalınlıkları; sürekli tavlama hatlarındaki işlem basamakları ile benzerlik sağlanması için sıcak haddeleme ile 4 pasoda 4 mm ve soğuk haddeleme ile 30 pasoda 2mm'ye düşürülmüştür. Isıl işlemler için 12x12x2 mm boyutlarında numuneler hazırlanmıştır. Sıcak haddeleme sonrasında elde edilen mikroyapı Şekiller 1 ve 2'de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Deneysel malzemenin kimyasal kompozisyonu (% ağırlık)

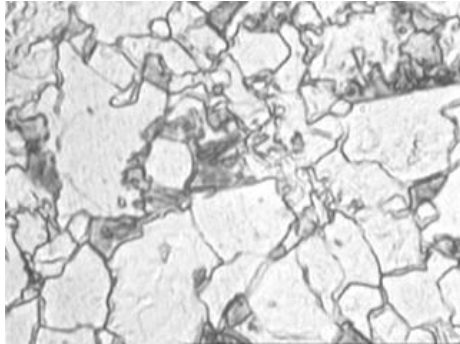
%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%Ni
0,0640	0,46	1,72	0,0113	0,0105	0,055	0,01	0,67
%Cu	%Nb	%Ti	%Co	%Sn	%V	%Al	%Fe
0,0245	0,05	0,015	0,01	0,0017	0,07	0,0070	Geri kalan

Çizelge 2. Deneylerde kullanılan 2 nolu malzemenin kimyasal kompozisyonu (% ağırlık)

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%Ni
0,0617	0,363	1,89	0,0115	0,017	0,13	0,0141	0,85
%Cu	%Nb	%Ti	%Co	%Sn	%V	%Al	%Fe
0,025	0,0036	0,0132	0,039	0,002	0,061	0,0071	



Şekil 1. Kullanılan malzemenin sıcak haddelemeden sonraki mikroyapısı, dağlama: %2 Nital



Şekil 2. 2 nolu malzemenin sıcak haddelemeden sonraki mikroyapısı, dağlama: %2 Nital

Isıl işlem deneyleri üç aşamada tamamlanmıştır. Bu aşamalar[1];

- 1) MHO'nun kritik sıcaklığa bağımlılığının tespiti,
- 2) Mikroyapı haritalarının belirlenmesi ve

Tablo 1'de verilen malzemelerin kritik tavlama sıcaklıkları (A<sub>1</sub> ve A<sub>3</sub>), Andrews ampirik [8], formülü kullanılarak tespit edilmiştir ve Tablo 2 gösterilmiştir.

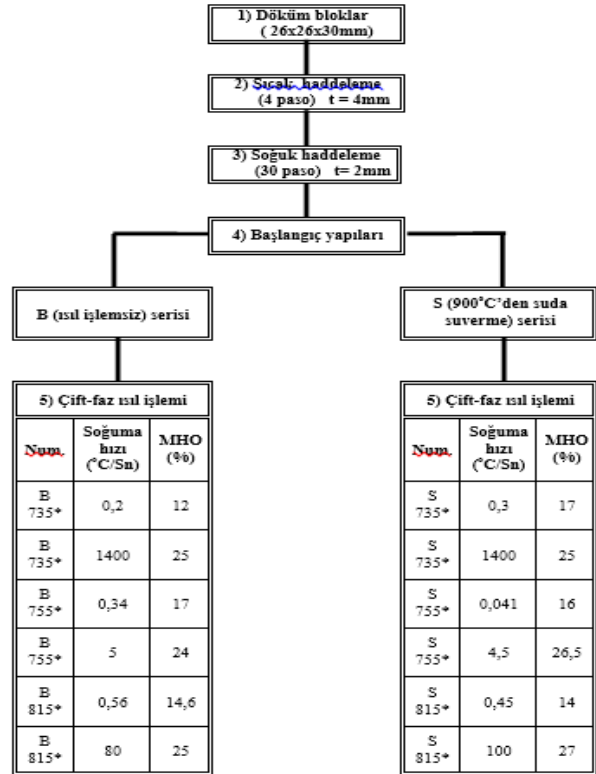
$$A_3 = (910) - (203\sqrt{C}) - (15.2Ni) + (44.7Si) + (104V) + (31.5Mo) + (13.1W)$$

$$A_1 = (723) - (10.7Mn) - (16.9Ni) + (29.1Si) + (16.9Cr) + (290As)$$

Fırın içerisinde farklı bölgelerden doğabilecek sıcaklık farklılaşmasını önlemek için bütün deneyler süresince fırın içerisinde aynı bölge kullanılmıştır. Tavlama süresince, numune sıcaklığı kayıt cihazı (recorder) üzerindeki sıcaklık göstergesinden sürekli gözlenerek ve tavlama sıcaklığındaki değişimler; numune sıcak bölgeden soğuk bölgeye veya tam tersi bir yönde hareket ettirilerek, ± 2°C'ye kadar indirilmiştir.

Çekme deney numunesinin boyutları Şekil 5.8'de verilmiştir. Çekme deney numunesinin boyutları Şekil 5.8'de verilmiştir. Her ısıl işlem grubu için 5'er adet numune hazırlanmıştır. Bu numunelerine uygulanan işlemler Şekiller 5.9. ve 5.10.'da belirtilmiştir.

Numune yüzeylerinde dekarbürizasyon ve ısıdan kaynaklanabilecek yüzey hataları içerebilecek olan 0,3 mm tabaka düzlem taşlama ile kaldırılmıştır. Zwick marka 10 ton kapasiteli çekme deney cihazı kullanılmıştır. Çekme deney hızı 1 mm/dk olarak sabit tutulmuştur. Bu şekilde çekme hızının etkisi elimine edilmiştir. Deney sırasında, gerilme ve yüzde uzama değerleri deney numunesi çevresindeki proplar ile bilgisayara aktarılarak otomatik olarak kaydedilmiştir.



Şekil 5.1. 1 nolu çekme deney numunelerine uygulanan ısıl işlemlerin özeti (\*kritik tavlama sıcaklığı, °C)

#### 4. Deney Sonuçları ve Tartışma

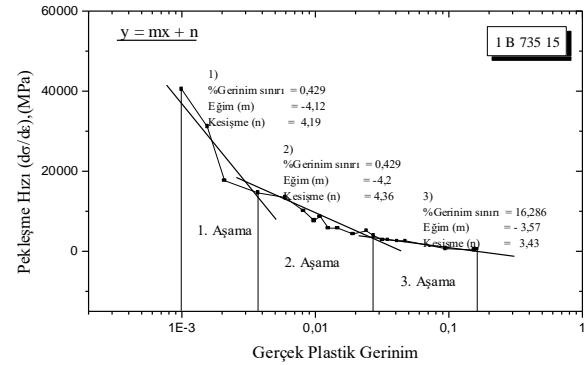
Çekme eğrileri; Jaoul-Crussard (J-C) analizi kullanılarak farklı çift-fazlı çelik mikroyapıları ile pekleşme davranışları

arasında bir ilişki kurulmaya çalışılmıştır (Şekil 3-5.). Bu şekillerden görülebileceği gibi çift-fazlı çelikler ~0,05-0,4, 0,4-5 ve 3,5-15 olmak üzere üç farklı %gerçek gerinim sınır (ε limitler) pekleşme aşaması göstermektedirler.

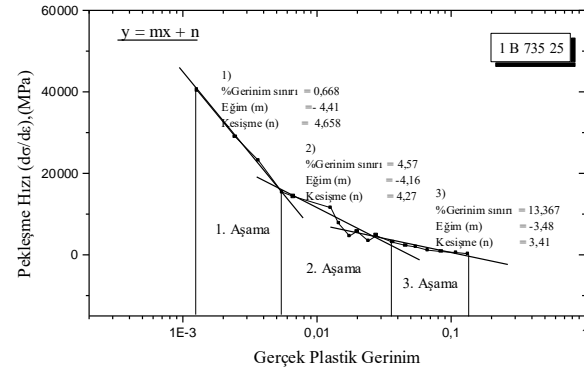
Şekil 3-5 teki sonuçlarından görülebileceği gibi benzer MHO'larında yeni ferrit miktarına bağlı olarak eğim değişmektedir. Genelde 2. aşamanın eğimi yeni ferrit hacim oranının artmasına bağlı olarak azalmaktadır. En fazla azalma en yüksek yeni ferrit hacim oranına sahip numunelerde görülmüştür. Benzer bir eğilim 1. aşama içinde söylenebilir. Yeni ferrit hacim oranının artması ile aşamalar arasındaki geçişler birbirine oldukça yaklaşmaktadır. 2. aşamada görülen yüksek eğim martensit ve yeni ferritin hacim oranlarının ve martensit morfolojisinin homojen deformasyon davranışı üzerine etkilerinden kaynaklanabilir. 1.aşamada %25MHO sahip numuneler daha yüksek eğim gösterirken üçüncü aşamada %15MHO sahip numuneler yaklaşık olmakla birlikte daha yüksek eğim göstermişlerdir. MHO'nun artmasına bağlı olarak artan martensit parçacıklarının bağlantılarının bir sonucu olarak, deformasyonun ferrit içerisinde homojen olarak oluşmamasından dolayı üniform plastik deformasyon sınırlı kalmaktadır [3]. Yeni ferrit içerisinde deformasyon eski ferrite göre daha kolay olacağı için buda homojen olmayan bir deformasyona sebep olacaktır [13,14].

3. aşamadaki eğimler numunelerde yaklaşık ve diğer aşamalara göre oldukça düşük çıkmıştır. Çekme eğrilerini J-C analizi ile değerlendiren önceki araştırmacılar [10,11], 3 farklı aşama tespit etmişlerdir. Bunlardan Cribb and Regsbee [10], MHO'nun (%30 < MHO) artmasına bağlı olarak 3 aşama eğimlerinin birbirine yaklaştığını ve geçişlerin birbiri ile örtüştüğünü bildirmişlerdir. 3.aşamının eğimini ikinci aşamaya göre daha yüksek bildirmişlerdir. Bu çalışma ile farklı olan bu sonuç bu çalışmada kullanılan malzeme ve ε limitlerin farklılığından kaynaklanabilir. Matlock et. al. [11] ve Lawson et.al [15], aşamalar arasında düzensiz bir geçiş olduğunu ve bunu soğuma hızının azalması, kritik tavlama sıcaklığının artması, MHO yada yaşlandırma zamanının artışı ve tane boyutu ile ilişkilendirmişlerdir. Aşamalar arasındaki geçişlerin; belirtilen farklı işlem parametrelerine bağlı olarak oluşan ve homojen olmayan dislokasyon yapısından kaynaklanan, numunenin heterojen deformasyon derecesinin artması ile birbirlerine yaklaştığını bildirmişlerdir.

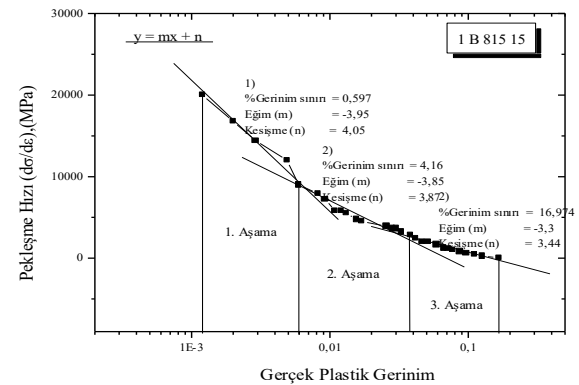
Acaz [16] ve Jiang et.al [17] Swift denklemini kullanarak  $\ln(d\epsilon/d\epsilon) - \ln\sigma$  çizimleri ile çift-fazlı çeliklerde iki farklı deformasyon aşaması tespit etmişlerdir. Birinci aşamada ferritin plastik martensitin ise elastik ve ikinci aşamada da ferrit ve martensitin plastik olarak şekil değiştirdiğini bildirmişlerdir. Jiang et.al. [17], ferrit tane boyutunun birinci aşamada pekleşme üzerinde etkili olduğunu, ferrit tane boyutunun azalması ile pekleşme hızının arttığını, martensit hacim oranı arttıkça iki aşamadaki ε limitin azaldığını bildirmişlerdir. Bu çalışmadaki MHO'ları ile ε limitler arasında belirgin bir ilişki kurulamamıştır.



Şekil 3. 1 B 735 15 numunesinin Jaouid-Crossard analizi



Şekil 4. 1 B 735 25 numunesinin Jaouid-Crossard analizi



Şekil 5. 1 B 815 15 numunesinin Jaouid-Crossard analizi

## 5. Genel Değerlendirme

Bu çalışma ile aşağıda belirtilen genel sonuçlara ulaşılmıştır;

1. Çift-fazlı çelikler ~0,05-0,4, 0,4-5 ve 3,5-15 olmak üzere üç farklı %gerçek gerinim sınır (ε limitler) pekleşme aşaması göstermektedirler. Bu durum preste şekillendirme sırasında dikkate alınmalıdır.

2. MHO'larında yeni ferrit miktarına bağlı olarak eğim değişmektedir.
3. 3. aşamadaki eğimler çift-fazlı çeliklerin geneli için yaklaşık ve diğer aşamalara göre oldukça düşük çıkmıştır.
4. Pekleşme verileri sadece preste şekillendirme için değil craswortiness davranışı içinde dikkat edilmesi gereken önemli bir veridir.

## Kaynaklar

- [1] Demir B., Ereğli Demir ve Çelik Fabrikaları Sürekli Tavlama Hatlarında Çift-Fazlı Çelik Üretilirliğinin İncelenmesi, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü, 2003.
- [2] Demir B, Erdoğan M. 'Ç8620 Çeliğinden Çift-Fazlı Çelik Üretimi Ve Üretilmiş Olan Çift-Fazlı Çeliklerde Martensit Hacim Oranı Ve Morfolojisinin Çift-Fazlı Çeliklerin Çekme Dayanımına Etkisi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi Ankara, ekim, 1997.
- [3] Rashid M.S., "Relationship Between Steel Microstructure and Formability", Formable HSLA and Dual-Phase Steels, Ed. By. Davenport A.T., AIME, ,pp:1-29, Newyork, 1977.
- [3] Matlock D.K. Speer and J.G., Design considerations for the next generation of advanced high strength sheet steels, The 3rd Inter. Conf. on Adv. Struc. Steels Gyeongju, Korea, 2006.
- [4] Matlock D.K. and Speer J.G., Third generation of ahss: microstructure design concepts, Materials and Manufacturing Processes, vol. 25, 7. 2010.
- [5] Demir B., Erdogan M., The hardenability of austenite with different alloy content and dispersion in dual phase steels, J. Mater. Process. Tech., vol: 208 1-3, 75, 2008.
- [6] Rigsbee J.M. and Wanderarend P.J., "Laboratory Studies of Microstructures and Structure-Property Relationships in Dual-Phase Steels", Formable HSLA and Dual-Phase Steels, Ed. By. At Davenport , AIME, pp: 58-88, Newyork (1977)
- [7] Ramos L.F., Matlock D.K. and Krauss G., "On The Deformation Behaviour of Dual-Phase Steels", Met. Trans., 10 A, pp:259-261, (1979)
- [8] Tomita Y., "Effect of Morphology of Second-Phase Martensite on Tensile Properties of Fe-0.1C Dual-Phase Steels", Journal of Mat. Sci., vol: 25, pp:5179-5184,1990.
- [9] Rigsbee J.M. and Wanderarend P.J., "Laboratory Studies of Microstructures and Structure-Property Relationships in Dual-Phase Steels", Formable HSLA and Dual-Phase Steels, Ed. By. At Davenport , AIME, pp: 58-88, Newyork, 1977.
- [10]Cribb W.R. and Rigsbee J.M., " Work Hardening Behavior and Its Relationship To The Microstructure and Mechanical Properties of Dual- Phase Steels", Structure and Properties of Dual-Phase Steels", Structures and Prop. of Dual-Phase Steels, Ed. By. R.A Kott and. J.W. Morris, AIME, pp: 91-117, 1979.
- [11] Matlock D.K., Krauss G, Ramos L.F. and. Huppi G.S., "A Correlation of Processing Variables with Deformation of Dual-Phase Steels", Structures and Properties of Dual-Phase Steels, Ed By. R.A. Kot and J.W. Morris, pp: 62-89, 1979.
- [12] Davies R.G., " The Deformation Behavior of a Vanadium-Strengthened Dual Phase Steel", Met. Trans, vol: 18A, pp: 41-52, 1978.
- [13] Erdoğan M., "The Effect of New Ferrit Content on Tensile Fracture Behaviour of Dual Phase Steels", Journal of Materials Sci., 37, pp: 3623-3630, 2002.
- [14]Huppi G.S., Matlock D.K and Krauss G., "An Evaluation of The Importance of Epitaxial Ferrit in Dual-Phase Steel Microstructures", Scripta Met. vol: 25 pp: 1239-1243, 1980.
- [15]Lawson U.Matlock, D.K. and Krauss, G., "The Effect of Microstructure on Deformation Behaviour of Dual-Phase Steels", Fundamentals of Dual Phase Steels, Ed By R.A. Kott and B.L. Bromfitt, AIME, pp: 347-381, 1981.
- [16] Ecaz A., "Effect of Rolling at Intercritical Temperatures on Microstructure and Tensile Properties of Dual Phase Steel", Ph.D. Thesis The Universty of Manchester, (1990
- [17]Jiang Z., Guan Z. And Lian J., "Effects of Microstructural variables on deformation behaviour of Dual-Phase Steel", Mat. Sci. And Eng., A 190, pp: 55-64, 1995.

# CHEMICAL AND MORPHOLOGICAL ANALYSIS OF CERAMIC SHERDS FROM TATARLI HÖYÜK (ADANA, TURKEY)

Nergis KILINÇ MİRDALI<sup>a</sup>, K. Serdar GİRGİNER<sup>b</sup>, Özlem OYMAN GİRGİNER<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Çukurova University Fine Arts Faculty Department of Ceramic, Adana, TURKEY, E-mail: nkilinc@cu.edu.tr

<sup>b</sup>Çukurova University Faculty of Science and Letters Department of Archaeology, Adana, TURKEY

## Abstract

The present study is the preliminary study of the archaeometric investigation on the ancient pottery from the village of Tatarlı the Ceyhan district of Adana/Turkey. In this study, the results of analytical characterizations of ceramic sherds from the village of Tatarlı are presented. Ceramic sherds from Tatarlı Höyük were subjected to X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray (SEM-EDX) analysis in order to characterize raw materials with a view to determining chemical and morphological analysis of ceramic sherds.

The preliminary results indicated that illitic/muscovitic clays including siliceous or calcareous materials were used as raw materials for pottery production and were fired in the temperatures between 750 and 800°C. Furthermore, the grayish black colors were likely due to amorphous carbon, respectively.

**Keywords:** Archaeometry, characterization, ceramic sherds

## 1. Introduction

Tatarlı Höyük was first investigated by M.V.Seton – Williams in 1951 and reported the presence of the Neolithic, Chalcolithic (Tell Halaf), Late Bronze Age, Assyrian, Hellenistic and Byzantine Periods. It was researched within the scope of "Adana (Ceyhan) and Kayseri (Develi) Surveys" performed by S. Girginer et al. in 2005. Tatarlı Höyük has an average height of 37 m; measuring 250x360 m in size. Tatarlı Höyük excavations have been started on behalf of the Republic of Turkey Ministry of Culture and Tourism and the Çukurova University in 2007, in order to determine Country of Kizzuwatna cities and the new data in conjunction with the chronology. Plain of Ceyhan with the unique location on geographic map has an important position today as in ancient times. The most remarkable mounds are Tarsus-Gözlükule, Mersin Yümüktepe, Seyhan-Tepebağ and Ceyhan-Tatarlı Höyük in Çukurova Region. These settlements was written in the texts of Hittite, Assyrian, Babylonian, Alalakh, Ugarit and other culture zones and they are thought to be the most important cities of Kizzuwatna [1].

Archaeometric analysis of archaeological materials uncovers important information about the daily life, cultural and ethnical aspects of society of a certain period.

Archaeological ceramic research is focused on the understanding of the processes associated with one of the oldest and extended human activities in all civilizations, namely, ceramic production. The analysis of technological features (ceramic impasto and firing) and attributes (shape, size, decoration, etc.) allows for the complexity of the production process, degree of specialization and social complexity of the civilizations that created them. For example, the chemical composition of ceramic impasto (matrix, fillers and inclusions) is one of the parameters that characterize the technological level of a certain society [2]. During the last years many scientists have studied on ancient ceramics and have used different techniques to identify their technological features [3-11].

The purpose of this preliminary study is to examine characteristics and production technology of ceramic wares that characterized a civilization.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Location of Tatarlı

Tatarlı Höyük is in the middle of important trade routes, about 10 km west of Osmaniye-Toprakkale and west-northwest and north of Amanous Mountains.

It is located in the north of the village of Tatarlı, the Ceyhan district of Adana province, about 5 km from Mustafabeyli district and shown in Fig.1.



Figure 1. Geological location of Ceyhan-Tatarlı (Adana).

The top of the Tatarlı Höyük and its environs are covered with trees and bushes. There are spring waters on the northern skirt and inside the village (Fig. 2).



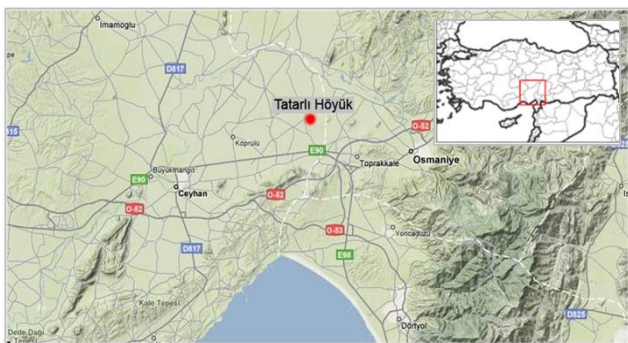


Figure 2. Location and aerial photographs (a-b) of Tatarlı Höyük / Ceyhan-Tatarlı Village.

During excavations carried out at the Tatarlı Höyük in 2007, 3 trenches were dug in the southwest part (AZ-AY 173), northwest part (AT185) and north part (AP 186-AO 186).

### 2.2. Pottery

The samples were studied in the present work consisted of 5 ceramic sherds (Fig.3) which randomly selected from Northwest part of Tatarlı Höyük and belong to Late Bronze Age (LBA) period initially examined and photographed (Fig. 3).

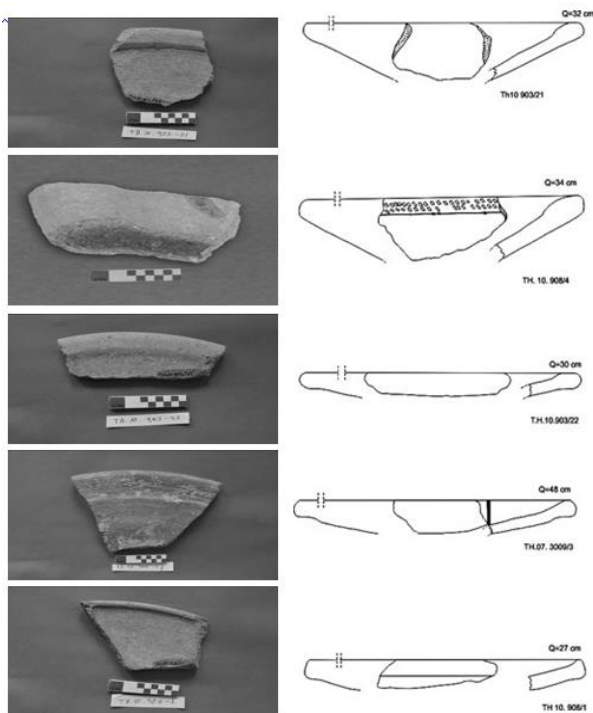


Figure 3. Representative images of some selected ceramic sherds and their profile drawings

The samples studied in the present work are relatively coarse and porous. Obviously, the ceramic sherds exhibit quite heterogeneous compositions. All of them are named as “drabware” by the archaeologist. Table 1 shows properties of selected ceramic sherds from Tatarlı Höyük.

ceramic sherds unearthed in the excavations are labelled according to their stratigraphic unit by the archaeologists.

Table 1. List of the ceramic sherds and some archaeological data

Inventory Number	Munsell Color	Description
TH10.908/4	Slip :7.5 YR 7/4 Body: 7.5 YR 6/4 Body (core): GLEY 1 4/N	Large Plate with very broad lip. Shows similar features with Hittite plain ware pottery. Dark brown/reddish fabric with coarse-medium fractions. Wheel made and very thick dark core Buff-colored slip on its' surface. Drabware plate for daily use
TH07.3007/3	Slip (mouth and inner surface): 10 R 5/6 Slip (outer surface): 7.5 YR 6/4 Body: 7.5 YR 5/6 Body (core): GLEY 1 5/N	Diameter: 48 cm, Large plate. Reddish /Brown fabric with white inclusions and gray core. Red slip coated on its inner surface and polished. There is a rope band on its' lip. Wheel made and very thick dark core Drabware plate for daily use
TH10.903/21	Slip (mouth and inner surface): 10 R 5/6 Slip (outer surface): 7.5 YR 6/4 Body: 7.5 YR 5/6	Reddish/brown and fine fabric with large non-plastic inclusions. Outer surface is coated buff-colored slip In the form of a shallow dish. Wheel made and non-polished Drabware plate for daily use
TH10.903/22	Slip: 10 YR 7/4 (very pale brown) Body: 7.5 YR 5/6 (strong brown)	Strong brown fabric with white coarse inclusions. Creamy buff-colored slip. Wheel made and grey core. Non-polished. Drabware plate for daily use.
TH10.906/1	Slip (inner surface): 5 YR 6/6 Slip (outer surface): 7.5 YR 5/6 Body: 7.5 YR 6/4	Brown and fine fabric with inclusions. Non-polished. Wheel made and very thick dark core Drabware plate for daily use

### 2.3. Characterization

The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM ) coupled with Energy Dispersive X-ray (EDX) and X-ray powder diffraction analysis (XRD). Scanning Electron Microscopy (SEM) imaging of five sherds was conducted using SEM-LEO-440 and SEM observations provided information in terms of microstructures and the degree of the clay matrix. The microstructures of fresh-fractured fragments of representative ceramic sherds were coated with a thin film of gold palladium and studied by Scanning Electron Microscopy in Erciyes University, Technology Research and Implementation Center (TAUM). Back Scattered Electron Image (BSI) mode was used. The chemical identification of elements was carried out by EDX spot analysis. The mineralogical composition of the ceramic fragments were then determined by powder X-ray diffraction analyses (XRD) using with a Jeol JDX-8030 X-ray diffractometer working in a reflection geometry and using monochromated Cu-K $\alpha_1$  radiation in Anadolu University, Ceramic Research Center (SAM). Counting statistics for the XRD analyses were as follows: Start angel

5° and the end angle 70° with a scan speed of 0,01° 2θ per second.

### 3. RESULTS AND DISCUSSIONS

#### 3.1. Microstructural Studies

In this study, Scanning Electron Microscopy (SEM) combined with energy dispersive X-ray analysis (EDX) was used to determine morphological features of matrix.

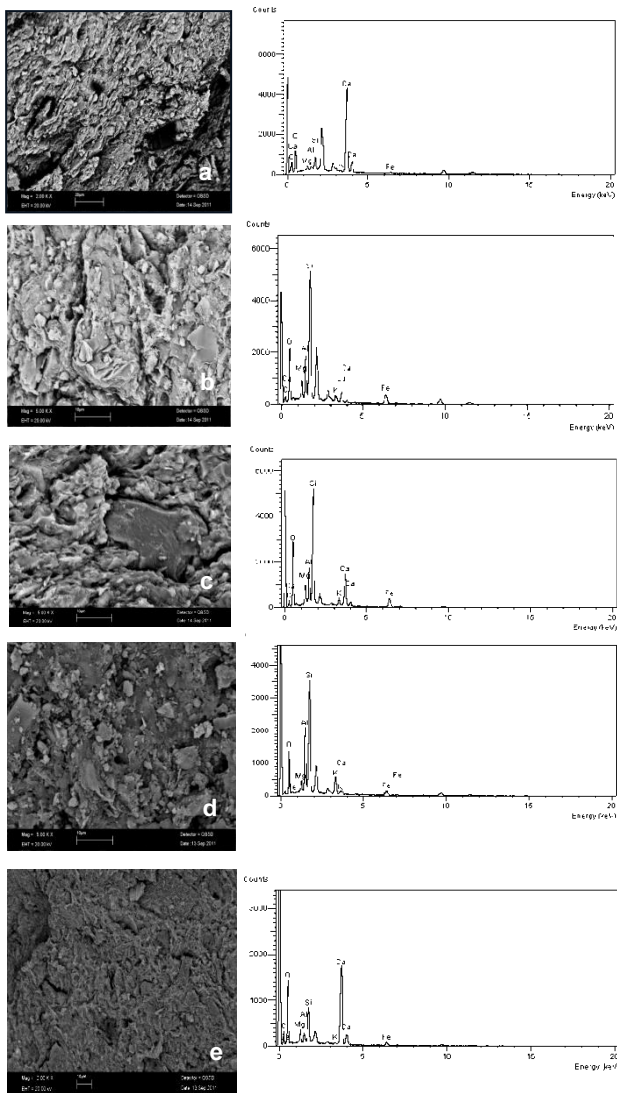


Figure 4. Representative BSE Images together with EDX analysis of freshly broken ceramic sherds belong to a) TH10.908/4; b) TH07.3007/3; c) TH10.903/22; d) TH10.906/1; e) TH10.903/21

The SEM micrographs can give direct view on sintering which is a very identifier characteristic of the technology used for the fabrication process of pottery. The micrograph obtained in secondary electron mode for the ceramic sherds shown in Figure 4. As can be seen, matrix of the pottery contains volumetric flake-like grains with a different size ranging from 2µm to 20µm. The ceramic sherds TH10.908/4, TH07.3007/3, TH10.903/21, TH10.903/22

and TH10.906/1 reveal the presence of O, Al, Si, Ca, K, Mg and Fe (Figure 4 (a,b,c,d,e)).

#### 3.2. X-ray Diffraction Analysis

Late Bronze Age ceramics sherds found in the Ceyhan-Tatarlı Village (Southern Turkey) were chosen for the XRD characterization. A summary of mineralogical phases identified in each ceramic sherd is listed in Table 2, in which shows the relative abundances estimated on the basis of the intensity of the peaks in the XRD spectra (Fig.5).

Table.2. Phase analysis data for Late Bronze Age ceramic sherds from Tatarlı Höyük

Ceramic sherds	Phases obtained from XRD analysis
TH10.908/4	SiO <sub>2</sub> -Quartz Mg <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> -Protoenstatit KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Microcline Na(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>8</sub> -Albite
TH07.3007/3	SiO <sub>2</sub> -Quartz KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>11</sub> -Potassium Mica CaCO <sub>3</sub> -Calcite (Ca,Na)(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub> -Anorthite KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> -Muscovite
TH10.903/21	CaO-Lime Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> -Sodium silicate SiO <sub>2</sub> -Quartz KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>11</sub> -Potassium Mica CaCO <sub>3</sub> -Calcite (Ca,Na)(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub> -Anorthite KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> -Muscovite
TH10.903/22	CaO-Lime Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> -Sodium silicate SiO <sub>2</sub> -Quartz KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>11</sub> -Potassium Mica CaCO <sub>3</sub> -Calcite Na <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> -Sodium silicate
TH10.906/1	CaO-Lime SiO <sub>2</sub> -Quartz KAl <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>11</sub> -Potassium Mica CaCO <sub>3</sub> -Calcite KAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> -Muscovite Na(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>8</sub> -Albite

Quartz is always the most abundant phase followed by calcite, illite/muscovite and potassium mica. In addition, There are no signs of the presence of any CaCO<sub>3</sub> in TH10.908/4 coded ceramic sherd and quartz, albite, microcline and protoenstatit are the main crystalline phases according to the XRD traces.

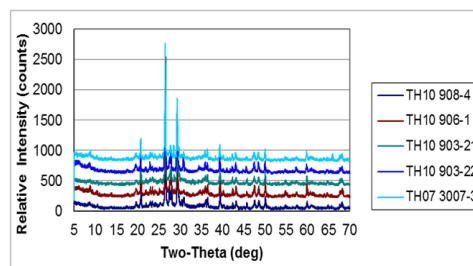


Figure 5. XRD traces of ceramic sherds

In view of technological properties, the combined data of XRD and morphological observations by SEM-EDX yielded a rough estimate of firing temperatures of ceramic sherds. Especially, presence of calcite/lime, micaceous clay and the total lack of any newly formed phase in almost all ceramic sherds indicate a firing temperature lower than 800°C.

#### 4. CONCLUSIONS

Archaeological pottery samples found in the Tatarlı Höyük were characterized by XRD and SEM-EDX methods in this study. At this stage, the results are preliminary and need to be further tested and verified. More archaeological data and particular examination are needed to say the ancient potters' technology. The geological structure around the Tatarlı Höyük should be examined for future studies in order to identify the provenance of the investigated ceramics.

As regards to production area, it was concluded that nearly all the samples indicated identical morphology and composition possibly due to same fabrication conditions. The only exception is represented by the sample TH10.908/4.

SEM micrographs and XRD results helped us to know technology used for the fabrication of pottery and estimate the firing temperature and composition of the samples studied. Nearly all of the samples have dark core. Presumably, carbon has penetrated farther into the matrix. The ceramic wares are probably produced from micaceous clay and quartz and a color ranging from reddish to brown. SEM-EDX analyses show the clear presence of calcite in TH07.3007/3, TH10.903/21, TH10.903/22 and TH10.906/1. Results show similar spectrum for all ceramic sherds but TH10.908/4 coded sample has different content as protoenstatite and microcline. Most probably, the ceramic sherds indicate a firing temperature lower than 800°C.

This assumption is obviously only confined small numbers of ceramic sherds and needs to be further tested on a large number of samples to make sure that these ancient ceramics.

#### ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by Research Fund of the Cukurova University (Project No: )

#### REFERENCES

- [1] Girginer, K. S., Oyman Girginer, Ö., Akıl, H., 2009. 31<sup>th</sup> Meetings on the Results of Excavations, Vol.3 Excavation of Tatarlı Höyük (Ceyhan). Republic of Turkey, Ministry of Culture and Tourism, General Directorate of Monuments and Museums 453-476.
- [2] Tognazzi, A., Dattilo, A., M, Bracchini, L., Aggravi, M., Benetti F., Mugnaini, E., Magnani, A., Rossi, C., 2010. ToF-SIMS investigation of ancient ceramics from the Quartaia Site, Tuscany (Italy). Surf. Interface Anal.
- [3] Elisabetta Gliozzo, Stamped bricks from the ager cosanus (Orbetello, Grosseto): integrating

- archaeometry, archaeology, epigraphy and prosopography, Journal of Archaeological Science, Volume 40, Issue 2, February 2013, Pages 1042-1058
- [4] Cultrone, G., Molina, E., Grifa, C., Sebastian, E., 2011. Iberian ceramic production from Basti (Baza, Spain): First geochemical and textural characterization. Archaeometry 53:340-363.
- [5] Knappett, C., Pirrie, D., Power, M.R., Nikolakopoulou, I., Hilditch, J., Rollinsan, G.K., 2011. Mineralogical analysis and provenancing of ancient ceramics using automated SEM-EDS analysis (QEMSCAN): a pilot study on LB I pottery from Akrotiri, Thera. Journal of Archaeological Science 38:219-232.
- [6] Lahlil, S., Bouquillon, A., Morin, G., Galois, L., Lorre C., 2009. Relationship between the coloration and the firing technology used to Produce Susa glazed ceramics of the end of the Neolithic Period. Archaeometry 51:774-790.
- [7] Marghussian, A.K., and Fazeli, H., 2009. Chemical –Mineralogical analyses and microstructural studies of prehistoric pottery from Rahmatahad, south-west, Iran. Archaeometry 51, 733-747.
- [8] Hein, A., Kilikoglou, V., Kassianidou, V., 2007. Chemical and mineralogical examination of metallurgical ceramics from Late Bronze Age copper smelting site in Cyprus. Journal of Archaeological Science 34:141-154.
- [9] Merkevcicius, A., Bezdicka, P., Juskenas, R., Kiuberis, J., Senvaitiene, J., Pakutinskiene, I. and Kareiva, A., 2007. XRD and SEM characterization of archaeological findings excavated in Lithuania. Chemija, Vol.18. No.1.P. 36-39.
- [10] Froh, J., 2004. Archaeological ceramics studied by Scanning Electron Microscopy. Hyperfine Interactions 154:159-176.
- [11] Zoppi, A., Lofrumento, C., Castelluci, E. M., and Migliorini, M. G., 2002. Micro Raman technique for phase analysis on archaeological ceramics. Spectroscopy Europe/14/5. 16-21.

# THE EFFECT OF MICRO ALLOY BORON ADDED ON MICROSTRUCTURE OF AISI 4140 IMPROVEMENT STEEL

## AISI 4140 ISLAH ÇELİĞİNE (42CrMo4) DEĞİŞİK ORANLARDA BOR İLAVESİNİN MİKROYAPIYA ETKİSİ

Cemal ÇARBOĞA

Nevsehir Hacı Bektaş Veli University, Engineering and Architecture Faculty, Metallurgy and Materials Engineering, Nevsehir ccarboga@nevsehir.edu.tr

### Özet

AISI 4140 ıslah çeliğinin otomobil-inşaat-ziraat makine parçaları, takım tezgâhları, uçak parçaları, akslar, krank milleri ve dişliler gibi birçok kullanım alanları bulmaktadır. Bu çalışmada, 4140 çeliği 1640 °C'de ergitilerek içerisine 17 ve 32 ppm bor ilave edilmiştir. Döküm sonrası elde edilen farklı oranlardaki bor içeren 4140 çeliği (42CrMo4) 3 pasoda haddelenerek yaklaşık %200-300 deformasyon uygulanmıştır. Haddelenmiş numunelerin optik mikroskop ile mikroyapıları incelenmiştir. Ayrıca mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılarak tartışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** 4140 Çeliği, Borlu Çelik, Mikroyapı

### Abstract

AISI 4140 improvement steels were widely used in car-building-agricultural machinery, machine tools, aircraft parts, axles, crankshafts and gears. In this study, boron was added to AISI 4140 steel melt at 1640 °C in a non-vacuum induction furnace at different ratios, thereby boron free and boron containing samples in 17 and 38 ppm were obtained. Obtained after casting, the boron containing steels obtained at different ratios were rolled in three passes, and a deformation of totally 200-300 percent was obtained. The rolled specimens were examined by optical microscopy. Also, micro-hardness analysis of the samples taken different regions and the results were compared with the literature.

**Keywords:** 4140 Steel, Boron Steel, Microstructure

### 1. Giriş

Doğada yaklaşık 230 çeşit bor bileşiği (Tinkal, Üleksit, Kolemanit gibi) bulunmaktadır. Bu bileşikler yaklaşık 450'den fazla alanda kullanılmaktadır [1]. Yüzlerce farklı kullanım alanına sahip olan bor ve bor türevi ürünlerin endüstriyel anlamda yeni sayılabilecek uygulama alanlarından biri de çelik endüstrisidir[2]. Çelik endüstrisinde bor, alaşım elementi olarak katıldığı çeliğe yüksek oranda sertleşme kabiliyeti kazandırdığı belirtilmektedir [3,4].

Bor, genellikle demir esaslı malzemelerde yüzey sertleştirme işlemi yapmak amacıyla kullanılmaktadır. Borun alaşım elementi olarak kullanımı dünyada yaygınken, Türkiye'de çok fazla değildir. Borlu çeliklerin özelliklerini yapıdaki borun dağılımı ve diğer alaşım

elementleriyle etkileşimi belirlemektedir. Örneğin düşük alaşımli çeliklerde bor, östenit dönüşümünü yavaşlatarak sertleşme kabiliyetini artırmaktadır. Paslanmaz çeliklerde ise, ppm oranlarında bor kullanımının kaynak kabiliyetini, sürünme direncini ve taneler arası korozyon direncini artırarak sıcak yırtılmaları önlediği bilinmektedir [5,6]. Borlu çelikler, hızlı soğutulduğunda (hızla su vererek) tane içinde borun katı eriyik olarak bulunduğu durumlarda sertleşebilirlik üzerine en büyük etkiyi sergilemektedirler [7]. Isıl işlemlerin borlu çeliklerin akma ve çekme dayanımları önemli seviyede iyileştirdiği görülmektedir [8]. Borlu çeliklerde ısıl işlemler ile sürünme davranışını ve deformasyon özelliklerini iyileştirdiği de gözlenmiştir [9,10].

Bu çalışmada, yaygın kullanılan 4140 çeliği (42CrMo4) çeliği kullanılmıştır. 4140 çeliği (42CrMo4) çeliği genel olarak otomobil-inşaat-ziraat makine parçaları, takım tezgâhları, uçak parçaları, akslar, krank milleri ve dişlilerde kullanılmaktadır. 4140 çeliğine bor ilavesinde, borun oksijen ve azota ilgisinin yüksek olması nedeniyle, oksijenden korumak için 400 ppm alüminyum, azottan korumak için ise 400 ppm titanyum ilave edilmiştir. Elde edilen borsuz, 17 ve 32 ppm bor içeren 4140 çeliği 2 pasoda haddelenmiş ve numuneler optik mikroyapı inceleme ve mikrosertlik analizine tabi tutulmuştur.

### 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, indüksiyon ocağı kullanılarak 4140 çeliği çeliği içerisine 1635 °C'de alüminyum, titanyum ve bor ilave edilmiştir. Döküm işlemi 950 °C'ye kadar ısıtılan 40x40 mm kalınlığındaki kare şekilli seramik kalıplara ergiyik dökülerek ve havada soğutulmuş olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen 40x40 mm ebadındaki kare malzemeler, Avcılar Demir ve Çelik Çekme Sanayi fabrikasında 980 °C'de 30 dakika bekletildikten sonra 2 pasoda haddelenerek % 95 oranlarında deformasyon uygulanmıştır. İndüksiyon ocağının vakumsuz olması ve atmosfere açık olması nedeniyle literatürde boru oksijen ve azottan korumak için 400 ppm Al ve Ti ilave edilmiştir. Çizelge1. de döküm sonrasında elde edilen numunelerin kimyasal analiz sonuçları görülmektedir.



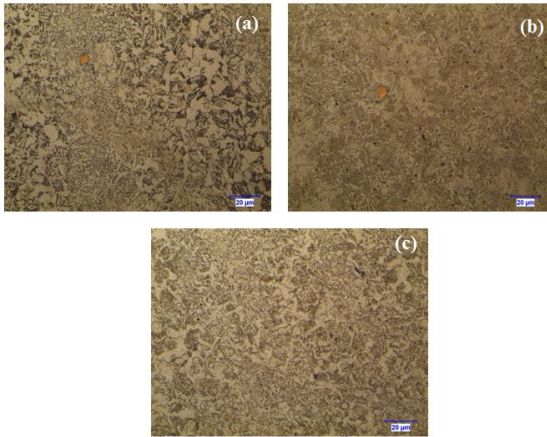
Çizelge 1:Değişik oranlarda B katılan 4140 çeliği (42CrMo4) çeliğinin % ağırlık olarak kimyasal analizleri.

Numune No	Kimyasal Bileşim (% Ağırlıkça)								
	C	Mn	Si	P	S	Al	Ti	B (ppm)	N
1	0.44	0.84	0.183	0.013	0.007	0.072	0.028	2	0.013
2	0.44	0.82	0.180	0.014	0.007	0.077	0.021	17	0.012
3	0.45	0.79	0.17	0.014	0.007	0.067	0.017	32	0.011

Haddemeleme işlemi sonrasında kesilen numuneler Nevşehir Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Metalürji ve Malzeme Müh. Bölümü Laboratuvarları'nda metalografik olarak hazırlanan numuneler Nikon MA 100 mikroskobu ve Clemex görüntü analiz sistemi kullanılarak mikroyapı incelemeye ve Future-Tech FM 700 mikrosertlik cihazı kullanılarak ise mikrosertlik analizine tabi tutulmuştur.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

Elde edilen optik mikroyapı fotoğraflarından, tüm numunelerde ferrit +perlitik mikroyapıyla birlikte beynitik oluşumların da meydana geldiği görülmüştür.

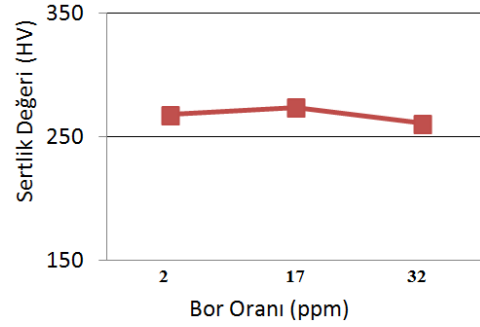


Şekil 1. Borsuz, 17 ve 32 ppm bor içeren numunenin sonrası mikroyapısı.

Borsuz numunenin borsuz ve 17 ve 32 ppm bor içeren numunelerde herhangi bir mikro çatlak olmamıştır. Bu durum bor açısından olumlu olduğu ve bir avantaj sağladığı düşünülmüştür.

Çizelge 2. Farklı oranda bor içeren 4140 çeliğinin mikrosertlik değerleri tablosu.

Bor Miktarları (ppm)	Borsuz	17	32
Mikrosertlik Değerleri (HV)	268	274	261



Şekil 2.Farklı oranda bor içeren 4140 çeliğinin mikrosertlik değerleri grafiği.

Mikroalaşım bor katkılı numunelerde alınan mikrosertlik analizleri sonucunda optimum değerde olan numunede mikrosertlik değerlerinin arttığı görülmüştür (çizelge 2). Artan bor oranı ile 17 ppm bor katkısının mikrosertlik değerini arttığı ve literatürde belirtilen optimum değerler plan 15-25 ppm değerlerin üzerine çıktığında yani 32 ppm bor oranında ise sertliğin düştüğü görülmektedir (Şekil 2).

### 4.Sonuçlar

Farklı oranda bor ilave edilmiş 4140 çeliği (42CrMo4) çeliğinde;

- Optimum bor oranı (17 ppm) ile birlikte mikrosertlik değerleri de artmış, fakat 32 ppm'de mikrosertlik değerleri düşmüştür.
- Tüm numunelerde sağlıklı kaynak dikişleri elde edilmiştir.
- Tüm numunelerde ferritik ve perlitik yapı ile birlikte beynitik yapı oluşumu meydana gelmiştir.

### Kaynaklar

- [11]C.Carboga, "Düşük karbonlu çeliklere bor ilavesinin mikroyapı ve mekanik özellikler üzerine etkisi," *Gazi Üniversitesi FBE*, 1-210, 2010.
- [12]Ü.Er, H.Gaşan, "Bazı borlu çeliklerin toprak işleme aletlerinin uç demirlerinde kullanımının laboratuvar koşullarında incelenmesi", *23. Ulusal Tarımsal Mekanizasyon Kongresi Bildiriler Kitabı*, 232-230, 2006.
- [13]M. Ertürkmen, "Borlu çelikler", Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniv. FBE*, 15-42, 1987.
- [14]Y.Hayashi, T. Sugeno, "Nature of boron in Iron", *Acta Metalurgica*, 18, 693-697, 1970.
- [15]B. S. ÜNLÜ, S. S. YILMAZ, *Bor ve Borlamanın Kullanım Alanları*. Cilt:47 Sayı:552, 48-54.
- [16]C. ÇARBOĞA, "Türk Çelik Sektöründe Alaşım Elementi Olarak Borun Kullanımı," *International Iron & Steel Symposium*, 02-04 Nisan 2012, Karabük, Türkiye.



- [17]C. Çarboğa, B. İnem, C. S. İmer, "The Effect of Hardening Heat Treatment on AISI 1022 Steel Containing 15 and 26 ppm Boron", *Technology*, Vol. 4, No 3, 139-145, 2010, Karabük.
- [18]M. Naderi, M. Ketabchi, M. Abbasi, W. Bleck, "Analysis of microstructure and mechanical properties of different boron and non-boron alloyed steels after being hot stamped," *Procedia Engineering* 10, 460–465(2011).
- [19]C. Huai-zhou, C. Wei-qing, "Effect of Boron on Morphology of Inclusions in Tire Cord Steel," *Journal Of Iron And Steel Research, International.*, 19(4): 22-27(2012).
- [20]B. Ma, Y. Zhao, J. Ma, H. Guo, Q. Yang, "Formation of local nanocrystalline structure in a boron steel induced by electropulsing," *Journal of Alloys and Compounds* 549 77–81(2013).

## THE EFFECT OF THE IZOTHERMAL SOAKING TIME AND OIL QUENCHING ON WEAR RESISTANT OF GGG70 CAST IRON

### İZOTERMAL TUTMA SÜRESİ VE YAĞDA SU VERMENİN GGG70 DÖKME DEMİRİN AŞINMA DİRENCİNE ETKİSİ

Bilge Demir<sup>1,a</sup>, Öznur Dincel<sup>2,B</sup>, Muhammed Elitaş<sup>1,B</sup>, Aydın Esenkar<sup>1</sup>

<sup>a</sup>Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Karabük, Türkiye, bdemir@karabuk.edu.tr

<sup>b</sup>Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Karabük, Türkiye, oznurdincel@karabuk.edu.tr

<sup>c</sup>Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Karabük, Türkiye, melitas@karabuk.edu.tr

#### Özet

Bu çalışmada, GGG70 küresel grafitli dökme demir malzemesinin aşınma direncine östemperleme izotermal tutma süresi ve yağda su verme ısıl işlemlerinin etkisi incelenmiştir. Yağda su verme işlemi tavlama 900°C'de ve östemperleme östenitleme tavlama 2 farklı kritik sıcaklık ve 900°C'de yapılmıştır. Östemperleme izotermal tutma sıcaklığı 370°C ve tutma süreleri 30, 60 ve 120 dk sürelerde yapılmıştır. Aşınma testi sonuçları aşınma değerleri olarak ifade edilmiş ve aşınma yüzey topografisi sfero mikroskopta fotoğraflanmıştır. Sonuçlar İzotermal tutma süresinin artmasına bağlı olarak aşınma direncinin doğrusal değiştiğini göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** izotermal tutma süresi, yağda su verme, küresel grafitli dökme demir.

#### Abstract

In this study, the effect of the oil quenching and isothermal soaking time during austempering on wear resistant of the spherical cast iron have been investigated. Oil quenching was applied at 900°C and isothermal austenizing annealings were applied at two different critical temp. and 900°C. Isothermal soaking temp is as 370°C and isothermal soaking times were 30, 60 and 120 min. Wear tests results have been showed as wearing value and surface topography by using stereo microscopy. Results showed Wearing resistant of the sfero cast iron is changing as directly depending on the isothermal soaking times.

**Keywords:** isothermal soaking times, oil quenching, spherical cast iron

#### 1. Giriş

İstenmeden meydana gelen aşınma, özellikle makine ve teçhizatın kullanımı sırasında çok büyük kayıplara sebep olmaktadır. Temas eden yüzeylerde, sürtünme kuvvetleri güç kaybına neden olmaktadır. Aşınma ise işleme toleranslarının kötüleşmesine neden olmaktadır. Bu yüzden, malzemenin tribolojik özellikleri dikkat edilmesi gereken önemli bir konudur [1]. Bu çalışmada darbeli olarak sürekli temas halinde olan demiryolu vagon tamponu malzemesi küresel grafitli dökme demirlerinin ömürlerinin artırılması için aşınma direncinin geliştirilirdiği incelenmiştir.

Aşınmaya karşı direnç dökme demirlerin genel karakteristiklerindedir. Küresel grafitli dökme demirler, gri dökme demirlerle benzer aşınma direnci gösterebilirler. Küresel grafitli dökme demirler, yağ tutabildikleri için hareketin başladığı anlarda hareketli parçaların sürtünme ve kavranmasını önleyebilmektedir. Uygulanan yükler altında meydana gelen gelişigüzel dağılmış gerilmelere karşı küresel grafitli dökme demir çok iyi mukavemet gösterir. Bu sebepten, birçok alanda çeliğin yerini tutmaya başlamıştır [2].

Küresel grafitli dökme demirler, çeliklere göre %20-40 daha düşük üretim maliyeti, daha iyi aşınma direnci ve vibrasyon sönümü, daha iyi çekme mukavemeti gibi üretim ve mühendislik avantajlarına sahiptir [3-4].

Östemperlenmiş küresel grafitli dökme demir, çelik dökümlere göre %10 daha düşük ağırlık, %20 daha düşük üretim maliyeti gibi avantajlara sahip olmanın yanında geleneksel küresel grafitli dökme demirlere göre ise belirli sertlik değerinde daha iyi aşınma direncine sahiptir [5]. Östemperlenmiş dökme demirler; çok yüksek dayanım, süneklik ve tokluk özellikleri ile karakterize edilir ve sıklıkla sertleşebilir. Diğer dökme demirlere göre kayda değer ölçüde daha yüksek bir aşınma direnci gösterirler [5,6].

Östemperlenmiş küresel grafitli dökme demirlerde yüksek hacimsel orandaki yüksek karbonlu östenitin varlığı aşınma direncinin iyi olmasını sağlar. Bu östenit fazının sünekliği, işlem sertleşme kabiliyeti veya martenzitik dönüşüm aşınma yüzeyinin sertliğinde önemli derecede artışa neden olmaktadır [6].

Östemperleme ısıl işleminin küresel grafitli dökme demirler üzerindeki başarılı uygulamaları neticesinde bu malzemelerin kullanımını yaygınlaştırmıştır. Östemperleme ısıl işlemi boyunca meydana gelen oluşumlar incelenerek küresel grafitli dökme demirlerin özellikleri iyileştirilmiştir. Bu doğrultuda, mükemmel malzeme özelliklerine sahip küresel grafitli dökme demir üretmek mümkün olmuştur [7].

Östemperleme ısıl işlemi ile küresel grafitli dökme demir tampon malzemesinin mikroyapısında var olan ferrit, perlit ve grafit yapıları yerine uygulanan işlem parametreleri doğrultusunda yüksek karbonlu östenit, ösferrit, beynit ve grafit yapıları meydana gelmektedir. Östemperleme ısıl işlemi, küresel grafitli dökme demirlerde genel olarak aşınmayı azaltmaktadır.

330–400 °C arasında östemperlenen ve üst beynit yapısı gösteren bir küresel grafitli dökme demir parçasının

mikroyapısında yüksek miktarda kalıntı östenit bulunduğu için maksimum aşınma direnci gösterir [8].

Luo ve diğerleri [10], çalışmalarında küresel grafitli dökme demirlerin aşınma dirençlerinin östemperleme sıcaklığındaki artış ile artabileceğini ifade etmişlerdir. Ayrıca, küresel grafitli dökme demirlerin ana yapısından ve sahip olduğu tahrip edici özellikteki grafit fazı ile birlikte aşınma direncinin benzer ana sahip çeliğin aşınma direncine göre daha düşük değerde olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca, su verilmiş yapının östemperlenmiş yapıya göre daha yüksek abrasif aşınma direncine sahip olduğu yine araştırmacılar tarafından belirtilmiştir [9,10].

Şahin ve diğerleri [11], çalışmalarında aynı östenitleme sıcaklığında ve aynı östemperleme sıcaklığında farklı sürelerde östemperleme ısıl işlemini gerçekleştirmişlerdir. Sonuç olarak; daha uzun süre östemperlenen numunenin daha fazla aşındığını belirtmişlerdir [9,11].

Hemanthu [12], çalışmasında aynı numuneye aynı östenitleme sıcaklığında farklı östemperleme süresinin ve sıcaklığının etkisini araştırmıştır. Sonuç olarak; östemperleme süresi ve sıcaklığının artışıyla birlikte aşınma hacminin de arttığı belirtilmiştir [5,8].

Östemperlenmiş küresel grafitli dökme demirlerin, aşınmaya karşı direnci yüksek, sürtünme katsayısı düşüktür. Östemperlenmiş küresel grafitli dökme demir malzeme, yağlamanın yeterli olmadığı bir ortamda hasara uğramadan 10 dakikaya kadar çalışabilir. Yapısındaki kalıntı östenitin martenzite dönüşümüyle sert ve aşınmaya dirençli bir yüzey elde edilebilir [13].

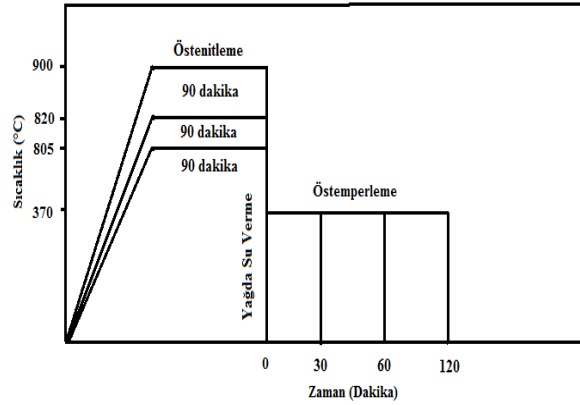
Dökme demirlerin aşınmaya karşı dayanıklılıkları su verme ve ıslah etme ile önemli ölçüde iyileştirilebilir. Su verme esnasında östenit bölgesinden (1- 4 saat 850-900 °C'de tutulur) sonra ılık yağda su verilir. Yağda hızla soğutulan malzemede, içinde daha yüksek oranda karbon çözüdüren östenit, içinde hemen hiç karbon çözüdüremeyen ferrite dönüşmemektedir. Bu durumda yapı, östenitle aynı kimyasal bileşime sahip iğneli yapıya sahip sert martensite dönüşür. Çok gevrek yapıya sahip olan martensite, kritik sıcaklığın altında temperleme ısıl işlemi (menevişlenerek) uygulanarak bir miktar süneklik kazandırılabilir [14].

## 2. Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmada, GGG70 kalite küresel grafitli dökme demir kullanılmıştır. Östemperleme ısıl işleminin I. Aşaması olan östenitleme ısıl işlemi, ısıl işlem fırınında 900 °C, 820 °C ve 805 °C sıcaklıklarda 90 dk. bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Östenitleme ısıl işleminin ardından numune sabitleme çubuğu aracılığıyla 370 °C sıcaklıktaki, izotermal beklemeyi sağlamak için % 50 KNO<sub>3</sub> + % 50 NaNO<sub>3</sub> karışımı içeren tuzlardan hazırlanan tuz banyosuna daldırılan numuneler farklı sürelerde (30, 60 ve 120 dakika) bekletildikten sonra oda sıcaklığında havada soğutulmuştur.

Yağda su verme ısıl işlemi, Protherm marka elektrik direnci ile çalışan ± 1 °C duyarlılıkta ve max. 1600 °C' de tavlamanın yapılabildiği atmosfer kontrolü olmayan bir fırında gerçekleştirilmiştir. Numune tutma çubuğu aracılığıyla 900 °C sıcaklıkta 90 dakika tavlama

numunelere ılık yağda su verilmiştir. Numuneye uygulanan ısıl işlemler Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Numunelere uygulanan ısıl işlemlerin şematik gösterimi

Aşınma deneyi için ısıl işlem parametrelerine göre 11 farklı grup üretilmiştir. Numuneler talaşlı imalatla 10 x 10 mm ebatlarında silindirik şekline getirilmiştir. Numuneler, aşınma testine tabi tutulmadan önce temizlenerek kurutulmuş ve elektronik terazide tartılmıştır. Numunelerin aşınma testleri, Pin-on-disk tipi deney cihazında, kuru ortamda, oda sıcaklığında (20-24° C), 1 m/s sabit kayma hızında, 20 ve 40 N yükler altında, 1200 ve 2400 m kayma mesafelerinde gerçekleştirilmiştir. Aşınma deneyinde kullanılan disk 62 HRC sertliğindedir. Disk, AISI 4140 çeliğinden imal edilmiştir. Diskin yüzeyi, deney öncesi 0,154 µm hassasiyetinde taşlanmış ve her deney için farklı diskler kullanılmıştır. Deney tamamlandıktan sonra, aşınan numune tekrar temizlenip kurularak hassas terazide tartılmış ve aşınma sonucunda oluşan kütle kaybı bulunmuştur.

Aynı seriden en az 3 numune deneye tabi tutulmuş ve deney sonuçlarının ortalaması alınmıştır. Numuneler üzerinde ısıl işlem sırasında oluşabilecek dekarbüzasyon düşünülerek gerekli işleme payı bırakılmıştır.

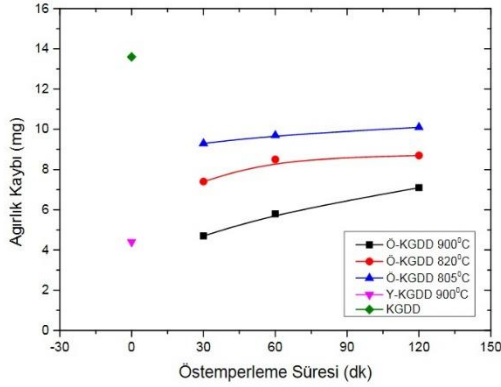
## 3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Aşınma deneyi sonucunda; 900 °C'de yağda su verilmiş ve östemperlenmiş küresel grafitli dökme demirlerin aşınma kaybı, küresel grafitli dökme demir, 805 °C ve 820 °C'de östemperlenmiş numunelere göre daha azdır. Östemperlenmiş küresel grafitli dökme demirlerin aşınma direncinin döküm haldeki küresel grafitli dökme demirden daha iyi olduğu anlaşılmaktadır.

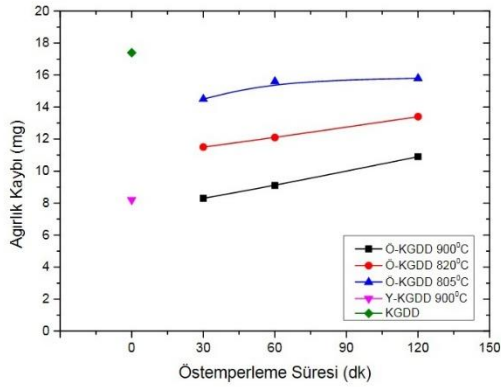
Östemperleme ısıl işlemiyle mikro yapı ösferrite dönüşmektedir. Mikro yapının bu etkisi, aşınma kaybının azalmasının en önemli nedenidir. Östemperleme ısıl işlemiyle oluşan yüksek karbonlu östenit ve dönüşmemiş östenit deney sırasında termo-mekanik etkilerle martensite dönüşmüş ve aşınan yüzeylerde sertliğin artması ile aşınma kaybı azalmıştır [15].

900 °C yağda su verilmiş numunede aşınma kaybı, hızlı soğuma neticesinde yapıda martenzit fazının oluşumuyla sertliğin artmasından dolayı diğer numunelere göre daha düşüktür. Östemperleme süresine bağlı olarak 20 N yük

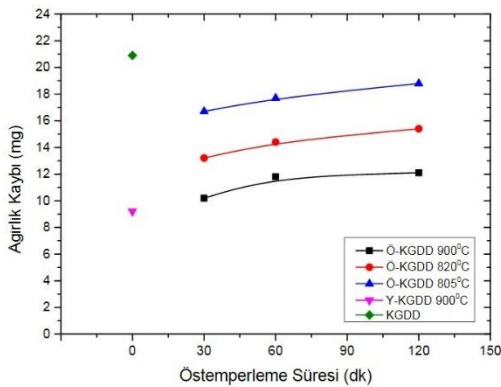
altında 1200 m ve 2400 m kayma mesafelerinde ağırlık kaybında meydana gelen değişim grafiksel olarak sırasıyla Şekil 2, Şekil 3' de gösterilmiştir. 40 N yük altında 1200 m ve 2400 m kayma mesafelerinde ağırlık kaybında görülen değişimler ise grafiksel olarak sırasıyla Şekil 4, Şekil 5' te gösterilmiştir.



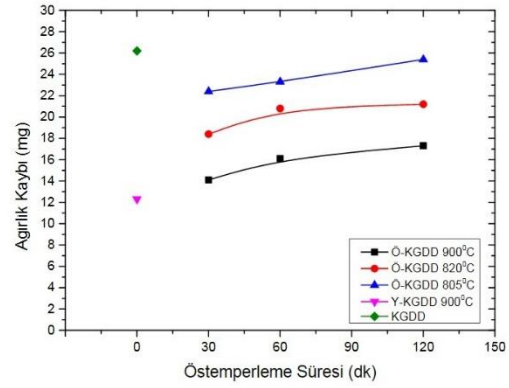
Şekil 2. Östempereleme sürelerine bağlı olarak numunelerin 20 N yük altında 1200 m kayma mesafesinde ağırlık kaybı değişimleri.



Şekil 3. Östempereleme sürelerine bağlı olarak numunelerin 20 N yük altında 2400 m kayma mesafesinde ağırlık kaybı değişimleri.



Şekil 4. Östempereleme sürelerine bağlı olarak numunelerin 40 N yük altında 1200 m kayma mesafesinde ağırlık kaybı değişimleri.



Şekil 5. Östempereleme sürelerine bağlı olarak numunelerin 40 N yük altında 2400 m kayma mesafesinde ağırlık kaybı değişimleri.

Yukarıda grafiksel olarak ifade edilen veriler sırasıyla Çizelge 1, Çizelge 2, Çizelge 3 ve Çizelge 4'te rakamsal olarak gösterilmiştir.

Çizelge 1. Östempereleme sürelerine bağlı olarak numunelerin 20 N yük altında 1200 m kayma mesafesinde ağırlık kaybı değişimleri.

Numune No	Östempereleme Öncesi Ağırlık Kaybı (Mg)	Östempereleme Süreleri (Dakika)		
		(A) 30	(B) 60	(C) 120
1) Ö-KGDD 900 °C	-	4,7	5,8	7,1
2) Ö-KGDD 820 °C	-	7,4	8,5	8,7
3) Ö-KGDD 805 °C	-	9,3	9,7	10,1
4) Y-KGDD 900 °C	4,4	-	-	-
5) KGDD	13,6	-	-	-

Çizelge 2. Östempereleme sürelerine bağlı olarak numunelerin 20 N yük altında 2400 m kayma mesafesinde ağırlık kaybı değişimleri.

Numune No	Östempereleme Öncesi Ağırlık Kaybı (Mg)	Östempereleme Süreleri (Dakika)		
		(A) 30	(B) 60	(C) 120
1) Ö-KGDD 900 °C	-	8,3	9,1	10,9
2) Ö-KGDD 820 °C	-	11,5	12,1	13,4
3) Ö-KGDD 805 °C	-	14,5	15,6	15,8
4) Y-KGDD 900 °C	8,2	-	-	-
5) KGDD	17,4	-	-	-

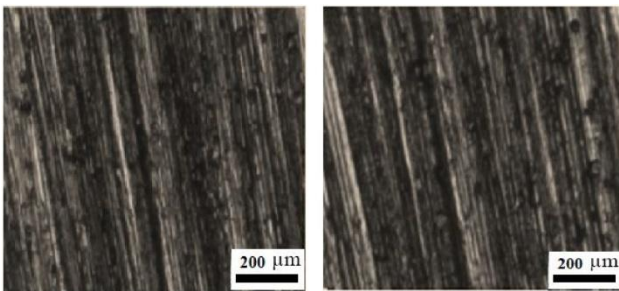
Çizelge 3. Östempereleme sürelerine bağılı olarak numunelerin 40 N yük altında 1200 m kayma mesafesinde ağırlık kaybı değişimleri.

Numune No	Östempereleme Öncesi Ağırlık Kaybı (Mg)	Östempereleme Süreleri (Dakika)		
		(A) 30	(B) 60	(C) 120
1) Ö-KGDD 900 °C	-	10,2	11,8	12,1
2) Ö-KGDD 820 °C	-	13,2	14,4	15,4
3) Ö-KGDD 805 °C	-	16,7	17,7	18,8
4) Y-KGDD 900 °C	9,2	-	-	-
5) KGDD	20,9	-	-	-

Çizelge 4. Östempereleme sürelerine bağılı olarak numunelerin 40 N yük altında 2400 m kayma mesafesinde ağırlık kaybı değişimleri.

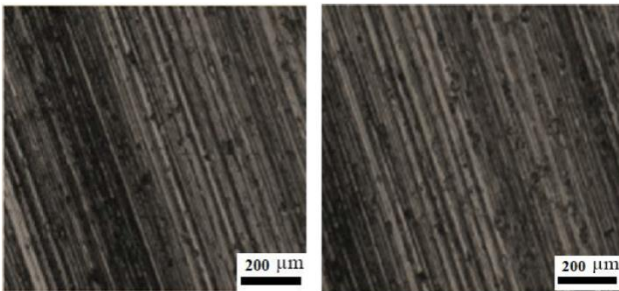
Numune No	Östempereleme Öncesi Ağırlık Kaybı (Mg)	Östempereleme Süreleri (Dakika)		
		(A) 30	(B) 60	(C) 120
1) Ö-KGDD 900 °C	-	14,1	16,1	17,3
2) Ö-KGDD 820 °C	-	18,4	20,8	21,2
3) Ö-KGDD 805 °C	-	22,4	23,3	25,4
4) Y-KGDD 900 °C	12,3	-	-	-
5) KGDD	26,2	-	-	-

805 °C, 820 °C, 900 °C östenitleme sıcaklığında 30 ve 120 dakika östempereleme sürelerinde numunelerin aşınan yüzeylerinin optik mikroskop görüntüleri sırasıyla Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8' de gösterilmiştir.



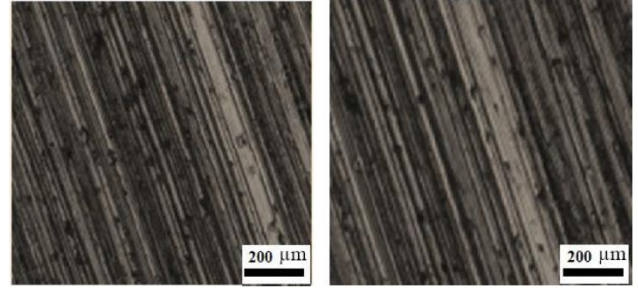
a) 20N 1200 m

b) 40N 2400 m



c) 20N 1200 m

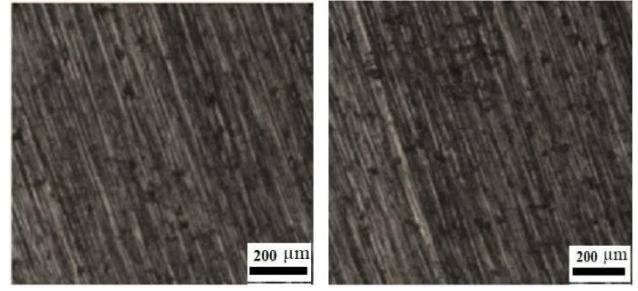
d) 20N 2400 m



e) 40N 1200 m

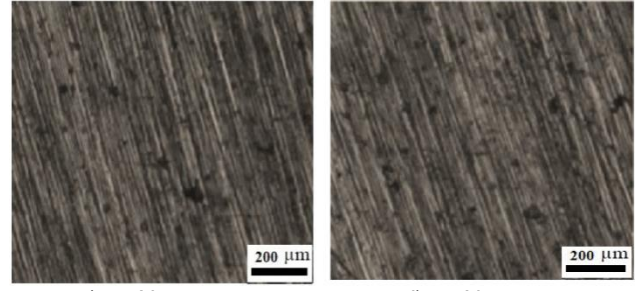
f) 40N 2400 m

Şekil 6. Değişik yük ve kayma mesafelerinde aşınan yüzeylerin optik mikroskop görüntüleri a) KGDD, b) KGDD, c) Ö-KGDD 805 - 30, d) Ö-KGDD 805 - 120 , e) Ö-KGDD 805 - 30, f) Ö-KGDD 805 - 120



a) 20N 1200 m

b) 20N 2400 m

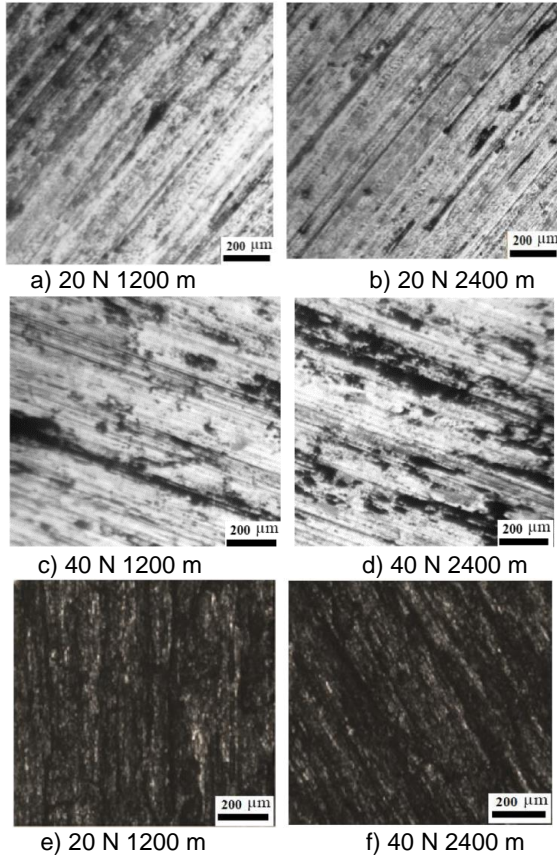


c) 40N 1200 m

d) 40N 2400 m

Şekil 7. Değişik yük ve kayma mesafelerinde aşınan yüzeylerin optik mikroskop görüntüleri a) Ö-KGDD 820 - 30, b) Ö-KGDD 820 - 120, c) Ö-KGDD 820 - 30, d) Ö-KGDD 820 - 120





Şekil 8. Değişik yük ve kayma mesafelerinde aşınan yüzeylerin optik mikroskop görüntüleri a) Ö-KGDD 900 - 30, b) Ö-KGDD 900 - 120, c) Ö-KGDD 900 - 30, d) Ö-KGDD 900 - 120, e) Y-KGDD, f) Y-KGDD

Küresel grafitli dökme demirlerin düşük malzeme sertliği nedeniyle aşınma direnci oldukça kötüdür. Bu numunelerin aşınma yüzeyi incelendiğinde ciddi bir malzeme kaybı görülmüştür. Aşınma izleri, ısıtma işlem yapılmamış numunede derin kanallar şeklinde görülmektedir. Östemperlenmiş ve yağda su verilmiş küresel grafitli dökme demir numunelerinde kayma yönü çiziklerinin daha az olduğu görülmüştür. Bu yüzden, deformasyon miktarının daha az olacağı tespit edilmiştir.

Isıl işlem uygulanmış numuneler içerisinde 900 °C'de östemperlenmiş ve yağda su verilmiş küresel grafitli dökme demir numunesinde oldukça düşük bir hasar ve plastik deformasyon gözlemlenmiştir. Östemperlenmiş numunelerde aşınma yüzeyinin oksitlenmiş görüntüsü ve toz halindeki oksit atıklar şiddetli olmayan bir aşınmanın meydana geldiğini göstermektedir. Östemperlenmiş numunelerde en düşük aşınma direnci 805 °C ve 820°C'de östenitlenen numunelerde görülmüştür.

#### 4. Genel Değerlendirme

Genel olarak, aşınma direnci numunenin sertliği ile doğru orantılı olarak artmıştır. Östemperleme ısıtma işlemi ve yağda su verme işlemi sonucunda vagon tamponunda meydana gelen aşırı aşınma kaybının azaldığı gözlemlenmiştir. Östenitleme sıcaklığı arttıkça ve östemperleme süresi azaldıkça numune sertliğinin artmasına bağlı olarak aşınma kaybının azaldığı görülmüştür.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışmamıza destek olan Karabük Üniversitesi Rektörlüğü ve BAP proje koordinatörlüğüne teşekkür ederiz.

#### Kaynaklar

- [1] Okay F., "PVD yöntemi ile tin kaplı östemperlenmiş küresel grafitli dökme demirlerin adhesiv aşınma davranışlarının incelenmesi", Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 11-62 (2006).
- [2] Uzunova, T., "Küresel grafitli dökme demir", Madencilik, 6 (4): 240-245 (2000)
- [3] A. Refaey, N. Fatahalla " Effect of microstructure on properties of ADI and low alloyed ductile iron", Journal of Materials Science 38 (2003) 351-362.
- [4] M.N. James, Li Wenfong, "Fatigue crack growth in austempered ductile and grey cast irons-stress ratio effects in air and mine water", Materials Science and Engineering A265 (1999) 129-139.
- [5] P. Prasad Rao, Susil K. Putatunda, "Investigations on the fracture toughness of austempered ductile iron alloyed with chromium", Materials Science and Engineering A346 (2003) 254-265.
- [6] Juan Manuel Velez a, D.K. Tanaka b, A. Sinatoro b, A.P. Tschipschin, "Evaluation of abrasive wear of ductile cast iron in a single pass pendulum device ", Wear 251 (2001) 1315-1319.
- [7] Akray İ. S., "Küresel grafitli dökme demirlere uygulanan yüzey işlemlerinin aşınma direncine etkisinin incelenmesi", İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1-55 (2007).
- [8] ASM Handbook, "Casting, Formerly Tenth Edition", ASM international, 15: 54-64 (1991).
- [9] Şahin, Y., Erdoğan, M., and Kılıçlı V., "Wear behavior of austempered ductile irons with dual matrix structures", Materials Science and Engineering, 444 (2): 31-38 (2007).
- [10] Luo, Q., Xie, J., and Song, Y., "Effects of microstructures on the abrasive wear behaviour of spheroidal cast iron", Wear, 184 (2): 12-43 (1995).
- [11] Şahin, Y., Erdoğan, M., and Kılıçlı V., "Wear behavior of austempered ductile irons with dual matrix structures", Materials Science and Engineering, 444 (2): 31-38 (2007).
- [12] Hemanthu, J., "Wear characteristics of austempered chilled ductile iron", Materials Desing, 11 (3): 139-148 (2000).
- [13] Toptaş, M., "Farklı ısıtma işlemlerinin küresel grafitli dökme demirin yorulma davranışına etkisi" Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar, 6-67 (2009).
- [14] Aran, A., " Lamelli ve Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Isıl İşlemleri" İ.T.Ü. Makina Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1-126 (1991).
- [15] Düzcüoğlu, H., ve Demirci M.T., "Östemperlenmiş küresel grafitli dökme demirlerin aşınma davranışlarının incelenmesi", Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 6 (4): 21-31 (2008).

## STUDY OF TRIBOLOGICAL BEHAVIOR THERMOPLASTIC POLYURETHANE RUBBERS ON STEEL

### TERMOPLASTİK POLİÜRETAN KAUCUKLARIN ÇELİK KARŞISINDA TRİBOLOJİK DAVRANIŞ İNCELEMESİ

A.G. URAL<sup>a</sup>, J.-Y. PARİS<sup>b</sup>, J. DENAPE<sup>c</sup>, M. YAHIAOUI<sup>d</sup>, F.J. MARTINEZ<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fak., Samsun, Türkiye, E-posta: guralp.ural@omu.edu.tr

<sup>b</sup> Université de Toulouse, Laboratoire Génie de Production, Ecole Nationale D'Ingénieurs de Tarbes (ENIT), Tarbes, Fransa, E-posta: paris@enit.fr

<sup>c</sup> Université de Toulouse, Laboratoire Génie de Production, Ecole Nationale D'Ingénieurs de Tarbes (ENIT), Tarbes, Fransa, E-posta: denape@enit.fr

<sup>d</sup> Ecole Centrale de Lyon - L.T.D.S. - S.T.M.S. Écully, Fransa, E-posta: yahiaouimalik@gmail.com

<sup>e</sup> Materials and Components Division, Instituto Tecnológico de Aragón (ITA), Zaragoza, İspanya, E-posta: fjmartinez@ita.es

#### Özet

Bu çalışmanın amacı, termoplastik poliüretan (TPÜ) kauçukların çelik karşısında uzun mesafeli doğrusal alternatif kayma sırasında oda koşullarında gösterdikleri sürtünme ve buna bağlı aşınma davranışlarının deneysel olarak incelenmesidir. Günlük hayatta, TPÜ-çelik tribolojik çiftlerine, özellikle, bina asansörlerinin paten-kılavuz ray sistemlerinde rastlanmaktadır. Bu nedenle, tribolojik testler için, uzun mesafelerde çift yönlü alternatif kayma hareketini canlandırabilecek bir test aleti kullanılmıştır. Aşınma testleri ile TPÜ kauçuklar çelik karşısında yüklem miktarı toplam mesafe ve test hızı açısından karşılaştırılmalı incelenmiştir. Bu analiz ve gözlemler, çeşitli deneysel parametrelerin hesaplanmasını; TPÜ-çelik arayüz dinamikleri, oluşan sürtünme kinetikleri ve aşınma mekanizmalarının tanımlanmasını sağlamıştır. Bu değerlendirmeler, çeliğin sistemde nispeten etkileşiminin çok az olduğunu, kauçuklarınsa sürtünme-aşınma mekanizmalarında baskın olduklarını göstermektedir. Buna göre, çelik rayda aşınma olmaksızın sadece ince bir parlama kaydedilmiş; kauçuklardaysa hem yapışma kaynaklı hem de çizikli aşınma gözlemlenmiştir. Ayrıca, kauçuk yüzeylerinde rulo şekilli aşınma taneleri ve sürekli bir dalga oluşumu; bu dalgaların frekanslarının yük ve toplam mesafeye göre ters, yükseklerince bu test koşullarına göre doğru orantılı olarak değiştiği belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Termoplastik poliüretan kauçuk, doğrusal harmonik salınım, alternatif kayma, dalga oluşumu.

#### Abstract

The objective of this study is experimental investigation of friction behavior and related wear relations of thermoplastic polyurethanes (TPU) rubbers versus steel during long distance reciprocal sliding at room conditions. In daily life, most cases of TPU rubber/steel contact couples can be observed between lift guide rubber shoe and steel rail in lift guiding systems of buildings. Therefore, a test device simulating bidirectional reciprocal sliding motion in long distance has been chosen for tribological tests. During wear tests, comparative studies of TPU/steel couples were performed for different load, total sliding distance and test speed. Consequently, these studies

served to calculate different experimental parameter; and to define interface kinetics and wear mechanisms of TPU-steel contacts. By which, it has been shown that steel stay recessive and TPU were dominant in friction-wear mechanisms. After wear tests, it has been observed that steel surface was only polished without any distinct wear. On the other hand, marks due to both abrasive and adhesive wear were observed on TPU surfaces. Besides these global wear mechanisms, roll shaped wear debris and continuous wave formation along the rubber surface were distinct features after wear tests. It has been determined that the frequency of these waves were inversely proportional to the applied load and total sliding distance, but wave amplitudes were directly proportional to these test conditions.

**Keywords:** Thermoplastic polyurethane elastomer, linear harmonic oscillation, reciprocal sliding, wave formation.

#### 1. Giriş

Termoplastik elastomerlerin (TPE) bir türü olan TPÜ kauçuklar, çok yönlü karakterleri sayesinde otomotiv, inşaat ve tekstil gibi çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmaktadırlar. TPE malzemeler, hem vulkanize kauçukların olumlu mekanik özelliklerini ve hem de termoplastiklerin eritilerek kolay işlenebilirliklerini bünyelerinde birleştirebilmektedirler [1-2]. Kompozit malzeme benzeri, farklı kimyasal özelliklere sahip alanlardan oluşan, karma yapıları nedeniyle niteliklerini kaybetmeden yinelemeli olarak eritilip işlenebilirler. Bunlara ek olarak, TPÜ kauçuklar konvansiyonel denklere göre, düşük üretim maliyeti, yağ ve gres, oksitlenme ve neme karşı kimyasal direnç, yüksek yırtılma dayanımı, esneklik ve tokluk gösterebilmektedirler [3-5]. Kauçuklar üzerinde tribolojik çalışmalar, 20.yüzyılın son yarısında hız kazanmıştır. Çeşitli aşınma test sistemleriyle deneysel incelenen kauçukların özellikle belli ortak aşınma oluşumları gözlenmiş ve buna bağlı olarak aşınma mekanizmaları önerilmiştir [6-7]. Bu mekanizmalardan en önemlisi kauçuklar bazı koşullarda yapışma kaynaklı aşınma ve bundan dolayı dalga oluşumlarının tespit edilmiş olmasıdır [6-9]. Kauçuk sürtünmesinin malzeme reolojisine ve termomekanik özelliklerine bağlı olmasının, arayüzeyde görülen yapışmanın ve sonrasında oluşan dalgaların temel nedeni olduğu düşünülmektedir. 2000'lerin başından sonra incelenmeye başlanan TPÜ

elastomerlerin tribolojisi halen yeterli seviyede çalışılmamıştır [10-11].

Çalışmada, TPÜ kauçuk/çelik çiftlerine doğrusal harmonik kayma koşullarında tribolojik testler yapılmıştır. Deneylere etkilerini görebilmek için, bazı test parametreleri (dik yük, test hızı) değiştirilmiştir. Deney sonrasında elde edilen tribolojik parametreler (sürtünme ve aşınma katsayısı) ve test sonrası yapılan yüzey topografisi ve morfolojisi ölçüm ve analizlerin, malzeme özellikleri de göz önünde bulundurularak karşılaştırılmaları yapılmıştır. Sonuçta, TPÜ-çelik arayüz dinamikleri, oluşan sürtünme kinetikleri ve aşınma mekanizmalarının tanımlanmıştır.

## 2. Malzeme ve Yöntem

### 2.1. Malzemeler

Çalışmada kullanılan kauçuklar ticari (marka: elastollan) termoplastik poliüretan tipi elastomerlerdir. Polyester gibi poliollerin diizosiyanat ile polimerizasyon reaksiyonuna girmesiyle oluşurlar, yumuşak ve sert kısımlardan meydana gelirler: diizosiyanatlar zincir haline gelecek yumuşak kısımları, kısa diol zincirleri ve diizosiyanatlar arasındaki sınırlar birleşerek bu karma yapının sert kısımlarını (üretan blokları) oluşturur. Dolayısıyla, TPÜ kauçuklar parçalı ve doğrusal yarı kristal kopolimer morfolojisine sahiptirler; sert üretan bloklar ile genelde yumuşak ve uzun olan amorf ve esnek diizosiyanat zincirlerini barındıran çok parçalı yapıdadırlar.

TPÜ/çelik sürtünme çiftinin en çok uygulama bulunduğu asansör mekanik sistemlerinde bulunan kauçuk kayan patenden termoplastik poliüretan numuneler; asansör kılavuz rayından ise çelik numune çıkartılmıştır.

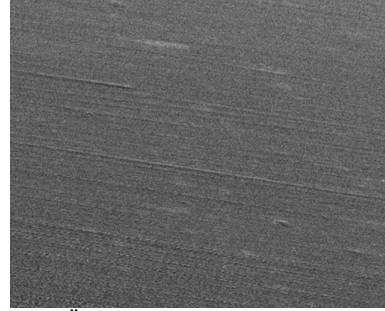
Kauçuklar daha sonra FTIR spektrometresinde (IRTF Pelkin Elmer) analiz edilmiştir. Bu analizin sonucunda,  $1701 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1732 \text{ cm}^{-1}$  pikleriyle üretan bileşeni ve  $1170 \text{ cm}^{-1}$  piki ile polyester bileşenleri tespit edilmiştir; ayrıca, yapıda N-H ( $3320 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ ), C-H ( $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1470 \text{ cm}^{-1}$ ) absorpsiyon bantları ve amid grup titreşim bantlarının var olduğu da görülmüştür. Bu durum, kauçuğun termoplastik poliüretan yapısını işaret etmektedir. 30 dakika boyunca  $62^\circ\text{C}$ 'ta yapılan yakma testi sayesinde, kauçukta  $0,05 \pm 0,02$  ağırlık oranında düşük bir mineral katkısı tespit edilmiştir (NF EN ISO 1172). Sonrasında, yapılan sertlik testleri üretici değerlerine denk olan  $54 \pm 1$  Sh (D) shore sertliğini vermiştir (NF EN ISO 878). Piknometre ile yapılan ölçümler  $1,23 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$  yoğunluk değerini vermiştir. TPÜ kauçukların fiziksel özellikleri Çizelge 1'de sunulmuştur.

Çizelge 1 TPÜ fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri

Yoğunluk ( $\text{g/cm}^3$ )	Mineral katkı (ağırlık %)	Sertlik (Sh.D)
$1,23 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,02$	$54 \pm 1$

Taramalı elektron mikroskopisiyle (TEM) kauçuklarda sürtünme öncesi yapılan tetkiklerde kauçukların üzerinde çok sığ çizikler olduğu görülmüş (Şekil 1); sonrasında üç boyutlu (3-B) topografik analizler yüzey pürüzlülüğünün ortalama  $R_q=0,4 \text{ }\mu\text{m}$  olduğunu göstermiştir (Şekil 3). Çelik raydan kesilen numunenin optik mikroskopi görüntülerindeyse çelik yüzeyinde noktasal paslanma belirtileri ve fırçalamadan kaynaklı çizgisel mekanik

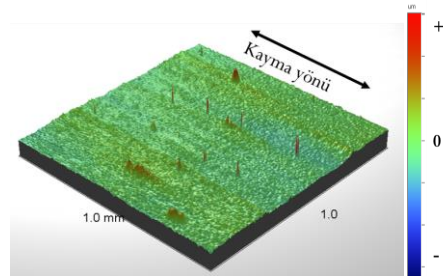
aşınma izleri tespit edilmiştir (Şekil 2). Topografik ölçümler çeliğin başlangıç yüzeyinin ortalama  $R_q=4,9 \text{ }\mu\text{m}$  mertebesinde bir yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğunu göstermiştir (Şekil 4). Bu ölçümlerle, aşınma testleri yapılacak olan TPÜ/çelik çiftinin, biri "yumuşak ve pürüzsüz" diğeri "sert ve pürüzlü" olan ikili karşıt yüzey temas düzeni oluşturduğu anlaşılmıştır.



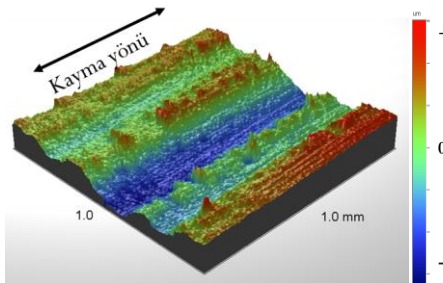
Şekil 1. TPÜ sürtünme öncesi görüntüsü (TEM)



Şekil 2. Çelik sürtünme öncesi görüntüsü (OM)



Şekil 3. TPÜ sürtünme öncesi 3-B topografisi (OP)



Şekil 4. Çelik sürtünme öncesi 3-B topografisi (OP)

### 2.2. Aşınma Testleri

Triboloji deneyleri için, uzun mesafelerde çift yönlü alternatif (harmonik) kayma hareketini canlandırabilecek bir test aleti kullanılmıştır. Test aletinde, indükleyici bir aktüatör ile yukarıdan bir dirsek yardımıyla dik yükü

sisteme iletmektedir. Üç eksenli bir yük hücresi (load-cell) sayesinde test süresince belli aralıklarla dik kuvvet  $P$  ve yatay kuvvet  $Q$  periyodik ölçümleri almaktadır. Bu sistemde, ayrıca, temas halindeki karşıt yüzeylerin etrafında bulunan hava kanallarından gelen basınçlı hava sayesinde serbest aşınma tozları temas yüzeyinden uzaklaştırılabilirler. Teste başlamadan hemen önce çalıştırılan bir yakın mesafe hızlı kamerasıyla da temas yüzeyleri test sırasında takip hızı 120 fps'ye çıkabilecek şekilde izlenebilmektedir.

Test hızının, yükünün ve toplam mesafesinin, TPÜ/çelik çiftinin tribolojik davranışı üzerindeki etkisini görebilmek için iki grup aşınma testi düzenlenmiştir.

Birinci grup testler oda sıcaklığında (21 °C) ve 0,32 m/s hızda toplam 500 metrelik (0,5 m kayma yolunda 1000 yarı döngü) bir test mesafesi boyunca dik yükün tribolojik davranışa etkisini görme amacıyla düzenlenmiştir. Testler için, güncel uygulamalardaki değerlere yakın beş dik yük (66, 215, 248, 330 ve 401 N) seçilmiştir. Bu yüklerde karşılaşılan temas basınçları ortalama olarak 0,44-1,07 MPa arasında yer almaktadır.

İkinci grup testler için, oda sıcaklığında dik yük 330 N'da sabit tutularak test hız ve toplam mesafelerinin etkileri karşılaştırmalı olarak irdelenmiştir. Hızın etkisini görme amacıyla 1. Grup testlerden daha yüksek 0,5 m/s hızında ve toplam 500 m boyunca bir test gerçekleştirilmiş; sonrasında ise mesafenin etkisini ortaya çıkarma amacıyla, 1.grup ile hız aynı (0,32 m/s) tutulmuş ve toplam test mesafesi 1900 metreye çıkarılmıştır (Çizelge 2).

Çizelge 2 Test koşulları

	Dik yük P(N)	Hız v(m/s)	Toplam mesafe D(m)
Grup1	66	0,32	500
	215		
	248		
	330		
	401		
Grup2	330	0,5	500
		0,32	1900

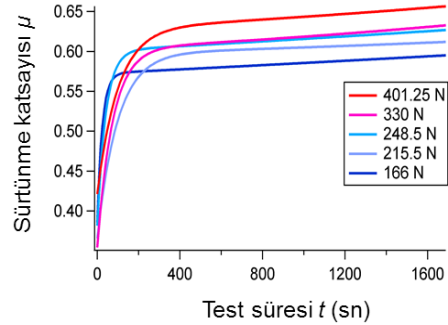
Bütün testlerde her 210 s periyodunda 40 s kayıt edilmiştir. Aşınma cihazının yaptığı uzun alternatif kayma sırasında kayma yolunun her iki ucunda zorunlu olarak cihaz hareketi bitirip ters yöne tekrar harekete başlamaktadır. Cihaz her yön değişiminde bir yarı döngüyü tamamlamaktadır. Bu durum, cihazın test yolunun her iki ucunda, yani her yarı döngüde, kısa süreli yavaşlama, durma ve hızlanma gibi bir ivme değişimine neden olmaktadır. Bu olay ise sürtünme katsayılarının her yarı döngüde, 1 mutlak değerlerini geçmelerine sebebiyet vermektedir.

### 3. Bulgular ve tartışma

#### 3.1. Sürtünme

Testler boyunca toplanan dik ve yatay yük verilerinin oranından elde edilen anlık sürtünme katsayısı verilerine çevrilmiştir. Anlık sürtünme değerlerinin regresyon analizi ile farklı koşullardaki testlerin karşılaştırılabilmesi için ortalama sürtünme eğrisi bulunmuştur. Her koşul için bu

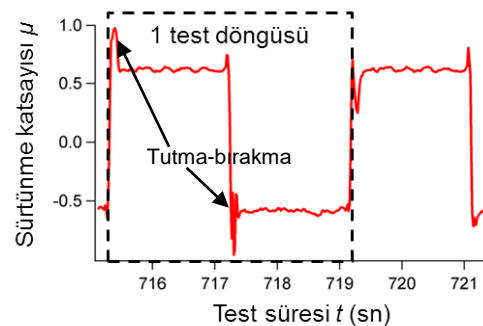
eğrilerde, sürtünme sürecinin iki etaptan oluştuğu görülmüştür (Şekil 5).



Şekil 5. Kauçuk/çelik çiftlerinin farklı dik yüklerde  $P$  ortalama sürtünme katsayısı  $\mu$  gelişimleri

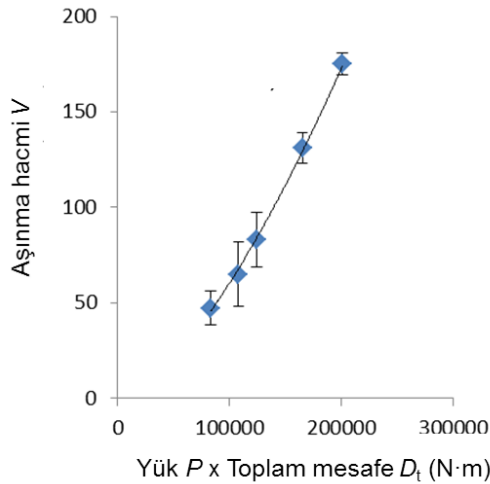
Birinci test grubunun sonuçlarına bakıldığında, ilk etapta sürtünme katsayısında doğrusal olmayan ve yaklaşık 300 s süren hızlı bir artış görülmüştür. Sonrasında, sürtünme katsayısı sabit ve doğrusal sürece girmiştir. Bu etapta, eğimi  $1,5\pm 0,3 \cdot 10^{-5} s^{-1}$  ( $R^2=99,9\%$ ) olan sürtünme katsayısı  $\mu(t)$  zamana göre doğrusal bir artış kat etmektedir. Bu davranış, deney sürecinde ikinci etaba geçildiğinde TPÜ/çelik çifti arayüz dinamiğinin yarı-denge düzenine geçtiğini göstermektedir. Şekil 5'deki ortalama sürtünme katsayısı  $\mu$  gelişimlerine bakıldığında, ilk etapta  $\mu$ 'de yükün etkisi belirgin değilse de, sonraki etapta sürtünme katsayısının dik yük ile doğru orantılı olduğu tespit edilmiştir. Bu etapta, en düşük  $\mu$  eğrisi 166 N'da, en yüksek  $\mu$  eğrisiyse 401 N'da gözlenmiştir.

Artan yükte birlikte  $Q/P$  sürtünme oranındaki dispersiyonun arttığı gözlemlenmiştir. Bu durumu, deney sırasındaki yavaşlama-hızlanmanın getirdiği ivme değişimlerine ve sistemde kayma yönünün değiştirecek ve statik sürtünme kuvvetini yenecek kuvvetin dik yük ile birlikte değişmesine bağlayabiliriz. Yapışma (adhesive) kuvvetler sabit hızdaki yatay kuvvete göre daha yüksek olacak ve dik yük ile birlikte artış göstereceklerdir. Yüksek yüklerde, yavaşlama ve hızlanma sırasında yapışma kaynaklı tutma-bırakma (stick-slip) olayları görülmeye başlamaktadır: her yarı döngüdeki gözlemlenen sürtünme kat sayısında periyodik dalgalanma (Şekil 6).



Şekil 6. Tutma-bırakma (Stick-slip) olayı: Sürtünme kat sayısı ( $\mu$ ) - test süresi ( $t$ ) eğrisi



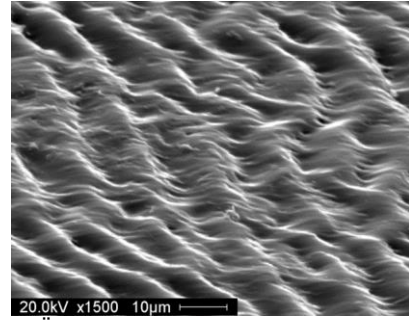


Şekil 7. Kauçuk/çelik çiftlerinin oda koşullarındaki yüke göre doğrusal aşınma davranışı (Archard modeli)

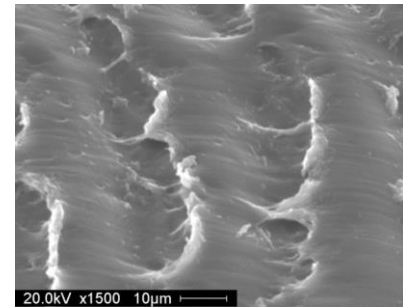
Ayrıca, diğer elastomer türlerinde de olduğu gibi TPÜ kauçukların düşük elastik modüle sahip olmaları nedeniyle, triboreolojik özellikleri hız değişimlerinden ve bundan kaynaklı temas kararsızlıklarından etkilenmektedir. Ek olarak, yatay kuvvette yaşanan tutma-bırakma olayı her yön değiştirmede eşit miktarda gözlemlenmemekte ve sistemdeki kuvvetlerde asimetri oluşturmaktadır. Kauçuk malzemeler hızla bağlı sürtünme kuvvetinde bir artış gösterebilmektedirler. Bu nedenle, yapılan 2.grup testlerde hız 0,32 m/s'den 0,5 m/s'ye çıkartılmıştır. 1000 s süren bu test esnasında, sürtünme katsayısının 0,58±0,02'den %5 bir artış göstererek 0,61±0,02 seviyesine çıktığı görülmüştür. Sürtünme katsayısının zamana göre doğrusal bir rejim izleyerek çok yavaş bir artış gösterdiği 2.etapta, artış hızının  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  değerine göre 3 kat ( $5,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) yüksek olduğu tespit edilmiştir. Tutma-bırakma olayı hızın etkisine bakılan bu test koşullarında da gözlemlenmiş ve yarı döngülerin sonlarındaki sürtünme kuvvetlerinde kararsızlıklara neden olmuştur.

### 3.2. Aşınma

Testlerin öncesi ve sonrası yapılan kütle ölçümleri ve piknometre ile yapılan yoğunluk ölçümü sayesinde kauçuk numunelerde aşınma testlerinde kaybedilen aşınma hacmi  $V$  hesaplanmıştır. Aşınma hacimlerinin dik yük ve toplam kayma mesafesinin fonksiyonu olarak oluşturulan Archard'ın aşınma modelinde testler incelenmiştir. Bu modelde, test şartlarından bağımsız olarak aşınma hacminin dik yük ve kayma mesafesine göre doğrusal yakın bir gelişim gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 7). Bütün TPÜ kauçuklar fırçalanmış çelik ile sürtünmeleri sonucunda ortak bazı morfolojik oluşumlar göstermiştir: Kayma yönünde uzun makroskopik çizikler; bazılarında daha belirginleşen numunelerin uçlarında asimetric aşınma; tek uçta aşınma tozlarını birikmesi; yüzeyin yan kenarlarında ince kauçuk aşınma tozları, temas yüzeylerinde rulo şekilli büyük aşınma tozları, tüm yüzeylerde periyodik dalgalar şeklinde bir yüzey deformasyonu (Şekil 8 ve 9).

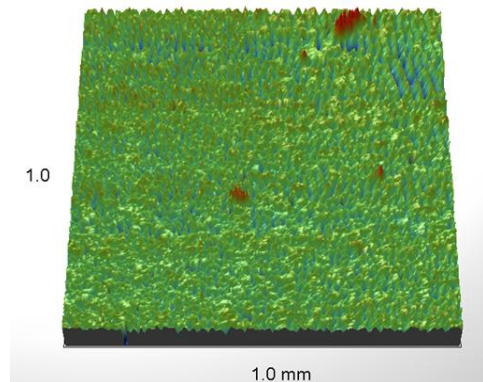


Şekil 8. TPÜ sürtünme sonrası görüntüsü, 166 N yükte (TEM)



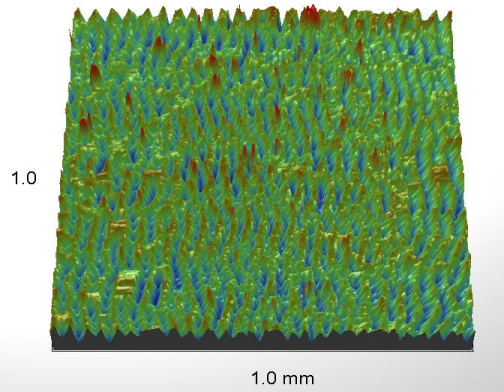
Şekil 9. TPÜ sürtünme sonrası görüntüsü, 330 N yükte (TEM)

Optik profilometri (OP) ile yapılan topografik analizler sayesinde, oluşan bu dalgalanmalarının test koşullarına göre farklılık gösterdiği ve dalgaların yükseklik ve oluşum frekanslarının bu koşullara ilgili ortaya çıkarılmıştır. Dik yükün değiştirildiği 1.grup testlerde, yük ile dalga yüksekliğinin doğru orantılı, dalga oluşum aralıklarının, yani frekansının, ise ters orantılı olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, test mesafesinin değişiklik gösterdiği 2.grupta ise, mesafenin dalga yüksekliğiyle doğru orantılı, dalga oluşum frekansının, ise ters orantılı olduğu tespit edilmiştir. Yükün artışının, plastik şekil değiştirmeyi arttırdığı ve dalga yüksekliklerinin düşürdüğü söylenebilir (Şekil 10 ve 11). Ayrıca çeliğin topografik analizleri çelik yüzeyinde belirgin bir aşınma olmadığını göstermiştir.



Şekil 10. TPÜ sürtünme sonrası görüntüsü, 166 N yükte (OP)





Şekil 11. TPÜ sürtünme sonrası görüntüsü, 401 N yükte (OP)

Test sırasında hızlı kamera ile alınan fotoğraflar ise temas dışına atılan, aşınma tozlarının farklı test koşullarında davranışlarını açıkça ortaya koymuştur: aşınma tozlarının atılma hızının yük artışıyla birlikte düşmesi veya temas dışında tozların daha az toparlanma. Bunun nedeninin, daha evvelden bahsedilen yükte birlikte artan yapışmanın, aşınma tozlarını daha uzun süre temas yüzeyinde tutması olduğu söylenebilir. Test hızının artırılması da aşınma tozları üzerinde daha az toparlanmaya sebep olmuş ancak bunun nedeni tozların kauçuğun uç noktalarında toparlanmak için nispeten yüksek hızdan dolayı vakit bulamamalarıdır.

#### 4. Sonuçlar

Sonuç olarak, bu çalışmada termoplastik kauçuklar ile çelik çiftlerinin oda şartlarında farklı test koşullarındaki tribolojik davranışları incelenmiştir. Uygulanan analiz ve yapılan gözlemler, çeşitli sürtünme ve aşınma katsayıları gibi bazı deneysel parametrelerin hesaplanmasını; TPÜ-çelik arayüz dinamikleri, oluşan sürtünme kinetikleri ve aşınma mekanizmalarının tanımlanmasını sağlamıştır. Yapılan bu değerlendirmeler sayesinde, çeliğin sistem ile nispeten etkileşmediği, fakat kauçuklarınsa sürtünme-aşınma mekanizmalarında baskın oldukları görülmüştür. Buna göre, çelik rayda sadece ince bir parlama; kauçuklardaysa hem yapışma kaynaklı hem de çizikli aşınma gözlemlenebilmiştir. Ayrıca, kauçuk yüzeylerinde rulo şekilli büyük aşınma taneleri ve sürekli bir dalga oluşumu; bu dalgaların frekanslarınınsa yük ve toplam mesafeye göre ters, yükseklerininse doğru orantılı olarak değiştiği tespit edilmiştir.

#### Kaynaklar

- [1] Dombrow BA. Polyurethanes. New York: Reinhold Publishing Corporation; 1957.
- [2] Elleuch, R., Elleuch, K., Salah, B., & Zahouani, H. Tribological behavior of thermoplastic polyurethane elastomers. *Materials & design*, 28(3), 824-830, 2007.
- [3] L. Cuvé, J.P. Pascault, G. Seytre, G. Boiteux, Synthesis and properties of polyurethanes based on polyolefine: 1. Rigid polyurethanes and amorphous segmented polyurethanes prepared in polar solvents under homogeneous conditions, *Polymer* (32) 343–352, 1991.
- [4] K.-S. Chen, T. Leon Yu, Y.-S. Chen, T.-L. Lin, W.-J. Liu, Soft-and hard-segment phase segregation of

polyester-based polyurethane, *J. Polym. Res.* (8) 99–109, 2001.

- [5] M. Rogulska, W. Podkomcielny, A. Kultys, S. Pikus, E. Posdzik, Studies on thermoplastic polyurethanes based on newdiphenylethane-derivative diols. I. Synthesis and characterization of nonsegmented polyurethanes from HDI and MDI, *Eur. Polym. J.* (42) 1786–1797, 2006.
- [6] A. Schallamach, Abrasion pattern on rubber, *Rubber Chem. Technol.* (26) 230–241, 1953.
- [7] A. Schallamach, On the abrasion of rubber, *Proc. Phys. Soc. (B 67)* 883–891, 1954.
- [8] T. Iwai, Y. Uchiyama, K. Shimosaka, K. Takase, Study on the formation of periodic ridges on the rubber surface by friction and wear monitoring, *Wear* (259) 669–675, 2005.
- [9] Y. Uchiyama, Y. Ishino, Pattern abrasion mechanism of rubber, *Wear* (158) 141–155, 1992.
- [10] Beck RA, Truss RW. Effect of chemical structure on the wear behaviour of polyurethane-urea elastomers. *Wear* (218) 145–52, 1998.
- [11] F.J. Martínez, M. Canales, J.M. Bielsa, M.A. Jiménez, Relationship between wear rate and mechanical fatigue in sliding TPU-metal contacts, *Wear* (268) 388–398, 2010.

# THEORITICAL INVESTIGATION OF PARAMETER EFFECTS IN DEEP DRAWING PROCESS FOR COMPLEX FEATURES

## KARMAŞIK UNSURLARIN DERİN ÇEKME İŞLEMİNDE PARAMETRE ETKİLERİNİN TEORİK İNCELENMESİ

Göloğlu, C.<sup>a</sup> ve Meral, T.<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Karabük Üniversitesi, 78050 Karabük, E-posta: cgologlu@karabuk.edu.tr

<sup>b</sup> Karabük Üniversitesi, 78050 Karabük, E-posta: tolga.meral@windowslive.com

### ÖZET

Endüstride önemli uygulama alanlarında sac metallerin derin çekme yöntemiyle üretilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, derin çekme işlemi ile artı şeklinin oluşturulması planlanmıştır. Belirlenen şeklin oluşturulması için en uygun parametre seviyelerinin bulunması amacıyla Taguchi deney tasarımı yöntemi kullanılmıştır. Gerçekleştirilen deneylerde 2 mm kalınlığında AA 5754 malzemesi kullanılarak pot baskısı, zimba-kalıp boşluğu, zimba hızı, kalıp kavisi faktörlerinin ANSYS/LS-Dyna analiz programında teorik olarak sac şekillendirmeye etkisi araştırılmıştır. En uygun parametre seviyeleri bulunmuş, analizlerin Sınır Şekillendirme Diyagramları (FLD) çıkartılmıştır. Yapılan analizlerde zimba-kalıp boşluğu arttıkça yırtılmaların ve aşırı incelmelerin azaldığı tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** AA 5754, Derin çekme işlemi, Şekillendirme Sınır Diyagramı (FLD)

### ABSTRACT

Sheet metal parts should be produced by deep drawing process at the important application fields of industry. In this study, a plus shape feature planned to be formed by deep drawing process. Taguchi experimental design method is utilized to find the optimum parameter levels for forming the defined shape. In the performed experiments, the effects of blank holder force, punch-die clearance, punch velocity, and die radius on sheet metal forming are investigated through ANSYS/LS-Dyna for an AA 5754 sheet material with the thickness of 2 mm,. The optimum parameter levels have been found and Forming Limit Diagrams (FLD) have been generated. At the analysis conducted, it has been found that as punch-die clearance is increased, cracks and severe thinnings are decreased.

**Keywords:** AA 5754, Deep-drawing process, Forming Limit Diagram (FLD)

### 1. GİRİŞ

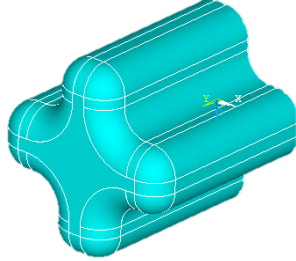
Sac metal şekillendirme işlemi, farklı uygulama yöntemlerini barındırmaktadır. Endüstride sıkça kullanılmakta olan derin çekme işleminde, zimba, kalıp, sac baskı plakası kullanılarak sac malzeme şekillendirilmektedir. Şekillendirilecek sac malzemenin kimyasal ve mekanik özellikleri zımbanın sac malzemeye teması ile kalıp boşluğundan akma

durumu üzerinde önemli etkiye sahiptir. İşlem sırasında pot baskısı adı verilen sac baskı plakası ile sac malzemenin denetimli akması sağlanır. Zimba ve kalıp şekil ve boyutları üretilmesi hedeflenen ürüne göre tasarlanmaktadır. Derin çekme işlemine etki eden başlıca parametreler; zimba ve kalıp boşluğu, zimba hızı, sac baskı plakası baskısı, kalıp kavisidir. Derin çekme işlemine en uygun saclar, sünekliği yüksek, deformasyon sertleşmesi az olan az karbonlu çelik malzemeden üretilen saclardır [1]. Kullanım yerine uygun olarak, paslanmaz çelik, alüminyum, bakır, pirinç vb. sac malzemeler kullanılmaktadır.

Karalı [2] derin çekme yöntemiyle üretilen bir parçanın çekme derinliği, cidar kalınlık dağılımı, derin çekme oranı, kulaklaşma, yırtılma vb. parametrelerinin şekillendirme üzerindeki etkilerinin denetim altına almayı amaçlamıştır. Çekme hızı, sac baskı plakası baskısı, sac metal geometrisi gibi parametrelerin en uygun seviyedeki etkinliğini bulmak için araştırmalar yapmıştır. Yoshihara vd. [3] magnezyum alaşımlı sacın derin çekme işleminde pot baskısı kontrolünün etkisini incelemişlerdir. Magnezyum alaşımlı sacın, Çekme Sınır Oranı (LDR) pot baskısı denetimi kullanılarak geliştirilmiş ve Sonlu Eleman Yöntemi (SEY) kullanılarak doğrulanmıştır. Wang ve Lee [4] Şekillendirme Sınır Diyagramı (FLD) tahmini üzerinde akma kıstasının etkisini ve derin çekme işlem benzeşimi üzerinde çalışmışlardır. Araştırmada, FLD, boyun verme riskinin oluşabileceği yerleri belirlemek için kullanılmıştır. Bu işlem için farklı akma kıstasları gerçekleştirilerek analiz yapılmıştır. Derin çekme işleminde kesin benzeşim sonuçları için kalıp ve parça tasarımlarının önemine vurgu yapılmıştır. Venkateswarlu vd. [5] AA 7075 sacının derin çekme üzerinde işlem parametrelerinin etkisi incelemişlerdir. Üç önemli derin çekme işlem parametreleri sac sıcaklığı, kalıp kavisi ve zimba hızı olarak belirtilmiştir. SEY ve Taguchi deney tasarımları, işlem parametrelerinin etkilerini belirlemek için kullanılmıştır. Benzeşimler DEFORM 2D yazılımı kullanılarak dikey dizine (orthogonal array) göre yapılmıştır. Çalışmada, zimba hızı ve kalıp kavisinin etkisi ile beraber sac sıcaklığının sacın şekillendirilmesine etkisinin büyük olduğu gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada, artı biçiminde zimba ile AA 5754 sac malzemesi kullanılarak derin çekme işlemi uygulaması teorik olarak incelenmiştir. Taguchi yöntemi kullanılarak çeşitli faktörlerle (zimba hızı, zimba-kalıp boşluğu, pot basıncı, kalıp kavisi) deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu faktörlerin derin

çekme işlemine ayrı ayrı etkileri bilinmekte fakat birbirleriyle etkileşimi sonucunda nasıl bir neticenin oluşacağı kesin olarak tahmin edilememektedir. Sac malzemesinin ve belirlenen parametrelerin derin çekme işlemi üzerindeki etkileri teorik olarak incelenmiştir.



Şekil 1. Artı şekilli zımba

## 2. MALZEME VE BİLEŞENLERİ

Derin çekme işlemi gerçekleştirilebilmek artı biçiminde zımba ve AA 5754 sac malzemesi kullanılmıştır. AA 5754 sac malzemesinin kimyasal ve mekanik özellikleri Çizelge 1 ve Çizelge 2 de gösterilmiştir.

Çizelge 1 Sac malzemesinin kimyasal özellikleri

	Si	Fe	Mn	Mg	Cu	Ti	Zn	Cr
AA 5754	0,40	0,40	0,50	2,6-3,6	0,10	0,15	0,20	0,30

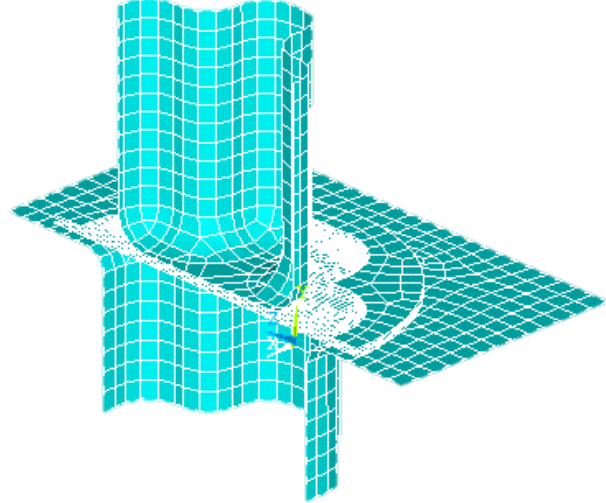
Çizelge 2 Sac malzemesinin mekanik özellikleri

	AA 5754
Yoğunluk [ton/mm <sup>3</sup> ]	2,643e-9
Poission oranı [NUXY]	0,33
Elastikiyet modülü [MPa]	70000
Dayanım katsayısı, n [MPa]	416
r <sub>0</sub>	0,705
r <sub>45</sub>	0,765
r <sub>90</sub>	0,906
Şekil değiştirme katsayısı, n	0,2939
Barlat katsayısı	8

## 3. TEORİK TASARIM

Derin çekme işleminde kullanılacak olan zımba ve kalıp, analiz zamanını azaltmak için yüzey (surface) olarak tasarlanmış ve yarım olarak (yarım artı şeklinde) modellenmiştir (Şekil 2). Derin çekme işlemine maruz kalacak olan sac malzeme 100 mm çapında ve kalıp derinliği ise 40 mm olarak tasarlanmış, zımba genişliği 58 mm ve kısa kenar uzunluğu 20 mm'dir. Zımbanın köşe kavisleri ise 8 mm'dir. AA 5754 sac malzemesi 2 mm kalınlığında

tanımlanmıştır. ANSYS/LS-Dyna analiz programı kullanılarak derin çekme işlemi hedeflenmiştir. ANSYS programında zımba, kalıp ve sac tutucusu rijit malzeme olarak, sac malzemesine ise 3 Parameter Barlat malzeme modelinin özellikleri tanımlanmıştır. Tüm parçalara SHELL 163 element tipi seçilmiştir (Çizelge 3). Belytschko – Wong - Chiang element formülü kullanılmıştır. ANSYS programında ağ ölçüsü (mesh) rijit malzemeler için 5 mm ve sac malzemesi için 1 mm olarak seçilmiştir.



Şekil 2. ANSYS parça ağ modeli

Çizelge 3 SHELL 163 element tipi özellikleri

Kesme faktörü	5/6
Entegrasyon noktalarının sayısı (NIP)	5
Nod 1'deki kalınlık (T1)	2
Nod 2'deki kalınlık (T2)	2
Nod 3'deki kalınlık (T3)	2
Nod 4'deki kalınlık (T4)	2

## 4. TAGUCHI YÖNTEMİ

Araştırmada Taguchi yöntemiyle farklı faktörler ve seviyeler belirlenerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Taguchi deney tasarımında L<sub>18</sub> dikey dizin kullanılmıştır (Çizelge 5). Faktörler ve seviyeler Çizelge 4 de gösterilmiştir.

Çizelge 4 Faktörler ve seviyeler

Faktörler	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Pot Basıncı [MPa] A	10	20	
Boşluk [mm] B	0,5	2,5	4,5
Zımba Hızı [mm/s] C	250	350	450
Kalıp Kavisli [mm] D	5	8	11

Taguchi yönteminde yapılan deney sonuçlarının yorumlanabilmesi için fonksiyonun gürbüzlüğünü değerlendiren, hedef performans civarındaki

varyansı, istikrar ve güvenilirliği ölçen bir Sinyal/Gürültü (S/N) oranına ihtiyaç vardır [9]. Kullanılan S/N ölçütleri; "En Küçük En İyi", "En Büyük En İyi" ve "Hedef Değer En İyi" dir. Gerçekleştirilen araştırmada, derin çekme işleminde artı biçiminde olan zımbanın şekillendirdiği sacın azami kalınlık değerine sahip olmasının arzulandığı için "En Büyük En İyi" S/N formülü, tercih edilmiştir.

Çizelge 5 L<sub>18</sub> dikey dizini

Deney No	Pot	Boşluk	Zimba	Kalıp
	Basıncı	Hızı	Kavisi	
	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	1	2	2
3	1	1	3	3
4	1	2	1	1
5	1	2	2	2
6	1	2	3	3
7	1	3	1	2
8	1	3	2	3
9	1	3	3	1
10	2	1	1	3
11	2	1	2	1
12	2	1	3	2
13	2	2	1	2
14	2	2	2	3
15	2	2	3	1
16	2	3	1	3
17	2	3	2	1
18	2	3	3	2

$$\frac{s}{N} = -10 \times \log\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2}\right) \quad (1)$$

burada Y performans değeri, n ise Y değerlerinin sayısıdır [6]

Belirlenen 18 deney için şekillenen saca ait kalınlık değerleri (en fazla incelen sac kalınlık değerleri), ANSYS/LS-Dyna analiz programında tespit edilmiştir (Çizelge 6).

En büyük en iyi formülü hedef alınıp her bir deneyin şekillenen saca ait min. kalınlık değerleri kullanılarak belirlenen S/N oranlarını gösteren grafikler Şekil 3'de verilmiştir. Sınıflandırılan faktörlerin, en uygun seviyedeki parametreleri belirtilmiştir. Bunlar; A<sub>2</sub> (30 MPa), B<sub>3</sub> (4,5 mm), C<sub>3</sub> (450 mm/s), D<sub>3</sub> (11 mm) dir. Belirlenen en uygun seviyede ki parametrelere göre (A<sub>2</sub>,B<sub>3</sub>,C<sub>3</sub>,D<sub>3</sub>) deney yapılarak şekillenme sonrası sac kalınlık (min.) değeri 1,697 mm olarak bulunmuştur. Bu değer yapılan 18 deneyin kalınlık (min.) sonuçlarından daha kalın bir sac kalınlığı değeridir.

Deneylerin sonuçlarını istatistiksel olarak yorumlamak için S/N oranlarını kullanarak varyans analizi (ANOVA) yapılmaktadır (Çizelge 7). Çizelgenin yorumlanabilmesi için F oranı ile P değeri bilinmelidir. F oranı oluşturulan çizelgenin serbestlik derecesi ve hata miktarıyla belirlenmektedir. Bu oran % 95 güvenlikte F<sub>0,05,2,10</sub>= 4,10 olarak ve P değeri ise 0,05'e göre yorumlanır [7]. İlgili koşullara göre çizelgeden alınan F oranından (=4,41) küçük olan

değerler (Pot basıncı 0,14; zimba hızı 0,85 ve kalıp kavisi 3,01) önemsiz olarak yorumlanmıştır. P değerinde ise, belirlenen 0,05 değerinden küçük ise önemli, büyükse önemsiz olarak yorumlanmaktadır. ANOVA analizinden yola çıkarak derin çekme işlemine etkisi olan en büyük faktör zimba-kalıp boşluğu olarak yorumlanmıştır. Her bir faktörün derin çekme işlemine etki oranları Çizelge 7'de verilmiştir.

Çizelge 6 Şekillenen sacın sac kalınlıkları (min.) ve S/N değerleri

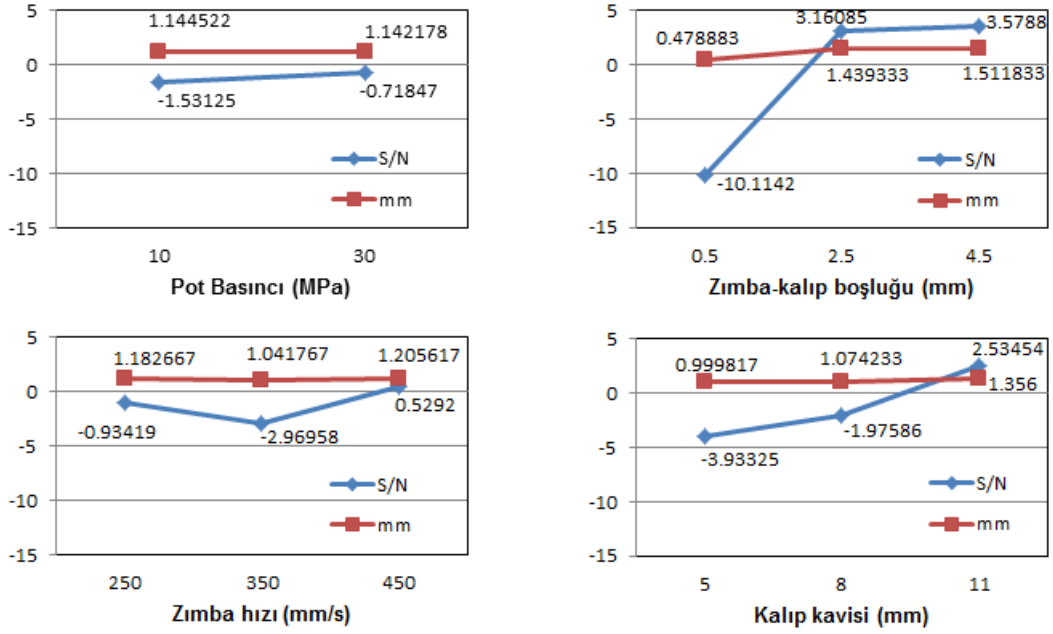
Deney No	A	B	C	D	Şekillenen sac kalınlığı (min)	parça S/N
1	1	1	1	1	0,101	-19,9136
2	1	1	2	2	0,1747	-15,1541
3	1	1	3	3	1,023	0,197513
4	1	2	1	1	1,463	3,304887
5	1	2	2	2	1,426	3,082391
6	1	2	3	3	1,484	3,428678
7	1	3	1	2	1,583	3,989618
8	1	3	2	3	1,604	4,104087
9	1	3	3	1	1,442	3,179305
10	2	1	1	3	1,125	1,02305
11	2	1	2	1	0,1539	-16,2552
12	2	1	3	2	0,2957	-10,583
13	2	2	1	2	1,388	2,847789
14	2	2	2	3	1,464	3,310822
15	2	2	3	1	1,411	2,99054
16	2	3	1	3	1,436	3,143089
17	2	3	2	1	1,428	3,094564
18	2	3	3	2	1,578	3,96214

## 5. FLD ve PARÇA ANALİZLERİ

Teorik olarak 18 deneysel çalışmanın şekillenen saca ait en büyük ve en küçük sac kalınlıkları dikkate alındığında, en küçük sac kalınlık değeri Deney No 1'de, en büyük sac kalınlık değeri ise Deney No 8'de (Çizelge 6). Bu iki deney arasındaki FLD ve şekillendirilmiş parça analizleri incelenmiştir.

FLD ve sac şekillenmeleri için alınan LSPREPOST benzeşimlerde Deney No 1 için; A<sub>1</sub> (30 MPa), B<sub>1</sub> (0,5 mm), C<sub>1</sub> (250 mm/s), D<sub>1</sub> (8 mm) faktör seviyelerinde şekillendirilmiş sac ve FLD'ler sırasıyla Şekil 4-5'de verilmiştir. Deney No 8 için A<sub>1</sub> (30 MPa), B<sub>3</sub> (4,5 mm), C<sub>2</sub> (350 mm/s), D<sub>3</sub> (11 mm) ise Şekil 6-7'de verilmiştir. Şekillerde gösterilen renkler (Kırmızı – Çatlak, Yeşil – Emniyetli, Kavuniçi - Şiddetli inceleme, Mavi – Kırıksıklığa eğimli, Pembe – Kırıksıklık hattı), şekillendirmenin analizini göstermektedir.

Şekillendirmesi hedeflenen artı şekilli derin çekme için kullanılan faktörlerden, kalıp boşluğu etkisinin şekillendirme üzerine en büyük olduğu belirlenen ANOVA analizinde, kalıp boşluğunun Deney No 1'de küçük (0,5 mm) ve Deney No 8'de büyük (4,5 mm) olduğu görülmektedir (Çizelge 6). Şekil 4 ve Şekil 5'de A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>D<sub>1</sub> parametre seviyeleri kullanılarak şekillendirilmiş parçada ve FLD'da yırtılmaların ve şiddetli incelemelerin olduğu gözükmektedir. Şekillenen sacın kalınlık (min.) değerinin en küçük olduğu deneştir.



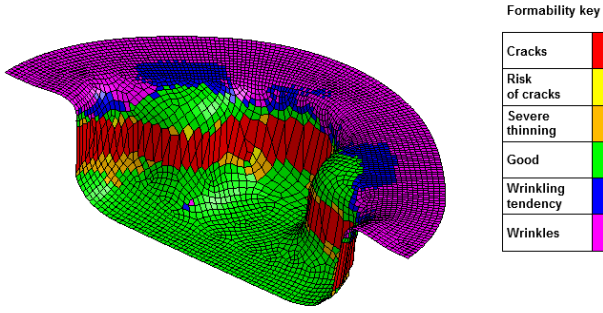
Şekil 3. Minimum sac kalınlığı ve S/N oranı

Çizelge 7 ANOVA analizi

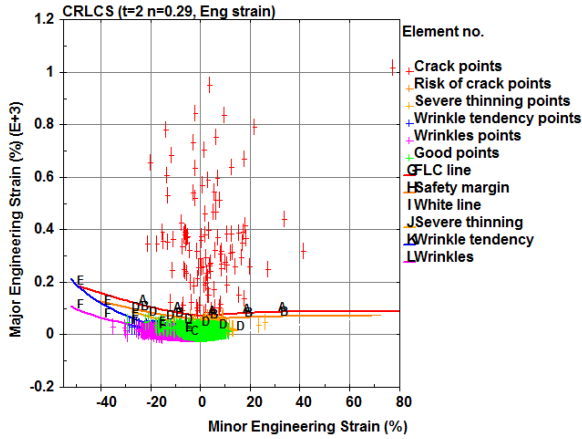
	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P	Etki Oranı
Pot basıncı	1	2,97	2,97	2,97	0,14	0,72	%0,26
Boşluk	2	727,8	727,8	363,9	16,61	0,001	%60,04
Zımba hızı	2	37,05	37,05	18,53	0,85	0,458	%3,31
Kalıp kavisi	2	132,01	132,01	66,01	3,01	0,095	%11,79
Hata	10	219,11	219,11	21,91			%19,58
Toplam	17	1118,96					

%95 güvenlikte F oranı (0,05, 2, 10)= 4,10



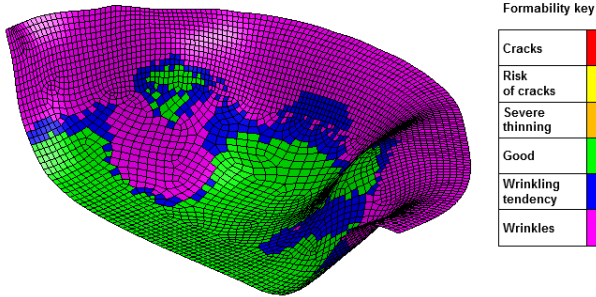


Şekil 4. Deney No 1 için şekillendirilmiş parça

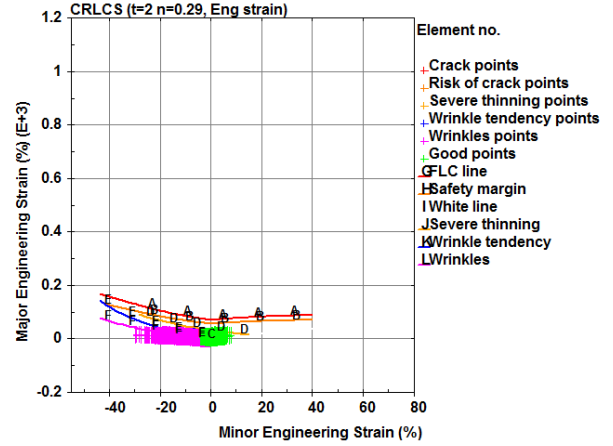


Şekil 5. Deney No 1 için FLD

A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub> parametre seviyeleri kullanılarak gerçekleştirilen Deney No 8'de, şekillendirilmiş parça ve FLD Şekil 6 ve Şekil 7'de görülmektedir. Kırışıklık noktaları ve kırışıklığa eğimli bölgelerin olduğu gözükmemektedir. Şekillendirilmiş parçada yırtılmaların olmadığı ve derin çekme işleminin emniyetli bir şekilde gerçekleştiği gözükmemektedir.



Şekil 6. Deney No 8 için şekillendirilmiş parça



Şekil 7. Deney No 1 için FLD

## 6. SONUÇ

Bu araştırmada 2 mm kalınlığındaki AA 5754 sac malzemesinin artı biçime sahip bir zımba ile derin çekme işlemi yapılmıştır. Taguchi yöntemiyle L<sub>18</sub> dikey dizinine uygun parametre seviyelerine 18 adet deney gerçekleştirilmiştir. Deneyler ANSYS/LS-Dyna analiz programı kullanılarak yapılmıştır. Dairesel sac malzemesinden oluşturulan yarım artı şeklinin teorik incelemeleri yapılmıştır. Gerçekleştirilen derin çekme işlemlerinde şekillendirilen parçalar ve FLD'ler incelenmiştir. Taguchi yöntemi kullanılarak Deney No 1 ve Deney No 8 belirlenerek incelenmiştir. Deney No 1'de (A<sub>1</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>D<sub>1</sub>) yırtılmaların ve şiddetli incelemelerin görüldüğü, Deney No 8'de (A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>2</sub>D<sub>3</sub>) ise yırtılmaların olmadığı derin çekme işleminin emniyetli bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. L<sub>18</sub> dikey dizine göre en iyi başarıyı veren parametre seviyeleri ise A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub> dir. Bunun nedeni Deney No 1 ve Deney No 8'den farklı olarak emniyetli pot baskısı, zımba-kalıp boşluğu ve zımba hızı değerlerinin olduğudur.

## KAYNAKLAR

- [1] Gavas, M., Köklü, U., Alparslan, Y., E., Merkezi Delikli Al-1050 Sac Malzemenin Derin Çekme Özelliklerinin İncelenmesi, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, Cilt: 7, No 2, (53-61) 2010.
- [2] Karalı, M., Derin Sac Çekme İşleminde Kalıp Boşluğunun Cidar Kalınlık Değişimine Etkilerinin Sonlu Elemanlar Analizi, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, (55-60), 2007.
- [3] Yoshihara, S., Manabe, K., Nishimura, H., Effect of blank holder force control in deep-drawing process of magnesium alloy sheet, Volume 170, Issue 3, Pages (579-585), 30 December 2005.
- [4] Wang, L., Lee, T.C., The effect of yield criteria on the forming limit curve prediction and the deep drawing process simulation, International Journal of Machine Tools and Manufacture, Volume 46, Issue 9, Pages (988-995), July 2006.
- [5] Venkateswarlu, G., Davidson, M., J., Tagore, G., R., N., Influence of process parameters on the cup drawing of aluminum 7075 sheet, International Journal of Engineering Science and Technology, Volume 2, No 11, Pages (41-49), 2010.
- [6] Saat, M., Kalite Denetiminde Taguchi Yaklaşımı, G.Ü.İ.B.F Dergisi, (97-108), 3/2000.

- [7] Table of F- statistics  $P= 0.05$ .
- [8] Gloğlu, C., Sakarya, N., Sac Metal Şekillendirmede Pozitif Artışlı Şekillendirme Uygulaması İçin Bir Teorik alışma, Proceedings of 12<sup>th</sup> International Materials Symposium, October 15-17, 2008.
- [9] Gologlu, C., Sakarya, N., The effects of cutter path strategies on surface roughness of pocket milling of 1.2738 steel based on Taguchi method, Journal of Material Processing Technology, 206, 7-15, 2008.

# EFFECT OF QUECHING MEDIA AND AGING TIME ON THE STRENGTH OF THE Cu-1.1%Co-1.1%Ni-0.5%Be ALLOYS

## Cu-1.1%Co-1.1%Ni-0.5%Be ALAŞIMLARININ SERTLİĞİNE SU VERME ORTAMI VE YAŞLANDIRMA SÜRESİNİN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Abdulkadir KIZILASLAN<sup>a</sup>, İbrahim ALTINSOY<sup>a</sup>, İbrahim ÖZBEK<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye, E-posta: akizilaslan@sakarya.edu.tr

### Özet

Bakır Berilyum alaşımları çökelti sertleşmesi ısıtma işlemi ile sertleştirilerek mekanik özellikleri geliştirilen yüksek elektrik iletkenliğine sahip malzemelerdir. Bu çalışmada Cu-%1.1Co-%1.1Ni-%0.5Be alaşımı kullanılarak su verme ortamı ve yaşlandırma süresinin malzemenin sertliği üzerine etkisi incelenmiştir. Su verme ortamında artan sıcaklık ile malzemenin sertliğinin yükseldiği belirlenmiştir. Optik mikroskop ve SEM-EDS ile mikroyapı karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Faz analizleri X-ışınları ile gerçekleştirilerek sertlik artışını sağlayan partiküllerin NiBe fazında olduğu belirlenmiştir. Sertlik ölçümleri Vickers mikrosertlik yöntemi ile belirlenmiş malzemede zamana bağlı olarak birincil ve ikincil sertlik artışları gözlemlenmiştir. Birincil sertlik artışlarının malzemede çözülmeye alınmamış NiBe ve CoBe partiküllerinin boyut ve morfolojisiyle sağlandığı ikincil sertlik artışının ise yaşlandırma sonucu çökelen NiBe çökeltileriyle sağlandığı belirlenmiştir. Sertlik analizleri neticesinde malzemede başlangıç numunelerine göre üç kat sertlik artışı tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Bakır-berilyum, Çökelti sertleşmesi, Sertlik

### Abstract

Copper Beryllium alloys are high conductive materials mechanically enhanced through precipitation hardening heat treatment mechanism. This study investigate the effect of quenching media and aging time on the strength of the Cu-1.1%Co-1.1%Ni-0.5%Be alloys. Hardness of the material is found to be increasing as temperature of the quenching media increases. Microstructural characterization the material is carried out by optical and SEM-EDS analysis. Phase analysis performed via X-ray diffraction and particles leading to increase in hardness characterized. Hardness measurements done via Vickers microhardness showed that primer and seconder hardness increases exist. Primer hardness increase is found to be accomplished through NiBe and CuBe particulates' size and morphology where seconder increase is obtained through NiBe precipitates. Upon hardness analysis we obtained samples having strength three times more than the original samples.

**Keywords:** Copper-Beryllium, precipitation hardening, Hardness

### 1. Giriş

Endüstriyel alanlarda sertlik ve elektrik iletkenliğinin birlikte yüksek olmasını gerektiren birçok uygulama mevcuttur. Bakır berilyum(CuBe) alaşımları çökelti sertleşmesi ısıtma işlemi ile kazandıkları yüksek sertlikle beraber elektrik iletkenliklerini muhafaza ederek ilgili uygulamalar için önemli kullanım alanları sunmaktadır. Bu bağlamda CuBe alaşımları elektronik sanayinde devre bağlantı ve yaylarında[1], nükleer füzyon reaktörlerinde halkalı alan bobinleri[2] ve kaynak sanayinde elektrot, elektrot tutucusu ile dikiş kaynak diski[3] olarak kullanılmaktadırlar. Ticari olarak üretilen CuBe alaşımları tavlama sırasında disperse olmuş berilidler oluşturarak tane büyümesini engelleyen Nikel ve/veya Kobalt elementlerini içerir. İlgili elementler alaşımlara az miktarda katılarak elektriksel iletkenlikte bir düşüş olmaması sağlanmaktadır.

CuBe alaşımlarında yüksek sertlik, çökelti sertleşmesi ısıtma işlemi sonucunda yapıda çökeltilemeyen matrisle uyumsuz  $\gamma$ -CuBe fazı ile oluşturulmaktadır. İlgili oluşumun mekanizması Gunier-Preston(GP) bölgeleri  $\rightarrow \gamma'' \rightarrow \gamma'$   $\rightarrow \gamma$ -CuBe olarak karakterize edilmiştir.[4] CuNiBe alaşımlarında ilgili mekanizma CuBe ile benzer oluşumda Gunier-Preston(GP) bölgeleri  $\rightarrow \gamma'' \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$ -NiBe olarak belirlenmiş fakat çökelti fazı olarak CuBe yerine hacim merkezli tetragonal kristal yapıdaki NiBe intermetalik fazın olduğu belirlenmiştir.[5]. CuCoBe alaşımlarında ise ilgili mekanizmanın GP bölgeleri  $\rightarrow \gamma'' \rightarrow \gamma' \rightarrow \gamma$  - CuBe olarak geliştiği denge çökeltilerin CuBe alaşımlarında da görülen  $\gamma$ -CuBe intermetalik olduğu yüksek çözünürlüklü geçirenli elektron mikroskobu ile belirlenmiştir.

CuBe alaşımları temelde yüksek iletkenlik ve yüksek sertlik olmak üzere iki kategori altında sınıflandırılmaktadır. Yüksek sertliğe sahip alaşımlar %1.6-2.0 oranında berilyum içerirken yüksek iletkenliğe sahip alaşımlar %0.2-0.7 oranında berilyum içerirler.[6]

Bu çalışmada CuBe alaşımları yüksek elektrik iletkenliğine sahip UNS C82100 CuCoNiBe döküm alaşımı kullanılmıştır. Alaşımın kimyasal kompozisyonu Tablo 1'de belirtilmiştir.

Tablo 5. Çalışmada kullanılan alaşımın kimyasal kompozisyonu

Co	Ni	Be	Cu	Diğerleri
1.1	1.1	0.5	Kalan	<0.2

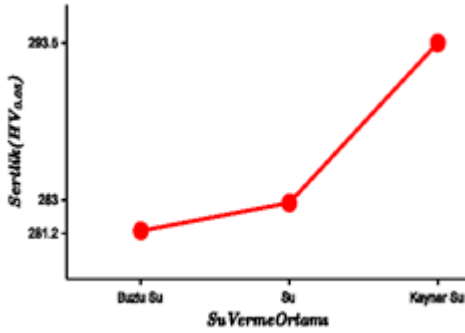
İlgili endüstriyel alaşım için çökelti sertleşmesi uygulanarak optimum su verme ortamı incelenmiş, 440 °C'de değişen sürelerde yaşlandırılarak iletkenliğin yüksek olduğu

alaşımında maksimum sertliği verecek parametrelerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. Deneysel Çalışma

### 2.1 Su Verme Ortamı

Çökelti sertleşmesinde su verme ortamının ve buna bağlı olarak kritik soğuma hızının malzemenin mikro yapısı üzerine etkisi birçok malzeme için bilinmektedir. Bakır berilyum alaşımlarında ilgili su verme ortamı olarak su kullanılmaktadır. Bu bağlamda farklı su verme ortamlarının malzemenin sertliğine etkisini belirlemek amacıyla 930 °C'de 30 dk süreyle çözeltiye alınan numuneler sırasıyla buzlu su, su ve kaynar suya atılarak su verme işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra endüstriyel parametrelerle 420 °C'de 5 saat süreyle yaşlandırılan numunelerde elde edilen sertlik değerleri şekil 1'de verilmiştir.

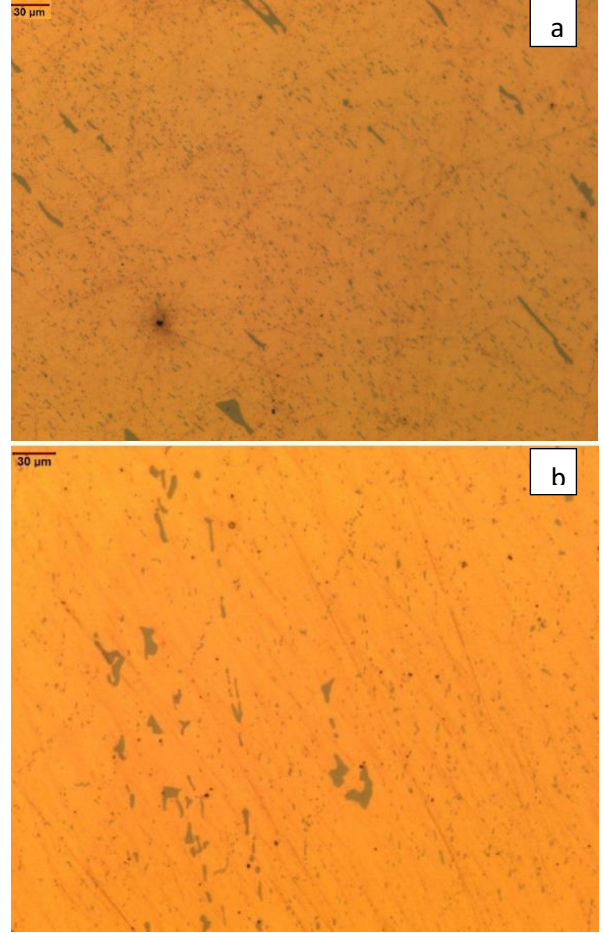


Şekil 50. Farklı su verme ortamlarının sertlik üzerine etkisi

Su verme ortam sıcaklığının arttıkça malzemede yaşlandırma sonrası sertliğin arttığı gözlenmiştir. Çeliklerde su verme işleminin tersine bakır berilyum alaşımında çözeltiye alma işleminin tam olarak gerçekleşmemesine bağlı olarak kaynar su'da su verme işlemi maksimum sertliği ortaya çıkarmıştır.

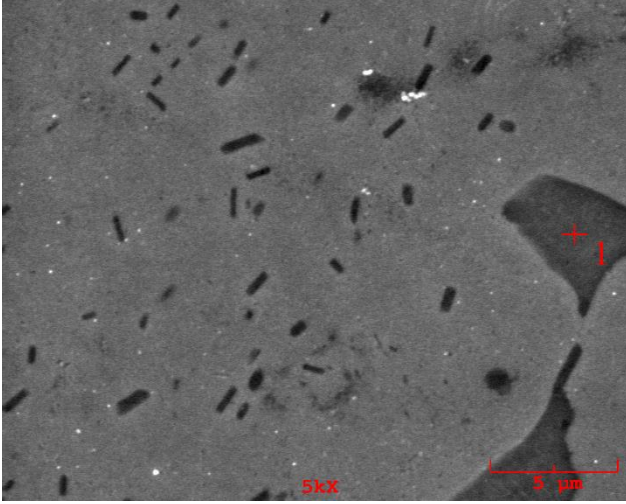
### 2.2 Mikroyapı

Alaşıma ait ısıtılmış işlem görmemiş ham numune ile kaynar su da su verilerek 440 °C'de 5 saat süreyle yaşlandırılmış numunelere ait optik mikroskop görüntüleri şekil 2'de verilmiştir.



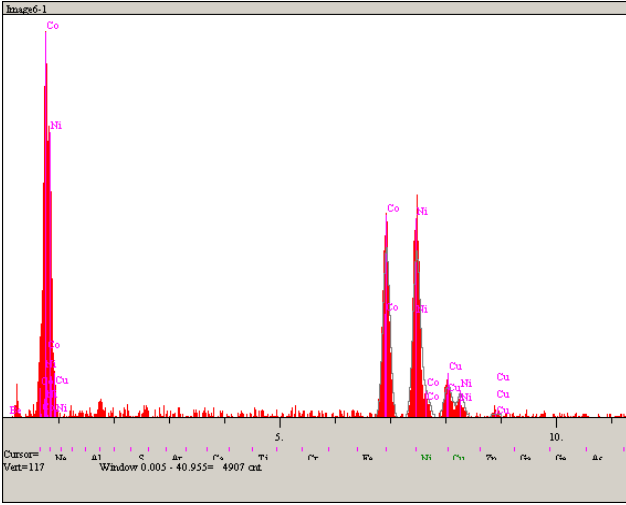
Şekil 51. a) ısıtılmış işlem görmemiş ham numuneye ait mikroyapı b) Kaynar Su'da su verilen malzemeye ait yaşlandırma sonrası mikroyapısı

Bakır berilyum alaşımlarına ilave edilen kobalt ve nikel berilyuma olan yüksek afiniteleri sebebiyle eriyik metalde berilyumu kendilerine bağlar. Katılma aşamasında ayrılmayıp matriste çöken bu yapılar berilid olarak adlandırılır.[7] ilgili yapıda oluşan berilidler matristen daha sert yapıda ve değişik boyut ve morfolojidedir. İlgili berilidler çözeltiye alma sırasında tamamen çözünmemekte buna bağlı olarak farklı çözeltiye alma ve su verme sıcaklıklarında boyut ve şekillerinde farklılık gözlenmektedir. Berilidlerin boyut ve morfolojilerinin yanında matriste homojen dağılımı gibi parametreler de malzemenin sertliğini etkilemektedir. Farklı yaşlandırma sürelerine bağlı olarak berilidlerin morfolojilerindeki değişimi gözlemek ve oluşan berilidlerin kimyasal analizi için SEM-EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 52. 440 °C'de 5 saat yaşlandırılmış numuneden elde edilen SEM görüntüsü

SEM analizi ile yapıda çözültüye alınamayan berilidlerin çubuksu şekilli oldukları, ortalama tane boyutlarının 1µm mertebesinde oldukları gözlenmekle beraber belli bölgelerde çözünmemiş berilidlerin çok daha iri olarak kaldıkları görülmektedir.



Şekil 53. Berilidler üzerinde alınan EDS analizi

Tablo 6: Berilidler üzerinde yapılan EDS analizi

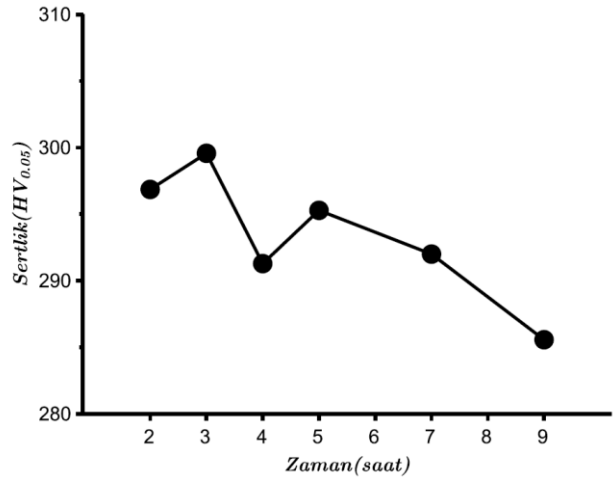
Element	Şiddet (c/s)	Hata 2-sig	% ağı.
Co	79.13	5.625	39.792
Ni	80.61	5.677	47.416
Cu	16.47	2.566	12.792

EDS analizleri çözültüye alınamayarak çöken yapıların kobalt ve nikel berilidleri olduğunu göstermiştir. İlgili yapılarda yaşlandırma süresine bağlı olarak çökelti boyut

ve şekillerinde gözlenen değişimin malzemenin sertliğini değiştirdiği gözlenmiştir.

### 2.3 Sertlik

930 °C'de çözültüye alınıp kaynar su ortamında su verilen numunelerde yaşlandırma süresine bağlı olarak sertlikte meydana gelen değişimi gözlemek amacıyla numuneler farklı sürelerde 440 °C'de yaşlandırılarak elde edilen sertlik değerleri şekil 5'te verilmiştir. Isıl işlem görmemiş ham numuneler ile 930 °C'de çözültüye alınıp kaynar su'da su verilen ve yaşlandırılmayan numunelerin sertlik değerleri sırasıyla 96.2 ve 90.5 HV<sub>0.05</sub> olarak ölçülmüştür.

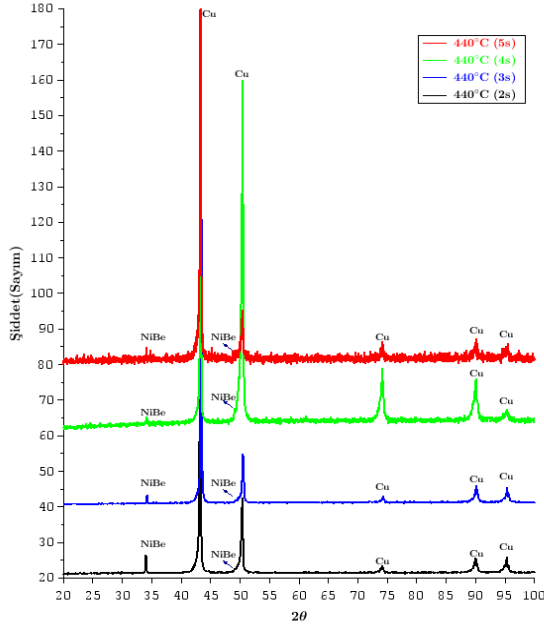


Şekil 5. 440 °C'de farklı sürelerde yaşlandırılan numunelerin sertliği

Farklı yaşlandırma sürelerinin malzemede çökelen sekonder partiküllerin miktarını, boyutunu ve matris ile uyumunu etkileyerek malzemenin sertliğini değiştirdiği bilinmektedir. Monzen ve arkadaşları[8] kobalt katkılı CuNiBe alaşımı için yaptığı yüksek çözünürlüklü TEM (HRTEM) analizinde ilgili yapıda çöken sekonder tanelerin NiBe fazında olduğunu, başka çökeltilerin oluşmadığını belirlemiştir.

Oluşan çökeltilerin analizine yönelik gerçekleştirilen XRD analizi sonucu elde edilen spektrum Şekil 6'da gösterilmiştir.





Şekil 54. 440 °C'de farklı sürelerde yaşlandırılan numunelere ait XRD spektrumu

XRD analizleri neticesinde elde edilen spektrum analiz edilerek çöken fazların NiBe olduğu belirlenmiştir. Hasegawa ve arkadaşları Cu-Be-Co alaşımı için yaptıkları çalışmada çöken sekonder partikülleri CuBe intermetalliği olarak belirlemişlerdir [9].

### 3. Deneysel Sonuçlar-Tartışma

Çalışma sonucunda UNS C82100 bakır berilyum alaşımında iki aşamalı sertlik artışı elde edilmiştir. 440 °C'de yaşlandırma süresine bağlı olarak üç ve beş saatte sertlik artışları gözlenmiştir. Üç saatte meydana gelen sertlik artışının yapıda çözültüye alınamamış NiBe ve CoBe fazlarının yaşlandırma ile beraber difüzyonla boyut ve morfolojilerindeki değişimden kaynaklandığı belirlenmiştir. İkincil sertlik artışının ise yapıda çökelti sertleşmesine bağlı olarak çökelen NiBe fazı olduğu belirlenmiştir. İlgili fazın miktar ve boyutunun optimum olarak matris ile uyumsuz hale geldiği ve yapıda maksimum sertliği oluşturduğu durumun 440 °C'de beş saatte gerçekleştiği bulunmuştur.

### Kaynaklar

- [1] Ryou, M., Lee, Byoung-Soo., Kim, Myung-Ho., Influence of aging treatment on the mechanical and electrical properties of Cu-0.5%Be alloy, J. Mater. Sci. Technol., vol. 24, No.1,2008.
- [2] Rotem, A., Shechtman, D., Rosen, A., Correlation among microstructure, strength and electrical conductivity of Cu-Ni-Be alloy, Metallurgical transactions A, vol. 19A,1988.
- [3] <http://www.albaksan.com/tr/yukseketkenlibakirlar/ab4>, erişim tarihi: 03.02.2016.

- [4] A.H. Geisler, J.H. Mallery and F.E. Steigert: Trans. Metall. AIM. Vol 4 (1952), p.307
- [5] A. Guha, In High Conductivity Copper and Aluminum Alloys, eds: E. Ling and P.W. Taubenblat, TMS-AIME Publ., 133-145, 1984.
- [6] [http://www.copper.org/resources/properties/microstructure/be\\_cu.html](http://www.copper.org/resources/properties/microstructure/be_cu.html), erişim tarihi: 03.02.2016.
- [7] Polat, Ş., Atabek, H., Erişir, E., Gümüş, S., Altuğ, S.G., Microstructural characterization of aged copper alloys, International Iron and steel symposium, 2012.
- [8] Monzen, R., Shimada, Y., Watanabe, C., Mechanical properties of Cu-Ni-Be system alloys, Journal of Physics: Conference Series, 240, 2010.
- [9] Hasegawa, T., Takagawa, Y., Watanabe, C., Monzen, R., Deformation of Cu-Be-Co Alloys by aging at 593 °K, Materials Transactions, Vol. 52, 1685-1688, 2011.

## INVESTIGATION OF CORROSION BEHAVIOURS OF SURFACE BORIDED DUAL PHASE STEELS

### YÜZEYİ BORLANMIŞ ÇİFT FAZLI ÇELİKLERİN KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Yusuf KAYALI<sup>a</sup>, Bilal ANATÜRK<sup>b</sup>, Şükrü TAKTAK<sup>a</sup>, Sinan ULU<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Afyonkarahisar, TÜRKİYE, E-posta: ykayali@aku.edu.tr, taktak@aku.edu.tr, sinanulu@aku.edu.tr

<sup>b</sup> Antalya OSB Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi, Antalya, TÜRKİYE, E-posta: banaturk@mynet.com

#### Özet

Bu çalışmada, borlanmış ve borlanmamış çift fazlı çeliklerin korozyon davranışları %3,5 NaCl çözeltide elektrokimyasal yöntemlerle (tafel ekstrapolarizasyon ve lineer polarizasyon) incelenmiştir. Çift fazlı çelikler ticari Ekabor-2 tozu içerisinde 900°C'de 2 saat kutu borlama işlemine tabii tutulmuştur. Oluşan borür tabakasının yüzey morfolojisi optik mikroskop, SEM, XRD analizleriyle tespit edilmiştir.

Çift fazlı çeliklerde oluşan borür tabakası kolonsal morfolojiye sahiptir. XRD analizlerinde ise borür tabakasının FeB ve Fe<sub>2</sub>B fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir. İnterkritik ısıtma sıcaklığının artmasıyla martenzit hacim oranı artmaktadır. Çift fazlı çeliklerde oluşan fazların morfolojisi ve martenzit hacim oranları korozyon davranışlarını etkilemiştir. Martenzit miktarının artmasıyla çift fazlı çeliklerin korozyon eğilimi artmıştır. Borlama işlemiyle Çift fazlı çeliklerin korozyon davranışları iyileştirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Çift fazlı çelik, Borlama, Ferrit, Martenzit, Korozyon.

#### Abstract

In this study, corrosion behaviour of borided and unborided dual phase steels was investigated by electrochemical method (Tafel extra polarization and linear polarization) in solution of 3.5% NaCl. Dual phase steels were borided in pack of Ekabor-2 powder at temperature of 900 °C for 2 h. Surface morphology of the steels were determined using optical microscopy, SEM and XRD analysis.

Boride layers on the dual phase steels had columnar morphology. XRD analysis showed that phases of FeB, Fe<sub>2</sub>B were formed on the steels. It was observed that martensite volume fraction increased with the increase in intercritical heat treatment temperature. The surface morphology and martensite volume fraction of the dual phase steels affected corrosion behaviour. The corrosion trend of dual phase steels increased with increasing amount of martensite. The corrosion behaviour of dual phase steels enhanced after boriding process.

**Keywords:** Dual phase steel, Boriding, Ferrite, Martensite, Corrosion.

#### 1. Giriş

Çift fazlı (DP) çelikler nispeten yumuşak ve sünek ferrit matris içerisinde gömülü sert martensit adacıklardan oluşur [1, 2, 3 ve 4]. Bu yapıları elde etmek için interkritik bölgede çelikleri ısıtma işlemine tabii tutmak yeterlidir. Bu ısıtma işlemi demir karbon dengesi diyagramının A<sub>1</sub> ve A<sub>3</sub> kritik sıcaklıklar arasındaki bir sıcaklığa ısıtma ve hızlı bir şekilde soğutma kademelerini kapsamaktadır [5, 6]. DP çelikleri yüksek mukavemet, iyi süneklik, yüksek başlangıç pekleşme oranları ile üzerinde çeşitli araştırmaların yapıldığı çelikler grubunda yerini almıştır [7, 8]. Ayrıca, son zamanlarda, otomobil ve diğer mühendislik uygulamaları için potansiyel bir mühendislik malzemesi olarak da ortaya çıkmıştır [1,2]. Ancak paslanmaz çelik ile karşılaştırıldığında, çift fazlı çeliklerin düşük korozyon direnci (özellikle otomobil dış panellerinde) otomobil sanayisindeki uygulamalarını kısıtlamaktadır [9].

Çift fazlı çeliklerin korozyon davranışları henüz yaygın olarak araştırılmış değildir ve sadece birkaç çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda çift fazlı çeliklerin düşük olan korozyon davranışlarının mikro yapı ve test koşullarından etkilendiğini göstermektedir [2, 10]. Yapılan bir çalışmada Galvanizleme (GA) kaplama ile çift fazlı çeliklerin zayıf olan korozyon direncini iyileştirmek amaçlanmıştır. Ancak, GA kaplamaların mikro yapı çalışmaları için numune hazırlanmasında zorluklarla karşılaşmıştır [9].

Bu çalışmada kutu borlama yönteminin tercih nedeni maliyet açısından ekonomik, uygulanabilirliğinin ise kolay olmasıdır.

Borlama işlemi yüksek sıcaklık altında bor atomlarının çelik üzerine difüzyon olmasıyla gerçekleşen termokimyasal bir difüzyon işlemidir [11, 12]. Borlama işlemi ile parçalar düşük sürtünme katsayısı, yüksek sertlik gibi avantajlara sahip olmanın yanında yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon dirençlerinde, asitli ve bazik ortamlarda da korozyon dirençlerinde tatmin edici performanslar sergilemektedir [11, 13 ve 14].

Bu çalışmada borlanmış çift fazlı çeliklerin %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon davranışları elektrokimyasal yöntemlerle incelenmiştir. Korozyon değerleri lineer polarizasyon ve tafel ekstrapolarizasyon gibi elektrokimyasal teknikler kullanılarak elde edilmiştir.

Borlanmış çift fazlı çeliklerin korozyon davranışları borlanmamış çift fazlı çelikler ile mukayese edilmiştir.

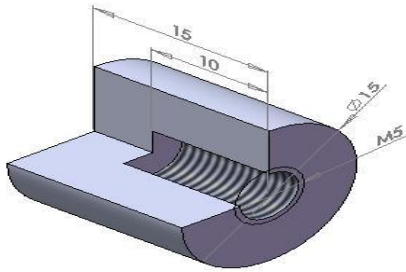
## 2. Deneysel Çalışmalar

### 2.1. Malzeme ve Isıl İşlem

Elektrokimyasal deneylerde kullanılan ve AISI1010 çeliğinden üretilen çift fazlı çeliğin kimyasal kompozisyonu çizelge 1'de verilmiştir. Deneylerde kullanılan korozyon numunelerinin boyutları Şekil 1'de gösterilmiştir.

Çizelge 1. Deneyde kullanılan numunenin kimyasal yapısı.

Çelik	C	Mn	Si	Ni
AISI1010	0,151	0,730	0,175	0,105
	Cr	Al	Co	S
	0,067	0,047	0,010	0,017

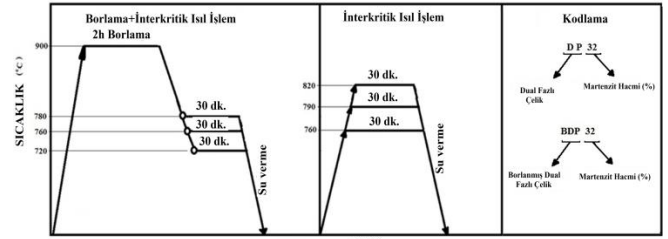


Şekil 1. Korozyon deney numunelerinin şematik gösterimi.

Hazırlanan numunelere farklı interkritik ısıl işlemler uygulanmıştır. Bu işlemlerin şematik gösterimi ve kullanılan kısaltmalar Şekil 2'de özetlenmiştir. Kısaca (I) grubu numunelerine;

(I) 760°C, 790°C ve 820°C (76DP, 79DP ve 82DP) interkritik sıcaklıklarda 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemi uygulanmış, (II) grubu numunelere ise; (II) 900°C'de 2 saat atmosferik basınç altında ticari Ekabor-2 tozu içinde kutu borlama yapılmıştır. Daha sonra borlanan numuneler istenen martenzit hacim oranlarının elde edilmesi için 720°C, 760°C ve 780°C'deki interkritik sıcaklıklarda 30 dakika bekletildikten sonra su verme işlemi gerçekleştirilmiştir (B-76DP, B-79DP and B-82DP).

Borlama işleminde kutu borlama yöntemi kullanılmıştır. Deney numuneleri paslanmaz çelik kutu içerisinde Ticari Ekabor®-2 tozuna gömüldükten sonra, en üst yüzeye 10 mm kadar Ekrit serpilerek kapakla kapatılmıştır. Numunelerin içinde bulunduğu paslanmaz çelik pota fırın içine yerleştirilerek 900°C'de 2 saat bekleme süresinde borlama işlemi yapılmıştır.



Şekil 2. Uygulanan ısıl işlemlerin özeti ve kullanılan kısaltmalar.

Metalografik incelemeler için hazırlanan parçalar kesitten kesildikten sonra sırasıyla 120, 240, 320, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 numaralı zımparalardan geçirilmiş ve 3µm'lik elmas pasta ile parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Parlatılan yüzeyler % 2'lik nital dağlayıcısıyla dağlanarak mikroyapıları ortaya çıkarılmıştır. Mikroyapılar, Olympus BX-60 marka optik mikroskop ve LEO 1430 VP marka SEM mikroskobu ile incelenmiş ve fotoğrafları çekilmiştir. Oluşan fazların hacim oranları MicroCAM 4.1 mikroyapı analiz programıyla hesaplanmıştır. Numunelerin yüzeylerinde oluşan borürlerin sertlik ölçümleri SHIMADZU HMV-2 model sertlik cihazı ile yüzeyden 50 gr. yük altında Knoop uç kullanılarak yapılmıştır. Borlanmış numunelerin yüzeyinden 10 ölçüm alınarak ortalama sertlik değerleri hesaplanmıştır.

X-ışını difraksiyon analizi, borlama işlemi ile yüzeyde oluşan kaplama tabakasının karakterizasyonu için yapılmıştır. Numunelerin X-ışınları difraksiyon analizleri 20-90° arasında,  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) radyasyonu kullanılan Shimadzu XRD-6000 marka X-ışınları difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin tabaka kalınlıkları ise optik mikroskoba takılı optik mikrometre yardımıyla numune yüzeyinden en az onbeş ölçümün ortalaması alınarak tespit edilmiştir.

### 2.2. Korozyon Testleri

Elektrokimyasal deney sonuçları, A.K.Ü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünde bulunan ve Echem Analyst Soft Programı ile desteklenen Gamry Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat cihazında gerçekleştirilmiştir. Korozyon deneylerine başlamadan önce sırasıyla 30°C'de 15 dk aseton, 15 dk. etil alkol ve 15 dk. çift distile edilmiş suda ultrasonik olarak temizlenen numuneler daha sonra 40°C'de Etüv fırını içerisinde kurutulmuştur.

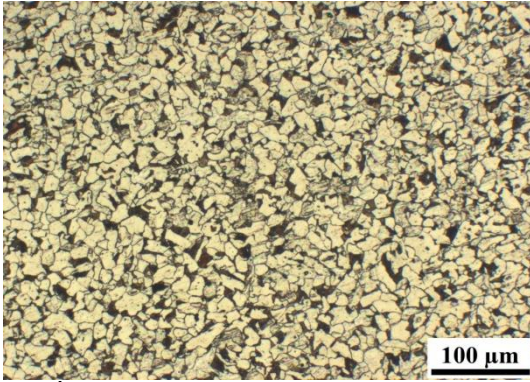
Temizlenen numuneler %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat bekletilmiş, ardından aynı çözeltilerde 25°C'de potansiyodinamik korozyon deneyleri başlatılmıştır. Elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinden korozyon akımı ( $I_{corr}$ ), korozyon hızı, polarizasyon direnci ( $R_p$ ) korozyon potansiyeli ( $E_{corr}$ ), anodik ve katodik Tafel eğimleri ( $\beta_a$  ve  $\beta_c$ ) tespit edilmiştir. Daha sonra korozyon akımının yüzey alanına bölünerek korozyon akım yoğunluğu ( $i_{corr}$ ) bulunmuştur. Her bir işlem için 6 deney yapılarak aritmetik ortalaması alınmıştır.

SEM görüntüleri A.K.Ü, Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezinde bulunan LEO 1430 VP marka SEM mikroskobunda çekilmiştir. EDX analizleri ise SEM mikroskobuna bağlı Röntec EDX cihazı ve Quantax soft programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

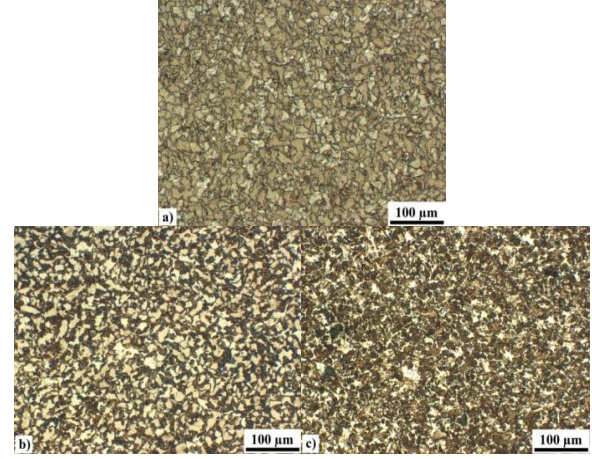
#### 3.1. Mikroyapı

Şekil 3'de İşlemsiz çeliğin (Ferrit+Perlit) optik ve SEM mikroyapı resimleri gösterilmiştir. Buna göre ferrit (beyaz alanlar) bir matris içerisinde perlit (siyah alanlar) taneleri görülmektedir.



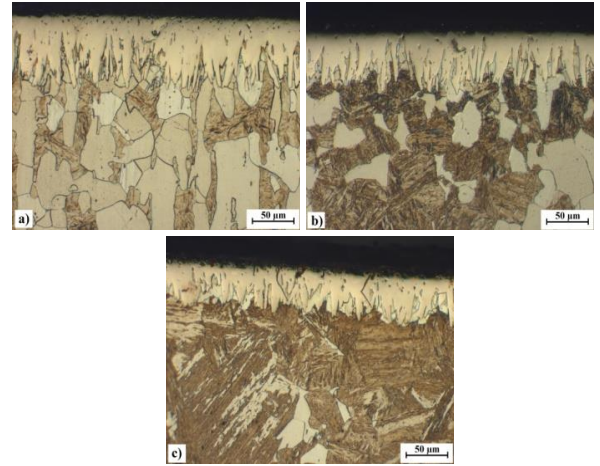
Şekil 3. İşlemsiz deney numunesinin mikroyapısı (Ferrit-Perlit).

Şekil 4'de ise interkritik ısı işlem ile elde edilen çift fazlı çeliklerin mikroyapı (Ferrit+Martenzit) görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.a incelendiğinde ferrit tanelerini çevreleyen martenzit ağlarının oluştuğu görülmektedir. Bu şekildeki martenzit hacim oranının %32 olduğu tespit edilmiştir. Bu tip morfolojideki martenzit yapısına zincir veya ağ martenzit yapısı denilmektedir. Bu nedenle kritik sıcaklık aralığından tavlama sırasında östenit oluşumu, ferrit-ferrit sınırlarında östenit çekirdeklenmesi yoluyla gerçekleşir [2, 15]. Şekil 4.b incelendiğinde bir ferrit matriste uniform bir dağılım gösteren martenzit adaları görülmektedir. Şekil 4.c'deki DP81 kodlu numunede martenzit hacim oranı %81'dir. Bu DP81 kodlu numunede bir martenzitik matriste uniform bir dağılım gösteren ferrit adaları görülmüştür. Şekilden görüldüğü gibi interkritik sıcaklığın artmasıyla martenzit hacim miktarı da artmaktadır. Martenzit miktarının interkritik sıcaklık ile artmasının nedeni, daha yüksek sıcaklıklarda daha fazla östenitin mevcut olmasındandır. Böylece su verme sonrasında daha çok martenzit meydana gelmektedir [2, 6].



Şekil 4. Çift fazlı çeliklerin mikroyapıları: (a) DP 32, (b) DP 61 ve (c) DP 81.

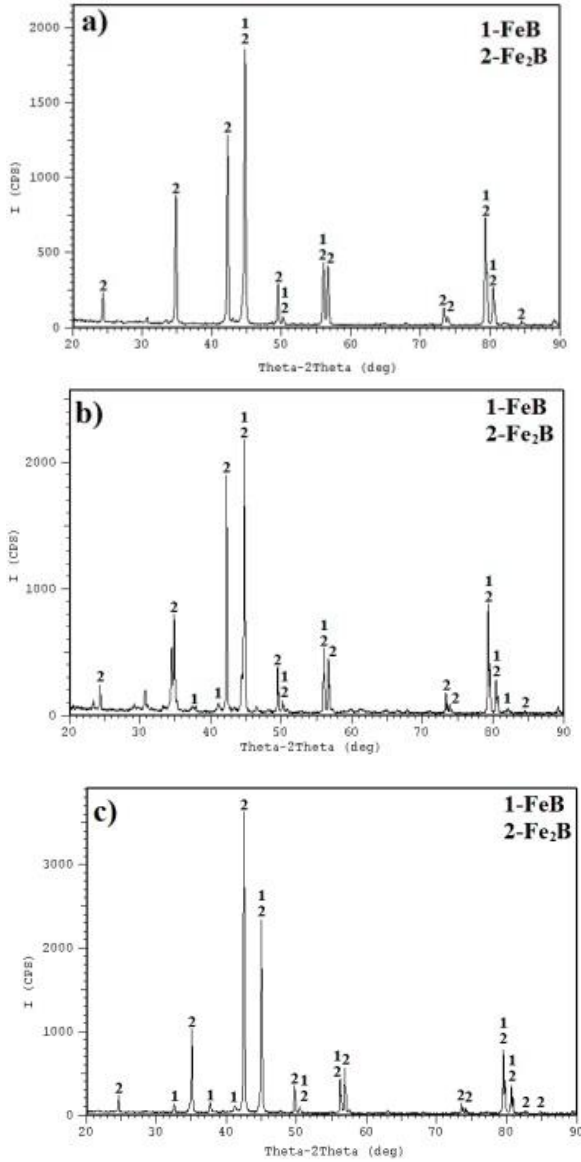
Borlanmış çift fazlı çeliklerin mikroyapı ve borur tabakasının görünüşleri Şekil 5'de verilmiştir. Borlanmış çift fazlı çeliklerin yüzeyinde oluşan borur tabakasının metalografik incelemeler sonucunda yüzeye homojen bir şekilde yayılmış düz ve dişsel bir morfolojide olduğu görülmektedir [16]. Borlanmış çift fazlı çeliklerde elde edilen borur tabakası üç bölgeden oluşmaktadır. 1.Bölge; Borur tabakası (FeB ve Fe<sub>2</sub>B), 2.Bölge ise bir geçiş bölgesidir. Borur tabakasının sertliğinden daha düşük sertliğe sahip olan 2. Bölge, bor atomlarının katı çözültü oluşturduğu yerdir. 3.Bölge ise matristir [16, 17, 18].



Şekil 5. Borlanmış çift fazlı çeliklerin mikroyapıları: (a) BDP 32, (b) BDP 61 ve (c) BDP 81.

İnterkritik sıcaklığın artmasıyla (720°C'den 780°C'ye) borlanmış çift fazlı çeliklerin matris yapısındaki martenzit hacim oranı (%32'den %81'e) artmıştır. Farklı interkritik ısı işlem sıcaklıklarından çift faz ısı işlemi yapılan borlanmış çift fazlı çeliklerin X-ışınları difraksiyon analizleri Şekil 6'de verilmiştir. XRD sonuçları DP çeliklerin yüzeyinde oluşan borur tabakasının FeB ve Fe<sub>2</sub>B fazlarından oluştuğunu göstermektedir. FeB fazı yüzeye yakın oluşurken, Fe<sub>2</sub>B fazı ise FeB fazı ile Matris arayüzeyi arasında oluşmaktadır [19, 20 ve 21].





Şekil 6. Borlanmış çift fazlı çeliklerin X-ray diffraksiyon analizleri: (a) BDP 32, (b) BDP 61 ve (c) BDP 81.

İnterkritik sıcaklığın artmasıyla FeB fazında azalma, Fe<sub>2</sub>B fazında ise bir artış görülmektedir. Böylece, oluşan borür tabakasında Fe<sub>2</sub>B fazı baskın hale gelmektedir. Farklı interkritik tavlama sıcaklıklarında çift fazlı çeliklerin borür tabaka kalınlıkları 50 ile 70 µm arasında değişmektedir.

Tablo 2'de borlanmış ve borlanmamış çift fazlı çeliklerin matris ve yüzey sertlik değerleri verilmiştir. Sertlik ölçümleri mikro-Vickers uç kullanılarak 10 ölçümün ortalama sonucu alınarak hesaplanmıştır. Borlanmış çift fazlı çeliklerde maksimum yüzey sertliği 1643 HV<sub>0,05</sub> olarak bulunmuştur.

Martenzit oranının artmasıyla matris sertliği 206 HV<sub>0,05</sub>'den 450 HV<sub>0,05</sub>'ye kadar yükselmiştir. Borlama işlemiyle matris sertliği yaklaşık olarak 4-5 kat artmıştır [18]. İnterkritik sıcaklığın artmasıyla beraber Fe<sub>2</sub>B

fazının daha baskın olması ile borür tabakasının sertliği de azalmıştır [11, 22].

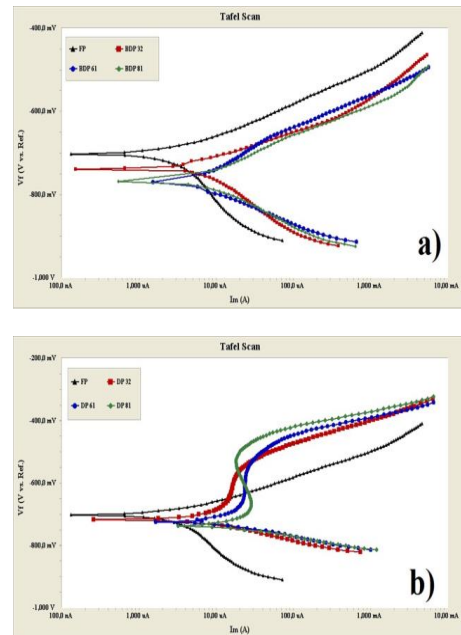
### 3.2. Korozyon Davranışları

Bir standart kalomel elektrota göre geliştirilmiş olan korozyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Tablo 3'de gösterilmiştir. Tafel ekstrapolarizasyon ve lineer polarizasyon metodları kullanılarak anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinden korozyon potansiyeli (E<sub>corr</sub>), korozyon akım yoğunluğu (i<sub>corr</sub>), korozyon direnci (R<sub>p</sub>) ve korozyon hızı değerleri elde edilmiştir.

Temelde bu çalışmada üç tip malzeme seçilmiştir: Birinci yapı ferrit-perlit mikroyapısına sahip malzemedir. İkinci ise farklı interkritik ısıl işlem sıcaklıklarında elde edilen farklı ferrit-martenzit mikroyapısına sahip olan çift fazlı çeliktir. Üçüncü ise yüzeyi bor kaplanmış farklı interkritik ısıl işlem sıcaklıklarında elde edilen farklı ferrit-martenzit mikroyapısına sahip olan çift fazlı çeliktir.

Şekil 7 (a-b) de % 3,5 NaCl çözeltide borlanmış ve borlanmamış çift fazlı çeliklerin Tafel eğrileri verilmiştir.

Şekil 7 ve Tablo 3' de görülmektedir ki FP çeliklerin korozyon akımı değerleri (I<sub>corr</sub>), hem BDP çeliklere hemde DP çeliklere göre daha düşüktür. Mikro yapının Ferrit ve Perlit, Ferrit ve Martenzite doğru değişmesiyle korozyon hızı artmıştır. Böylece korozyon direnci azalmıştır. Borlanmamış çift fazlı çeliklerde korozyon akım yoğunluğu (i<sub>corr</sub>) değerleri 6,738-17,677 µAcm<sup>-2</sup> arasında iken, Borlanmış çift fazlı çeliklerin korozyon akım değerleri 3,664 and 5,946 µAcm<sup>-2</sup> arasında değişmektedir. Borlanmış çift fazlı çelik numunelerle karşılaştırıldığında borlanmamış çift fazlı çeliklerin korozyon hızlarının arttığı görülmektedir.



Şekil 7. Tafel curves of (a) Borlanmış, (b) Borlanmamış çift fazlı çeliklerin tafel eğrileri.



Tablo 2. Deneylerde elde edilen Mikrosertlik değerleri.

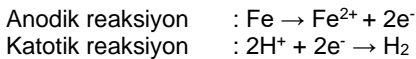
Numune Kodu	Mikroyapı	Martenzit Hacmi	Borür Tabaka Sertliği (HV <sub>0.05</sub> )	Matris Sertliği (HV <sub>0.05</sub> )	
				Ferrit	Perlit
FP	Ferrit-perlit	-	--	170	224
				Ferrit	Martenzit
DP 32	Ferrit-Zincir Martenzit	32	--	254	331
DP 61	Ferrit matriste homojen martenzit adaları	61	--	263	371
DP 81	Martenzit matriste homojen ferrit adaları	81	--	283	395
BDP 32	Ferrit-Zincir Martenzit	32	1643	246	431
BDP 61	Ferrit matriste homojen martenzit adaları	61	1512	258	435
BDP 81	Martenzit matriste homojen ferrit adaları	81	1325	292	450

Tablo 3. % 3,5 NaCl çözeltide korozyon testleri.

Numune Kodu	Mikroyapı	Martenzit Hacmi	Korozyon Akımı, icorr. (µA/cm <sup>2</sup> )	Korozyon Potansiyeli, Ecorr. (mV)	Korozyon Hızı (x10 <sup>-3</sup> ) (mpy)	Korozyon Direnci, Rp (kΩ)
FP	Ferrit-perlit	-	2,424	-701	1,090	5,002
BDP 32	Ferrit-Zincir Martenzit	32	3,664	-739	1,649	2,189
BDP 61	Ferrit matriste homojen martenzit adaları	61	5,045	-774	2,272	2,098
BDP 81	Martenzit matriste homojen ferrit adaları	81	5,946	-766	2,669	2,060
DP 32	Ferrit-Zincir Martenzit	32	6,738	-717	3,027	1,124
DP 61	Ferrit matriste homojen martenzit adaları	61	12,118	-723	5,495	0,570
DP 81	Martenzit matriste homojen ferrit adaları	81	17,667	-736	7,940	0,284

Literatürdeki yapılan çalışmalarda DP çeliklerin icorr değerleri fazların oranlarına ve bileşenlerine göre değişmektedir. Korozyon akım yoğunluğu (icorr) değeri martenzit miktarının artmasıyla artmaktadır [2, 10]. BDP32 ve DP32, BDP61 ve DP61, BDP81 ve DP81 kodlu numunelerin martenzit hacim oranlarının ve faz gözenekler olduğu söylenebilir. Bor kaplanmış çeliklerin korozyon dirençleri genellikle kaplamaların karakteristik özelliklerinden olan mikroçatlakların ve porozitelerin miktarına bağlıdır. Bu poroziteler kaplamaların sıklığını negatif yönde etkiler ve kaplamaların önemli derecede korozyon direncini azaltır. Oluşan bu boşlukların miktarı kaplamadaki mikroyapı ile ilişkilidir [23, 24].

Nötr % 3,5 NaCl çözeltide numunelerin korozyonunda meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir [10].



Tablo 3'de görüldüğü gibi çift faz ısıtılmasında sıcaklık arttığında martenzit oranı artmakta ve ferrit miktarı azalmaktadır. Faz bileşenlerinin miktarlarındaki bu tür değişiklikler, anot ve katot alanlarının oranlarının da değişmesine neden olmaktadır. Böylece interkritik sıcaklığın 760°C'dan 820°C'e yükselmesi neticesinde martensit (katot) miktarının artmasıyla en yüksek korozyon hızının DP81 çeliğinde gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu çalışmada BDP61, DP61 numunelerine göre DP81 numunenin korozyon hızının daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise oluşan fazların bileşenlerinin dağılımı ve morfolojisinin çeşitli olmasından kaynaklanmaktadır [15].

morfolojilerinin hemen hemen aynı olmasına rağmen, icorr. değerleri borlanmış çift fazlı çeliklerin daha düşüktür. Bu durum ise borlama işlemi ile korozyon direncinin arttığını göstermektedir. FP çeliklere göre borlanmış çift fazlı çeliklerin korozyon direnci zayıftır. Bunun sebebi bor tabakasında bulunan poroziteler ve

Çift fazlı çelik numunelerde ferrit (anot) miktarının azalması ve martenzit (katot) miktarının artmasıyla korozyon direnci (Rp) azalmakta, icorr değeri artmakta dolayısıyla korozyon hızı da artmaktadır. Çift fazlı çeliklerin korozyon hızını hem oluşan fazların hemde martenzit hacim oranının etkilediği tespit edilmiştir.

Borlanmış çift fazlı çeliklerin aynı matris yapısına sahip olan çift fazlı çeliklere göre (BDP32-DP32, BDP61-DP61, ve BDP81-DP81) korozyon direnci daha yüksek, icorr. değeri de daha düşüktür ve dolayısıyla korozyon hızı da düşüktür. Bu sonuçlardan da anlaşıldığı gibi borlama işlemi çift fazlı çeliklerin korozyon direncini arttırmaktadır.

#### 4. Sonuçlar

Borlanmış numunelerin metalografik incelemeler sonucunda kaplama-matris ara yüzeyinin dışsel bir morfolojiye sahip olduğu gözlenmiştir.

İnterkritik ısıtılmasında borlanmış borür tabakasının kalınlığının 50 µm-70 µm arasında olduğu tespit edilmiştir.

Borlama işlemi sonunda X-ışınları difraksiyon analizlerinde yüzeyde elde edilen borür tabakasının FeB ve Fe<sub>2</sub>B fazlarından oluştuğu bulunmuştur.

Çift fazlı çeliklerde ve borlanmış çift fazlı çeliklerde interkritik ısı işlem sıcaklığının artmasıyla, martenzit oranı artmıştır. Martenzit hacim oranının artması korozyon direncini azaltmıştır. Numunelerin yüzeyinde oluşturulan borür tabakası çift fazlı çeliklerin korozyon direncini yaklaşık olarak 2-3 kat artırmıştır. Çift fazlı çeliklerin üstün özelliklerinin yanında zayıf olan korozyon özellikleri borlama işlemiyle iyileştirilmiştir.

## Referanslar

- [1] Abouei, V., Saghafian, H., Kheirandish, Sh., Ranjbar, Kh., An investigation of the wear behaviour of 0.2% C dual phase steels, *Journal of Materials Processing Technology*, 203, 107-112, 2008.
- [2] Sarkar, P.P., Kumar, P., Manna, M.K., Chakraborti, P.C., Microstructure influence on the electrochemical corrosion behaviour of dual-phase steels in 3.5 % NaCl solutions, *Materials Letters*, 59, 2488-2491, 2005.
- [3] Kuang, S., Kang, Y., Yu, H., Liu, R., Effect of continuous annealing parameters on the mechanical properties and microstructures of a cold rolled dual phase steel, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 16, 159-164, 2009.
- [4] Erdogan, M., Priestner, R., Effect of epitaxial ferrite on yielding and plastic flow in dual phase steel in tension and compression, *Materials Science and Technology*, 15, 1273-1284, 1999.
- [5] Erdogan, M., Effect of austenite dispersion on phase transformation in dual phase steel, *Scripta Materialia*, 48, 501-506, 2003.
- [6] Maleque, M.A., Poon, Y.M., Masjuki, H.H., The effect of intercritical heat treatment on the mechanical properties of AISI 3115 steel, *Journal of Materials Processing Technology*, 153-154, 482-487, 2004.
- [7] Gündüz, S., Effect of chemical composition, martensite volume fraction and tempering on tensile behaviour of dual phase steels, *Materials Letters*, 63, 2381-2383, 2009.
- [8] Bayram, A., Uguz, A., Ula, M., Effect of Microstructure and Notches on the Mechanical Properties of Dual-Phase Steels, *Materials Characterization*, 43, 259-269, 1999.
- [9] Kao, F.H., Li, W.C., Chen, C.Y., Huang, C.Y., Yang, J.R., Wang, S.H., Cross-sectional observation of the intermetallic phase in a galvanized steel, *Materials Science and Engineering A*, 499, 45-48, 2009.
- [10] Bhagavathi, L.R., Chaudhari, G.P., Nath, S.K., Mechanical and corrosion behavior of plain low carbon dual-phase steels, *Materials and Design*, 32, 433-440, 2011.
- [11] Sinha, A.K., Boriding (Boronising), *ASM Handbook, Journal of Heat Treatment*, 4, 437-447, 1991.
- [12] Ozbek, I., Sen, S., Ipek, M., Bindal, C., Zeytin, S., Üçışık, A.H., A Mechanical Aspect of Borides Formed on the AISI 440C Stainless-steel, *Vacuum*, 73C, 643-648, 2004.
- [13] Atik, E., Yunker, U., Meric, C., The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels, *Tribology International*, 36, 155-161, 2003.
- [14] Pertek, A., Kulka, M., Microstructure and properties of composite (B+C) diffusion layers on low-carbon steel, *Journal of Materials Science*, 38, 269-273, 2003.
- [15] Navara, E., Bengtsson, B., Easterling, K.E., Austenite formation in manganese-partitioning dual-phase steel, *Materials Science and Technology*, 12-2, 1196-1201, 1986.
- [16] Atik, E., Yunker, U., Meric, C., The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels, *Tribology International*, 36, 155-161, 2003.
- [17] Sen, S., The characterization of vanadium boride coatings on AISI 8620 steel, *Surface & Coatings Technology*, 190, 1-6, 2005.
- [18] Genel, K., Ozbek, I., Bindal, C., Kinetics of boriding of AISI W1 steel, *Materials Science and Engineering A*, 347, 311-314, 2003.
- [19] Kayali, Y., Günes, I., Ulu, S., Diffusion kinetics of borided AISI 52100 and AISI 440C steels, *Vacuum*, 86, 1428-1434, 2012.
- [20] Uslu, I., Comert, H., Ipek, M., Celebi, F.G., Ozdemir, O., Bindal, C., A comparison of borides formed on AISI 1040 and AISI P20 steels, *Materials and Design*, 28, 1819-1826, 2007.
- [21] Uslu, I., Comert, H., Ipek, M., Ozdemir, O., Bindal, C., Evaluation of borides formed on AISI P20 steel, *Materials and Design*, 28, 55-61, 2007.
- [22] Kartal, G., Kahvecioglu, O., Timur, S., Investigating the morphology and corrosion behaviour of electrochemically borided steel, *Surface & Coatings Technology*, 200, 3590-3593, 2006.
- [23] Liu, C., Lin, G., Yang, D., Qi, M., In vitro corrosion behavior of multilayered Ti/TiN coating on biomedical AISI 316 L stainless steel, *Surface&Coatings Technology*, 200, 4011-4016, 2006.
- [24] Campos, I., Palomar, M., Amador, A., Ganem, R., Martinez, J., Evaluation of the corrosion resistance of iron boride coatings obtained by paste boriding process, *Surface & Coatings Technology*, 201, 2438-2442, 2006.

## PROGRAM IN MATLAB FOR PREPARE COMPOSITE MATERIALS

Ahmet KOYUNCU<sup>a</sup>, Emre HAMAMCI<sup>b</sup> and Osman Emre ÇELİKEL<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Kars Sugar Factory , Kars, Turkey, E-mail: ahmetkoyuncu4260@gmail.com

<sup>b</sup>Kafkas University, Kars, Turkey, E-mail: emrehamamci@kafkas.edu.tr

<sup>c</sup>Kars City Administrations, Kars, Turkey, E-mail: o.e.celikel-86@hotmail.com

### Abstract

The modeling of mechanical systems requires a language capable to describe physical phenomena in multiple energy domains, in continuous time or discrete time. Recent advances in modeling have resulted in several languages satisfying these requirements. Matlab is one of such languages. In this study, A program is written in MATLAB can be used to form composite materials. With this program, the stresses occurring in the composite material layer can be analyzed. Thus it leads us during formation of the composite material. Moreover, it is proved that it is made more economical design for composite materials by program.

**Keywords:** composite materials, MATLAB,

### 1. Introduction

Composite materials are any combination of two or more different materials at the macroscopic level. Advances in the aircraft and spacecraft technology have motivated researchers to work on new structural materials such as composite materials which has improved the performance and reliability of structural system. Increased use of composite laminated plates in primary structures in the past few years necessitates the development of accurate theoretical models to predict their responses [1].

The main subject of this study is the mechanics of fiber-reinforced composite materials. These materials are usually composed of brittle fibers and a ductile matrix. The geometry is in the form of a laminate which consists of several parallel layers where each layer is called a lamina. The advantage of this construction is that it gives the material more strength and less weight.

The mechanics of composite materials deals mainly with the analysis of stresses and strains in the laminate. This is usually performed by analyzing the stresses and strains in each lamina first.

As observed from recent literatures, Thangaratnam et al. [2] employed first-order shear deformation theory and using linear theory of plates, studied the thermal buckling analysis of plates using finite element method. Reddy [3] presented a simple higher order theory for laminated plates. Another study, optimum stiffness design of laminated composite structures is performed using the commercially available programs ANSYS and MATLAB [4]. In Bloomfield et al. [5] a comparison of the state-of-the-art for direct search algorithms is given. Here the Particle Swarm Optimization is shown to provide the best performance of the tested algorithms. However, as the design space increases the effectiveness of the direct search algorithms decreases.

When designing laminated composite structures, the designer is often limited to e.g., a predefined set of sandwich core materials and laminated composite plies oriented in a predefined set of angles. The design task is then to select the optimum material among the available candidates. One method which has proven efficient for solving these kinds of problems is the Discrete Material Optimization (DMO) approach developed by Lund and co-workers [6,7].

MATLAB<sup>®</sup> is a high-level technical computing language and interactive environment for algorithm development, data visualization, data analysis, and numerical computation. Using MATLAB, you can solve technical computing problems faster than with traditional programming languages, such as C, C++, and Fortran.

It's used MATLAB in a wide range of applications, including signal and image processing, communications, control design, test and measurement, financial modeling and analysis, and computational biology. Add-on toolboxes (collections of special-purpose MATLAB functions) extend the MATLAB environment to solve particular classes of problems in these application areas.

MATLAB provides a number of features for documenting and sharing your work. You can integrate your MATLAB code with other languages and applications, and distribute your MATLAB algorithms and applications.

Matlab tutorial is not comprehensive but describes the basic MATLAB commands that are used in this study. In this tutorial it is assumed that you have started MATLAB on your system successfully and you are ready to type the commands at the MATLAB prompt (which is denoted by double arrows “\_”). Entering scalars and simple operations is easy as is shown in the examples below:

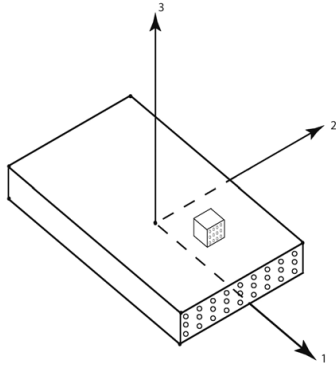
```
>> 2 * 3 + 7
ans =
    13
>> sin(45*pi/180)
ans =
    0.7071
>> x = 6
x =
    6
>> 5/sqrt(2 - x)
ans =
    0 - 2.5000i
```

Notice that the last result is a complex number. To suppress the output in MATLAB use a semicolon to end the command line as in the following examples. If the semicolon is not used then the output will be shown by MATLAB

## 2. Methods

Consider a single layer of fiber-reinforced composite material as shown in Fig.1. In this layer, the 1-2-3 orthogonal coordinate system is used where the directions are taken as follows:

1. The 1-axis is aligned with the fiber direction.
2. The 2-axis is in the plane of the layer and perpendicular to the fibers.
3. The 3-axis is perpendicular to the plane of the layer and thus also perpendicular to the fibers.



**Fig.1.** A lamina illustrating the principle material coordinate system

The 1-direction is also called the fiber direction, while the 2- and 3- directions are called the matrix directions or the transverse directions. This 1-2-3 coordinate system is called the principal material coordinate system. The stresses and strains in the layer (also called a lamina) will be referred to the principal material coordinate system.

Given Material Properties, Stiffness matrix [Q] can be calculated

$$[Q] = \begin{bmatrix} E_1/\Delta & \nu_{12}E_2/\Delta & 0 \\ \nu_{12}E_2/\Delta & E_2/\Delta & 0 \\ 0 & 0 & G_{12} \end{bmatrix} \quad (1)$$

[Q]<sub>bar</sub> can then be calculated

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{11} &= Q_{11} \cos^4 \theta - 2(Q_{12} + 2Q_{66}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + Q_{22} \sin^4 \theta \\ \bar{Q}_{12} &= (Q_{11} + Q_{22} - 4Q_{66}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + Q_{12}(\sin^4 \theta + \cos^4 \theta) \\ \bar{Q}_{22} &= Q_{11} \sin^4 \theta + 2(Q_{12} + 2Q_{66}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + Q_{22} \cos^4 \theta \\ \bar{Q}_{16} &= (Q_{11} - Q_{12} - 2Q_{66}) \sin \theta \cos^3 \theta + (Q_{12} - Q_{22} + 2Q_{66}) \sin^3 \theta \cos \theta \\ \bar{Q}_{26} &= (Q_{11} - Q_{12} - 2Q_{66}) \sin^3 \theta \cos \theta + (Q_{12} - Q_{22} + 2Q_{66}) \sin \theta \cos^3 \theta \\ \bar{Q}_{66} &= (Q_{11} + Q_{22} - 2Q_{12} - 2Q_{66}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta + Q_{66}(\sin^4 \theta + \cos^4 \theta) \\ \bar{Q}_{44}^* &= Q_{44}^* \cos^2 \theta - Q_{55}^* \sin^2 \theta \\ \bar{Q}_{55}^* &= Q_{44}^* \sin^2 \theta + Q_{55}^* \cos^2 \theta \\ \bar{Q}_{45}^* &= (Q_{55}^* - Q_{44}^*) \sin \theta \cos \theta \end{aligned} \quad (2)$$

The [A], [B], [D], and [H] matrices can be calculated

$$\begin{aligned} A_{ij} &= \sum_{k=1}^N (\bar{Q}_{ij})_k (z_k - z_{k-1}) = \sum_{k=1}^N (\bar{Q}_{ij})_k t_k \quad i, j = 1, 2, 6 \\ B_{ij} &= \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N (\bar{Q}_{ij})_k (z_k^2 - z_{k-1}^2) = \sum_{k=1}^N (\bar{Q}_{ij})_k t_k \bar{z}_k \quad i, j = 1, 2, 6 \\ D_{ij} &= \frac{1}{3} \sum_{k=1}^N (\bar{Q}_{ij})_k (z_k^3 - z_{k-1}^3) = \sum_{k=1}^N (\bar{Q}_{ij})_k \left( t_k \bar{z}_k^2 - \frac{t_k^3}{12} \right) \quad i, j = 1, 2, 6 \\ H_{ij} &= \frac{5}{4} \sum_{k=1}^N (\bar{Q}_{ij})_k \left[ t_k - \frac{4}{t_k^2} \left( t_k \bar{z}_k^2 + \frac{t_k^3}{12} \right) \right] \quad i, j = 4, 5 \end{aligned} \quad (3)$$

Calculate mid-surface strains, curvatures, and interlaminar shear strains using,

$$\begin{Bmatrix} \epsilon_x^0 \\ \epsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \\ \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{16} & \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{16} \\ \alpha_{12} & \alpha_{22} & \alpha_{26} & \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{26} \\ \alpha_{16} & \alpha_{26} & \alpha_{66} & \beta_{16} & \beta_{26} & \beta_{66} \\ \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{16} & \delta_{11} & \delta_{12} & \delta_{16} \\ \beta_{12} & \beta_{22} & \beta_{26} & \delta_{12} & \delta_{22} & \delta_{26} \\ \beta_{16} & \beta_{26} & \beta_{66} & \delta_{16} & \delta_{26} & \delta_{66} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \\ M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{Bmatrix}$$

$$\begin{Bmatrix} \gamma_{yz} \\ \gamma_{xz} \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} h_{44} & h_{45} \\ h_{45} & h_{55} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} V_y \\ V_x \end{Bmatrix} \quad (4)$$

The strains at any point through the thickness of the plate can be determined,

$$\begin{Bmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \epsilon_x^0 \\ \epsilon_y^0 \\ \gamma_{xy}^0 \end{Bmatrix} + z \begin{Bmatrix} \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{Bmatrix}$$

$$\begin{Bmatrix} \text{strains in plate} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} \text{mid-surface strains} \end{Bmatrix} + z \begin{Bmatrix} \text{curvature} \end{Bmatrix} \quad (5)$$

The stress at any point throughout the plate can be determined,

$$\begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix}^k = \begin{bmatrix} \bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{16} \\ \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{22} & \bar{Q}_{26} \\ \bar{Q}_{16} & \bar{Q}_{26} & \bar{Q}_{66} \end{bmatrix}^k \begin{Bmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix}^k \quad (6)$$

Program in MATLAB (A short excerpt);

```
disp('COMPOSITE MATERIAL ANALYSIS IN MATLAB')
disp('IF THE MATERIAL TYPE IS TRANSVERSELY ISOTROPIC, PLEASE ENTER THE 9999')
disp('IF THE MATERIAL TYPE IS NOT TRANSVERSELY ISOTROPIC, PLEASE ENTER THE 8888')
PR12=input('please, enter the Poissons ratio = ');
E1=input('please, enter the Longitudinal Moduli in GPa = ');
E2=input('please, enter the Transverse moduli in GPA = ');
G12=input('please,enter the in plane shear modulus(G12) in GPa = ');
G23=input('please,enter the transverse shear modulus(G23) in GPa = ');
Material_type=input('please, enter material type = ');
if Material_type==9999
    disp('G12=G13')
else
    disp('please,enter the G13')
    G13=input('enter the G13 = ');
```

```
end
DELTA = (1 - ((PR12)^2) * E2 / E1);
Q11 = (E1 / DELTA);
Q12 = ((PR12 * E2) / DELTA);
Q21 = Q12;
Q22 = (E2 / DELTA);
Q66 = G12;
Q = [Q11, Q12, 0; Q21, Q22, 0; 0, 0, Q66]
```

```
Lamina_number = input('please, enter the lamina number = ');
for i = 1:Lamina_number
```

### 3. Results and Discussion

In this Chapter, using Matlab, many examples of composite materials were solved and presented. We focused on the program methods in Matlab used to represent the mechanics of composite materials.

#### Given parameters:

- > [0/45/-45/-45/45/0]
- >  $N_x = N_y = 1000$  N/mm
- > Thickness of lamina = 2.5 mm
- >  $E_1 = 204.6$  GPa
- >  $E_2 = 20.46$  GPa
- >  $G_{13} = 6.89$  GPa
- > Poisson Ratio = 0.3

#### Solution:

1. please, enter the Poissons ratio = 0.3
2. please, enter the Longitudinal Moduli in GPa = 204.6
3. please, enter the Transverse moduli in GPA = 20.46
4. please, enter the in plane shear modulus (G12) in GPa = 6.89
5. please, enter the transverse shear modulus (G23) in GPa = 0
6. please, enter material type = 9999 >>  $G_{12} = G_{13}$
7.  $\Delta = (1 - ((PR12)^2) * E2 / E1)$  >> 0.9910
8.  $Q_{11} = (E1 / \Delta)$  >> 206.4581
9.  $Q_{12} = ((PR12 * E2) / \Delta)$  >> 6.1937
10.  $Q_{21} = Q_{12}$  >> 6.1937
11.  $Q_{22} = (E2 / \Delta)$  >> 20.6458
12.  $Q_{66} = G_{12}$  >> 6.8900
13.  $Q = [Q_{11}, Q_{12}, 0; Q_{21}, Q_{22}, 0; 0, 0, Q_{66}]$

```
>> 206.4581  6.1937  0
      6.1937  20.6458  0
      0  0  6.8900
```

14. please, enter the lamina number = 6
15. enter lamina angle = 0
16. please, enter the thickness of lamina in mm = 2.5
17. please, enter the Zk in mm = -6.25

```
>> Q_bar_xi =
206.4581  6.1937  0
 6.1937  20.6458  0
 0  0  6.8900
```

18. enter lamina angle = 45
19. please, enter the thickness of lamina in mm = 2.5
20. please, enter the Zk in mm = -3.75

```
>> Q_bar_yi =
66.7629  52.9829  46.4531
52.9829  66.7629  46.4531
46.4531  46.4531  53.6791
```

21. enter lamina angle = -45
22. please, enter the thickness of lamina in mm = 2.5
23. please, enter the Zk in mm = -1.252

```
>> Q_bar_zi =
66.7629  52.9829 -46.4531
52.9829  66.7629 -46.4531
-46.4531 -46.4531  53.6791
```

24. enter lamina angle = -45
25. please, enter the thickness of lamina in mm = 2.5
26. please, enter the Zk in mm = 1.25

```
>> Q_bar_ki =
66.7629  52.9829 -46.4531
52.9829  66.7629 -46.4531
-46.4531 -46.4531  53.6791
```

27. enter lamina angle = 45
28. please, enter the thickness of lamina in mm = 2.5
29. please, enter the Zk in mm = 3.75

```
>> Q_bar_fi =
66.7629  52.9829  46.4531
52.9829  66.7629  46.4531
46.4531  46.4531  53.6791
```

30. enter lamina angle = 0
31. please, enter the thickness of lamina in mm = 2.5
32. please, enter the Zk in mm = 6.25

```
>> Q_bar_gi =
206.4581  6.1937  0
 6.1937  20.6458  0
 0  0  6.8900
```

#### A matrix =

```
1.0e+003 *
1.6999  0.5608  0
0.5608  0.7709  0
0  0  0.5712
```

#### B matrix =

```
1.0e-012 *
0 -0.1279  0
-0.1279  0.1705  0
0  0 -0.0142
```



**Dmatrix =**

1.0e+004 \*

```
4.6425 0.5641 0.2903
0.5641 0.9650 0.2903
0.2903 0.2903 0.5837
```

- 33. please, enter the Mx = 0
- 34. please, enter the My = 0
- 35. please, enter the Mxy = 0

```
>> M =
      0
      0
      0
```

```
>>Curvature =
      0
      0
      0
```

- 36. please, enter the Nx in N/m = 1000000
- 37. please, enter the Ny in N/m = 1000000
- 38. please, enter the Nxy in N/m = 0

```
>>N =
1000000
1000000
      0
```

```
>>Midsurface_Strains =
2.109x10-4
1.444x10-4
      0
```

For 2. Lamina( Ø=45°)

- 39. please,enter the lamima thickness in mm = 2.5

```
>>z = 1.2500
```

```
>>Strains_epsilon =
2.109x10-4
1.444x10-4
      0
```

- 40. please, enter the value of Q Bar for desired lamina = Q\_bar\_yi

```
>> TRQ =
66.7629 52.9829 46.4531
52.9829 66.7629 46.4531
46.4531 46.4531 53.6791
```

- 41. please, enter the angle measured from lamina to material coordinate system = 45

```
>> Transformation_Matrix =
0.5000 0.5000 1.0000
0.5000 0.5000 -1.0000
-0.5000 0.5000 -0.0000
```

42. Stresses\_in\_material\_coordinate\_system =

```
1.440x108
1.82x107
6.4x106 in Pa.
```

## 4. Conclusion

The modeling of mechanical systems requires a language capable to describe physical phenomena in multiple energy domains, in continuous time or discrete time. Recent advances in modeling have resulted in several languages satisfying these requirements. Matlab is one of such languages. Matlab is a software package that enables to model, simulate, and analyze dynamic systems, i.e., the systems with outputs and states changing with time.

MATLAB is product of The MathWorks, Inc. These is outstanding software packages for scientific and engineering computations and are used in educational institutions and in industries including automotive, aerospace, electronics, telecommunications, and environmental applications. MATLAB enables us to solve many advanced numerical problems rapidly and efficiently.

MATLAB may not be as user friendly as an application like Photoshop, however, being a general purpose programming language it provides many important advantages for forensic image processing. It ensures the image processing steps used are completely documented, and hence can be replicated. In general, the source code for all image processing functions are accessible for scrutiny and test. It allows one to ensure numerical precision is maintained all the way through the enhancement process. Image processing algorithms available under MATLAB are likely to be more advanced than those available from other image processing applications.

## References

- [1] V.M. Sreehari, D.K. Maiti, Buckling and post buckling analysis of laminated composite plates in hygrothermal environment using an Inverse Hyperbolic Shear Deformation Theory, Composite Structures, Volume 129, 1 October 2015, Pages 250–255
- [2] Thangaratnam K.R. Thangaratnam, R. Palaninathan, J. Ramachandran, Thermal buckling of composite laminated plates, J Comput Struct, 32 (5) (1989), pp. 1117–1124
- [3] J.N. Reddy, Mechanics of laminated composite plates and shells – theory and analysis, (2nd ed.)CRC Press (2004)
- [4] Henrichsen, S.R, Lindgaard, E, Lund, E, Free material stiffness design of laminated composite structures using commercial finite element analysis codes A comparison to research code, Structural and Multidisciplinary Optimization, Volume: 51, Issue: 5, Pages: 1097-1111, MAY 2015
- [5] Bloomfield MW, Herencia JE, Weaver PM, Analysis and benchmarking of meta-heuristic techniques for lay-up optimization. Comput Struct 88(5–6):272–282, 2010

- [6] Lund E, Stegmann J, On structural optimization of composite shell structures using a discrete constitutive parametrization. *Wind Energy* 8(1):109–124, 2005
- [7] Stegmann J, Lund E, Discrete material optimization of general composite shell structures. *Int J Numer Methods Eng* 62(14):2009–2027, 2005
- [8] Hvejsel C, Lund E, Material interpolation schemes for unified topology and multi-material optimization. *Struct Multidiscip Optim* 43(6):811–825, 2011
- [9] <http://www.ee.hacettepe.edu.tr/~solen/Matlab/Coskun%20Tasdemir'den/>
- [10] Matlab Help Menu
- [11] Introduction to Simulink® with Engineering Applications, Steven T. Karris
- [12] <http://www.mathworks.com/>

# AN INVESTIGATION OF INTERMETALLIC FORMATION BETWEEN ALUMINIUM AND STEEL

Hülya DURMUŞ<sup>a</sup>, Nilay YÜKSEL<sup>b</sup>, Tayfun ÇAPAR<sup>c</sup>, Melis TÜRKÖZ<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Celal Bayar University, Engineering Faculty, Manisa, TURKIYE, E-mail: hulya.durmus@cbu.edu.tr

<sup>b</sup> Celal Bayar University, Engineering Faculty, Manisa, TURKIYE, E-mail: nilay.yuksel@cbu.edu.tr

<sup>c</sup> Celal Bayar University, Institute of Natural and Applied Sciences, Manisa, TURKIYE, E-mail: tayfun.capar93@gmail.com

<sup>d</sup> Celal Bayar University, Institute of Natural and Applied Sciences, Manisa, TURKIYE, E-mail: melis.turkoz@gmail.com

## Abstract

In the last decade, intermetallic compounds are in demand for welding of dissimilar metals. Formation of brittle intermetallic during the welding of aluminium and steel, downgrades the quality of joint. Present study aimed to investigate the intermetallic layer growth between steel and aluminium, immersed in molten aluminium welding wire (AISI5) at 900 °C for 20 and 60 seconds. The effect of silicon content and immersion time was observed.

**Keywords:** Intermetallic, Aluminium, Steel

## 1. Introduction

Using lightweight materials in transportation vehicles is strongly required for environmental protection by reduction of CO<sub>2</sub> emission, fuel and energy saving [1, 2]. Aluminium and steel are the most preferred materials in automotive industry. However, the hybrid structures of aluminium and steel are still being progressed and searched by many scientists in order to offer design engineers flexibility in many structural applications [1, 3].

Due to the large difference between melting points and thermal conductivities of aluminium and steel, severe problems arise from formation of brittle intermetallic layer during joining these materials with conventional welding technologies such as MIG and TIG [2, 4]. Existence of a thick intermetallic layer in the bond region may degrade joining strength. In order to avoid the degradation of joining strength, the thickness of intermetallic layer should be kept down [2].

Intermetallic formation and growth kinetics between pure iron and pure aluminium were investigated by several researchers. For instance; K. Bouché et al. immersed Armco iron (99.78%) into the molten aluminium (99.997%) in the temperature range from 700 to 900°C and identified two phases, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> and FeAl<sub>3</sub>, between these temperature ranges [5]. Shahverdi et al. also investigated the interfacial reaction between molten aluminium (commercially pure) and solid iron at 800°C for 90-3000 seconds and detected needle shaped Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> and FeAl<sub>3</sub> phases at the interface [6]. As is seen, Fe-Al intermetallic compounds were formed using pure aluminium in literature. However, silicon alloyed aluminium welding wires are preferred in dissimilar welding of aluminium and steel. Present study attempt to investigate the Fe-Al intermetallic layer formation in silicon contained molten aluminium instead of pure aluminium.

## 2. Experimental Study

### 2.1. Preparation of Samples and Immersion Test

The surfaces of AISI 1045 steel samples were grinded with #1200 emery paper before immersion test. AISi5 aluminium based welding wire was melted in an alumina crucible. Steel samples were immersed into the molten aluminium bath (AISI5-ER4043) at 900°C for 20 and 60 seconds in furnace and then cooled in air. Shielding gas was not used during the immersion process.

### 2.2. Characterization of Intermetallic Layer

Intermetallic layers between steel and aluminium were characterized by SEM. The mean thickness values of intermetallic layer were used by calculating activation energies. Identification of the type of intermetallic phases was carried out with SEM-EDX analysis.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Activation Energies of Intermetallic Compounds

Equations (1) and (2) were used in order to calculate activation energies of Al-Fe intermetallic compounds. Atomic concentrations of iron (c<sub>x</sub> and c<sub>s</sub> values) were determined by EDX analysis (Table 1 and Fig. 1). Typical AISi5 welding wire contains 0.8 at.% iron, so c<sub>0</sub> value was taken 0.8 in order to estimate the diffusion coefficient (D). Borrisutthekul et al. joined the high strength steel (Dual-Ten 590 steel) and A6022-O aluminium alloy with laser welding. They observed the needle-like primary Fe/Al intermetallic compound in aluminium alloy side and interpreted that diffusion of iron into aluminium alloy molten pool could occur during welding [2]. In present study, intermetallic layer grew towards the aluminium. Based upon this finding, iron was assumed as the diffusing element, and its diffusion parameter (D<sub>0</sub>=0.35 m<sup>2</sup>/s [7]) was used by estimating activation energy of the process. Thicknesses of intermetallic compound layers were obtained by SEM analysis given in Fig. 2.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{R.T}\right) \quad (1)$$

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D.t}}\right) \quad (2)$$

Here;

Q: activation energy for diffusion (J/mol),

R: gas constant (8.314 J/mol K),

T: absolute temperature (1173 K for present study),

D: Diffusion coefficient (m<sup>2</sup>/s), t: time (s),

$D_0$ : temperature-independent preexponential ( $m^2/s$ ),  
 $c_x$ : concentration of the diffusing species at "x" distance from surface,  
 $c_s$ : surface concentration,  
 $c_0$ : the initial bulk concentration of the diffusing species  
 $x$ : thickness of intermetallic phase

Table 1. Activation energy values

Immersion time (s)	$X_{mean}$ ( $\mu m$ )	$C_x$ (at.%)	$C_s$ (at.%)	$C_0$ (at.%)	Q (kJ/mol)
20	5.525	18.06	95.91	0.8	177.612
60	22.92	9.52			165.135
60	3	38.56			191.346

### 3.2. SEM Analysis of Intermetallic Layer

EDX results of intermetallic phases were given in Table 2 according to measurement areas given in Fig. 1. Al-rich intermetallic phases were observed in both samples; however Fe-rich phase was acquired only in sample immersed for 60 seconds into molten aluminium (Table 2). It can be observed that Al-rich intermetallics were developed towards to aluminium. This phenomenon may be explained by temperature dependence of diffusion coefficient of iron and aluminium. The diffusion coefficient of iron into aluminium rapidly increases when the temperature of iron approaches to the melting point of aluminium. On the contrary, the diffusion coefficient of aluminium into iron is almost constant regardless of temperature [2]. Kobayashi and Yakou [8] also reported that the growth of intermetallic compound layers is controlled by the diffusion of Fe atoms into the Al-richer intermetallic layer.

By using wt.% values of elements (Table 2), their mol amounts were calculated. Phase identification was carried out according to these results and given in Table 2. Immersing the steel sample for 20 s has led to formation of Al-rich  $FeSiAl_5$  phase. As is seen, two different intermetallic compounds were observed, FeAl (Fe-rich phase layer, approximately 3  $\mu m$  thick) and  $FeSiAl_8$  (Al-rich), when the immersion time has reached to 60 seconds. The activation energy of the intermetallic layer which was grown towards to iron was found 191.346 kJ/mol. Kobayashi and Yakou obtained 180 kJ/mol activation energy for FeAl and reported that FeAl layer grows with increasing temperature and time of diffusion treatment. In this study, both the EDX results and the activation energy value are evidence to confirm the formation of FeAl when the immersion time is long enough for diffusion. Aluminium rich intermetallic phases are found problematic due to their brittleness. In contrast with, iron rich intermetallic phases,  $Fe_3Al$  and FeAl, are desirable because of their good wear resistance, oxidation resistance, corrosion resistance and specific strength properties [8]. Present study also revealed that, increasing thickness of Al-rich intermetallic compound has caused formation of cracks (Fig. 1 and Fig. 3). Takata et al. examined the microstructures and crystallographic features of  $Fe_2Al_5$  phase formed on pure Fe hot-dipped in a pure Al melt at 750 °C. According to their study, 50  $\mu m$  thick  $Fe_2Al_5$  intermetallic phase can be observed at 750 °C for 60 seconds [9]. In this study intermetallic layer thickness was found less for the same immersion time even at a higher temperature (900 °C) due to the presence of silicon and carbon. Because the growth rate of the

intermetallic layers decreases with increasing carbon content, and is inhibited by silicon atoms [8].

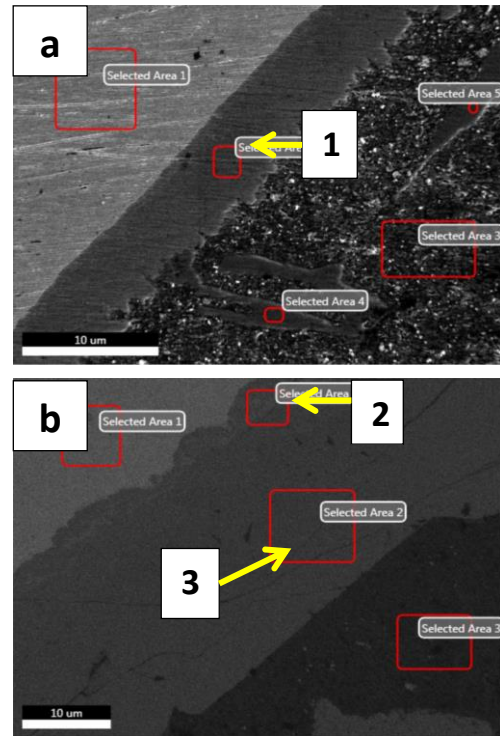


Figure 1. SEM-EDX analyses of intermetallic layer: (a) immersion time: 20s, (b) immersion time: 60s

Table 2. EDX results of intermetallic layers (wt.%).

No	Al	Fe	Si	Phase	$X_{mean}$ ( $\mu m$ )
1	56.18	31.05	11.98	$FeSiAl_5$ (Al-rich)	5.525
2	30.94	59.43	1.27	FeAl (Fe-rich)	3
3	68.14	18.28	9.82	$FeSiAl_8$ (Al-rich)	22.92

Fig. 2 reveals that increasing immersion time was increased the Fe-Al intermetallic layer thickness. The average thickness values are 5.525  $\mu m$  and 22.92  $\mu m$  for 20 and 60 seconds relatively. Pores and cracks were observed both in the intermetallic layer and between the steel/layer interfaces when the immersion time was reached to 60 seconds (Fig. 3).

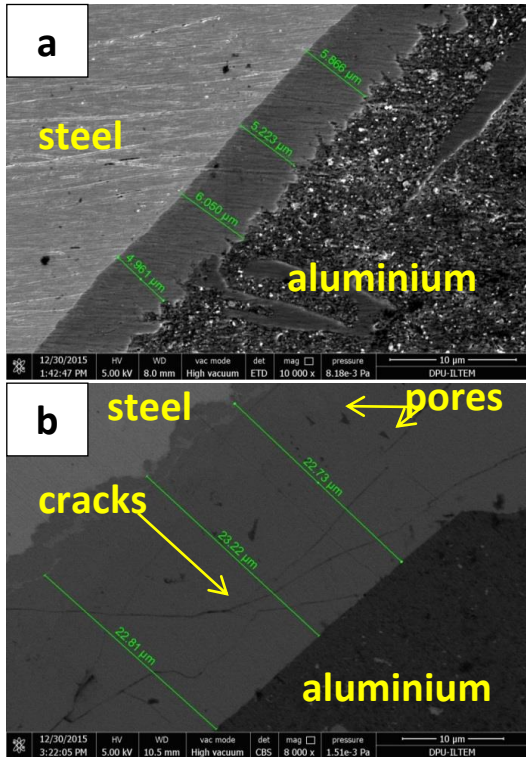


Figure 2. Intermetallic layer thickness (a) immersion time: 20s, (b) immersion time: 60s

In literature, formation of pores during interdiffusion is explained by the Kirkendall effect because of the great difference in diffusion rates between Fe and Al couple [3, 10]. Immersion time may be correlated with welding speed. Starting from this point of view, decreasing welding speed could corrupt the joint quality.

#### 4. Conclusions

Present study investigated the intermetallic phase formation between aluminium and steel. The findings were concluded as follows; Longer immersion time led to the formation of thicker intermetallic layer and Fe-rich intermetallic compound (FeAl). Also percentage of aluminium rose with the increasing time and the brittle Al-rich compound formed. Cracks were observed as the thickness of intermetallic layer increased. Formation of cracks was also attributed to Kirkendall effect.

#### References

[1] Lee, K. and Kumai, S., Characterization of Intermetallic Compound Layer Formed at the Weld Interface of the Defocused Laser Welded Low Carbon Steel/6111 Aluminum Alloy Lap Joint, *Materials Transactions*, Vol. 47 (4), 1178 -1185, 2006.  
 [2] Borrisutthekul, R., Yachi, T., Miyashita, Y., Mutoh, Y., Suppression of intermetallic reaction layer formation by controlling heat flow in dissimilar joining of steel and aluminum alloy, *Materials Science and Engineering A*, vol. 467, 108–113, 2007.

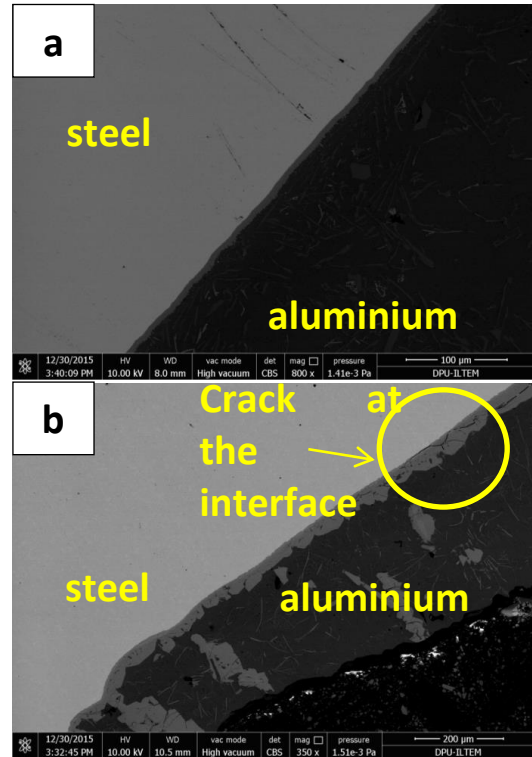


Figure 3. Morphology of intermetallic layers (a) immersion time: 20s, (b) immersion time: 60s

[3] Springer, H., Kostka, A., Payton, E.J., Raabe, D., Kaysser-Pyzalla, A., Eggeler, G., On the formation and growth of intermetallic phases during interdiffusion between low-carbon steel and aluminum alloys, *Acta Materialia*, vol. 59, 1586–1600, 2011.  
 [4] Potesser, M., Schoeberl, T., Antrekowitsch H., Bruckner, J., The Characterization of the Intermetallic Fe-Al Layer of Steel-Aluminum Weldings, *EPD Congress*, 167-176, 2006.  
 [5] Bouché, K., Barbier, F., Coulet, A., Intermetallic compound layer growth between solid iron and molten aluminium, *Materials Science and Engineering A*, vol. 249, 167–175, 1998.  
 [6] Shahverdi, H.R., Ghomashchi, M.R., Shabestari, S., Hejazi, J., Microstructural analysis of interfacial reaction between molten aluminium and solid iron, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 124, 345-352, 2002.  
 [7] Javaherdashti R. (Editor), Nwaoha C. (Editor), Tan H. (Editor), *Corrosion and Materials in the Oil and Gas Industries*, 1st Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, London, 2013.  
 [8] Kobayashi, S. and Yakou, T., Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminum by diffusion-treatment, *Materials Science and Engineering A*, vol. 338, 44-53, 2002.  
 [9] Takata, N., Nishimoto, M., Kobayashi, S., Takeyama, M., Crystallography of Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> phase at the interface between solid Fe and liquid Al, *Intermetallics*, vol. 67, 1-11, 2015.  
 [10] Gao, H., He, Y., Shen, P., Zou, J., Xu, N., Jiang, Y., Huang, B., Liu, C.T., Porous FeAl intermetallics fabricated by elemental powder reactive synthesis, *Intermetallics*, vol. 17 (12), 1041–1046, 2009.



# SYNTHESIS OF FECRNITIMO HIGH ENTROPY ALLOY COATINGS BY TIG PROCESS

Cihan Özorak<sup>a</sup>, Serkan Islak<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Kastamonu University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Materials Science and Nanotechnology Engineering, Kastamonu, TURKEY, E-mail: ozorak@kastamonu.edu.tr; serkan@kastamonu.edu.tr

## Abstract

In this study, FeCrNiTiMo high entropy alloy coating was produced using tungsten inert gas (TIG) process on the medium carbon steel. TIG process was selected because it is a cost-effective approach for melting-based coatings. The coatings were compared in terms of their phase composition, microstructure and hardness. Phase compound and microstructure of coating layers were examined using X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and optic microscope (OM). Images showed that the coatings consist of the cladding zone, interface zone and heat affected zone. Also, the microstructure of the coating was mainly composed of dendrite and discontinuous interdendritic segregation. The surface microhardness of this high entropy alloys up to 450 HV<sub>0.3</sub>, about x times as the substrate and the hardness changed depending on process parameters.

**Keywords:** HEA coating, FeCrNiTiMo, TIG process

## 1. Introduction

High entropy alloys (HEAs) have captivated increasing attentions owing to their unique compositions, microstructures, and adjustable properties in recent years. They are defined as solid solution alloys that contain more than five principal elements in equal or near equal atomic percent (at.%). Normally, the atomic fraction of each component is greater than 5 at.%. The multi-component equi-molar alloys should be located at the center of a multi-component phase diagram, and their configuration entropy of mixing reaches its maximum for a solution phase [1, 2]. HEAs normally have relatively simple phases: a body-centered cubic (BCC) solid solution, and/or a face-centered cubic (FCC) solid solution, with or without nano-precipitates [3, 4].

In recent years, surface coating techniques have been successfully applied on different substrates to provide a better surface property [5, 6]. The most common surface coating techniques are vapor deposition (PVD and CVD), sol-gel, electrolytic coating and hardfacing process (welding and thermal spray). Hardfacing primarily involves deposition of a hard, wear resistant material to the specific areas of the surface of the components by any of the techniques such as welding and thermal spraying [7].

Welding cladding processes contain tungsten inert gas welding (TIG), plasma transferred arc welding (PTA) and laser beam welding (LBW) methods. These techniques rely on a metallurgical bond between the coating and the substrate. Among the weld cladding procedures, tungsten inert gas (TIG) surfacing process is a cost-effective approach applied when reactive materials (as coatings or substrates) are involved [8]. In this method, substrate surface and powder or hard filler wire used for coating

were melted down using arc source and then solidified, which resulted in the formation of a new cladding layer [9, 10]. In this study, production of FeCrNiTiMo high entropy alloy coating by TIG was carried out. Phase compound, microstructure and hardness of coating were examined.

## 2. Experimental Studies

In coating processes, the substrate material used was a 20 mm x 10 mm x 80 mm AISI 1040 steel. In order to place coating powders, holes with 8 mm of width, 1,5 mm of depth and 60 mm of length were drilled on substrates. Before TIG method, surfaces of steel material were cleaned with acetone. The equi-atomic Fe, Cr, Ni, Ti and Mo of the powder mixture, were prepared by mechanically mixing commercially pure elemental powders. Powders were placed in holes over substrate after being mixed with an amount of bonding. Then, samples were left to dry at 100 °C temperature for 30 minutes. The operating principle of TIG process system is schematically shown in Fig. 1. The TIG process parameters used in this research are listed as follows: working voltage 20 V, working current 160 A, the travel speed of the nozzle 72 mm/min, the shielding gas flux (Ar) 12 L/min, electrode type W-%2 ThO<sub>2</sub> and the electrode diameter is 2.4 mm.

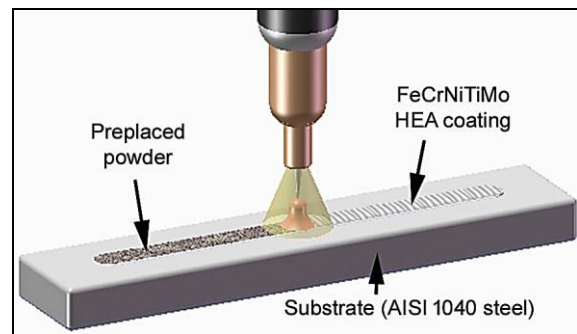


Figure 1. Schematic diagram of the TIG process system

Metallographic specimens were prepared in the normal way by mounting in resin, grinding on water-lubricated silicon carbide papers and polishing with diamond paste down to 1 µm finish. Phases of samples was identified by means of Bruker D8 Advance XRD device model diffractometer with Cu-Kα radiation ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ). The scan ranges from 3° to 90°, with a step size of 0.02° 2θ, and counting time of 0.5 s was applied at each step. The microstructure of coating was evaluated by SEM (FEI QUANTA 250 FEG) and optical microscope (Olympus GX41). Chemical composition of alloys was done by means of energy dispersive spectrometry (EDS) in the SEM. Microhardness measurements were carried out by using Shimadzu HVM-2 model digital microhardness tester. The load was applied for 15 s and at 300 g.

### 3. Results and Discussion

Fig. 2 shows the cross-sectional microstructure of the FeCrNiTiMo HEA coating. The rapid directional solidification can be observed at the bonding area of the coating where the growth direction of columnar grains is perpendicular to the interface, as shown in Fig. 2a. Dendritic microstructure formed partly in the coating layer (Fig. 2b). The reason of formation of the partial dendritic solidification structure may be that multiple elements have different solidification properties.

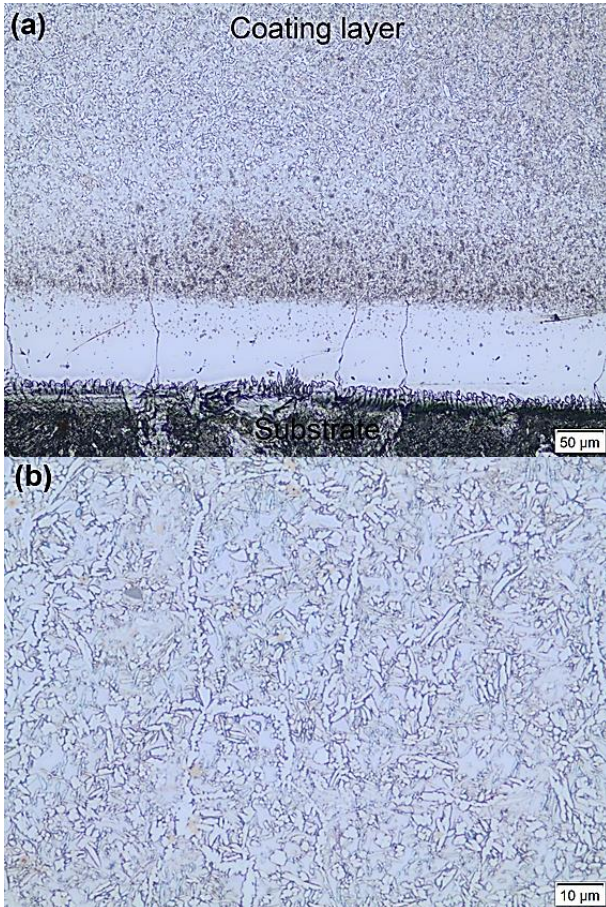


Figure 2. Optical images of coating; (a) general view and (b) center of the coating.

It is very important to obtain element distribution in coating in order to enhance mechanical properties of materials. Fig. 3 shows images of MAP analysis of FeCrNiTiMo HEA coating. The SEM image illustrates fairly homogeneous distribution of Fe, Cr, Ni, Ti and Mo in coating layer. According to image, substrate consists entirely of iron.

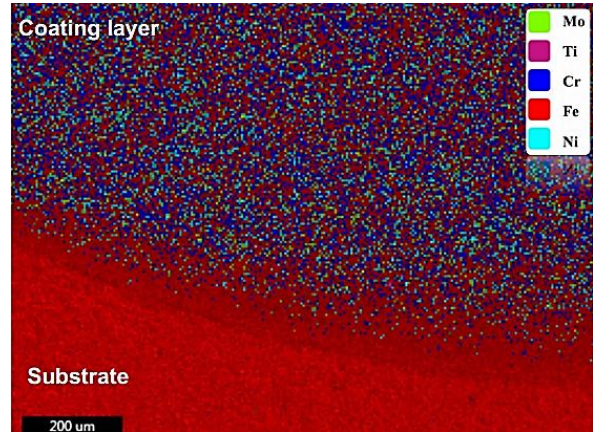


Figure 3. MAP analysis showing element distribution

SEM image and region EDS analysis of HEA coating center are given in Fig. 4. At. % amounts of Cr, Ti, Ni and Mo elements in coating layer are almost the same value. However, the amount of Fe is significantly greater than the other element because Fe element is absorbed into the coating layer during the coating process.

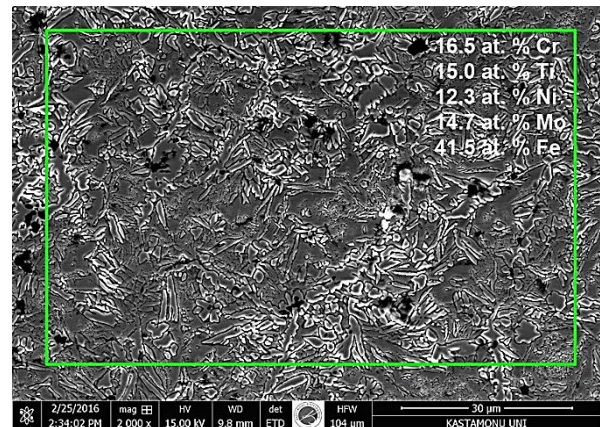


Figure 4. SEM images of the coating and EDS analysis.

It can be seen that some nano scale precipitates are formed in the coating in Fig. 5. Several researcher [11, 12] pointed out that the simple solid solutions or nano precipitates could be easily formed in the HEAs during solidification due to the high mixing entropy and sluggish cooperative diffusion of substitutional solute atoms. Therefore, difficulty in substitutional diffusion of alloying elements and interactions among interdiffusion during partitioning lowered the rates of nucleation and growth, leading to the formation of nanoprecipitates in the coating.



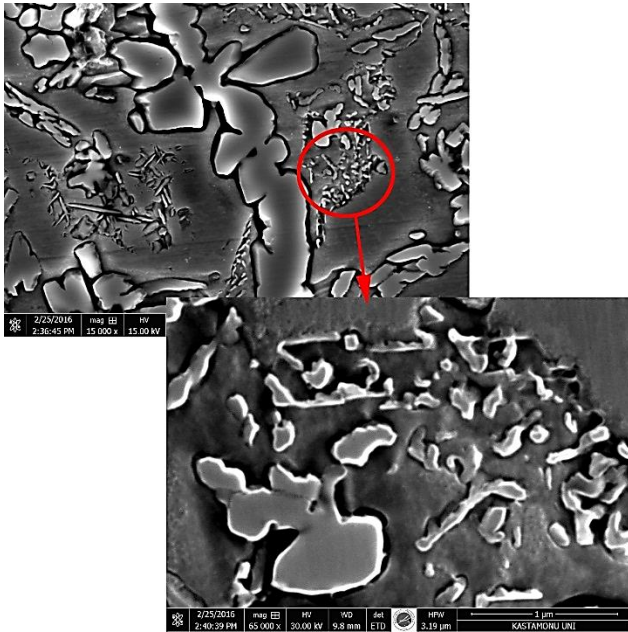


Figure 5. SEM images of formation of nanoprecipitates

Fig. 6 shows the X-ray diffraction patterns of the coatings. The phases in the FeCrNiTiMo coating could be identified as face-centered cubic (FCC) solid solution with diffraction peaks at about  $2\theta=44.0^\circ$ ,  $64.0^\circ$  and  $81.5^\circ$  and body-centered cubic (BCC) solid solution with diffraction peak at about  $2\theta = 42.0^\circ$ . Thus, the Fe, Cr, Ni, Ti and Mo elements are expected to distribute in the supersaturated solid solutions.

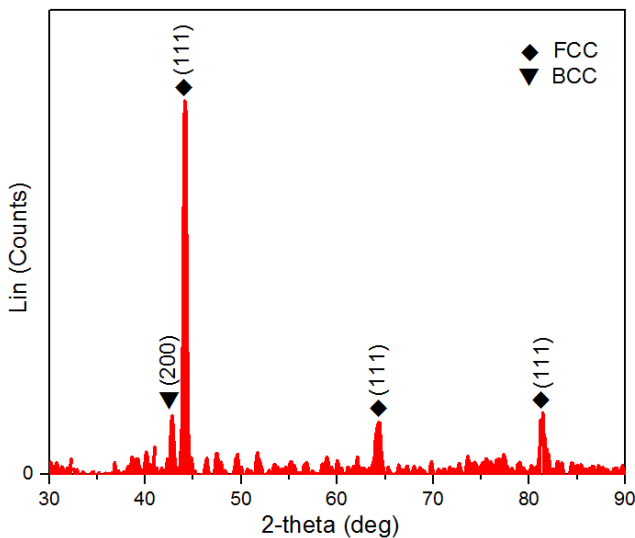


Figure 6. XRD patterns of the FeCrNiTiMo HEA coating.

Fig. 7 shows the micro-hardness distribution ranging from AISI 1040 steel substrate to the surface of the coatings. The average thickness of the coating is about 1.6 mm. The average hardness value of the coating is  $450 \text{ HV}_{0.3}$ . The microhardness of the coating is higher than that of the steel of  $200 \text{ HV}_{0.3}$ . The reasons can be attributed to the

grain refinement, nano precipitates and increased solubility limitation in the coating due to the rapid cooling rate in TIG process.

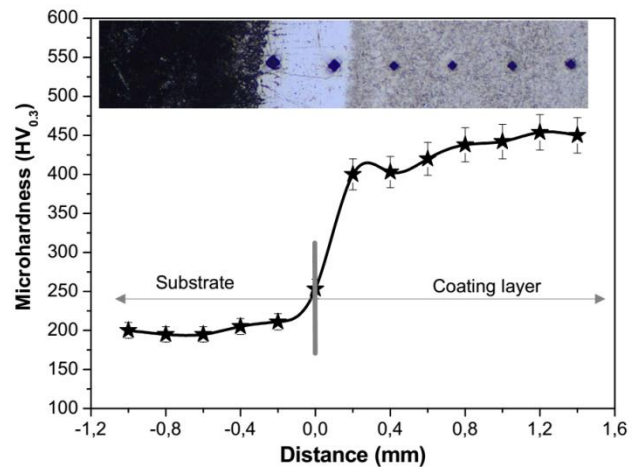


Figure 7. Micro-hardness distribution for coating/substrate

## 4. Conclusions

- A high-entropy alloy (HEA) coating with nominal composition of FeCrNiTiMo is prepared by TIG process.
- The microstructure of the coating is mainly composed of partial dendritic structure. Besides, nano scale precipitates formed in the coating.
- XRD results showed that FeCrNiTiMo HEA coating are composed of mixed FCC/BCC phases.
- The hardness of coating was significantly improved by cladding with the HEA.

## 5. Acknowledgments

The authors would like to thank Kastamonu University, Central Research Laboratory Practice and Research Center Professionals for assistance in SEM and EDS data and Dr. Elif Aşıkuzun for assistance in XRD and hardness.

## References

- [1] Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K., Lu, Z. P., Microstructures and properties of high-entropy alloys, Progress in Materials Science, Vol. 61, 1-93, 2014.
- [2] Zhang, H., Wu, W., He, Y., Li, M., Guo, S., Formation of core-shell structure in high entropy alloy coating by laser cladding, Applied Surface Science, Vol. 363, 543-547, 2016.
- [3] Li, J., Jia, W., Wang, J., Kou, H., Zhang, D., Beaugnon, E., Enhanced mechanical properties of a CoCrFeNi high entropy alloy by supercooling method, Materials & Design, Vol. 95, 183-187, 2016.
- [4] Li, Q. H., Yue, T. M., Guo, Z. N., Lin, X., Microstructure and Corrosion Properties of AlCoCrFeNi High Entropy Alloy Coatings Deposited on AISI 1045 Steel by the

- Electrospark Process, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol 44, 1767-1778, 2013.
- [5] Zhang, D.-W., Lei, T.C., The microstructure and erosive wear performance of laser-clad Ni-Cr3C2 composite coating, *Wear*, Vol. 255, 129- 133, 2003.
- [6] Pang, W., Man, H.C., Yue, T.M., Laser surface coating of Mo-WC metal matrix composite on Ti6Al4V alloy, *Mater.Sci.Eng.A*, Vol. 390, 144-153, 2005.
- [7] Kumar, S., Mondal, D.P., Jha, A.K., Effect of Microstructure and Chemical Composition of Hardfacing Alloy on Abrasive Wear Behavior, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 9, 649-655, 2000.
- [8] Islak, S., Buytoz S., and Karagöz M., Microstructural development on AISI 1060 steel by FeW/B4C composite coating produced by using tungsten inert gas (TIG) process, *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, Vol. 19, 253-259, 2012.
- [9] Buytoz, S., Ulutan, M., In situ synthesis of SiC reinforced MMC surface on AISI 304 stainless steel by TIG surface alloying, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, 3698-3704, 2006.
- [10] Lin, Y.C., Wang, S.W., Wear behavior of ceramic powder cladding on an S50C steel surface, *Tribology International* Vol. 36, 1-9, 2003.
- [11] Tong, C.J., Chen, Y.L., Chen, S.K., Yeh, J.W., Shun, T.T., Tsau, C.H., Lin, S.J., Chang, S.Y., Microstructure characterization of AlxCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements, *Metall. Mat. Trans. A*, Vol. 36A, 881–893, 2005.
- [12] Zhang, H., Pan, Y., He, Y. Z., Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding, *Materials & Design*, Vol. 32(4), 1910-1915, 2011.

# CHARACTERISATION OF $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ POWDERS SYNTHESIZED VIA MECHANOCHEMICAL ACTIVATION METHOD

Cengiz Bagci<sup>a</sup>, Oncu Akyildiz<sup>a</sup>, Hanefi Cinici<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Hitit University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, 19030, Corum-Turkey

<sup>b</sup>Gazi University, Department of Metallurgy and Materials Engineering, 06500, Ankara, Turkey  
cengizbagci@hitit.edu.tr

## Abstract

In this study a series of  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  nanocomposite powders including different amounts of carbon or metal dopant were synthesized by mechanochemical activation method using  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  precursors. After 10 hours calcination at 600 °C, all the samples were characterized with XRD and SEM analysis. Results reveal that the high carbon sample is of phase pure nanoscale spherical particles. TEM examinations show the existence of a uniform carbon coating around the particles.

**Keywords:** Lithium iron phosphate, Mechano-chemical activation

## 1. Introduction

Recently, increasing need for energy storage devices for portable electric vehicles and electronic devices will require high performance rechargeable batteries. Among the various rechargeable batteries, the lithium-ion battery (LIB) has been most intensively used for its outstanding energy and power density performance. Lithium iron phosphate (LFP) is an attractive choice as cathode material in lithium rechargeable battery due to its low cost, less toxicity, relatively high theoretical specific capacity, excellent high temperature performance and abundance in raw materials.

LFP has two abundant forms Olivine-type  $\text{LiFePO}_4$  and Nasicon-type  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ . In  $\text{LiFePO}_4$ , iron ion is in oxidation state of 2+ and in  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , it has oxidation state of 3+ [1]. However, low electrical conductivity of both types of LFP result in poor rate capability at high rates at low temperatures [1-7].

Some alternative methods (i.e. such as solid state synthesis, carbothermal reduction, hydrothermal, sol-gel) are currently used in the production of LFP as solution and solid states. Among them, mechanochemical activation is one of the most common methods for preparing metal and alloy powders, and is mainly based on increasing the chemical reactivity of the mixtures by high-energy ball milling [8-14]. The main reasons for the enhancement of reactivity can be given as: the creation of free valence electrons on the outermost layer of the material and the increase in the surface area where reactions take place. Compared with the classical solid state reaction methods, mechanochemical activation enables the preparation of powders with relatively low particle size, better purity, uniformity and crystallinity [3]. These are mainly determining the characteristic and electrochemical performance of produced LFP.

Specially, carbon coating and metal doping are two important parameters to improve the electrochemical performance of LFP. Namely, a uniform amorphous carbon coating layer serves formation of nano-sized particles by inhibiting the particle interaction and acting as a diffusion barrier for particle growth. On the other hand, a thick carbon layer may inhibit the electrolyte permittivity and lithium ion diffusion. Similarly, doping the LFP with metals like Al, Cr, Zr, Mg, Er, Ti, Nb, etc. increases the electronic conductivity, reduces particle growth, ease lithium diffusion by weakening the Li-O bond and slightly distorts the crystalline structure of LFP depending on its atomic radius [15-18].

The aim of this study is to characterize LFP/C nano composite powders that are produced by mixing the main precursors with different portions of carbon (citric acid) and niobium which was used as metal dopant by using mechanochemical activation method.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

Main constituents for making some laboratory grade LFP,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $\geq 99.99$  wt% trace metal basis) and  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99.9$  wt% trace metal basis) were obtained from Sigma Aldrich Corp. and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  ( $\geq 99.9$  wt% trace metal basis) were obtained from Merck Corp.. Additionally,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\geq 99.9$  wt% trace metal basis) and citric acid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 99% trace metal basis) were obtained from Sigma Aldrich Corp. and used as a doping metal and carbon source, respectively.

### 2.2. Mechanochemical preparation and of LFP

By preparing 10 g batch, the stoichiometric amount of the  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  and citric acid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (exactly  $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}}=1/3$ ) were mechanochemically activated for 5 hours in a planetary ball mill with a ball to powder wt % ratio of 4:1 at 250 rpm. Fritsch pulverisette 5 planetary mill was used for mechanochemical activation and the rotation speed was 400 rpm in the case of acetone due to damping effect of acetone. Table 1 shows the prepared sample labels and their compositions.

After mechanochemical activation, the samples were calcined at 600 °C for 10 h in a tube furnace with high purity (99.99%) argon atmosphere under dynamic conditions.



Table 1 The compositions of  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  samples for mechanochemical activation

Samples	Citric Acid (wt%)	Niobium (wt%)
M00	0	0
M03	0	3
M50	5	0
M53	5	3

### 2.3. Characterization

Differential thermal analysis and thermogravimetric (DTA/TG) was conducted on all mechanochemically activated and calcined LFP samples. Each of the LFP samples was placed in ceramic pans and then heated the temperature rages from room to 1000 °C at a rate of 5 °C/min. The furnace was cooled down to room temperature after reaching at desired temperature.

All the mechanochemically activated LFP samples were characterized by X-ray diffraction in **PANalytical - EMPYREAN** diffractometer equipped with a  $\text{CuK}\alpha$  source ( $\lambda = 15406 \text{ nm}$ ). Tests were performed at 40 kV, 30 mA, and the Bragg angle ( $2\theta$ ) varied from 10° to 70° with a step size of 0.02, and at a scan rate of 1°/min. Whole pattern fitting and manual matching was carried out and the phases were determined using High score plus software.

Scanning electron microscopy (SEM) of all the resultant LFP samples was conducted in a JEOL JSM 6060LV SEM. Powder samples were coated with ~5 nm of an Au/Pd alloy to improve the imaging quality. By using an accelerating voltage of 20 kV in high vacuum mode and secondary electron imaging were imaged at different magnifications. Transmission electron microscopy (TEM) was also performed on a sample which represented high yield of LFP by using FEI Tecnai G2 F30.

### 3. Result and Discussion

The results of the DTA/TG analyses of the mechanochemically activated sample M milling for 5 h are shown in Fig. 1. It can be seen that the oxalate loses the lattice water ~27 wt% over the temperature range from ambient to 260 °C. Following this, additional weight loses were occurring about the temperature of 500 °C due to decomposition of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  in the TG curve. The corresponding DTA revealed the exothermic peak which was assigned to the onset of crystallization of LFP at 514 °C.

Fig. 2 represents the XRD patterns of all mechanochemically activated and subsequently calcined samples. Mechanochemical activation and calcination conditions were same for all samples.

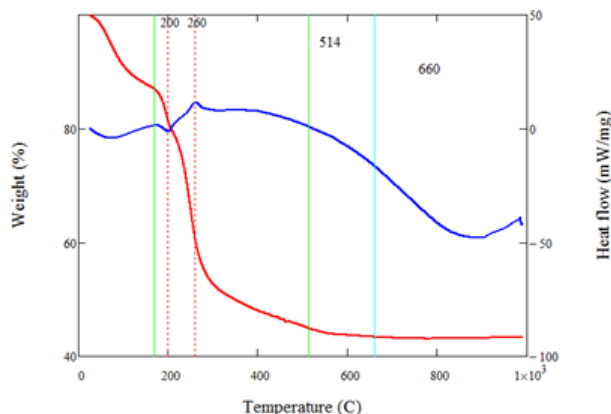


Fig. 1 DTA/TG studies of mechanochemically activated precursor sample before calcination.

All samples (M00, M03, M50, and M53) show similar x-ray patterns with diffraction peaks corresponding to monoclinic ( $\text{P}2_1/\text{c}$ )  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ . However, the varying amounts of impurities were determined in all samples. Peak intensities increase from the sample M00 through the sample M53. This can be attributed to increasing carbon and niobium content and consistent with the similar research by Shin et al. [15]. They reported that metal dopant effects on the more intensive LFP formation and thus electrochemical performance.

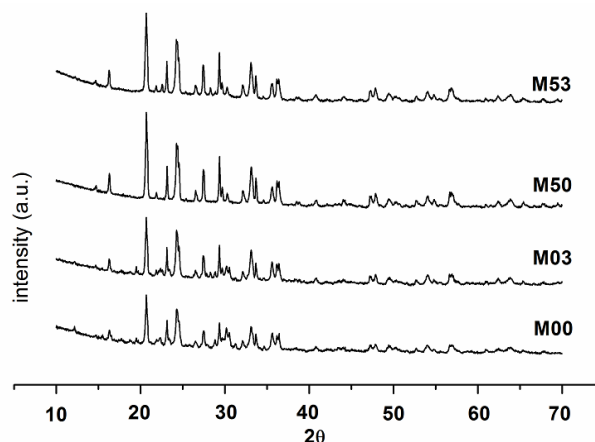


Fig. 2 XRD pattern of mechanochemically activated and subsequently calcined samples at 600 °C for 10 h.

As for SEM result of these four samples; sample M00 (Fig 3a) includes coarse particle because any carbon or metal dopant didn't incorporate in this sample. While increasing amount of the carbon and metal dopant from the sample M03 (Fig. 3b) to the sample M53 (Fig. 3d), the microstructure includes finer globular particles due to the effect of carbon and niobium as mentioned above. Finally, sample M53 which was included higher amount of carbon and niobium in total represent agglomeration of small particles (~200 nm).

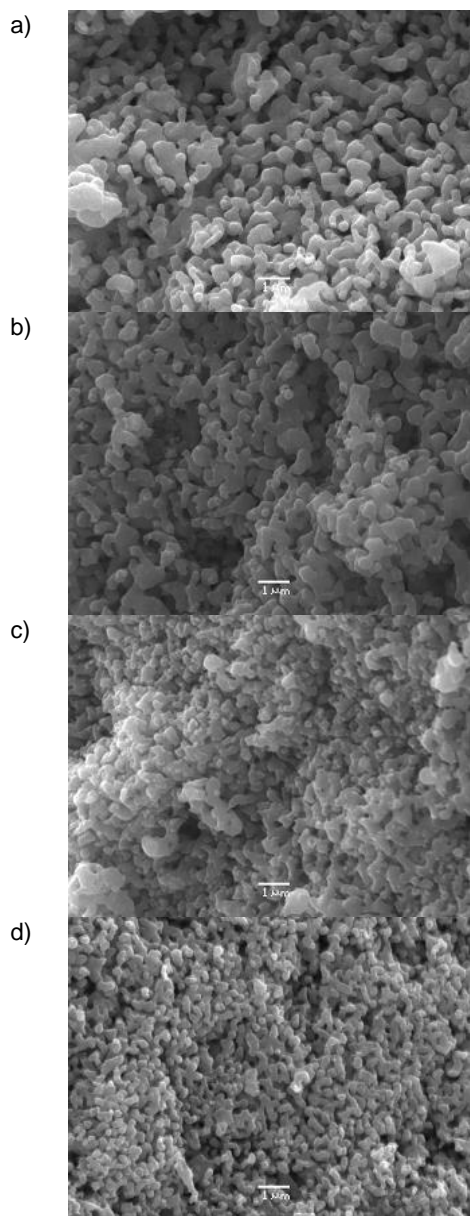


Fig. 3 SEM micrographs of mechanochemically activated LFP. a) M00, b) M03, c) M50, d) M53.

Sample M53 which was better in terms of high yield formation of LFP was imaged in high resolution transmission electron micrograph (HRTEM) in Fig. 4. We can see that the LFP (black part) surrounded with a uniform carbon layer (white part) and the carbon thickness was measured as 6 nm in Fig 4a. Excess carbon layer may cause a decrease in battery capacity during charge and discharge cycles despite the increase in electronic conductivity in the consistence with [20].

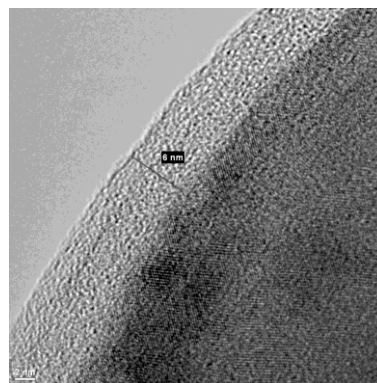


Fig. 4 HRTEM micrograph of LFP/C showing carbon thickness.

#### 4. Conclusion

Enhanced electrochemical performance is expected from phase pure structure of LFP having the uniform and finer particles. This study reveals that the mechanochemical activation enables easy to control of parameters to obtain desired LFP. Increasing the amount of carbon and dopant element in starting composition promoted the formation of LFP. Phase pure, smaller particle with near globular morphology were obtained. The carbon thickness was uniform at nominal values.

#### 5. References

- [1] Karami, H., Taala F. "Synthesis, characterization and application of  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  nanoparticles as cathode of lithium-ion rechargeable batteries" *Journal of Power Sources*, 196(15) 6400–6411, 2011.
- [2] Franger, S., Benoit C., Bourbon C., Cras F.I., "Chemistry and Electrochemistry of Composite  $\text{LiFePO}_4$  Materials for Secondary Lithium Batteries," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (67)1338–1342, 2006.
- [3] Toprakci, O., Toprakci, H.A.K., Ji, L., Zhang, X. "Fabrication and Electrochemical Characteristics of  $\text{LiFePO}_4$  Powders for Lithium-Ion Batteries," *Kona Powder and Particle Journal*, 28, 50-72, 2010.
- [4] Park, S.B., Park, C.K., Hwang J.T., Cho W.I, and Jang H., "The Origin of the Residual Carbon in  $\text{LiFePO}_4$  Synthesized by Wet Milling," *Bull. Korean Chem. Soc*, 32(2), 536-540, 2011.
- [5] Park, S. B., Park, C. K., Hwang, J. T., Cho, W. T., & Jang, H., "Anisotropic Lithium ion Migration in  $\text{LiFePO}_4$ ," *Metals and Materials International* 17(6), 1017–1020, 2011.
- [6] Li, C., Hua, N., Wang, C., Kang X., "Effect of  $\text{Mn}^{2+}$ -doping in  $\text{LiFePO}_4$  and the Low Temperature Electrochemical Performances," *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 1897–1900, 2011.
- [7] Suo, L., Han W., Lu X., Gu L., Hu Y.S., Li H., Chen D., Chen L., Tsukimoto S. and Ikuhara Y., "Highly ordered staging structural interface between  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{FePO}_4$ ," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 5363-5367, 2012.
- [8] Zhang, D., Yu, X., Wang, Y., Cai, R., Shao, Z., Liao, X.-Z., & Ma, Z.-F., "Ball milling-Assisted Synthesis and Electrochemical Performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  for Lithium-Ion Battery Adopting Citric Acid as Carbon

- Precursor," *Journal of The Electrochemical Society*, 156(10), A802, 2009.
- [9] Fey, G. T.-K., Chen, Y. G., & Kao, H.-M. (2009). Electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub> prepared via ball-milling. *Journal of Power Sources*, 189(1), 169–178. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.10.016
- [10] Lv, Y.-J., Su, J., Long, Y.-F., Cui, X.-R., Lv, X.-Y., & Wen, Y.-X., "Effects of ball-to-powder weight ratio on the performance of LiFePO<sub>4</sub>/C prepared by wet-milling assisted carbothermal reduction," *Powder Technology*, 253, 467–473, 2014.
- [11] Chen, Z., Ren, Y., Qin, Y., Wu, H., Ma, S., Ren, J., Amine, K., "Solid state synthesis of LiFePO<sub>4</sub> studied by in situ high energy X-ray diffraction. *Journal of Materials Chemistry*, 21(15), 5604, 2011.
- [12] Koltypin, M., Aurbach, D., Nazar, L., & Ellis, B., "More on the performance of LiFePO<sub>4</sub> electrodes—The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature," *Journal of Power Sources*, 174(2), 1241–1250, 2007.
- [13] Lee, J., Kumar, P., Lee, G., Moudgil, B. M., & Singh, R. K., "Electrochemical performance of surfactant-processed LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material for lithium-ion rechargeable batteries. *Ionics*, 19(2), 371–378, 2012.
- [14] Ojczyk, W., Marzec, J., Świerczek, K., Zając, W., Molenda, M., Dziembaj, R., & Molenda, J. (2007). Studies of selected synthesis procedures of the conducting LiFePO<sub>4</sub>-based composite cathode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 173(2), 700–706.
- [15] Shin, H.C., Park, S.B., Jang, H., Chung, K.Y., Cho, W.I., Kim, C.S., Cho, B.W., "Rate Performance and Structural Change of Cr-doped LiFePO<sub>4</sub>/C During Cycling," *Electrochimica Acta*, 53, 7946–7951, 2008.
- [16] Park, C.K., Park S.B., Park C.H., Shin, H.C., Cho, W.I., and Jang, H., "The Root Cause of the Rate Performance Improvement After Metal Doping: A Case Study of LiFePO<sub>4</sub>," *Bull. Korean Chem. Soc.*, 32(3), 921-926, 2011.
- [17] Morales, J., Trócoli, R., Rodríguez-Castellón, E., Franger, S., Santos-Peña, J., "Effect of C and Au Additives Produced by Simple Coaters on the Surface and the Electrochemical Properties of Nanosized LiFePO<sub>4</sub>," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 63, 29–35, 2009.
- [18] Ma, Z., Shao, G., Wang, G., Zhang, Y., & Du, J., "Effects of Nb-doped on the structure and electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub>/C composites," *Journal of Solid State Chemistry*, 210(1), 232–237, 2014.
- [19] Lee, J., Kumar, P., Lee, G., Moudgil, B.M., Singh, R.K., "Electrochemical performance of surfactant-processed LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material for lithium-ion rechargeable batteries," *Ionic*, 19, 371-378, 2013.
- [20] Kim, J. K., "Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO<sub>4</sub> synthesized by a modified mechanical activation process." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, (69)2371–2377, 2008.

# EFFECT OF TEMPERING TEMPERATURES ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AISI 9254 STEEL

Güzide Buse Türedi <sup>a</sup>, Uğur Özdemir <sup>a</sup>, Ömer Faruk Murathan <sup>b</sup>, Volkan Kılıçlı <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Technology, Gazi University, Ankara, Turkey, E-mail: vkilicli@gazi.edu.tr

<sup>b</sup> Department of Metallurgical and Materials Engineering, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Gazi University, Ankara, Turkey, E-mail: omerfaruk.murathan@gazi.edu.tr

## Abstract

In the present study, effect of tempering temperatures on microstructure and mechanical properties of AISI 9254 spring steel has been investigated. For this purpose, tensile specimens austenitized at 870°C for 30 min and then oil quenched at 80°C. After quenching, specimens tempered at four different temperatures (250°C, 350°C, 450°C and 550°C) for 1 hour. Microstructures of the specimens were characterized by optical microscope. Tensile and hardness test were conducted in order to determine mechanical properties. Experimental results showed that, mechanical properties of AISI 9254 spring steel improved by tempering. By decreasing the tempering temperature, strength and hardness values were enhanced but total elongation decreased.

**Keywords:** AISI 9254 steel, spring steel, tempering temperature, mechanical properties.

## 1. Introduction

AISI 9254 steel is high silicon alloyed commercial spring steel which is most widely used for manufacturing springs. With different heat treatment procedures, mechanical properties of this commercial spring steel can be enhanced which enables making knife, sword and even armors whenever desired mechanical properties are gained [1].

Steels that are hardened subjected to a subcritical heat treatment known as tempering. Tempering improves the toughness of martensitic microstructures but lowers strength and hardness [2]. Tempering provides an alternative procedure to austempering process for enhanced strength and hardness levels [3, 4]. Tempering heat treatments carried out on as-quenched steels by holding in a furnace at 100-650°C temperatures and then cooled down to the room temperature [4].

Tempering temperature and time has a great influence on microstructure and mechanical properties of steels [2, 4-6]. By increasing the tempering temperature, carbides become coarser and spherical. Due to shape and size changes of carbides directly affect the mechanical properties of as-quenched steels.

Increasing tempering temperature has adverse effect on strength parameters (fracture stress and yield stress) but improves elasticity parameters (percent elongation and percent reduction in area) [2].

Tempering temperatures are affected by alloying elements which have an influence on the kinetics of phase

transformations: change of the martensite starting ( $M_s$ ) temperature, stabilization of retained austenite, and carbide formation. Steels having high alloy elements are tempered at higher temperatures in order to obtain higher strength and impact strength, which is called as secondary hardening [4-6].

Researchers demonstrated that tempering time and temperatures have a strong influence on the microstructure. In addition, elongation was improved by increasing tempering temperatures [2, 4-7].

Present study investigates the effect of tempering temperatures on microstructures and mechanical properties of AISI 9254 spring steel.

## 2. Experimental Studies

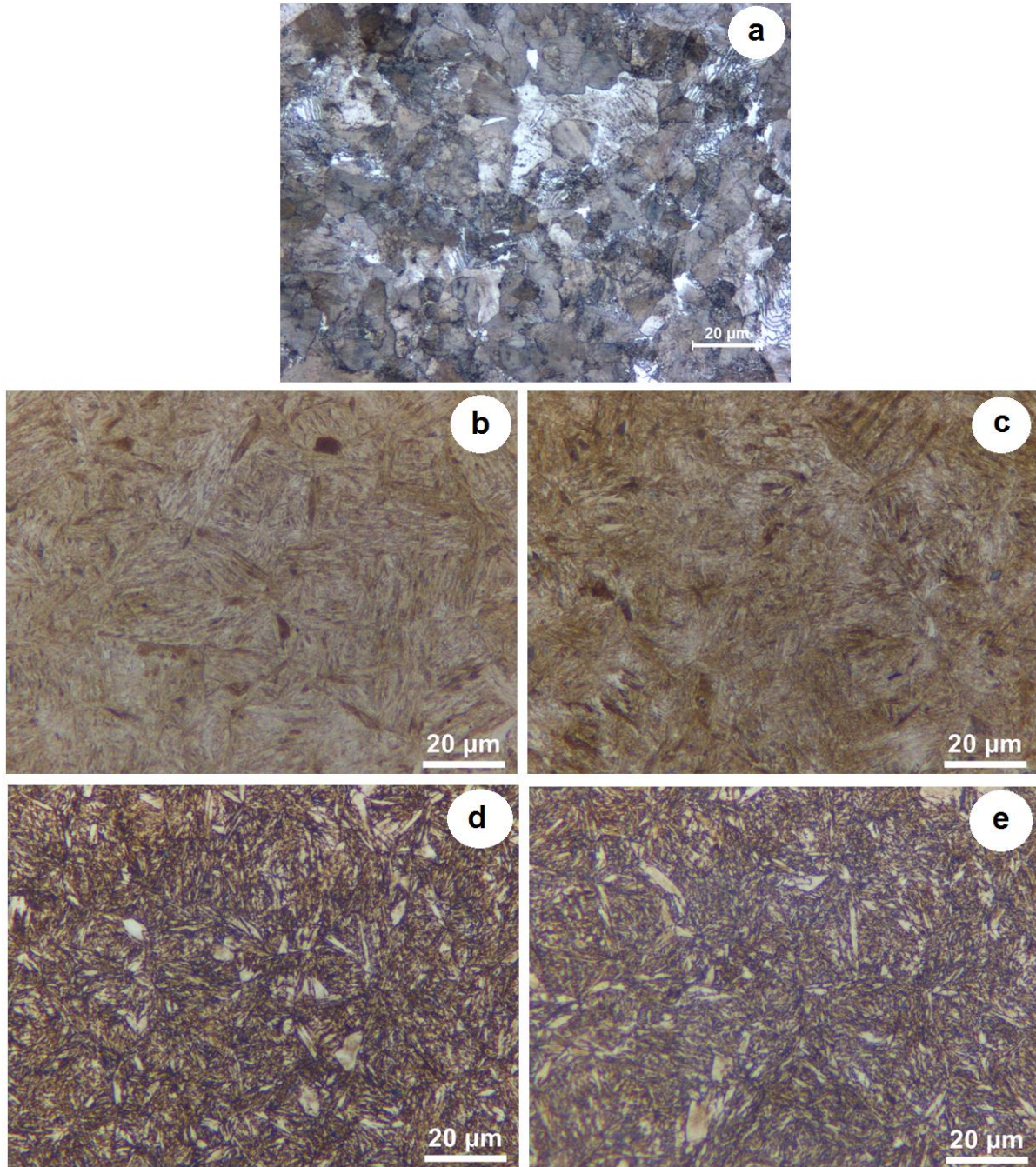
The chemical composition of the AISI 9254 commercial spring steel employed was Fe – 0.581C – 1.548Si – 0.687Mn – 0.018P – 0.016S – 0.63Cr – 0.009Mo – 0.022Ni – 0.002Al – 0.0001B – 0.001Co – 0.01Cu – 0.026Nb – 0.001Ti – 0.001V – 0.045W – 0.001N – 0.001Pb (wt.%). It was supplied in the form of a hot rolled Ø13 mm diameter rod. Specimens were austenitized at 870°C for 30 min followed by quenching in oil at 80°C. After quenching, specimens tempered at four different temperatures; 250°C, 350°C, 450°C and 550°C for 1 hour. Specimens were cut from tensile test specimen's undeformed region then hot mounted for mechanical grinding, polishing up to 1 µm diamond suspension and etched by 2% Nital solution. Microstructure observations were studied by using Leica DMI 5000M optical microscope. Mechanical properties of specimens determined by performing tensile and hardness tests. Tensile tests were carried out at room temperature using an Instron 3369 universal testing machine with 50 kN loading capacity at a constant cross-head speed of 1 mm.min<sup>-1</sup> which corresponds to strain rate of 6.67x10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>. Work of fracture (absorbed energy) was calculated by integrating the area of under the stress-strain curve. Hardness tests were conducted in Emco Duravision 200 universal hardness tester with Vickers 30 kgf hardness method.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Microstructures

As received AISI 9254 steel has entirely fine pearlitic microstructure (Fig.1.a). Fig.1.b, Fig.1.c, Fig.1.d and Fig.1.e illustrates the optical micrographs of the tempered specimens at 250°C, 350°C, 450°C and 550°C for 1 hour respectively. Specimens which were tempered at four different temperatures consist of tempered martensite and retained austenite.





**Figure 1.** Optical micrographs of AISI 9254 steel; a) as received b) tempered at 250°C, c) tempered at 350°C, d) tempered at 450°C and e) tempered at 550°C

Amount of high Si content in medium alloyed steel retards the cementite or carbide formation during air cooling which allows the formation of retained austenite in final microstructure [1]. There is no carbide formation observed in the optical micrographs of tempered specimens (Fig. 1).

As the tempering temperature increases cluster of carbon atoms become larger resulting formation of coarser carbide particles. Tempering at low temperatures  $\epsilon$ -carbide ( $\text{Fe}_2\text{C}$ ) precipitates as very fine (10–100 nm) plates or rods. Above 600°C, all cementite particles have a spherical shape and undergo coagulation only [2, 4]. When

compared with the mechanical properties, as the tempering temperature increases strength, absorbed energy and hardness values decrease. However, total elongation % increases by increasing the tempering temperature.

### 3.2. Mechanical Properties

Mechanical properties of the specimens were given in Table 1. Obviously when compared with as received specimen, heat treated specimen's mechanical properties were enhanced by tempering. The high hardness and brittleness of rapidly quenched steels is the result of the formation of martensite [5]. The main processes that take



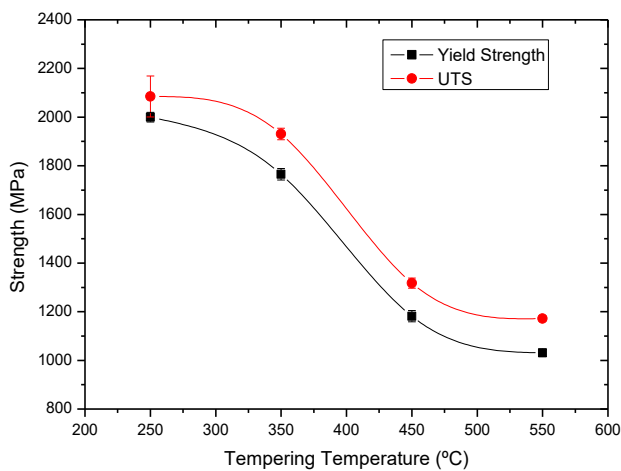
place during tempering are precipitation and recrystallization of martensite. By increasing the tempering temperature, microstructure of steel i.e. carbides coarsened, martensite stress relieved and as a result mechanical properties such as strength, hardness decrease [4, 5]. Mechanical properties of the specimens which were tempered at four different temperatures having tempered martensite in their microstructure, are in good

agreement in existing literature [4-5]. As the tempering temperature decreases, strength, absorbed energy and hardness increases (Fig.2, Fig.4) but total elongation % decreases (Fig.3). These results can be attributed not only coarsening but also shape change of carbides.

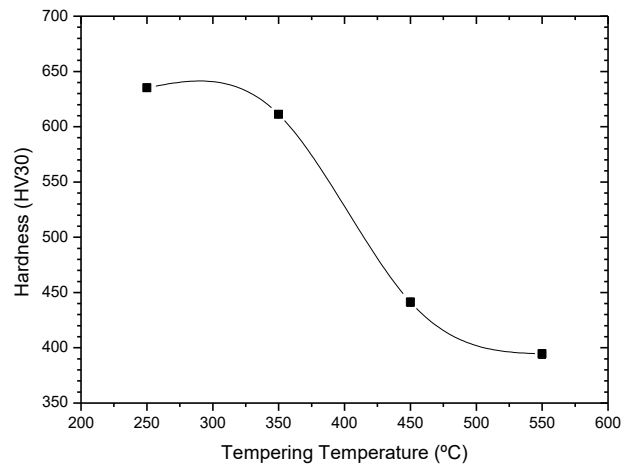
**Table 1.** Mechanical properties of the specimens

Specimen	%0.2 Offset Yield Strength (MPa)	Ultimate Tensile Strength (UTS) (MPa)	Breaking Strength (MPa)	Uniform Elongation (%)	Total Elongation (%)	Reduction in Area (%)	Absorbed Energy (Joule)	Hardness (HV30)	PSE* (GPa%)
As Received	1019.0 ± 14	1085.6 ± 15	823 ± 42	5.8 ± 0.3	8.02 ± 0.8	30.5 ± 5.3	64.9 ± 8.4	328 ± 6.7	8.7
250°C	2000.0 ± 20	2084.8 ± 84.1	2007.2 ± 21.8	5.38 ± 0.4	6.69 ± 1.2	15.2 ± 8.4	120.2 ± 28.7	635.2 ± 3.3	13.95
350°C	1765.4 ± 23.6	1930.7 ± 23.3	1669.5 ± 27.6	5.75 ± 0.1	7.75 ± 1.3	16.9 ± 3.3	89.7 ± 27.3	611.2 ± 2.9	14.96
450°C	1181.55 ± 23	1317.65 ± 20.5	1080.03 ± 13.3	6.04 ± 0.3	8.43 ± 0.3	41.2 ± 0.6	83.2 ± 4.2	441.2 ± 3.7	11.1
550°C	1030.7 ± 15.1	1172.03 ± 10.1	967.5 ± 3.6	6.9 ± 0.1	9.11 ± 0.2	41.5 ± 0.7	79.6 ± 0.1	394.4 ± 4	10.68

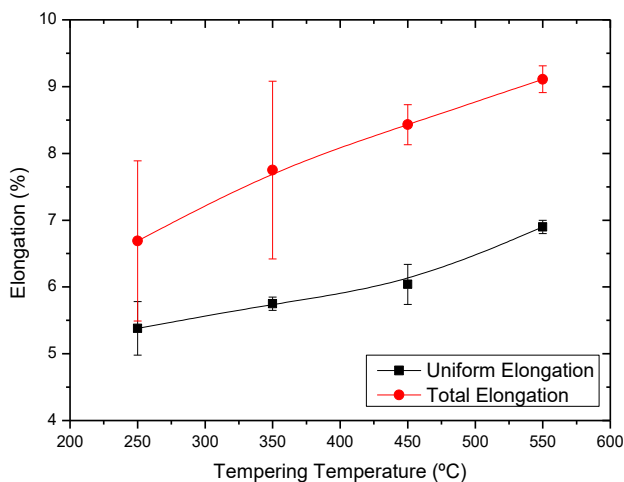
\* PSE: Product of Strength and Elongation which was calculated by multiplication of UTS and total elongation.



**Figure 2.** Effect of tempering temperatures on strength



**Figure 4.** Effect of tempering temperatures on hardness



**Figure 3.** Effect of tempering temperatures on elongation

#### 4. Conclusions

The effect of tempering temperatures on mechanical properties of AISI 9254 steel was investigated in the present study. Following conclusions could be drawn from this study;

1. Microstructure of the quenched AISI 9254 spring steel which was tempered at four tempering temperatures, consist of tempered martensite and retained austenite.
2. Yield and tensile strength, absorbed energy and the hardness values were enhanced as the tempering temperature decreases.
3. By increasing tempering temperature, total elongation increases where the strength and hardness values decrease.
4. Optimum mechanical properties obtained at 350°C tempering temperature.

## **Acknowledgement**

The authors wish to acknowledge the financial supports of Gazi University Scientific Research Fund (Project code: GÜBAP 07/2013-01). The authors are also thanks to Kaan Kaplan Knives for providing of AISI 9254 steel.

## **5. References**

- [1] Cruz, J.A., Rodrigues, T.F.M., Viana, V.D.C., Abreu, H., & Santos, D.B., Influence of temperature and time of austempering treatment on mechanical properties of SAE 9254 commercial steel. *Steel Research international* vol. 83, 22-31, 2012.
- [2] Krauss, G., *Steels: processing, structure, and performance*. Asm International. ISO 690, 2005.
- [3] Davis, J. R., Mills, K. M., & Lampman, S. R., *Metals Handbook*. vol. 1. Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys. ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1990.
- [4] Totten, G. E., & Howes, M. A. (Eds.), *Steel heat treatment handbook*. CRC Press. ISO 690, 1997.
- [5] Bhadeshia, H., & Honeycombe, R., *Steels: microstructure and properties: microstructure and properties*. Butterworth-Heinemann, 2011.
- [6] Won, J. N., Chong, S. L., & Deok, Y. B., Effects of alloy additions and tempering temperature on the Sag resistance of Si-Cr spring steels, *Materials Science and Engineering*, 289(1-2), 8, 2000.
- [7] Htun, M. S., Kyaw, S. T., & Lwin, K. T., Effect of heat treatment on microstructures and mechanical properties of spring steel. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 18(2), 191-197, 2008.

# IN SITU PRODUCTION AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINUM MATRIX ALUMINUM-COPPER INTERMETALLIC COMPOSITE

Diallo Ibrahima Mafouz<sup>1,2</sup>, Ahmet Hilmi Paksoy<sup>2</sup>, Onur Tazegül<sup>2</sup>, Faiz Muhaffel<sup>2</sup> and Hüseyin Çimenoglu<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Metallurgical and Materials Engineering, Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey,

<sup>2</sup>Department of Mechanical Engineering, Institute Polytechnic of Paris, France

E-mail: ibrahima.diallo@edu.supmeca.fr, paksoyah@itu.edu.tr, tazegul@itu.edu.tr muhaffel@itu.edu.tr,

\*cimenoglu@itu.edu.tr

## Abstract

In the present study, a mixture of aluminum and copper with different ratios were compacted and heat treated in order to in situ synthesis of aluminum-copper intermetallic phases. After that to obtain dense microstructure samples were again pressed at elevated temperature. The morphological and microstructural examinations were performed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy assays. Mechanical properties of the compacts were determined by hardness and wear tests. The examinations showed that in the microstructure Al<sub>2</sub>Cu intermetallic phase were formed after heat treatment of the compacts. The hardness of the compacts increased up to 128 HV via increasing of copper percent in the mixture. Among the compacts, the best wear resistance under ball-on-disc configuration was obtained for 15% Cu added compact.

**Keywords:** metal matrix composite, sintering, hardness, wear resistance.

## 1. Introduction

Aluminum metal matrix composite materials (MMCs) have been extensively investigated for more than three decades due to their low cost, high stiffness, easy fabrication, high temperature creep behavior, isotropic properties and excellent strength-weight ratio [1]. MMCs have mainly been produced via powder metallurgical methods due to the poor wettability of the ceramic reinforcement by liquid aluminum. Particulate reinforced composites consist of a uniform distribution of strengthening particles within a matrix. There are various methods to reinforce aluminum matrices with particles, however in situ reaction technique is one of the most efficient and most used the method for many applications [2]. Among these methods, high thermodynamic stability of in situ reinforcements favors in situ reaction technique [3].

It is well known that the mechanical properties of MMCs are controlled by the size and volume fraction of the reinforcements but the interface between the matrix and the reinforcement mainly plays the most important role in determination of the properties of the aluminum metal matrix composite materials [4,5]. The good interfacial bonding between the matrix and reinforcement takes place during the in situ process and this phenomenon directly affect mechanical properties of the material positively.

In the present study, in situ reaction generated aluminum matrix aluminum-copper intermetallic reinforced composite materials were produced. The influence of aluminum-

copper intermetallic phase explained by microstructural examinations and mechanical tests applied to the compacts such as micro hardness and wear tests at room temperature in details.

## 2. Materials and methods

Spherical shaped aluminum and copper powders under 325 mesh with 99% purity were selected for compacting process. Three different batches of starting powders were prepared to constitute the following compositions: 100 wt. % Al, 15 wt. % Cu + 85 wt. % Al and 30 wt. % Cu + 70 wt.% Al. Pre-mixed powders pressed firstly at room temperature and a constant pressure of 15 bar and for 10 min and after heat treatment of the compacts at 250 °C, the compacts pressed again to reduce the porosities occurred during in situ phase generation.

In order to evaluate the microstructure, traditional metallographic preparations were applied to the compacts. Each sample was ground progressively by using 400, 600, 800 and 1200 grit SiC paper. After grinding, samples polished by using a solution of 3 µm diamond and napless cloth. In order to calculate the density and porosity amounts of the samples before and after sintering process, water immersion method which based on Archimedes principle was chosen.

A scanning electron microscope (SEM, Hitachi TM-1000) was used for investigating the microstructure of the sintered and non-sintered samples. In order to reveal the phases and phase transformations during the heat treatment, X-ray diffractometry (XRD, GBC MMA) analyses were applied within a 2θ range from 20° to 80° using Cu Kα radiation.

Tribological behavior of the samples was examined by using pin-on-disc wear tester (CSM Instruments). The wear test was performed against to 6 mm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ball at room temperature and the test parameters were set as 2 N load, 50 m sliding distance and 5 cm/s sliding speed. Results of the wear tests were evaluated according to volume of the material loss measured by a profilometer (Veeco Dektak 6 M). Furthermore, friction coefficient of the tests was recorded during wear tests via the software of the wear tester.

The microhardness of the compacted and sintered samples was calculated by using a Vickers micro-hardness tester (Shimadzu) using a standard Vickers indenter, under a load of 500 g and 15 s dwell time.

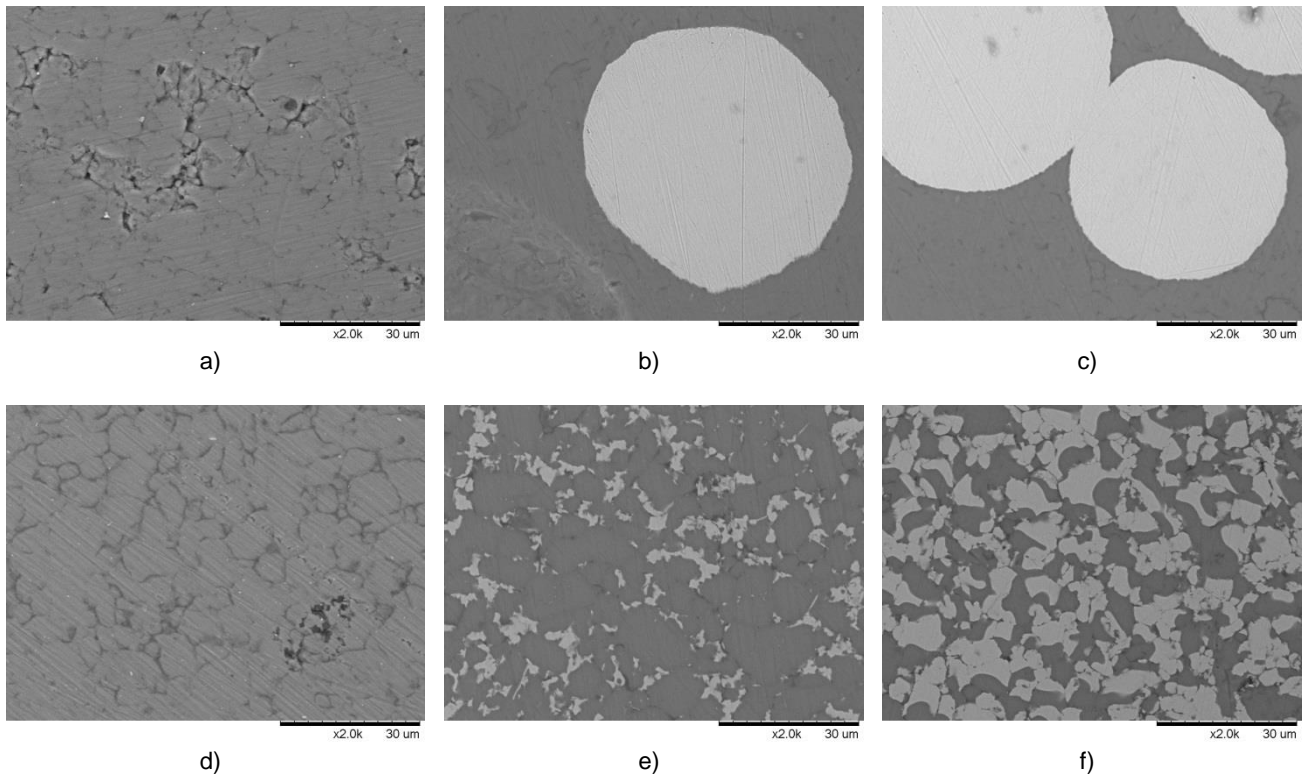


Figure 1: SEM micrographs of compacted and sintered samples: a) %100 Al, non-sintered, b) %15 Cu - %85 Al, non-sintered, c) %30 Cu - %70 Al non-sintered, d) %100 Al sintered, e) %15 Cu - %85 Al, sintered f) %30 Cu - %70 Al sintered.

### 3. Results and discussion

Comparison of the calculated and measured densities is shown in Table 1. These results showed that the compacting pressure was enough to produce non-porous composite compacts and however after in situ reactions during heat treatment porosity levels increased slightly. The increasing porosity percent after sintering can be attributed to Kirkendall effect.

Table1. Calculated and Archimedes densities.

Sample	Archimede's density (g/cm <sup>3</sup> )	Calculated density (g/cm <sup>3</sup> )	Porosity (%)
100% Al	2.56	2.52	1.56
Sintered 100% Al	2.56	2.41	5.86
15%Cu-85%Al	2.94	2.89	1.36
Sintered 15%Cu-85%Al	2.87	2.84	0.91
30%Cu-70%Al	3.31	3.30	0.42
Sintered 30%Cu-70%Al	3.22	3.09	3.92

SEM micrographs of the sintered samples are presented in Figure 1. When the non-sintered microstructure of the copper containing compacts is considered, spherical copper powder particles were randomly distributed inside the aluminum matrix and there was no strong bonding observed neither with other particles nor with matrix. On the contrary, during sintering process copper particles

reacted with the aluminum and formed the second phase considered as intermetallic compound. Also, via increasing the weight percent of the copper in aluminum matrix up to 30 wt.%, a network between the phases formed and more homogenous distributed structure was obtained.

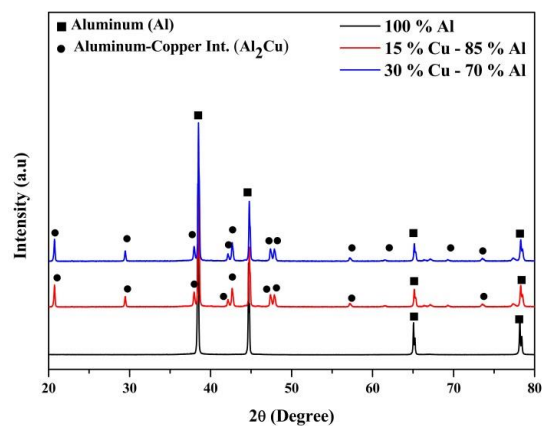


Figure 2: XRD spectra of the sintered samples with different ratios of copper.

XRD spectra of the compacted samples after sintering process are shown in Figure 2. After sintering at 550 °C for 6 hours, the products of the chemical reaction which was taken place between aluminum and copper determined as an aluminum copper intermetallic (Al<sub>2</sub>Cu). Moreover, when the copper containing samples were of concern, all the

copper powders in the compacts reacted with aluminum and formed the intermetallic phase with aluminum according to phase diagram of Al-Cu [6].

Microhardness values of the 0, 15 and 30 wt.% Cu containing samples were determined as 37, 92 and 128 HV<sub>0.5</sub>, respectively. Based on the obtained results, when the copper content increased, the hardness also increased and finally the highest hardness was reached for 30 wt.% Cu containing sample. This phenomenon can be interpreted by high hardness of the intermetallic compound in aluminum matrix. [7-8]

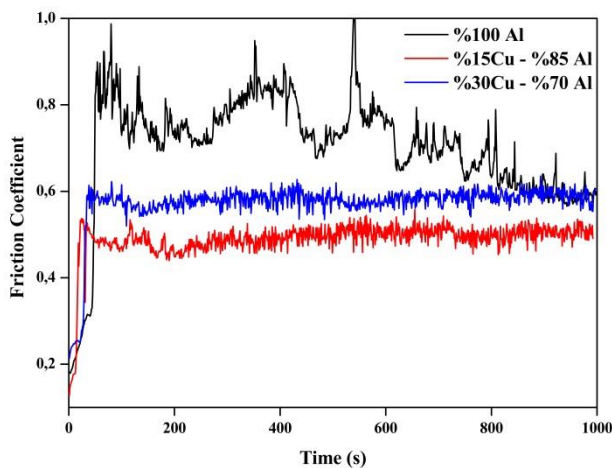


Figure 3: Friction coefficients of samples under 2 N load at room temperature.

The coefficient of friction (COF) variations of the samples during wear tests is shown in Figure 3. It is observed that when COF curves of representative the copper reinforced samples showed similar tendency, unreinforced pure aluminum sample had a sharp increase and decreased due to low wear resistance and third body abrasion effect of detached particles from the wear surface. Among the samples, minimum stabilized coefficient of friction was appeared at 15 wt.% Cu containing sample. It may be inferred that the amount of the intermetallic compound in the samples played a major role in controlling friction coefficient [10].

The wear rates of the samples are presented in Table 2. The calculated wear rates of the samples are directly proportional with the friction coefficients. As similar with the COF values, minimum wear rate was obtained for 15 wt.% Cu containing sample. This result clearly showed that the increase of copper in the compact reduced the wear resistance of the aluminum MMC after a critical amount.

Table 2. Wear rates of samples.

Sample	Wear Rate (mm <sup>3</sup> /m)
100% Al	50x10 <sup>-4</sup>
15 wt.% Cu – 85 wt.% Al	1.55x10 <sup>-4</sup>
30 wt.% Cu – 70 wt.% Al	9.25x10 <sup>-4</sup>

## 4. Conclusion

Sintering process sustained in situ reaction and formed homogenously distributed aluminum-copper intermetallic compound in aluminum matrix copper reinforced compacted composite materials. Moreover, the increase on the amount of copper reinforcement, improved the hardness and wear resistance up to 15 wt.% C reinforcement but the wear resistance decreased when the Cu amount increased to 30 wt.% due to the brittle nature of Al<sub>2</sub>Cu intermetallics.

## References

- [1] T.W. Clyne, P.T. Withers, An Introduction to Metal Matrix Composites, Cambridge University Press, 1993.
- [2] J.M. Torralba, F. Velasco, C.E. Costa, Compos. A, 33 (2002), pp. 427–434. doi:10.1016/S1359835X(01)00104-X
- [3] V.C Nardone, J.R Strife, Metall. Trans., 18A (1987), p. 109.
- [4] Won-Bae Lee, Kuek-Saeng Bang, Seung-Boo Jung. Effects of intermetallic compound on the electrical and mechanical properties of friction welded Cu/Al bimetallic joints during annealing, doi:10.1016/j.jallcom.2004.07.057
- [5] A.C. Larson, R.B.V. Dreele. General Structure Analysis System (GSAS) Los Alamos National Laboratory Report LAUR (2004), pp. 86–748, doi:10.1016/j.jallcom.2016.01.245
- [6] Metallography, Structures and Phase Diagrams, Metal Handbook, OH, 1973, p. 259.
- [7] Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites. S.C Tjong, Z.Y Mal. doi:10.1016/S0927-796X(00)00024-3.
- [8] Formation of Al<sub>2</sub>Cu and AlCu intermetallics in Al(Cu) alloy matrix composites by reaction sintering M. Aravind, P. Yu, M.Y. Yau, Dickon H.L. Ng. doi:10.1016/j.msea.2004.04.013.
- [9] Dayanand M Goudara, K. Rajub, V.C. Srivastavac, G.B. Rudrakshid. Effect of copper and iron on the wear properties of spray formed Al–28Si alloy. doi:10.1016/j.matdes.2013.04.018.



# INVESTIGATION OF AGING TIME EFFECT ON THE PHASE STRUCTURE OF HIGH-TEMPERATURE Cu-Al-Fe SHAPE MEMORY ALLOY

## YAŞLANDIRMA ZAMANININ Cu-Al-Fe YÜKSEK SICAKLIK ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMININ FAZ YAPISI ÜZERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Köksal YILDIZ, Mediha KÖK, Fethi DAĞDELEN

Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 23119, Elazığ-Türkiye e-posta: kyildiz@firat.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, Cu-13Al-5Fe (% ağırlıkça) yüksek sıcaklık şekil hatırlamalı alaşımının faz yapısının ve martensit dönüşüm özelliklerinin yaşlandırma zamanına bağlı olarak değişimi incelendi. Yaşlandırma zamanının alaşımın faz yapısı üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu ve yaşlandırılmış tüm numunelerde  $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$  faz ayrışma reaksiyonunun meydana geldiği görüldü. Artan yaşlandırma zamanı ile bu ayrışma reaksiyonunun ilerlediği X-ışını analizlerinden ve optik mikroskop görüntülerinden tespit edildi. Kritik yaşlandırma süresinin 4 saat olduğu belirlendi ve DSC eğrilerinden, 4 saatlik yaşlandırma süresi hariç, diğer tüm yaşlandırma sürelerinin alaşımın martensit dönüşüm özellikleri üzerinde anlamlı bir değişikliğe neden olmadığı görüldü.

**Anahtar kelimeler:** Cu-Al-Fe; Yaşlandırma; Martensit dönüşüm; DSC

### Abstract

In this study, the phase structure and martensitic transformation properties of Cu-13Al-5Fe (% by weight) high temperature shape memory alloy were examined depending on the aging time. It is seen that the aging time had a significant effect on the phase structure of the alloy and  $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$  decomposition reaction occurred in the all aged samples. By increasing aging time, the progress of the decomposition reaction was identified by X-ray analysis and optical microscope images. It was determined that critical aging time was 4 hours and except for the 4-hour aging time, all other periods of aging does not cause a significant change on the martensitic transformation properties of the alloy in DSC measurement results.

**Keywords:** Cu-Al-Fe; Aging; Martensitic transformation; DSC

### 1. Giriş

NiTi ve Cu bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar, çeşitli mühendislik uygulamalarında sıcaklık aktüatörü ve sensörü olarak oldukça fazla talep görmektedir. Çünkü, bu alaşımlar şekil hatırlama etkisi göstermektedir. Çoğunlukla bu alaşımların dönüşüm sıcaklığı 150 °C'nin altındadır. Bu tür şekil hatırlamalı alaşımlar yüksek sıcaklık gerektiren, gaz türübini, roket motoru, otomobil motoru ve nükleer reaktörlerde kullanılmamaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklık şekil hatırlamalı alaşımlara ihtiyaç vardır [1].

Cu bazlı alaşımlar, Cu-Zn, Cu-Sn ve Cu-Al ikili alaşım grupları olarak ayrılabilir. Bu alaşımlar içinde, Cu-Al alaşımlarına genellikle Ni, Be, Zn ve Mn elementleri katılarak ikili Cu-Al alaşımının geliştirilmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır [2]. Çoğunlukla kullanılan Ni, Mn ve Zn elementleri geçiş elementleridir ve bu elementlerin katılanmasıyla elde edilen Cu-Al alaşımlarının kullanılabilirliğinin arttığı gözlenmiştir. Bu çalışmada, literatürde yapılan [3-5] çalışmalar arasında bir iki çalışmadan başka rastlanmayan, Cu-Al alaşımına geçiş metali olan demir katkısı yapılarak, Cu-Al-Fe alaşımı üretilmiştir. Bu alaşım, yeni bir alaşım sistemi olduğu için geliştirilmek üzere değişik zaman aralıklarında 400 °C'de yaşlandırma (ageing) yapılmıştır. 400 °C'de yaşlandırma yapılmasının nedeni, bu sıcaklık değeri eutectoid decomposition'ın altında olmasıdır. Yapılan bu yaşlandırma işleminin alaşımın başta faz yapısı olmak üzere, diğer önemli parametreleri üzerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

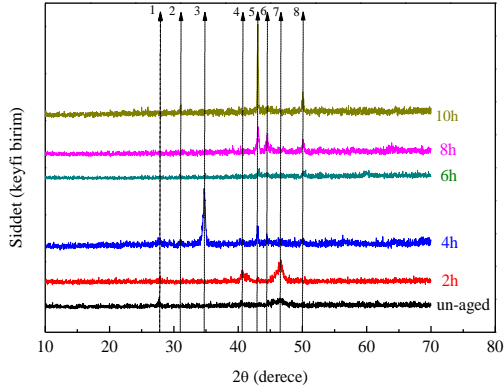
### 2. Deneysel İşlemler

Deneysel işlemler için küçük parçalar şeklinde hazırlanan Cu-13Al-5Fe (% ağırlıkça) alaşım numuneleri, kesme zorunun etkisini yok etmek ve alaşımın tek faza sahip olması için, 900 °C'de 30 dakika ısıtılma tabii tutularak alaşım numunelerinin *betatization*'u sağlandı. Daha sonra hazırlanan alaşımlar fırın içerisinde 400 °C'de 2, 4, 6, 8 ve 10 saat yaşlandırıldı ve sonra tuzlu buzlu suda ani soğutulmuş test numuneleri hazırlanmış oldu. Yaşlandırma işleminin numunelerin kristal yapıları üzerindeki etkilerinin tespiti için X-ışınları analizleri (D-8 Bruker diffractometer), dönüşüm sıcaklıklarındaki değişimlerin belirlenmesi için ise DSC ölçümleri (Perkin Elmer Sapphire DSC) yapıldı. Numunelerin yüzeyleri önce zımparalanarak düzeltildi ve daha sonra da 2,5 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O + 48 mL metanol + 10 mL HCl çözeltisi ile dağlandı. Numunelerin mikroyapısal analizleri optik mikroskop (Nikon Eclipse MA200) yüzey görüntüleri alınarak gerçekleştirildi.

### 3. Bulgular ve Tartışma

X-ışınları ölçüm sonuçlarına göre (Şekil 1), yaşlandırmaya maruz bırakılmayan ana numunede, piklerin şiddetinin düşük olduğu ve yayvan bir şekilde olduğu tespit edilmiştir. 2 saatlik yaşlandırma zamanı ile, belirgin olmayan piklerin şiddeti artmıştır. Bu pikler  $\beta_1$  martensit fazına ait piklerdir. 4 saatlik yaşlandırma sonucunda, yaşlandırılmamış ve 2 saat yaşlandırılmış numunelerin X-ışını desenlerinde farklı olan,  $2\theta \approx 35^\circ$  civarında yeni bir

keskin pik ortaya çıkmıştır ve bu pike ait faz  $\beta_1'$  fazıdır. Ayrıca  $2\theta \approx 43^\circ$  civarında belirlenen pik  $\gamma_2(\text{Cu}_9\text{Al}_4)$  fazına [6] ve martensit  $\beta_1'$  fazına aittir. Yani 4 saat yaşlandırmaya maruz bırakılan alaşım numunesinde  $\gamma_2$  faz çöktelleri yapı içerisinde görülmeye başlamıştır. Ancak  $\beta_1'$  fazına ait pikin daha keskin ve şiddetinin yüksek olması, bu fazın baskın olduğunu bize gösterir.  $2\theta \approx 43^\circ$  civarındaki pik 6, 8 ve 10 saatlik yaşlandırma zamanları ile iyice belirgin hale gelip, pikin şiddetinde artış meydana gelmiştir. Ayrıca bu sıcaklıklarda yaşlandırılan numunede  $2\theta \approx 50^\circ$  civarında  $\alpha$  fazına ait pik görülmeye başlamıştır. Bütün sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, X-ışınları piklerinden 4 saatlik yaşlandırma zamanının önemli bir yaşlandırma zamanı seçimi olduğu düşünülmektedir [6,7]. Sonuç olarak, 4 saatlik yaşlandırma süresi ile alaşımın yapısında meydana gelen değişiklikler belirgin bir şekilde ortaya çıkmaya başlamıştır.



**Şekil 1.** Yaşlandırılmamış ve 400 °C'de 2, 4, 6, 8 ve 10 saat yaşlandırılmış numunelerin X-ışınları desenleri. Numaralandırılan piklerin temsil ettikleri fazlar: 1; martensit, 2; martensit, 3; martensit, 4; martensit, 5; martensit+çökteli ( $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ), 6; martensit+çökteli ( $\text{Fe}(\text{Al,Cu})$ ), 7; martensit, 8;  $\alpha$  fazı.

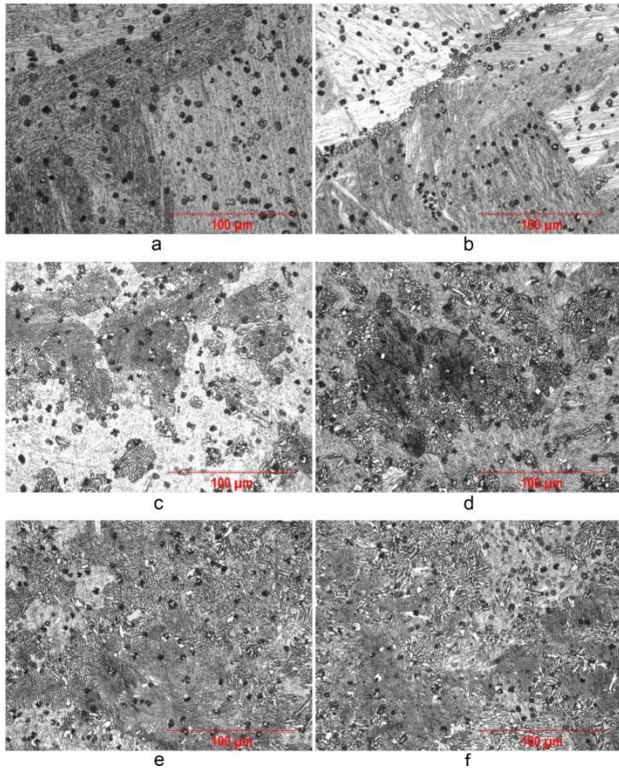
Şekil 2 a-f'de yaşlandırılmamış ve 400 °C'de 2, 4, 6, 8 ve 10 saat yaşlandırılmış numunelerin yüzey morfolojilerinin optik mikroskop görüntüleri gösterilmektedir. Alınan optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde, artan yaşlandırma zamanı ile numunelerin yüzey morfolojilerinde yapısal değişimlerin meydana geldiği görülmektedir. Şekil 2 a,  $\beta$  bölgesinde ısı işlem yapılan yaşlandırılmamış numunenin optik mikroskop görüntüsüdür. Şekil 2 a'dan, yaşlandırılmamış numunenin mikroyapısının beklenildiği gibi net bir şekilde görülen  $\beta_1'$  martensit plakalar ve  $\text{Fe}(\text{Al,Cu})$  çöktellerini ihtiva görülür [8]. Bununla birlikte, 2 saatlik yaşlandırmaya maruz bırakılan numunenin mikroyapısını gösteren Şekil 2 b'deki görüntü incelendiğinde, yaşlandırmanın etkisiyle alaşımın mikroyapısında farklılıkların ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Martensit plakalar ve  $\text{Fe}(\text{Al,Cu})$  çöktellerine ilaveten yapı içerisinde tane sınırlarında yeni bir fazın çekirdeklenerek büyüme başladığı görülmektedir. Şekil 1'deki X-ışınları desenleri ile birlikte değerlendirildiğinde, alaşıma

uygulanan 400 °C'deki 2 saatlik yaşlandırma işlemi ile alaşımda faz ayrışma reaksiyonu meydana gelmiştir. Cu bazlı alaşımlarda,  $\beta$  fazı yüksek sıcaklık denge fazıdır fakat bu faz quench işlemi vasıtasıyla ve bu alaşımların konfigürasyonel olarak düzenli kaldıkları quench işlemi sırasında düşük sıcaklıklarda yarı kararlı bir faz olarak kalabilmektedirler. 565 °C'nin altındaki sıcaklıklarda  $\beta$  fazının ayrışması kompleks dönüşümler içerir ve yarı kararlı  $\beta_1$  fazı, bir düzensiz-düzenli faz dönüşümü ile  $\beta$  fazından ortaya çıkar. En sonunda ise hem  $\beta_1$  fazı hemde  $\beta$  fazı  $\alpha+\gamma_2$  denge yapısına ayrışır [7]. Sonuç olarak, biz 400 °C'de 2 saatlik yaşlandırma işlemi ile alaşım numunesinde  $\beta_1 \rightarrow \alpha+\gamma_2$  faz ayrışma reaksiyonunun meydana geldiğini düşünmekteyiz. Şekil 2 c-f'deki yüzey morfolojisi görüntülerinden, artan yaşlandırma zamanı ile  $\beta_1 \rightarrow \alpha+\gamma_2$  faz ayrışma reaksiyonunun oldukça ilerlediği ve 4 saatlik yaşlandırmadan sonra numune yüzeylerinin neredeyse tamamen  $\alpha+\gamma_2$  faz bileşenleri ile kaplandığı görülmektedir.

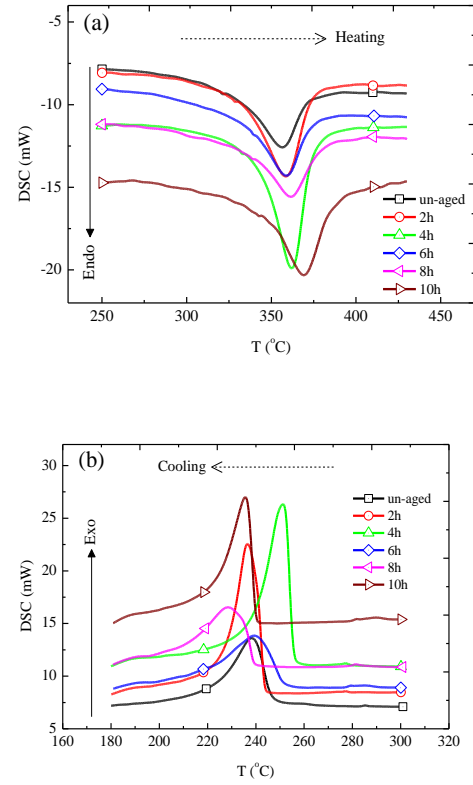
Yaşlandırma zamanının alaşım numunelerinin dönüşüm sıcaklıkları üzerine olan etkileri ısıtma ve soğutma DSC eğrileri alınarak incelendi. DSC ile yapılan ölçümler sonucu (Şekil 3 ve Tablo 1), numunelerin dönüşüm sıcaklık değerlerinin, artan yaşlandırma zamanıyla düzenli bir artış veya azalış göstermediği tespit edilmiştir. Austenit başlangıç ve martensit başlangıç sıcaklıklarının değerlerinde 4 saatlik yaşlandırma zamanına kadar artış gözlenirken, 4 saatlik yaşlandırma işleminden sonra bir düşüş meydana gelmiştir. 8 ve 10 saat yaşlandırılmış alaşım numunelerinin dönüşüm sıcaklıkları değerlerinin yaşlandırılmamış alaşım numunesinin dönüşüm sıcaklığı değerlerine çok yakın değerlere sahip oldukları gözlenmiştir. Aynı şekilde 2 saat yaşlandırılan alaşım numunesinin dönüşüm sıcaklığı değerlerinin de 4 saat yaşlandırılan alaşım numunesinki ile hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. DSC sonuçları bize diğer ölçümlerde de olduğu gibi, 4 saatlik yaşlandırma zamanının anahtar bir zaman dilimi olduğunu gösterir. Sonuç olarak, 400 °C'de 4 saatlik yaşlandırma işleminin haricindeki yaşlandırılmış alaşım numunelerinin dönüşüm sıcaklıklarının yaşlandırılmamış alaşım numunesinin dönüşüm sıcaklığına geri dönme eğiliminde oldukları görülmektedir

**Tablo 1.** Yaşlandırılmamış ve 400 °C'de 2, 4, 6, 8 ve 10 saat yaşlandırılmış numunelerin dönüşüm sıcaklıkları ve ortalama entalpi değerleri.

Numune	A <sub>s</sub> (°C)	A <sub>p</sub> (°C)	A <sub>f</sub> (°C)	M <sub>s</sub> (°C)	M <sub>p</sub> (°C)	M <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>ave</sub> (J/g)
Yaşlandırılmamış	323,3	355,6	372	247,1	238,8	220,6	6,81
2 saat	325,9	358,5	374,2	243,6	236,6	222,5	8,93
4 saat	336,4	361,9	374,9	255,6	251,1	234,7	8,99
6 saat	319,6	358,6	373,9	252,2	239,1	214,7	5,92
8 saat	329,6	361,8	381,4	239,5	229,2	210,2	5,27
10 saat	340,1	370,3	389,7	240,2	235,7	221,3	5,78



**Şekil 2.** (a) Yaşlandırılmamış ve 400 °C'de (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8 ve (f) 10 saat yaşlandırılan alaşım numunelerin yüzey mikroyapılarını gösteren optik mikroskop görüntüleri.



**Şekil 3.** Yaşlandırılmamış ve 400 °C'de 2, 4, 6, 8 ve 10 saat yaşlandırılmış numunelerin (a) ısıtma ve (b) soğutma yönündeki DSC eğrileri.

#### 4. Sonuçlar

Yüksek sıcaklık Cu-13Al-5Fe (% ağırlıkça) şekil hatırlamalı alaşımının, ötektoit sıcaklığı altında 400 °C'de 2, 4, 6, 8 ve 10 saatlik farklı yaşlandırma süreleri ile bazı fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişimler aşağıda maddelenmiştir:

- Yaşlandırma işlemi neticesinde alaşım numunelerinde  $\beta_1 \rightarrow \alpha + \gamma_2$  faz ayrışma reaksiyonu meydana gelmiştir.
- Artan yaşlandırma zamanı ile alaşım numunelerindeki  $\alpha + \gamma_2$  faz alanlarının yoğunluğunun oldukça arttığı hem X-ışını hemde optik mikroskop görüntülerinden gözlemlenmiştir.
- DSC analizlerinden, yaşlandırılmamış numune ile mukayese edildiğinde, 4 saatlik yaşlandırma işlemi dışındaki diğer yaşlandırma işlemlerinin alaşımının martensit dönüşüm özellikleri üzerinde kayda değer bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür.

#### Kaynaklar

- [1]Z. He, F. Wang, J. Zhou, Transformation, Deformation and Microstructure Characteristics of  $Ru_{50}Ta_{50}$  High Temperature Shape Memory Alloy, *Journal of Materials Science and Technology* 22 (5), 634-638, 2006.
- [2]S. Sathish, U.S. Mallik, T.N. Raju, Microstructure and Shape Memory Effect of Cu-Zn-Ni Shape Memory Alloys, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* 2, 71-77, 2014.
- [3]T.N. Raju, V. Sampath, Influence of Aluminium and Iron Contents on the Transformation Temperatures of Cu-Al-Fe Shape Memory Alloys, *Transactions of The Indian Institute of Metals* 64 (1-2), 165-168, 2011.
- [4] S. Yang, Y. Su, C. Wang, X. Liu, Microstructure and Properties of Cu-Al-Fe High Temperature shape Memory Alloys, *Materials Science and Engineering B* 185, 67-73, 2014.
- [5] T. N. Raju, V. Sampath, Effect of Ternary Addition of Iron on Shape Memory Characteristics of Cu-Al Alloys, *Journal of Materials Engineering and Performance* 20 (4-5), 767-770, 2011.
- [6] S.M. Chentouf, M. Bouabdallah, H. Cheniti, A. Eberherdt, E. Patoor, A. Sari, Agenesis Study of Cu-Al-Be Hypoeutectoid Shape Memory Alloy, *Materials Characterization* 61, 1187-1193, 2010.
- [7]A.T. Adorno, R.A.G. Silva, Ageing behavior in the Cu-10wt.%Al and Cu-10wt.%Al-4wt.%Ag alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 473, 139-144, 2009.
- [8]K. Yıldız, M. Kök, F. Dağdelen, Cobalt addition effects on martensitic transformation and microstructural properties of high-temperature Cu-Al-Fe shape-memory alloys, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 120 (2), 1227-1232, 2015.

## INVESTIGATION OF ELECTRODE WEAR RATE IN MICRO-EDM-DRILLING OF DIFFERENT HEAT TREATED FORMADUR 2738

# FARKLI ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ FORMADUR 2738 MALZEMESİNİN EDM İLE MİKRO-DELİNMESİNDE ELEKTROT AŞINMA HIZININ ARAŞTIRILMASI

Zafer Selçuk Yirmibeş<sup>a</sup>, Hakan Dilipak<sup>b</sup>, Murat Sarıkaya<sup>c</sup>, Volkan Yılmaz<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, E-posta: zsyirmibes@icloud.com

<sup>b</sup>Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, E-posta: hdilipak@gazi.edu.tr

<sup>c</sup>Sinop Üniversitesi, Sinop, Türkiye, E-posta: msarikaya@sinop.edu.tr

<sup>d</sup>Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, E-posta: volkan@gazi.edu.tr

### Özet

Bu çalışma Formadur 2738 Malzemesinin EEİ yöntemi ile mikro delinmesi esnasında elektrod takımında meydana gelen aşınma araştırılmıştır. Formadur 2738 özellikle kalıpcılık ve savunma sanayinde sıklıkla kullanılan bir malzemedir. Çalışma kapsamında Formadur 2738 malzemesi farklı ısıl işlemlere tabi tutulmuştur. Bu amaçla Formadur 2738 malzemesine normalizasyon (havada ve suda soğutma) ısıl işlemi uygulanmıştır. Daha sonra işleme parametreleri ve malzemeye uygulanan ısıl işlemin elektrod aşınma hızı (EAH) üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, boşalım akımı ve elektrot devir sayısının artması ile EAH artarken, dielektrik püskürtme basıncının artmasıyla EAH azalmıştır. Çalışmada uygulanan ısıl işlemin EAH üzerinde etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Elektro erozyon ile işleme (EEİ), mikro delik delme, elektrot aşınma hızı (EAH), Formadur 2738

### Abstract

In this study, wear occurred in electrode tool during the drillability of the Formadur 2738 materials with electro discharge machining (EDM) was investigated. Formadur 2738 is a material used in especially moulding and the defense industry. Formadur was subjected to different heat treatments under study. For normalizing (air and water cooling), heat treatment was applied to Formadur 2738. Then the effect of process parameters and heat treatment applied in material on electrode wear rate was examined. As a result, while EWR increased with increasing of discharge current, electrode speed and it decreased with increasing of injection pressure. Further, it has been found that the heat treatment has no effect on EWR.

**Keywords:** Electro discharge machining (EDM), micro drilling, electrode wear rate (EWR), Formadur 2738

### 1. Giriş

Klasik talaş kaldırma yöntemleri ile işlenmesi zor olan yüksek dayanımlı malzemelerin işlenebilmesi için alışılmamış imalat yöntemleri yeni bir alternatif olmuştur. Bu yöntem genellikle havacılık, otomotiv, kesici takım ve kalıp sanayinde kullanılmaktadır. Yöntem genel olarak mekanik yük faktörü gerektirmediği için birçok alanda rahatlıkla kullanılmaktadır. Hatta yöntem karmaşık geometrilerin işlenmesi açısından da çeşitli avantajlar sunmaktadır [1-3].

Bu yöntemlerin içerisinde en fazla tercih edilenlerden birisi de elektro erozyon ile işleme yöntemidir (EEİ). EEİ sayesinde işlenmesi zor olan yüksek sertlikteki malzemeler ve karmaşık geometriler kolaylıkla işlenebilmektedir. Elektrik iletkenliği olan tüm malzemeler bu yöntem ile rahatlıkla işlenebilmektedir. Dolayısı ile tüm metaller bu yöntem ile işlenebilmektedir. Çünkü yöntem çalışır prensibi; elektriksel iletkenliği olan bir iş parçasının iletken olmayan dielektrik sıvı içerisine daldırılıp, elektrot ile birbirine değmeyecek şekilde konumlandırılması ve sonrasında ise elektrik boşalımının kontrollü olarak uygulanması şeklindedir. Dolayısı ile kıvılcım boşalımını esnasında iş parçasından ve az da olsa elektrottan küçük metal parçacıkları kopmaktadır. Böylelikle iş parçaları istenilen boyutlara getirilmektedir. Yöntemin en önemli avantajlarından birisi ise elektrot takımında meydana gelen aşınmadır. Bu aşınma sistemin kullanılabilirliği ve ekonomikliği açısından son derece önemlidir. Dolayısı ile EEİ yöntemi ile yapılan çalışmalar incelendiğinde, çalışmaların genelde iş parçası işleme hızı ve elektrot aşınma hızı çıktıları üzerine olduğu görülmektedir. Ayrıca yöntemin henüz istenilen düzeye indirilemeyen çıktılarından bir tanesi de yüzey pürüzlülüğüdür ve bu konu ile ilgili olarak yapılan çalışmalar da artmaktadır [4-6].

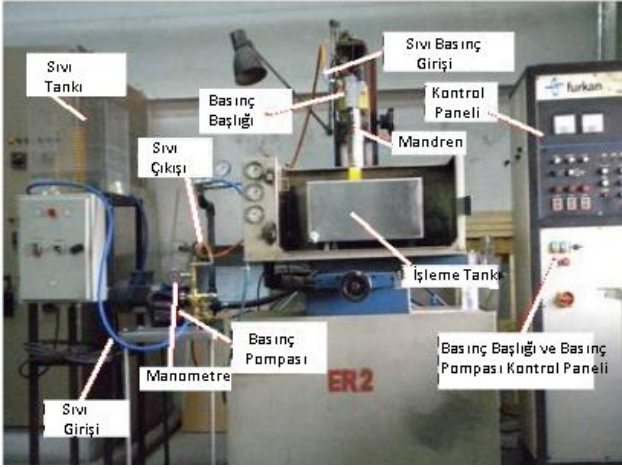
Elektro erozyon ile işleme yöntemi teorisi baz alınarak, gelişen teknoloji ve artan beklentileri karşılama adına, dalma ve tel erozyona ek olarak, delik delme erozyon tezgâhları da geliştirilmiştir. Elektro erozyon tekniği, havacılık, (türbin kanatlarındaki soğutma delikleri), otomotiv (yakıt püskürtme enjektörleri), tıbbi cihazlar, medikal ürünler, kesici takım soğutma kanalları gibi geleneksel üretim yöntemleri ile işlenmesi güç olan malzemelere mikro boyutlu delik delme işlemlerinde, sıkça tercih edilen bir üretim tekniği olmuştur. Belirli bir hızda döndürülen küçük çaplı boru tipi elektrot içerisinden, püskürtülen basınçlı dielektrik sıvısı ile işleme bölgesindeki işleme artıkları uzaklaştırılmaktadır. Yöntemin en önemli avantajlarından birisi elektrik iletkenliği olan bütün malzemelere delik delme işlemidir. Bu işleme tekniğinde araştırmacıların üzerinde yoğunlaştığı alan, geleneksel yöntemlerle işlenebilirliği zor ya da imkânsız olan ve üstün özelliklere sahip malzemelerde derin ve küçük çapta delik delme işlemleridir. Bu delik delme yönteminde de sistemin performansını ölçmeye yönelik çıktılar iş parçası işleme hızı ve elektrot aşınma hızı olarak değerlendirilmektedir. Çünkü bu çıktılar hem sistemin performansını ve hem de ekonomikliğini ortaya koyduğu için yöntemin imalat sanayinde kullanılabilirliği açısından önemli ipuçları vermektedir [7-9].



Bu çalışmanın amacı, plastik kalıp imalatında kullanılan 280 – 325 HB sertliğe sahip Formadur 2738 kalıp çeliğinin elektro erozyon tezgâhında delinmesi esnasında elektrot takımında meydana gelen aşınmayı araştırmaktır. Deneysel çalışmalarda farklı işleme parametreleri kullanarak, ısıl işlem görmemiş, havada ve suda ısıl işlem uygulanmış üç farklı Formadur 2738 kalıp çeliği üzerine 0,5 mm çapında elektrotlar ile 20 mm boyunda delikler delinmiştir. İşleme parametreleri ile iş parçasına uygulanan ısıl işlemin elektrot aşınma hızı (EAH) üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Deneylerde homojen bir yapıya sahip olan Formadur 2738 malzemesi kullanılmıştır. Deney numuneleri 10x20x100 mm ebatlarında hazırlanmıştır. Formadur malzemesinin kimyasal kompozisyonunda % 0,4 C, % 1,5 Mn, %1,9 Cr, %0,2 Mo, %1 Ni bulunmaktadır. Deneysel çalışmalarda Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Takım Tezgahları Laboratuvarında bulunan ve delik delme tezgahına dönüştürülen FURKAN marka, "EEİ M50A" tip (Şekil 1) endüstriyel elektro erozyon tezgahı kullanılmıştır.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan EEİ tezgahı [3]

Deneylerde tüp formunda tek delikli pirinç elektrotlar kullanılmıştır. Bu elektrotlar elektro erozyon yöntemi ile hızlı delik delme işlemlerinde kullanılmak üzere hazırlanmış çok hassas takımlardır. Yapılan tüm deneylerde dielektrik sıvı olarak saf su kullanılmıştır. Elektro erozyon ile işleme yönteminde, sac malzemeler üzerine uygulanan ısıl işlemin etkisini incelemek amacıyla malzemeler ısıl işlem uygulanmadan ve normalizasyon (havada ve suda soğutma) ısıl işlemleri uygulanarak erozyon tezgâhında delme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen ısıl işlemler sinterleme fırınında yapılmıştır. Havada soğutma ısıl işleminde malzemeler Ac3 sıcaklığının 30-50 °C üzerindeki sıcaklıklarda tavlama gerekmektedir. Bu nedenle iş parçaları 800 °C de fırın içerisinde 1 saat bekletildikten sonra fırından çıkartılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. İkinci işlem olan su verme tavlama malzemeler; östenitleme sıcaklığında 850 °C 'de fırın içerisinde 1 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığında yaklaşık 30 °C sıcaklığa sahip su içerisine daldırılarak soğumaya bırakılmıştır. Deney numuneleri oda sıcaklıklarına kadar

soğutulduktan sonra elektro erozyon tezgâhında delme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön deneyler ve literatür taraması neticesinde 2 farklı akım değeri (3 A, 6 A), dielektrik sıvı basıncı (25 bar, 50 bar, 100 bar) ve 3 farklı elektrot takım dönme devir sayısı (30 dev/dak, 60 dev/dak, 120 dev/dak) deney parametreleri olarak belirlenmiştir.

EEİ'de işleme performansını belirleyen en önemli çıktılardan birisi EAH'dır. EAH değerleri aşağıda ifade edilen formülle (mg/dak) hesaplanmıştır.

$$EAH \text{ (mg/dak)} = \frac{\text{Elektrot toplam aşınma hacmi (mg)}}{\text{Toplam işleme süresi (dak)}}$$

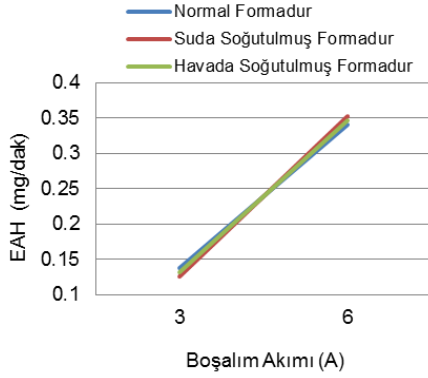
## 3. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada EAH değerleri elektrotlar işleme öncesi ve işleme sonrası ağırlıkları arasındaki farkın işleme süresine bölünmesiyle (mg/dak) elde edilmiştir. Bu sayede EEİ yöntemiyle Formadur 2738 malzemesine ve bu malzemenin ısıl işlem görmüş çeşitlerine 0,5 mm çapında delik delme işlemleri esnasında pirinç elektrotta meydana gelen EAH değerleri elde edilmiştir.

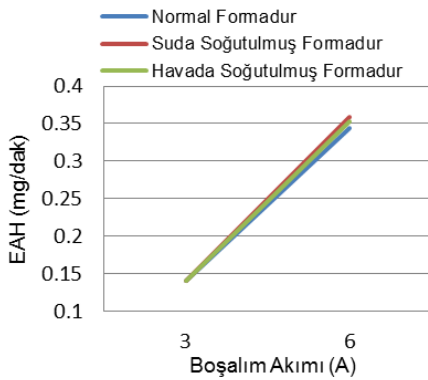
Şekil 2-4' de boşalım akımına bağlı olarak farklı Formadur 2738 malzemelerinin delinmesi esnasında elde edilen EAH-işleme parametreleri değişimi grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekil 2-4 incelendiğinde boşalım akımına bağlı olarak elektrotlarda meydana gelen aşınma görülmektedir ve boşalım akımı artması ile EAH değerleri de artmıştır. Bunun sebebi boşalım akımının artışı ile artan boşalım enerjisinin iş parçası ve elektrot yüzeyinden daha fazla malzeme ergitmesi ve buharlaştırmasıdır [9-10]. Yapılan tüm deneylerde boşalım akımının artışı ile EAH'nin istisnasız bir şekilde arttığı görülmüştür.

Yapılan çalışmada iki farklı boşalım akımı kullanılmış ve özellikle ikinci boşalım akımı değeri ilk değer iki katı olarak seçilmiştir. Bu durumda EAH değerlerinde meydana gelen artışların daha net bir şekilde yorumlanması sağlanmıştır. 3 A boşalım akımı, 30 dev/dak elektrot devir sayısı ve 25 bar dielektrik püskürtme basıncı deneylerinde Formadur 2738 malzemesinin EAH değeri 0,137 mg/dak'dır ve boşalım akımının 6 A olması ile aynı işleme parametreleri altında EAH değeri 0,340 mg/dak olmuştur. Burada boşalım akımının 3 A'dan 6 A'ya yükselmesi ile EAH değerinde yaklaşık olarak %148'lik bir artış vardır. Yine aynı şartlar altında suda soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi EAH değeri 3 A'da 0,125 mg/dak iken 6 A'da 0,352 mg/dak olarak tespit edilmiştir. Suda soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi delinirken boşalım akımının 3 A'dan 6 A'ya yükselmesi ile EAH değeri yaklaşık olarak %182 artmıştır. Aynı şartlarda havada soğutulmuş Formadur 2738 malzemesinin 3 A boşalım akımındaki EAH değeri 0,132 mg/dak, 6 A'da ki EAH değeri ise 0,347 mg/dak olarak tespit edilmiştir. Buradaki artış ise %161'dir. Bu tespitlerden de anlaşılacağı üzere boşalım akımının değerinin artışı ile EAH değerleri de hızla artmaktadır. Akım artışı işleme hızını her ne kadar artırırsa da aynı oranda hızlı elektrot aşınmasına da sebep olmaktadır ve bu durum imalat sanayi açısından istenilen bir durum değildir. Benzer artışların diğer deney şartlarında da mevcuttur. 50 bar dielektrik püskürtme basıncı ve 30 dev/dak elektrot devir sayısı deneylerinde Formadur 2738 malzemesinde 3 A boşalım akımı deneylerinde 0,129

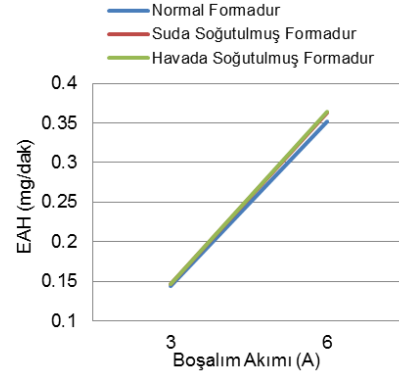
mg/dak olan EAH değeri boşalım akımının 6 A olması ile %150 artışla 0,323 mg/dak olmuştur. Bu durum suda soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi için 3 A boşalım akımı deneylerinde 0,132 mg/dak, 6 A boşalım akımı deneylerinde ise %158'lik artışla 0,341 mg/dak olmuştur. Benzer bir durum havada soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi için de geçerlidir ve 3 A boşalım akımı deneylerinde 0,120 mg/dak olan EAH değeri boşalım akımını 6 A olması ile %170 artarak 0,324 mg/dak olmuştur. Diğer dielektrik püskürtme basıncı değeri olan 100 bar'da yapılan deneyler incelendiğinde ise yine yukarıda açıklanan artış değerlerine benzer artışlar söz konusudur. 100 bar dielektrik püskürtme basıncı ve 30 dev/dak elektrot devir sayısı deneylerinde boşalım akımının 3 A'dan 6 A'ya yükselmesi ile EAH değerleri Formadur 2738 malzemesinde %180, suda soğutulmuş Formadur 2738 malzemesinde %154 ve havada soğutulmuş Formadur 2738 malzemesinde ise %183 olarak tespit edilmiştir. Buradan anlaşılacağı üzere bütün deney şartlarında boşalım akımının artışı ile EAH değerleri de artmıştır ve bu durum boşalım akımının EAH değerleri üzerindeki etkisini net bir şekilde ortaya çıkarmıştır.



Şekil 2. EAH (mg/dak)- boşalım akımı (A) değişimi (P:25 bar, n:30 dev/dak)



Şekil 3. EAH (mg/dak)- Boşalım akımı (A) değişimi (P:25 bar, n:60 dev/dak)



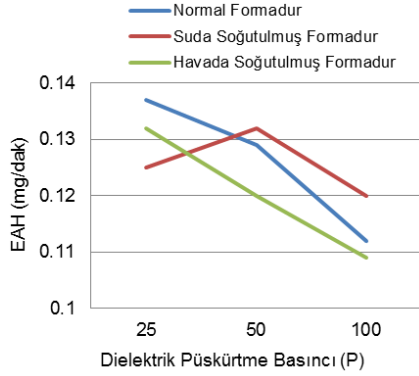
Şekil 4. EAH (mg/dak)- Boşalım akımı (A) değişimi (P:25 bar, n:120 dev/dak)

Şekil 5-7'de dielektrik püskürtme basıncının EAH değerleri üzerindeki etkisi grafiksel olarak ifade edilmiştir. Yüksek ısı değerine sahip boşalım kanalı ve kıvılcıklar yalnızca iş parçası yüzeyinde ergime ve buharlaştırma meydana getirmez, aynı zamanda elektrot takım malzemesinde de iş parçasında meydana gelen aşınmaya benzer bir aşınma gerçekleşir. Fakat bu aşınma iş parçasında meydana gelen aşınmadan çok daha küçüktür. Elektrot aşınması elektrot malzemesinin fiziksel özelliğine, boşalım enerjisine, vurum süresine, dielektrik püskürtme özelliğine ve tipine bağlı olarak değişmektedir. Elektro erozyon ile hızlı delik delme işlemlerinde etkili püskürtmenin işleme bölgesine daha yüksek enerjili kıvılcıklar boşalttığı ve bu yüksek enerjili kıvılcıkların boşalımı esnasında çok ince yapıda olan boru tipi takımdan da (kıvılcımın ayrıldığı noktadan) belirli bir alanı kopardığı ve dielektrik püskürtme basınçlarının artışı ile kopan bu alanın azaldığı düşünülmektedir [8-11].

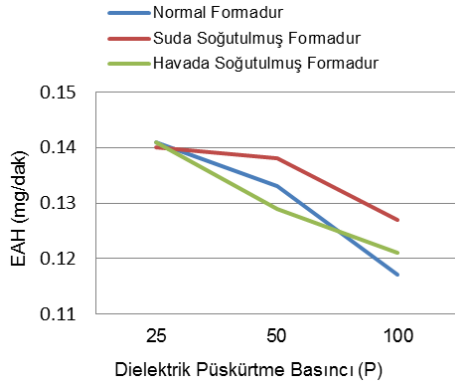
Dolayısı ile bu çalışmada üç farklı dielektrik püskürtme basıncı uygulanmış ve dielektrik püskürtme basıncının artışı ile EAH değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum imalat sanayinin temel beklentilerinden olan maliyet tasarrufu açısından somut bir adımdır.

Bu çalışmada dielektrik püskürtme basıncının artışı ile elde edilen EAH değerleri incelendiğinde ise; 3 A boşalım akımı, 30 dev/dak elektrot devir sayısı, 25 bar dielektrik püskürtme basıncı deneylerinde Formadur 2738 malzemesi için 0,137 mg/dak olan EAH değeri dielektrik püskürtme basıncının 50 bar olması ile yine aynı deney şartlarında 0,129 mg/dak olmuş ve %6 azalmıştır. Benzer bir durum dielektrik püskürtme basıncının 50 bar'dan 100 bar'a yükselmesi ile de aynı deney şartlarında 0,112 mg/dak olarak elde edilmiştir ve buradaki azalma da %13 olarak tespit edilmiştir. EAH değerlerinde meydana gelen bu azalma yüksek boşalım akımı deneylerinde de benzer şekilde olmuştur. 6 A boşalım akımı, 30 dev/dak deneylerinde 25 bar dielektrik püskürtme basıncı deneylerinde 0,340 mg/dak olan EAH değeri dielektrik püskürtme basıncının 50 bar olması ile aynı deney şartlarında 0,323 mg/dak olmuş ve %5 azalmıştır. Dielektrik püskürtme basıncının 50 bar'dan 100 bar'a yükselmesi ile de EAH değeri 0,314 olmuş ve bu durumda da %3 azalma tespit edilmiştir. Dielektrik püskürtme basıncına bağlı olarak EAH değerlerinde meydana gelen bu azalmalar diğer malzemeler için yapılan deneylerde de benzer şekilde tespit edilmiştir. Dolayısı ile dielektrik

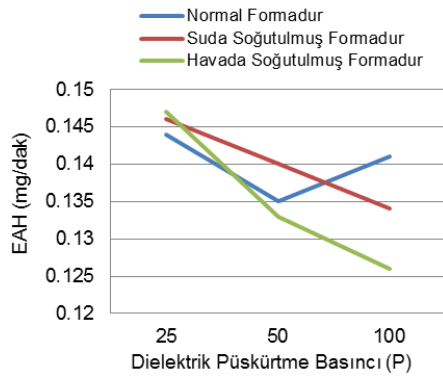
püskürtme basıncının EAH değerlerini azalttığı çok net bir şekilde tespit edilmiştir.



Şekil 5. EAH (mg/dak)- Dielektrik basıncı (bar) değişimi (I:3 A, n:30 dev/dak)



Şekil 6. EAH (mg/dak)- Dielektrik basıncı (bar) değişimi (I:3 A, n:60 dev/dak)

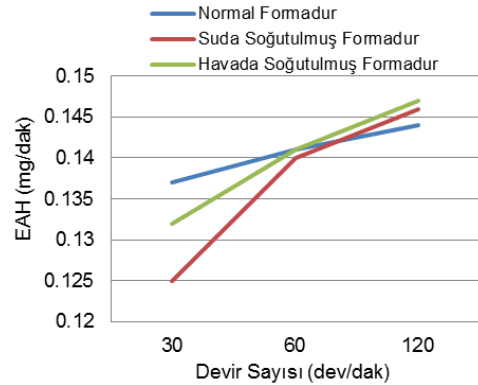


Şekil 7. EAH (mg/dak)- Dielektrik basıncı (bar) değişimi (I:3 A, n:120 dev/dak)

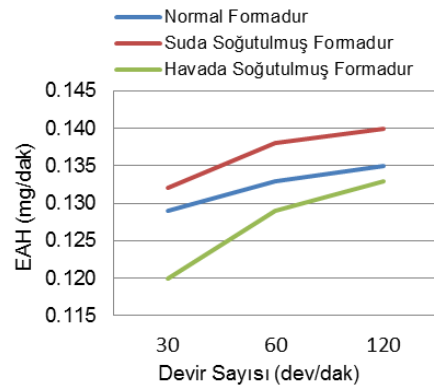
Şekil 8-10 incelendiğinde bu çalışmada uygulanan farklı elektrot devir sayılarının EAH değerleri üzerindeki etkisi görülmektedir. Grafikler elektrot devir sayısının artması ile EAH değerlerinin de arttığını göstermektedir. Bu durumun nedeni ise elektrot dönme hızı ile birlikte işleme bölgesindeki akışkan dielektrik sıvının hızlı sirkülasyonudur. Bu hızlı sirkülasyon sayesinde kıvılcım boşalimleri daha etkili olmuş ve EAH değerleri artmıştır. Ayrıca elektrot devir sayısının artması ile EAH değerlerinin

de artmasının bir diğer nedeni de elektrot dönüş hızının artması işleme artıklarının daha hızlı uzaklaştırılması ve işleme bölgesindeki kıvılcım boşaliminin sürekli hale gelmesi şeklinde de yorumlanmıştır [8-12].

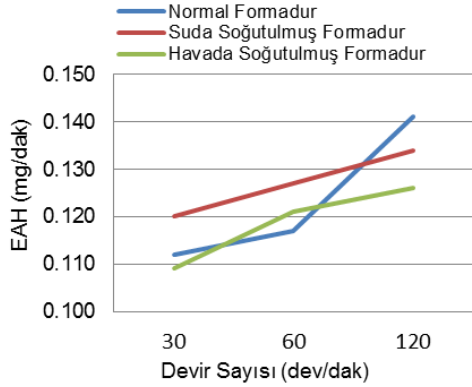
3 A boşalım akımı ve 25 bar dielektrik püskürtme basıncı deneylerinde Formadur 2738 malzemesinde 30 dev/dak elektrot devir sayısı deneylerinde 0,137 mg/dak olan EAH değeri elektrot devir sayısının 60 dev/dak olması ile %3 artmış ve 0,141 mg/dak olmuştur. Elektrot devir sayısının 60 dev/dak'dan 120 dev/dak'a çıkarılması EAH değeri 0,144 mg/dak olmuş ve %2 artmıştır. Aynı deney şartlarında suda soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi deneylerinde elde edilen artışlar %12 ve %4 olarak, havada soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi deneylerinde ise %7 ve %4 olarak tespit edilmiştir. Benzer artışlar 6 A boşalım akımı deneylerinde de elde edilmiştir. 6 A boşalım akımı, 25 bar dielektrik püskürtme basıncı ve Formadur 2738 malzemesi deneylerinde elektrot devir sayısının 30 dev/dak'dan 60 dev/dak'a yükseltilmesi ile EAH değeri %1, elektrot devir sayısının 60 dev/dak'dan 120 dev/dak'a yükseltilmesi ile EAH değeri %2 artmıştır. Aynı deney şartlarındaki benzer artışlar suda soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi EAH değerlerinde %2 ve %1 olarak, havada soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi EAH değerlerinde ise %2 ve %3 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 8. EAH (mg/dak)- Devir sayısı (dev/dak) değişimi (P:25 bar, I:3 A)



Şekil 9. EAH (mg/dak)- Devir sayısı (dev/dak) değişimi (P:50 bar, I:3 A)



Şekil 10. EAH (mg/dak)- Devir sayısı (dev/dak) değişimi (P:100 bar, I:3 A)

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, elektro erozyon ile işleme (EEİ) yöntemine dayalı olarak geliştirilen delik delme sistemi kullanılarak, normal Formadur ve 2 farklı ısıl işlem görmüş (havada ve suda soğutulmuş Formadur) malzemesi üzerine 0,5 mm çapında 20 mm boyunda delikler delinmiştir. Deneylerde 2 (3A, 6A) farklı boşalım akımı, 3 farklı elektrot devir sayısı (30, 60, 120 dev/dak) ve 3 farklı dielektrik püskürtme basıncı (25, 50, 100 P) değişken parametreler olarak kullanılmış diğer işleme parametreleri sabit tutulmuştur. Deneylerde hedef olarak en düşük EAH değerleri alınmıştır. Ayrıca malzemeye uygulanan ısıl işlemlerin elektro erozyon işlemlerinde temel çıktılardan olan elektrot aşınma hızı (EAH) değeri üzerinde etkileri olup olmadığı araştırılmıştır.

- Kullanılan yöntem (EDM) ile Formadur 2738 malzemesine 0,5 mm çapında ve 20 mm boyunda delikler rahatlıkla delinmiştir ve delik delme işlemleri esnasında her üç malzeme için de herhangi bir kesinti meydana gelmemiştir ve bu durum Formadur 2738 malzemesinin EEİ yöntemi ile delinebilirliğini ortaya çıkarmıştır.
- Elektrot devir sayısı ve boşalım akımının artması ile EAH değerleri de artmıştır.
- Dielektrik püskürtme basıncının EAH değerlerini azalttığı, dolayısı ile dielektrik püskürtme basıncının EEİ yöntemi ile delik delme işlemleri üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.
- En düşük EAH değerinin 3 A boşalım akımı, 100 bar dielektrik püskürtme basıncı ve 30 dev/dak elektrot devir sayısı deney şartlarında havada soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi deneyinde 0,109 mg/dak olarak ulaşılmıştır. En yüksek EAH değerinin ise 6 A boşalım akımı, 25 bar dielektrik püskürtme basıncı ve 120 dev/dak elektrot devir sayısı deney şartlarında havada soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi deneyinde 0,364 mg/dak olarak tespit edilmiştir.
- Bu çalışmada farklı ısıl işlem uygulamalarının EEİ yöntemi ile delik delme performansına etkilerini incelemek amacı ile uygulanan 2 farklı ısıl işlemin EAH değerleri üzerinde herhangi bir etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir. Çünkü hem normal Formadur 2738 malzemesinde ve hem de suda ve havada soğutulmuş Formadur 2738 malzemelerinde

elde edilen EAH değerleri birbirine çok yakın olarak elde edilmiştir. Bu durum ısıl işlemin EEİ delik delme performansına herhangi bir etkisinin olmadığını ortaya çıkarmıştır.

#### Kaynaklar

- [1] Yirmibeş, Z. S., Farklı ısıl işlem görmüş formadur 2738 malzemesinin elektro erozyon yöntemi ile mikro delinebilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2015.
- [2] Özerkan, H. B., Delikli döner elektrot kullanarak elektrokimyasal delme yönteminin geliştirilmesi ve deneysel incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-70, 2010.
- [3] Yılmaz, V., Özdemir, M., Dilipak, H. AISI 1040 Çeliğinin Elektro Erozyon İle İşleme Yöntemiyle Delinmesinde İşleme Parametrelerinin Temel Performans Çıktıları Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji, 3 (1), 417-426, 2015.
- [4] Özerkan, H. B., Elektro erozyon ile işlemede toz karışımı dielektrik sıvısının işleme performansına etkisinin deneysel incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-58, 2003.
- [5] Ergün, Z. E., Çoğun, C. Elektro erozyon ile işleme (EEİ) iş parçası yüzey karakteristiklerinin deneysel incelenmesi, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 21(3), 427-441, 2006.
- [6] Yılmaz, V., Özdemir, M., Dilipak, H., *Drilling Micro-Size Deep Holes With Electro Discharge Technique on X10CrAlSi7 Sheet Metal*, V. UTİS, Bursa, Turkey, 75-81, 2014.
- [7] Leao, F. N., Ian, R., Pashby, Cuttall, M., Lord. Optimisation of EDM fast holedrilling through evaluation of dielectric and electrode materials, Proceedings of COBEM 2005, 18th International Congress of Mechanical Engineering, Ouro Preto, MG, 1-8, 2005.
- [8] Yılmaz, V., Dilipak, H., Method of electro discharge machining (EDM) micro hole drilling system design, IV. UTİS, Kuşadası, Turkey, 151-159, 2013
- [9] Yılmaz, V., Elektro erozyon ile işleme yöntemleri ile mikro deliklerin deneysel olarak işlenebilirliğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Makine Eğitimi Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 4-71, 2013.
- [10] Özgedik, A., Çoğun, C., Elektro erozyon ile işlemede elektrot ön yüzey aşınmasının deneysel incelenmesi, Mühendis ve Makine, 521, 21-28, 2003.
- [11] Anıl, D., Elektro erozyon ile işlemede stereolitografi tekniği yardımıyla hızlı elektrot üretimi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2-70, 2006.
- [12] Yılmaz, V., Özdemir, M., Dilipak, H., Examining efectivly to hole profile of processing parameters while drilling micro-size deep holes with electro discharge technique on x10cralsi7 materials, V. UTİS, Bursa, Turkey, 83-89, 2014.



# THE EFFECT OF ACCELERATED COOLING ON MICROSTRUCTURE AND IMPACT STRENGTH OF S355J2 QUALITY STEELS USED IN POWER TRANSMISSION LINE CONSTRUCTION

## ENERJİ NAKİL HATLARINDA KULLANILAN S355J2 KALİTE EŞKENAR KÖŞEBENTLERİN MİKROYAPI VE KIRILMA DAVRANIŞLARINA HIZLANDIRILMIŞ SOĞUTMANIN ETKİSİ

Sezgin AYDIN<sup>a</sup>, Oguz C. CANDOGAN<sup>a</sup>, Sait OZCELİK<sup>a</sup>, Hayrettin AHLATCI<sup>a</sup>, Yunus TUREN<sup>a</sup>, Yavuz SUN<sup>a</sup>, Hüseyin ZENGİN, Alperen ERTAN<sup>a</sup>, Şükrü UGURLU<sup>a</sup>, Ramazan YILDIZ<sup>a</sup>, M. DEMİRKAZIK<sup>b</sup>, Şerafettin ÖNER<sup>b</sup>,

<sup>a</sup> Karabük Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Böl., Karabük, Türkiye, E-posta: hahlatci@karabuk.edu.tr  
<sup>b</sup> Çelsentaş, Çelik Mamülleri San. ve Tic. A.Ş. E-posta: serafettin.oner@celsantas.com.tr

### Özet

Isıl işlem yöntemleri, metal endüstrisinde kimyasal kompozisyonu değiştirmeden malzemenin tüm mekanik özelliklerine müdahale edebildiği için en çok kullanılan üretim basamaklarından bir tanesidir. Günümüzde ince perlitik çelik, çift fazlı çelik, bainitik çelik imalatında kullanılan bu metot; raydan saca, inşaat çubuğundan profile kadar bir çok farklı kalite ve ebatla ürün imalat sürecinde yer almaktadır. Bu çalışma kapsamında sıcak haddeleme yöntemiyle üretilen S355J2 kalite eşkenar köşebentler üzerinde araştırmalar yapılmıştır. İncelenen malzemelerin tamamında yoğun inklüzyonlara rastlanmış, ezme oranlarının düşük olduğu ebatlarda ise mekanik dayanım değerlerini karşılamadığı görülmüştür. Özellikle darbe dayanımı düşük olan bu malzemelerin, darbe dayanımlarını artırmak için hızlandırılmış soğutma işlemi uygulanmıştır. Hızlandırılmış soğutma işlemi sonucunda mikroyapının değişmesi ile bilhassa darbe dayanımlarında ciddi artışlar gözlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** S355J2 kalite çelik, hızlandırılmış soğutma, darbe testi, sünek kırılma, gevrek kırılma

### Abstract

Heat treatment methods, the most widely used because the production steps can change the overall mechanical properties of the material without changing the chemical composition of the metal industry. Accelerated cooling heat treatment process at this point in the series production compliance is one of the most prominent methods. Nowadays this method using for production of fine pearlitic steels, dual-phase steel and bainitic steels which are used in manufacturing; ray, sheet and building rod up to profile is located in the product manufacturing process in many different qualities and sizes. The scope of the paper produced by the hot rolling process is carried out research on quality S355J2 equilateral angles. In this process all of the materials investigated have dense inclusions, the materials with less rolling (compression) ratio exhibited low impact resistance. An accelerated cooling procedure to improve impact resistance were conducted on the materials, and positive results have been obtained. Accelerated cooling has been used on this material for

increasing impact strength that is normally very low and does not match with standards. After this process, strength of material has changed little while microstructure is changed to bainite from ferrite and pearlite, especially impact strength increased than other mechanical resistance values.

**Keywords:** S355J2 quality steels, accelerated cooling, Charpy impact test, ductile fracture, brittle fracture

### 1. Giriş

Hızlandırılmış soğutma prosesi çelik üretiminde son 30-35 yıl içerisinde ciddi oranda değişime uğramış ve önemli bir proses haline gelmiştir. Bu proses ilk olarak 1960'lı yıllarda sıcak haddelenmiş şeritlerin hadde çıkış masalarını kısaltmak için kullanılmış fakat beklenmedik faydalar tespit edilmiştir. Söz konusu faydaların tespitinde sonra bu alanda yoğun bir araştırma çalışması başlamış ve bu proses farklı bakış açılarıyla mercek altına alınmıştır. İlerleyen süreçte alaşım tasarımları ve süreç varyasyonları üzerinde yoğunlaşmış, farklı alaşım kompozisyonlarının ve farklı soğutma senaryolarının malzemelerde meydana getirdiği değişiklikler incelenmiştir. Çift fazlı çelikler, ferrit-beynit çelikleri, ince perlitik çelikler gibi bir çok çelik çeşidi bu prosesin geliştirilmesiyle ortaya çıkmış ürünlerdir[1]

Ülkemizde özellikle 17.06.1999 tarihinde meydana gelen deprem felaketinin ardından betonarme yapılarda kullanılan donatıların tokluğu tartışma konusu olmuş ve bu malzemelerle alakalı bazı zorunluluklar getirilmiştir. Bunlardan bir tanesi de S420 kalite çelik çubukların çekme mukavemetleriyle akma mukavemetleri arasındaki oranın 1.15'i geçmemesidir. Bunu sağlamak için malzemenin akma değerinin 420 MPa'nın altında kalmaması fakat söz konusu oranı aşmayacak şekilde çekme değeri göstermesi gerekmektedir. Bunu sağlamak için de tempcore adı verilen bir hızlandırılmış soğutma sistemi geliştirilmiştir. Haddeleme sonrasında bir su kanalından geçen östenit haldeki çubukların dış yüzeyleri hızla soğur. Ardından soğutma ızgarasında malzemenin çekirdeğindeki ısı hızla dış kabuğa doğru hareket eder bu sayede tüm bünyede tok bir yapı elde edilir. Böylece çelik çubuklar hem gerekli akma direncine ulaşır hem de tokluk kazanmaktadır[2,3].

Günümüz demir yolu malzemeleri kapsamında kullanılan perlitik rayların aşınma ve yorulma mukavemetini artırmak için de hızlandırılmış soğutma prosesi kullanılmaktadır.



R260 kalite olarak tanınan ötektoid bileşimdeki kaba perlitik rayların aşınma mukavemetleri eğrilik yarıçapı 2000 metrenin altında olan virajlarda yetersiz kalmaktadır. Bu kapsamda özel bir soğuma rejimi belirlenerek malzemede perlit lamelleri arası mesafelerin daraltılarak mukavemet kazandırılmıştır. Bu şekilde raylarda 260-300 brinell sertliğe sahip olan RS bölgesi 350-390 brinell sertliğe kavuşmuş, akma mukavemeti de 880 MPa'dan 1175 MPa seviyesine çıkmıştır [4,5].

S355J2 kalite çelikler her tür makina ve makina parçası imalatı, genel konstrüksiyon, kara ve demir yolu araçları imalatında kullanılan yüksek mukavemetli yapı çelikleri olarak tercih edilmektedir. Genel yapı çelikleri olarak da sınıflandırılmaktadır [6,7]. Yazın yüksek sıcaklıkların yaşandığı ortamlardan çok çetin kış şartlarının yaşandığı ortamlara kadar çok geniş bir alanda kullanılan eş kenar köşebent, ülkemizde özellikle enerji nakil hatları gibi önemli noktalarda ihtiyaç duyulan, bu çeliklerde  $-20^{\circ}\text{C}$ 'de 27 J çentik darbe mukavemeti beklenmektedir. Söz konusu köşebentlerin hammaddesi olan kütükler, sıvı metalle atmosferin temasını kesen kapalı döküm yöntemi ve bu teması önlemeyen açık döküm yöntemi ile imal edilebilirler. Bu çalışma kapsamında açık döküm yöntemiyle üretilen kütükler kullanılarak sıcak haddeleme ile de imal edilmiş  $100 \times 100 \times 10$  mm kesitli köşebentler incelenmiştir. Çentik darbe mukavemeti için sınır olan 27 J değerini sağlayamayan bu malzemelerin darbe mukavemetlerinin iyileştirilmesi için hızlandırılmış su verme parametreleri belirlenmiştir.

## 2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada, açık döküm diye tabir edilen herhangi bir vakum işlemi yapılmamış ve sıvı metalin hava ile teması kesilmeden sürekli döküm metoduyla imal edilmiş  $130 \times 130$  mm kesitli S355J2 kalite çelik kütüklerin sıcak haddelemesiyle 8 pasoda üretilmiş  $100 \times 100 \times 10$  boyutlu köşebentler kullanılmıştır. Kullanılan köşebentlerin kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir.

### 2.1. Yapılan Isıl İşlemler

Eşkenar köşebent çelik profillerden kesilen 150 mm uzunluktaki numuneler son hadde tezgahından çıkış sıcaklığı olan  $950^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşıncaya kadar ısıtılmış ve tüm bünye östenit fazına geçmesi için 30 dakika bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Tüm bünyesi  $950^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşan köşebentler fırından alınarak, Şekil 1 de görülen, hızlandırılmış soğutma deneyleri için tasarlanmış düzeneğe yerleştirilerek hava+su karışımı ile 5, 10 ve 15 saniye sürelerde soğutulmuştur. Soğutma işlemi esnasında hava+su karışımı kullanılmıştır. Her bir nozuldan 2,3 lt/dk su akışı sağlanmakta ve toplamda sisteme 5 atm basınca sahip hava pompalanmaktadır.

Tablo 1.  $100 \times 100 \times 10$  ebatlarındaki eşkenar köşebent kimyasal kompozisyonu.

Kimyasal Kompozisyon (% Ağırlık)						
c	Mn	Si	S	P	Nb	V
0,12	1,36	0,20	0,01	0,01	0,0022	0,085



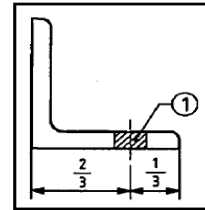
Şekil 1 - Hızlandırılmış soğutma düzeneği.

### 2.2. Mikroyapı Çalışmaları

Mikro yapı çalışmalarında ilk olarak hızlandırılmış soğutma işlemine tabi tutulmamış malzemeler incelenmiştir. Açık döküm ile imal edilmiş kütüklerin nihai ürünün mikroyapısına etkisi belirlenmiştir. Daha sonra hızlandırılmış soğutma işlemi yapılan numuneler incelenerek aradaki farklar irdelenmiştir. Mikroyapı resimleri elde etmek için numuneler standart metalografik prosedüre göre zımparalama ve parlatma yapıldıktan sonra 2% nital ile dağlanmıştır. Dağlanan numunelerin mikro yapı resimleri Nikon marka Epiphot 200 model metal mikroskobu ile çekilmiştir. İnküzyon kontrolleri için numuneler standart metalografik prosedüre uygun olarak zımpara ve parlatma işleminden sonra dağlanmadan Carl Zeiss Ultra Plus Gemini Fesem marka SEM cihazında incelenmiştir. Bu safhada problemli görülen alanlarda EDX çalışmaları yapılarak malzeme içerisindeki inküzyonların bileşimi belirlenmiştir.

### 2.3. Çentik Darbe Testleri

Çentik darbe testleri, TS EN 10025-1 standardına göre Şekil.2 'de gösterilen yerlerden numune alınarak TS EN 10045-1 standardına göre, koşullandırma kabiniinde  $-20^{\circ}\text{C}$  sıcaklığa düşünceye kadar beklenmiş, Zwick/Roell marka çentik darbe test cihazında yapılmıştır.



Şekil.2 - TS EN 10025-1 standardına göre çentik darbe ve çekme numuneleri alınacak konum[8].

### 2.4. Çekme Testi

Çekme testleri; numuneler TS EN 10025-1 standardına göre, çentik darbe numuneleriyle aynı konumdan, köşebentlerin yan yüzeylerinden alınarak TS 138 EN 10002-1 standardına göre yapılmıştır. Çekme testi için görülen Zwick/Roell marka çekme cihazı kullanılmıştır.

### 3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

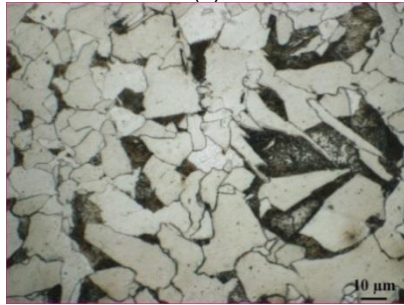
#### 3.1. Metalografi Sonuçları

Şekil 3'de hızlandırılmış soğutma işlemine tabi tutulmamış köşebent numunelerin dağlanmış ve dağlanmamış optik mikroyapıları görülmektedir. Dağlanmamış görüntüde hadde yönünde uzamış MnS inklüzyonları gözlenmiştir. Dağlanmış mikroyapı da ise ferrit ve perlit fazları görülmektedir.

Dağlanmamış numunelerin mikroyapılarında görülen inklüzyonların morfoloji ve bileşimleri için SEM incelemeleri (Şekil 4) yapılmıştır. Şekil 4.a'da hadde yönünde uzamış iri ve ince kesitli, Şekil 4.b ve Şekil 4.c ise dairesel ve köşeli inklüzyonlar bulunmaktadır. Bu inklüzyonlar üzerinden alınan EDX analiz sonuçları Tablo 2'de sunulmuştur. Tablo 2'de verilen 1 ve 2 numaralı bölgelerin (Şekil 4a) elementel analiz sonuçları, Si ve Mn elementince zengin oksitli bileşiklerin var olduğunu göstermektedir. Bu bileşiklerin  $SiO_2$  ve  $MnO$  inklüzyonları olduğu düşünülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 3 - 100x100x10 ebatlarında dağlanmamış (a) ve dağlanmış (b) numunelere ait görüntüler.

Tablo 2. Şekil 4'da verilen 1-6 numaralı bölgelerin kimyasal kompozisyonu.

Bölge	Elementler (%)								
	C	O	Al	Si	Mn	Mg	S	Ca	Fe
1	3,0	46,3	0,9	19,3	29,1	-	-	-	-
2	3,7	38,2	7,6	16,1	23,4	-	-	-	-
3	3,8	43,3	9,6	17,7	20,8	-	-	-	-
4	18,2	51,4	-	0,1	0,4	8,9	-	17,9	-
5	4,1	-	0,2	-	61,6	-	28,8	-	3,5
6	45,0	18,6	0,6	-	0,5	-	-	-	32,8

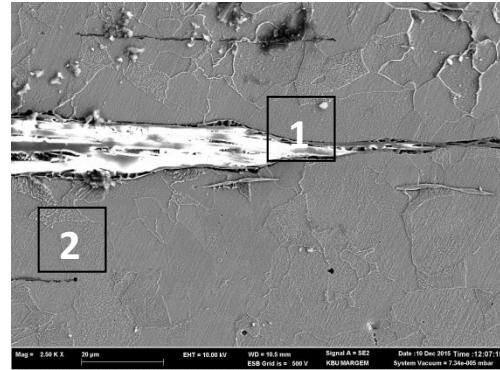
Şekil 4b'de görülen 3 numaralı bölgede (Tablo 2) Si ve Mn'in yanında daha az miktarda Al ve oksijen görülmektedir. 1 numaralı bölgeye benzer olarak 3 numaralı bölgedeki inklüzyonun da Si ve Mn ca zengin oksit olduğu sanılmaktadır. 4 numaralı bölgenin EDX analiz

sonucu ise bu inklüzyonun Mg ve Ca elementlerince zengin oksit olduğunu göstermiştir.

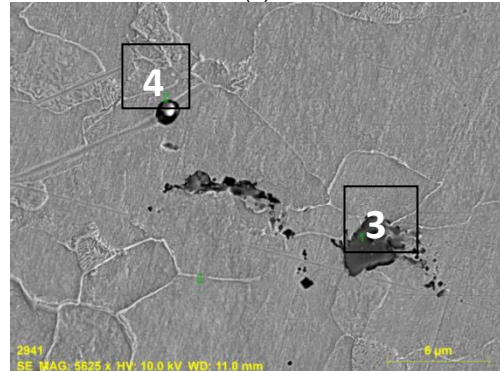
Şekil 4c'deki SEM görüntüsüne ve Tablo 2'deki elementel oranlara bakıldığında, 5 numaralı bölgede yüksek miktarda Mn ve S karşımıza çıkmaktadır. Bu sonuç 5 numaralı bölgede MnS inklüzyonlarının varlığını göstermektedir. 6 numaralı bölgede (Şekil 4.c ve Tablo 2) ise yüksek miktarda C'nun yanında Fe ve O pikleri de mevcuttur.

Şekil 5'de 5 saniye süreyle hızlandırılmış soğutma işlemi uygulanmış köşebentlerin mikroyapısı görülmektedir. Yapıda hala inklüzyonlar olmasına rağmen mikroyapıda büyük bir değişim meydana gelmiştir. ASM Handbook Cilt 9'daki referans mikroyapılara göre, malzemenin mikroyapısı beynit formuna geçtiği kaydedilmiştir [9]. Yaklaşık 950°C sıcaklıktaki numuneye, 5 saniye süreyle 2,3 lt/dk su ve 5 atm basınca sahip hava kullanılarak uygulanan hızlandırılmış soğutma prosesi mikroyapı üzerinde başarılı bir sonuç göstermiştir. Nispeten iri ferrit-perlit tanelerinden oluşan mikroyapıyı beynitik hale dönüştürmüştür.

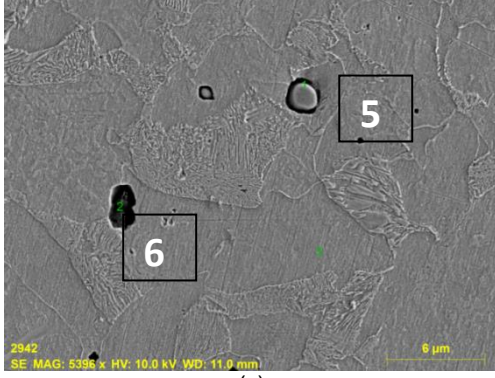
Hızlandırılmış soğutma prosesinin amacı malzemeyi aniden ve tamamen soğutarak martenzit gibi çok sert bir faz elde etmek değil, malzemenin daha tok davranabileceği ince perlit ya da beynit gibi fazlar elde etmektir.



(a)



(b)



(c)

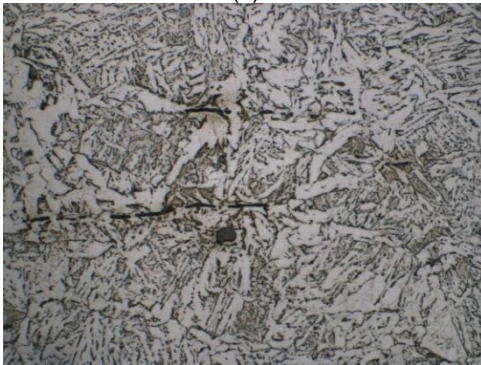
Şekil 4. 100x100x10 boyutlu eşkenar köşebentlerin SEM görüntüleri. Not: 1-6, aralığındaki rakamlar EDS alınan noktalarıdır.

### 3.2. Mekanik Özellik Sonuçları

5 saniye süreyle uygulanan hızlandırılmış soğutma işlemi neticesinde, ısıtıl işlem uygulanmamış numunenin 422 MPa olan akma mukavemeti, 438 MPa değerine, 525 MPa olan çekme mukavemetinin 560 MPa değerine ulaştığı kaydedilmiştir. Hızlandırılmış soğutma uygulanmadan önce %28,54 olan uzama değeri ısıtıl işlem sonrası %34,7lik bir uzama davranışı sergilemiştir. Gerek akma ve çekme mukavemeti değerlerinden ve gerekse % uzama değerlerinden görüldüğü gibi hızlandırılmış soğutma işlemi sonrası çok belirgin değişimler meydana gelmemiştir.



(a)

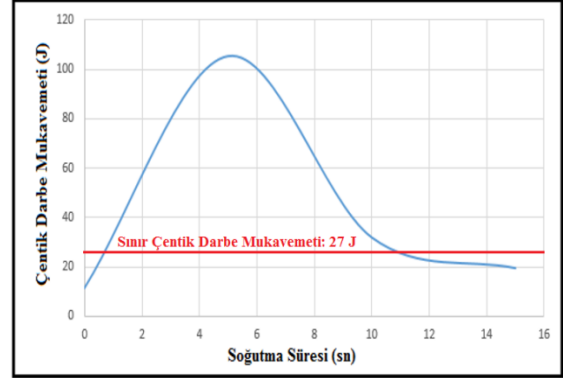


(b)

Şekil 5. 5 saniye süreyle hızlandırılmış soğutma uygulanan 100x100x10 ebatlarındaki köşebent'in 500X (a) ve 1000X (b) büyütmedeki mikroyapı görüntüsü.

Şekil 6'dan da görüleceği gibi ısıtıl işlem öncesi ortalama 11 J olan darbe mukavemeti 5 saniye süreyle yapılan

hızlandırılmış soğutma işlemi neticesinde 100 J mertebesine ulaşmıştır. Fakat işlem süresinin uzamasıyla malzeme çok hızlı ve fazla miktarda ısı kaybettiği için hızlandırılmış soğutma yerine ani soğumaya maruz kalmış ve gevrek davranış göstermiştir.



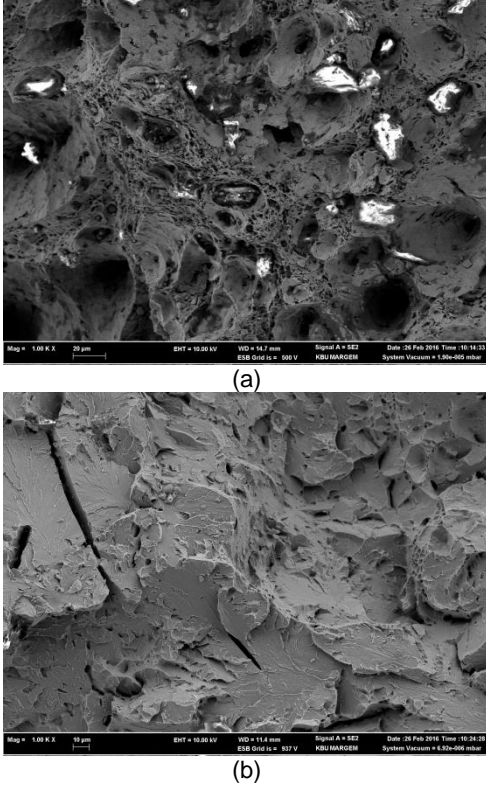
Şekil 6. Hızlandırılmış soğutmada işlem süresinin çentik darbe mukavemetine etkisi.

Hızlandırılmış soğutmada temel amaç malzemede ani bir soğuma etkisi yaratmak değildir. Bu tarz ısıtıl işlemlerde malzeme ilk olarak belli bir süre soğutulur ardından da malzemede östenit halinde kalan iç bölgelerin dış kabuğu ısıtarak temperlenmesi ve tüm bünyede tok bir yapı elde edilmesi amaçlanır. Malzemenin büyük bir kısmı ya da tamamının ani bir şekilde soğuması neticesinde malzeme de kendini temperleyecek ısı kalmaz. Bu sebeple hızlandırılmış soğutma proseslerinde işlem süresini gerektiren fazla tutmak malzemeyi tekrar kırılğan bir hale getirir [4].

Şekil 7 'de 5 saniye ve 15 saniye süre ile hızlandırılmış soğutma işlemine tabi tutulmuş darbe numunelerinin kırık yüzeylerinin SEM görüntüleri gösterilmektedir. SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi 5 saniye süreyle ısıtıl işleme tabi tutulmuş numune gamze tipi kırılma gösterirken 15 saniye süreyle ısıtıl işleme tabi tutulmuş numune düz bir kırılma sergilemiştir. Bu durum 5 saniye süre ile hızlandırılmış soğutma uygulanan numunenin daha sünek bir davranış gösterdiğini ortaya çıkarmıştır.

Köşebentlerin hammaddesi kabul edebileceğimiz kütüklerin açık döküm yöntemiyle üretilmesi sonucu malzeme içerisinde çok miktarda inklüzyon göze çapmaktadır. Yoğun inklüzyon ve az ezme sonucu oluşan kaba tane yapısı bir araya geldiğinde büyük boyutlu köşebentlerde darbe enerjisinin istenilenden düşük kalmasına sebep olmaktadır. Bu bağlamda inklüzyonlardan arınmış bir hammadde kullanımı, daha büyük çaplı kütüklerle üretim yaparak ezme oranını artırmak gibi çözüm önerileri aklı gelmektedir. Fakat maliyet parametresi de göz önüne alındığında hâlihazırda üretilen üründe ilave bir ısıtıl işlem prosesiyle görülen problemleri aşmak daha da ekonomik olacaktır.





Şekil 7. 5 saniye (a) ve 15 saniye (b) süre ile hızlandırılmış soğutma işlemi sonrası darbe deneyi kırık yüzey görünümü

Bu kapsamda yapılan deneylerde 5, 10 ve 15 saniye sürelerde yapılan hızlandırılmış soğutma işleminde en uygun sonucun 5 saniyede elde edildiği görülmüştür. Bu sayede malzemenin dış kabuğunda ani bir soğuma olurken soğutma işlemi kesildiğinde içyapıdaki ısı da hızla dış yüzeye kaçarak malzeme de beynitik yapı oluşturacak bir soğuma rejimi ortaya koymaktadır. Söz konusu süre sadece 100x100x10 ebatlarındaki köşebentler için uygun olup her boyut için ayrı ayrı denemeler yapılarak hızlandırılmış soğutma süreleri tespit edilmelidir.

#### 4. Genel Sonuçlar

S355J2 kalite 100x100x10 ebatlarındaki eşkenar köşebentlerin mekanik özelliklerinin 5-15 saniye süreyle hızlandırılmış soğutma işlemi ile değişiminin incelendiği bu çalışmada elde edilen genel sonuçlar şöyledir:

1) İncelenen köşebentlerin yapısında Mn, Si, Al, Ca ve Fe içeren hadde yönünde uzamış ve/veya küresel-köşeli inklüzyonlar yer almaktadır. Hızlandırılmış soğutma işlemine tabi tutulmamış numunelerin mikroyapısı ferrit+perlit yapısına sahip iken 5 saniye süreyle hızlandırılmış soğutma işlemine tabi tutulmuş numunenin beynitik yapıda olduğu görülmüştür.

2) İncelenen numunelerin mekanik özellikleri ısı ile değişmezken darbeye karşı dirençleri hızlandırılmış soğutma süresine bağlı olarak değişim göstermiştir. Isıl işleme tabi tutulmamış numunelerin darbe direnci (11 joule), 5 saniye süreyle hızlandırılmış soğutma işlemi ile maksimumuna (110 joule) çıkarken soğutma sürelerinin artması ile darbe direnci işlem öncesi değerlerine (21 joule) düşmüştür.

3) 5 saniye süreyle hızlandırılmış soğutma işlemine tabi tutulmuş numune sünek kırılma gösterirken 15 saniye süreyle hızlandırılmış soğutma işlemine tabi tutulmuş numune gevrek davranış göstermiştir.

#### 5. Kaynaklar

- [1] DeArdo, A.J.. Accelerated cooling: A Physical Metallurgy Perspective
- [2] Çelik, O., Nervürlü İnşaat Çeliklerinin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, 2015 Karabük.
- [3] Devrim, E., 2000, "İzmir Demir Çelik Sanayi A.Ş. Eğitim Yayınları", İZMİR.
- [4] Özcelik, S. Mantarı Sertleştirilmiş Raylarda Yorulma Davranışının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ, 2013 İstanbul.
- [5] Başkonuş, M., ve Tekin, E., (2012). "Hızlı Tren Olgusu, Mantarı Sertleştirilmiş ve Beynitik Ray Çelikleri", International Iron and Steel Symposium, 02-04 Nisan 2012, Karabük.
- [6] <http://www.erdemironline.com/Extranet/static/tr/static/Er-demir-Urun-Katalog.pdf>
- [7] [http://www.lucefim.com/wpcontent/files\\_mf/06s355j2ing45.pdf](http://www.lucefim.com/wpcontent/files_mf/06s355j2ing45.pdf)
- [8] TS EN 10025-1, Ek A Numunelerin ve deney parçalarının alınma yeri
- [9]. ASM handbook cilt 9....

# DEVELOPMENT OF CARBIDE FREE BAINITE + MARTENSITE DUPLEX STRUCTURE IN COMMERCIAL HIGH SILICON SPRING STEEL

Ömer Faruk Murathan <sup>a</sup>, Volkan Kılıçlı <sup>b</sup>, Kemal Davut <sup>c, d</sup>

<sup>a</sup> Department of Metallurgical and Materials Engineering, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Gazi University, Ankara, Turkey, E-mail: omerfaruk.murathan@gazi.edu.tr

<sup>b</sup> Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Technology, Gazi University, Ankara, Turkey, E-mail: vkilicli@gazi.edu.tr

<sup>c</sup> Metal Forming Center of Excellence, Atilim University, Kızılcaşar Köyü, İncek, Ankara, Turkey

<sup>d</sup> Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Atilim University, Kızılcaşar Köyü, İncek, Ankara, Turkey, E-mail: kemal.davut@atilim.edu.tr

## Abstract

Present study focuses on, development of fine carbide free bainite + martensite structure in AISI 9254 commercial high silicon spring steel by low temperature isothermal heat treatment. For this aim, tensile specimens were austenitized at 1020°C for 30 min and then isothermally heat treated for 168 hours (1 week) in a molten salt bath at 225°C which is below the  $M_s$  temperature. Microstructures of the specimens were characterized by optical microscope and SEM. In order to determine mechanical properties, tensile and hardness tests were conducted. XRD analysis was performed to calculate of volume fraction of retained austenite. Experimental studies showed that by low temperature isothermal heat treatments, fine carbide free bainite+carbon enriched retained austenite and martensite were observed in microstructure. This result also supports formation of bainite can be possible below  $M_s$  temperature. The mechanical properties of AISI 9254 commercial high silicon spring steel were enhanced by low temperature isothermal heat treatment.

**Keywords:** High silicon steel, Carbide free bainite, Retained austenite, Bainite + Martensite duplex structure.

## 1. Introduction

AISI 9254 steel is high silicon alloyed commercial spring steel which is most widely used in making springs. By conducting different heat treatment procedures, mechanical properties of AISI 9254 steel can be enhanced which enables making knife, sword and even armors when the desired mechanical properties were gained [1].

During the last decade, a new microstructure has been developed in high silicon steels, which is known as "carbide free bainite" [2-5]. This microstructure was also named as "nanostructured bainite" [2] or "nanocrystalline bainite" [6]. The microstructure of carbide-free bainite consists of very thin bainite plates having 20-40 nm thickness and some carbon-enriched film like retained austenite dispersed between bainite plates. This structure results in an excellent combination of strength, exceeding 2000 MPa and reasonable toughness. Carbide free bainite or nano-structured bainite can be obtained by transformation at the low temperature isothermal heat treatment for prolonged time which promotes the formation of ultra-fine microstructure. The silicon ( $Si > 1.5\%$ ) suppresses the precipitation of brittle cementite leading improvement of toughness [2-5].

Recently, carbide free bainite + carbon enriched retained austenite + tempered martensite structure have shown to be produced in high silicon steels by low temperature isothermal heat treatments [5-7], which also known as "below- $M_s$  austempering" [8] or "quenching-long partitioning treatment" [9]. In those studies [2-9], non-commercial, laboratory scale produced steels with purpose specific chemical composition was used to obtain carbide free bainite+film like retained austenite. However, the effect of below  $M_s$  temperature heat treatments on microstructure and mechanical properties of commercial high silicon steels are yet to be studied.

The present study aims at closing this gap by investigating development of carbide free bainite + tempered martensite microstructure in AISI 9254 commercial high silicon spring steel by low temperature isothermal heat treatment.

## 2. Experimental Studies

Hot rolled cylindrical rod specimens of 13 mm diameter and 3 m length of a commercially produced AISI 9254 steel were used to produce the specimens. The chemical composition of this steel is given in Table 1.

Bähr DIL805A/D quenching dilatometer were used to determine the  $M_s$  temperature. Hollow cylindrical specimens having 4mm diameter, 2mm wall thickness and 10mm length were used in dilatometer studies. The  $M_s$  temperature calculated from the dilatometry results were 275 °C.

Tensile specimens were austenitized at 1020°C for 30 min followed by rapidly transferred to salt bath (50%  $KNO_3$  + 50%  $NaNO_3$ ) which was at 225°C (below  $M_s$  temperature) and isothermally held for 1 week (168 h). After the low temperature isothermal heat treatment, specimens cooled in air to room temperature.

Tensile and hardness tests were performed in order to determine mechanical properties of the heat treated specimen. Tensile tests were carried out at room temperature using an Instron 3369 universal testing machine with 50 kN loading capacity at a constant cross-head speed of 1 mm.min<sup>-1</sup> which corresponds to strain rate of 6.67x10<sup>-4</sup> s<sup>-1</sup>. An extensometer set to a gauge length of 25 mm was used for strain measurement. The area of under the stress-strain curve was integrated to assess the work of fracture (absorbed energy). Three tensile



specimens were tested for each conditions and average values were reported. Hardness tests were conducted in Emco Duravision 200 universal hardness tester with Vickers 30 kgf hardness method. Five different indentations were performed and their mean values were presented.

Afterwards, specimens were cut from tensile test specimen's undeformed region, and mounted for mechanical grinding, polishing with up to 1 μm diamond suspension. Specimens were finally etched with 2 % Nital solution. Microstructural observations were carried out Zeiss EVO LS 15 scanning electron microscope and Leica DMI5000M optical microscope.

The volume fraction of retained austenite was calculated by X-RD analysis. X-ray diffraction pattern were obtained on a GE Seifert 3003 PTS X-ray diffractometer and operated at 30 kV and 55 mA using monochromatic chromium Kα radiation (λ=2.2897 Å). The specimens were scanned in the 2θ range of 63–134° at a scanning speed of 0.05°/min. The integrated areas of both ferrite (110), (220) and austenite (111) peaks were used for calculation of the volume fraction of ferrite and retained austenite. The carbon content of retained austenite was calculated using the lattice parameter of the retained austenite [10].

**Table 1.** Chemical composition of AISI 9254 used in this study (weight-%)

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>
0.581	1.548	0.687	0.018	0.016	0.63	0.009	0.022
<b>Cu</b>	<b>Al</b>	<b>Co</b>	<b>N</b>	<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>W</b>	<b>Fe</b>
0.01	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.045	Remain

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Microstructures

Microstructures of the specimens are given in Figure 2. Completely fine pearlite was observed in microstructure of as received specimen (Fig.2.a and Fig.2.c). On the other hand, isothermally heat treated specimen consist of carbide free bainitic ferrite + film-like retained austenite and martensite (Fig.2.b and Fig.2.d).

The term “M/A constituent” was introduced, standing for martensite and/or austenite, because it is not easy to determine which fraction of the austenite transforms [9]. In this current study it is hard to determine volume fraction of martensite and bainite. Double etching technique was performed in order to differentiate phases (bainite and martensite) from each other. However, the results were not satisfactory.

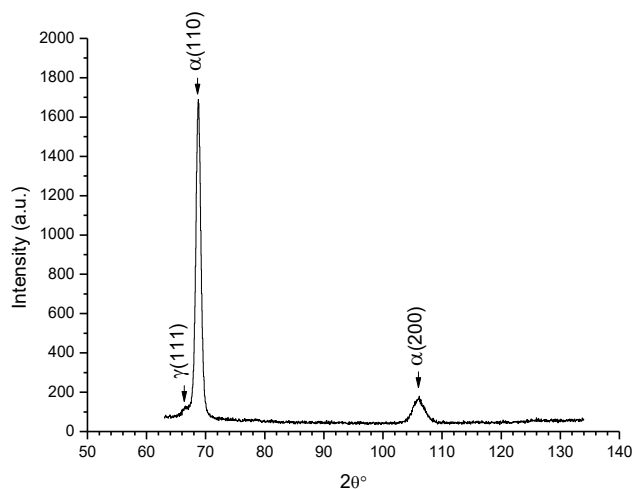
Recent studies showed that, by isothermal heat treatments below  $M_s$  temperature; carbide free bainite + carbon enriched retained austenite can be obtained along with martensite [12, 13].

Presence of high Si fractions (Si>1.5%) in steels retards the cementite or carbide formation during air cooling which allows the stabilization of retained austenite in final microstructure by carbon saturation [2-6, 14]. Carbides were not observed in optical and SEM micrographs of low temperature isothermally heat treated specimens (Fig.2).

X-RD pattern of low temperature isothermally heat treated specimen given in Figure 1. Along with microstructures, carbide peaks are not visible on X-RD pattern too, which is another evidence of suppression of carbide formation during heat treatments.

Phase volume fractions of isothermally heat treated specimen were given in Table 2. The retained austenite was enriched with carbon during prolonged low temperature isothermal heat treatment [9]. The silicon

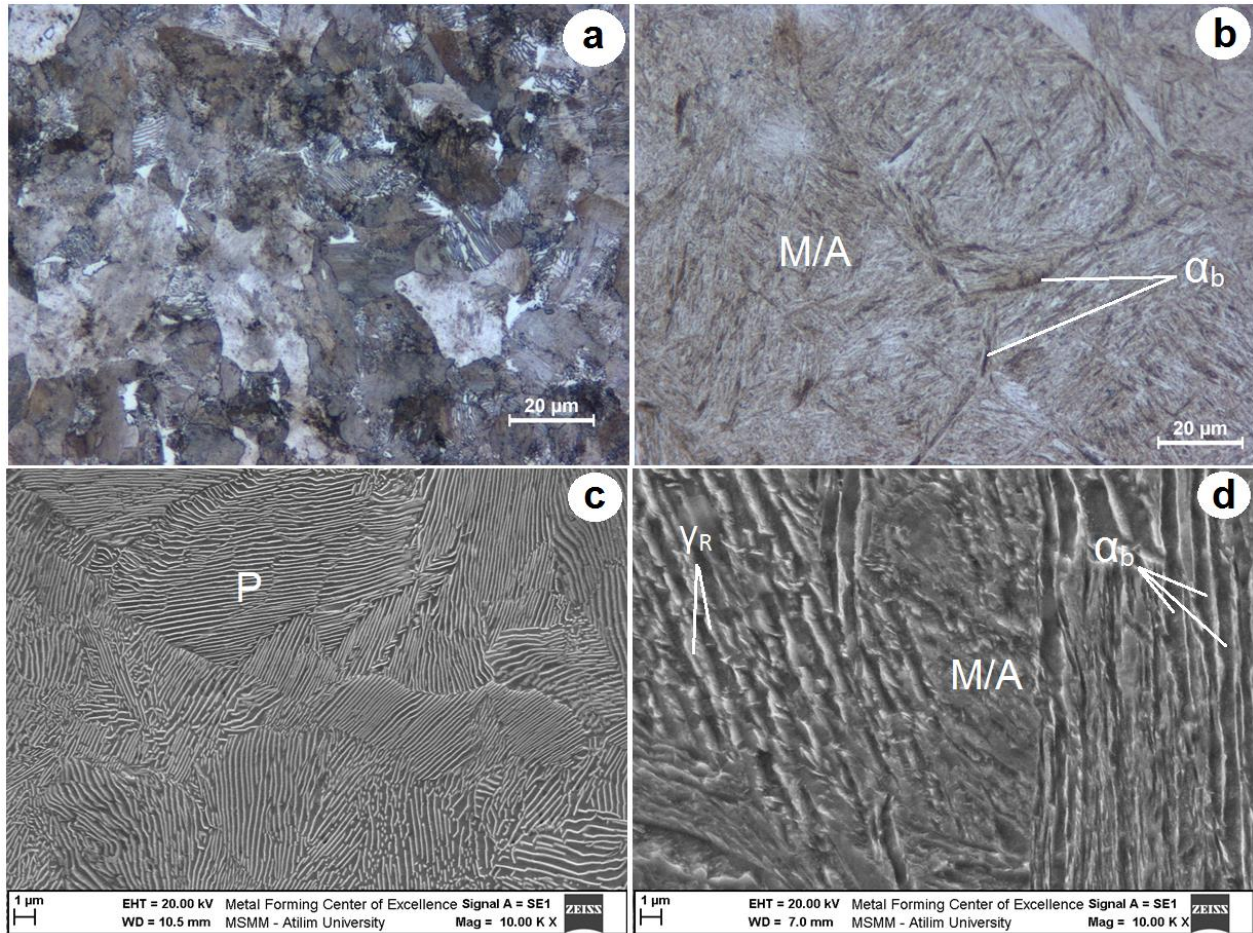
suppress the cementite formation in carbon steels, its lead to carbon enriching of retained austenite during the low temperature isothermal heat treatment [14].



**Figure 1.** X-RD pattern of low temperature isothermally heat treated specimen

**Table 2.** Phase volume fractions of isothermally heat treated specimen ( $V_\gamma$ : volume fraction of retained austenite,  $V_\alpha$ : volume fraction of ferrite,  $C_\gamma$ : carbon content of retained austenite)

$V_\gamma$ (%)	$V_\alpha$ (%)	$C_\gamma$ (wt.%)
3.56 ± 0.51	96.44% ± 0.51	1.0



**Figure 2.** Optical and SEM micrographs of AISI 9254 specimens, a-c) As received, b-d) Low temperature isothermally heat treated, As P: Fine Pearlite, M/A: Martensite/Austenite Constituent,  $\alpha_b$ : Bainitic Ferrite,  $\gamma_R$ : Retained Austenite

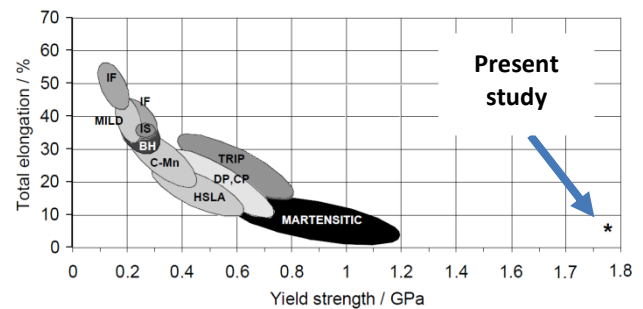
### 3.2. Mechanical Properties

Mechanical properties of the specimens are summarized in Table 3. These results show that the mechanical properties of low temperature isothermal heat treated specimen is superior, compared to the as received specimen,

Carbide free bainitic steels exhibit better mechanical properties when compared to conventional steel grades. Moreover, carbide free bainitic steels can be manufactured by simplified heat treatment procedures without expensive alloying elements. This leads researchers to determine the strengthening parameters on carbide free bainitic steels [2-9].

Researchers point out that, as the high amount of silicon prevents/retards the formation of carbides; excess carbon is accumulated in retained austenite which improves mechanical properties. In addition with low temperature isothermal heat treatments for long time, bainitic ferrite plates become finer that is also an improvement of mechanical properties [2-6, 12]. It was also reported that, the carbon content of retained austenite and dislocation density increases at reduced isothermal transformation temperatures [15]. This led to the increasing strength and ductility of steels [15-16].

Comparison of strength versus total elongation of conventional steels and current study (fine carbide free bainite + martensite) is given in Figure 3. In the present study, newly developed carbide-free bainitic AISI 9254 steel have a considerable potential for high strength applications since they can reach very high yield strength, above 1750 MPa.



**Figure 3.** Comparison of yield strength versus total elongation of conventional and advanced high strength steels and (\*) current study (fine carbide free bainite + tempered martensite). IF: interstitial free, C-Mn: carbon manganese, BH: bake hardenable, IS: isotropic, DP: dual phase, CP: complex phase, HSLA: high strength low alloy, TRIP: transformation induced plasticity [15]

**Table 3.** Mechanical properties of the specimens

Specimen	%0.2 Offset Yield Strength (MPa)	Ultimate Tensile Strength (UTS) (MPa)	Breaking Strength (MPa)	Uniform Elongation (%)	Total Elongation (%)	Reduction in Area (%)	Absorbed Energy (Joule)	Hardness (HV30)	PSE* (GPa.%)
As Received	1019.0 ± 14	1085.6 ± 15	823 ± 42	5.8 ± 0.3	8.02 ± 0.8	30.5 ± 5.3	64.9 ± 8.4	328 ± 6	8.7
Low temperature isothermally heat treated	1783.3 ± 28.9	1882.34 ± 8.7	1788.19 ± 9.6	6.19 ± 0.35	7.13 ± 0.36	23.1 ± 0.8	86.93 ± 2.27	628.2 ± 1.8	13.42

\* PSE: Product of Strength and Elongation which was calculated by multiplication of UTS and total elongation.

#### 4. Conclusions

The effect of low temperature isothermal heat treatment on microstructure and mechanical properties of commercial high silicon spring steel was investigated in the present study. The following conclusions could be drawn:

1. The carbide free bainite+carbon enriched retained austenite and martensite complex microstructure can be developed in a commercial high silicon spring steel.
2. Microstructures containing carbide free bainite can form below  $M_s$  temperature in high silicon spring steel.
3. Mechanical properties of the commercial high silicon spring steel can improved by the presented low temperature isothermal heat treatment.

#### Acknowledgement

The authors wish to acknowledge the financial supports of Gazi University Scientific Research Fund (Project code: GÜBAP 07/2013-01). The authors' acknowledgements are also extended to Dr. Caner Şimşir and Zeynep Öztürk from the Metal Forming Center of Excellence in Atilim University, for providing X-RD and quenching dilatometer facilities. The authors are also thanks to Kaan Kaplan Knives for providing of AISI 9254 steel.

#### 5. References

- [1] Cruz, J.A., Rodrigues, T.F.M., Viana, V.D.C., Abreu, H., and Santos, D.B., Influence of temperature and time of austempering treatment on mechanical properties of SAE 9254 commercial steel. *Steel Research International*, vol. 83, 22-31, 2012.
- [2] Bhadeshia, H.K.D.H., Nanostructured bainite. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 466, 3-18, 2010.
- [3] Garcia-Mateo, C., Caballero, F.G., Bhadeshia, H.K.D.H., Acceleration of low-temperature bainite. *ISI International*, vol. 43, 11,, 1821-1825, 2003.
- [4] Bhadeshia, H.K.D.H. (2005). Bulk nano crystalline steel, *Ironmaking & Steelmaking*, 32(5), 405-410.
- [5] Caballero, F.G., Bhadeshia, H.K.D.H., Mawella, K.J. A., Jones, D.G., and Brown, P., Very strong low temperature bainite. *Materials Science and Technology*, vol.18, 3, 279-284, 2002.
- [6] Caballero, F.G., Miller, M.K., and Garcia-Mateo, C., Carbon supersaturation of ferrite in a nanocrystalline bainitic steel, *Acta Materialia*, vol.58, 7, 2338-2343, 2010.
- [7] Edmonds, D., Matlock, D., and Speer, J., The recent development of steels with carbide-free acicular microstructures containing retained austenite. *La Metallurgia Italiana*, vol.1, 41-49, 2011.
- [8] Zhao, L., Qian, L., Meng, J., Zhou, Q., and Zhang, F., Below- $M_s$  austempering to obtain refined bainitic structure and enhanced mechanical properties in low-C high-Si/Al steels. *Scripta Materialia*, vol.112, 96-100, 2016.
- [9] Huang, X., Liu, W., Huang, Y., Chen, H., and Huang, W., Effect of a quenching–long partitioning treatment on the microstructure and mechanical properties of a 0.2 C% bainitic steel. *Journal of Materials Processing Technology*, vol.222, 181-187, 2015.
- [10] Dyson, D.J., and Holmes, B., Effect of alloying additions on the lattice parameter of austenite. *J Iron Steel Inst*, vol.208, 5, 469-474, 1970.
- [11] Hofer, C., Leitner, H., Winkelhofer, F., Clemens, H., Primig, S., Structural characterization of carbide-free bainite in a Fe–0.2 C–1.5 Si–2.5 Mn steel, *Materials Characterization*, vol.102, 85-91, 2015.
- [12] Kolmskog, P., Borgenstam, A., Hillert, M., Hedström, P., Babu, S. S., Terasaki, H., Komizo, Y. I., Direct observation that bainite can grow below  $M_s$ , *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol.43,13, 4984-4988, 2012.
- [13] Silva, E.P., Xu, W., Föjer, C., Houbaert, Y., Sietsma, J., Petrov, R.H., Phase transformations during the decomposition of austenite below  $M_s$  in a low-carbon steel, *Materials Characterization*, vol.95, 85-93, 2014.
- [14] Bhadeshia, H.K.D.H., and Edmonds, D.V., The bainite transformation in a silicon steel. *Metallurgical Transactions A*, vol.10, 7, 895-907, 1979.
- [15] Garcia-Mateo, C., Caballero, F.G., Bhadeshia, H.K.D.H., Mechanical properties of low-temperature bainite, *Materials Science Forum*, vol.500, 495-502, 2005.
- [16] Caballero, F.G., Santofimia, M.J., Garcia-Mateo, C., Chao, J., and de Andrés, C.G., Theoretical design and advanced microstructure in super high strength steels. *Materials & Design*, vol.30,6, 2077-2083. 2009.

# APPLICATIONS OF MAGNESIUM ALLOYS IN AUTOMOTIVE INDUSTRY

## OTOMOTİV ENDÜSTRİSİNDE MAGNEZYUM ALAŞIMI UYGULAMLARI

<sup>a,b</sup>Faruk Mert

<sup>a</sup>Gazi Üniversitesi Teknoloji Fakültesi İmalat Mühendisliği Bölümü, Ankara, TÜRKİYE, E-posta:farukmert@gazi.edu.tr

<sup>b</sup>Magnum Mühendislik Medikal San. ve Tic. Ltd. Şti., Ankara, TÜRKİYE

### Özet

Çevre kanunlarının şart koştuğu düşük gaz salınımlarının yanında otomobil kullanıcılarının talep ettiği daha fazla performans, yüksek konfor ve güvenlik beklentileri otomotiv üretiminde rekabet konusu olmaktadır. Düşük gaz salınımı yakıt tüketimi ile doğrudan ilişkilidir ve günümüz araçlarında üzerinde durulan konuların başında gelmektedir. Yakıt tüketimini düşürmenin yollarından biri taşıt ağırlığını azaltmaktır. Bu, yeterli dayanıma sahip hafif alaşımlar ile mümkün olmaktadır. Magnezyum  $1,74 \text{ g/cm}^3$  yoğunluğu ile hafif metallerin otomotiv parçalarına uygulanmasında başı çekmektedir. Günümüz taşıtlarının motor kısımlarında, iç donanımlarda, şasede ve gövdeyi oluşturan kaporta elemanlarında magnezyum alaşımı parçaları görmek mümkündür. Bu çalışmada, son yıllarda otomotiv endüstrisinde kullanımı yaygınlaşan magnezyum ve alaşımları hakkında bilgi verilmiştir. Ayrıca magnezyum alaşımlarından üretilen otomobil komponentlerinden çarpıcı örnekler gösterilmiştir. Geleceğin araçlarının alternatif enerji kaynaklarına uygun olarak üretileceği göz önüne alındığında, otomotiv endüstrisinin magnezyum alaşımı parçalara daha fazla ihtiyacı olacağı kaçınılmazdır.

**Anahtar kelimeler:** Magnezyum ve alaşımları, yakıt tüketimi, gaz salınımı, otomotiv uygulamaları

### Abstract

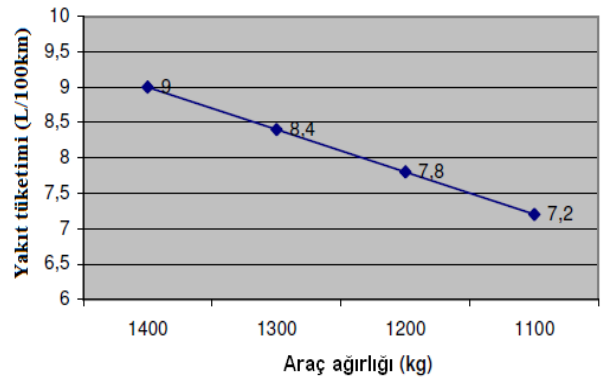
Beside environmental laws must low gas emissions, expectations drivers request which are more performance, high comfortable and safety become competition topic in car manufacturing. Low gas emission is directly related to fuel consumption and that is brought first issue on today's car. One way of the decreasing fuel consumption is to reduce car weight. This can be possible with light alloy having enough strenght. Magnesium having  $1,74 \text{ g/cm}^3$  density leads to be applied of light alloys in automotive components. Today, it might be seen parts with magnesium alloys in engine, interior, chassis and body structures. In this study, magnesium and its alloys that using are recently become widespread are informed. Moreover, impressive automobile components produced by magnesium alloys are showed. It is unavoidable that automotive industry need more magnesium alloy components in case future cars, produced according to alternative energy sources, are considered.

**Keywords:** Magnesium, fuel consumption, gas emission, automotive applications

### 1. Giriş

Otomotiv endüstrisinde yakıt ekonomisi sağlamak amacıyla yıllardan beri çok yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla araçlarda lastiklerde sürtünmenin azaltılması, araç ağırlığında azalma, motor ve transmisyon verimliliğinin artırılması, araç ön alanının küçültülmesi gibi yaklaşımlarla çalışılmaktadır [1]. Ancak yakıt tüketimini azaltmanın en kolay ve ekonomik yolu, düşük yoğunluklu malzeme avantajını kullanmaktır [2].

Günümüzde konstrüksiyon malzemesi olarak kullanılan metalik malzemeler içinde magnezyum en hafif olanıdır. Son yıllarda otomotiv endüstrisinde magnezyum ve alaşımlarına olağanüstü bir ilgi gösterilmektedir. Magnezyum alaşımı otomobil parçalarının artmasında zararlı gaz salınımının azaltılması ve düşük yakıt tüketimi talepleri etken olmuştur [3-4]. Otomobillerde yakıt tüketiminin yaklaşık 2/3'ü taşıt ağırlığından kaynaklandığından, ağırlığın azaltılması doğrudan yakıt tüketimini ve dolayısıyla CO<sub>2</sub> emisyonlarının düşürülmesini sağlamaktadır [5]. Günümüzde kullanılan orta sınıf bir sedan otomobilde, hafif malzemelerin kullanımıyla yakıttan elde edilen tasarruf 100 km'de 0,6 litredir ve bu emisyonda da önemli bir düşüş sağlamaktadır (Şekil 1) [6].



Şekil 1. Otomobil ağırlığındaki azalmayla elde edilecek yakıt tasarrufu [6].

Yakın gelecekte taşıtların kayda değer oranlarda hafifletilmesiyle yakıt tüketiminde ve zararlı gaz salınımlarında belirgin düşüşler sağlanacaktır. 2015 yılı itibarıyla ortalama 1200 kg olan sedan bir araçta yakıt tüketiminin 4lt/100km, CO<sub>2</sub> emisyonlarının da 100 gr/km'nin altına düşürme hedefi yakalanmıştır [7]. Bu bakımdan otomotiv endüstrisi yeni malzemelere yönelmiş, magnezyum ile ilgili uzun vadeli dev projeler başlatmıştır. Buna örnek olarak, ABD'deki Otomotiv üreticileri Konsorsiyumu (USAMP), 2005 yılında başlattıkları proje ile 2020 yılında ABD'de üretilen araçlarda yaklaşık 160 kg



magnezyum alaşımlı parça kullanmayı hedeflemektedirler [8]. Bununla beraber, Alman otomobil devi Volkswagen yaklaşık on yıl sonra üreteceği araçlarda 180 kg magnezyum alaşımlı parça kullanma hedefindedir [9]. Artık günümüzdeki taşıtlarda birçok komponentte kullanılan malzemeler, magnezyum alaşımları ile yer değiştirmekte ve taşıtlar kayda değer oranda hafifletilmektedir. Magnezyum alaşımlarının yoğun kullanıldığı bir aracın maliyeti alüminyuma göre fazla olmasına rağmen magnezyum sağladığı yakıt tüketimi ile bunu telafi edecektir. Yüksek maliyet, magnezyum alaşımlarının otomobil komponentlerinde kullanımının yaygınlaşmasındaki engellerin başında gelir. Ancak, ekonomik açıdan bakıldığında magnezyum hammadde fiyatları son yıllarda en büyük rakibi alüminyuma yaklaşmış hatta eşitlenmiştir [10].

## 2. Magnezyum ve Alaşımları

Magnezyum sıkı düzen hekzagonal kristal yapıya sahiptir ve bu nedenle soğuk şekillendirmeye çok elverişli değildir. Magnezyum alaşımlarının 225 °C'nin altındaki şekillendirme işlemlerinde sadece tek kayma düzlemine sahip olması, kırılma olmasına sebep olmaktadır [11]. Magnezyum, metalik otomotiv malzemeleri arasında en düşük yoğunluğa sahiptir. Bu özelliği, ağırlık düşürmenin önemli olduğu uygulamalarda onu çekici hale getirmektedir. Magnezyum, düşük yoğunluğu (1,74 gr/cm<sup>3</sup>) ile alüminyuma (2,7 gr/cm<sup>3</sup>) göre %35, çeliğe (7,86 gr/cm<sup>3</sup>) göre % 77 daha hafiftir [12]. Magnezyum metalinin rakibi alüminyum ve demirle önemli fiziksel özelliklerinin kıyaslanması Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Magnezyum ile diğer metallerin fiziksel özelliklerinin kıyaslaması[12]

Metal Adı	Mg	Al	Fe
Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	1,74	2,74	7,86
Ergime Noktası (°C)	650	670	1535
Akma Gerilmesi (MPa)	90	105	220
Çekme Gerilmesi (MPa)	160	200	310
Uzama (%)	5-10	10-30	10-40
Sertlik (HB)	20-30	25-35	40-65

Magnezyum, alüminyuma kıyasla daha iyi süneklik, ses ve darbe sönümlenme özelliklerine ve mükemmel dökülebilirlik

kabiliyetine sahiptir. Magnezyumun, alüminyum ve çelikle karşılaştırıldığında yüksek maliyetli olmasına rağmen, son şekle yakın döküm parçalar üretildiğinden araçlarda kullanımı giderek artmaktadır. Otomotiv sektöründe düşük ağırlık kadar önemli olan geri dönüşebilirlik dünya hammadde ve enerji kaynaklarının korunması için malzeme seçiminde etkin bir faktör haline gelmiştir. Avrupa Komisyonu, araçlarda kullanılacak malzemelerin 2015 yılı itibarıyla %95'inin geri dönüşebilir malzemelerden üretilmesi hedefini şart koşmuştur [13].

Magnezyum alaşımları genellikle 80-190 N/mm<sup>2</sup> akma dayanımı, 160-300 N/mm<sup>2</sup> çekme dayanımı ve % 2-15 uzamaya sahip alaşımlardır. Geleneksel magnezyum alaşımları geçtiğimiz yüzyılda geliştirilmeye başlanmıştır. Bugün, plastik ve fiberle güçlendirilmiş plastiklerle birlikte kullanılan alaşımları yine gündemdedir [14]. Dayanımlarının artırılması alaşımlama, pekleşme, tane boyutu küçültülmesi ve çökeltme sertleşmesi ile sağlanır. Magnezyumun en önemli alaşım elementleri alüminyum, çinko, itriyum, zirkonyum ve toprak alkaliler olarak sayılabilirler. Ancak en geniş spektrum alüminyum ve çinko grubudur. Yaygın tercih edilen ticari magnezyum alaşımları, Çizelge 2'de mekanik özellikleriyle birlikte verilmiştir.

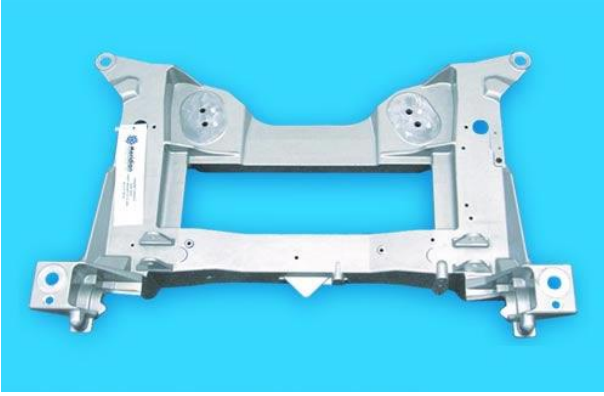
Otomotiv uygulamaları için magnezyum alaşımlarının çok iyi sürünme direncine sahip olması gerekmektedir. AZ91 magnezyum alaşımı oda sıcaklığında akma dayanımının %39'u kadar gerilme altında sürünme göstermektedir [15]. AZ91 alaşımının 100°C'de sürünmeye başladığı ve maksimum servis sıcaklığının 125°C olması gerektiği tespit edilmiştir [16]. Diğer taraftan AE42 magnezyum alaşımı üzerine yapılan çalışmada, yüksek servis sıcaklıklarında AZ91'den daha iyi sürünme özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir. Bununla beraber stronsiyum (Sr) içeren magnezyum alaşımlarının daha iyi sürünme direncine sahip olduğu belirlenmiştir [17]. Yüksek sıcaklık uygulamaları için geliştirilen yeni magnezyum alaşımlarında nadir toprak metalleri kullanılmaktadır. Magnezyum ve alaşımlarının kullanımını sınırlayıcı önemli faktör olan korozyon özellikleri, yüksek safılıkta üretilen alaşımlarla iyileştirilmekte, bugün magnezyum alaşımları korozyon dayanımı bakımından alüminyum alaşımları ile karşılaştırılmaktadır [8]. Tüm magnezyum alaşımlarında, korozyon özelliklerini etkilemesi sebebiyle demir, nikel ve bakır oranlarında ciddi kısıtlamalar vardır.

Çizelge 2. Ticari Mg alaşımlarının kimyasal bileşimleri ve oda sıcaklığındaki mekanik özellikleri [11]

	Al	Mn	Zn	Diğer	Akma Dayanımı	Çekme Dayanımı	Uzama	Sertlik
					MPa	MPa	%	HB
AE42	4.0	0.1	-	2.5 RE	145	230	11	60
AM20	2.1	0.1	-	-	90	210	20	45
AM50	4.9	0.26	-	-	125	230	15	60
AM60	6.0	0.13	-	-	130	240	13	65
AS21	2.2	0.1	-	1.0 Si	120	220	13	55
AS41	4.2	0.2	-	1.0 Si	140	240	15	60
AZ91	9.0	0.13	0.7	-	160	250	7	70
AZ31	3.0	0.1	0.8	-	160	240	10	55
AZ80	8.0	-	0.1	-	215	300	8	60
WE43	-	-	-	4Y, 3.5RE	160	260	6	65

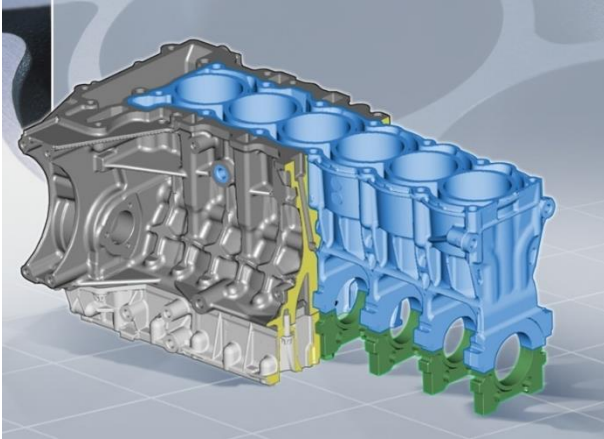






Şekil 3. Corvette Z06 motor taşıma kızağı [23]

Magnezyum alaşımları günümüzde yüksek sıcaklık uygulamalarında yer bulmaya başlamıştır. Güç-aktarma organlarında kullanılan magnezyum alaşımlı komponentlere en iyi örnek BMW'nin geliştirdiği 6 silindireli alüminyum-magnezyum kompozit motor bloğudur (Şekil 4). Sıradır toprak elementi katkı AJ62 alaşımı kullanılarak geliştirilen motor sınıfının en hafif (162 kg) ve en büyük güç/ağırlık oranına sahiptir. Bir önceki modeline göre %24 ağırlık kazancı sağlayan motor, 600.000 adetten fazla üretilmiştir [24].



Şekil 4. BMW'nin geliştirdiği kompozit motor bloğu [24]

General Motors'un 2006 yılında ürettiği magnezyum alaşımlı dişli kutusu, güç-aktarma elemanlarındaki dikkat çekici örneklerden diğeridir. Daha önce alüminyum alaşımından üretilen dişli kutusu AZ91 magnezyum alaşımından üretilerek 2,5 kg ağırlık kazancı sağlanmıştır. Dişli kutusu 120 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda sorunsuz bir şekilde çalışmaktadır. Ancak bu sıcaklığın üstündeki çalışma şartlarında, dişli kutusunu sıkan bağlama elemanlarında gevşemelerin olduğu gözlenmiştir. Bunu engellemek için yüksek sıcaklıklarda AZ91 alaşımından daha iyi mekanik özelliklere sahip MRI153 ve MRI230 yüksek sıcaklık magnezyum alaşımları geliştirilmiştir. Dişli kutusunu oluşturan elemanlar ve montaj görüntüsü Şekil 5'de verilmiştir [25].



Şekil 5. General Motors dişli kutusu; (a)Ön kutu, (b)Arka kutu, (c) Montaj görünümü [25]

Yapısal komponente diğer çarpıcı bir örnek ise BMW'nin geliştirdiği AM60 magnezyum alaşımlı gösterge panelidir (Şekil 6). İnovasyon ödülü alan tasarım, önceki çelik konstrüksiyon ağırlıklı tasarımına göre %50'den fazla ağırlık kazancı sağlanmıştır (Eski ağırlığı 12 kg, yeni ağırlığı ise yalnızca 5,5 kg'dır) [26].



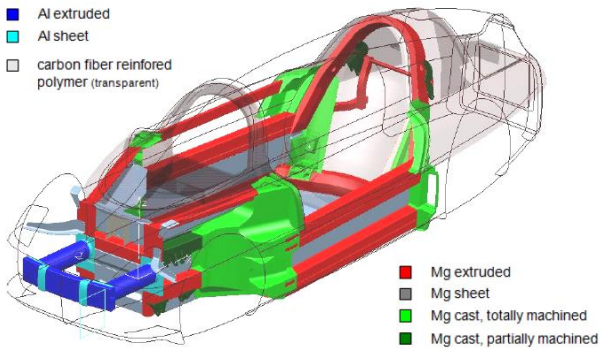
Şekil 6. BMW X5 gösterge paneli [26]

Volkswagen'in 3L Lupo modeli için geliştirdiği alüminyum-magnezyum kompozit bagaj kapağı, magnezyumun otomobillerdeki gövde uygulamaları için örnek teşkil etmektedir (Şekil 7). Bagaj kapağının içi, AZ31 magnezyum alaşımından levha şekillendirme yöntemi ile üretilmiştir. Magnezyumun sıkı düzen hegzagonal (SDH) kristal yapısına sahip olmasında dolayı soğuk deformasyonu zordur. Bu problemi ortadan kaldırmak için, magnezyum ve alaşımlarının levha deformasyonunda ılık şekillendirme ve hidroforming gibi gelişmiş üretim yöntemleri kullanılır. Bundan dolayı, magnezyum alaşımlarının gövde komponentlerine uygulanması üretim maliyetleri nedeniyle sınırlı kalmaktadır [27].



Şekil 7. VW 3L Lupo modelinin magnezyum-alüminyum kompozit yapı bagaj kapağı [27].

Avrupa'da magnezyum alaşımlarının otomobillere uygulanmasında büyük Ar-Ge yatırımlarıyla Volkswagen araçları öne çıkmaktadır. Daha çevreci ve daha ekonomik araçlar sloganıyla yola çıkan VW, geliştirdiği iki kişilik 1-liter car modeliyle magnezyumun otomobillerdeki geleceğine ışık tutmaktadır. Aracın birçok yerinde farklı yöntemlerle imal edilen (sac şekillendirme, döküm, ekstrüzyon, dövme vb.) magnezyum alaşımı parçaları görmek mümkündür (Şekil 8). 800 kg'lık aracın yaklaşık %40'ı magnezyum alaşımli komponentlerden oluşmaktadır. 2002 yılında Ar-Ge faaliyetlerinin başladığını duyuran VW, 2013 yılında daha da geliştirdiği XL1 modeliyle üretime geçmeyi planlamaktadır. Araç 0,9 L/100 km yakıt tüketimi ve 24 gr/km CO<sub>2</sub> salınımı ile bugüne kadar üretilmiş araçlar içerisinde en düşük yakıt tüketimi ve zararlı gaz salınımına sahip araç olma özelliği taşımaktadır [28].



Şekil 8. VW'nin geliştirdiği 1 liter araçındaki magnezyum alaşımları uygulamaları [28].

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüz araçlarında artan düşük emisyon, daha iyi yakıt ekonomisi, konfor ve güvenlik talepleri magnezyumun kullanımının yaygınlaşmasında itici güçlerdir. Otomotiv endüstrisinde hafif olan magnezyum alaşımları kullanarak yakıt tüketimini ve CO<sub>2</sub> emisyonlarını düşürmek etkili bir seçenektir. Alternatif malzemeler yerine magnezyum alaşımlarının kullanılmasıyla, otomotiv parçalarında %50'ye yakın ağırlık kazancı sağlanabilmektedir. Magnezyum alaşımlarındaki ve işleme yöntemlerindeki gelişmeler, bu alaşımın daha hafif, çevre dostu, güvenli ve ucuz araçlar üretiminin yapılmasını mümkün kılacaktır. Magnezyum alaşımlarının potansiyel kullanımındaki artış, alüminyum ve çelik için yapılan şekil verme yöntemlerinin magnezyum alaşımlarına da uygulanabilirliğine önemli ölçüde bağlıdır. Otomotiv endüstrisindeki magnezyum alaşımli komponentlerin birçoğu basınçlı döküm yöntemi ile üretilmektedir. Geliştirilen yeni magnezyum alaşımlarının dökülebilirliğinin daha iyi olmasının yanında soğuk şekillendirilebilirliğinin geliştirilmesi, daha yaygın uygulama bulmasına şans tanıyacaktır. Ancak yine de gelecekteki magnezyum alaşımları kullanımı, hammadde maliyetine de büyük oranda bağlı olacaktır.

#### Kaynaklar

- [1] Davis, J., , The Potantial for Vehicle Weight Reduction Using Magnesium, SAE Technical Paper Series, 1-5, 1991.
- [2] Decker. R. F., The Renaissansce in Magnesium, Advanced Materials and Processes, 9, 31-33, 1998.
- [3] Kainer, K.U., Buch, F.V., The Current State of Technology and Potential for Further Development of Magnesium Applications, Magnesium-Alloys and Technologies Conference, Germany, 1-22, 2003.
- [4] Külekçi, M.K., Magnesium and Its Alloys Applications in Automotive Industry, International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 39, 851-865, 2007.
- [5] Zeytin, H.K., Magnezyum Alaşımları: Otomotiv Endüstrisinde Uygulaması ve Geleceği, Marmara Araştırma Merkezi, Kocaeli, 50-95, 1999.
- [6] Mert, F., Özdemir, A., Karataş, Ç., Magnezyum Alaşımlarının Basınçlı Döküm Yöntemiyle Kalıplanabilirliğinin Değerlendirilmesi, Politeknik Dergisi, 13-3, 165-176, 2010.
- [7] Kulekci, M.K., Yelken, T., Esmе, U., Kazancoglu, Y., , Magnesium Applications for Fuel Economy and Energy Production, Materials Testing, 53, 649-653, 2011.
- [8] USAMP, Magnesium Vision 2020: A North American Automotive Strategic Vision for Magnesium, 1-25, 2006.
- [9] Blawert, C., Hort, N., Kainer, K.U., Automotive Applications of Magnesium and Its Alloys, Trans. Indian Inst. Met., 57, 397-408, 2004.
- [10] G. Patzer, The Magnesium Industry Today: A Global Perspective, Magnesium Technology 2010 Conference, 85-90, 2010.
- [11] Kainer, K.U., Dieringa, H., Bohlen, J., Hort, N., Letzig, D., Advances in Manufacturing Processes for Magnesium Alloys, Magnesium Technology 2007 Conference, 3-8, 2007.

- [12] Mert, F., Özdemir, A., Magnezyum Alaşımlarının Basınçlı Dökümü ve Otomotivdeki Uygulamaları, 6. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu, 50-55, Elazığ, 2011.
- [13] Friedrich, H.E., Mordike, B.L., Magnesium Technology (Metallurgy, Design Data, Applications), Springer, Berlin, 140-265, 2006.
- [14] Easton, M., Beer, A., Barnett, M., Davies, C., Dunlop, G., Durandet, Y., Blacket, S., Hilditch, T. and Beggs, P., Magnesium Alloy Applications in Automotive Structures, Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, Vol. 60, 57-62, 2008.
- [15] Grieve DJ., Magnesium Die Castings. [www.tech.plym.ac.uk/sme/mech330/magcast.htm](http://www.tech.plym.ac.uk/sme/mech330/magcast.htm)
- [16] Aghion E, Bronfin B, Eliezer D, The role of the magnesium industry in protecting the environment. J Mater Process Technol. 117(3), 381–385, 2001.
- [17] Pekgülyüz MO, Baril E, Labelle P, Argo D., Creep resistant Mg-Al-Sr alloys. J Adv.Mater 35(3):32–38, 2003.
- [18] Zhu, SM; Easton, M; Abbott, TB; Nie, JF; Dargusch, MS; Hort, N; Gibson, MA; Evaluation of Magnesium Die-Casting Alloys for Elevated Temperature Applications: Microstructure, Tensile Properties, and Creep Resistance, Metallurgical And Materials Transactions A-Physical Metallurgy And Materials Science, 46A-8, 3543-3554, 2015.
- [19] Watarai, H, Trend of Research and Development for Magnesium Alloys - Reducing the Weight of Structural Materials in Motor Vehicles, Science and Technology Trends pp. 84-97, 2006.
- [20] Mert, F.; Machinability of Magnesium Alloys, 3rd National Machining Symposium, October 04-05, 2012, Ankara, TURKEY. (In Turkish), 2012.
- [21] Vanlı, A.S., Magnezyum Alaşımlarının Basınçlı Dökümünde İşlem Faktörlerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [22] ASM Specialty Handbook, Magnesium and Magnesium Alloys, ASM International Handbook Committee, USA, 1999.
- [23] Friedrich, H. , Schumann, S., Research for a new age of magnesium in the automotive industry, Journal of Materials Processing Technology, 117, 276–281, 2001.
- [24] Pekgülyüz, M.O., Magnesium technology: Hand-in-hand with the industry, Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 54-8, 17, 2002.
- [25] Nyberg, EA; Luo, AA; Sadayappan, K; Shi, WF; Magnesium for future autos, Advanced Materials & Processes, 166-10, 35-37, 2008.
- [26] <http://www.lunt.com/slide027.html>
- [27] Käse, V; Boundary Conditions For High Volume Light Weight Vehicles; AluForm Congress, Senlis, France, 2006.
- [28] Luo A.A., Magnesium casting technology for structural applications, Journal of Magnesium and Alloys, 1, 2-22, 2013.



# INVESTIGATION OF DEVICES USED IN TESTS ACCELERATED AGEING (ARTIFICIAL AGEING)

## HIZLANDIRILMIŞ YAŞLANDIRMA (YAPAY YAŞLANDIRMA) TESTLERİNDE KULLANILAN CİHAZLARIN İNCELENMESİ

Göksel ULAY

Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van MYO, Malzeme ve Malzeme İşleme Teknolojileri Böl., Van, Türkiye, g.ulay@yyu.edu.tr- gokselulay@gmail.com

### Özet

Ahşap ve ahşap esaslı malzemeler, odun plastik kompozitleri vd. materyallerin yüzeyleri ile yüzeylere uygulanan boya/vernici vb. katmanların hizmet süresi, ürün kalitesini ve maliyetlerini doğrudan etkilemektedir. Dolayısıyla malzeme dayanıklılığı ve servis ömrü üreticiler ve tüketiciler açısından malzeme seçiminde belirleyici bir unsur olarak ortaya çıkmaktadır. Malzemelerin kullanıldığı yerlerde dış etkenlere karşı dayanıklılığını ön görmek amaçlı çeşitli yaşlandırma testleri yapılmaktadır. Bu testler doğal dış ortama maruz bırakılarak ve dış ortamın etkilerinin simüle edildiği teknolojik test cihazları ile yapılabilmektedir. Kullanılan test cihazları malzemelerin karşılaşacağı dış ortam koşullarını taklit etme esasına dayalı olarak geliştirilmektedir. Bu çalışmada malzeme ve malzeme yüzeylerindeki yaşlanmayı yapay ortam (hızlandırılmış yaşlandırma test cihazları) koşullarında sağlayabilen test cihazları incelenmiştir. Cihazların kullanımı, teknik özellikleri ve uygulama alanları hakkında tanıtıcı bilgilere yer verilerek konu ile ilgili araştırmacıların dikkatine sunulmuştur. Ayrıca bilimsel literatüre kısmen de olsa katkı sağlaması amaçlanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Yapay yaşlandırma, yüzey katmanı, test cihazları.

### Abstract

Wood and wood-based materials affect directly on service process, product quality and expenses of surfaces of materials such as wooden - plastic composites and layers such as paint/varnish face. So materials' durability and service life reveal as determining factor to choose material in terms of producers and consumers. Various ageing tests are made in terms of foreseeing materials' durability against external factors on places where they are used. These tests can be made by technological test devices that effects of external setting are simulated as they are exposed to natural external setting. Test devices which are used are developed as depending on imitating external setting conditions that materials will meet. On this study, test devices which could provide ageing on material and materials' surfaces on artificial environment conditions (accelerated ageing test devices) were reviewed. As involving introductory information on usage of devices, technical feature and application areas, they were presented to attention of researchers related to the subject. Moreover, it was aimed that it contributes to scientific literature even if it is partial.

**Keywords:** Artificial ageing, surface layer, test devices.

### 1. Giriş

Ahşap ve ahşap esaslı malzemeler birçok alternatif malzeme içerisinde eski çağlardan günümüze kadar kullanılan ve çok tercih edilen organik bir malzemedir. Kısıtlı hammaddede kaynakları ile günümüzde tüketimin artması endüstriyel alandaki ahşabın malzemenin korunarak uzun zaman kullanılabilmesi ve estetik değerinin artırılabilmesi için çeşitli üst yüzey işlemleri yapılmaktadır.

Yapılan yüzey işlemlerinin en genel amaçları; malzemenin dış etkenlerden korunarak servis ömrünün uzatılması ve estetik bir görünüm kazandırılması olarak sıralanabilir. Ahşap malzeme yüzey koruyucu örtü gereçler ile kaplanması M.Ö. 200 yıllarına dayanmaktadır [1]. Tarihi gelişim içerisinde ilk olarak bir ağacın kabuk altı sıvısı ile hazırlanan koruyucu gereçle yapılan yüzey işlemleri, daha sonra doğal reçineler ve kuruyan yağlar ile hazırlanan yağlı koruyucu gereçlerinin kullanılmasıyla yeni boyut kazanmıştır [1,2].

Farklı malzemelerde yüzeylerin vernici, boya vd. katman yapıcı maddeler ile kaplanması, dış etkilere en fazla dayanıklılık gösterecek katman yapıcı maddelerin türünün seçilmesi ve tekniğine uygun olarak uygulanması hayli önem arz etmektedir [2]. Ayrıca, malzemeye uygulanan koruyucu katmana yönelik bakım ve onarım süreçlerinin zamanında düzenli olarak yapılması ile kullanıcılara yüzey katman özellikleri hakkındaki bilgilerin ve kullanım talimatlarının duyurulmasının gerekliliği göz önünde bulundurulmalıdır [2]. Ayrıca diğer bir taraftan iç ve dış ortamlarda kullanılmakta olan ahşap ve kompozitlerindeki koruyucu katman, mevsimlere bağlı olarak değişik hava koşullarının etkisinde kalmaktadır. Gece ve gündüz arasındaki sıcaklık farkları, çiy, kar, hava kirliliği, endüstri bacaları ve egzoz gazları ile oluşan asit yağmurları, rutubet, güneş ışığı (UV) vb. birçok faktör koruyucu katmanı etkilemektedir. Koruyucu katmanlar zamanla bu etkilere karşı direncini kaybederek bozunmaktadır. Malzemenin yaşlanmaya bağlı olarak yüzeyindeki bozunmaları ve bunun koruyucu katmana olan etkileri, doğal açık hava ortamında veya laboratuvar test cihazlarına bırakılarak değişiklikler tespit edilebilmektedir. Bu bildiriye farklı malzemelere uygulanan yapay yaşlandırma testlerinde kullanılan cihazlara ve özellikleri ile ilgili bilgilere yer verilecektir. Hızlandırılmış yaşlandırmada kullanılan teknolojik cihazlar ve bunların tanıtılması amaçlanmıştır.



## 2. Genel Bilgiler

Ahşap ve ahşap kompozitlerin yüzeyleri doğal yaşlandırma yöntemi kullanılarak bozunma sürecinin sonuçlarını ortaya çıkarma işlemi uzun yıllar alabilmektedir. Bu yöntemle yapılan testler, üretim sürecinin yavaşlaması ve maliyetin artması vernik ve boya imalatçılarının endüstride rekabet gücünü sınırlandırmaktadır. Bu yüzden gelişen teknoloji sayesinde ortaya çıkan modern test cihazları gittikçe önem kazanmakta ve endüstride kullanım imkanı bulmaktadır. Malzemelerin yüzey işlemleri malzemelerin kullanım ömrünün uzamasını doğrudan veya dolaylı olarak etkilemektedir. Dolayısıyla optimum kullanım süresini sağlamak için yüzey işlemleri ve yüzey katman özellikleri üzerine yapılacak olan araştırma ve geliştirme süreçlerinin önemi gittikçe dahada artmaktadır.

Malzeme teknolojilerinin gelişmesiyle birlikte yüzey ve yüzey işlem teknolojileride bunlara paralel olarak gelişmekte ve yeni yaklaşımlar ve teknolojileri ortaya koymaya çalışmaktadır. Yeni teknolojiler, malzemeler ve yüzey işlemlerinin performanslarını ortaya çıkarmak için gerekli bazı standartlara uygun testler yapılmaktadır. Yapılan testlerde kullanılan cihaz ve makinelerin gelişimi ise malzemelerin gelişimi kadar önemlidir. Malzemelerin ve yeni yaklaşımların deneysel ortamda verilere dayalı performanslarının ortaya konulmasında bu tür teknik cihaz ve makinelerin etkisi yadsınamaz bir gerçektir.

Bu çalışmada ahşap, ahşap kompozitler ve diğer malzeme türlerinin bazılarının kullanım ömrünü ve yaşlandırma teslerinin yapıldığı test cihazları incelenmiştir. Bu tür cihazların varlığı ve teknik özelliklerinin araştırma ve geliştirme yapan kişilerin bilgisine sunulması amacıyla yapılan bu çalışma farklı sektörlerde faaliyet gösteren araştırmacılara tanıtılması amaçlanmıştır.

## 3. Hızlandırılmış Yüzey Yaşlandırma Test Cihazları

Yüzey işlemi sistemi uygulanmış olan materyal yüzeylerinin dış ortam direncini ölçmek amacıyla yapılan en güvenilir testler; doğal ortamda yürütülen testlerdir. Bu amaçla, dış ortam testleri, yüzey işlemi sistemi katmanının kullanılacağı ortamlarda yapılabileceği gibi, tahrip edici etkilerin, yıllar genelinde kararlı ve şiddetli biçimde yaşandığı kimi bölgelerde kurulan test istasyonlarında da yapılabilmektedir[3]. Doğal ortamda yapılan teslerin süresi ve ekonomik maliyetleri[3,4] göz önünde bulundurulduğunda hızlı gelişen endüstri koşulları için bu sürelerin ve maliyetlerin azaltılması amacıyla hızlandırılmış yaşlandırma testleri ortaya çıkmıştır[4,5,6]. Bu amaçla ilgili testlerin yapılmasına olanak sağlayan bazı teknolojik test cihazları kullanım alanı bulmuştur. Bunlardan bazılarında bu bölümde yer verilecektir.

### 3.1 Hızlandırılmış Yaşlandırma Test Cihazı

#### (QUV Accelerated Weathering Tester)

UV hızlandırılmış yaşlandırma test cihazı, güneş ışığı, yağmur ve çiyin yol açtığı hasarı oluşturmaktadır. QUV test cihazı, dış ortamda aylar hatta yıllar sonra oluşacak hasarı birkaç gün ya da hafta içinde oluşturabilmektedir. Dış ortam yaşlandırmasını simüle etmek için QUV test cihazı, kontrollü, yükseltilmiş sıcaklıklarda malzemeleri UV ışığın

ve nemin değişken döngülerine maruz bırakmaktadır. Güneş ışığının etkilerini simüle etmek için özel floresan UV lambalar kullanılmaktadır. Buna ilaveten çiy ve yağmur ise yoğunlaşma ve/veya su spreyi ile simüle edilmektedir. QUV hızlandırılmış yaşlandırma test cihazı (Şekil 1), piyasada mevcut basit, güvenilir ve kullanımı kolay yaşlandırma test cihazıdır. Dünya genelinde kullanılan binlerce test cihazı içinde QUV, dünyada yaygın kullanılan yaşlandırma test cihazıdır[3].



Şekil 1. QUV Hızlandırılmış yaşlandırma cihazı [3].

Dış ortama maruz kalan dayanıklı malzemelerin neredeyse tümünün fotodegradasyonundan UV ışığı sorumludur. QUV test cihazının floresan lambaları hassas kısa dalga UV'yi simüle eder ve güneş ışığından kaynaklanan fiziksel hasarı gerçekçi bir şekilde oluşturur. Burada bahsi geçen hasar tipleri arasında; renk değişimi, parlaklık kaybı, tebeşirlenme, çatlama, çizilme, puslanma, kabarma, gevreklik, dayanıklılık kaybı ve oksidasyon sayılabilir. Dış ortama maruz kaldığında oluşan çoğu ıslaklığın sorumlusu çiydir (yağmur değil) QUV test cihazının yoğunlaşma sistemi çiyi gerçekçi şekilde simüle eder ve yükseltilmiş sıcaklık kullanarak etkilerini hızlandırır. Yoğunlaşma işlemi sırasında sistemde kullanılan normal musluk suyu otomatik olarak arındırılmaktadır. Numuneler üzerinde suyun buharlaşma ve yoğunlaşma süreci, aslında bir damıtma işlemi olup, mevcut olan tüm yabancı maddeleri çıkartmaktadır[3].

#### 3.1.1. Özellikleri

QUV test cihazı 48 numune (75mm x 150mm) alabilmektedir ve test programımızın güvenilirliği ve tekrarlanabilirliğini garanti eden, geniş kapsamlı uluslararası, ulusal ve endüstriyel standartlarla uyumludur[3]. Belli başlı özellikler;

#### 3.1.2. Kullanımı

QUV test cihazının basit, kendini kanıtlamış tasarımı sayesinde kurulum ve kullanım kolaylaştırıldığı gibi bakıma neredeyse hiç ihtiyaç duyulmaz. Haftanın 7 gün 24 saati otomatik olarak çalışmaktadır. Kolay programlama için basit kullanım menüsü beş kullanıcı tarafından seçilebilir dilde: İngilizce, Fransızca, İspanyolca, İtalyanca ve Almanca kullanılabilir[3].

#### 3.1.3. Test koşulları sürekli görüntülenir

Otomatik teşhis uyarıları ve servis hatırlatmaları tescilli AUTOCAL sistemi ile hızlı kalibrasyon imkanı sunmaktadır.

QUV test cihazı gerek satın alırken gerekse kullanırken son derece ekonomiktir, zira; düşük maliyette, uzun ömürlü floresan UV lambalar kullanır. Nem için normal musluk suyu kullanır, UV ve yoğuşma (ışık kontrolü yok) mevcuttur[3].

### 3.1.4. UV Mor Ötesi Flüoresan Lambaları

QUV test cihazı lambalarının tümü, görünür veya kızıl ötesi ışıktan ziyade esas olarak ultraviyole ışık yaymaktadır. Bu lambaların tümü, elektriksel anlamda 40 watt'lık sıradan bir floresana eş değer olmaktadır. Bununla birlikte, her bir lamba tipi, yaydıkları UV enerjisinin toplam miktarı ve dalga boyu spektrumları konusunda farklılıklar göstermektedir. Floresan UV lambalar genellikle, ışımaya bölgelerine bağlı olarak UV-A veya UV-B lambalar olarak kategorize edilirler. UV-A lambalar özellikle farklı tipteki polimerlerin karşılaştırılmasında son derece kullanışlıdır. UV-A lambalarda normal 295 nm'lik solar kesim noktasının altında herhangi bir UV çıkışı olmadığından, bu lambalar malzemeleri UV-B lambalar kadar hızlı bozmamaktadırlar. Bununla birlikte UV-A lambalar gerçek dış ortam yaşlandırmasıyla çok daha iyi bir eşleşme sağlamaktadır.

UV-B ışınımı yeryüzünün yüzeyinde mevcut güneş ışığının en kısa dalga boylarını içermektedir. Bu nedenle hızlı ve düşük maliyetli sonuçlar için, Kalite Kontrol ve Ar-Ge bölümleri tarafından çoğunlukla floresan UV-B lambaları kullanılır. Tüm UV-B lambalar doğal olmayan, 295 nm'lik solar kesim noktasının altındaki UV kısa dalga boylarını da yaydıklarından, normal olmayan sonuçlar ortaya çıkabilmektedir. İki tip UV-B lamba mevcuttur. Bunlar toplam enerjiyi farklı miktarlarda yaymaktadırlar ancak aynı ışımdaki UV dalga boylarını üretirler[8].

## 3.2 Hızlandırılmış Xenon Yaşlandırma Test Kabini

### (Q-SUN Accelerated Weathering Tester)

Q-SUN Xe-2 döner tip xenon arc lambalı test kabini (Şekil 2-3) tam spektrum güneş ışığı ve yağmurun yol açtığı hasarları oluşturur. Dış ortamda aylar hatta yıllar sonra oluşacak hasarlar, Q-SUN Xe-2 test cihazı ile günler ya da haftalar içinde oluşturulabilir. Xe-2 test cihazı tam donanımlı bir yaşlandırma, ışık haslığı ve fotostabilite kabinidir. Spektrum, ışık, bağıl nem, kabin sıcaklığı ve siyah panel/siyah standart sıcaklık da dâhil olmak üzere kritik test parametreleri için hassas kontrol sağlamaktadır. Ayrıca opsiyonel olarak sunulan su spreyi de sisteme dâhil edilebilmektedir. Çok yönlü Q-SUN Xe-2 test cihazı, kullanımı basit, istikrarlı ve döner raflı xenon arc test cihazlarıdır.



Şekil 2. Xenon yaşlandırma cihazı [7].

### 3.2.1. Özellikleri

Q-SUN Xe-2 test cihazının xenon arc lambası güneş ışığının tam spektrumuna en iyi uyumu sağlar. Neredeyse tüm global xenon test standartlarına uyacak çeşitli optik filtreler sağlanmaktadır. Eş zamanlı, hassas bağıl nem kontrolü, kabin hava ve siyah panel/siyah standart sıcaklığı standarttır. Yağmurdan kaynaklanan erozyon etkisini simüle etmek için sisteme opsiyonel bir su spreyi ilave edilebilir[8].



Şekil 3. Q-SUN Xenon yaşlandırma cihazı [7].

### 3.2.2. Kullanımı

Q-SUN Xe-2 xenon test kabininin kurulumu, kullanımı ve bakımı son derece kolaydır. Özel tasarlanmış numune tutucuları ile numune yerleşimi ve değerlendirmeler daha basit hale getirilmiştir. Xe-2 test cihazı tamamen otomatik çalışır ve haftanın 7 günü, günde 24 saat boyunca aralıksız çalışabilmektedir. Diğer özellikleri ise: Kullanıcı tarafından seçilebilen 5 farklı dilde hazırlanmış; İngilizce, Fransızca, İspanyolca, İtalyanca, Almanca Sağlanan yazılım ile veri aktarımı için dâhili Ethernet bağlantısı, Kapsamlı otomatik denetim uyarıları ve servis hatırlatmaları, Tescilli AUTO-CAL sistemi ile kullanıcı tarafından gerçekleştirilen hızlı ve kolay kalibrasyondur[8].

### 3.2.3. Sonuçların Alınması

Dış ortamda kalan bir ürün maksimum ışık yoğunluğundaki güneş ışığına her gün sadece birkaç saat boyunca maruz kalmaktadır. Q-SUN Xe-2 test cihazı ile test numuneleri bu güneş ışığına eşdeğer olan yazın öğlen anındaki güneş ışığına her gün 24 saat boyunca maruz bırakılır. Sonuç olarak numune bozulumu bir hayli hızlandırılmış olur[8].

### 3.2.4. Q-SUN Tam Spektrum Xenon Arc Lambaları

Xenon arc lambalar doğal güneş ışığının tam spektrumuna mükemmel benzerlik gösterirler. QUV test cihazlarının lambalarının ışımaya numuneler doğrudan maruz kalırken, Q-SUN test cihazlarında optik filtreler kullanılmaktadır. Bu optik filtreler, doğrudan gelen güneş ışığı ve pencere camından geçip gelen güneş ışığı da dahil olmak üzere pek çok yaşlandırma ortamını simüle etmek için kullanılırlar. Camda yapılan filtrenin performansı kullanıma bağlı olarak zamanla azalmadığı için, kırılmadığı müddetçe değiştirilmesine gerek yoktur[8,11].

Q-SUN Xe-2 modelinin optik filtre fanusu ISO ve AATCC test metodlarında belirlenmiş spektrayı üretmek üzere ve pencere camından geçip gelen güneş ışığına eşdeğer olacak şekilde tasarlanmıştır. Fanus, dışta bulunan bir borosilikat silindir ile içinde iki katlı yedigen formunda düzenlenmiş, ikişerli set halinde 7 adet iç filtreden oluşmaktadır[8,11].

Q-SUN Xe-1 ve Xe-3 xenon test kabinlerinde kullanılabilen üç genel filtre kategorisi mevcuttur. Filtre seçimi test edilen malzemeye ve onun son kullanım uygulamasına bağlıdır. Her bir genel kategori içerisinde birkaç farklı tipte filtre bulunabilir. Her bir filtre kendine özgü bir ışık geçirgenliği olacak şekilde özel olarak tasarlanmış düz bir cam şeklindedir. Filtre edilmemiş xenon arctan gelen ışınım, yeryüzündeki doğal maruz kalma sürecine kıyasla çok kısa dalga boyunda UV içerdiğinden, Q-SUN test cihazları istenmeyen ışınımı engellemek ve uygun spektrumu oluşturmak için farklı tiplerde filtreler kullanılmaktadır. Kullanılan filtre tiplerinin çoğunda en büyük etki spektrumun kısa dalga boyu kısmında olmaktadır. UV'nin zarar verici etkileri dalgaboyu ile ters orantılı olduğundan (örn. En kısa dalga boyu = en fazla hasar), dalgaboyunun kesim noktasının yaşlandırma ortamıyla eşleşmesi çok önemlidir[8].

### 3.3 Hızlandırılmış Döngüsel Korozyon Test Kabinleri,

#### (Q-FOG Crh Cyclic Corrosion Testers)

Döngüsel korozyon test uygulamaları, doğal atmosferik korozyon için mümkün olabilen en iyi laboratuvar simülasyonunu sağlayabilmektedir.

Yapılan araştırmalardan elde edilen bilgilere göre test sonuçlarının yapısı, morfolojisi, ve göreceli korozyon oranları baz alındığında dış ortam sonuçlarıyla benzer olduğu ortaya çıkmıştır. Q-FOG CRH döngüsel korozyon kabinleri (Şekil 4), geleneksel tuzlu su sprej, Prohezyon ve döngüsel otomotiv testlerinin çoğunu yapabilmektedir[9].



Şekil 4. Q-FOG Chr Döngüsel Korozyon Test Cihazı [9].

Tamamıyla ayarlanabilir bağıl nem fonksiyonuna ve set değerlerine ulaşım hızını ayarlamaya (ramp time) imkân vermektedir. Opsiyonel duş fonksiyonuna da sahiptir.

Q-FOG CRH kabinleri test gereksinimlerini bütünüyle karşılamak için iki farklı ebatla sunulmaktadır. Q-FOG CRH döngüsel korozyon test cihazları, basit, güvenilir ve kolay kullanıma sahip RH-kontrollü korozyon test cihazlarıdır[9].

#### 3.3.1. Özellikleri

Q-FOG CRH modeli RH kontrollü korozyon test cihazlarının GMW 14872, SAE J2334 ve Ford, ISO, VW, Volvo, Chrysler, Renault v.b. gibi pek çok önemli otomobil korozyon test standartlarını yerine getirmektedir. Q-FOG'un CRH modeli CCT modelinin tüm avantajlarına sahip olmakla birlikte, yenilikçi ön klima kullanımı düzeneğiyle değişken bağıl nem kontrolünü de ihtiva eder. Bunların yanı sıra bu model opsiyonel bir duş fonksiyonunu da içerir. Sprey damlacıkları çok daha büyüktür, akış hızları daha yüksektir ve duş zamanları tuzlu sis fonksiyonundaki atomize sisten çok daha kısadır. CRH test cihazında, sprej nozle'ları için gelişmiş bir temizleme özelliği vardır. Bu özellik sayesinde genellikle bu tip kabinlerinde sıklıkla karşılaşılan tıkanma sorunu giderilmiştir[9]. Bir Q-FOG CRH kabini içinde, en önemli korozyon ortamlarındaki şartların geçişini yapmak mümkündür. Son derece karmaşık test döngüleri dahi Q-FOG kontrol ünitesi ile kolayca programlanabilir. RH (Bağıl Nem) ve Duş Fonksiyonları Q-FOG CRH modeli ön klima, üfleme modülü ve özel atomize nemlendirme nozle'ları sayesinde, tanımlanmış RH değerini ve sıcaklığını yükseltip koruyabilir. Düzgün bir çalışma için artırılmış (DI) su gerekmektedir[8]. Q-FOG CRH'de bulunan Duş Fonksiyonu bazı otomobil test spekterlerini karşılamak için yaygın kullanılmaktadır. Kullanıcı tarafından ayarlanan solüsyon hacmi, özel olarak konumlandırılmış sprej nozle'ları vasıtasıyla numuneler üzerine homojen bir şekilde püskürtülür. Duş Fonksiyonu; nozullar sis fonksiyonu kullanılırken kolayca çıkartılabilecek bir sprej çubuğuna monte edilmiştir. Sprej damlacıkları çok daha büyüktür, akış hızları daha yüksektir ve duş zamanları sis fonksiyonundaki atomize solüsyon sisten çok daha kısadır. Duş açma/kapama zamanları, korozyon hızlarının mükemmel kontrolüne izin verecek şekilde doğrudan programlanabilir[9].

#### 3.3.2. Sis Dağılımının Hassas Kontrolü

Q-FOG CRH döngüsel korozyon kabini geleneksel sistemlere kıyasla, attığı sis miktarı ve atıldığı nokta yönünden çok daha üstün bir sis dağılımına sahiptir. Hava basıncı regülâtörü "atış" mesafesini kontrol ederken, değişken hızlı peristaltik pompa sprej atomizerine gönderilen korozif solüsyon miktarını kontrol eder. Q-FOG korozyon test cihazlarının düzgün çalışabilmesi için artırılmış su gerekmektedir[9].

#### 3.3.3. Dâhili Solüsyon Deposu

Q-FOG test cihazının dâhili solüsyon deposu ile alan kullanımı maksimize edilirken bakım en aza indirilmiştir. 120 litrelik deposu en az 7 gün boyunca çoğu testi uygulayabilecek yeterlikte kapasiteye sahiptir. Depoda dâhili bir partikül filtresi ve solüsyon seviyesi azaldığında



operatöre uyarı gönderilebilen bir alarm sistemi de bulunmaktadır[9].

### 3.3.4. Hızlı Döngü

Q-FOG test cihazları, benzersiz dâhili kabin ısıtıcıları ve yüksek kapasitedeki soğutucu/kuru hava üfleyici üniteleri ile sıcaklığı son derece hızlı bir şekilde değiştirebilmektedir. İlave bir hava ısıtıcı sayesinde çok düşük nemde kurutma test uygulamalarına olanak tanınmaktadır. Su ceketlerine sahip geleneksel kabinler, suyun termal kütleli nedeniyle hızlı bir şekilde döngü yapamadıkları gibi düşük nem de oluşturamazlar[9].

### 3.3.5. Kalibrasyon

Q-FOG CRH test cihazları, kabin sıcaklık ve RH sensörlerinin doğru ve tutarlı sonuçlar verdiğini kesinleştirmek için kullanıcı tarafından her 6 ayda bir kalibre edilmelidir. Sıcaklık ve RH sensörlerinin kalibrasyonu sadece birkaç dakika sürmektedir. Kalibrasyon işlemi için basit araçlar, kalibre edilmiş bir referans termometresi ve izole edilmiş bir kap gerekmektedir[9].

### 3.3.6. Kolay Programlama ve Numune Yerleşimi

Test koşulları, zaman ve sıcaklık dâhili bir mikroişlemci ile kontrol edilir. Basit kullanıcı menüsü sayesinde kullanıcı tarafından kolay programlama ve çalıştırma sağlanır. Operatör yeni döngüleri hızlı bir şekilde yaratabilir ya da önceden programlanmış herhangi bir döngüyü çalıştırabilir. Q-FOG kontrol ünitesi, uyarı mesajları, rutin servis hatırlatmaları ve güvenli kapatma gibi işlemlerin yer aldığı tam otomatik teşhis sistemi içermektedir. CRH modeli, test koşullarının kolayca takip edilmesini sağlayabilmek için, kapağın yan tarafında bulunan bir izleme penceresine ve dâhili aydınlatma olanağına sahiptir. Q-FOG test cihazı bel seviyesinde olup kolay numune yerleşimi için rahatça açılabilen bir kapağa sahiptir. 600 modeli 75mm x 150mm ölçülerinde yaklaşık 160 test paneli alabileceği kapasitededir. 1100 modelinin kapasitesi ise 240 test panelidir[9].

## 3.4. QCT Nem Test Kabini Cihazı

### (QCT Condensation Tester )

QCT nem test cihazı, sıcak suyun doğrudan test numunesi üzerinde yoğunlaştırılmasıyla, dış ortam neminin zarar verici etkisini simüle eder. QCT test cihazı (Şekil 5) nemden kaynaklanan ve aylar hatta yıllar sonra oluşacak hasarı birkaç gün ya da hafta içinde oluşturabilmektedir. QCT test cihazı hızlı, kullanımı kolay ve uygun maliyettedir. Metaller, boyalar ve organik maddelerde yağmur ve çiyden kaynaklanan hasarı simüle edip hızlandırmak için %100 yoğunlaşmalı nem kullanır[10].



Şekil 5. QCT Nem kabini test cihazı [10].

### 3.4.1. Özellikleri

Nem sıcaklığını yükselterek doğal maruz kalma sürecini hızlandırmış olur. QCT test cihazı suya daldırma ve sıradan (yoğunlaşmamış) nem testlerinin yerini alır. QCT nem test cihazı, 50'den fazla ülkede binlerce laboratuvarında kullanılmaktadır. QCT, piyasadaki ürünler arasındaki basit, güvenilir ve kullanımı kolay nem test cihazıdır[10].

### 3.4.2. Dış Ortam Neminin Etkileri

Su, çoğu maddenin ve metallerin aşınmasına, organiklerin çürütmesine ve yapıların parçalanmasına yol açmaktadır. Yoğunlaşma, saf olmayan sudan damıtılmış, atmosfer ile karıştırılmış ve oksijen ile doymuş sudur. Bu tip bir nem "agresif su" olarak da adlandırılabilir, çünkü bir ürüne teması ve ürün içine nüfuziyeti sırasında oksijeni de beraberinde taşır. Yapılan araştırmaların sonuçlarına göre; dış ortamdaki maddeler günde yaklaşık 12 saat boyunca çiy formundaki yoğunlaşmış suya maruz kalmaktadır[9]. Buna mukabil malzemelerde farklı düzeylerde eformasyon meydana gelmektedir[10].

### 3.4.3. QCT Nem Test Cihazı

QCT, metaller, boyalar ve organik maddelerde yağmur ve çiyden kaynaklanan hasarı simüle edip hızlandırmak için %100 yoğunlaşmalı nem kullanır. Nem sıcaklığını yükselterek doğal maruz kalma sürecini hızlandırmış olur. QCT test cihazı için sadece normal musluk suyu yeterli olmaktadır. Çünkü, su tankından buharlaşıp numuneler üzerinde yoğunlaşma işlemi musluk suyu, tamamen damıtılmış su haline gelir. Test cihazının yenilikçi tasarımı, numunelerin kalınlığı boyunca sıcaklık farkı yaratmak için oda havasının soğutmasını kullanır. Bu sıcaklık farkı yoğunlaşma oluşumu için gerekli bir unsurdur. QCT test cihazı, tipik bir nem test cihazından, temelde farklı bir cihazdır[10].

### 3.4.4. Değişik Test Döngüleri

QCT test cihazı, statik, %100 yoğunlaşmalı nem ya da sıcak yoğunlaşmalı ve kurutmalı arasında geçiş yapmak üzere kullanıcı tarafından programlanabilmektedir. Sıcaklık aralığı, oda sıcaklığından 70 dereceye kadar çıkabilmektedir. Sistem, otomatik bir döngüsel zamanlayıcı üzerinden istenilen ıslak/kuru test uygulama döngüsünün seçilmesine olanak tanır. Döngü seçenekleri, oda sıcaklığının biraz üstündeki, neredeyse gözle fark edilemeyen çiyin hafif ıslaklığı ile yüksek sıcaklıktaki sürekli ve aktif yoğunlaşma seviyesinde belirlenebilmektedir.

Donma işlemi de bir takım bozulmaları hızlandırır. Donma/çözülme döngüsü için paneller, QCT test

cihazından alınır alınmaz henüz ıslakken dondurulmalı ve sonra tekrar QCT test cihazına yerleştirilmelidir[10].

### 3.4.5. Kullanım Alanı

QCT test cihazı aşağıdaki uygulamalar için kullanılabilir:

boyada kabarcıklanma dayanıklılığı için bir haftasonu boyunca, 55 °C derece sıcaklıkta yağ bazlı pas çözücüler için 120 saatten az bir sürede, 38°C derece sıcaklıkta endüstriyel yağların değerlendirilmesi için sadece 1 gün soğuk çekilmiş ve galvanizli çeliğin yüzey reaktivite testi için sadece birkaç saat ahşap yüzey ve boyalarının kabarma, nem ve küf direnç testleri için [10].

### 3.4.6. Kullanımı ve Kurulumu

QCT test cihazı anlık kabarcık veya korozyon testi sağlar – sadece fişe takıp, su eklemeniz yeterli. Cihaz ofisinizin, laboratuvarınızın ya da fabrikanızın herhangi bir yerine yerleştirilebilir. QCT test cihazı tarafından üretilen sıcaklık ve su buharı, odada bulunan ilave bir kişinin ürettiği ile neredeyse aynıdır. Ayrıca, QCT cihazındaki test panellerinizi test koşullarını değiştirmeksizin istediğiniz sıklıkta kontrol edebilirsiniz. Tek yapmanız gereken paneli çıkartıp almak ve onun yerine boş bir tane koymak[10].

## 3.5 Q-RACK Açık Havaya Maruz Kalma Rafları

### (Q-RACK Outdoor Exposure Racks)

Q-RACK dış mekân test rafları (Şekil 6), doğal dış mekan testlerinin yapıldığı Q-Lab Florida ve Q-Lab Arizona'da kullanılan sistemlerle aynı alüminyum raflardır. Artık testleri kendi yerinizde gerçekleştirmek için bu profesyonel kalitedeki rafları satın alabilirsiniz. Dayanıklı Q-RACK tasarımı, sert koşullara sahip tropik ve çöl testlerinde yıllardır kendini kanıtlamıştır. Raflar; çok yönlü, güvenilir, uygun fiyatlı olup kolay montaj için set formunda gelmektedir[12].



Şekil 6. Açık havaya maruz kalma rafları ve deney örnekleri [12].

Q-RACK setleri, aksesuarları ve standart dışı montaj sistemleri farklı uygulamalar ve test gereksinimleri için mevcuttur. Bu setler dış mekân testlerine yönelik ISO, ASTM, SAE ve diğer uluslararası standartlara uygundur. Q-RACK çerçevesini 0°, 5°, 45° ya da 90°'lik açılarla konumlandırmak mümkündür[12].

### 3.5.1. Özellikleri

Q-RACK doğrudan maruz kalma raf sistemi iki adet ayak ve bir adet 3.66 x 1.68 x 0.10m ölçüsünde anodize alüminyum çerçeveden oluşmaktadır. Gönderimin yapılacağı yere bağlı olarak hem kaynaklı çerçeve, hem de monte edilmemiş "yapboz" çerçeve şeklinde sağlanmaktadır. Panel tabanı ve flaplar panellerin bir arada durmasını sağlar ve test numunesinin biçim ve ebatlarına uyacak şekilde ayarlanabilir. Q-RACK doğrudan test uygulama raf sistemi bir adet panel tabanı ve beş adet panel flaplarından oluşmaktadır; bununla birlikte daha fazla numuneyi tutabilmek için ilave panel parçaları sipariş edilebilir. Dayanıklı konumlandırma kolları, çerçeveleri doğru uygulama açısında güvenli şekilde tutmak için kullanılmaktadır (bakınız Aksesuarlar). Çift olarak satılan Konumlandırma Kolları, yapılan testin niteliklerini karşılayacak şekilde Q-RACK sistemini 0° (yatay), 5°, 45° ya da 90° (dikey) olarak konumlandırır. Sistemde bulunan diğer aksesuarlar; alt çerçeve setleri (8'li set), ilave raf parçaları, test panelleri ve siyah kutu retrofit setidir[12].

### 3.5.2. Q-RACK Cam Altında Maruz Kalma Raf Setleri

Q-RACK cam altında maruz kalma raf sistemi iki adet ayak ve bir adet 3.66 x 1.68 x 0.10m ölçüsünde anodize alüminyum çerçeveden oluşmaktadır. Her biri özel 3mm pencere camı ile kaplanmış altı adet alt çerçeve mevcuttur. Tüm montaj donanımı test numunelerini bir arada tutmak için sağlanmıştır. Dayanıklı konumlandırma kolları, çerçeveleri doğru uygulama açısında güvenli şekilde tutmak için kullanılmaktadır (bakınız Aksesuarlar). Çift olarak satılan Konumlandırma Kolları, yapılan testin niteliklerini karşılayacak şekilde Q-RACK sistemini 0° (yatay), 5°, 45° ya da 90° (dikey) olarak konumlandırır.

İlaveten siyah kutu cam altı uygulama seti de sağlanmaktadır. Bu alüminyum siyah kutu sayesinde raf seti, yüksek sıcaklık koşullarında iç mekân malzemelerini test edilmektedir[12].

### 3.5.3. Q-RACK Dış Mekân Test Rafları

Q-RACK dış mekân test rafı setleri iki tipte sunulmaktadır: doğrudan maruz kalma ve cam altında maruz kalma. Doğrudan maruz kalma raflarında, numuneler doğrudan dış ortama maruz bırakılırlar. Dış mekânda kullanılan boya, mürekkep, plastik ve diğer benzer ürünlerin test edilmesinde kullanılan en yaygın metottür. Çoğu test numunesi Q-RACK doğrudan test rafına kolaylıkla yerleştirilebilir. Doğrudan maruz kalma raf setleri ISO 877-2 Method A, ASTM G7, ASTM D4141 ya da SAE J1976 gerekliliklerini karşılamaktadır. Cam altında maruz kalma rafları özellikle otomobildeki iç donanım malzemelerini test etmek için kullanılmaktadır. Numuneler özel cam panellerin arkasına yerleştirilerek güneş ışığına maruz bırakılırlar[12].

### 3.5.4. Doğrudan Maruz Kalma Raf Setleri

Sabit Çerçeve Doğrudan Maruz Kalma Raf Seti, Demonte Çerçeve Doğrudan Maruz Kalma Raf Seti, Siyah Kutu Doğrudan Maruz Kalma Raf Setinin çeşitleri vardır.



## 7. Tartışma ve Sonuçlar

Dış ortam yaşlandırılmaları ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki ilişki, günün zamanı, yılın zamanı, enlem, yükseklik (rakım), hava koşulları, coğrafi koşullar, hava hareketleri, mevsimsel değişiklikler, deney örneklerinin konumu (doğu, batı, kuzey, güney vb.) gibi değişkenlere bağlıdır [4]. Dış ortama bırakılan örneklerde fotokimyasal bozunma, güneş ışığının da etkisiyle yüzey katmanında çoğu zaman belirgin bir şekilde ortaya çıkar. Yapılan yaşlandırma testleri sonuçlarının güvenilirlik ve geçerliliğini artırmak için yukarıda sayılan değişkenlere dikkat edilmeli ve koşullara uygun olarak testler yapılmalıdır. Ayrıca bazı uluslar arası standartlar ve uygulamalar ülkenin ve şehrin kendi fiziki koşullarına göre uyarlanarak yaşlandırma sonuçları iller bazında değerlendirilmelidir. Doğal yaşlandırılmalar ile hızlandırılmış yaşlandırma testleri yapılarak sonuçlar karşılaştırılmalıdır. Sonuç olarak ahşap/ahşap kompozitlerin ve benzer yapı malzemelerin optimum kullanım sürelerinin hesaplanmasında yaşlandırma testlerinin katkısı yadsınamaz bir gerçektir. Dolayısıyla ilgili testlerin [3-12] yapılması ve sonuçlarındaki bilgilerin kullanılması ile daha gerçekçi planlamalar yapılarak daha uygun malzemelerin seçilmesi ile verimli üretim süreçleri gerçekleştirilebilir. Türkiye'nin farklı bölgelerinde, şehirlerinde yapılan doğal ve hızlandırılmış yaşlandırma testlerine ait verilerin bilgi bankası oluşturularak bilim insanlarının ve sektörülerin kullanımına sunulması önerilmektedir. Bu sayede kısıtlı olan doğal ve ekonomik kaynakların doğru ve optimum şekilde kullanımı israfların önlenmesi ve doğru malzeme ile uygun üretim prosesleri belirlenmelidir. Sonuç olarak şekil 1-6 'da bulunan test cihazlarının ve benzer modellerin kullanıcılara ulaştırılması ve tanıtılması sağlanmalı ve bilinçli üretim ve araştırma yapılmasına imkan tanınmalıdır. Ülkenin farklı bölgelerinde oluşturulacak ARGE merkezlerine ve üniversitelere destekler verilerek benzer cihazlar kurulmalı araştırmacıların ve sektörün kullanımına sunulmalıdır.

## Kaynaklar

- [1] Şanıvar, N., Ağaççileri Üstyüzey İşlemleri Kitabı, Milli Eğitim Basımevi, ss:335, 1997.
- [2] Sönmez, A., Ağaçtan Yapılmış Mobilya Üst Yüzeylerinde Kullanılan Verniklerin Önemli Mekanik, Fiziksel Ve Kimyasal Etkilere Karşı Dayanırlılıkları, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara-Türkiye, 1989.
- [3] Anonim-a, <http://www.q-lab.com/tr-tr/products/quv-weathering-tester/quv> , erişim tarihi: 16.02.2016
- [4] Tunçgenç, M., Boya Teknolojisine Giriş Kitabı, Akzo Nobel Kemipol A.Ş., ss: 445, İzmir, 2004.
- [5] Çakıcıer N., Ağaç malzeme yüzey işlemi katmanlarında yaşlanma sonucu belirlenen değişiklikler, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, ss:234, İstanbul, 2007.
- [6] Çakıcıer, N., Sevim Korkut, D., Ahşap Yüzeylere Uygulanan Kaplama Katmanlarında Yaşlandırma Testleri, Düzce Üniversitesi Ormancılık Dergisi, 5/1, 75-90, 2009.
- [7] Anonim-b, <http://www.q-lab.com/tr-tr/products/q-sun-xenon-arc-test-chambers> , erişim: 16/2/2016
- [8] Anonim-c, <http://www.q-lab.com/tr-tr/products/lamps-optical-filters/lamps-and-optical-filters> , 16/2/2016
- [9] Anonim-d, <http://www.q-lab.com/tr-tr/products/q-fog-cyclic-corrosion-chamber> , erişim: 16/2/2016

- [10] Anonim-d, <http://www.q-lab.com/tr-tr/products/qct-condensation-tester/qct-condensation-tester>
- [11] Anonim-e, Atlas Electronic Devices Company, Weathering Testing Guidebook., USA, 2005.
- [12] Anonim-f, <http://www.q-lab.com/tr-tr/products/q-rack-outdoor-exposure-system/q-rack>, erişim: 16/2/2016

# METALLOGRAPHIC INVESTIGATION OF Co BASED SHAPE MEMORY ALLOYS AFTER SUPERCOOLING PROCESS

## Co BAZLI ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARDA SÜPERSOĞUTMA İŞLEMİ SONUCUNDA METALOGRAFİK İNCELEMELER

Murat Eskil<sup>a</sup>, Kemal Aldaş<sup>b</sup>, Zeynep Aylin Şahan<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Aksaray, Türkiye, E-posta: eskil\_m2001@yahoo.com

<sup>b</sup> Aksaray Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği, Aksaray, Türkiye, E-posta: eskil\_m2001@yahoo.com

### Özet

Son zamanlarda, kobalt esaslı şekil hatırlamalı alaşımlar üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Bu alaşımlar arasında CoNi, CoNiGa ve CoNiAl ısı işlemleriyle martensitik dönüşüme sahip oldukları için eğitilerek şekil hatırlama özelliği kazandırılabilir. Bu çalışmada Co bazlı şekil hatırlamalı alaşımlar üzerine uygulanan süpersoğutmanın malzemenin morfolojisi üzerine etkileri literatür bilgileri doğrultusunda irdelendi. Martensit plakalarının kalınlıklarının süpersoğutmaya bağlı olarak değiştiği gözlemlendi. Soğutma hızı ile alt tane oluşumu ve bu alt tanelerin geometrisi tartışıldı. Dislokasyon miktarı ile alt tane geometrisi arasında bağ kurulmaya çalışıldı.

**Anahtar kelimeler:** Co bazlı Alaşımlar, Şekil Hatırlama

### Abstract

In recent times, some investigations are made on Co based shape memory alloys. CoNi, CoNiGa and CoNiAl alloys are gained shape memory behaviour by training with some type thermal processes. In this study, the effect of supercooling on metallographic properties of Co based alloys are reviewed. The reason for a metallographic review of this type alloys is to explain the differences on structural changes on the material and grain. The thickness of the martensite plate was observed to vary depending on the supercooling. Subgrain formation and geometry of these subgrains were discussed depending on supercooling. The relationship with the amount of dislocation and subgrain geometry has tried to be established.

**Keywords:** Co based Alloys, Shape Memory

### 1. Giriş

Martensit ismi hızlı soğutulmuş (quenched) çelikteki küçük mikroyapılara ilk önce Alman Metalurjist Adolf Martens'in keşfetmesi nedeniyle 1895 yılında 'Martensite' adı verildi[1]. Martensit terimi ilk önce sertleşmiş fakat homojenize edilmemiş çeliklerin mikroyapısını göstermek için kullanılmıştır. Fakat su ile soğutulmuş çeliğin gerçek yapısı anlaşılınca bu terimin anlamı aynı özellikleri gösteren ve demirsiz alaşımları da kapsayacak şekilde genişletildi. Çok sert çeliklerde genellikle sertlikler önemli ölçüde martensitin varlığına bağlıdır. Martensitik çeliklerdeki sertliğin kaynağı, katılaşma fiziksel

metalurjide özellikle son yıllarda büyük ilgi odağı haline gelmiştir [2].

Bir yapı içerisindeki homojen bölgelere 'faz' adı verilir. Çelikte, martensitik dönüşüm, austenit faz olarak adlandırılan fcc kristal yapının, sıcaklık ve uygulanan zorun ayrı ayrı veya birlikte etkisiyle martensit yapıya dönüşmesi olayıdır. Birçok metal ve alaşım sisteminde gözlenen ve birinci mertebeden yapısal bir faz dönüşümü olan dönüşümlerin en önemli özelliği, atomların ilk komşuluklarının dönüşüm sonrasında korunarak difüzyonsuz olarak gerçekleşmesidir. Bu dönüşümler, termoelastik ve termoelastik olmayan martensitik dönüşümler olmak üzere ikiye ayrılır. Termoelastik martensitik dönüşüm sergileyen bazı özel alaşımlar tek ve çift yönlü şekil hatırlama etkisi gibi bazı mekanik etkiler gösterebilir [3].

Şekil hatırlamalı alaşım terimi, uygun ısı ve mekanik işlemlere maruz kaldığında önceden tanımlı şekil veya boyutuna geri dönebilme yeteneği gösteren metalik malzeme grupları için kullanılır. Şekil hatırlamalı alaşımların temel karakteristikleri, kritik dönüşüm sıcaklığının üzerinde ve altında iki farklı şekil veya kristal yapısına sahip olmalarıdır. Şekil hatırlamalı alaşımlar kararlı iki faza sahiptir. Bu fazlar austenit olarak isimlendirilen yüksek sıcaklık fazı ve martensit olarak isimlendirilen düşük sıcaklık fazıdır. Bu alaşımlar, martensit fazdan austenit faza dönüşümün etkisi ile kristal yapılarındaki değişim sonucu 'önceki şeklini hatırlayabilen' bir özelliğe sahiptirler [4].

Şekil hatırlamalı dönüşümler hakkında ilk inceleme 1932 yılında Chang ve Read tarafından yapılmıştır. Chang ve Read, AuCd alaşımında metalografik gözlemler ve mekaniksel incelemelere dayanarak dönüşümün ters çevrilebilirliğinden bahsetmiştir ve 1951 yılında eğilmiş bir AuCd çubuk üzerinde şekil hatırlama etkisini gözlemişlerdir [3]. Sonuç itibarıyla şekil hatırlamalı alaşımların hem ticari kullanımına hem de metalurjik araştırmalarına hız verilmiştir.

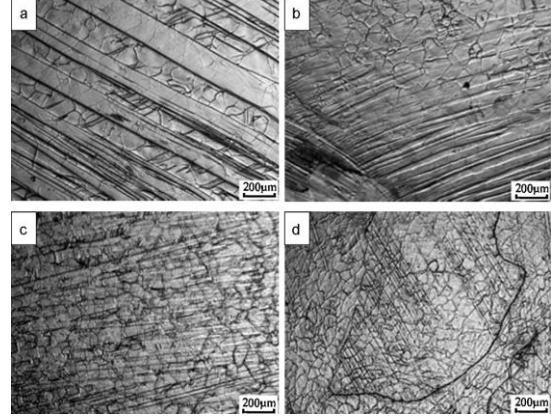
$T < M_s$  sıcaklığında tamamen martensit fazda bulunan bir numuneye dışarıdan bir zor uygulandığında şekli değişir. Yapılan bu plastik deformasyon sonucunda zor numune üzerinden kaldırıldığında, numune deforme edilmiş şeklini alır. Plastik deformasyonu kaldırmak için deforme edilmiş numunenin sıcaklığı  $T > A_s > A_f$  olacak şekilde artırılır. Uygulanan bu işlemler sonunda deformasyon öncesi orijinal faza, yani austenit yapıya ulaşılır. Numunenin bu şekilde bir dönüşüm mekanizması

ile orijinal şeklini tekrar kazanması, şekil hatırlama olayı olarak adlandırılır. Atomların yer değiştirme miktarı çok büyük olmamasına rağmen, hepsinin birden hacimsel yönden aynı doğrultuda hareket etmesinden dolayı, dönüşüm sonucunda makroskobik bir şekil değişimi gerçekleşir. Sonuç olarak normal metal ve alaşımlardan farklı niteliklere sahip olan şekil hatırlama etkisi ve süperelastisite gibi eşsiz ve üstün özellikler açığa çıkar. Orijinal şeklini alan numunenin tekrar  $T < M_s$  sıcaklığına kadar soğutulmasıyla deforme edilmiş şeklini yeniden kazanmasına da tersinir şekil hatırlama olayı adı verilir [4].

Şekil hatırlamalı alaşımlar, 1980'lerde yangın alarmları gibi çok farklı sahalarda kullanılmaya başlanmıştır. Geleneksel termostatlardan daha güvenilir ve uzun ömürlü olduğundan; merkezi ısıtma sistemlerinde, seralarda da kullanılmaya başlanmıştır [5]. Şekil hatırlamalı alaşımlar arasında Ni-Ti alaşımının birçok alanda ticari kullanımının olması, alaşımının genel özelliklerinin sağladığı avantajlardan kaynaklanmaktadır. Bu özellikler; termomekanik hareket mekanizmasının basitliği, gürültüsüz, sessiz bir şekilde hareket özelliği, korozyona karşı yüksek dayanıklılık göstermesi, temiz ve çevreyi kirletmeden hareket yeteneği, elektrik akımıyla kontrol edilebilirliği olarak sıralanabilir. Günümüzde Ni-Ti şekil hatırlamalı alaşımların başta uçak ve uzay mühendisliği alanlarında olmak üzere, savunma sanayinin birçok kolunda ve tıp uygulamalarında kullanımı diğer sistemlere tercih edilir hale gelmiştir. Alaşımın Türkiye'de üretilmesi, bu alanda yapılacak Ar-Ge çalışmalarına yardımcı olacak ve daha ekonomik sistemlere çözüm sağlayacaktır [5].

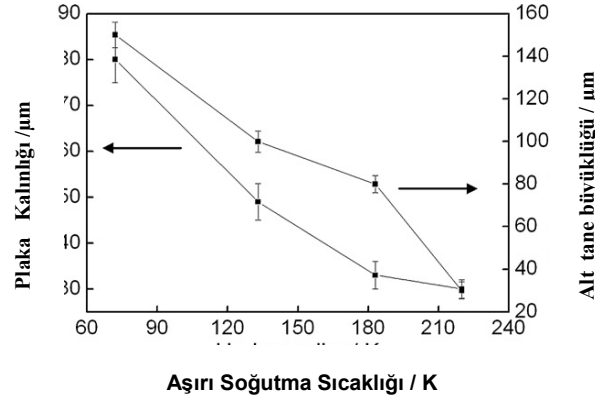
## 2. Metalografik Gözlemler

Li ve Li 'nin yaptığı çalışmalar sonucunda 72 °K'den 220°K'e kadar soğutma işlemlerinden alınan ışık mikroskobu görüntüleri Şekil 1 de gösterilmiştir [6]. Şekilde soğutma işlemleri sonucunda tek bir faz görülmesine rağmen martensit morfolojileri soğutma işlemleri farklılaştıkça değişmektedir. Aşırı soğutma 72 °K olduğunda 80 µm civarında sadece tek bir martensit yönelimi vardır (Şekil 1.a). Şekilden de anlaşılacağı gibi martensit plaka kalınlığı giderek düşmektedir (Şekil 1b-d). Aşırı soğutma 220 °K e çıktığında varyant kalınlığı 30 µm'ye düşer. Bununla birlikte 72 °K e aşırı soğutma esnasında hemen hemen eşit büyüklükte bazı alt tane varlıkları gözlemlenmiştir. Bu alt taneler yaklaşık 150 µm 'lik büyüklüklere sahiptir (Şekil 1a), ve martensit varyantlarıyla komşudur. Bu alt taneler artan aşırı soğutma sıcaklığıyla birlikte daha incelmektedir (Şekil 1b-d). Aşırı soğutma 220° K civarına ulaştığında hem büyük açılı sınırlara, hem de düşük açılı alt sınırlara sahip iyi gelişmiş bir ağ yapısı ile karşılaşmıştır (Şekil 1d).



Şekil 1 (a) 72 K, (b) 133 K, (c) 183 K, (d) 220 K sıcaklığında aşırı soğutulmuş  $Co_{50}Ni_{22}Ga_{28}$  alaşımının mikroyapısı [6].

Şekil 2, martensit plaka genişliklerini ve alt tane büyüklüklerini aşırı soğutmanın fonksiyonu olarak göstermektedir. Bu şekilden de anlaşılacağı gibi, hem yönelimler, hem de alt taneler belirgin bir şekilde aşırı soğutma ile küçülmüştür. Martensit yönelimi 72 °K'de 80 µm den 220 °K de 30 µm'ye düşerken alt tane büyüklüğü de 150 µm den 30 µm ye düşmektedir. Aşırı soğutma, boşlukların (vacancy) ve dislokasyonların sayısını artırır. Böylece malzeme içerisinde iç zor alanları meydana gelir. Bu kusurlar yeni bir faz çekirdeklenmesi olarak davranırlar ve bu çekirdeklenmeler, aşırı soğutma ile artış gösterirler. İç zor ise aktivasyon enerjisini düşürür ve aşırı soğutma ile artış gösterir [6].

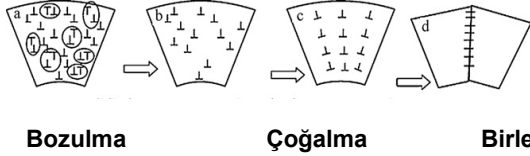


Şekil 2 Aşırı soğutmaya karşı martensit plaka kalınlığı ve alt tane büyüklüğü [6].

Çekirdeklenme hızı arttığında ve kritik aktivasyon enerjisi, aşırı soğutmanın artışıyla düşüş gösterdiğinde oluşan durum, martensitik faz dönüşümü ve martensit yönelimlerin küçülmesi işlemleri için önemlidir [6].

Literatürde de ifade edildiği gibi [7-8], alt taneler genellikle kolay deforme edilebilir metal malzemelerde meydana gelir. Termomekaniksel işlem çalışmaları yeniden kristallenme ve tane büyümesi sonuçlarını da doğrular. Tane büyümeleri ise malzemenin tavlama sonucu meydana gelir. Yeniden kristallenme eski şeklini hatırlama ve tavlama sonucu meydana gelen olaylar, nokta kusurlarının, dislokasyonların ve sınırların hareket etmesi ve yok edilmesi mekanizmasına öncülük eder. Bu üç işlem,

bir tür yumuşatma işlemidir. Şekil 3, eski şeklini hatırlarken oluşan alt tane oluşumunun mekanizmasını göstermektedir. Yüksek aşırı soğuma daha fazla kusur ve daha büyük iç zor oluşturabilir. Numuneyi soğutmakla iç zorlar kademeli olarak artış gösterir ve bu durumda hatırlama olayına yol açar. 220 °K' e aşırı soğutulmuş alaşımdan dislokasyonların olası yerleşmelerini çalışırken Li ve Li [6], yüksek çözünürlüklü optik mikroskop ve TEM analizleri kullanmışlardır. Tem analizi için ince tabakalar twin jet metodu ile %20 HNO<sub>3</sub> ve kalanı da etanol olacak şekilde yapılan bir çözelti ile elektrokimyasal olarak parlatılmıştır.



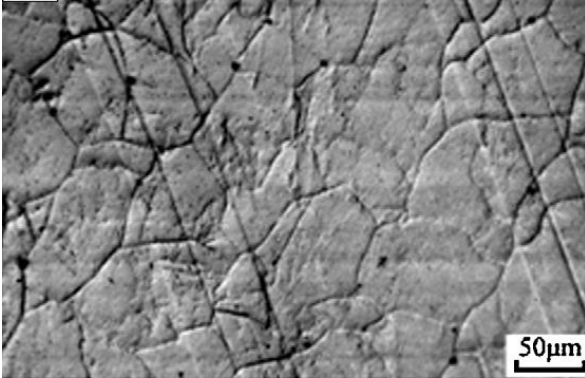
**Bozulma**

**Çoğalma**

**Birleşme**

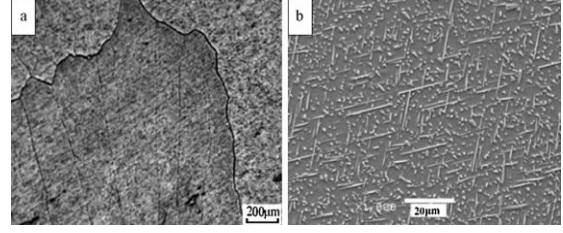
**Şekil 3** Eski şeklini hatırlarken oluşan alt tanelerin mekanizmasının gösterimi [6].

Şekil 4'te görüldüğü gibi optik mikroskop içerisinde tam bir yuvarlaktan ziyade daha çok poligon şeklinde meydana gelen ve 50 µm büyüklüğünde olan alt taneler bulunmaktadır. Tahmin edilebileceği gibi bu durum dislokasyonların yeniden bir yerleşim bulduklarını ve bu durumda poligonizasyon olduğunu göstermektedir [6].



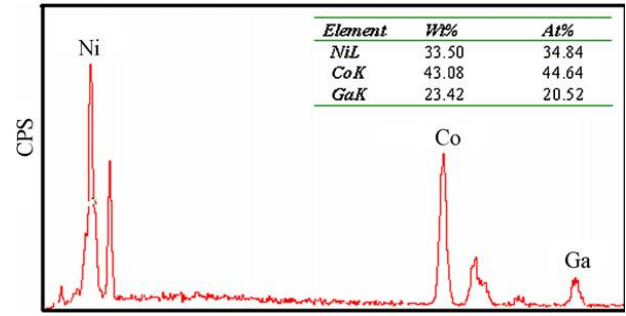
**Şekil 4** 220°K'de aşırı soğutulmuş Co<sub>50</sub>Ni<sub>22</sub>Ga<sub>28</sub> alaışımının optik mikrosafı [6].

Şekil 5'te 1073 °K'de 4 saat tavllanmış ve 220 °K'ne aşırı soğutulmuş Co<sub>50</sub>Ni<sub>22</sub>Ga<sub>28</sub> alaışımının mikroyapısı gösterilmektedir. Şekil 5a'da görülen tanelerin büyümesi alt tanelerin yok olmasıyla meydana gelmektedir. Bu durum tavlama olayı sırasında alt tanelerin yeniden kristallenme olayını göstermektedir. Bu sırada martensit plakası büyümüş ve genişliği 200 µm'ye ulaşmıştır. Şekil 5 b'de bulunan SEM görüntüsü martensit matrisi içerisinde düzgün bir şekilde dağılmış bir miktar çökeltiyi göstermektedir. Bu çökeltiler iğne benzeri ya da parçacık yapıları bir şekilde ortaya çıkmıştır [6].



**Şekil 5** 1073 °K 'de 4 saat tavllanmış ve 220 °K'ne aşırı soğutulmuş Co<sub>50</sub>Ni<sub>22</sub>Ga<sub>28</sub> alaışımının mikro yapısı [6].

Şekil 6'da verilen EDS piklerinden çökeltilerin atomik oranlarının Tablo 1 den de anlaşılacağı üzere (Co+Ni): Ga= 3:1 olduğu anlaşılmaktadır. Bu çökeltiler düşük sıcaklıkta dengede bulunan düzenli γ<sub>2</sub> fazına aittir [6].



**Şekil 6** EDS çökelti ölçümleri [6].

**Tablo 1** EDS tarafından ölçülen Co<sub>50</sub>Ni<sub>22</sub>Ga<sub>28</sub> alaışımının kimyasal bileşimi [6]

Alaışım	Kimyasal Bileşim (%) (±0.05%)		
	Co	Ni	Ga
Döküm	49.67	22.27	28.07
ΔT= 220 K	49.14	22.25	28.60

Bilgilendirme: Bu çalışma Kilis 7 Aralık Üniversitesi (Proje No: 2010/09), Mustafa Kemal Üniversitesi (Proje No: 1015 M 0108) ve Aksaray Üniversitesi (Proje No: 2015-66, 2015-67) BAP Birimlerinin desteği ile teşvik edilmiştir.

### 3. Sonuç ve Yorumlar

Bu çalışma esnasında değerlendirile tüm morfolojik sonuçlar değerlendirildiğinde aşağıdaki genellemeler yapılabilir;

- Co bazlı alaşımlarda soğutma hızı arttıkça martensit plaka kalınlığı küçülmektedir.
- Soğutma hızı arttığında Co bazlı alaşımlarda alt tane oluşma ihtimali de artmaktadır.
- Aşırı soğutma esnasında oluşmuş olan alt taneler, soğutma hızı daha da artırıldığında küçülerek artış göstermektedir.
- Aşırı soğutma sonucu meydana gelen çökeltiler, Co ve Ni açısından zengindir.

## Kaynaklar

- [1] Perkins, J. and Sponholz, R.O., 'Stres-Induced Martensitic Transformation Cycling And Two-Way Shape Memory Training in CuZnAl', Metal Trans. A, 14:33-36 1984.
- [2] Nishiyama, Z., Martensitic Transformation, Academic Press, New York, 10-276p., 1978. [3] Eskil, M., Şekil hatırlamalı CuZnAl alaşımlarında soğutma hızı etkileri ve çökelti kinetikleri, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 1s., 2002.
- [4] Soğuksu.A.K., Şekil hatırlamalı Cu-Al-Ni ve Cu-Zn-Al alaşımların üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi) Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Fizik Anabilim Dalı, 2006.
- [5] Dilibal, Savaş., Nikel-Titanyum şekil bellekli alaşım üretimi ve şekil bellek eğitimi. (Doktora Tezi) Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, 2005.
- [6] Li, J., Li, J., Microstructure evolution of the undercooled Co-Ni-Ga magnetic shape memory alloy. Journal of Alloys and Compounds, 509, 1563-1566, 2011.
- [7] S.Straub, W.Blum, H.J.Maier, T. Ungar, A.Borbely, H.Renner, Acta Mater. 44 4337, (1996).
- [8] Y.Huang, F.J.Humphreys, Mater. Charact. 47, 235, (2001).
- [9] Liu, J., Xie, H., Huo, Y., Zheng, H., Li, J., Microstructure evolution in CoNiGa shape memory alloys. Journal of Alloys and Compounds, 420, 145-157, 2006.



# PHYSICAL, MECHANICAL, AND THERMAL PROPERTIES OF WOOD PLASTIC COMPOSITES CONTAINING HEXAGONAL NANO BORON NITRIDE

## HEGZAGONAL NANO BOR NİTRÜR İÇEREN AHŞAP PLASTİK KOMPOZİTLERİN FİZİKSEL, MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİ

Nadir Ayrılmış<sup>1</sup>, Alperen Kaymakci<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Wood Mechanics and Technology, Forestry Faculty, Istanbul University, Bahcekoy, Sariyer, Istanbul, Turkey, E-posta: nadiray@istanbul.edu.tr

<sup>2</sup> Department of Wood Mechanics and Technology, Forestry Faculty, Kastamonu University, Kuzeykent, 37150, Kastamonu, Turkey, E-posta: akaymakci@kastamonu.edu.tr

### Özet

Bu araştırmada ağırlıkça farklı oranlarda nano hegzagonal bor nitrür içeren ahşap plastik nano kompozitlerin (APK) fiziksel, mekanik ve termal özellikleri araştırıldı. Nano hegzagonal bor nitrür tam kuru kompozit ağırlığına oranla %1,5, %3 ve %4.5 oranlarda kullanılmıştır. Kompozit içerisinde ahşap unu oranı %30, %40 ve %50 olmak üzere oranda kullanılmıştır. Polimer matris olarak polipropilen ve uyumlaştırıcı ajan olarak maleik anhidritle graft edilmiş polipropilen kullanılmıştır. Çift vidalı ekstruder ile elde edilen peletler enjeksiyon kalıpma yöntemi ile basılarak test numuneler elde edilmiştir. Numunelerin kalınlığına şişme ve su alma oranları artan nano materyal oranına bağlı olarak azalma göstermiştir. Eğilme ve eğilmede elastikiyet modülü ile çekme direnci ve modülü kontrol grubu (nano materyal içermeyen) kıyaslandığında iyileşme göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Hegzagonal bor nitrür, ahşap plastik kompozit, nano materyal, teknolojik özellikler, termal özellikler

### Abstract

The goal of the present study was to investigate the effect of hexagonal boron nitride (1.5, 3, or 4.5 wt%) on the physical, mechanical, and thermal properties of wood flour/polypropylene (WPC) composites at different loadings of wood flour (30, 40, or 50 wt%). The thickness swelling and water absorption of the WPCs decreased with increasing MCN content but the decrement was not significant. A similar trend was observed for the mechanical properties. The thermal stability of the composites was not improved by the incorporation of the hexagonal boron nitride.

**Keywords:** Hexagonal boron nitride, wood plastic composite, nano material, technological properties, thermal properties

### 1. Giriş

Ahşap-plastik kompozitler (APK), kendisini oluşturan plastiklere göre daha ucuz ve çevre dostu olmaları ve ağaç malzemeye kıyasla daha iyi boyutsal sabitliğe sahip ve mantar, böcek ve rutubete karşı dayanıklı olmaları gibi özelliklerinden dolayı geniş bir kullanım alanına sahiptir [1]. APK'nın kullanım alanlarından güverte yapımı, balkonlar,

çitler, bahçe mobilyaları, kapı ve pencere doğraması, kapı kasası, otomobil iç mekan parçaları, müzik ve spor aletleri yapımı, merdiven trabzanı, çöp kovaları, parke döşemesi, kamelya ve yürüyüş parkurları inşası, çiçek saksıları, sadece bazıları olup, her geçen gün yeni kullanım alanları eklenmektedir. Özellikle son yıllarda APK'dan deck (açık alanlarda yer döşeme malzemesi) yapımı hızlı bir artış göstermektedir. Bunda APK'nın sertlik ve aşınma direncinin yüksek olması gelmektedir. Bugün birçok bilimsel araştırmacı ve APK üreticisi, APK'yı gelecekte ahşap malzemeye alternatif olabilecek en önemli kompozit ürün olarak görmektedir.

Ülkemizde yapı sektörü ve buna bağlı olarak da yapı malzeme sektörü giderek büyümektedir. Ahşap plastik kompozitler günümüzde yaygın olarak dış cephe duvar kaplaması ve dış mekan döşeme malzeme olarak yaygın kullanılmasına karşın yapı sektöründe taşıyıcı eleman olarak masif ağaç malzeme, kontrplak veya yönlendirilmiş yongalevha (OSB) henüz yer alamamıştır. Bunda en önemli sebep termoplastiklerin eğilme ve çekme modülü /direncinin ağaç malzemedeki daha düşük olmasıdır. Ahşap plastik kompozitlerin suya ve neme karşı ahşap ve ahşap malzemelerle karşılaştırıldığında üstün bir özelliği bulunmaktadır. Ancak, mekanik özelliklerinin bahsi geçen malzemelere göre düşük olması yapısal kullanımını sınırlamaktadır. Günümüzde karbon takviyeli ahşap plastik kompozitler konusunda araştırmalar yapılmakta ve kompozitin mekanik özelliklerini belirgin olarak iyileştirdiği birçok araştırmacı tarafından tespit edilmiştir. Nano kompozitlerde, geleneksel kompozit sistemlerine kıyasla, elde edilen ısı kararlılık, yanmazlık, fiziksel, mekanik ve bariyer özellik gelişimleri çok daha iyi boyutlardadır.

Ülkemizde bor ürünleri giderek artmasına karşın, katma değeri uç ürünler geliştirme konusunda yetersizdir. Bunda en önemli neden, bor uç ürünlerinin endüstriyel pazarının yetersiz olması nedeniyle hem üretim kapasitesinin düşük hem de maliyetinin yüksek olmasıdır. Nano boyutlardaki bor nitrür'ün yapı sektöründe ahşap termoplastik kompozitlere ilave edilmesiyle yapı sektöründe yüksek boyutsal stabilite ve üstün mekanik özellikler gösteren yerlerde kullanımına imkan sağlanabilecektir. Bu çalışmada, yüksek mekanik ve fiziksel özelliklere sahip bor nitrürün kullanımının artırılmasına, katma değer kazandırılmasına ve yeni nesil yüksek performanslı ahşap plastik kompozit malzemelerin üretilmesine ve ülkemizde bu alanda yapılacak araştırma, yatırım ve üretime ivme kazandıracağı amaçlanmaktadır. Bu şekilde mevcut bor

ürünleri için yaygın kullanımı sağlayacak pazar imkânı geniş yeni kullanım alanlarının bulunması sağlanabilecektir.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Materyal

#### 2.1.1. Odun hammaddesi

Lignoselülozik dolgu maddesi olarak endüstriyel çam odunu kullanılmıştır. Dolgu maddesi olarak kullanılan çam odunu İstanbul bölgesinde faaliyet gösteren kestere fabrikasından temin edilmiştir. Bu çalışmada endüstriyel 40 mesh çam odunu kullanılmıştır.

#### 2.1.2. Plastik

Çalışma kapsamında matris polimer olarak polipropilen (PP) (Borealis) homopolimer kullanılmıştır. Kullanılan polimere ilişkin detaylar Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Kullanılan polimerin bazı fiziksel ve proses özellikleri.

Özellikler	Değer
Görünüş	Beyaz pelet
Yoğunluk	910 (kg/m <sup>3</sup> )
Erime akış hızı (230°C/ 2.16 kg)	25 kg/10 dk
Çekme modülü	1750 MPa
Isıl erime sıcaklığı (0.45 N/mm <sup>2</sup> )	115 °C
Darbe direnci (Çentikli)	3.5 kJ/m <sup>2</sup>
Sertlik, Rockwell (R-scale)	98
Erime sıcaklığı	220-206 °C

#### 2.1.3. Yağlayıcılar

Ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama işlemleri esnasında üretimi kolaylaştırmak amacıyla iç kaydırıcı olarak kalsiyum stearate ve dış kaydırıcı olarak çinko stearate kullanılmıştır. Bu malzemelere ait bilgiler Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Kalsiyum stearate ve Çinko Stearate kimyasallarının özellikleri.

Özellikler	Kalsiyum stearate
Görünüş	Beyaz toz
Ergime noktası	155 °C
Kalsiyum oranı	% 7± 0.5
Serbest yağ asidi	< 0.5
Kül miktarı	% 10±0.5
Yoğunluk	1.01 g/cm <sup>3</sup>

#### 2.1.4. Uyumsuzluk Giderici Ajan

Çalışma kapsamında plastik ile lignoselülozik dolgu maddesi arasında uyumsuzluğun giderilebilmesi ve bağlanmanın artırılabilmesi amacıyla Maleik Anhidrit Polipropilen (MAPP) (Optim-425/ Pluss Polymers Pvt. Ltd) kullanılmıştır. MAPP'e ilişkin veriler Tablo 3'de gösterilmiştir.

Tablo 3. Maleik anhidrit polipropilen özellikleri.

Özellikler	Maleik Anhidrit Polipropilen (MAPP)
Görünüş	Beyaz şeffaf pelet
Erime akış hızı (190°C/ 2.16 kg)	120 g/ 10 dk
Yoğunluk	0.91 g/cm <sup>3</sup>

#### 2.1.5. Güçlendirici dolgu materyalleri

Çalışma kapsamında güçlendirici dolgu materyali olarak Hegzagonal bor nitrür (Grafen Company) kullanılmıştır. Güçlendirici dolgu materyaline ilişkin fiziksel ve teknik özellikler Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 4. Hegzagonal nano bornitrür bazı fiziksel ve teknik özellikleri.

Özellik	Hegzagonal nano bor nitrür
Görünüş	Beyaz toz
Ortalama partikül büyüklüğü	800 nm
Yoğunluk	2.29 g/cm <sup>3</sup>
Safılık	% 99.8



Şekil 1. Hegzagonal nano bor nitrür.

## 2.2. Yöntem

Araştırma kapsamında kullanılan hammaddelerden plastik, ahşap çam odunu, güçlendirici dolgu materyalleri, uyumsuzluk giderici ajan ve yağlayıcılar üreticiden satın alındığı haliyle kullanıldığı için aşağıda ahşap plastik nano kompozit üretimi açıklanmıştır.

### 2.2.1. Ahşap Plastik Nano kompozitlerinin (APK) Üretimi

APK üretimi çift vidalı ekstruder ile gerçekleştirilmiştir.

plastik materyal güçlendirici dolgu materyali ve diğer katkı maddeleri ile birlikte manuel olarak bir karışım haline getirilmiştir. Bu karışım ekstruder içerisinde eritilmiş ve ekstruder içerisindeki vida ile çıkışa doğru itilmiştir. Ekstruderin ucunda bulunan kalıptan çıkan olan malzeme soğutulduktan sonra kırıcı yardımıyla küçük parçalara bölünmüştür (granül veya diğer adıyla pelet). Granüller daha sonra belli bir rutubet derecesine kadar kurutma fırınında kurutulmuştur. Bu şekilde enjeksiyon kalıplama prosesindeki rutubet kaynaklı problemler ortadan kaldırılmış olmaktadır. Kurutulan bu

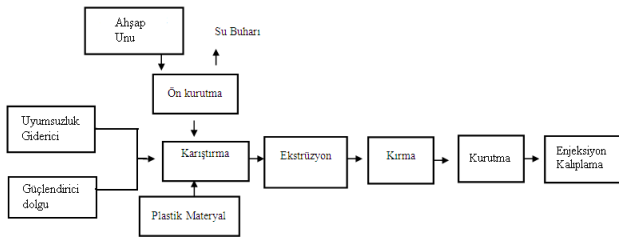
granüller enjeksiyon kalıplama yöntemiyle test numunesi haline getirilmiştir. Enjeksiyon kalıplamada TSP TSPX 60 model enjeksiyon makinesinde gerçekleştirilmiştir. Bu üretim esnasında 40 rpm vida hızı, 185-200 °C sıcaklık kullanılmıştır. Enjeksiyon basıncı 5-6 MPa'dır. Enjeksiyon makinesi ile granüller homojen bir şekilde eritilip karıştırıldığından uniform yapıda deney numuneleri elde edilmiştir. APNK üretiminde planlanan çalışma her bir güçlendirici dolgu maddesi tipine göre ayrı ayrı dizayn edilmiştir. Tablo 5'de çeşitli dolgu maddeleri kullanılarak üretilecek olan ahşap plastik nano kompozitlerin üretim dizaynı göstermektedir.

Tablo 5. Hegzagonal nano bornitrür ile güçlendirilmiş ahşap plastik nano kompozit üretim dizaynı

APNK deney grup	Odunu (%)	Plastik (%)	HBN (%)	İlano materyal (%)	Mapp (%)	Vaks (%)
1	30	70	Kontrol	0	0	1
2	30	70	Kontrol	0	3	1
3	30	70	HBN	1,5	0	1
4	30	70	HBN	3	0	1
5	30	70	HBN	4,5	0	1
6	30	70	HBN	1,5	3	1
7	30	70	HBN	3	3	1
8	30	70	HBN	4,5	3	1
9	40	60	Kontrol	0	0	1
10	40	60	Kontrol	0	3	1
11	40	60	HBN	1,5	0	1
12	40	60	HBN	3	0	1
13	40	60	HBN	4,5	0	1
14	40	60	HBN	1,5	3	1
15	40	60	HBN	3	3	1
16	40	60	HBN	4,5	3	1
17	50	50	Kontrol	0	0	1
18	50	50	Kontrol	0	3	1
19	50	50	HBN	1,5	0	1
20	50	50	HBN	3	0	1
21	50	50	HBN	4,5	0	1
22	50	50	HBN	1,5	3	1
23	50	50	HBN	3	3	1
24	50	50	HBN	4,5	3	1

### 2.2.2. Ahşap-Plastik Nano kompozitlerin Özelliklerinin Tespitinde Kullanılan Testler

ASTM D 618'de belirtilen esaslara göre 23 ±2 °C ve % 50 ±5 bağıl nemde denge rutubetine ulaşmaya kadar ekstruder içerisindeki vida ile çıkışa doğru itilmiştir. Ekstruderin ucunda bulunan kalıptan çıkan olan malzeme soğutulduktan sonra kırıcı yardımıyla küçük parçalara Ahşap plastik nano kompozitlerin (APK) fiziksel özelliklerinden su alma ve kalınlığına şişme oranları (ISO 62), mekanik özelliklerinden eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü (ISO 178), paralel çekme direnci ve çekmede elastikiyet modülü ((ISO 527) ve çentikli darbe direnci testleri (ISO 180) ISO standartlarına göre yapılmıştır. TGA ve DMA analizleri yapılarak APK'ların performansı değerlendirilmiştir. Güçlendirici dolgu takviyeli ahşap plastik kompozit üretim iş akış şeması Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Güçlendirici dolgu takviyeli ahşap-plastik kompozit üretim iş akış şeması.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1. Fiziksel Özellikler

Ahşap plastik kompozitlerin kalınlığına şişme ve su alma oranları nano materyal ilavesi ile azalmıştır (Tablo 6). Ahşap Plastik kompozit içerisinde nano materyal oranının %1.5'den %4.5'e çıkmasıyla kalınlığına şişme ve su alma oranlarında azalma olmuştur. Bu durum nano materyallerde odunda bulunan ve su çeken hidroksil gruplarının olmayışı ile açıklanabilir. Sonuçlardan nano materyal ilavesinin ahşap plastik kompozitlerin boyutsal

stabilizasyonunu iyileştirdiği söylenebilir. Nano materyal ilavesiyle ahşap plastik kompozitlerin su alma oranlarındaki azalma nano materyalin kompozit içerisindeki boşlukları doldurduğu ve suyun girebileceği boşluk hacmini azalttığı ile açıklanabilir. Odununun hücre yapısı itibarıyla suyu çeperlerine çekmesi söz konusu olduğundan kompozitin su alma oranında önemli bir etkiye sahiptir. Saf polipropilen kompozitler hidrofobik yapıda olduğundan kalınlığına şişme ve su alma göstermemiştir. Kompozit içerisinde odun oranı %30'dan %50'ye çıktığında kalınlığına şişme ve su alma oranı artış göstermiştir. Bu durum kompozit içerisinde odun unu oranının artmasıyla serbest hidroksil gruplarının ve hücre çeper hacminin artmasıyla açıklanabilir. Kalınlığına şişme oranı ve su alma oranı su içerisinde bekleme oranına bağlı olarak azalma göstermiştir.

Ahşap plastik kompozit içerisindeki odun unu oranının artmasına paralel olarak nano kompozit gruplarının yoğunluk değerinde ciddi artışlar olduğu görülebilmektedir. Ahşap plastik nano kompozit içerisindeki odun unu miktarı %30 dan %50'ye yükseldiğinde yoğunlukta % 11 oranında bir artma sağlanmıştır. ahşap plastik nano kompozit gruplarının yoğunluk değerleri %3'lük uyum sağlayıcı ajan ilavesiyle birlikte artış göstermiştir. Her üç odun unu yüklem oranında da aynı durumu görmek mümkün olmaktadır. Ahşap plastik nano kompozit gruplarının 28 günlük kalınlığına şişme değerleri %3'lük uyum sağlayıcı ajan ilavesiyle birlikte bir miktar azalma göstermiştir.

Uyumlaştırıcı kullanımı (MAPP: maleik anhidrit ile muamele edilmiş polipropilen) ahşap plastik kompozitlerin kalınlığına şişme oranı MAPP içermeyen kontrol grubu ile kıyaslandığında azalma göstermiştir. MAPP, odun, hidrofobik odun yüzeyi ve hidrofobik polipropilen yüzeyi arasında uyumlaştırıcı yani ara yüzey yapıştırıcısı olarak görev yapmaktadır [2]. MAPP uyumlaştırıcı ajanı odunun serbest hidroksil grupları ile kimyasal bağlanma (ester bağları) yaparak hem mekanik özelliklerin iyileşmesini sağlamakta hem de suyun hidroksil bağları bağlanmasını sınırlamaktadır. MAPP uyumlaştırıcısı odunun serbest hidroksil grupları ile bağ yaptığından suyun bağ yapabileceği serbest hidroksil grup sayısı azalma göstermesinin yanı sıra diğer bir önemli avantajı da odun ve polimer ara yüzünde yapışmayı güçlendirdiğinden ara yüzeyde mikro boşluk, çatlak gibi suyun girebileceği boşlukları da azaltmada (dolayısıyla su alma oranının daha düşük olmasında) etkin olmasıdır [3].

### 3.2. Mekanik Özellikler

Ahşap plastik kompozitlerin çekme ve eğilme özellikleri nano materyal kullanımı kontrol grubu (nano materyal içermeyen) kıyaslandığında iyileşme göstermiştir. Dinamik eğilme direncinde ise belirgin bir iyileşme gözlenmemiştir. Çekme direnci bakımından en iyi performansı karbon nano tüp verirken bunu sırasıyla hegzagonal bor nitrür ve nano kil izlemiştir. %30 odun oranında nanokil, bor nitrür den daha iyi sonuç vermiştir. Ancak, %40 ve %50 odun unu oranlarında ise hegzagonal bor nitrür nano kilden daha iyi sonuçlar vermiştir. Çekme direnci sonuçlarından karbon nanotüpün polimer ile ara yüzey uyumunun hegzagonal bor nitrür ve nanokil'e göre daha iyi olduğu görülmektedir. Odun unu yüklem oranı %30'dan %50'ye çıktığında çekme direncinde azalma olduğu görülmektedir. Bu durum

benzer çalışmalarda görülmektedir [4,5]. Saf plastiğin çekme modülü odun plastik kompozitlerden daha yüksek çıkmıştır. Bu durum odun (serbest hidroksil gruplu polar yüzey) ve polimer (hidrofobik apolar yüzey) yüzeylerinin uyumsuzluğuna bağlanabilir. MAPP varlığında çekme direnci beklenildiği gibi iyileşme göstermiştir. Odun ve polimer ara yüzeyindeki MAPP ile sağlanan iyileşme sonucu numune kırılması daha yüksek çekme gerilmesinde gerçekleşmiştir.

Ahşap plastik kompozitlerin paralel çekmede elastikiyet modülü nano materyal takviyesi ile iyileşme göstermiştir. Saf plastikte karşılaştırıldığına ahşap plastik kompozitlerin çekme modülü oldukça yüksek çıkmıştır. Bu durum hem kullanılan odunun çekme modülünün polimerden yüksek olması hem de ilave edilen nano materyallerin çekme modüllerinin yüksek olması ile izah edilebilir. Dolayısıyla ahşap plastik kompozite nano materyal ilavesinde MAPP uyumlaştırıcısının önemli bir etken olduğu sonucu çıkarılmıştır. Çekme modülü testi sonuçlarından karbon nanotüpün polimer ve odun unu arasında stres transferinde en iyi kuvvetlendirici nano materyal olduğu söylenebilir. Çekme direnci ve modülü göz önüne alındığında %3 oranında karbon nanotüp kullanımı MAPP varlığında ahşap plastik kompozitin üretiminde değerlendirilmesi önerilmektedir.

Hegzagonal bor nitrür ve nanokil eğilme direnci üzerinde kayda değer bir iyileşme göstermemiştir. En düşük eğilme direnci değerinin odun unu miktarının % 50 olduğu gruplarda olduğu görülmektedir. Ahşap plastik nano kompozitlerin eğilme direnci değerinin odun unu miktarı arttıkça azaldığı tespit edilmiştir. Ahşap plastik nano kompozit içerisindeki odun unu oranının artmasıyla birlikte nano kompozit gruplarının eğilme direnci değerlerinde azalma olduğu görülebilmektedir. Ahşap plastik nano kompozit içerisindeki odun unu miktarı %30 dan %50'ye yükseldiğinde eğilme direnci değerlerinde ortalama % 20 oranında bir azalma meydana gelmiştir. Saf plastiğin eğilme direnci gerek kontrol grubu ve gerekse nano katkılı ahşap plastik kompozitlerden daha yüksek bulunmuştur. Bu durum özellikle yüksek odun unu yüklemelerinde (ağırlıkça %50) daha belirgin görülmüştür. Odun unu ve plastik yüzeylerinin uyumsuzluğu, odun ununun düşük narinlik oranına sahip olması en önemli nedenlerin başında gelmektedir. MAPP ilavesi eğilme direncini iyileştirmiştir.

Ahşap plastik nano kompozit gruplarına ait paralel yönde çekme direnci değerleri ve standart sapmaları Tablo 6'da verilmiştir. Nano materyal ilavesinin ahşap plastik kompozitlerin dinamik eğilme direnci üzerine kontrol grubu (nano materyal içermeyen) ile karşılaştırıldığında belirgin bir etkisi gözlenmemiştir. %30 odun unu oranında en iyi performansı karbon nanotüp gösterirken %40 ve %50 yüklem oranlarında hegzagonal bor nitrür daha iyi performans göstermiştir. Özellikle yüksek nano materyal yüklem oranında (%4.5) bor nitrür çok az olsa daha iyi performans göstermiştir. Odun unu yüklem oranı arttığında dinamik eğilme direncinde azalma tespit edilmiştir. Odun unu yüklem oranı arttıkça kompozitin kırılma direnci arttığından dinamik eğilme direnci olumsuz yönde etkilenmektedir [4,5].

Tablo 6. Ahşap plastik nano kompozit grupların bazı fiziksel ve mekanik özellikleri.

Oduun unu (%)	Nano materyal katkı oranı (%)	MAPP (%)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Su alma oranı (28 gün) (%)	Kalınlığına şişme oranı (28 gün) (%)	Eğilme direnci (MPa)	Eğilmede elastikiyet modülü (MPa)	Çekme direnci (MPa)	Çentikli çarpma direnci (kJ/m <sup>2</sup> )
0	0	0	0.84(0.02)	0	0	59,50	2110	33,65	2,31 (0.15)
30	0	0	0.91(0.06)	1,02(0.02)	1,85(0.05)	43,90(2.97)	3010(403)	20,00(2.38)	1,50(0.11)
30	0	3	0.93(0.02)	0,95(0.04)	1,80(0.08)	44,53(2.05)	3406(665)	20,93(0.34)	1,52(0.09)
30	1.5	0	0.94(0.03)	0,99(0.03)	1,81(0.03)	40,61(3.52)	3364(435)	17,17(0.56)	1,46(0.05)
30	3	0	0.94(0.02)	0,98(0.03)	1,79(0.03)	42,14(1.28)	3414(380)	18,04(1.08)	1,47(0.10)
30	4.5	0	0.94(0.01)	0,96(0.03)	1,77(0.03)	43,31(1.28)	3544(499)	19,55(1.33)	1,48(0.05)
30	1.5	3	0.94(0.01)	0,93(0.04)	1,77(0.03)	43,57(0.50)	3659(373)	19,63(1.77)	1,54(0.07)
30	3	3	0.95(0.02)	0,91(0.03)	1,75(0.04)	44,22(2.44)	3939(499)	20,30(0.34)	1,60(0.06)
30	4.5	3	0.96(0.02)	0,90(0.02)	1,73(0.04)	44,26(3.05)	4056(180)	22,73(0.64)	1,63(0.07)
40	0	0	0.97(0.02)	1,21(0.05)	2,12(0.06)	37,74(2.49)	3738(599)	18,54(0.21)	1,44(0.07)
40	0	3	0.99(0.02)	1,16(0.07)	2,05(0.05)	41,38(1.25)	3924(423)	18,77(0.34)	1,47(0.08)
40	1.5	0	0.97(0.02)	1,18(0.04)	2,07(0.04)	37,6(0.45)	3802(343)	17,55(1.08)	1,45(0.04)
40	3	0	0.99(0.01)	1,16(0.03)	2,04(0.03)	37,77(0.61)	3911(879)	17,62(0.25)	1,46(0.05)
40	4.5	0	1.00(0.01)	1,14(0.05)	2,03(0.03)	38,10(0.51)	4164(543)	18,42(0.53)	1,47(0.09)
40	1.5	3	1.00(0.03)	1,14(0.03)	2,03(0.03)	39,16(0.54)	4438(673)	18,67(1.00)	1,53(0.03)
40	3	3	1.00(0.02)	1,12(0.03)	2,02(0.04)	39,42(0.71)	4511(739)	18,82(0.28)	1,58(0.04)
40	4.5	3	1.01(0.01)	1,10(0.03)	2,00(0.03)	40,97(0.64)	4589(377)	18,90(1.32)	1,60(0.03)
50	0	0	1.02(0.01)	1,36(0.04)	2,38(0.03)	34,86(2.91)	4668(721)	15,47(0.36)	1,30(0.03)
50	0	3	1.03(0.02)	1,31(0.04)	2,30(0.03)	36,01(0.88)	4885(391)	15,77(0.34)	1,34(0.02)
50	1.5	0	1.03(0.04)	1,33(0.04)	2,35(0.07)	33,65(2.00)	4347(619)	15,45(0.23)	1,31(0.05)
50	3	0	1.03(0.04)	1,30(0.03)	2,33(0.05)	34,31(3.14)	4445(429)	16,06(1.38)	1,35(0.06)
50	4.5	0	1.03(0.01)	1,29(0.03)	2,30(0.05)	34,83(1.51)	4760(526)	16,56(0.54)	1,36(0.02)
50	1.5	3	1.04(0.07)	1,28(0.03)	2,25(0.06)	35,30(0.72)	4930(709)	17,79(1.84)	1,43(0.04)
50	3	3	1.05(0.01)	1,25(0.02)	2,22(0.04)	35,92(0.93)	5098(363)	17,93(1.29)	1,50(0.02)
50	4.5	3	1.07(0.01)	1,23(0.03)	2,21(0.05)	36,39(1.13)	5709(539)	18,53(1.02)	1,53(0.01)

Parantez içerisindeki değerler standart sapmadır.

Saf plastiğin dinamik eğilme direnci gerek kontrol ve gerekse nano materyal içeren ahşap plastik kompozitlerden daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuç beklenen bir durumdur. Zira plastiğin enerji dinamik eğilme direnci esnasında enerjiyi absorplama kapasitesi ahşap plastikten daha yüksektir. Hegzagonal bor nitrürün yüksek odun unu oranı (%40 ve %50) ve yüksek yükleme oranlarında (%3 ve 4.5) diğer nano materyallere göre daha yüksek dinamik eğilme direnci vermesinin nedeni olarak kaydırıcı özelliğe sahip olması gösterilebilir [6]. Kaydırıcı özelliğin ahşap plastik kompozitin dinamik eğilme direncinde enerji absorplama oranını ve böylece dinamik eğilme direncini iyileştirdiği tahmin edilmektedir. MAPP uyumlaştırıcı kullanımı ahşap plastik kompozitin dinamik eğilme direncini olumlu yönde etkilemiştir. Bu durum odun ve polimer ara

yüzeyinde MAPP den kaynaklanan iyileşme ile açıklanabilir.

### 3.3. Termal Özellikler

Tüm numune gruplarında sıcaklık artışıyla fiziksel ve kimyasal bağların kopması sonucu ortaya çıkan uçucu maddelerin ve rutubetin sistemden uzaklaşmasıyla numunelerdeki toplam ağırlıkça azalmalar Tablo 7'de verilmiştir. Elde edilen verilerden TGA analizi sonucu örnek gruplarından uzaklaşan rutubet değeri ortalama %3 olarak belirlenmiştir. Termal bozunmadan kalan % kütle miktarı artan nano materyal kullanımına bağlı olarak tüm numune gruplarında kalıntı madde miktarının arttığı gözlemlenmiştir.



Literatür araştırmalarında hegzagonal bor nitrür'ün ısıl olarak bozunmasına karşı bariyer şeklinde davrandığından, polimer örgüsünün ısıl kararlılığını geliştirdiği raporlanmıştır [7]. Bu şekilde ısıl deformasyon sıcaklığında artma, oksidatif ya da non-oksidatif şartlarda bozunma sıcaklığında artma, yanmazlık yada yanmayı

geciktirme (flame retardant) ve termal genleşme katsayısında düşüş olarak sıralanabilir [8]. Tablo 7'de nano materyal içeren ahşap plastik kompozitlerin TGA (termogravimetrik) analizi sonucunda elde edilen 1. Bozunma sıcaklığı, 2. Bozunma sıcaklığı ve kalan madde oranları verilmiştir.

Tablo 7. Nano materyal içeren ahşap plastik kompozitlerin (%50 odun unu oranında) TGA analizi bulguları.

Nano materyal	Nano Materyal Oranı (%)	Uyum Sağlayıcı Ajan Oranı (%)	1. Bozunma sıcaklığı (°C)	2. Bozunma sıcaklığı (°C)	Kalan Madde Oranı (%)
Hegzagonal Bor Nitrür	1.5	0	163.6	369.7	12.7
	3	0	120.3	373.1	14.2
	4.5	0	134.1	371.1	15.6
	1.5	3	121.8	376.5	12.9
	3	3	121.3	374.6	15.1
	4.5	3	126.2	373.5	16.6

#### 4. Sonuçlar

Ahşap plastik kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri hegzagonal bor nitrür ilavesi ile iyileşme göstermiştir. Uyumlaştırıcı katılarak üretilen Örneklerin kalınlığına şişme ve su alma özellikleri artan hegzagonal bor nitrür ile azalma göstermesine karşın, kontrol grubu ile kıyaslandığında bu azalma belirgin değildir. Kompozitlerin mekanik özellikleri incelendiğinde uyumlaştırıcı katılarak üretilen örneklerin artan hegzagonal bor nitrür ile iyileşme gösterdiği ancak bu artışın önemli bir iyileşme sağlamadığı görülmektedir. Saf plastik ile kıyaslandığında odun unu %30 ilavesi eğilme modülünü önemli ölçüde iyileştirmiştir. Odun unu yükleme oranı %50 olduğunda kontrol grubu ahşap plastiğin elastikiyet modülü saf plastiğin iki katı civarında artış gösterirken nano materyal ilavesinde ise 3 katına yakın bir artış gözlenmiştir. Termal analiz sonuçlarına göre hegzagonal bor nitrür ilavesi ile uyumlaştırıcı katılarak üretilen kompozitlerin 2. bozunma sıcaklığının azaldığı dolayısıyla kompozitin termal stabilitesi üzerine iyileştirici bir etkisi tespit edilmemiştir.

#### Kaynaklar

- [1] Ayrilmis, N. ve Kaymakci, A., Fast growing biomass as reinforcing filler in thermoplastic composites: Paulownia elongata wood, Ind. Crop Prod. Vol. 43, 457- 464, 2013.
- [2] Ayrilmis, N., Kaymakci, A. ve F. Ozdemir, Physical, mechanical, and thermal properties of polypropylene composites filled with walnut shell flour, J. Ind. Eng. Chem. Vol 19, 908-914, 2013.
- [3] Adhikary. K.B., Pang. S. ve Staiger. M.P., Dimensional stability and mechanical behaviour of wood-plastic composites based on recycled and virgin high-density polyethylene (HDPE). Compos. Part B: Eng.. Vol. 39, 807-815, 2008.
- [4] Ayrilmis, N., Kaymakci, A. ve Ozdemir, F., Sunflower seed cake as reinforcing filler in thermoplastic composites. J. Appl. Polym. Sci. Vol. 129, 1170-1178, 2013.
- [5] Kaymakci, A. Ayrilmis, N., Ozdemir, F., ve Gulec, T., Utilization of sunflower stalk in manufacture of thermoplastic composite. J. Polym. Environ. Vol. 21, 1135-1142, 2013.

- [6] Çelik, O.N., Ay, N. ve Göncü. Y, Effect of nano hexagonal boron nitride lubricant additives on the friction and wear properties of AISI 4140 steel. Particul. Sci. Technol.: An Int. J. Vol. 31(5), 501-506, 2013.
- [7] Durmus, A., Poliolefin nanokompozitlerin hazırlanması, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimyasal Teknolojiler Programı, İstanbul, 2006.
- [8] Porter, D., Metcalfe, E. ve Thomas, M.J.K., Nanocomposite fire retardants : A review, Fire Mater. Vol. 24, 45-52, 2000.

## UTILIZATION OF PAULOWNIA LUMBER AS CORE LAYER IN GLUED LAMINATED TIMBER

### PAVLONYA KERESTELERİNİN TUTKALLI LAMİNE KERESTE ÜRETİMİNDE ORTA TABAKADA KULLANIM OLANAKLARI

Türker DÜNDAR<sup>a</sup>, Alperen KAYMAKÇI<sup>b</sup>, Ayberk AYDOĞMUŞ<sup>c</sup>

<sup>a</sup> İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye, E-posta: dundar@istanbul.edu.tr

<sup>b</sup> Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Kastamonu, Türkiye, E-posta: akaymakci@kastamonu.edu.tr

<sup>c</sup> İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Y.Lisans Öğrencisi, İstanbul, Türkiye,

#### Özet

Bu çalışmanın amacı hızlı gelişen ve görece düşük kalitede bir oduna sahip olan pavlonya (*Paulownia elongata*)'nın lamine yapı kerestesi üretiminde orta tabakalarda kullanılma olanaklarının araştırılmasıdır. Böylece ekonomik değeri düşük olan pavlonya odununun katma değeri yüksek bir ürüne dönüştürülmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla 10×110×1000 mm ölçülerinde lameller ve poliüretan tutkalı kullanılarak ortadaki üç tabakası pavlonya, alt ve üst yüzey tabakası sarıçam olmak üzere 5 tabakadan oluşan 5 adet deney örneği üretilmiştir. Karşılaştırmak amacıyla tamamı sarıçam lamellerden oluşan 5 adet kontrol örneği üretilmiştir. Üretilen deney örnekleri üzerinde yoğunluk, eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü denemeleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar laminasyonda orta tabakada pavlonya kullanılan örneklerin yoğunluk değerlerinin önemli oranda azaldığını, buna karşın eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinde istatistik olarak anlamlı bir kayıp meydana gelmediğini göstermiştir. Sonuç olarak laminasyonda dolgu malzemesi olarak orta tabakada pavlonya kullanılmasının yapısal bakımdan avantaj sağlayan hafif, buna karşın yeterli dirence sahip yapı elemanlarının üretimine imkan sağlayacağı ve ekonomik değeri düşük pavlonya odununun ekonomik değeri yüksek bir ürüne dönüştürülebileceği tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Pavlonya, sarıçam, lamine yapı kerestesi, eğilme direnci, eğilmede elastikiyet modülü.

#### Abstract

In this study, we aimed to investigate the potential usage of paulownia wood as core layer in laminated structural materials. It was intended to manufacture a value added product from an undervalued wood material. Five-ply laminated specimens (50×110×1000 mm) of which inner layers were paulownia and surface layers were scots pine have been manufactured by using polyurethane glue. For comparison, control specimens of which all the layers were scots pine have also been manufactured. The thickness of the lamellas of the specimens was 10 mm. The basic density, bending strength and modulus of elasticity in bending tests were performed on the specimens. The results showed that the mean density of the specimens containing paulownia significantly decreased as compared

to the control specimens. However, no significant effect of paulownia on the modulus of rupture and modulus of elasticity was observed. It was concluded that it might be possible to manufacture lightweight laminated structural members with adequate strength and stiffness by using paulownia in the inner layers of lamination. This also allows to convert an undervalued raw material into a value-added product.

**Keywords:** Paulownia, Scots pine, glulam, bending strength, modulus of elasticity.

#### 1. Giriş

Günümüzde modern dünya ormancılığının büyük bir bölümünü plantasyon ormancılığı oluşturmaktadır. Yaşlı ağaçların bulunduğu doğal ormanlar, dünyadaki artan talebe bağlı olarak çok miktarda hasat ve tahribatlar sonucu hızla azalmakta ve bu kayıplar plantasyonlarla telafi edilmeye çalışılmaktadır. Bu durum, endüstriyel odun hammaddesi gereksiniminin büyük oranda insan eliyle yetiştirilen ormanlardan temin edilmesi anlamına gelmektedir. Bu gibi ormanlarda yıllık artım; aralama, sulama, gübreleme, drenaj, budama, bakım kesimleri vb. tedbirlerle en üst düzeye getirilebilir [1]. Hızlı gelişen tür ağaçlandırmaları, orman endüstrisinin her geçen gün artan odun hammaddesi ihtiyacını karşılamak için önemli bir potansiyele sahip olmakla birlikte, bu tür ağaçlandırmalardan elde edilen odun hammaddesinde genel olarak kalite problemleri yaşanmaktadır. Kalite problemlerinin temel sebebi hızlı gelişen odunların büyük oranda genç odundan oluşması, kötü boyutsal stabilite, düşük yoğunluk ve düşük dirence sahip bulunmalarıdır. Bu sebeple bu tür ağaçlandırmalardan elde edilen odun hammaddeleri genel olarak selüloz ve lif-yonga sanayiinde değerlendirilme imkânı bulmaktadır.

Günümüzde tutkal ve laminasyon teknolojisindeki gelişmeler düşük kalitede, düşük dirençli ve ucuz odun hammaddesinden yüksek kalitede ve katma değerli ürünler elde edilmesi yolunda önemli imkânlar sağlamıştır. Laminasyon genel olarak çok tabakalı malzeme üretim tekniği olarak tanımlanabilir. Bu üretimde temel amaç ortaya çıkan kompozit ürünün direnç, stabilite, ses ve ısı yalıtımı, görünüş gibi özelliklerinin iyileştirilmesidir. Laminasyon özellikle mühendislik ürünü ahşap yapı malzemelerinin üretiminde önemli bir yer tutmaktadır. Yapısal olarak kullanılacak ahşapta laminasyon yukarıda sayılan faydaların yanı sıra, düşük kaliteli ve düşük dirençli

ve dolayısıyla ucuz odun hammaddesinin, yüksek kaliteli ve yüksek dirençli ve pahalı odun hammaddesi ile belli oranda birlikte kullanımına imkân sağlaması bakımından son derece önemlidir. Lamine yapı kerestelerinde iç tabakalarda aynı ya da farklı ağaç türlerinden düşük kaliteli ve ucuz lamellerin, yüzey tabakalarında ise yüksek kalitede ve pahalı lamellerin kullanımı kabul gören bir uygulamadır. Özellikle eğilmeye çalışan yapı elemanlarında gerilmelerin önemli bir kısmı basınç ve çekme taraflarındaki yüzey alanlarında toplandığı ve orta kısımlarda dikkate değer gerilmeler oluşmadığı için orta tabakada kullanılan lamellerin düşük kalitede olması önemli bir direnç kaybı meydana getirmemektedir. Böylece yapı elemanının direnç değerleri büyük oranda korunurken, maliyeti önemli ölçüde azaltılmakta ve aynı zamanda daha hafif bir yapı elemanı üretilmiş olmaktadır.

Pavlonya (*Paulownia* spp.), günümüzde basta Çin olmak üzere Avustralya, Amerika Birleşik Devletleri, Japonya, Vietnam, Laos, Tayland, Hindistan, Yeni Zelanda, Malezya olmak üzere kırktan fazla ülkede yetiştirilmektedir. *Paulownia*'nın Almanya, Güney Avrupa ülkeleri gibi ılıman bölgelerde de tarımsal ormancılık kapsamında dikimi yapılabilmektedir. Bu türlerin İran'da kültürü yapılmakta ve çap ve boyut olarak oldukça memnun edici sonuçlar elde edilmektedir [2, 3]. Bugün dünyada yaklaşık 2,4 milyon hektarda çeşitli amaçlar doğrultusunda *Paulownia* tarımı yapılmaktadır [4, 5].

Odun üretiminde kullanılan hızlı gelişen çamlar, kavak ve okaliptüs dışında bir orman ağacı olan *Paulownia*'nın ülkemizdeki yetişme koşullarını ortaya koymak amacıyla ilk ciddi bilimsel çalışma 1998 yılında başlatılmış ve 2006 yılında tamamlanmıştır. Bu çalışma kapsamında, Torbalı Orman Fidanlığında Çin Ormancılık Enstitüsü'nden temin edilen *P. elongata*, *P. fortunei* ve *P. tomentosa* türlerine ait 19 orijin ve bir *Paulownia* meleziyle bir gen bankası ve GAP Bölgesinde (Diyarbakır), Akdeniz Bölgesinde (Ceyhan Orman Fidanlığı ve Serik), Ege Bölgesinde (Aydın), Karadeniz Bölgesinde (Adapazarı, Ordu- Merkez ve Ulubey) olmak üzere sekiz deneme alanı kurulmuştur [6].

Oldukça hızlı gelişen bir orman ağacı olan *Paulownia* düşük odun kalitesinden kaynaklanan problemlere akılcı çözümlerin üretilmesi ile ülkemiz endüstrisinin odun hammaddesi ihtiyacının karşılanması yolunda önemli katkılar sağlayabilecek bir ağaç türü olabilir. Böylece ekonomik değeri düşük *Paulownia* odunu, iyi kalitede ağaç türleri ile birlikte lamine edilmek suretiyle ekonomik değeri yüksek bir ürüne dönüştürülebilir. Bu çalışmanın amacı Türkiye'de az da olsa ağaçlandırması yapılmış ve gelişme hızı ile potansiyel vadeden egzotik bir ağaç türü olarak *Paulownia*'nın lamine yapı kerestelerinde orta tabaka olarak kullanıma potansiyelinin araştırılmasıdır.

## 2. Malzeme ve Yöntem

### 2.1. Malzeme

Deney örneklerinin hazırlanmasında kullanılan Sarıçam odunu (*Pinus sylvestris* L.) İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi atölyesinden temin edilmiştir. *Paulownia* (*Paulownia elongata*) ise Mersin- Bağcılar yöresinden temin edilmiştir.

Sarıçam ve *Paulownia* kerestelerden daire testere makinasında biçme yöntemi ile 10x110x1000 mm (Şekil 1) ölçülerinde lameller elde edilmiştir. Lameller, istiflendikten sonra 20±2°C sıcaklık ve % 65±5 bağıl nem şartlarına sahip klima odasında % 12 rutubet derecesine ulaşınca kadar bekletilmişlerdir.

Yapıştırıcı olarak oda sıcaklığında sertleşen Henkel Thomsit P625 Poliüretan tutkal kullanılmıştır. Tutkalın teknik özelliklerine ilişkin detaylar Çizelge 1'de gösterilmiştir.

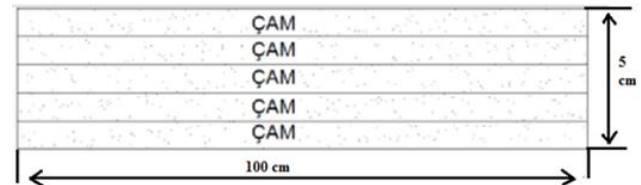
Çizelge 1. Henkel Thomsit P625 Poliüretan tutkalının teknik özellikleri

pH	Yaklaşık 7,0
Yoğunluk	1,65 kg/lt
Bekleme zamanı	25-40 dakika
Açık zaman	-
Mekanik etkilere dayanıklılık	24 saat sonra
Son kuruma	72 saat sonra
Isı dayanımı	-10°C'den 50°C
Suya dayanıklılık	Neme dayanıklı

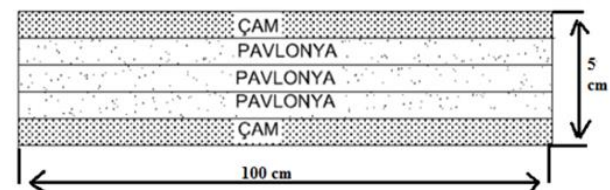
### 2.2. Deney Örneklerinin Hazırlanması

Lamine ağaç malzeme TS EN 386 esaslarına uyularak, hava kurusu haldeki 10 mm kalınlığındaki lamellerden 50x110x1000 mm boyutlarında ve 5 katmanlı olarak üretilmiştir.

Ağaç türüne bağlı olarak iki farklı lamel kombinasyonuna sahip deney örnekleri hazırlanmıştır. Kontrol grubu olarak hazırlanan kombinasyonda lamellerin tamamı sarıçamdan elde edilmiştir (Şekil 1). Diğer kombinasyonda ise ortadaki 3 tabakada *Paulownia* lameller ve alt ve üst yüzey tabakalarında ise sarıçam lameller kullanılmıştır (Şekil 2).



Şekil 1. Tüm tabakaları Çam olarak hazırlanan lamine deney örneği.



Şekil 2. Yüzey tabakaları çam, orta tabakaları *Paulownia* olarak hazırlanmış lamine deney örneği.

Lamellerin tutkalanmasında tutkal üreticisi firmanın kullanım talimatlarına uyulmuştur. Tutkal karşılıklı lamel yüzeylerinden sadece bir tanesine fırça ile ve ~180 gr/m<sup>2</sup> hesabıyla sürülmüştür. Tutkal çözeltisinin başlangıçtaki ağırlığı ile tutkallama işleminden sonraki ağırlığı tartılmış ve kullanılan tutkal miktarı (fırçada kalan miktar hesaba katılarak) tutkallanan toplam yüzeye bölünmüştür. Yapıştırma sırasında takribi olarak 1-2 N/mm<sup>2</sup> basınç

lamellerin üst üste işkenceler yardımıyla 3 farklı noktadan sıkıştırılması suretiyle uygulanmıştır. Bu şekilde sıkıştırılan taslaklar 24 saat süre ile oda sıcaklığında bekletilerek tutkalın sertleşmesi sağlanmıştır.

Bütün katmanları sarıçamdan olan 5 adet ve yüzeyleri sarıçam orta tabakaları paulownia kombinasyonundan 5 adet olmak üzere toplam 10 adet deney örneği hazırlanmıştır.

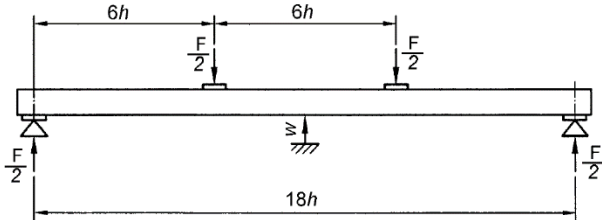
### 2.3. Hava Kuruğu Yoğunluk Tayini

Hava kuruğu yoğunluk tayini için, TS 2472 standardı referans alınarak hazırlan 20 x 20 x 30 mm ebatlarındaki deney numuneleri, % 65±5 bağıl nem ve 20±2 °C sıcaklık şartlarına sahip iklimlendirme odasında bekletilerek rutubetleri %12 denge rutubetine getirilmiştir. Bu durumda örneklerin ağırlıkları ±0,01g duyarlıklı analitik terazide tartılıp (W<sub>12</sub>), boyutları ±0,01mm duyarlıklı dijital kumpasla boyutları ölçülmüş ve hava kuruğu yoğunluk değerleri (D<sub>12</sub>) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır;

$$D_{12} = \frac{W_{12}}{a \times b \times c} \text{ g/cm}^3$$

### 2.4. Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülünün Tayini

Eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülünün tespiti için TS EN 408 standardı esas alınmıştır. Hazırlanmış olan 52x110x1000 mm boyutlarındaki deney örnekleri 4 noktali eğilme yüklemesine maruz bırakılmıştır. Yükleme esnasında dayanak noktaları arasındaki açıklık örnek kalınlığının 18 katı olacak şekilde yani 900 mm olarak ayarlanmıştır. Eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü denemeleri aynı örnek üzerinde tek bir deneme ile tespit edilmiştir. Deney düzeneği Şekil 3'te görülmektedir.



Şekil 3. Eğilmede global elastikiyet modülü test düzeneği.

Elastikiyet modülünün hesaplanmasında maksimum yükün %10 ve %40'ına tekabül eden yükler arasında kalan kısım dikkate alınmış ve bu aralıktaki iki yüke karşılık ölçülen sehim miktarları kaydedilmiştir. Örneklerin global elastikiyet modülü değerleri aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır:

$$E_{m,g} = \frac{l^3 (F_2 - F_1)}{bh^3 (w_2 - w_1)} \left[ \left( \frac{3a}{4l} \right) - \left( \frac{a}{l} \right)^3 \right] \text{ N/mm}^2$$

burada;  $l$ , dayanak noktaları arasındaki açıklık (mm);  $F$ , uygulanan kuvvet (N);  $b$ , kesit genişliği (mm);  $h$ , kesit yüksekliği (mm);  $w$ ,  $F$  yüküne karşılık oluşan sehim miktarı (mm);  $a$ ,  $F$  yükü ile en yakın dayanak noktası arasındaki mesafedir ( $l/3$ , mm).

Eğilme direnci için maksimum kuvvete 300 saniyede ulaşacak şekilde deney hızı ayarlanmıştır. Eğilme direnci ( $\sigma_e$ ) aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\sigma_e = \frac{3Fa}{bh^2} \text{ N/mm}^2$$

burada;  $F$ , kırılma anında uygulanan yük (N);  $a$ ,  $F$  yükünün en yakın dayanak noktasına uzaklığı ( $l/3$ , mm);  $b$ , kesit genişliği (mm);  $h$ , kesit kalınlığıdır (mm).

### 2.5. Verilerin Değerlendirilmesi

Orta tabakada paulownia odunu kullanılarak üretilen lamine edilmiş ağaç malzemenin özellikleri ile sadece çam odunu kullanılarak üretilmiş kontrol grubu ağaç malzemenin özellikleri arasındaki fark T Testi ile belirlenmiştir. T Testi, aritmetik ortalama, standart sapma, minimum ve maksimum değerlerin hesaplanmasında SPSS programı kullanılmıştır. T testinde gruplar arasındaki farklılık % 95 güven düzeyinde belirlenmiştir.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

Orta tabakada paulownia odunu kullanılarak üretilen lamine ağaç malzeme ve sadece çam odunu kullanılarak üretilmiş kontrol grubu lamine ağaç malzemenin bazı fiziksel ve mekanik özellikleri ve T testi sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Denemelere ait sonuçlar.

Özellik	Örnek Türü	N	x	s	Min.	Maks.	
Hava Kuruğu Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	P	15	0,398	0,012	0,380	0,419	S
	S	15	0,548	0,014	0,525	0,571	
Eğilme Direnci (N/mm <sup>2</sup> )	P	5	45,46	13,57	31,16	56,10	NS
	S	5	57,27	14,9	48,16	83,46	
Eğilmede E. Modülü (N/mm <sup>2</sup> )	P	5	9500	824	8506	10602	NS
	S	5	9835	685	8755	11976	

P: Orta tabakası paulownia, yüzeyleri sarıçam; S: Bütün tabakaları sarıçam; x: aritmetik ortalama; s: standart sapma; N: örnek sayısı; S:Önemli (P<0.005); NS: Önemsiz.

Çizelge 2'de görüleceği üzere, tamamen sarıçam lamellerden oluşan örneklerin hava kuruğu yoğunluk değeri ortalaması, orta tabakası paulowniadan oluşan örneklerin hava kuruğu yoğunluk değeri ortalamasından dikkate değer bir biçim de yüksek çıkmıştır ve bu farklılık istatistik olarak anlamlı bulunmuştur (p<0.05). Bu beklenen bir durumdur, çünkü sarıçam odununun yoğunluğu (0.511 g/cm<sup>3</sup>) paulownya (0.280 g/cm<sup>3</sup>) odununa göre çok daha yüksek bulunmaktadır [7, 8].

Eğilme direnci ve eğilmede global elastikiyet modülü değerleri incelendiğinde, orta tabakası paulownia, yüzeyleri sarıçam lamellerden oluşan deney örneklerinin tamamen sarıçam lamellerden oluşan deney örneklerinden bir miktar daha düşük değerlere sahip olduğu, ancak bu farklılığın istatistik olarak anlamlı olmadığı (p<0.05) görülmektedir. Bunun anlamı her iki tip deney numunesinde de benzer direnç değerlerinin elde edilmiş olduğudur.

Yukarıda verilen sonuçlar göstermektedir ki orta tabakada paulownia odunu kullanılması üretilen lamine malzemenin

birim alan ağırlığını dikkate değer bir şekilde azaltmakta, buna karşın eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülünde önemli bir azalma meydana getirmemektedir. Bu yapı malzemeleri için arzu edilen bir durumdur, zira aynı mukavemeti sağlamak koşuluyla hafif olan malzeme yapı statiji açısından avantaj sağlamaktadır. Bunun yanı sıra, daha önce de belirtildiği gibi paulownia ağacı son derece hızlı gelişen bir tür olup 10-15 yılda 25 cm çapa kadar ulaşabilmektedir [9]. Dolayısıyla oldukça kısa idare sürelerinde endüstriyel hammadde üretimi söz konusudur. Paulownia ağaçlandırmaları ülkemizde henüz deneme aşamasında olup kerestesi de henüz ticarete konu olmamıştır. Bu sebeple paulownia ve sarıçam arasında birim fiyat açısından bir karşılaştırma yapmak mümkün olmamıştır. Buna karşın paulownia kerestesinin sarıçam kerestesine kıyasla çok daha ucuz olacağı kuşkusuzdur. Sonuç olarak lamine yapı malzemesi üretiminde, hızlı gelişen, hafif, düşük dirençli ve düşük kalitedeki paulownia odununun orta tabakada, kaliteli sarıçam odununun ise yüzey tabakalarında kullanılması ile, yapısal bakımdan daha avantajlı olan hafif ve buna karşın yeterli dirence sahip lamine kerestelerin üretiminin mümkün olduğu tespit edilmiş olup, bu durumun aynı zamanda maliyet açısından da önemli bir avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.

## Kaynaklar

- [1] Göker, Y., Dünder, T., 1999. Genç odun özelliklerinin odun kalitesi ve kullanım yeri üzerine etkileri. İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, B Serisi 49(1,2,3,4):.....
- [2] Kaymakçı, A., 2010. Paulownia (Paulownia elongata) Odununun Bazı Anatomik, Fiziksel Ve Mekanik Özellikleri ile Kullanım Alanları Üzerine Araştırmalar, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Syf: 116.
- [3] Abbasi, N. 2000. Growth and adaptability of Paulownia fortunei, Book of abstracts of the National Conference on Management of Northern Forest on Sustainable Development, 5-7 September 2000, Ramsar, Iran.
- [4] Kaplan, D., 2008. Paulownia ağacının kursun kalem endüstrisinde kullanım olanakları üzerine araştırmalar. Yüksek Lisans Tezi, ZKÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın.
- [5] Johnson, V.D., 2000. Use of Paulownia for forest plantations in the leon region of nicaragua. Chemonics International Inc. Managua, Nicaragua.
- [6] Acar, C., Boza, A., Özkurt, N., Akyüz, M., Şahin Akar, M., Eren, N., Karatay, H., 2008. Bazı Paulownia Türlerinin Türkiye'ye Adaptasyonu ve Tanıtılması. Ege Ormancılık Araştırma Enstitüsü, Çeşitli Yayınlar No: 3, s.2, İzmir.
- [7] Keskin, H., Atar, M., Kurt, R. 2003. Lamine Edilmiş Sarıçam (Pinus sylvestris L.) Odununun Bazı Fiziksel ve Mekanik Özellikleri, KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi 6(1), 75-84.
- [8] Bektaş, İ., Kaymakçı, A., Bal, B.C., 2012. Kahramanmaraş Bölgesinde Yetiştirilen Pavlonya (Paulownia elongata) Odununun Teknolojik Özellikleri, KSÜ Doğa Bil. Der., Özel Sayı, 102-108.
- [9] Taşdemir, C., Yıldızbakan, A., Acar, F.C., Polat, O., 2015. Bazı paulownia tür ve orijinlerinin Ceyhan yöresindeki yaşamı ve gelişimi (Onikinci yıl değerlendirmesi). Türkiye Ormancılık Dergisi 16(1): 1-10.



# HIGH TEMPERATURE WEAR BEHAVIOUR OF $Al_2O_3+13TiO_2$ COATING DEPOSITED WITH APS METHOD

## APS YÖNTEMİ İLE BİRİKTİRİLMİŞ $Al_2O_3+13TiO_2$ KAPLAMANIN YÜKSEK SICAKLIK AŞINMA DAVRANIŞI

Yılmaz KÜÇÜK<sup>a</sup>, M. Sabri GÖK<sup>a</sup>, Mecit ÖGE<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Bartın Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye, E-posta: mecitoge@bartin.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada APS yöntemi kullanılarak AISI 420 paslanmaz çelik altlık üzerine atmosferik plazma sprey yöntemi ile kaplanmış ticari  $Al_2O_3+13TiO_2$  kaplamanın yüksek sıcaklıkta aşınma davranışı incelenmiştir. Bu amaçla ticari  $Al_2O_3+13TiO_2$  tozu (Metco 130 SF) AISI 420 paslanmaz çelik üzerine biriktirilmiş kaplamaların SEM kesit görüntü analizi ile kaplama yapısı değerlendirilmiştir. Sonrasında yüksek sıcaklık hazneli ball-on-disk test düzeneği ile yüksek sıcaklıklarda (200°C ve 600°C) kuru kayma aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. Hacimsel aşınma izi kütle kaybına göre yapılan değerlendirmelere ek olarak aşınmış yüzey SEM incelemeleri ile aşınma mekanizmaları yorumlanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Atmosferik Plazma Sprey (APS), yüksek sıcaklık aşınması, ticari kaplama, seramik kaplama

### Abstract

In this study, high temperature wear behaviour of  $Al_2O_3+13TiO_2$  (Metco 130 SF) coating, deposited on AISI 420 stainless steel substrates using atmospheric plasma spray (APS) method, was investigated. For this purpose  $Al_2O_3+13TiO_2$  powder, obtained from the supplier company, was deposited on AISI 420 stainless steel substrates and SEM cross-sectional image analysis, and structure of the coatings were evaluated. Afterwards, dry sliding wear tests were carried out in a ball-on-disc tribometer at high temperatures (200°C and 600°C). Wear mechanisms were interpreted using SEM micrographs, in addition to assessments made based on volumetric wear track mass losses.

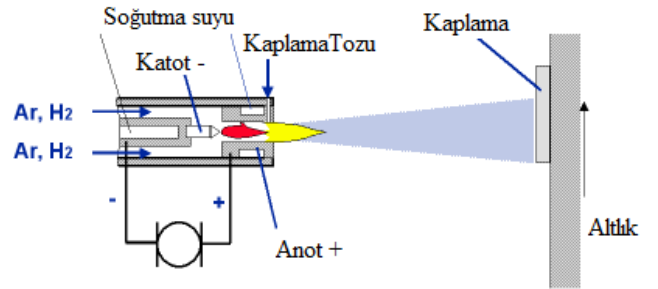
**Keywords:** Atmospheric Plasma Spray (APS), high temperature wear, commercial coating, ceramic coating

## 1. Giriş

### 1.1. Termal Sprey Kaplama Yöntemi

Termal sprey yöntemi mühendislik bileşenlerinin yüzey işlemlerinde uzun süredir kullanılmakta olan endüstriyel bir yöntemdir [1-3]. Metaller, alaşımlar, metal oksitler, metal/seramik karışımları, karbürler, teller, çubuklar ve çeşitli kompozit malzemeler benzersiz kaplama mikroyapılarının elde edilmesinde çeşitli altlık malzemeler üzerine biriktirilebilmektedir. Termal sprey kaplamalar bir altlık malzemenin ve/veya bileşenin mekanik özelliklerinin korunması veya değiştirilmesinde işlevsel bir yüzey

sağlamaktadır. Termal sprey yöntemi dünya çapında pek çok alanda kritik uygulamalarda kullanılmaktadır [4]. Önemli uygulama işlevleri arasında yenileme ve onarım; korozyona karşı koruma; abrazyon, erozyon gibi çeşitli aşınma formlarına karşı koruma; ısı yalıtımı ve iletimi; oksidasyona ve sıcak korozyona karşı koruma; elektriksel iletkenler veya yalıtkanlar; nihai ürün yüzeylerinin elde edilmesi; sızdırmazlık elemanları; aşındırılabilir kaplamalar; dekoratif amaçlı bileşenler vs. bulunmaktadır. Belirtilen alanlarda en çok uygulanan termal sprey yöntemlerinden biri olarak Atmosferik Plazma Sprey (APS) yöntemi öne çıkmaktadır. APS yönteminde yüksek plazma sıcaklıklarında taşıyıcı-koruyucu gaz basıncı desteği ile altlık yüzeyine yapışarak hızla ısı kaybedip katılaşması sağlanmaktadır.



Şekil 1: Atmosferik Plazma Sprey (APS) yönteminin şematik gösterimi

### 1.2 Aşınma

Aşınma, temas halinde ve birbirine göre göreceli hareket halindeki bir veya iki yüzeyden malzemenin kalkması veya yer değiştirmesi olarak tanımlanabilir. Sürtünmede olduğu gibi aşınmanın gerçekleşmesi istenen veya istenmeyen bir durum olabilir. Üretime yönelik, kontrollü aşınma talaşlı imalat, kesme, taşlama ve polisaj gibi işlemlerde kullanılmaktadır. Ancak teknolojik uygulamaların büyük bölümünde, bileşenlerde bozulmalara yol açtığından aşınmanın oluşması istenmemektedir. Aşınma miktarı birim kayma hızı başına kaldırılan malzemenin kütlesi veya hacmi şeklinde tanımlanan aşınma hızı ile ölçülebilmektedir [5]

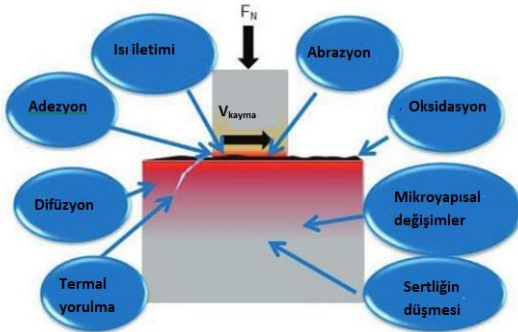
Burwell ve Strang'e [6] göre altı aşınma tipi mevcuttur. Bunlar adeziv, abrazyon, yüzey yorulması, kimyasal ve eroziv yorulma ile titreşimli aşınma (fretting)'tir. Adeziv aşınma temas halindeki iki malzemenin yüzeylerinde bulunan pürüzlerin birbirine yapışması sonucu oluşur. Abrazyon aşınmada sert olan yüzey, temas halinde olduğu daha yumuşak olan yüzeyden malzeme kaldırır. Yorulma aşınması tribolojik gerilme çevrimlerinin yol açtığı yüzey ve yüzey altı çatlak oluşumları sonucu yüzeyin ayrılması ve sonuç olarak malzemenin kalkması şeklinde açıklanabilir.

Korozif veya oksidatif aşınma olarak da bilinen kimyasal aşınma temas halindeki yüzeylerin birbirleri ve ortam ile kimyasal etkileşimleri sonucu gerçekleşen aşınmadır. Eroziyon aşınma katı, sıvı, gaz halindeki maddelerin veya bunların karışımının katı bir yüzeye çarparak plastik deformasyona ve/veya kırılmaya yol açması sonucu oluşur. Titreşimli aşınma (fretting) temas halindeki iki yüzey arasında yüksek yüklü ve düşük genlikli bir titreşim hareketinin oluşması sonucu ortaya çıkar.

### 1.3 Yüksek Sıcaklık Aşınması

Son yıllarda yüksek yük, hız ve sıcaklıklar gibi aşırı kullanım şartları altında çalışan mekanik sistemlere olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Havacılık sistemleri, gelişmiş yanmalı motorlar, madencilik ve metal işleme uygulamaları yüksek sıcaklıklarda çalışılan uygulamalardan bazılarıdır. Düşük ve yüksek sıcaklık arasında belirgin bir sınır olmamakla birlikte bu genellikle söz konusu malzeme ve uygulamaya göre değişmektedir. Örneğin 2000° çoğu metal alaşımı ve polimer için ergime ve bozunma sıcaklığının üzerinde olsa da bazı seramik malzemeler bu eşğin üzerinde dahi iyi mekanik özellikler sergileyebilmektedir [7].

Tribolojide yüksek yüksek sıcaklık uygulamaları yağ, gres gibi geleneksel kayganlaştırıcıların 300 ° C civarında hızla bozunmasından ötürü etkin olarak kullanılmadığı uygulamaları kapsamaktadır. Metal ve alaşımların yüksek sıcaklık uygulamalarına tabi tutulması sırasında tribolojik sistemde aynı anda meydana gelen fiziksel olaylar Şekil 2'de verilmektedir [5].



Şekil 2: Yüksek sıcaklıklarda tribolojik sistemde meydana gelen olaylar.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.9 Kaplama Tozlarının Hazırlanması

Termal sprey kaplama yöntemleri ile kaplanan seramik kaplama tozları yüksek aşınma ömrü ve pek çok kimyasala karşı iyi bir korozyon dayanımı sağlar. Yüksek sıcaklık ortamlarında kullanılan oksit seramik kaplamaların kimyasal dayanımları, taban malzemelerini buhar ve sıvı korozyonuna karşı korurlar. Bu çalışmada, oksit içerikli kaplama tozu olarak, endüstriyel alanda en yaygın kullanılan ticari alümina-titania ( $Al_2O_3-TiO_2$ ) (Metco 130 SF) tozu kullanılmıştır. Alümina ve titania içeren kaplama tozları iyi bir yüzey kalitesi sağlayan yoğun, aşınma direnci çok yüksek seramik kaplamaların üretiminde kullanılmaktadır. Bu

kaplamalar 540 °C (1000 °F) sıcaklığa kadar olan işletme sıcaklığında kullanılmaktadır. Çalışmada kullanılan kaplama tozu Sulzer Metco firmasından tedarik edilmiştir.

### 2.10 Altlık Malzemelerin Hazırlanması

50x50x2000 mm ebatlarında dolu kare profilli AISI 420 paslanmaz çelik malzeme satın alındıktan sonra kesilip talaşlı imalat yöntemiyle 50x50x5 mm ölçülerinde işlendikten sonra frezeleme işlemi ile kaba yüzey pürüzlülüğü giderilerek birbirine paralel yüzeyler elde edilmiştir. Hazırlanan prizmatik altlık malzeme yüzeylerine kaplama adhezyonunu artırıcı yüzey pürüzlülüğü sağlamak amacıyla 35-40 grit'lik  $Al_2O_3$  parçacıklarıyla kumlama yapılarak altlık yüzeyi kaplamaya hazır hale getirilmiştir.

### 2.11 Numunelerin Kaplanması

Kaplama işlemleri hizmet alımı yoluyla ve Atmosferik Plazma Sprey (APS) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 1).

- Metalik bağ katmanı olarak NiCoCrAlY (Amdry 365) tercih edilmiştir.
- Üst kaplama ise  $Al_2O_3-TiO_2$  (Metco 130 SF) tozu kullanılarak elde edilmiştir.

Kumlama ile hazırlanan numune yüzeyleri APS kaplama tekniği kullanılarak 100 µm kalınlığında NiCoCrAlY tozu ile kaplanmıştır.  $Al_2O_3-TiO_2$  tozu ile seramik kaplama işlemleri ortalama 350 µm kalınlığında olacak şekilde APS kaplama yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

### 2.12 Yüksek Sıcaklık Aşınma (Ball-on-disk) Testleri

Yüksek sıcaklık aşınma deneyi için TURKYUS firması tarafından üretilen yüksek sıcaklık haznesine sahip aşınma cihazı kullanılmıştır. Ball on disk aşınma cihazında yüksek sıcaklık aşınma deneyine tabi tutulan kaplanmış numune yüzeylerinde oluşan izlerin aşınma hacmi hesabı HUVITZ HDS5800 model profilometre kullanılarak yapılmıştır. Aşındırıcı olarak 6 mm çapında tungsten karbür (WC) bilyalar kullanılmıştır. Aşındırıcı WC bilyanın üretici firma tarafından belirtilen sertlik değeri 19 GPa'dır. Yüksek sıcaklık aşınma deney parametreleri Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Yüksek Sıcaklık Ball On Disc Aşınma Test Parametreleri

Aşındırıcı Top	Yük	Çevresel Hız	Kayma Mesafesi (m)	Sıcaklık (°C)
WC Ø mm	7	0,08	538	200
	10	0,16	768	400
	13	0,26	985	600

Yüksek sıcaklık aşınma deneyleri Tablo 2'de verilen deney tasarımına göre ve Tablo 1'deki deney parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2. Deney kombinasyonları

Select	Std	Run	Factor 1 A:Load N	Factor 2 B:Velocity m/sec	Factor 3 C:Sliding Dist. m	Factor 4 D:Temperature °C	Response 1 R1
	7	1	13	0.08	985	400	
	6	2	10	0.26	538	400	
	2	3	7	0.16	768	400	
	3	4	7	0.26	985	600	
	4	5	10	0.08	768	600	
	5	6	10	0.16	985	200	
	9	7	13	0.26	768	200	
	8	8	13	0.16	538	600	
	1	9	7	0.08	538	200	

Yapılan deneylerden elde edilen aşınma izleri yüzey profilometresinde ölçülerek aşınma izi profilleri belirlenmiştir. Her bir aşınma izi profili için 4 farklı noktadan alınan ölçümlerin aritmetik ortalaması kullanılarak iz profillerinin tüm dairesel iz çevresi boyunca aşınma hacmi değerleri hesaplanmıştır.

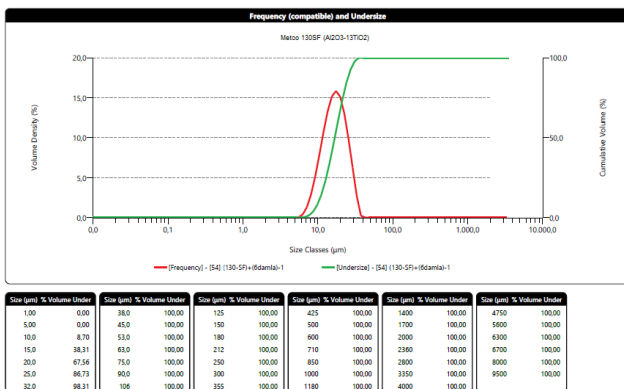
### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1 Tozların Karakterizasyonu

Firmadan temin edilen,  $Al_2O_3-TiO_2$  (%13  $TiO_2$  içeren) kimyasal kompozisyonunu gösteren bilgiler Tablo 3'te,  $Al_2O_3-TiO_2$  toz boyutu dağılımı ise Şekil 3'te verilmektedir.

Tablo 3.  $Al_2O_3-TiO_2$  (%13  $TiO_2$  içeren) kimyasal kompozisyonu

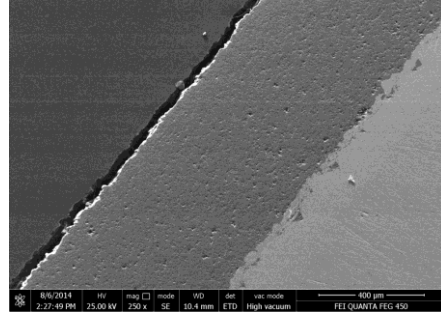
Characteristic	Inspection Method	Value	Unit
<b>Customer PO: 10986</b>			
<b>Sulzer PO: 200228737</b>			
<b>Product: 1000368 METCO 130SF POWDER 5#</b>			
<b>SM Lot No: W84125</b>			
<b>Chemical Analysis</b>			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	XRF	83,9	WT%
TiO <sub>2</sub>	XRF	12,0	WT%
T.A.O.	XRF	2,9	WT%
Org Solids	Gravimetric	1,1	WT%
<b>Particle Size</b>			
-7.8µ	ASTM B822-10 (MICROT)	1,3	WT%
<b>Sieve Size</b>			
+325 (45)	ASTM B214-07 (SIEVE)	0,1	WT%



Şekil 3:  $Al_2O_3-TiO_2$  (%13  $TiO_2$  içeren) toz boyutu analizi Şekil 3'teki veri analiz tablosu incelendiğinde  $Al_2O_3-13TiO_2$  tozunun yaklaşık %8'inin 10 µm altında %90'ının ise 10-38 µm aralığında olduğu anlaşılmaktadır.

#### 3.2 Kaplamaların karakterizasyonu

$Al_2O_3-TiO_2$  (%13  $TiO_2$  içeren) tozu kullanılarak elde edilen kaplamanın kaplama kesitine ait SEM görüntüsü Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4:  $Al_2O_3-TiO_2$  (%13  $TiO_2$  içeren) kaplama kesiti SEM görüntüsü

Şekil 4 incelendiğinde  $Al_2O_3-13TiO_2$  kaplama kesitinin düşük gözenekli ve homojen bir kesite sahip olduğu görülmektedir.  $Al_2O_3-13TiO_2$  tozu ile elde edilen kaplamaların sertlik değeri Tablo 4'te verilmektedir.

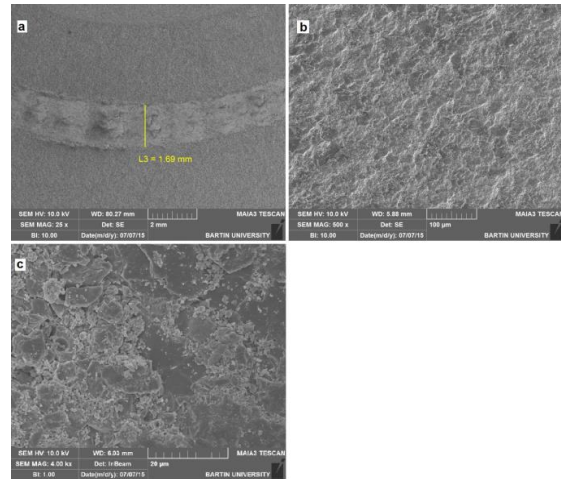
Tablo 4.  $Al_2O_3-13TiO_2$  kaplama sertlik değeri

Ortalama Sertlik (HRC)	
$Al_2O_3-TiO_2$ (%13 $TiO_2$ içeren)	59

#### 3.3. Yüksek Sıcaklıkta Aşınma Testi Sonuçları

##### 3.3.1 200 °C Aşınma Testi Sonuçları

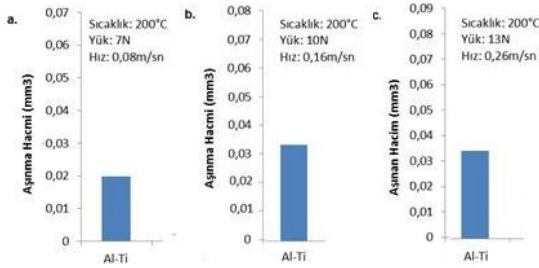
13 N luk yük 0.26 m/sn kayma hızında aşındırılan 4 Nolu numuneden alınmış SEM Şekil 5'te verilmiştir.



Şekil 5a-c: 200 °C 'de 13 N luk yük 0.26 m/sn kayma hızında aşındırılan  $Al_2O_3-13TiO_2$  kaplı umuneden alınmış SEM yüzey görüntüleri

200 °C de 13 N luk yük ve 0.26 m/s kayma hızında kuru-kayma deneyine tabi tutulan 4 nolu numuneye ait farklı büyütme ölçeklerinde SEM aşınma yüzey mikroğrafları Şekil 5 a-c de sırası ile verilmiştir. Şekil 5a aşındırıcı bilyanın

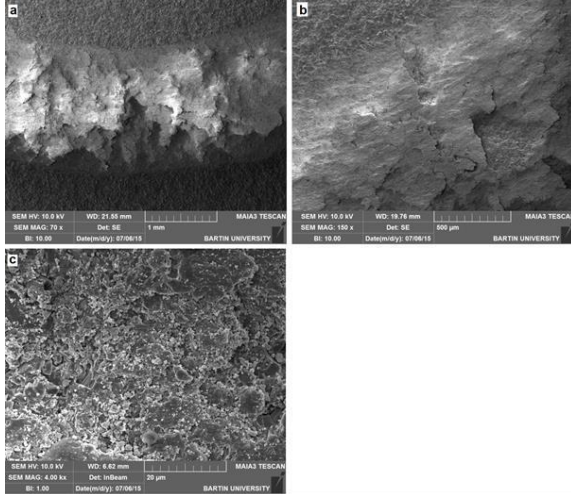
aşındırılan malzeme üzerindeki aşınma izi yolunu göstermektedir. Aşınma yolu üzerinde yoğun bir sır tabakası varlığı dikkati çekmektedir [8]. Şekil 5b'de bu oluşum açıkça görülmektedir. Şekil 5c incelenecek olursa numunenin yorulmaya bağlı olarak mikro çatlaklar oluşumu ile sert kırılmaya maruz kaldığı anlaşılmaktadır. 200 °C de farklı kayma hızı ve farklı yükler altında elde edilen aşınma grafikleri Şekil 6a-c'de verilmiştir.



Şekil 6a-c. 200 °C de farklı kayma hızı ve farklı yükler altında elde edilen aşınma grafikleri

Şekil 6b ve 6c'de verilen aşınma grafikleri karşılaştırıldığında birbirine oldukça yakın sonuçlar olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, Şekil 6a ile karşılaştırıldığında ise artan yük ve kayma hızının yaklaşık %30 daha yüksek hacimsel aşınma kaybına yol açtığı tespit edilmiştir.

### 3.3.2 600 °C Aşınma Testi Sonuçları



Şekil 7a-c: 600 °C 'de 13 N luk yük 0.16 m/sn kayma hızında aşındırılan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13TiO<sub>2</sub> kaplı numuneden alınmış SEM yüzey görüntüleri

Şekil 7a-c'de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13TiO<sub>2</sub> kaplı numunenin aşınma yüzeyinden alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 7 a ve b de aşınma izi yolu görülmektedir. Şekil 7b'de aşınma yolu üzerindeki mikro çatlaklar ve kısmi dökülmeler dikkat çekmektedir. Şekil 7c'de ise 4kx büyütmede bu dökülmelerin mikro taneciklerin koparak yüzeyden ayrılması sonucu olduğu görülmektedir. 200 °C de gerçekleşen aşınma mikroyapısından farklı olarak 600 °C de düşük hızlarda sır tabakası toplam yüzey alanının azaldığı görülmektedir.

## Sonuçlar

Bu çalışmadan çıkarılabilecek sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- Ticari Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13TiO<sub>2</sub> kaplama tozu 600°C aşınma testlerinde başarılı bir performans sergilemiştir.
- Artan yük ve kayma hızı ile birlikte kayma yolu genişliği artmış ve toplam hacimsel kütle kaybında da artış gözlenmiştir.
- Artan sıcaklığa bağlı olarak oluşan sır tabakasının yüksek kayma hızlarında daha belirgin olduğu tespit edilmiştir.
- Artan sıcaklıkla birlikte aşınma hacminin de arttığı görülmüştür.

## Teşekkür

Bu çalışma 113M178 nolu Tübitak projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

## Kaynaklar

- [1] Herman H., Sampath S., Mucune R., "Thermal Spray: current status and future trends, Mater Res Soc Bul, July 2000;17.
- [2] Dorfman M. Thermal Spray Basics, Adv Mater Process July 2002; 47
- [3] www.asminternational.org; Thermal Spray Society
- [4] Dorfman M. Thermal Spray Applications, Adv Mater Process, October 2002; 66
- [5] Hernandez S. "High Temperature Wear Processes", phd thesis, Lunea University of Technology, Graphic Production 2014.
- [6] Burwell J.T., Strang C.D., "On the Empirical Law of Adhesive Wear", J.Appl.Phys., 23, (1952), 18-28.
- [7] Eakins E., Jayaseelan D.D., Lee W.E., "Toward Oxidation-Resistant ZrB<sub>2</sub>-SiC Ultra High Temperature Ceramics, Metallurgical and Materials Transactions A, 42A, 2011, 878-887.
- [8] Rynio, C., Hattendorf, H., Klöwer, J., Eggeler, G. 2014. "The evolution of tribolayers during high temperature sliding wear", Wear, 315, 1–10.



# EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON PERCENT ELONGATION AND STRESS BEHAVIORS OF COMPOSITE PLATES DRILLED CENTRAL EQUILATERAL TRIANGLE WITH ROUNDED CORNERS

## KÖŞELERİ YUVARLATILMIŞ EŞKENAR ÜÇGEN DELİKLİ KOMPOZİT LEVHALARIN GERİLME VE YÜZDE UZAMA DAVRANIŞLARININ DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Hamit Adin<sup>a</sup>, Raşit Koray Ergün<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Batman Üniversitesi Makine Müh. Bölümü, Batman, Türkiye, E-posta: hamit.adin@batman.edu.tr

<sup>b</sup>Batman Üniversitesi Makine Müh. Bölümü, Batman, Türkiye, E-posta: rasitkoray.ergun@batman.edu.tr

### Özet

Yapıştırıcılar, kaynak ve lehim gibi değişik birleştirme metodlarına alternatif olarak kullanılan malzemelerdir. Bu sebeple, kimyasal ve teknolojik alandaki gelişmelere paralel olarak kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Kullanımı kolay, ekonomik ve avantajlı olması sebebiyle endüstride tercih sebebidir. Günümüzde farklı malzemelere göre değişik yapıştırıcılar imal edilmektedir. Bu çalışmada ortasında köşeleri yuvarlatılmış eşkenar üçgen delik bulunan kompozit levhaların gerilme ve yüzde uzama davranışları deneysel olarak incelenmiştir. Sonuç olarak üçgenlerin yükseklikleri arttıkça hasar yüklerinin azaldığı gözlemlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Yapıştırıcılar, Kompozit, Gerilme Davranışları

### Abstract

The adhesives are used as alternative to various joints methods such as weld and solder. For this reason, their use increases together with technology and chemical developments. The adhesives are preferred in the industry, because of using easy, economical and advantageous. Recently, various adhesives are manufactured for different materials. In this study, percent of elongation and stress behaviors of centered equilateral triangle with rounded corners composite plates were investigated. As a result, increasing the height of the triangles were caused the decrease of failure loads.

**Keywords:** Adhesives, Composite, Stress Behaviors

### 1. Giriş

Havacılık, uzay, savunma ve otomotiv gibi endüstrilerdeki hızlı teknolojik gelişim ve artan rekabet, yüksek performanslı ürünlerin tasarlanmasına bu durum da, hafif ve mukavemeti yüksek malzemelere ihtiyacı gerekli kılmıştır. Bu ihtiyaca cevap vermek üzere, 1960'lı yılların ortalarından itibaren kompozit malzemeler üretilmeye başlanmış ve günümüzde kullanım alanları giderek yaygınlaşmıştır. Hasara uğramış yapıları değiştirmek kimi zaman yüksek maliyetli olurken kimi zaman da

imkansızdır. Örnek olarak hasarlı bir uçak kanadı veya uzay mekiği gövdesini verebiliriz. Bu yapıları onarabilmek, yavaşlatabilmek veya malzeme mukavemetini artırmak için yapıştırma yöntemi ile fiber takviyeli kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Albedah ve arkadaşları merkez delikten yayılan onarılmış çatlakın gerilme yoğunluk faktörü için bir analitik model geliştirmişlerdir. Elde edilen sonuçları da sonlu elemanlar yöntemi kullanarak karşılaştırma yapmışlardır. Sonlu elemanlar analiz sonuçları baz alındığında yapılan modelde eliptik ve dairesel deliklerden yayılan çatlak için gerilme yoğunluk faktörünün analitik modele yaklaştığını görmüşlerdir[1]. Ramji ve arkadaşları optimum kompozit yama şeklini bulabilmek için üç boyutlu sonlu elemanlar metodu geliştirmişlerdir. Yama şekillerini daire, kare, elips, dikdörtgen, dikdörtgensel sekizgen ve uzatılmış sekizgen olarak belirlemişlerdir. Sonuç olarak en iyi performansı uzatılmış sekizgen yamalı malzemelerde gözlemlemişlerdir[2]. Bachir ve arkadaşları uçak yapılarında yapışkan dağılımı etkisinin kompozit bağlantılı onarımlarda verimliliği üzerine çalışmışlardır. Sonuç olarak çatlakta dik yönde yapışkan dağılımı büyüdükçe onarım verimliliğinin negatif etkilendiğini görmüşlerdir. Çift taraflı simetrik yapıştırılmalarda ise iki taraftan yapışkan dağılımının onarım verimliliğini yüksek oranda düşürdüğünü ve kompozit yama ile çatlak alüminyum yapı arasındaki yapışma hasar riskini artırdığını gözlemlemişlerdir[3]. Rachid ve arkadaşları bu çalışmalarında yapıştırılmış kompozit ile onarılan uçak yapılarında yama şeklinin verimlilik ve dayanıklılık üzerine etkisini incelemiş ve üç boyutlu sonlu elemanlar metodu geliştirmişlerdir[4]. Baker ve arkadaşları savaşlarda hasara uğrayan helikopter kuyruk şaftlarını tamir etmek için kompozit yama tekniğini kullanmışlardır. Sonuç olarak kompozit yamaların bu yapıları tamamıyla tamir ettiğini görmüşlerdir. Ayrıca deneysel ve sayısal yöntemler de birbirine yakınlık göstermiştir[5]. Mall ve Conley kompozit yamalar ile yapıştırılan çatlaklı ince ve kalın metalik panellerin çatlak büyüme davranışlarını tahmin etmek için iki boyutlu sonlu elemanlar yöntemi geliştirmişlerdir[6]. Bouiadjra ve arkadaşları yapışkan tabakasını değişik özellikte iki bant kullanarak iki kat şeklinde uygulamışlardır. Çatlak ucu açığa çıkan enerji oranını onarım biçimine göre sonlu elemanlar yöntemi ile hesaplamışlardır. Çatlaklı yapının yorulma ömrünün iyileşmesini gerektirebilen çatlak ucu açığa çıkan enerji oranının azaldığını



gözlemlemişlerdir[7]. Bezzerrouki ve arkadaşları bu çalışmada tek taraflı ve çift taraflı yamalar ile çatlaklı yapının onarımını amaçlamışlardır. Çatlak ucundaki gerilme yoğunluk faktörünü sonlu elemanlar yöntemi ile hesaplamışlardır. Sonuçta yapışkan yırtılma modülü artışı alüminyum tabakadan kompozit yamaya gerilme transferini sağladığını , yapıştırıcı kalınlığının düşmesi ve yama kalınlığının artması iki yapışkan bandlı tek taraf kompozit yamalı onarım için verimli olduğunu görmüşlerdir. Yapışkan yırtılma gerilmesi dağılım analizinde çift yapışkana göre ve çift taraf kompozit yamalı onarım ile karşılaştırıldığında yüksek gerilmeler gözlemlemişlerdir[8]. Liu ve Wang kompozit bir plakanın üzerine delik açarak daha sonra dört farklı çapta yama ile çekme davranışını incelemişler ve üç boyutlu hasar modelini geliştirmişlerdir. Bu onarılmış parçaların hasar başlangıç dayanımlarını , maksimum dayanımlarını ve hasar mekanizmalarını incelemişlerdir. Hasarın çoğunlukla olduğu dört yüksek gerilme yoğunluğu bölgesi tespit etmişlerdir. Gerilme yükleri sonucu bu onarılmış yapılarda üç çeşit final hasar modu gözlemlemişlerdir[9]. Sabelkin ve arkadaşları 3 adet 2024-T3 alüminyum plaka ile takviye edilen ve bir yüzeyinden composite yama ile yapıştırılarak onarılan ince 2024-T3 alüminyum panel içindeki yorulma çatlak büyüme davranışını incelemişlerdir. Sonuç olarak boron/epoksi kompozit yama gerilme yoğunluk faktörünü ve çatlak büyüme oranını azaltmış ayrıca çatlaklı yapının yorulma ömrünü uzatmıştır. Bu azalmalar çatlaklı panelin dayanıklılığına ve kompozit yamaya bağlıdır. Ayrıca takviye olarak eklenen 2024-T3 alüminyum plakalar arası mesafede gerilme yoğunluk faktörünü, çatlak büyüme oranını ve yorulma ömrünü etkilemektedir. Bu mesafeler azaltıldığında onarılan ve onarılmayan yapılarda yorulma ömrü artmıştır. Birleştirilmiş boron-epoksi yama da yorulma ömrünü artırmıştır[10]. Colombi ve arkadaşları ön gerilmeli kompozit yamalar ile takviyelendirilmiş çatlaklı çelik yapılar için tabaka dizilimin etkisini incelemişlerdir. Polimer takviyeli karbon fiber şeritler ile takviyelendirilmiş çentikli çelik plakaya yorulma testi uygulamışlardır. Yapışkan tabaka ve çelik plaka arasında oluşan çatlak optik tekniklerle gözlemlemişlerdir. Kompozit yamanın Young Modülü , yapıştırıcı kalınlığı ve yapışkan-çelik tabaka arayüzündeki ön gerilme seviyesi gibi parametreler incelemek için parametrik analiz geliştirmişlerdir. Yapışkan kalınlığındaki artış yapışkan içi yırtılma deformasyonunu artırdığını görmüşlerdir. yapışkan-çelik tabaka arayüzündeki ön gerilme seviyesi ise çatlak enerji salınım oranını düşürdüğünü gözlemlemişlerdir[11]. Tsai ve arkadaşları kompozit yamalarla yapıştırılmış çatlaklı ince alüminyum plakanın yorulma analizini yapmışlardır. Çatlaklı, çatlaksız, tek taraflı kompozit yama ile birleştirilmiş ve çift taraflı kompozit yama ile birleştirilmiş her birinden dört numune temin edilmiş ve çekme analizlerini yapmışlardır. Gerilme yoğunluk faktörü analizini ve yorulma ömrünü çatlaklı alüminyum plakalar ve kompozit yama ile onarılmış çatlaklı alüminyum plakalar için hesaplamışlardır. Yorulma ömrünü tahmin edebilmek için sonlu elemanlar analizi uygulamışlardır. Elde edilen yorulma çatlak yayılım karakteristiklerinin deneysel sonuçlarda çok iyi eşleştiğini gözlemlemişlerdir[12].

Bu çalışmada ortasında köşeleri yuvarlatılmış eşkenar üçgen delik bulunan kompozit levhaların gerilme davranışları deneysel olarak incelenmiştir. Deneysel çalışmalar 250 kN'lik Shimadzu (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japonya) üniversal test cihazında yapılmıştır.

## 2. Materyal ve Metod

Çalışmamızda İzoreel kompozit malzeme firmasından temin edilen ve Şekil 2.1'de gösterilen cam elyaf takviyeli kompozit plakalar kullanılmıştır. Cam elyaf takviyeli kompozitler yüksek kaliteli yapı malzemeleri olup, genellikle elektrik ekipmanlarında ve transformatorlerde kullanılırlar. Yüksek sıcaklıklarda eğilme mukavemetleri fazladır. Çalışmamızda kullanılan kompozit levhaların boyutları 30x120x3 mm ölçülerindedir. Yama malzemesinin mekanik özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Mekanik özellikler

$E_x$	44000 (MPa)
$E_y$	44000 (MPa)
$E_z$	20000 (MPa)
$G_{xy}$	4 (GPa)
$G_{xz}$	4 (GPa)
$G_{yz}$	3 (GPa)
$\nu_{xy}$	0,32
$\nu_{xz}$	0,32
$\nu_{yz}$	3,41

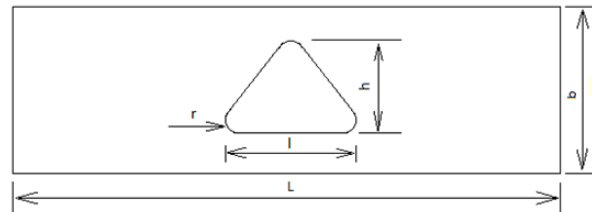


Şekil 2.1. Kompozit plaka

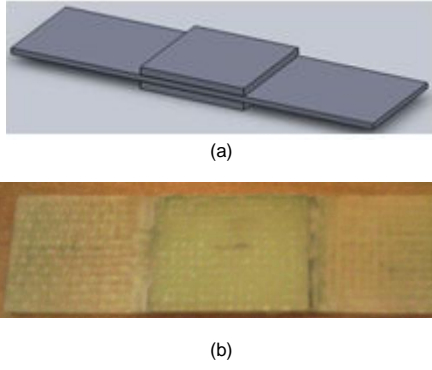
Daha sonra plakalar Şekil 2.2'de belirtilen ölçülerde lazer kesim işlemine tabi tutulmuş, 30x40x3 mm ölçülerinde aynı malzemenin yamalar kullanılarak SBT9244 yapıştırıcı malzemesiyle Şekil 2.3'de gösterildiği gibi çift taraflı olarak takviyelendirilip, çekme deneyleri 250 kN'lik Shimadzu (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japonya) üniversal test cihazında yapılmıştır. Yapıştırıcı malzemenin mekanik özellikleri Çizelge 2'de verilmiştir. Çekme mukavemeti ise 20.96 MPa'dır.

Çizelge 2. SBT9244 yapıştırıcının mekanik özellikleri

$E_x$	82.79987188 (MPa)
$\nu_{xz}$	0,35

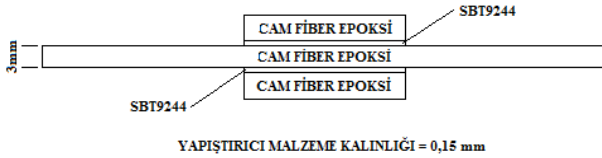


Şekil 2.2. Kesilen plakaların şematik gösterimi (r=2 mm)



Şekil 2.3. Elde edilen çift taraflı bindirme bağlantıları  
(a) 3D şematik gösterim (b) Gerçek gösterim

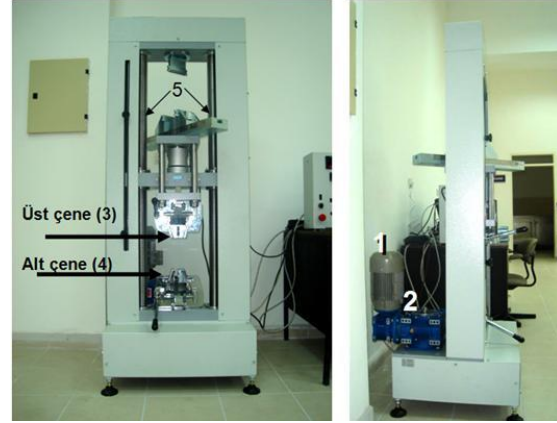
Hazırlanan deney numunelerinin şematik gösterimi ise Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Hazırlanan deney numunelerinin şematik gösterimi

### 3. Deneysel Çalışmalar

Çekme deneyi, universal çekme test cihazlarında gerçekleştirilir. Bu cihazlarda çekme kuvveti, mekanik veya hidrolik güç aktarım organları vasıtası ile uygulanır. Şekil 3.1'de çekme deney düzeneği verilmiştir. Düzenek, genel olarak, elektrik motoru(1), redüktör(2), deney numunesini tutmayı sağlayan üst çene(3) ve alt çene(4) den ibarettir. Alt çene sabit (hareketsiz); üst çene ise yukarı/aşağı hareket edebilmektedir. Üst çenenin hareketi, sağ ve sol tarafta düşey konumlu simetrik iki adet sonsuz vida mekanizması (5) ile sağlanır. Bu hareket, elektrik motoru ile tahrik edilen dişli redüktörden vida mekanizmasına iletilen döndürme momenti ile gerçekleşir. Alt çene sabit olduğundan, üst çenenin yukarı hareketi ile çekme kuvveti, deney numunesine tatbik edilir. Deney esnasında, kuvvet değeri, yük hücresinden (load cell); uzama değeri ise; üst çenenin hareketini sağlayan vidanın adımına (hatve) göre ölçülür. Deney sırasında çekme numunesine sürekli olarak artan çekme kuvveti uygulanır ve kırılma anına kadar hem uygulanan kuvvet hem de numune meydana gelen uzama, bilgisayara kaydedilir.



Şekil 3.1. Çekme deney düzeneği

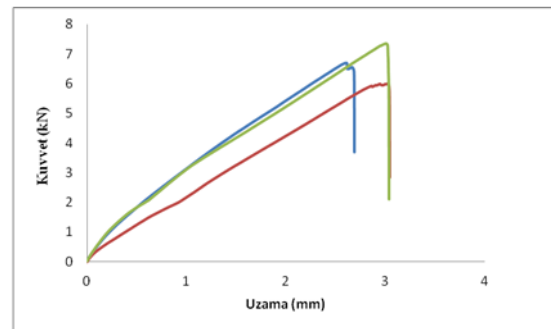
Çekme deneyi, malzemelerin mukavemeti hakkında esas dizayn bilgilerini saptamak ve malzemelerin özelliklere göre sınıflandırılmasını sağlamak amacı ile geniş çapta kullanılır.

Çekme deneyi için önce test edilecek malzemeden standartlara uygun bir çekme numunesi hazırlanır. Çekme deneyi cihazının çeneleri arasında düzgün ve ortalayacak bir şekilde sıkıştırılan bu numune gittikçe artan bir yükte kopuncaya kadar çekilir. Bu esnada uygulanan (F) yükü ile buna karşı malzemenin gösterdiği uzama ( $\Delta L$ ) ölçülür. Deney sonucu elde edilen yük (F) ve uzama ( $\Delta L$ ) değerlerinden yararlanarak (F -  $\Delta L$ ) diyagramı elde edilir. Bu diyagrama çekme diyagramı da denir.

#### 3.1. Çekme Deneyleri Sonucunda Elde Edilen Diyagramlar

Deneylerin tam anlamıyla doğru olduğunu anlayabilmek için deney numunelerinden üçer adet hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerde sadece eşkenar üçgen kenar uzunlukları değiştirilerek çekme testleri yapılmıştır. Levha boyutları, yama boyutları, yuvarlatma çapları sabit bırakılmıştır. Eşkenar üçgen kenar uzunlukları 12, 16, 22 mm olmak üzere üç ayrı ölçüde testler yapılmıştır.

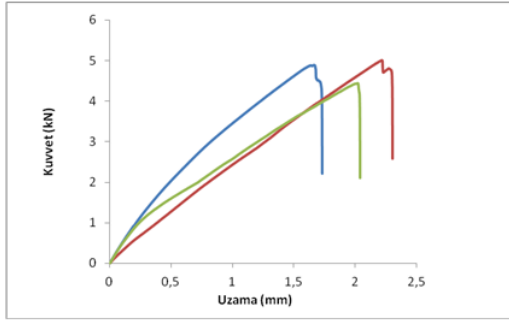
Eşkenar üçgen kenar uzunluğu 12 mm olan üç numunenin kuvvet-uzama grafiği Şekil 3.2'de verilmiştir. Şekil 3.2'ye göre çift taraflı kompozit levhalarla takviyelendirilmiş deney numunelerinin ortalama hasar yüklerini 6,63 kN alabiliriz.



Şekil 3.2. h=12 mm olan 3 numunenin Kuvvet-Uzama Grafiği

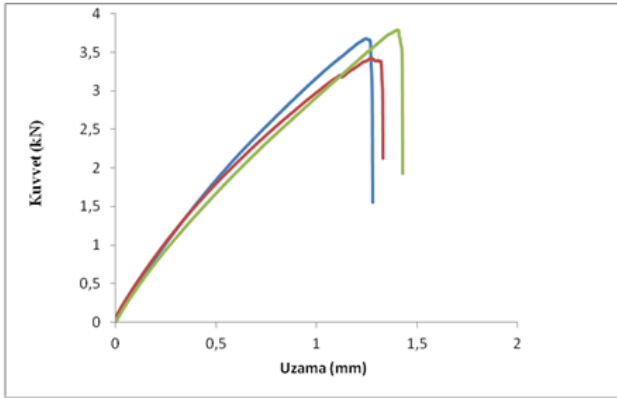
Eşkenar üçgen kenar uzunluğu 16 mm olan üç numunenin kuvvet-uzama grafiği Şekil 3.3'de verilmiştir. Şekil 3.3'e

göre çift taraflı kompozit levhalarla takviyelendirilmiş deney numunelerinin ortalama hasar yüklerini 4,64 kN alabiliriz.



Şekil 3.3. h=16 mm olan 3 numunenin Kuvvet-Uzama Grafiği

Eşkenar üçgen kenar uzunluğu 22 mm olan üç numunenin kuvvet-uzama grafiği Şekil 3.4'de verilmiştir. Şekil 3.4'e göre çift taraflı kompozit levhalarla takviyelendirilmiş deney numunelerinin ortalama hasar yüklerini 3,61 kN alabiliriz.



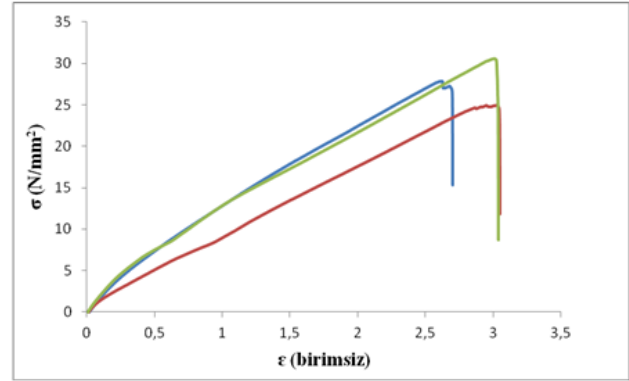
Şekil 3.4. h=22 mm olan 3 numunenin Kuvvet-Uzama Grafiği

Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'e göre eşkenar üçgen kenar uzunluğuna bağlı olarak değişkenlik gösteren hasar yükleri Çizelge 3'de verilmiştir. Eşkenar üçgen kenar uzunluğu arttıkça kopma yükleri 3.61 kN'a kadar düşmüştür.

Çizelge 3. Hasar yükleri

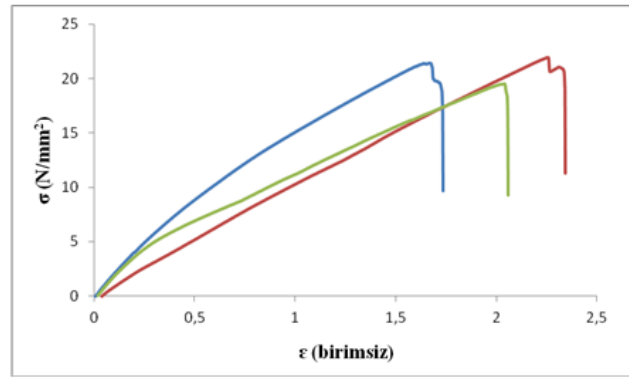
h=12	6,63 (kN)
h=16	4,64 (kN)
h=22	3,61 (kN)

Eşkenar üçgen kenar uzunluğu 12 mm olan üç numunenin gerilme-yüzde uzama grafiği Şekil 3.5'de verilmiştir. Şekil 3.5'e göre çift taraflı kompozit levhalarla takviyelendirilmiş deney numunelerinin yüzde uzamalarını %3 oranında alabiliriz.



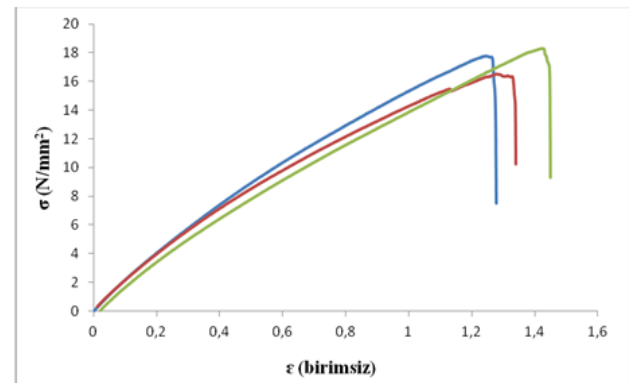
Şekil 3.5. h=12 mm olan 3 numunenin Kuvvet-Yüzde Uzama Grafiği

Eşkenar üçgen kenar uzunluğu 16 mm olan üç numunenin gerilme-yüzde uzama grafiği Şekil 3.6'da verilmiştir. Şekil 3.6'ya göre çift taraflı kompozit levhalarla takviyelendirilmiş deney numunelerinin yüzde uzamalarını %2 oranında alabiliriz.



Şekil 3.6. h=16 mm olan 3 numunenin Kuvvet-Yüzde Uzama Grafiği

Eşkenar üçgen kenar uzunluğu 22 mm olan üç numunenin gerilme-yüzde uzama grafiği Şekil 3.7'de verilmiştir. Şekil 3.7'ye göre çift taraflı kompozit levhalarla takviyelendirilmiş deney numunelerinin yüzde uzamalarını %1,11 oranında alabiliriz.



Şekil 3.7. h=22 mm olan 3 numunenin Kuvvet-Yüzde Uzama Grafiği

Şekil 3.5, Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'ye göre eşkenar üçgen kenar uzunluğuna bağlı olarak değişkenlik gösteren yüzde

uzamalar Çizelge 4'de verilmiştir. Eşkenar üçgen kenar uzunluğu arttıkça yüzde uzamalar %1.3'e kadar düşmüştür.

Çizelge 4. Yüzde uzamalar

h=12	% 2.8
h=16	% 2.1
h=22	% 1.3

#### 4. Sonuçlar

Ortasında köşeleri yuvarlatılmış eşkenar üçgen delik bulunan kompozit levhalar aynı kompozit malzeme ile yapıştırıcı kullanılarak çift taraflı yamalarla takviyelendirilmesi sonucu numuneler çekilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda şu sonuçlar elde edilmiştir.

- Eşkenar üçgen kenar uzunluğu arttıkça geometrik süreksizlik arttığı için numunelerin kopma yükleri azalmıştır. Kopma yüklerinin azalmasının bir sebebi olarak da eşkenar üçgen kenar uzunluğu arttıkça deliğin daha da büyüdüğü ve daha fazla gerilmeye maruz kaldığı öngörülebilir.

- Eşkenar üçgen kenar uzunluğu arttıkça çekme sırasındaki uzama miktarları da azalmıştır.

#### Kaynaklar

- [1] Albedah, A. Benyahia, F. Dinar, H. Bachir Bouiadjra, B., Analytical Formulation of the Stress Intensity Factor for Crack Emanating from Central Holes and Repaired with Bonded Composite Patch in Aircraft Structures. *Composites: Part B*, vol. 45, 852-857, 2013.
- [2] Ramji, M. Srilakshmi, R. Bhanu, Prakash M., Towards Optimization of Patch Shape on the Performance of Bonded Composite Repair Using FEM. *Composites: Part B*, vol. 45, 710-720, 2013.
- [3] Bachir Bouiadjra, B. Oudad, W. Albedah, A. Benyahia, F. Belhouari, M., Effects of the Adhesive Disband on the Performances of Bonded Composite Repairs in Aircraft Structures. *Materials and Design*, vol. 37, 89-95, 2012.
- [4] Rachid, M. Serier, B. Bachir Bouiadjra, B. Belhouari, M., Numerical Analysis of the Patch Shape Effects on the Performances of Bonded Composite Repair in Aircraft Structures. *Composites: Part B*, vol. 43, 391-397, 2012.
- [5] Li, H.C.H. Wangb, J. Baker, A., Rapid Composite Bonded Repair for Helicopter Tail Drive Shafts. *Composites: Part B*, vol. 43, 1579-1585, 2012.
- [6] Mall, S. Conley, D.S., Modeling and Validation of Composite Patch Repair to Cracked Thick and Thin Metallic Panels. *Composites: Part A*, vol. 40, 1331-1339, 2009.
- [7] Bachir Bouiadjra, B. Fekirini, H. Belhouari, M. Boutabout, B. Serier, B., Fracture Energy for Repaired Cracks with Bonded Composite Patch Having Two Adhesive Bands in Aircraft Structures. *Computational Materials Science*, vol. 40, 20-26, 2007.
- [8] Bezzerrouki, M. Bachir Bouiadjra, B. Ouinas, D., SIF for Cracks Repaired with Single Composite Patch Having Two Adhesive Bands and Double Symmetric One in Aircraft Structures. *Computational Materials Science*, vol. 44, 542-546, 2008.

[9] Liu, X. Wang, G., Progressive Failure Analysis of Bonded Composite Repairs. *Composites Structures*, vol. 81, 331-340, 2007.

[10] Sabelkin, V. Mall, S., Avram, J.B. Fatigue Crack Growth Analysis of Stiffened Cracked Panel Repaired with Bonded Composite Patch. *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 73, 1553-1567, 2006.

[11] Colombi, P. Bassetti, A. Nussbaumer, A., Delamination Effects on Cracked Steel Members Reinforced by Prestressed Composite Patch. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 39, 61-71, 2003.

[12] Tsai, G.C. Shen, S.B., Fatigue Analysis of Cracked Thick Aluminum Plate Bonded with Composite Patches. *Composite Structures*, vol. 64, 79-90, 2004.

# CORROSION BEHAVIOUR OF AA1050/B<sub>4</sub>C COMPOSITES

## AA1050/B<sub>4</sub>C KOMPOZİTLERİN KOROZYON DAVRANIŞI

E. Cevik<sup>a</sup>, Y. Sun<sup>a</sup>, Y. Türen<sup>a</sup>, H. Ahlatci<sup>a</sup>, S.Yaşın<sup>a</sup>, H. Çuğ<sup>a</sup>  
<sup>a</sup>Karabük Üniversitesi, Karabük, Türkiye, E-posta: engincevik@karabuk.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, %60 B<sub>4</sub>C partikül takviyeli AA1050-XMg matrisli kompozit malzemelerin korozyon davranışlarına matris bileşiminin etkisi incelenmiştir. İncelenen kompozit malzemelerin mikroyapısal incelemeleri, porozitelerin B<sub>4</sub>C takviye partiküllerinin etrafında yoğunlaştığını ortaya çıkarmıştır. Artan Mg ilavesi ile porozite hacim oranında büyük oranlarda düşüş sağlanmıştır. Korozyon davranışı iki farklı çözeltide iki farklı davranış sergilemiştir. NaCl çözeltisinde Mg ilavesi ile korozyon dayanımında artış sağlanırken, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde ise düşüş gerçekleşmiştir.

**Anahtar kelimeler:** AA1050-XMg/B<sub>4</sub>C, korozyon.

### Abstract

In this study, the effects of matrix compounds on the corrosion behaviour of AA1050-XMg matrix composites reinforced by 60 % B<sub>4</sub>C particles were analyzed. The microstructure analysis of the composite materials showed that the porosities accumulated around B<sub>4</sub>C reinforcement particles. By increasing Mg addition, there was considerable decrease in the porosity volume ratios. Corrosive properties showed two different attitudes in two different solutions. In NaCl solution, there was an increase in corrosion resistance with Mg addition, while in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution there was a decrease.

**Keywords:** AA1050-XMg/B<sub>4</sub>C, corrosion.

### 1. Giriş

Metal matrisli kompozitlerde matris elemanı olarak kullanılan metaller arasında düşük yoğunluk, yüksek korozyon direnci ve düşük üretim maliyeti gibi avantajları sayesinde alüminyum ön plana çıkmaktadır. Alüminyumun seramik partikülleri düşük ıslatabilirliği magnezyum ve silisyum gibi elementlerin ilavesiyle çözülebilmekte fakat alüminyum matrisli kompozitlerde lokal korozyonun genellikle takviye/matris arayüzeyi, intermetalikler veya dislokasyon gibi fiziksel ve kimyasal heterojenliklerden başlaması sorun teşkil etmektedir.

Alüminyum matrisli kompozitlerin korozyon davranışları hakkında kısıtlı olsa bazı çalışmalar yapılmıştır. Alüminyum matrisli kompozitlerde genel olarak ilave edilen alaşım elementleri, oluşturdukları ikincil fazlar ve intermetalikler sebebiyle korozyon dayanımını düşürmektedir. Fakat birçok araştırmacı da çok saldırgan olmayan ortamlarda oluşan intermetaliklerin bariyer görevi görerek korozyonun önlenmesinde yardımcı rol üstlendiğini rapor etmişlerdir [1-8].

Candan, 2009 yılında yapmış olduğu çalışmada alüminyum matrise ilave edilen Mg ilavesinin %60 oranında SiC ile takviye edilmiş AlSiC kompozitlerin %3,5

NaCl çözeltisinde korozyon dayanımını arttırdığını, buna da oluşan Mg<sub>2</sub>Si intermetaliklerinin bariyer görevi görerek korozyon kanallarını tıkamasının sebep olduğunu belirtirken [9], Zhu ve Hihara çalışmalarında alumina fiber takviyeli Al-2%Cu-T6 matrisli kompoziti %3,15 NaCl çözeltisinde korozyon testlerine tabi tuttuklarında monolitik alaşıma göre MMK' in daha düşük korozyon dayanımı gösterdiğini buna da matris ve fiber arayüzeyinde başlayan korozyonun, katodik olarak davranan Fe ve Cu'ca zengin intermetaliklerinde etkisiyle takviye ve matris arasında ayrılmalara sebep olarak fiziksel deformasyona sebep olduğunu bildirmişlerdir [10].

Bu çalışmada basınçlı infiltrasyon yöntemi ile üretilen yüksek partikül (%60 B<sub>4</sub>C) takviyeli AA1050 ve AA1050-XMg matrisli kompozitlerin mikroyapısal karakterizasyonu yapıldıktan sonra korozyon davranışları incelenmiştir.

### 2. Materyal ve Metod

Bu çalışmada, ticari olarak temin edilen AA1050 alüminyum alaşımına ağırlıkça %0-1-2-4 oranlarında Mg ilave edilerek farklı kimyasal bileşimlere sahip 4 farklı matris elemanı üretilmiştir. Çizelge 1'de kullanılan ve ilave edilen matris elemanlarının kimyasal bileşimleri verilmiştir.

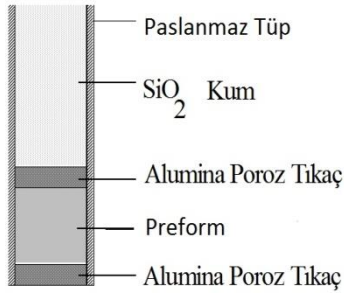
Çizelge 1. Kullanılan matris elemanlarının kimyasal bileşimleri.

	Mg	Al	Zn	Cu	Fe	Si
AA1050	0,002	99,588	0,011	0,011	0,215	0,116
Mg	99,94	0,0268	0,0027	0,0004	0,0030	0,0074

Şekil 1' de şematik olarak da görülen 7 mm çapındaki paslanmaz tüp içerisinde ortalama 48 mikron tane boyutuna sahip B<sub>4</sub>C partikülleri kullanılarak hazırlanan preforma, üretilen matris alaşımları basınçlı infiltrasyon tekniği kullanılarak infiltre edilmiştir.

Mikroyapı incelemeleri için numuneler öncelikle hassas kesme cihazı kullanılarak elmas disk ile uygun boyutlara getirilmiştir. Struers marka cihaz kullanılarak sıcak bakalıte alınmıştır ve daha sonra Struers marka otomatik zımparalama-parlatma cihazında standart metalografik prosedür uygulanarak hazırlanmıştır. Mikroyapısal incelemeler Nikon Epiphot 200 tipi optik mikroskop ve EDS donanımlı Carl Zeiss Ultra Plus Gemini Fesem taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır.





Şekil 1. Numune tutucu paslanmaz çelik tüpün şematik görünümü.

Takviye ve porozite hacim oranı, kullanılan Nikon marka optik ışık mikroskobuna entegre Clemex yazılımı ile görüntü analiz yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bileşenlerin hacim oranları her bir kompozitin en az 7 farklı bölgesinden alınan mikroyapı fotoğrafları üzerinden saptanmıştır.

XRD patternleri Rigaku marka XRD cihazı kullanılarak, 40 kv jeneratör gerilimi, 30 mA akımda 20°-90° açı aralığında ve 0,02 adım tarama boyutlu 2 derece/dk hızda elde edilmiştir.

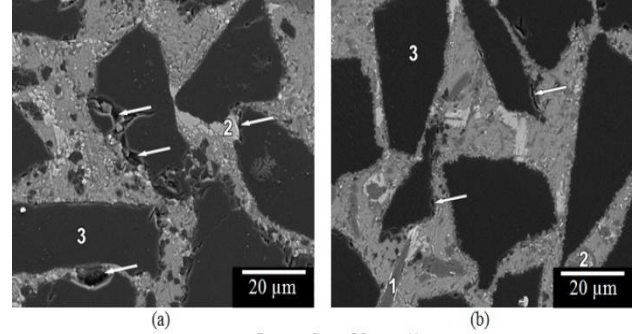
Korozyon deneyleri, numuneler oda sıcaklığında %3,5 NaCl ve %3,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine daldırılarak gerçekleştirilmiştir. %3,5 NaCl ve %3,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisine daldırılan numuneler farklı sürelerde çözelti içerisinde çıkarılarak saf su içerisinde ultrasonik temizleyici vasıtasıyla 3 dakika boyunca temizlenerek kurutulduktan sonra ağırlık kayıpları 0,1 mg hassasiyete sahip terazi kullanılarak belirlenmiştir. Korozyon sonrası yüzeyde meydana gelen değişikliklerin saptanması amacıyla EDS donanımlı SEM mikroskobunda yüzey resimleri çekilmiştir.

### 3. Deneysel Sonuçlar ve Değerlendirilmesi

#### 3.1. Mikroyapı Analizi

Şekil 2'de %4 oranında Mg içeren ve Mg ilavesiz kompozitlere ait SEM fotoğrafları ve belirli bölgelerden alınan EDS analizleri görülmektedir. Şekil 2b'de verilen %4 Mg ilavesi ile üretilen kompozit malzemenin SEM fotoğraflarından, takviye matris arayüzeyinde gri renkli keskin uçlara sahip intermetaliklerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu intermetalikler üzerinden alınan EDS sonuçlarına göre (1) nolu bölgede %86,57 Al %3,94 Mg içeriği tespit edilmiştir. (2) nolu bölgenin ise %13,6 B, %4,58 C ve %81,87 Al içerdiği görülmüştür. Oklar yapıdaki poroziteleri göstermektedir.

Mikroyapısal incelemelerden, genel olarak matris içerisinde topraklanma probleminin görülmediği, partikül dağılımının uniform olduğu anlaşılmaktadır. Ancak porozitelerin partikül etrafında yoğunlaştığı görülmektedir. AA1050 matrisli kompozitlerde daha büyük poroziteler görülürken %4 Mg ilavesi sonrası sadece takviye elemanı etrafında ufak porozitelerin oluştuğu görülmektedir.

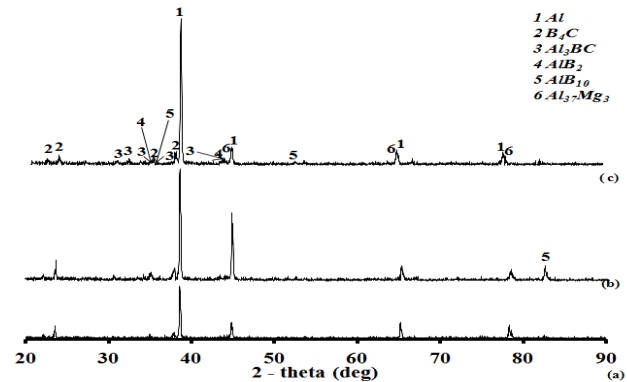


	B	C	Mg	Al
1	-	-	3,94	86,57
2	13,6	4,58	-	81,87
3	86,55	13,45	-	-

Şekil 2. Farklı oranlarda Mg içeren kompozit malzemelerin SEM fotoğrafları ve EDS analizleri a) AA1050-B<sub>4</sub>C ve b) AA1050-4Mg-B<sub>4</sub>C.

#### 3.2. XRD Analizi

Şekil 3'de AA1050 alüminyum alaşımına %0-2-4 Mg ilavesi ile üretilmiş kompozitlere ait XRD paternleri yer almaktadır. XRD analizlerinden görüldüğü üzere B<sub>4</sub>C takviyesi ile üretilen saf alüminyum matrisli kompozitelerde Al<sub>3</sub>BC, AlB<sub>2</sub> ve AlB<sub>10</sub> fazlarının oluştuğu Mg ilavesi ile bu fazlara ek olarak Al<sub>37</sub>Mg<sub>3</sub> fazının ortaya çıktığı tespit edilmiştir.



Şekil 3. Farklı oranlarda Mg içeren kompozit malzemelerin XRD paternleri a) AA1050-B<sub>4</sub>C, b) AA1050-2Mg-B<sub>4</sub>C ve c) AA1050-4Mg-B<sub>4</sub>C.

#### 3.3. Korozyon Deneyi Sonuçları

Çalışma kapsamında üretilen kompozitler iki farklı çözeltide (%3,5 NaCl ve %3,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) daldırma korozyon testlerine tabi tutulmuşlardır.

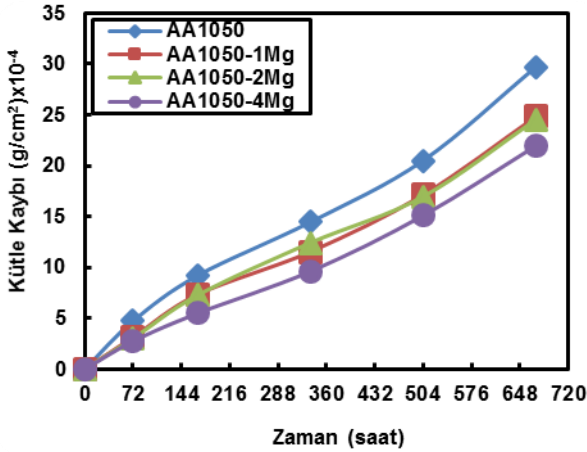
##### 3.3.1. NaCl Çözeltisindeki Korozyon Deneyleri

B<sub>4</sub>C takviyeli AA1050 matris alaşımli kompozitlerin korozyon dayanımına Mg ilavesinin etkisi, Şekil 4'de zamana göre kütle kaybının değişimi olarak çizilmiştir.

Kompozit malzemelerin her birinde çözelti içerisinde kalma süresi arttıkça kütle kayıplarında da artış gözlemlenmiştir. AA1050 matrise ilave edilen saf Mg miktarı arttıkça korozyon direncinde de kayda değer bir iyileşme tespit edilmiştir. %4 Mg ilavesi sonrasında AA1050 matrisli

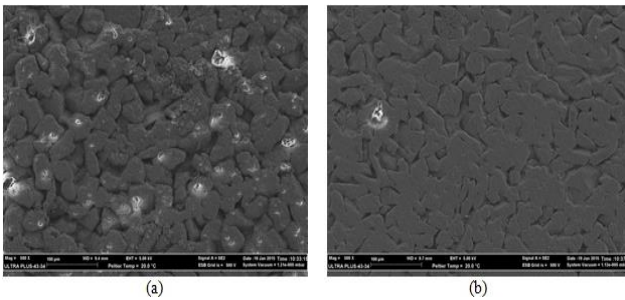
kompozitlerde kütle kaybı %30 oranında düşüş sergilemiştir.

%3,5 NaCl çözeltisinde AA1050-XMg alaşım matrisli kompozitlerde artan Mg miktarı ile kütle kaybının azalması kompozit içerisindeki matris kanallarının süreksizliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir [6, 9, 11]. Oluşan intermetaliklerin takviye elemanları arasında yer alarak korozyonun, kompozitin yüzeyinden iç bölgelerine ilerlemesini engellemiş olabileceği kuvvetle muhtemeldir.



Şekil 4. %3,5 NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen daldırma korozyon deneyi sonuçları

Fakat ağırlık kaybı metoduna göre Mg ilavesi ile korozyon dayanımının artmasının birincil sebebi, yüzeylerdeki reaksiyondan dolayı Al(OH)<sub>3</sub> ile birlikte Mg(OH)<sub>2</sub>'nin oluşmasıdır [9]. Nitekim 28 günün sonunda Mg içeren kompozitlerin yüzeylerinden alınan SEM fotoğraflarına (Şekil 5) baktığımızda Mg içermeyen kompozitlere nazaran yüzeylerinin daha yoğun bir oksit tabakasıyla kaplandığı görülmektedir. Buna mukabil Mg içermeyen kompozitlerde takviye-matris ara yüzeyinde daha derin çukurcukların oluştuğu, %4 Mg ilavesi ile üretilen kompozitlerde ise oluşan oksit tabakasının etkisiyle çukurcukların daha küçük olması, ağırlık kaybı sonuçlarına destek vermektedir.



Şekil 5. NaCl çözeltisine daldırma sonrasında yüzey görüntüleri a) AA1050-B<sub>4</sub>C, b) AA1050-4Mg-B<sub>4</sub>C.

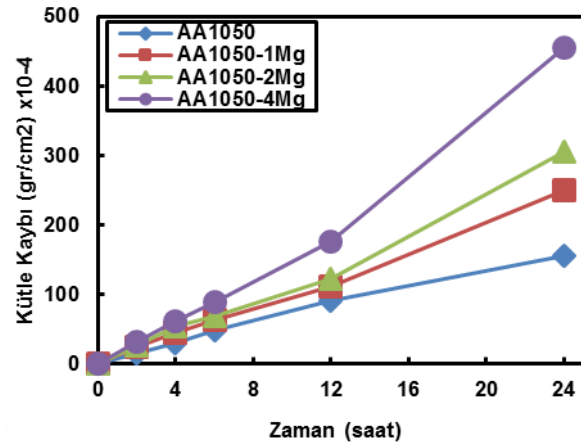
Üretmiş olduğumuz kompozitlerde dikkat çekilmesi gereken bir nokta da Mg ilavesi ile porozitenin büyük oranlarda düşmüş olmasıdır ki matris ve takviye arasında gerçekleşen sıkı bağlanma ilk etapta gerçekleşmesi, muhtemel oyuklanma korozyonuna imkan tanımamıştır. Ayrıca Mg ilaveli numunelerde yüzeyde oluşup kompozitin yüzeyini kaplayan oksit filmi sayesinde korozyon

yavaşlamakta, ilerlemesi ancak bu filmin bozulması ile gerçekleşebilmektedir [9, 11].

### 3.3.2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisindeki Korozyon Deneyleri

AA1050-XMg matris alaşım B<sub>4</sub>C takviyeli kompozitlerin %3,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde 24 saat süresince gerçekleştirilen daldırma korozyon deneyleri ile elde edilen verilerden yararlanılarak Şekil 6'da zamana göre kütle kaybının değişimi olarak çizilmiştir.

İncelenen kompozit malzemelerin tümünde kütle kaybı zaman ilerledikçe yükselen bir ivmeyle artmıştır. Örneğin AA1050 matrisli kompozitlere baktığımızda 2. saatin sonunda 15,06 x 10<sup>-6</sup> gr/mm<sup>2</sup> olan kütle kaybı 10 kat gibi büyük bir oranda artarak 24. saatin sonunda 155,25 x 10<sup>-6</sup> gr/mm<sup>2</sup> olarak gerçekleşmiştir. Diğer yandan artan Mg ilavesi korozyon dayanımında düşüşe neden olmuştur.

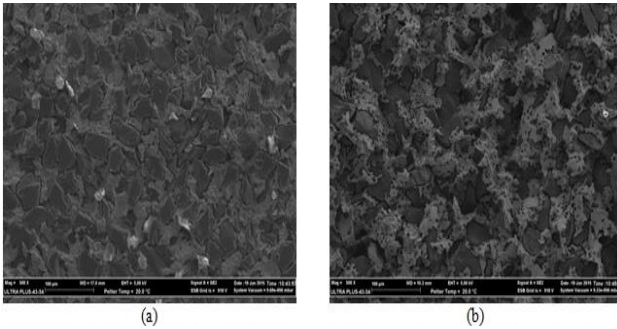


Şekil 6. %3,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde gerçekleştirilen daldırma korozyon deneyi sonuçları

Şekil 6'ya baktığımızda ilk dört saat sonunda kütle kayıplarının birbirine yakın seyrettiği görülmüş fakat bu süreden sonra, matrise yapılan Mg ilavesi kütle kaybını büyük oranlarda artırmıştır. Bunun sebebinin matrise yapılan alaşım elementi ilavesi sonrası oluşan intermetalikler olduğu düşünülmektedir [10,12,13]. Çünkü yapıda oluşan intermetalikler matris ile galvanik ikili oluşturmakta ve katot olarak davranmaktadır, matris elemanı ise anot olarak davranmakta ve oldukça saldırgan bir ortam olan %3,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde çözünerek kütle kaybını arttırmaktadır. Bunun yanında matris elemanının çözünmesi ile kararlı yapıda duran B<sub>4</sub>C partikülleri matris ile bağlantısı kesildiği anda yapıdan ayrılarak dibe çökmektedir bu da kütle kaybının beklenenden daha çok artmasına neden olmaktadır. Grafiğe bakıldığında diğer bir dikkat çeken ayrıntı ise Mg ilaveli kompozitlere ait kütle kaybı-zaman grafiğinin eğimlerinin iki farklı bölgeden oluşmuş olmasıdır. 12. saatten sonra Mg ilaveli kompozitlere ait grafiklerin eğimi artış gösterirken Mg ilavesiz kompozitlerde ise sabit kalmıştır. İlk etapta bütün kompozitlerde yüzeydeki matris elemanı tükenmiş ve sonrasında korozif çözeltinin kompozit içerisine doğru ilerlemesi ile anot olarak davranan matris elemanı iki farklı katot elemanının (İntermetalikler ve B<sub>4</sub>C partikülleri) tesiri altında kalmış ve daha fazla intermetalik içeriğine sahip Mg ilaveli kompozitlerin kütle kaybı yükselerek artmıştır. Kumari ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışma da elde

ettiğimiz sonuçları destekler nitelikte olup intermetaliklerin korozyon dayanımı üzerindeki olumsuz etkisinden bahsetmektedir [2].

Yüzeyden alınan SEM fotoğraflarına (Şekil 7) bakıldığında, AA1050-XMg matrisli kompozitlere %4 oranında Mg ilavesi sonucunda oyuklanma potansiyelinin arttığı saldırgan ortamın (%3,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) yüzeyde koruyucu oksit filmin oluşumuna imkan tanımadığı ve yüksek oranlarda kütle kaybına sebebiyet verdiği görülmektedir. Matris ve takviye arayüzeyinde başlayan korozyon, katodik olarak davranan Al<sub>37</sub>Mg<sub>3</sub> vb. intermetaliklerin de etkisiyle takviye ve matris arasında fiziksel deformasyona sebep olması neticesinde deney esnasında partiküllerin yapıdan kopup ayrılması ile sonuçlanmıştır.



Şekil 7. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisine daldırma sonrasında yüzey görüntüleri a) AA1050-B<sub>4</sub>C, b) AA1050-4Mg-B<sub>4</sub>C.

#### 4. Genel Sonuçlar

%60 hacim oranında 48 µm B<sub>4</sub>C partikül ile takviye edilmiş AA1050 matrisle %0-4 oranında Mg ilavesi ile üretilen kompozit malzemelerin mikroyapı incelemeleri ve korozyon deneylerinden aşağıdaki genel sonuçlar elde edilmiştir.

1. Üretilen kompozitlerde porozite genellikle takviye matris arayüzeyinde gerçekleşmiştir. AA1050 matrisin Mg ile alaşımlandırılmasıyla porozite hacim oranları büyük ölçüde düşmüştür. AA1050 matrisle %4 Mg ilavesi sonucunda porozite miktarı %6,60'tan %0,77'ye düşüş göstermiştir.
2. AA1050 matrisli kompozit malzemelerin matrisinde Al<sub>3</sub>BC, AlB<sub>2</sub> and AlB<sub>10</sub> fazları oluşurken Mg ilavesi ile bu fazlara ek olarak Al<sub>37</sub>Mg<sub>3</sub> fazı yer almaktadır.
3. %3,5 NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen korozyon deneyleri sonrasında AA1050 matrisle yapılan Mg ilavesiyle kütle kaybı düşerken, %3,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde ise artış göstermiştir.
4. NaCl çözeltisinde gerçekleştirilen korozyon deneylerinde yan kesitten alınan SEM fotoğraflarında daha yoğun oksit tabakası görülürken H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde korozyona maruz bırakılan numunelerde oksit oluşumuna neredeyse rastlanmamıştır.

#### Kaynaklar

[1] Lekatou, A., Karantzalis, A. E., Evangelou, A., Gousia, V., Kaptay, G., Gácsi, Z., Baumli, P. and Simon, A.,

Aluminium reinforced by WC and TiC nanoparticles (ex-situ) and alumina particles (in-situ), Microstructure, wear and corrosion behaviour, Materials and Design, 65, 1121–1135, 2015.

[2] Kumari, P. D. R., Nayak, J. and Shetty, A. N., Corrosion behavior of 6061/Al-15 vol. pct. SiC(p) composite and the base alloy in sodium hydroxide solution, Arabian Journal of Chemistry, 1-11 2012.

[3] Shanbhag, V. V., Yalamoori, N. N., Karthikeyan, S., Ramanujam, R. and Venkatesan, K., Fabrication, surface morphology and corrosion investigation of Al 7075-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix composite in sea water and industrial, Procedia Engineering 97, 607-613 ,2014.

[4] Seah, K. H. W., Krishna, M., Vijayalakshmi, V. T. and Uchil, J., Corrosion behaviour of garnet particulate reinforced LM13 Al alloy MMCs, Corrosion Science, 44, 917–925, 2002.

[5] Winkler, S. L., Ryan, M. P. and Flower, H. M., Pitting corrosion in cast 7XXX aluminium alloys and fibre reinforced MMCs, Corrosion Science, 46, 893–902, 2004.

[6] Toptan, F., Alves, A. C., Kerti, I., Ariza, E. and Rocha, L. A., Corrosion and tribocorrosion behaviour of Al–Si–Cu–Mg alloy and its composites reinforced with B<sub>4</sub>C particles in 0.05 NaCl solution, Wear, 306, 27–35, 2013.

[7] Candan, S., Effect of SiC particle size on corrosion behavior of pressure infiltrated Al matrix composites in a NaCl solution, Materials Letters, 58, 3601–3605, 2004.

[8] Zakaria, H. M., Microstructural and corrosion behavior of Al/SiCmetal matrix composites, Ain Shams Engineering Journal, 5, 831–838 ,2014.

[9] Candan, S., An investigation on corrosion behaviour of pressure infiltrated Al–Mg alloy/SiCp composites, Corrosion Science, 51, 1392–1398, 2009.

[10] Zhu, J. and Hihara, L. H., Corrosion of continuous alumina-fibre reinforced Al–2 wt.%Cu–T6 metal–matrix composite in 3.15 wt.%NaCl solution, Corrosion Science, 52, 406–415, 2010.

[11] Candan, S. and Bilgic, E., Corrosion behavior of Al–60 vol.%SiCp composites in NaCl solution, Materials Letters, 58, 2787– 2790, 2004.

[12] Dikici, B., Tekmen, C., Yigit, O., Gavali, M. and Cocen, U., Detrimental effect of particle sol–gel coating on the corrosion behavior of A380–SiC composite, Corrosion Science, 51, 469–476 ,2009.

[13] Payan, S., Petitcorps, Y. L., Olive, J. M. and Saadaoui, H., Experimental procedure to analyse the corrosion mechanisms at the carbon/aluminium interface in composite materials, Composites Part A, 32, 585–589, 2001.

# THE EFFECT OF TIALN COATINGS ON CORROSION BEHAVIOUR OF Ti6Al4V ALLOY IN USED BIOMEDICAL APPLICATIONS

## BİYOMEDİKAL UYGULAMALARDA KULLANILAN Ti6Al4V ALAŞIMININ KOROZYON DAVRANIŞI ÜZERİNE TiAIN KAPLAMANIN ETKİSİ

Şengül DANIŞMAN<sup>a</sup>, Muharrem TEBER<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Erciyes Üniversitesi, 38090, Kayseri, Turkey sdanisman@erciyes.edu.tr

<sup>b</sup>HES 38090, Kayseri, Turkey muharremteber@hes.com.tr

### Özet

Günümüzde Ti6Al4V alaşımının kullanımı özellikle biyomedikal alanda hızla artmaktadır. Bu durum Ti6Al4V üzerine yapılan çalışmaların da artmasına neden olmuştur. Ti6Al4V alaşımı biyomedikal alanda vücut içerisinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Korozyon direncinin yüksek oluşu ve yüksek dayanıma sahip olması Ti6Al4V alaşımının vücut içerisinde kullanılmasının en önemli sebeplerindendir. Vücut içerisinde kullanıldığında hayati öneme sahip olan Ti6Al4V alaşımının ömrünü uzatmaya yönelik olarak çalışmalar devam etmektedir.

Ti6Al4V ve kaplamalı numunelere ringer çözeltisi içerisinde korozyon testi uygulanmıştır. Korozyon testleri neticesinde elde edilen veriler doğrultusunda polarizasyon eğrileri çizilmiştir. Tafel analizleri ile korozyon akımı, korozyon potansiyeli ve korozyon hızı hakkında bilgiler elde edilmiştir.

Yapılan korozyon testleri sonucunda elde edilen polarizasyon eğrileri ve tafel analizlerine göre TiAIN kaplamanın korozyon direnci bakımından daha yüksek çıktığı bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Ti6Al4V, TiAIN, korozyon testleri

### Abstract

Today, the use of Ti6Al4V alloy is increasing rapidly, especially in the biomedical field. This situation has resulted in the increase of studies on Ti6Al4V. Ti6Al4V alloy is widely used in the biomedical field in the body. The high corrosion resistance and high strength Ti6Al4V alloy having one of the most important reasons in the use of the body. When used in the body in order to extend the life of the Ti6Al4V alloy is vital work continues.

Ti6Al4V and Ringer's solution for corrosion testing was performed on samples coated ones. According to the data obtained in the corrosion test results plotted polarization curves. Corrosion current and Tafel analysis, the obtained information about the corrosion potential and corrosion rate.

As a result of corrosion tests we have achieved that we polarization curves and Tafel analysis in terms of corrosion resistance, the corrosion resistance of the TiN coated samples was higher than the uncoated Ti6Al4V alloy.

**Keywords:** Ti6Al4V, TiAIN, corrosion tests

### 1. Giriş

Biyo malzemeler korozyona karşı dirençli olmakla birlikte vücut içinde kullanım sürelerinin artırılması gerekliliği farklı bilimsel araştırmaları ve uygulamaları beraberinde getirmektedir. Vücutta kullanılan implant malzemeleri metal, seramik, polimer ve kompozit malzemeler olmak üzere çeşitlenmektedir. Bunlardan metal malzemeler dayanıklı, kolay şekillendirilebilir olmaları sebebiyle tercih edilmekle birlikte uzun süreli kullanımlarda galvanik, yorulma, yarık, çukurlaşma ve intergranüler korozyon gibi korozyon çeşitlerine maruz kaldığı bilinmektedir[1, 2, 3].

Genelde vücut sıvıları bir seri asittir ve bir miktar NaCl' den oluşur. Normal şartlarda pH derecesi 7'dir. Ancak enfeksiyon ve iltihaplanma durumunda değişebilir. Ayrıca korozyon ürünlerinin açığa çıkması, istenmeyen biyolojik reaksiyonlara yol açar. Korozyonun sonuçları implant malzemesinin zayıflaması ve implantı kuşatan doku ve organlara zarar vermesidir[4].

Korozyon, hem implantların bozulması hem de bunlardan potansiyel olarak toksik veya alerjik parçaların salınması anlamında ciddi problem oluşturmaktadır. Medikal ve diş implantı uygulamalarında titanyum ve alaşımlarının kullanımı son on yıl içinde önemli artış göstermiştir. Titanyum alaşımları, 316L paslanmaz çelik ve Co-Cr-Mo alaşımları ile karşılaştırıldığında yüksek korozyon direncine sahiptir. Ti6Al4V alaşımı ve saf titanyumu yüzeyde oluşan 10 nm kalınlığındaki pasif oksit tabaka korumaktadır. Bu stabil ve yapışık pasif oksit film implantı, çukurlaşma korozyonu, intergranüler korozyona karşı korumakta ve biyo uyumluluk kazandırmaktadır. Bununla birlikte Ti alaşımlarının mekanik özellikleri kemiğin mekanik özelliklerine yakın olduğu için yaygın kullanım alanı bulmuştur[5].

Ancak Ti alaşımı içerisinde yer alan alüminyum ve vanadyum iyonlarının toksik etkisinden dolayı doku ile direkt temasta bulunmasının sakıncalı olduğu belirtilmektedir[6]. Kemikle bütünleşme şeklinde ifade edilen osteointegrasyon açısından da yüzey kaplama işlemleri görmüş implantların kullanımının önemli olduğu görülmektedir [5].

Günümüzde implant malzemelerinin seramik malzemelerle kaplanmasında çok çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlara CVD (chemical vapour deposition), PVD (physical vapour deposition-fiziksel buhar biriktirme), ion beam, lazer, plazma sprey, vakum plazma, HVOF (High velocity oxygen fuel thermal spray process), sol-gel daldırma ve EPD (elektroforetik kaplama) örnek olarak verilebilir[4].



Yüzey kaplamaları, mukavemetli kütle yapısı ile birlikte, korozyon ve aşınmaya dayanıklı yüzey kombinasyonu sağlamaktadır[7-9]. Özellikle PVD kaplamalar mikron seviyesinde kalınlık, yüzey kalitesi, sertlik, mukavemet, iyi kaplama düzgünlüğü ve yapışma kabiliyetleri ile tercih edilmektedir.

Günümüzde PVD yöntemi kullanılarak TiN, TiAlN, TiCN, CrN, WC, ZrN gibi sert seramik kaplamalar üretilmekle birlikte, çok katlı kaplama uygulamaları ile ilgili çalışmalar da sürdürülmektedir[10-11].

Bu çalışmada fiziksel buhar biriktirme yöntemi ile kaplanmış TiAlN ve kaplamasız Ti6Al4V alaşımları kullanılmıştır. Numunelerin korozyon davranışları hakkında bilgi edinebilmek amacıyla her bir numune korozyon testine tabi tutulmuştur. Testler farklı ortam koşullarında tekrarlanarak elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalar, Potansiyodinamik polarizasyon eğrileri kullanılarak yapılmıştır. Bunun için de, her bir deneyin sonuçları kullanılarak tafel eğrileri çizdirilmiş, eğriler üzerinde korozyon potansiyeli ve korozyon akımı belirlenmiştir. Biyomedikal malzemelerin üretiminde gün geçtikçe daha da önemli bir yer edinen Grade 5 (Ti6Al4V) alaşımının korozyon davranışı ve TiAlN kaplamanın korozyon davranışı vücut ortam şartları oluşturularak incelenmiştir.

## 2-DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu çalışmada biyomedikal malzemelerin üretiminde gün geçtikçe daha da önemli bir yer edinen Grade 5 (Ti6Al4V) alaşımının korozyon davranışı incelenmiştir. Korozyon testi için IVIUM-COMPACTSTAT test cihazı kullanılmıştır. Aynı aşımın reaktif manyetik kaynaklı sıçratma tekniği ile TiN, kaplama yapılmış, numunelerin Ti6Al4V alaşımının korozyon direncine etkisi incelenmiştir.

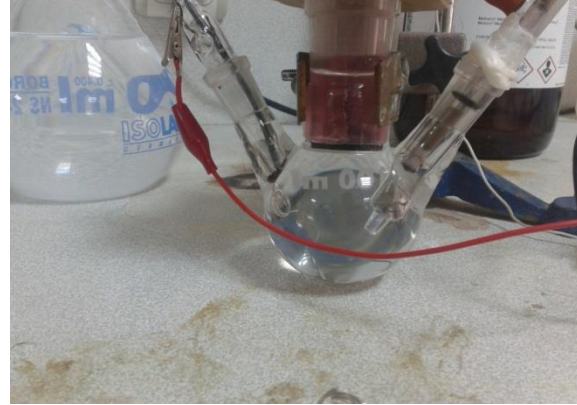
Deney numuneleri, Ti6Al4V levhadan, 20x65x3mm boyutlarında kesilerek, taban malzeme olarak hazırlanmıştır. Tablo 1'de malzemenin kimyasal bileşimi görülmektedir. İşlemsiz ve TiN kaplamalı olarak deney numuneleri iki gruba ayrılmıştır. Bütün numuneler; %25Ar+%75 N<sub>2</sub> atmosferinde, 650 °C de 1 saat süreyle plazma nitrürasyon işlemine tabi tutularak mukavemeti ve sertliği artırılmıştır. İşlemsiz Ti6Al4V alaşımın sertliği 384 HV(Vickers sertliği) olup plazma nitrürasyon işleminden sonra ortalama 592 HV sertlik değerine sahip olmuştur. Kaplama yapılacak deney numuneleri kaplama işlemine alınmadan önce ultrasonik banyoda aseton ve alkol ortamında 15 er dakikalık sürelerle yıkanmıştır. Kaplama sistemine yerleştirilen deney numuneleri kaplama öncesi ayrıca sıçratma yöntemi ile temizlenmiştir.

Çalışmada kullanılan Ti alaşımının kimyasal bileşimi aşağıda Tablo 1'de gösterilmiştir.

**Tablo 1.** Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi

Ti	N	Fe	Al	V	C
89,81	0,007	0,06	6,11	4	0,01

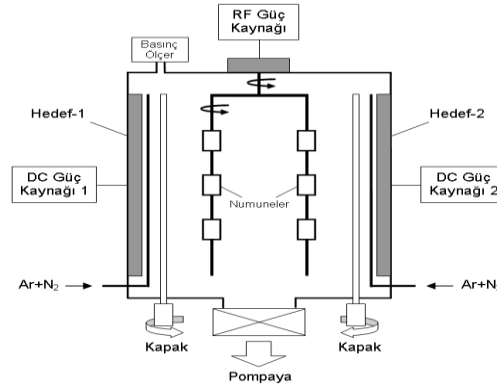
Deneysel çalışma daha öncede söylendiği üzere ringer çözeltisi içerisinde yapılmıştır. Üç elektrot tekniği ile yapılan deneylerde referans elektrot olarak doymuş Ag/AgCl, yardımcı elektrot olarak da platin kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil1'de verilmiştir.



Şekil1-Korozyon Test Deney düzeneği

### 2.1 Yüzey Kaplama Tekniği

Çalışmada, reaktif manyetik kaynaklı sıçratma tekniği ile TiN, kaplamalar yapılmıştır. Sıçratma, yüksek enerjili partiküller tarafından hedef (Ti) yüzeyinin bombardıman edilmesiyle, momentum değişimine bağlı olarak koparılan parçacıkların kaplanacak parça (alt tabaka) üzerinde biriktirilmesi esasına dayanan bir prosestir. Sistem Şekil-2'de şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2. Manyetik alanda sıçratma kaplama sistemi

### 2.2 Potansiyodinamik Polarizasyon Testleri

İşlemsiz ve TiAlN kaplı numunelerin korozyon direncini tespit etmek için Potansiyodinamik polarizasyon tekniği kullanılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Potansiyodinamik polarizasyon tekniği, belirli bir potansiyel aralığında bir metal -elektrolit sisteminin kısmen kısa bir süre içindeki genel korozyon profilini belirlemek amacıyla kullanılmakta olan güçlü bir metottur. Potansiyodinamik polarizasyon teknikleri parametreleri kullanıcı tarafından belirlenebilen bilgisayar destekli yazılımlar tarafından gerçekleştirilebilmektedir.

Potansiyodinamik polarizasyon testleri için üç elektroda ihtiyaç vardır; korozyon davranışı incelenecek olan



alaşımından hazırlanmış elektrot, genellikle platinden hazırlanmış bir sayaç(counter) elektrot ve son olarak referans elektrot olarak gümüş-gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot. Potansiyostat, bünyesinde voltmetre ve bir akımölçer bulunduran yüksek hassasiyetli bir güç kaynağıdır.

Polarizasyon ölçümleri deney numunesi ile Ag/AgCl referans elektrot ve bir platin levha (Pt) karşıt elektrot (CE) kullanılarak üç elektrot tekniğine göre bir korozyon hücre içerisinde yapılmıştır.

Bu çalışmada -600mV ile +600 mV tarama aralığında 1 mV/sn tarama hızıyla uygulanan bir döngüsel polarizasyon ölçümü gerçekleştirilmiştir. Taramaya başlamadan önce örnek elektrotların sabit açık devre potansiyeli değerleri belirlenmiştir.

Test solüsyonuna maruz kalan numune yüzeyi yaklaşık 0.12 cm<sup>2</sup> olup deney; Ringer çözeltisi (NaCl-9gr, KCl-0,43gr, CaCl<sub>2</sub>-0,24gr, NaOHCO<sub>3</sub>-0,20gr) içerisinde yapılmıştır. Her testte yeni solüsyon kullanılmıştır. İlk adımda 40 dakika ringer çözeltisi içerisinde korozyon test cihazının korozyon ölçümleri alamadan önce bekletilmiş ve 40 dakika sonunda ölçümler alınmaya başlanılmıştır. Bu süre sonundaki potansiyel değerleri kaydedilmeye başlanmış, nihai korozyon (I<sub>corr</sub>) olarak belirlenmiştir.

### 2.3. Korozyon Deneyinde Elde Edilen Veriler

**Tablo 2.** Korozyon test cihazından elde edilen potansiyel ve akım değerleri

İŞLEMSİZ		TİAİN	
E /V	I /mA	E /V	I /mA
-0.600	-0.179	-0.600	-0.171
-0.590	-0.125	-0.590	-0.105
-0.580	-0.098	-0.580	-0.079
-0.570	-0.083	-0.570	-0.065
-0.560	-0.071	-0.560	-0.056
-0.550	-0.063	-0.550	-0.049
-0.540	-0.056	-0.540	-0.044
-0.530	-0.051	-0.530	-0.040
-0.520	-0.046	-0.520	-0.037
-0.510	-0.042	-0.510	-0.034
-0.500	-0.039	-0.500	-0.032

-0.490	-0.036	-0.490	-0.030
-0.480	-0.033	-0.480	-0.028
-0.470	-0.031	-0.470	-0.026
-0.460	-0.028	-0.460	-0.024
-0.450	-0.026	-0.450	-0.023
-0.440	-0.025	-0.440	-0.021
-0.430	-0.023	-0.430	-0.020
-0.420	-0.021	-0.420	-0.019
-0.410	-0.020	-0.410	-0.017
-0.400	-0.019	-0.400	-0.016
-0.390	-0.017	-0.390	-0.015
-0.380	-0.016	-0.380	-0.014
-0.370	-0.015	-0.370	-0.013
-0.360	-0.014	-0.360	-0.012
-0.350	-0.013	-0.350	-0.011
-0.340	-0.013	-0.340	-0.010
-0.330	-0.012	-0.330	-0.010
-0.320	-0.011	-0.320	-0.009
-0.310	-0.010	-0.310	-0.008
-0.300	-0.010	-0.300	-0.008
-0.290	-0.009	-0.290	-0.007
-0.280	-0.008	-0.280	-0.006
-0.270	-0.008	-0.270	-0.006
-0.260	-0.007	-0.260	-0.005
-0.250	-0.006	-0.250	-0.004
-0.240	-0.005	-0.240	-0.004

-0.230	-0.004	-0.230	-0.003
-0.220	-0.003	-0.220	-0.003
-0.210	-0.002	-0.210	-0.002
-0.200	-0.002	-0.200	-0.002
-0.190	-0.001	-0.190	-0.001
-0.180	-0.001	-0.180	0.000
-0.170	0.000	-0.170	0.000
-0.160	0.001	-0.160	0.001
-0.150	0.001	-0.150	0.001
-0.140	0.002	-0.140	0.002
-0.130	0.002	-0.130	0.002
-0.120	0.003	-0.120	0.003
-0.110	0.003	-0.110	0.003
-0.100	0.007	-0.100	0.006
-0.090	0.009	-0.090	0.006
-0.080	0.012	-0.080	0.007
-0.070	0.015	-0.070	0.008
-0.060	0.020	-0.060	0.010
-0.050	0.031	-0.050	0.011
-0.040	0.031	-0.040	0.012
-0.030	0.031	-0.030	0.013
-0.020	0.032	-0.020	0.014
-0.010	0.033	-0.010	0.015
0.000	0.035	0.000	0.016
0.010	0.037	0.010	0.017
0.020	0.039	0.020	0.017

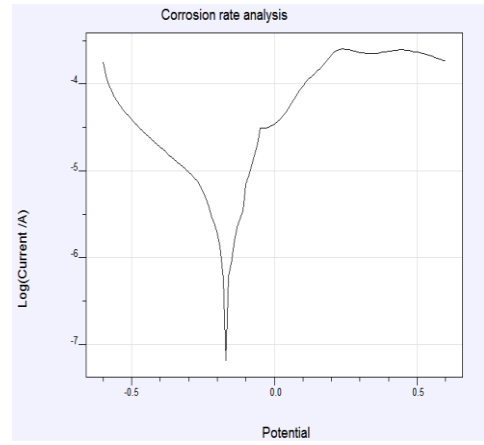
0.030	0.043	0.030	0.018
0.040	0.047	0.040	0.018
0.050	0.052	0.050	0.017
0.060	0.059	0.060	0.016
0.070	0.067	0.070	0.015
0.080	0.076	0.080	0.013
0.090	0.085	0.090	0.011
0.100	0.095	0.100	0.010
0.110	0.105	0.110	0.008
0.120	0.114	0.120	0.008
0.130	0.123	0.130	0.007
0.140	0.131	0.140	0.007
0.150	0.140	0.150	0.006
0.160	0.151	0.160	0.006
0.170	0.165	0.170	0.006
0.180	0.180	0.180	0.005
0.190	0.197	0.190	0.005
0.200	0.215	0.200	0.005
0.210	0.232	0.210	0.005
0.220	0.244	0.220	0.005
0.230	0.251	0.230	0.005
0.240	0.252	0.240	0.005
0.250	0.251	0.250	0.005
0.260	0.247	0.260	0.005
0.270	0.243	0.270	0.005
0.280	0.238	0.280	0.005

0.290	0.234	0.290	0.005
0.300	0.231	0.300	0.005
0.310	0.228	0.310	0.005
0.320	0.226	0.320	0.005
0.330	0.224	0.330	0.005
0.340	0.224	0.340	0.005
0.350	0.223	0.350	0.005
0.360	0.225	0.360	0.006
0.370	0.228	0.370	0.006
0.380	0.232	0.380	0.006
0.390	0.234	0.390	0.006
0.400	0.237	0.400	0.007
0.410	0.240	0.410	0.007
0.420	0.242	0.420	0.007
0.430	0.245	0.430	0.007
0.440	0.246	0.440	0.007
0.450	0.247	0.450	0.007
0.460	0.246	0.460	0.007
0.470	0.243	0.470	0.007
0.480	0.239	0.480	0.008
0.490	0.235	0.490	0.009
0.500	0.233	0.500	0.008
0.510	0.230	0.510	0.008
0.520	0.224	0.520	0.009
0.530	0.219	0.530	0.008
0.540	0.214	0.540	0.009

0.550	0.208	0.550	0.009
0.560	0.201	0.560	0.009
0.570	0.196	0.570	0.009
0.580	0.192	0.580	0.009
0.590	0.187	0.590	0.009

#### 2.4. Korozyon Test Sonucu Elde Edilen Polarizasyon Eğrileri

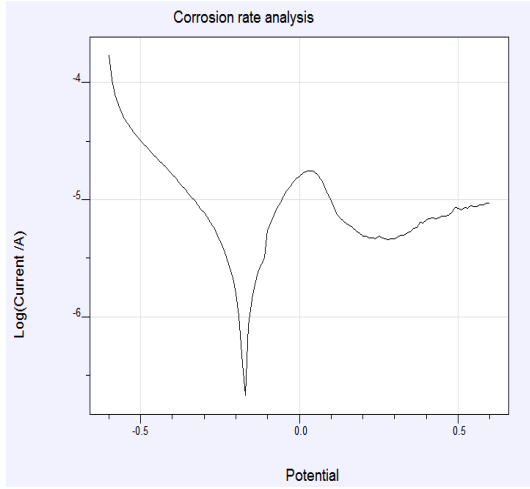
##### a) Ti6Al4V



Şekil 3. Ti6Al4V numunesinin polarizasyon eğrisi

Yukarıda şekil3 te görülmekte olan Ti6Al4V alaşımına ait polarizasyon eğrisine baktığımızda deney sırasında numunenin belirli bir süre katodik olarak davrandığı, yani korozyona uğramadığı görülmektedir. Fakat bir süre sonra numunenin anodik bölgeye geçerek korozyona uğradığı görülmektedir. Korozyona uğrayan numune bir süre sonra üzerinde oksit tabakasının oluşmasında dolayı korozyon direncinin arttığı da gözlemlenmiştir. Bu durum tipik bir tafel polarizasyon eğrisinde karşılaşılan bir durumdur.

## b) TiAlN



**Şekil 4.** TiAlN numunesinin polarizasyon eğrisi

Şekil 4'te de tıpkı şekil 3' de olduğu gibi numune önce katodik davranmakta daha sonra anodik bölgeye girerek anodik davranmakta yani korozyona uğramaktadır. Korozyona uğrayan numunede çeşitli tepkimelerden kaynaklı oksit tabakaları oluşmakta ve malzemenin korozyon direnci artmaktadır.

## 3. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Yapılan çalışmada Ti6Al4V alaşımının kaplamasız halde ve TiAlN kaplama yapılarak elde edilen numuneleri kullanılarak aynı şartlarda korozyon davranışları kıyaslanmıştır, her bir numune için korozyon potansiyeli, korozyon akımı, korozyon akım yoğunluğu, korozyon hızı, vs değerleri elde edilmiştir. Aşağıda Tablo 3' te her bir numune için elde edilen sonuçlar farklı kriterlere göre yer almaktadır.

**Tablo 3.** İşlemsiz ve kaplamalı numunelerin tafel analizleri

TAFEL DATA	Ti6Al4V	TiAlN
<b>E.corr V</b>	-0.1711	-0.1953
<b>i cor. A</b>	4.203E-6	2.483E-6
<b>I cor. A/cm<sup>2</sup></b>	3.503E-5	2.069E-5
<b>Rp, Ohm</b>	1.318E4	1.984E4
<b>Ba, V/dec</b>	0.213	0.200
<b>Bc, V/dec</b>	0.318	0.216
<b>C Rate, mm/y</b>	0.3056	0.1805

- Hem korozyon hızı hem de korozyon potansiyelleri bakımından kıyaslama yapılırsa korozyon direnci kaplamasız Ti6Al4V alaşıma göre TiAlN kaplanmış alaşımın yüksek değere sahiptir.
- Bu sonuca dayanarak, implant malzeme üretiminde kaplama yapılması durumunda kaplamasız duruma göre uzun ömürlü, daha dayanıklı ve daha sağlıklı malzemeler elde etmemiz mümkün olacaktır.

**Teşekkür:** Bu çalışma, FBT-07-50 kodlu proje olarak desteklenmiş olup Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederiz. Ayrıca TÜBİTAK tarafından 2209/A üniversite öğrencileri yurt içi araştırma projeleri destek programı kapsamında desteklenmiş olup TÜBİTAK kurumuna teşekkür ederiz.

## 4. KAYNAKLAR

- [1] Ş. Danışman, S. Savaş(2006), The Effect of Ceramic Coatings on Corrosion and Wear Behaviour, Journal of the Balkan Tribological Association, Vol.12, No.1, pp 104-113.
- [2] Ş. Danışman, S. Savaş, G. Işık, O. Bendeş, A. Özbekler(2008), Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Aşınma Dirençli Sert Seramik Kaplamalar, Erzurum.
- [3] Büyüksağış, A., (2003). "Alüminyum-Bakır Alaşımlarının Korozyonuna İkili ve Üçlü Bağ İçeren Alkollerin Etkisi", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [4] Bayramoğlu, G. (2000), "Alüminyum ve Alüminyum Alaşımlarının Çeşitli Ortamlardaki Korozyonuna Fenolik Maddelerin Etkisi", Doktora Tezi, Ankara.
- [5] Aksüt, A.A.(1989). Elektrokimyasal Test yöntemleri, SEGEM Yayınları, 66s, Ankara.
- [6] Erbil.M., 1987 "Alternatif akım (A.C.) impedansı yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesi" Doğa , 11(3) ; 100-111.
- [7] Erol, S., (2008) " Afyonkarahisar jeotermal ısıtma sisteminde oluşan kabuklaşma ve korozyon problemlerinin tespiti ve çözüm örnekleri " Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- [8] Heitz, F., Gavach, C., (1983) "Ca<sup>2+</sup> gramicidin a interactions and blocking effects on the ionic channel" , Biophys Chem , Vol. 18 , pp 153-63.
- [9] Pasinli,A.,(2004), "Biyomedikal Uygulamalarda Kullanılan Biyomalzemeler", Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi 4,25-34.
- [10] Üneri, S., (1998). Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği Yayınları, 413 s.,
- [11] Aksüt, A.A., (1982). "İnhibitörler ve bunların korozyonu önleme mekanizması", Standart Ekonomik ve Teknik Dergi, Vol.249, pp.18.

# THE USE OF HYDROXYAPATIT FOR Ti BASED IMPLANT MATERIALS

## Tİ ESASLI İMPLANT MALZEMELERDE HİDROKSİAPATİT KULLANIMI

Mehmet KAYA<sup>a</sup>, Abdurrahman YOLUN<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Adıyaman Üniversitesi, Adıyaman, Türkiye, E-posta: mehmetkaya75@hotmail.com

<sup>b</sup> Adıyaman Üniversitesi, Adıyaman, Türkiye, E-posta: abdurrahmanyolun@gmail.com

### Özet

Canlı yapısında zarar görmüş organların fonksiyonlarını karşılamak için tasarlanmış biyomalzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Canlı vücudunun günlük aktiviteleri sırasında maruz kaldığı gerilimin giderilmesi açısından kullanılan metalik biyomalzemeler (implantlar) içerisinde titanyum esaslı alaşımlar çok önemlidir. Titanyum esaslı alaşımlar veya diğer implant malzemelerin vücut içerisinde canlı dokularla etkileşimini geliştirmek için hidroksiapatit kaplama tercih edilmektedir.

**Anahtar kelimeler:** İmplant Malzeme, Hidroksiapatit Kaplama, Biyouyum, Korozyon,

### Abstract

It is needed biomaterials designed to meet the functions of organs damaged in living organisms. Titanium based alloys in metallic biomaterials (implants) used to resolve stress during daily activities of living body is very important. Hydroxyapatite coating is preferred to improve the interact between living tissue and titanium based alloys or the other implant material.

**Keywords:** İmplant material, Hydroxyapatite Coating, Biocompatibility, Corrosion

### 1. Giriş

Canlılar hayatları boyunca çeşitli hastalık ve kazalara maruz kalmakta ve bunların sonucunda canlı vücudundaki organ ya da dokularda bir takım hasarlar meydana gelmektedir. Canlı vücudunda hasar görmüş organ veya dokuların yerine kullanılan malzemeler biyomalzeme olarak adlandırılmaktadır. Biyomalzemeler için en önemli özellik biyouyumluluktur. Yani biyomalzemedeki kendisini çevreleyen dokularla uyum içinde olması ve dokuların gelişimine engel olmaması, dokuda iltihap ve pıhtı oluşturmaması beklenir [1].

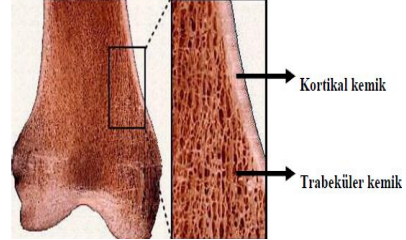
Ti ve alaşımları; birçok dental ve ortopedik uygulamalar için seçilen implant malzemelerdir. Bu malzemeler biyouyumluluk, iyi korozyon direnci ve mükemmel mekanik özellikler gibi birçok avantajlara sahiptirler. Titanyum esaslı alaşımlarının mekanik özelliklerinin implant uygulamaları için yeterli olmasına karşın biyouyumluluk açısından geliştirilmesi amacıyla seramik kaplamalar kullanılmaktadır. Seramik kaplamalar içerisinde hidroksiapatit, doğal kemik yapısına benzer yapısal ve kimyasal özellikleri sayesinde implant malzemelerin kaplanması en çok kullanılan malzemedir. İnsan vücudu metalik malzemeleri korozyona uğratabilecek bir ortama sahiptir. Bu açıdan, insan vücudunda kullanılacak metalik implantların korozyon direncinin yüksek olması

istenilmektedir. Bunun yanında ortopedik implant olarak kullanılabilecek bir malzemenin mekanik özellikleri vücut içerisinde implante edildiği bölge ile mekanik empedansının (uyumunun) sağlanması için gerekli fiziksel koşulları sağlamalı ve aynı zamanda vücut içerisindeki kimyasal dayanımı yüksek olmalıdır. [1, 2,11].

İmplant malzemelerin hidroksiapatitle kaplanmasında en sık tercih edilen yöntem bir termal sprey tekniği olan plazma spreydir. Plazma sprey sayesinde kemiğin büyümesini hızlandırıcı ve yapısına benzerliği artırıcı poröz yapılar elde edilebilmektedir. Bu çalışma; insan vücudunda Ti esaslı implantların biyolojik uyumluluğunu arttırabilmek amacıyla hidroksiapatit kaplama yöntemleri hakkında bilgi edinmeyi amaçlamaktadır.

### 2. Kemiğin Yapısı ve Özellikleri

Kemik, omurgalıların iskelet sistemini oluşturan canlı ve kendini yenileyebilen bir dokudur. Kemik dokusunun işlevleri gövdeye mekanik destek olma, hareketi sağlama, beyin, kalp, akciğerler gibi yaşamsal organları koruma ve destek, kemik iliği içermesi nedeniyle, dolaylı olarak kan yapımı ve bazı mineralleri depolamadır. Kemik yapısı morfolojik olarak incelendiğinde iki kategoriye ayrılmaktadır; kortikal (sıkı) ve trabeküler (süngerimsi) kemik [3, 12].



Şekil 2.1. Kortikal ve trabeküler kemiğin femurun uç kısmındaki yerleşimleri

### 3. Biyomalzemeler ve Biyouyumluk

Biyomateryallerin; fiziksel, kimyasal, mekanik, termal özelliklerinin iyi bilinmesi ve doku ile allerjik, toksik reaksiyon vermemesi istenir [1]. Biyomalzemeler, insan vücudunun çok değişken koşullara sahip ortamında kullanılırlar. Vücutumuzdaki bu gerilimler ayakta durma, oturma ve koşma gibi faaliyetler sırasında sürekli tekrarlanır. Biyomalzemelerin tüm bu zor koşullara dayanıklı olması gerekir. Araştırmacılar, "biyomalzeme" ve "biyouyumluluk" terimlerini, malzemelerin biyolojik performanslarını belirtmek için kullanmışlardır. Biyouyumluluk; uygulama sırasında malzemenin vücut sistemine uygun cevap verebilme yeteneği olarak tanımlanmıştır.



Bu malzemelerin kullanımı, tamamen vücut içinde, kısmen vücut içinde ya da tamamen vücut dışında olabilir. Tamamen vücut içine bir daha çıkarılması planlanmadan yerleştirilen biyomalzemelere kalp kapakçığı, yapay kalp, kalp destek araçları, göğüs ve diş implantları, damarlar, omuz, kalça, eklem protezleri, katarakt için intra oküler lensler, biyolojik yapıştırıcılar örnek olarak verilebilir [4]. Biyoyumluluk, bir biyomalzemenin en önemli özelliğidir. Biyoyumlu, yani 'vücutla uyuşabilir' bir biyomalzeme, kendisini çevreleyen dokuların normal değişimlerine engel olmayan ve dokuda istenmeyen tepkiler (iltihaplanma, pıhtı oluşumu, vb) meydana getirmeyen malzemedir. Yüzeysel uyumluluğu, bir biyomalzemenin vücut dokularına fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak uygun olmasıdır. Yapısal uyumluluk ise, malzemenin vücut dokularının mekanik davranışına sağladığı optimum uyumdur [5].

Biyomalzemeler; metaller, polimerler, seramikler ve kompozitler olmak üzere dört gruba ayrılırlar. Tıbbi uygulamalarda kullanılan biyomalzemeleri; sert doku yerine kullanılacak biyomalzemeler ve yumuşak doku yerine kullanılacak biyomalzemeler olarak iki grupta da toplamak da mümkündür. Ortopedik ve diş implantları, genelde birinci grup kapsamına giren metal ve seramiklerden hazırlanırken, kalp-damar sistemi ve genel plastik cerrahi malzemeleri polimerlerden üretilir [5]. Ortopedik implant olarak kullanılabilen bir malzemenin mekanik özellikleri vücut içerisinde implante edildiği bölge ile mekanik empedansının (uyumunun) sağlanması için gerekli fiziksel koşulları sağlamalı ve aynı zamanda vücut içerisindeki kimyasal dayanımı yüksek olmalıdır [11]. Biyomalzemeler temel olarak tıbbi uygulamalarda kullanılmalarına karşın, biyoteknolojik alanda da kullanılmaktadır [13].

Biyoyumlu seramik malzemelere örnek olarak; alümina, hidroksiapatit ve biyoaktif cam verilebilir. Alümina; yüksek yoğunluk, yüksek dayanım, iyi bir korozyon dayanımı ve iyi bir biyoyumluluk özelliğinden dolayı kalça protezlerinde, diş implantlarında ve ortopedik uygulamalarda geniş bir kullanıma sahiptir [14].

### 3.1. Metalik Biyomalzemeler

Metalik implantlar biyoyumluluklarının düşük olması, korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları ve yüksek yoğunlukları nedeniyle alerjik doku reaksiyonlarına sebep olabilmektedir. Metal iyonu salınımı gibi dezavantajlarına rağmen, kristal yapıları ve sahip oldukları güçlü metalik bağlar nedeniyle üstün mekanik özellikler taşıyan; titanyum ve titanyum alaşımları, paslanmaz çelikler, altın ve kobalt gibi metal ve metal alaşımlarının biyomalzeme alanındaki payı büyüktür. Tedavi ya da teşhis amacıyla kullanılan biyomedikal cihazların üretiminde de yine metalik biyomalzemelere rastlanmaktadır [4, 5].

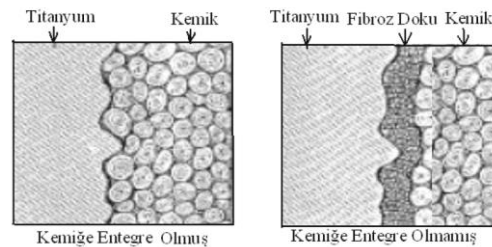
Çizelge 3.1: Biyomalzemelerin avantaj, dezavantaj, uygulama ve örnekleri

	Avantaj	Dezavantaj	Uygulama	Ornek
Metal Alaşımları	Çok sağlam, dayanıklı, biçimlendirilebilir	Ağır, aşınabilir	Kemik kaplama, diş eti	Titanyum, paslanmaz çelik, Co-Cr ve Ti alaşımları
Seramikler	Biyoinert, biyoaktif, biyobozunur	Kırılgan, dayanıklı değil, esnek değil, sündürülem ez	Kalça eklemi, kemik dolgusu, biyoimplantların kaplanması, kemik doku mühendisliği	Alüminyum, zirkonyum, hidroksiapatit, biyocam, TCP
Polimerler	Esnek, yüzeyi modifi edilebilir, kimyasal fonksiyonel gruplara seçimli	Güçlü değil, bazı malzemeler e karşı toksik	Kemik vidası, çivisi, kemik dolgusu, kemik ilaç salım sistemleri	Kollojen, jelatin, kitosan, alginat, PLA, PGA, PLGA, PMMA
Kompozit Malzeme	Güçlü tasarım, esnekliği, mekanik güvenilirlik	Üretim yöntemine göre farklıdır	Orta kulak implantları, tüm kemik ilaç salımları	HAP/kolojen, HAP/jelatin, HAP/kitosan, HAP/PLLA
Nano kompozit Malzeme	Geniş yüzey alanı, yüksek yüzey aktivitesi, güçlü tasarım esnekliği		Ortopedi, doku mühendisliği ve ilaç salım sistemlerinde yaygındır	Nano-kolojen, nano-HAP/ jelatin, nanoHAP/kitosan , HAP/PLLA

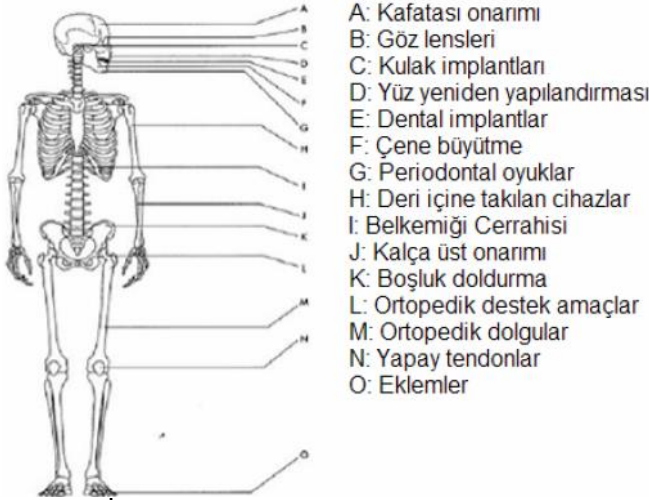
Çizelge 3.2. Biyomalzeme olarak kullanılan metaller

Metal	Uygulama
Paslanmaz çelik	Kırık klişeleri, vidalar, kalça çivileri(geçici)
Co-Cr alaşımları	Kalça eklem protez gövdeleri
Titanyum ve alaşımları	Kalça implantları, klişeler, vidalar
Dental metaller (Cu, Ag, Sb, Hg, Au, vs.)	Dolgu ve kaplamalar
Tantal	Diş teli, radyo izotop (mesane tümörleri için)
Platin grubu (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru ve Os)	Kalp pili elektrotları
Silisyum	BioMEM, Biyoçip

Metaller; dayanımlı, kolay şekil verilebilir, aşınmaya dayanıklı olmaları nedeni ile biyomalzeme olarak tercih edilmektedir. Ancak, metallerin; biyoyumluluklarının düşük olması, vücut sıvılarında korozyona uğramaları, dokulara göre çok sert olmaları, yoğunluklarının yüksek olması ve alerjik doku reaksiyonlarına sebep olmaları dezavantajlarıdır. Dayanım ve elastisite açısından metalik biyomalzemeler içinde, özellikle titanyum alaşımlarının önemi büyüktür. Paslanmaz çelikler, daha az çekme dayanımı ve yorulma dayanımı gösterirler ama yüksek sünekliğe sahiptir. Hareketli protez yapımında titanyum materyalinin kullanımı son on yıl içinde artış göstermiştir. Saf titanyum, tantal ve niobyum düşük yorulma dayanımına ve kırılmada yüksek uzama değerine sahiptir. Titanyum mükemmel korozyon direnci nedeniyle çoğunlukla biyomedikal alaşımlarla ilgili korozyon çalışmaları kullanılmaktadır [14, 16].



Şekil 3.1 Kemige entegre olmuş ve fibroz dokulu kemige entegre olmamış implant şekli



Şekil 3.2. İnsan vücudunda biyoseramikler

#### 4. Titanyum Esaslı Hidroksiapatit Kaplamalar

Metal yüzeyine hidroksiapatit kaplamak için birçok yöntem geliştirilmiştir. Her yöntemin belirli karakteristik özellikleri, avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Son yirmi yılda en yaygın ticari uygulamalarda kullanılan yöntem plazma sprey yöntemidir. Ancak bu yöntem yüksek sıcaklık gerektirdiğinden kaplama kompozisyonunun kontrolü zordur. Ayrıca kaplamanın yüzeye bağlanmasının düşük olması implant malzemeler için dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle son yıllarda sulu çözeltilerden titanyum yüzeyine apatit kristalleşerek metal yüzeyin kaplanması yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Düşük sıcaklıklarda, karmaşık şekillerin kolayca kaplanabilmesinin yanı sıra kemik benzeri apatit yapısının oluşması bu yöntemin en büyük avantajıdır. [2].

En çok kullanılan titanyum alaşımı Ti6Al4V'dir. Ancak titanyum biyo-inert bir malzemedir. Bu nedenle vücut tarafından dışlanmasa da vücut içerisinde dokularla uyumu zayıftır. Bu olumsuz etkiyi gidermek için metal yüzeyinin biyo-aktif bir malzeme ile kaplanma yoluna gidilmiştir. Kalsiyum fosfat sulu bileşiği en önemli biyo-aktif malzemelerden birisi olup üzerinde canlı kemik dokusunun gelişebildiği bilinmektedir. İnsan vücudunun maruz kaldığı günlük yüklere karşı gerekli mekanik özellikleri karşılayan metal altlık üzerine bir kalsiyum fosfat bileşiği olan hidroksiapatitin kaplanması ile kemiğin implanta bağlanması ve yükün iskelete aktarımı sağlanmaktadır [5].

Titanyum ve alaşımlarından üretilen implant ürünler genel olarak kalça ve diz protezleri, çeşitli plaka ve çivi ve sabitleyicilerden oluşmaktadır. Ortopedik biyomalzemelerin uzun süreli başarısı genel olarak implant ile doku arasındaki osseointegrasyon sürecine bağlıdır. Bu süreçte implant ile doku arasında steril bir ortamın oluşması bakteriyel enfeksiyon riskini azaltmak için hidroksiapatit kullanılması doğru bir yaklaşım olacaktır [15].

#### 5. Hidroksiapatit Kaplama (HAp)

Biyoseramiklerden biri olan ve klinikte en çok kullanılan hidroksiapatit; kemik, diş ve diş minesini dokusunun inorganik yapısını oluşturan kalsiyum fosfat esaslı bir seramik olup, biyouyumluluğu nedeniyle yapay kemik

olarak çeşitli protezlerin yapımında, çatlak ve kırık kemiklerin onarımında ve metalik biyomalzemelerin kaplanmasında kullanılmaktadır. Kalsiyum fosfat temelli bir biyoseramik, doğal kemiği oluşturan mineralin yapısal benzeri, biyoaktif, biyo-inert, osteoiletken (kemik oluşumuna izin verme özeliği), vücut ile uyumlu olduğundan dolayı HAP tercih edilir [5]. Hidroksiapatit (HAp) kimyasal olarak kemiklerin ve dişlerin mineral içeriği bakımından oldukça benzer bir yapıdadır. Kimyasal olarak  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  formülü ile gösterilir. Apatit terimi benzer yapılara sahip olan bir bileşenler ailesini tanımlar. Söz konusu aileye mensup bileşiklerin bire bir aynı kompozisyona sahip olmaları zorunluluğu yoktur. Çünkü apatit bir kompozisyon değil, tanımdır. Hidroksiapatitin atomların tam olarak yerlerini gösteren kristal yapısı ilk olarak, bir mineralden, Beevers ve McIntyre tarafından belirlenmiş, daha sonra Kay tarafından, sentetik hidroksiapatit kullanılarak düzeltilmiştir [6,7].

HAP'ın gözenekli yapısı; hücrelerin, gözeneklerin içine doğru büyümesinden dolayı, dokuların implanta nüfuz etmesini sağlar. Ayrıca HAP'ın yapısındaki gözenekler, bir kanallar sistemi gibi davranıp, kemik yapıya kanın ve diğer önemli vücut sıvılarının ulaşmasını sağlar. Günümüzde implant malzemelerin seramik malzemelerle kaplanmasında çok çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; plazma sprey kaplama, sol-Jel, darbeli lazer biriktirme (PLD), soğuk püskürtme, biomimetik kaplama, elektroforetik biriktirme, döndürmeli kaplama, daldırmalı kaplama gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde plazma sprey kaplama ve sol-jel yöntemleri en çok tercih edilenlerdir [5].

Tablo 4.1. Metal üzerine hidroksiapatit kaplama yöntemleri.

Teknik	Kalınlık	Avantajları	Dezavantajları
Termal spreyleme	30-200 µm	Yüksek depolama hızları, düşük maliyet	Yüksek sıcaklıklarda ayrışma, hızlı soğutma amorf yapıya neden olur
Sıçratma kaplama	0,5-3 µm	Düz yüzeylerde homojen kaplama kalınlığı, yoğun kaplama	Pahalı, zaman gerektirir, amorf kaplamaya neden olur
Darbeli lazerle depolama	0,05-5 µm	Kristal ve amorf fazlar kaplama, yoğun ve foroz kaplama	Görüş tekniği hattı
Dinamik karıştırma yöntemi	0,05-1,3 µm	Yüksek yapışma direnci	Pahalı, amorf kaplamalara neden olur
Daldırma kaplama	0,05-0,5 mm	Maliyeti az, karmaşık parçalar kaplanabilir	Yüksek sinterleme sıcaklığı gerektirir, termal genleşme uyumsuzluğu
Sol-jel tekniği	< 1µm	Karmaşık şekiller kaplanabilir, düşük işlem sıcaklığı, kaplamalar ince, maliyet az	Bazı prosesler kontrollü atmosfer gerektirir, pahalı ham malzemeler,
Elektroforetik kaplama	0.1-2 nm	Homojen kaplama kalınlığı, hızlı biriktirme hızı, karmaşık parçalar kaplanabilir	Çatlaksız kaplama üretimi zor, yüksek sinterleme sıcaklığı gerektirir
Biomimetrik kaplama	< 30 µm	Düşük işlem sıcaklığı, karmaşık parçalar kaplanabilir, kemik büyümesini uyaran eklemler yapılabilir	Zaman alıcıdır, ikmal ve yapay vücut sıvısında Ph sabitliği gerektirir
Sıcak izostatik presleme	0,2-2,0 µm	Yoğun kaplama üretme	Karmaşık parçalar kaplanamaz, yüksek sıcaklık gerektirir,

			termal genleşme uyumsuzluğu, elastik özellik farklılığı, pahalı
Elektrokimyasal biriktirme	0,05-0,5 µm	Homojen kalınlığı, hızlı depolama hızı, karmaşık kaplanabilir, maliyet düşük	Kaplama/ yüzey bağlanması yeterince güçlü değil



Şekil 5.1. Doğal kemik dokusunun ve HAP yapısının SEM görüntüleri a) kemik b) HAP [5]



Şekil 5.2. Hidroksiapatit kaplamaların uyluk kemiği ve diş uygulamaları [6].

### 5.1. Darbeli Lazer Biriktirme Yöntemi (PLD)

Darbeli lazer birikimi (PLD) temelde yaygın olarak fiziksel buhar çöktürme ile ince bir film kaplama tekniğidir. Bir vakum içerisinde yüksek enerjili darbeli lazer ışını bir hedef materyal olarak yerleştirilen malzemeye çarparak odaklanır. Bu işlemin her zaman karmaşık olacaktır. Yüksek sıcaklıktan dolayı hedef madde buharlaşabilecek ve plazma tüyü oluşturacak. Buharlaştırılan madde vakum içerisine uygun şekilde yerleştirilen madde üzerine sürülür. Böyle bir işlemde birçok temel fiziksel aşamalar vardır [7].

### 5.2. Soğuk Püskürtme Yöntemi

Soğuk sprey prosesi özellikle metalik toz parçacıkların çok yüksek hızla (süpersonik) ivmelendirilerek yüzeye çarpmaları sonucunda parçacıkların deformasyon kabiliyetine bağlı olarak yüzeyde birikmesine olanak sağlayan yeni bir kaplama prosesisidir [9].

### 5.3. Biomimetik Kaplama İşlemi

Biomimetik apatit-metal ve apatit-polimer kompozitlerin hazırlanması amacıyla geliştirilen bir prosedir. Bir dizi metaller ve organik polimerler biyolojik olarak, aktif kemik benzeri apatit oluşumunu başlatmak için, Si-OH, Ti-OH veya Ta-OH gibi yüzey fonksiyonel grupları ile kimyasal işlem veya fiziksel adsorpsiyon yoluyla birleşirler. Substratların, SBF ve 1.5xSBF derişimde hazırlanan çözeltilere daldırılmasıyla, yüzeyde yoğun ve homojen kemik benzeri bir apatit tabakasının oluştuğu gözlenmiştir. Bu şekilde hazırlanan apatit-metal ve apatit-polimer kompozitlerin yapay kemikler için çok faydalı olduğu düşünülmektedir.

İmplantların insan mekanizmasına uyumunu ve uygunluğunu görmek için geliştirilen suni malzemeler in-

vivo yöntemler (yaşayan hayvan organizmasında) ve in-vitro testler (SBF) ile test edilmektedir. In vitro testlerde malzeme hücre kültürlerinin varlığında ve yokluğunda kan plazmasının simule edilmiş inorganik kısmının sulu çözelti etkilerine maruz bırakılır. Yüzey ile çözelti etkileşimleri incelenir. Biomimetik yöntem metalik malzemeler varlığında genel olarak alkali veya asit çözeltilerinde kimyasal işlemi içerir [5].

### 5.4. Elektroforetik Biriktirme Yöntemi

Elektroforez, harici bir elektrik alan etkisindeki yüklü parçacıkların sıvı içerisindeki hareketidir. Elektroforetik biriktirme metal altlık üzerine 0.6 mm kalınlığa kadar seramik kaplamada kullanılabilir. Altlık, bir elektrokimyasal hücredeki elektrotlardan birisi olur. Bu yöntemin en önemli avantajı kaplamanın apolar nesnelere üzerine de uygulanabilmesidir.

### 5.5. Döndürmeli Kaplama

Döndürmeli kaplamada başlangıç malzemeleri genellikle metal alkoksit karışımlarıdır. Genel yapısı aşağıda gösterilmiş olan metodun, statik ve dinamik olmak üzere, iki türü vardır. Statik döndürmeli kaplamada hareketsiz durumda olan numuneye bir miktar çözelti damlatılır ve yüzeyin büyük bir bölümünü kaplaması beklenir. Daha sonra, numune önceden belirlenen bir hızda (2,000 – 20,000 tur/dakika) belirli bir süre döndürülür. Dinamik döndürmeli kaplamada ise çözelti düşük hızla (~500 tur/dakika) dönmekte olan numunenin üzerine damlatılır ve çözeltinin tüm yüzeyi kaplaması sağlanır. Daha sonra, dönme hızı artırılarak işlem tamamlanır. Dinamik döndürmeli kaplama daha büyük numunelerin daha homojen olarak kaplanmasını sağlar. Her iki metod da döndürmeyi takip eden ısı ile son bulur. Döndürmeli kaplama numunenin tek tarafını kaplar ve yalnızca küçük, komplike olmayan, düzlemsel numunelerin kaplanmasında kullanılabilir [6].

### 5.6. Daldırmalı Kaplama

Sol-jel teknolojisinin ticari alandaki en eski kullanımı daldırmalı kaplama metodudur. Başlangıç malzemeleri genellikle metal – alkoksitlerdir ancak, nitritler gibi, metal çözeltileri de kullanılabilir. Kaplanacak olan malzeme cihaza bağlanarak çözeltilere daldırılır ve bir motor vasıtasıyla, istenilen hızla yukarıya doğru çekilir. Daldırmalı kaplamada son derece önemli olan çekim hızı genellikle 1 – 30 cm/dakika aralığındadır. Numunenin kaplanabilmesi için çözelti numuneyi ıslatmalı ve yüzeyini kaplamalıdır. Bu nedenle temas açısı düşük olmalıdır. Nihai film daldırmayı takip eden ısı ile işlem sonunda elde edilir [6].

Daldırmalı kaplama metodunun en önemli avantajları şunlardır: Basit uygulama, düşük maliyetli, komplike şekilleri kaplamaya uygun, düzlemsel numunelerin çift taraflı kaplanmasına elverişli

### 5.7. Plazma Spray Kaplama

Termal sprey kaplama yönteminin bir alt grubu olan plazma sprey kaplama teknolojisi ilk defa 1937 yılında Reineck tarafından bulunmuştur ve Amerikan şirketlerince geliştirilmiş bir yöntemdir. İlk endüstriyel alanda

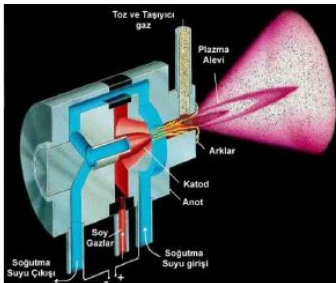


uygulanması 1960'lı yıllarda havacılık endüstrisinde görülmüştür. Plazma sprej kaplama yöntemi ile yüzey kaplama işlemi altlık malzeme üzerine yapıştırılmak istenen metalik, seramik veya bunların karışımı olan tozların yüksek ısı enerjisi ile eritilmesi esastır. Yöntemin temel enerji kaynağı oluşturulan plazmadır [4]. Plazma sprej, seramik kaplama endüstrisinin en önemli işlemlerinden birisi olmanın yanı sıra, FDA (Gıda ve ilaç idaresi, Amerika Birleşik Devletleri) tarafından onaylanan tek metot olduğundan, biyoseramik kaplama denince akla gelen ilk metottur. Bu nedenle, metal altlıklar üzerine hidroksiapatit kaplamada genellikle bu metot kullanılır. Başlangıç malzemesi saf, %100 kristalin, tane boyutu 20 – 40 mikrometre aralığında olan hidroksiapatit tozudur. Toz halindeki seramik oksiasetilen alevince eritilir (veya yumuşatılır) Plazma sıcaklığı genellikle 10,000 – 30,000 °C aralığındadır. Plazmanın/damlacık akışının hızı genellikle ses hızının altındadır (200 – 300 m/s), ancak daraltılmış uçlar ile daha yüksek hızlara çıkmak mümkündür. Termal sprej işlemlerini eriyen, ısıtma döngüsü içinde plastikleşen ve yüksek sıcaklıklarda niteliğini kaybetmeyen her tür malzeme için uygulamak mümkündür [3].

Plazma sprej yöntemiyle üretilen kaplamalar, sanayide geniş bir kullanım sahasına sahiptir. Ergime noktası yüksek metal ve alaşımlarla çalışma imkanı veren plazma sprej yöntemi aynı zamanda farklı ana malzemeler üzerinde sayısız kaplama tozları ve kombinasyonlarının uygulanmasına imkan vermektedir. Bu özellik, bu yöntemle oluşturulan kaplamaların kullanım potansiyelini artırmaktadır. Tıp ve biyomedikal uygulamalarında, diş sabitleştirici vidalar, diz eklemleri, kalça protezleri gibi biyomalzemeler ve ortopedik amaçlı olarak kullanılmaktadır [3].



Şekil 5.6. Plazma sprej düzeneği temsili gösterimi [3].

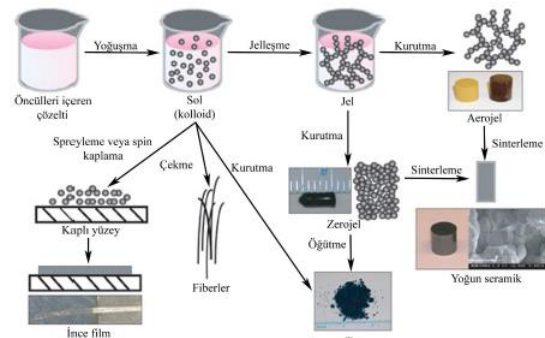


Şekil 5.7. Plazma Sprej sisteminin görünüşü [4].

### 5.8. Sol-Jel Yöntemi

Sol-jel yönteminde, 'sol'un tanımı bir sıvı içerisindeki kolloidal partiküllerin süspansiyonu olarak yapılmaktadır. 'Sol' terimi, tek fazlı sistemleri belirten 'çözelti' ifadesinden

farklı olarak çift fazlı, katı-sıvı sistemidir. Sol içerisinde bulunan kolloidal partiküllerin çapları yaklaşık 1–1000 nm aralığındadır. Bu partiküllerin üzerindeki yerçekimi kuvvetleri ihmal edilebilir düzeydedir ve partiküller arasında etkileşimlerde van der Waals kuvvetleri ve yüzey yükleri baskındır. Partiküllerin Brownian hareketleri düşük enerjili düzenlenmeyi sağlar ve bu da sistemin kararlılığını muhafaza eder. Sol partiküllerinin kararlılığı, yüzey yükleri azaltılarak değiştirilebilmektedir. Eğer yüzey yükü yeteri kadar azaltılabilirse, jelleşme başlar ve son ürün herhangi bir kalıp yardımıyla ihtiyaç duyulmadan şeklini muhafaza eder. Sol-jel yöntemi, aynı çözelti bileşiminde bile çözeltinin kimyası, viskozitesi ve diğer özelliklerinin değiştirilmesiyle toz, platelet, kaplamalar, fiber ve monolit gibi farklı formlarda malzeme üretimine olanak sağlayan üstün bir yöntemdir [8].



Şekil 5.9. Sol-jel oluşum süreci ve bu yöntemin çeşitli uygulamaları

## 7. Sonuç

Gelişen teknoloji ile birlikte implant malzemelerin kullanımında artış bulunmaktadır. Ti- esaslı implantların yaygın kullanımı ve halen yoğun araştırma konusu olduğu görülmektedir. Bu malzemelerin biyouyumluluklarının ve korozyon dayanımlarının artırılması amacıyla hidroksiapatit ile kaplanması ve kaplama yöntemlerinden ise plazma-sprej ve mikroplazma sprej kullanımı ön plana çıkmaktadır.

## Kaynaklar

- [1] Özalp, Y. ve Özdemir, N., Biyomateryaller ve Biyouyumluluk, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmasötik Teknolojileri Anabilim Dalı,
- [2] Dinçer, M., Titanyum yüzeyinin yapay vücut sıvısı yardımıyla apatit mineraliyle kaplanmasına hidrotermal ön- işlem şartlarının etkisi. Yüksek Lisans Tezi , Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü, 2012
- [3] Çakmak, S., Kemik doku onarımı için hidroksiapatit/peptit Amfifil bazlı nanokompozit doku iskelelerinin Geliştirilmesi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015
- [4] Zümrüt, Z., Tam faktöryel deney tasarımı tekniği ile hidroksiapatit Kaplı titanyum implant malzemelerin mekanik Özellikleri üzerine parametrelerin etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009
- [5] Akan, F.N., Biomimetik Yöntemle Hidroksiapatit Kaplama, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011

- [6] Köseoğlu, N.C., Hidroksiapatit/Biyoaktif Cam ince filmlerinin üretilmesi ve in vitro davranışlarının incelenmesi , Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2009
- [7] Dey, A. and Mukhopadhyay, A.K., Microplasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings, 2015, 43
- [8] Aslan, O., Plazma sprey kaplama yöntemiyle tek ve çift katmanlı kaplanan AISI 316 L paslanmaz çeliğinin korozyon davranışlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi ,Afyon Kocatepe üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015
- [9] Altuncu, E. Ve Üstel F., Soğuk sprey teknolojisi ve uygulama Alanları. ([http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi157/d157\\_2940.pdf](http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi157/d157_2940.pdf))
- [10] Çelik, K., Edta Şelat Dekompozisyonu Yöntemi ile Gümüş Katkılı Hidroksiapatit Üretimi Ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011
- [11] Pekşen, C., Doğan, A., İmplant Dayanımı Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Elazığ. TOTBİD Dergisi 2011:122-128
- [12] Ömeroğlu, H., Kas iskelet sisteminde temel anatomik oluşumların yapısı, işlevi, iyileşmesi ve kemik metabolizması, TOTBİD Dergisi 2010;9(2):78-84
- [13] Kahraman, N., (2013). Metalik implant malzeme Yüzeylerinin biyoyumlu Polimerlerle kaplanarak biyo aktif Hale getirilmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi.
- [14] Yılmaz, Ş.G., (2010) Ortopedik malzemelerin biyoyumlulukları ve mekanik Özelliklerine göre seçim, 2. Ulusal Tasarım imalat ve Analiz Kongresi 11-12 Kasım 2010- Balıkesir.
- [15] Altuncu, E., Üstel,F., (2011). Medikal kaplamalar ve teknolojik beklentiler, Teknik yazı, Türk Mühendis ve mimar odaları birliği
- [16] Kazancıoğlu, H. O., KILIÇ,S. Ve AK,G., (2014). Titanyum Dental İmplantlarda Korozyon Atatürk Üniv. Diş Hek. Fak. Derg. J Dent Fac Supplement: 8, Sayfa: 82-87



## DELAMINATION FACTOR ANALYSIS OF %30 NATURAL ROCKFORCE FIBER REINFORCED POLYAMIDE 6 COMPOSITE MATERIAL

### %30 ROCKFORCE DOĞAL FİBER TAKVİYELİ POLYAMİD 6 KOMPOZİT MALZEMENİN DELAMİNASYON FAKTÖRÜNÜN İNCELENMESİ

Fatih ÖZEN<sup>a\*</sup>, Ferit FIÇICI<sup>a</sup>, Mustafa DÜNDAR<sup>b</sup>, Hüseyin ÜNAL<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Sakarya Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Sakarya, Türkiye, E-posta: fatihozen@sakarya.edu.tr

<sup>b</sup> Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Biga Meslek Yüksek Okulu, Çanakkale, Türkiye

#### Özet

Fiber takviyeli polimer kompozit malzemeler düşük özgül ağırlık, yüksek mukavemet, yüksek aşınma direnci, yüksek yorulma dayanımı, tokluk gibi üstün mekanik özelliklere sahip olduğundan uzay, askeri ve havacılık gibi özel alanlarda kullanım yeri bulmakta ve ayrıca, konvansiyonel malzemelerin yerine de kullanılabilir. Ancak, kompozit malzemelerin mekanik özellikleri ne kadar üstün olsa da, içyapının homojen olmamasından dolayı işleme esnasında bazı zorluklar yaşanmaktadır. İşleme türü göz önüne alındığında delik delme işlemi kompozit malzemelerde en fazla kullanılan işlemdir. Delik delme esnasında birçok işleme kusuru meydana gelmektedir. Bunlardan en önemlilerinden biri delaminasyondur. Bu çalışmada, üç farklı kesme hızı ve üç farklı ilerleme hızlarının delaminasyon üzerine etkisi incelenecektir. Ayrıca, takım malzemesinin delaminasyon üzerinde etkisini de görmek için HSS, Titanyum Nitrid kaplamalı HSS ve kaplamasız karbür kullanılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Delaminasyon, Kompozit, işlenebilirlik

#### Abstract

Because Fiber Reinforced Polymer Composite (FRPC) materials have superior properties such as low density, high strength, high wear resistance, high fatigue resistance, high toughness, FRPC materials used in specific areas like military, aviation, space and substitute for conventional materials. However, no matter how mechanical properties high is, there is hardship during machining due to inhomogeneous nature. In view of machining type, hole making operation is one of the most utilized operations composite materials. While drilling a hole, many defects occurred. One of the most important of them is delamination damage. In this study, effect of three different feed rates, three different cutting speeds on delamination is studied. In addition, to understand tool material effect, HSS, Titanium Nitride coated HSS and uncoated carbide drill tools used.

**Keywords:** Delamination, Composite, Machinability

#### 1. Giriş

Fiber takviyeli kompozit malzemeler yüksek mukavemet, yüksek elastisite, düşük sıcaklık genleşmesi, yüksek titreşim sönmüleme, yüksek korozyon dayanımı düşük özgül ağırlık ve yüksek yorulma dayanımı gibi

özelliklerinden dolayı uzay, askeri ve havacılık sektörlerinde büyük kullanım alanları bulmuştur [1-2].

Kompozit malzemelerin montaj edilmesi için en fazla kullanılan işlem delik delme operasyonudur [3]. Ancak, kompozit malzemelerin delinmesi içyapının homojen olmamasından dolayı zordur. Kompozit malzeme delinmesi esnasında yaşanacak herhangi bir kusur malzemenin kabul edilemez duruma düşürecektir [4]. Fiber ya da matris malzemesi ayrılması, yüzey pürüzlülüğün yüksekliği, mikro çatlak oluşumu ve delaminasyon delme operasyonu sonucu kusurlardan bazılarıdır [5]. Bu kusurlardan en önemlisi delaminasyondur. Bazı kaynaklarda montaj esnasında reddedilen parçaların yaklaşık %60' ı delaminasyon kusuru nedeniyle oluştuğunu göstermektedir [6].

Ünal ve Mimaroglu'nun yaptığı çalışmada [7] cam fiber ile Rockforce doğal mineral fiber takviyeli Polyamid 6 malzemesini karşılaştırmış ancak cam fiber takviyeli Polyamid 6 daha yüksek mukavemet değerleri vermiştir. Ancak mukavemet değerleri cam fiber takviyeli Polyamid 6 kompozit malzemede yüksek olsa da Rockforce doğal mineral fiber takviye fazının daha ucuz alternatif bir takviye malzemesi olarak kullanılabileceğini aktarmıştır.

Bazı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda, delaminasyon faktörünün büyüklüğü; takım geometrisi, takım malzemesi, kesme ve ilerleme hızlarına bağlı olduğu görülmüştür.

Sunny ve arkadaşları [8] E-Glass fiber takviyeli epoksi malzemesinin farklı uc geometrilerine sahip matkap uçları ile farklı hızların delaminasyon faktörü üzerindeki etkisini incelemiştir. Çalışmada, ilerleme hızı azaldıkça delaminasyonun azaldığı, ancak fazla ısı oluşumundan dolayı 100 mm/dakikadan daha düşük ilerleme seviyede oluşan sürtünme ısısından dolayı delaminasyonun arttığı görülmüştür.

Mohan ve arkadaşları [9] E-Glass fiber takviyeli polyester malzemenin farklı kalınlıklarda, farklı kesme hızı, ilerleme ve matkap ucu çaplarının delaminasyon üzerindeki etkisini incelemiştir. Yapılan deneylerde, kesme hızı arttıkça ve ilerleme azaldıkça delaminasyon faktöründe azalma görülmüştür.

Fiçici ve Ayparçası'nın yapmış oldukları çalışmada [10] %30 cam fiber takviyeli Polipitilamid (PPA) malzemenin üç farklı takım malzemesi ve üç farklı kesme hızı ve ilerlemelerin delaminasyon faktörü üzerindeki etkisini

incelemişlerdir. Çalışmada, ilerleme azaldıkça delaminasyon faktörü azalmıştır. Ayrıca, kesme hızı arttıkça delaminasyon faktöründe azalma meydana gelmiştir. Karbür takım malzemesi ile yapılan deneyler en düşük delaminasyon değeri vermiştir.

Gaitonde ve arkadaşları [11], ağırlıkça %50 karbon fiber takviyeli epoksi kompozit malzemesinin üç farklı matkap uc açısı, üç farklı ilerleme ve üç farklı kesme hızları kombinasyonlarının delaminasyon faktörü üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Düşük kesme hızı ve düşük uc açısı delaminasyon faktörünün düşük elde edilmesinde önemli parametreler olduğu belirtilmiştir.

Bu çalışmada, HSS, Titanyum Nitrür kaplamalı HSS ve kaplamasız karbür standart matkap uçlarının 15, 20 25 mm/dk kesme hızı ve 0.05, 0.1, 0.15 mm/devir ilerleme hızlarının cam fibere takviye olarak düşünülen rockforce doğal fiber takviyeli polyamid 6 malzemesinin delaminasyon davranışı incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kompozit Malzemenin Üretimi

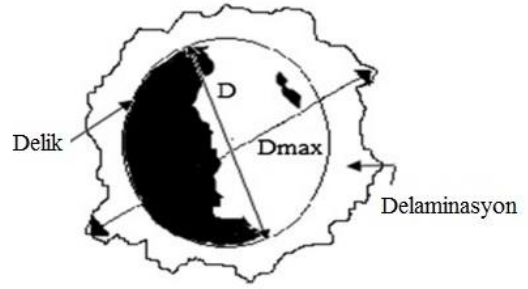
Matriks malzemesi PA6 Domamid 27, Domopolymers, (Belçika) firmasından temin edilmiştir. 1.14 kg/m<sup>3</sup> yoğunluğa sahiptir. Takviye malzemesi olan Rockforce doğal fiberleri ise, Lapinus fibres (Hollanda) firmasından aminosilan yüzey kaplama işlemi yapılmış şekilde temin edilmiştir. Fiberler, 100-150 µm arasında boya sahiptirler. Fiber çapı yaklaşık 5 µm'dir. Ergime sıcaklığı 1000°C'dir. 2,75 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahiptir.

Kompozit malzeme compound olarak birleştirilmeden önce içinde bulunan nemi atmak için 100°C de 4 saat süre ile fırınlanmıştır. Oluşturulan compound ham ürünler ikiz vidalı NR II-75-type (Japonya) plastik enjeksiyon tezgahında Tablo 1'deki proses parametrelerine ile kalıba basılmıştır. Numune kalınlığı 5 mm olacak şekilde kalıp boşluğu dizayn edilmiştir.

Tablo 7. Enjeksiyon tezgahı parametreleri

Proses Parametreleri	Değerler
Besleme bölgesi sıcaklığı (°C)	220
Ön sıkıştırma bölgesi sıcaklığı (°C)	240
Sıkıştırma bölgesi sıcaklığı (°C)	245
Kalıp sıcaklığı (°C)	50
Enjeksiyon basıncı (MPa)	100

### 2.2. Delaminasyon Faktörünün Hesaplanması



Şekil 55. Delaminasyon faktörünün ölçümü [12]

Delaminasyon faktörü, delamine olmuş çapın ( $D_{max}$ ) delik çapına ( $D$ ) olan orandır. 1 nolu eşitlikte delaminasyon faktörünün formülü gösterilmektedir. Delaminasyon faktörü ise  $F_{Del}$  olarak gösterilir.

$$F_{Del} = \frac{D_{Max}}{D} \quad (1)$$

### 2.3. Delme Operasyonu

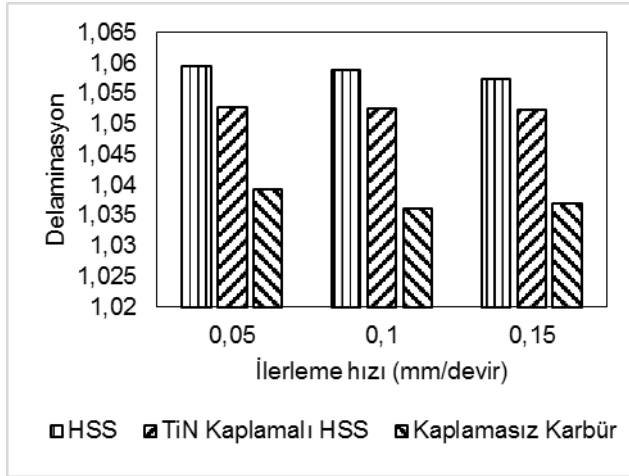
Delme operasyonu 4000 devir ve 5.6 Kw spinle motor gücüne sahip Haas TM1 üç eksen CNC kullanılmıştır. Şekil 1'de deney düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 56. CNC deney düzeneği

Kesme hızı olarak 15,20 ve 25 m/dk, ilerleme hızı olarak 0.05, 0.1 ve 0.15 mm/devir kullanılmıştır. Takım olarak, DIN 338 nolu standarda uygun HSS, Titanyum Nitrür kaplamalı HSS ve karbür kullanılmıştır. Deneylerde kesme sıvısı kullanılmamıştır. Matkap çapları sabit olup 5 mm'dir

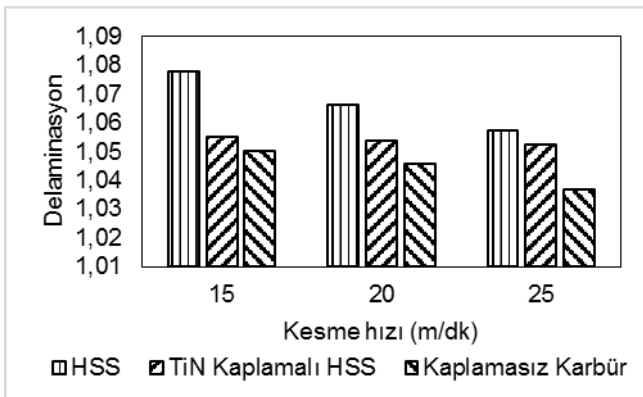
### 3. Sonuçlar ve Tartışma



Şekil 57. 25 m/dk kesme hızında farklı ilerleme değerlerinin delaminasyon üzerindeki etkisi

Şekil 3 incelendiğinde, delaminasyon faktörü her üç matkap cinsi için, ilerleme hızının artışıyla delaminasyon faktöründe azalma olduğu gözlenmiştir. Bu durum Ghasemi ve arkadaşlarının [13] 2011 yılında yapmış oldukları deneysel çalışmayla benzerlik göstermiştir. Bu çalışmada araştırmacılar E-cam fiber takviye fazlı ML-506 epoksi matrisli kompozit malzemenin ilerleme hızı, devir sayısı ve matkap uç açısı parametrelerinin delaminasyon faktörü üzerindeki etkisini ve bu parametrelerin Surface Response Metodunu kullanarak optimizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda ilerleme hızının artışıyla delaminasyon faktöründe azalma meydana geldiğini tespit etmişlerdir. Bu çalışma sonucunda minimum delaminasyon faktörünün 2000 dev/dak, 90° uç açısı ve 25 mm/dak ilerleme hızında elde ettiklerini bildirmişlerdir.

İlerleme hızının artışıyla delaminasyon faktöründe meydana gelen bu azalmanın nedeni ise, düşük ilerleme hızında kesici takım ile kompozit malzeme arasındaki yüksek sürtünmeden dolayı meydana gelen sıcaklık artışı matris malzemesinin yumuşamasına neden olduğu düşünülmektedir. Meydana gelen bu yumuşamadan dolayı matris malzemesi kesici takım ve kendi yüzeyine sivanır. Bu durum delaminasyon faktörünün düşük ilerleme hızlarında artışa neden olduğu tahmin varsayılmaktadır.



Şekil 58. 0.15 mm devir ilerleme hızında, farklı kesme hızlarının delaminasyon üzerindeki etkisi

Şekil 4 incelendiğinde her üç matkap türü için kesme hızı artışıyla delaminasyon faktöründe azalma meydana geldiği gözlenmiştir. En yüksek delaminasyon faktörü 15 m/dak kesme hızında elde edilirken, en düşük delaminasyon faktörü ise 25 m/dak kesme hızında elde edilmiştir. Bu durum Bosco ve arkadaşlarının [1] 2013 yılında yapmış oldukları çalışma ile benzer sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir. Araştırmacılar üç farklı ilerleme ve üç kesme hızının yanı sıra üç farklı matkap ucu kullanarak cam fiber takviyeli kompozit malzemelerinin delaminasyon faktörü üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Yapılan bu çalışmada araştırmacılar kesme hızı artışıyla delaminasyon faktörünün azaldığını rapor etmişlerdir.

### 4. Sonuçlar

Yapılan çalışmada aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- 1- Çok düşük ilerleme hızlarında delaminasyon faktörü yüksek elde edilmiştir.
- 2- En yüksek delaminasyon faktörü 0.05 mm/dev'de gözlenmiştir.
- 3- Kesme hızı artışıyla delaminasyon faktöründe azalma meydana gelmiştir.
- 4- En yüksek delaminasyon faktörü değeri, düşük kesme hızında olduğu gözlenmiştir.
- 5- Optimum delaminasyon faktörü değeri 0.05 mm/dev ilerleme hızında, 15 m/dak kesme hızında karbür kesici takımında elde edilmiştir.

### Teşekkür

Bu bildiri Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler Koordinasyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje no: 2015-50-01-015)

### Kaynaklar

- [1] M. a J. Bosco, K. Palanikumar, B. D. Prasad, and a. Velayudham, "Influence of machining parameters on delamination in drilling of GFRP-armour steel sandwich composites," *Procedia Eng.*, vol. 51, no. NUI-CONE 2012, pp. 758–763, 2013.
- [2] S. Arul, L. Vijayaraghavan, S. K. Malhotra, and R. Krishnamurthy, "The effect of vibratory drilling on hole quality in polymeric composites," *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 46, pp. 252–259, 2006.
- [3] H. Hocheng, H. Y. Pwu, and K. C. Yao, "Machinability of Some Fiber-Reinforced Thermoset and Thermoplastics in Drilling," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 8, no. May 2014, pp. 653–682, 1993.
- [4] U. a. Khashaba, "Delamination in drilling GFR-thermoset composites," *Compos. Struct.*, vol. 63, no. 3–4, pp. 313–327, 2004.
- [5] M. a Herbert, D. Shetty, R. Shetty, and B. Shivamurthy, "Effect of Process Parameters on Delamination, Thrust force and Torque in Drilling of Carbon Fiber Epoxy Composite," vol. 2, no. 8, pp. 47–51, 2013.
- [6] T. J. Grilo, R. M. F. Paulo, C. R. M. Silva, and J. P. Davim, "Experimental delamination analyses of CFRPs using different drill geometries," *Compos. Part B Eng.*, vol. 45, no. 1, pp. 1344–1350, 2013.

- [7] H. Unal and a. Mimaroglu, "Evaluation of morphological characteristics and mechanical performance of Rockforce mineral fiber- and glass fiber-reinforced polyamide-6 composites," *Sci. Eng. Compos. Mater.*, vol. 21, no. 3, pp. 323–328, 2014.
- [8] T. Sunny, J. Babu, and J. Philip, "Experimental Studies on Effect of Process Parameters on Delamination in Drilling GFRP Composites Using Taguchi Method," *Procedia Mater. Sci.*, vol. 6, no. Icmpp, pp. 1131–1142, 2014.
- [9] N. S. Mohan, S. M. Kulkarni, and a. Ramachandra, "Delamination analysis in drilling process of glass fiber reinforced plastic (GFRP) composite materials," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 186, no. 1–3, pp. 265–271, 2007.
- [10] F. Ficici and Z. Ayparcasi, "Effects of cutting parameters on delamination during drilling of Polyphthalamide ( PPA ) Matrix Composite Material with 30 % Glass Fiber Reinforcement," vol. 127, no. 4, pp. 1118–1120, 2015.
- [11] V. N. Gaitonde, S. R. Karnik, J. C. Rubio, A. E. Correia, A. M. Abrao, and J. P. Davim, "Analysis of parametric influence on delamination in high-speed drilling of carbon fiber reinforced," vol. 3, pp. 431–438, 2007.
- [12] T. V. Rajamurugan, K. Shanmugam, and K. Palanikumar, "Analysis of delamination in drilling glass fiber reinforced polyester composites," *Mater. Des.*, vol. 45, pp. 80–87, 2013.
- [13] F. A. Ghasemi, A. Hyvadi, G. Payganeh, and N. B. M. Arab, "Effects of Drilling Parameters on Delamination of Glass-Epoxy Composites," *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 5, no. 12, pp. 1433–1440, 2011.

# AN INVESTIGATION ON USAGE OF WASTE IN CONSTRUCTION INDUSTRY: IRON-STEEL WASTES OF PRODUCTION PROCESS

## YAPI SEKTÖRÜNDE ATIK KULLANIMINA İLİŞKİN BİR İNCELEME: DEMİR- ÇELİK ÜRETİM ATIKLARI

Merve TUNA KAYILI<sup>a</sup>, Gülser ÇELEBİ<sup>b</sup>, Abdulmecit GÜLDAŞ<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Gazi Üniversitesi, Mimarlık Bölümü, Ankara, Türkiye, e-posta: merve.tuna@gazi.edu.tr

<sup>b</sup> AHEP Üniversitesi, Mimarlık Bölümü, Alanya, Türkiye, e-posta: gulser.celebi@ahep.edu.tr

<sup>c</sup> Gazi Üniversitesi, İmalat Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye, e-posta: aguldas@gazi.edu.tr

### Özet

Yapı ürünü sektörü, üretim endüstrisinde önemli bir hacme sahiptir. Ürünlerin oluşum enerjisine bağlı olarak çevreye olan etkisinin yanı sıra, yüksek enerjili yapı ürünlerinin atık miktarları ve buna bağlı olarak çevreye vermiş oldukları zarar da büyük orandadır. Yüksek oluşum enerjili yapı ürünü sektörlerinden bir tanesi de, yapının her alanına üretim yapan demir-çelik sektörüdür. Bu sektör, ülkemizde hacimsel olarak her geçen yıl üretim hacmini arttırmaktadır. Bununla birlikte demir çelik üretimi sırasında ton çelik başına 400 kg'ı aşan çeşitli katı atıklar ortaya çıkmaktadır. Bu bağlamda, çalışma kapsamında ülkemizde demir çelik sektöründe demir çelik üretimi esnasında ortaya çıkan katı atıklar nicelik olarak ele alınmış, bu atıklarının yapı sektöründe kullanımına yönelik yapılan çalışmalar incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** cüruf, tufal, baca tozu, demir çelik atıkları, yapı sektöründe kullanımı

### Abstract

Construction product industry has an important role in whole production industry of the country. Besides the environmental impacts of products caused by their embodied energy, amount of wastes of high-embodied-energy-construction products and their toxicity to environment has a huge rate in the industry. The one of the industries which have a highest embodied energy is iron and steel industry. This industry increases it's own production volume year by year in Turkey. However, 400 kg solid wastes reveal per tonne of steel during iron and steel production. Within this context, in this paper, solid wastes, which emerge in iron and steel production phase, were investigated as quantity, and examined the studies about using in construction industry.

**Keywords:** slag, mill scales, furnace dust, wastes of iron-steel, using in construction industry

### 1. Giriş

Yapı ürünü sektörü, üretim endüstrisinin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Ürünlerin oluşum enerjisine bağlı olarak çevreye olan etkisinin artmasının yanı sıra, yüksek enerji kullanılarak üretilen yapı ürünlerinin atık miktarları ve buna bağlı olarak çevre kirliliği de gerçekleşmektedir. Bu ürünlerden bir tanesi, yapının her bileşenine ürün üretimi gerçekleştiren demir-çelik sektörüdür. Bu sektör kullandığı

fosil tabanlı enerji nedeniyle hava kirliliğine neden olurken, ürettiği katı atık ile de yaşamı tehdit etmektedir.

Küresel demir çelik üretimi esnasında ton çelik başına 400 kg'ı aşan çeşitli katı atıklar ortaya çıkmaktadır [1]. Metalurjik katı atıkların rastgele çevreye bırakılması veya işletme sahalarında bekletilmeleri ile bu atıklardaki toksik etkili ağır metaller ve bileşikler yağmur ve kar sularıyla birlikte toprağa ve suya geçmekte, bitki örtüsünü, insan ve hayvan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca, demir ve çelik tesislerinde oluşan bu katı atıkların bertaraf edilmesi sürecinde üreticilere ağır ekonomik sorunlar da yüklenmektedir.

Bu bağlamda, bu çalışma kapsamında yapı sektörüne girdi veren demir çelik sektörü, demir çelik üretimi esnasında ortaya çıkan atıklar ele alınmış, bu atıklarının yapı sektöründe kullanımına yönelik yapılan çalışmalar incelenmiştir.

### 2. Türkiye'de Demir Çelik Sektörü

Demir çelik sektörü ülkemizde hacimsel olarak her geçen yıl üretim hacmini arttırmaktadır. Gelişmiş ülkelerde kişi başına demir çelik tüketimi 400-500 kg/yıl civarında iken, Türkiye'de 2013 yılı sonu itibarıyla 415 kg/yıl düzeyindedir [2]. Türkiye'de 2011 yılında 2010 yılına göre %17 oranında bir artış ile 34,1 milyon ton ham çelik üretimi yapılmış ve bu üretim miktarı ile Türkiye çelik üretiminde dünyadaki ilk 10 ülke içerisinde yer almıştır [3]. Bu durum 2013 yılında 34,7 milyon tonluk üretimle, dünya pazarında yaklaşık % 2,1'lik dilimin içine girmesini sağlamıştır. Mevcut durum itibarıyla Türkiye, dünyadaki 64 çelik üreten ülke arasında 8. sırada, Avrupa'daki çelik üreticileri arasında ise Almanya'dan sonra 2. sırada yer almaktadır (Çizelge 1) [2,4].

Çizelge 1. Dünya ham çelik üretiminde ilk 10 ülke (milyon ton) [5]

Sıra	Ülke	2010	2011	2012	2013	2014
1	Çin	626,7	683,3	731	779	822,7
2	Japonya	109,6	107,6	107,2	110,6	110,7
3	ABD	80,6	86,2	88,7	86,9	88,2
4	Hindistan	68,3	72,2	77,3	81,2	88,5
5	Rusya	66,9	68,7	70,4	68,7	71,5
6	Güney Kore	58,5	68,5	69,1	66,1	71,5
7	Almanya	43,8	44,3	42,7	42,6	42,9
8	Türkiye	29	34,1	35,9	34,7	34
9	Brezilya	32,8	35,2	34,5	34,2	33,9
10	Ukrayna	33,6	35,3	33	32,8	27,2

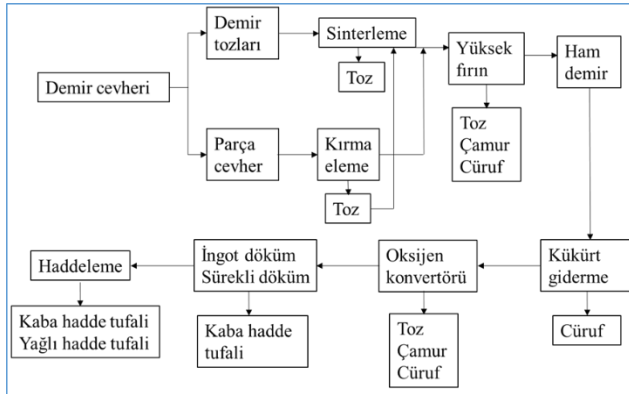


	AB	172,8	171,1	162,9	160,4	163,6
	Dünya Geneli	1413,6	1490,1	1559,2	1606	1665

Sektörün en önemli sorunlarından biri ağırlıklı olarak ithal girdiyle çalışmasıdır. Elektrik Ark Ocaklı (EAO) kuruluşlarda hammadde olarak kullanılan hurdanın % 70'lik bölümü ithal yolla sağlanmaktadır. 2009 yılında 15.638.653 ton hurda ithal edilmiş ve bu ithalatın yarısından fazlası ABD, Rusya ve AB ülkelerinden yapılmıştır. Entegre tesislerde ise, hammadde olarak kullanılan demir cevherinin % 60'ı, kömürün ise % 90 civarındaki bölümü ithal edilmektedir [6]. Dışa bağımlılık nedeniyle, demir çelik üretimi esnasında ortaya çıkan kimyasal yönden zengin atıkların yapıda ya da herhangi bir sektörde değerlendirilmesi ülke ekonomisi açısından çok önem taşımaktadır.

### 3. Demir Çelik Üretim Atıkları

Küresel demir çelik üretimi esnasında ton çelik başına 400 kg'ı aşan çeşitli katı atıklar ortaya çıkmaktadır. Bunların % 70-80'i cüruf formundadır [1]. Cüruf haricindeki katı atıklar yüksek fırın toz ve çamurları, sinter fabrikalarının tozları, çelikhane toz ve çamurları, pota metalurji tesisleri tozları, yağlı tufaller, haddehane tufalleri ve ark ocağı tozlarıdır. Bu atıkları tozlar, çamurlar ve tufaller şeklinde sınıflandırmak mümkündür (Şekil 1) [6].



Şekil 1. Entegre demir-çelik tesislerinde ortaya çıkan katı atık türleri [7]

#### 3.1. Cüruf

Metalurjik katı atıkların en önemli olanı cüruf, çeşitli silikatlardan oluşan karmaşık yapıdadır. Metalurjik proseslerde işlenen cevherlerin metal oksiti dışında kalan oksitli yapıların tümüne cüruf denmektedir. Cüruflar, demir (demir/çelik) ve demir dışı (bakır, kurşun/çinko) olarak kategorize edilmektedir [8]. Entegre demir çelik üretiminde iki farklı yapıda cüruf ortaya çıkmaktadır. Bunlardan biri yüksek fırın cürufu diğeri ise bazik oksijen fırını cürufu (çelikhane cürufu)'dur.

**Yüksek Fırın Cürufu;** yüksek fırınlarda demir cevherleri redüklenip ergitildikten sonra fırın içerisinde oluşan sıvı cürufun soğutulmasında kullanılan hız ve yöntem gibi faktörlere bağlı olarak farklı karakteristik özelliklere sahip cüruflar elde edilmektedir. İlk olarak normal atmosferik koşullarda, daha sonra su ile soğutulan cüruflar 'havada

soğutulmuş yüksek fırın cürufu', su, basınçlı hava ve buharla soğutulanlar 'granüle yüksek fırın cürufu' olarak adlandırılmaktadır [9,10].

Entegre demir çelik tesislerinde 1 ton sıvı ham demir üretimi sırasında 300-400 kg aralığında cüruf oluşmaktadır [6].

**Bazik Oksijen Fırını (BOF) Cürufu;** oksijen üflenerek çelik üretimi sırasında empüritelere yakılıp istenen kimyasal kaliteye getirilmesiyle, çelik üzerinde bazik oksijen cürufu birikmektedir [9]. Bazik oksijen cürufunun kimyasal içeriği %50 civarında kalsiyum oksitten (CaO) oluşmaktadır.

#### 3.2. Baca tozları, çamurlar ve tozsuzlaştırma tozları

Çelik üretiminin çeşitli adımlarında ortaya çıkan baca tozlarının içeriğinde demir yanı sıra karbon ve ağır metaller de bulunmaktadır. Çinko, kurşun ve ağır hidrokarbonlar bu ağır metalleri oluşturmaktadır. Çelik üretimi esnasında yüksek fırın ve bazik oksijen fırını gazlarından tozların kaba ve ince olmasına bağlı olarak ayrıştırılmasında, toz tutucu siklonlardan ya da elektrostatik filtrelerden veya sulu gaz temizleme sistemlerinden faydalanılmaktadır. Bu ayrıştırmaya göre toz ve çamurlar ortaya çıkmakta, yüksek fırında gerçekleşenler yüksek fırın baca tozu ve çamuru olarak, bazik oksijen fırınında oluşanlar ise BOF tozu ve çamuru olarak adlandırılmaktadır [6].

Tozsuzlaştırma tozları ise ortamda mevcut tozuşmaların fanlarla emilmesi ile toplanan tozlardır.

Türkiye'de atık olarak çıkan yıllık baca tozu miktarı 375.000-425.000 ton olarak verilmektedir. Çelik üretimi sırasında ton ürün başına 50-70 kg arasında yaklaşık demir içerikli tozlar da ortaya çıkmaktadır [11]. Izgara tipi yıkayıcılardan bir ton ham demir başına ortalama 8-10 kg yüksek fırın çamuru ortaya çıkarken, bu miktar Ventüri tipi ince toz ayrıştırıcıda 3 kg daha artmaktadır [9,12,13].

Çizelge 2'de Kardemir A.Ş. demir çelik üretimi esnasında yüksek fırınlarında (YF) oluşan ortalama atık miktarları verilmektedir. Verilen değerlere göre en yüksek atık oluşumu gün başına 38 ton ile yüksek fırın çamurunda gözlenmektedir.

Çizelge 2. Kardemir A.Ş. yüksek fırınları baca tozları-çamurları ortalama çıkış miktarı [6].

TOZ TİPİ	Miktar
YF1 Baca Tozu	12-15 ton/gün
YF2 Baca Tozu	6 ton/gün
YF3 Baca Tozu	10 ton/gün
YF4 Baca Tozu	14 ton/gün
YF Çamuru	38 ton/gün
YF4 Torbalı Tip Filtre Tozu	11 ton/gün
YF1 Torbalı Tip Filtre Tozu	12 ton/gün

Avrupa Yüksek Fırınlarında göreceli olarak daha kaba boyutta olan toz tutucularda tutulan tozlar ile daha ince boyutta olan elektrostatik çökeltme sonucunda tutulan toz ve çamurların çıkış miktarları, ton sıcak metal başına 6-17 kg ve 3-5 kg arasında değişebilmektedir. Yine Avrupa'da çelikhane kaynaklı BOF tozlar ise ton çelik başına 3-12 ve 9-15 kg gibi değişik oranlarda ortaya çıkmaktadır [14].

### 3.2. Tufal

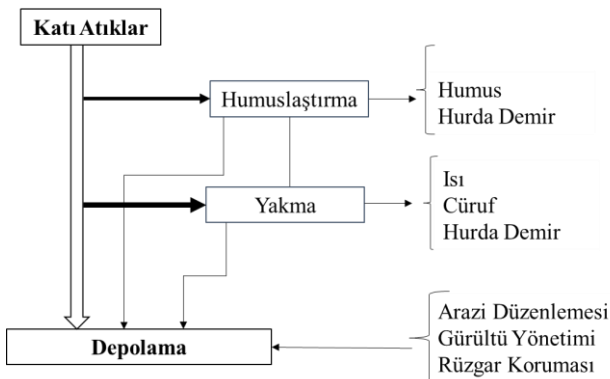
Tufal, entegre demir-çelik tesislerinin haddehaneleri, sürekli döküm tesislerinde ve tav fırınlarından çıkan çelik slab ve kütük yüzeylerinde tavlama esnasında gerçekleşen oksitlenme sonucu oluşan demir oksit tabakasıdır. Tufal olarak adlandırılan demiroksitler niteliksel özellikleri açısından ağır başlangıç tufali, fırın tufali, refrakter tufali, birincil tufal, ikincil tufal ve kırmızı tufal olarak sınıflandırılabilir [9].

## 4. Yapı Sektöründe Demir Çelik Üretim Atıklarının Geri Kazanımı

Metalurjik katı atıkların denetimsiz biçimde çevreye bırakılması ya da işletme sahalarında bekletilmesi durumunda; bu atıklardaki toksik etkili ağır metaller ve bileşikler yağmur ve kar sularıyla birlikte toprağa ve suya geçmekte, bitki örtüsünü, insan ve hayvan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir [9, 15].

Demir ve çelik tesislerinde oluşan katı atıklar demir ve çelik üreticileri için de büyük bir sorun teşkil etmektedir. Üretim sırasında gün başına çok yüksek miktarda atık üretiminden kaynaklanan atık bekletme sahaları ya da değerli atıkların başka alanlara taşınması ek bir maliyet gerektirmektedir [16, 6]. Depolama sahalarının arazi düzenlemeleri, gürültü ve rüzgârdan kaynaklanan tozuşmanın önlenmesi de diğer maliyet getirilerindedir (Şekil 2).

Atıkların yüksek miktarda oluşması, özellikle baca tozlarında, çok ince taneli olmaları ve kimyasal kompozisyonlarında istenmeyen emrütelerin ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $Zn$ , vb.) yüksek olması, atıkların sinter yoluyla üretime geri döndürülmesine mani olmakta ve kısıtlamaktadır [17, 18, 19]. Bu bağlamda, demir çelik sektöründe geri dönüşüm, tekrar kullanım ve ikincil hammadde elde etme amaçlı diğer işlemler ile atığın geri kazanılması veya enerji kaynağı olarak kullanılması en uygun yöntemler olarak bilinmektedir.



Şekil 2. Demir çelik üretim atıklarının bertarafı [9]

Demir-çelik üretimi esnasında meydana gelen atıklarla ilgili olarak, "Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği" ile "Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik" hükümlerine göre, "atıkların bertaraf edilmesi amacıyla belediyelerle ya

da gerçek ve tüzel kişilerle ortak atık bertaraf tesisleri kurmak ve gerekli harcamalara katkıda bulunmakla yükümlüdür" ifadeleri yer almaktadır. Ayrıca, tehlikeli atıklar içerisinde en büyük hacme sahip sürekli dökümler ve sıcak haddehaneler su resirkülasyon tesislerinden açığa çıkan yağlı tufalin Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre bertarafının sağlanması için 50 m x 100 m boyutlarında toprak dolgu tesisinin inşa edilmesi gerekmektedir. Böylece, bu atıkların bertarafının, depolanmasının ya da geri kazanımının yasal platformda da yer aldığı görülmektedir.

1997 yılında Kyoto'da düzenlenen 'Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Konvansiyonu'nda Kyoto Protokolü imzalanmış ve protokole taraf olan ülkeler hava kirliliği oluşturan sera gazlarının salınımının azaltılması konusunda hedefler belirlemişlerdir. 2005 yılında yürürlüğe giren Kyoto Protokolünün şartlarından birisi de, çimento, demir - çelik ve kireç fabrikaları gibi bazı yüksek enerji tüketen işletmelerde atık işlemlerinin yeniden düzenlenmesine yöneliktir. Kyoto Protokolünü imzalayan ülkeler arasında Türkiye de bulunmaktadır. Ülkemizdeki demir-çelik üretiminden kaynaklanan genel olarak cüruf, baca tozları ve tufaller olarak sınıflandırılabilen bu atıkların geri kazanımına yönelik bazı uygulamalar ve çalışmalar bulunmaktadır. Fakat sahalarda biriktirilen atık yığınlarının eritilememesi bu atıkların güncel bertarafının ve geri kazanımının cari yönetimi ve kontrolünün yeterli olmadığı göstermektedir.

### 4.1. Cürufun geri kazanımı ve yapı sektöründe kullanımı

Demir çelik tesislerinde atık olarak ortaya çıkan cürufun büyük oranlarda çimento sanayinde değerlendirilmekte olup, özellikle yol ve inşaat yapılarında kullanılabilir [1,20,21,22,23,24]. Özellikle portland çimentosu yapımına ve cüruf katkısı ile betonun fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine ve harçların kimyasal dayanımının artırılmasına yönelik birçok çalışma bulunmaktadır [25,26,27,28]. Ayrıca çelik cürufunun asfalt, demiryolu balastı, çimento parke agregası, briket ve tuğla yapımı, cüruf yünü, prefabrike yapı elemanı ve blok yapımı, dolgu malzemesi, yol-temel ve alt temel malzemesi gibi geniş bir alanda kullanımı mevcuttur [29,30].

Cüruf bileşimindeki elementlerden yararlanılarak yalıtımda kullanılabilen cüruf yünü ya da cüruf çimentosu, tuğla, döşeme taşı gibi yapı ürünleri geliştirilebilir. Cüruf yünü üretimi için en uygun cüruf, yüksek üretim hacmi nedeniyle ekonomik faktöründen dolayı demir çelik yüksek fırın cürufudur. Dökme cüruf yünü hasır, keçe veya levha haline getirilerek, vana, flaş ve boruların ısı ve ses yalıtımında kullanılabilir [9].

### 4.2. Baca tozlarının geri kazanımı ve yapı sektöründe kullanımı

Demir çelik üretiminde ortaya çıkan baca tozlarının yüksek miktarlarda demir oksit içermeleri çelik üretimi için değerli bir hammadde olmalarını sağlamaktadır. Çelik üretiminin çeşitli adımlarında ortaya çıkan toz boyutundaki baca tozu atıkları, demir içermelerinin yanında karbon ve çinko, kurşun ve ağır hidrokarbonlar gibi ağır metalleri de içermektedir. Bu yapıların varlığından dolayı bu tozlara özel bir işlem yapılmaksızın proste geri dönüşümleri ve

atık sahalarından imhaları oldukça güç olmaktadır [17, 31]. Bu bileşenlerin uzaklaştırılması ile ilgili olarak gerek teorik gerekse uygulamaya yönelik metod ve yaklaşımlar mevcuttur. Fakat bu tozların içerdiği, proseste istenmeyen bileşenlerin (çinko oksit) yanında farklı boyutsal fraksiyonlarda olması, kullanımı güçleştirdiğinden, bu durum ayrı bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır [32].

Türkiye'de yaklaşık 40 yıl önce çinko cevherlerinden çinko üretmek amacıyla kurulmuş iki adet tesis bulunmaktadır. Demir-çelik üretimi sırasında ortaya çıkan baca tozlarının bir kısmı bu tesislerde çinko oksit hammaddesi olarak değerlendirilmektedir. Fakat bu tesisler, atık tozları kimyasal kompozisyon ve oranlarına bağlı olarak seçmekte ve seçilen miktar da baca tozu dağlarının eritilmesinde yeterli olamamaktadır (Şekil 3). Baca tozlarının değerlendirilmesi, hem depolama ve çevre problemleri açısından, hem de değer ihtiva eden metallerin geri kazanımı açısından önem arz etmektedir.

Baca tozları geçmiş yıllarda genellikle sinter tesislerinde kullanılsa da, son yıllarda çevre yasalarıyla emisyon değerlerinin çok düşük seviyelerde tutulması gereği nedeniyle ve içerdiği alkali ve ağır metallerin (Zn ve Pb) yüksek fırınlarda yarattığı problemlerden dolayı sinter tesislerinde kullanılamamaktadır [12,13].

Yüksek fırın çamuru da bünyesindeki % 15-18 içerdiği nemden dolayı sinter yatağının gaz geçirgenliğinin azalmasına, nemin uzaklaştırılması için yakıt tüketiminin arttırılmasına neden olduğundan sinter tesislerinde kullanılamamaktadır [12,13].



Şekil 3. Kardemir A.Ş.'de baca tozunun sahalarda bekletilmesi

Baca tozlarının yapı sektöründe kullanılmasına yönelik yapılan araştırmalarda, henüz çalışması tamamlanmış baca tozu kaynaklı bir boya üretimine rastlanmıştır. Ayrıca, baca tozu ve plastik atıklarla üretilmiş devam eden bir kompozit yapı malzemesi çalışması da bulunmaktadır [33].

#### 4.3. Tufallerin geri kazanımı ve yapı sektöründe kullanımı

Tufallerin entegre tesislerde sinter fırınlarında demir kaynağı olarak geri kazanım yapılırken orta ve küçük

ölçekli elektrik ark ocaklarında geri kazanımı mümkün görünmemektedir. Yapılan bir çalışmada, dönel bir fırında ve hidrojen atmosferinde hadde tufali ile kömür karışımı indirgenmiş olup sünger demir üretimi sağlanmıştır [34]. Sünger demir günümüz demir-çelik üretiminde, ham demir elde etmekte kullanılan yöntemin ürünüdür [34]. Tufalin bu şekilde geri kazanımı sayesinde, sünger demir demir-çelik üretimine geri kazandırılarak dolaylı olarak yapı sektörüne girdi oluşturulabilmektedir.

## 5. Sonuç

Bu çalışma kapsamında yapı sektörüne girdi veren demir çelik sektörü, demir çelik üretimi esnasında ortaya çıkan atıklar ele alınmış, bu atıklarının yapı sektöründe kullanımına yönelik yapılan çalışmalar incelenmiştir.

İnşaat sektörünün hızla büyüdüğü Türkiye'de Demir çelik sektörü ve demire yönelik ihtiyaçların artacağı yadsınamaz bir gerçektir. Kentsel dönüşüm projeleri ile iç ve dış kaynaklı göçlerle yeni barınma ihtiyaçlarının doğması, demir çelik sektörüne bağlılığı her geçen gün arttırmaktadır. Yüksek oranda dışa bağımlılık ve ithalatta yürüyen demir çelik sektörü atıklarının herhangi bir işlevle geri kazanımı, ülke ve sektör ekonomisi açısından hayati önem taşımaktadır.

Çalışma kapsamında ele alınan kaynaklardan da izlenebileceği gibi, demir çelik atıklarından sadece cürufun etkin bir şekilde yapı sektöründe kullanıldığı görülmektedir. Baca ya da tozsuzlaştırma tozları ile ilgili yapılmış çalışmalar yok denecek kadar azdır. Tufallerin entegre tesislerde sinter fırınlarında demir kaynağı olarak kullanılmasının dışında, etkili atık tüketim uygulamaları da hayli azdır. Bu nedenle, atıkların yeni bir üretim sürecinde hammadde olabilmesi amacıyla yapılacak bilimsel ve deneysel çalışmaların ağırlık kazanması zorunlu olarak görülmektedir. Bu bağlamda, demir çelik üretimi esnasında ortaya çıkan değerli atıkların üretime geri döndürülmesi ve/veya harici olarak farklı sektörlerde de geri kazanımına yönelik yapılacak çalışmalar, ülke ekonomisi, çevre ve insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır.

## 6. Referanslar

- [1] Robinson, R., Studies low temperature self reduction of by-products from integrated iron and steel making, Ph.D. Thesis, Lulea University of Technology, Department of Chemical Engineering and Geosciences, Division of Process Metallurgy, Lulea, Sweden, 1-46, 2008
- [2] DOĞAKA Demir Çelik Sektörü Atık Raporu, 2014 [https://issuu.com/arti5medya/docs/dogaka\\_demir\\_celik\\_sektor\\_raporu\\_28](https://issuu.com/arti5medya/docs/dogaka_demir_celik_sektor_raporu_28) (Erişim tarihi: 25.02.2016)
- [3] T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Demir Çelik Sektörü Raporu, 2012/1
- [4] Dünya Çelik Derneği, 2013
- [5] World Steel Association, World Steel in Figures, 2015 <https://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/bookshop/2015/World-Steel-in-Figures2015/document/World%20Steel%20in%20Figures%202015.pdf> (Erişim tarihi: 28.02.2016)
- [6] Doğanatepe, G., "Hematit karakterli demir cevherinden ve yüksek fırın baca tozundan sünger demir

- üretilebilirliğinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 34-35, 2014
- [7] Jurgen, P., En Dell, R., “How German steel industry is managing waste disposal, Steel Technology” 275-279, 1996
- [8] Karpuzcu, M., “Demir-demir dışı metal üretiminde çıkan cürüfların Dünya’da ve Türkiye’de kullanımları ve yapılan çalışmalar”, Demir Çelik Atıkları Toplantısı, İstanbul, 2-31, 2010
- [9] Önkibar, G., “Entegre demir çelik tesisi tufalinden doğrudan redüklenme yöntemi ile ham demir üretimi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 20-120, 2006
- [10] Erdoğan, Y. T., Öğütülmüş granüle yüksek fırın cürufu ve kullanımı, 2013  
<http://www.e-kutuphane.imo.org.tr/pdf/13285.pdf>  
(Erişim tarihi: 20.05.2014)
- [11] Robinson, R., “High temperature properties of iron and steelmaking by-product cold bonded pellets”, Nordic Recycling Day, Mimer Ciru Centre, Sweden, 1-15, 2005
- [12] ECE Steel Series, ECE/Steel/68, The recuperation and economic utilization of by-products of iron and steel industry, United Nations Economic Commission for Europe, 27-41, 60-78, 1990
- [13] ISIJ Committee on environmental affairs, The Management of Steel industry By-Product and Wastes, Brussel, October, 1987
- [14] Doğar, M. T., İskenderun Demir Çelik Fabrikası A.Ş.’de kalite kontrol uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 8-10, 2008
- [15] Erünsal, E., Perçinel, S., Entegre demir çelik fabrikalarında oluşan katı atıkları değerlendirme teknolojilerindeki son gelişmeler, Demir Çelik Sempozyumu, Erdemir A.Ş., Zonguldak, 989-994], 2005
- [16] Bakar, D., “Demir ve çelik tesislerinin yüksek demir ve karbon içeren atıklarını değerlendirme teknolojileri ve Erdemir için önerilen yöntemin tanıtımı”, 3. Demir Çelik Kongresi ve Sergisi, Erdemir A.Ş., Ereğli, Zonguldak, 165-168, 2005
- [17] Kardemir Demir Çelik Fabrikası sözlü görüşme, 2013
- [18] Fleischanderl, A., Joseph, P., Gebert, W., Aspect of recycling of steelworks by-products through the BOF SEAIQ., 28 April, 51-60, 1999
- [19] Nyirenda, R.L., The processing of steelmaking flue-dust: A review, Minerals Engineering, 4(7):1003-1025, 1991
- [20] Shi, C., Qian, J., High performance cementing materials from industrial slags - A Review. Resources Conservation and Recycling, Elsevier, 2000.
- [21] Siddique, R., Khan, I.M., Ground granulated blast furnace slag. Supplementary cementing materials, Chapter 3, Engineering Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 121-173, 2011
- [22] Tokyay, M., Erdoğan, K., Cürüflar ve Cürüflu Çimentolar. Türkiye Çimento Müstahsilleri Birliği, AR-GE Enstitüsü, Fersa Matbaacılık, Ankara, 2009
- [23] <http://www.recyclingdergisi.com/HaberlerDetay.aspx?ID=34> (Erişim tarihi: 28.02.2016)
- [24] Difen, L., Longzhong, T., Ning, L., Haipeng, H., Grinding Characteristics of Multi-Component Cement-Based Material. Journal of Wuhan University of Technology, 20, 1, 126-129, 2005.
- [25] Smolczyk, H.G., Slag Structure and Identification of Slag. Principal Report, 7. International Congress Chemistry of Cement, 1, 1-17 Paris, 1980
- [26] Dorum, A., Koçak, Y., Yılmaz, B., Uçar, A., Yüksek fırın cürufunun çimento yüzey özelliklerine ve hidratasyona etkileri. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, Dumlupınar Üniversitesi, 19, 47-58, 2009.
- [27] Emiroğlu, M., Koçak, Y., Subaşı, S., Yüksek Fırın Cürufunun Betonun Fiziksel ve Mekanik Özelliklerine Etkisi, 6 th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 16-18 May Elazığ, Turkey, 113-117, 2011  
<http://web.firat.edu.tr/iats/cd/subjects/Civil&Construction/CAC-28.pdf> (Erişim tarihi: 29.02.2016)
- [28] Yazıcı, H., Yüksek fırın cürufu katkılı harçların sülfat dayanıklılığının incelenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, cilt:8, sayı:1, 51-58, 2006
- [29] Yılmaz, A., Sütaş, İ., Ferrokrom cürufunun yol temel malzemesi olarak kullanımı, İMO Teknik Dergi, 4455-4470, Yazı 294, 2008  
[http://www.imo.org.tr/resimler/dosya\\_ekler/66acda67315db7b\\_ek.pdf?dergi=29](http://www.imo.org.tr/resimler/dosya_ekler/66acda67315db7b_ek.pdf?dergi=29) (Erişim tarihi: 29.02.2016)
- [30] [http://www.endustriyelsimbioz.org/wp-content/uploads/2014/02/demir-celik-uretiminden-kaynaklanan-c3%BCruflarin-yol-yapiminda-kullanilmasi\\_2014.02.20.pdf](http://www.endustriyelsimbioz.org/wp-content/uploads/2014/02/demir-celik-uretiminden-kaynaklanan-c3%BCruflarin-yol-yapiminda-kullanilmasi_2014.02.20.pdf) (Erişim tarihi: 29.02.2016)
- [31] Nayak, N. P., Characterization and utilization of solid wastes generated from Bhilai Steel Plant, M.Sc. Thesis, Department of Mining Engineering National Institute of Technology, Rourkela, India, 38-5, 2008.
- [32] Jalkanen, H., Oghbasilasie, H. and Raipala, K. Recycling of steelmaking dusts- The Radust concept, Journal of Mining and Metallurgy, 41-B: 1-16, 2005
- [33] Tuna Kayılı, M., Yüksek fırın baca tozu ve atık polietilen kullanılarak üretilen kompozit malzemenin yapıda kullanılabilirliğinin saptanması, Devam Eden Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2016
- [34] Ünal, H. İ., Turgut, E., Atapek, Ş. H., Alkan, A., Hadde tufalinden sünger demir üretimi ve sünger demirin pik demire aşılması sonrası mikro yapısal karakterizasyonu, 6 th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), Elazığ, 16-18 May, 486-491, 2011

# DESIGN AND DEVELOPMENT OF A LIGHT WEIGHT COMPOSITE CHASSIS FOR ELECTRIC VEHICLE APPLICATIONS

## ELEKTRİKLİ ARAÇ UYGULAMALARI İÇİN KOMPOZİT MALZEME İLE HAFİF ŞASE TASARIMI VE GELİŞTİRİLMESİ

Himmet Özarslan<sup>a</sup>, Hakan Yavuz<sup>b</sup>, Fatih Darıcık<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye, E-posta: hozarslan@cu.edu.tr

<sup>a</sup>Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye, E-posta: hyavuz@cu.edu.tr

<sup>c</sup>Adana Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Adana, Türkiye, E-posta: fdaricik@adanabtu.edu.tr

### Özet

Günümüzde araç teknolojisi, fosil yakıtlar ve çevresel etkileri sebebi ile değişime uğramaktadır. Özellikle yapılan çalışmaların hafif ve dayanıklı şase sistemlerinin geliştirilmesine yöneldiği görülmektedir. Bu şekilde, var olan sistemlerde yakıt tasarrufu sağlanır iken, özellikle elektrikle çalışan araç sistemlerinde öne çıkan hafif şase ihtiyacının da karşılanması amaçlanmaktadır. Son yıllarda dünya üzerinde sonlu elemanlar metodu kullanılarak yapılan gerilim analizleri mühendislik dünyasına önemli katkılarda bulunmuştur. Özellikle bilgisayar yazılımları yardımı ile şasi üzerinde oluşan gerilim ve deformasyon değerleri çok küçük hata payları ile, gerçeğe yakın değerleri ile hesaplanabilmektedir. Bu çalışmada, karbon fiber-epoxy kompozit malzeme üretimi ve testleri yapılmıştır. Elde edilen test sonuçları dikkate alınarak, iki kişilik bir otomobil şasesi 3 boyutlu olarak tasarlanmıştır. Oluşturulan kompozit ve alüminyum malzeme esaslı şase, Ansys paket programında incelenerek analiz edilmiş ve başarı ile şase geliştirilmesi tamamlanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Karbon/epoksi Kompozit Malzemeler, Şasi, Statik Yapı Analizi, Sonlu Elemanlar Metodu

### Abstract

Today, the vehicle technology is being transformed due to environmental impact of fossil fuel and their uses. Especially studies appear to be directed towards development of lightweight and durable chassis system. In this way, along with achieving fuel economy in existing systems, the need for lightweight chassis for electrically powered vehicles are to be met. In recent years, stress analysis studies using the finite element method has made significant contributions to the design engineering. With the help of a computer software, stress and deformation analysis of a system can be achieved with very small margin of errors at very much realistic values. As a part of the study, some sample carbon fiber-epoxy composite material is manufactured and tested. Considering the test results obtained, a car chassis for two passengers is designed using a CAD software. The developed composite and aluminum based chassis have been analyzed on the ANSYS software and the development of the chassis has been completed successfully.

**Key Words:** CFRP Materials , Chassis, Static Structural Analysis, FEM

### 1.Giriş

Temelde, akaryakıt fiyatlarındaki artış, fosil yakıtların sınırlı kaynakları, küresel ısınma ve ortaya çıkan iklim değişikliğinin ana nedeni olan sera gazı emisyonlarındaki artış ile ilgili kaygılar otomotiv sektöründe daha verimli araçlar geliştirilmesine ve üretilmesine yol açmıştır. İçten yanmalı bir motorun tipik bir çalışmasına ait durumda, yakıtının çoğunu (%90) aracın şasisini taşımak için kullandığı göz önüne alındığında, sadece ortalama % 10'luk yakıtı yolcu taşınması için kullandığı görülmektedir. Bu nedenle, şase ağırlığını azaltma araç ağırlığını azaltmak ve genel yakıt tüketimini iyileştirmek için tercih edilen önemli araştırma yönlerinden biridir.

Otomotiv endüstrisi, modern araçlarda ağırlık azalması daha az yakıt tüketimi ve bunun sonucu olarak daha düşük egzoz emisyonlarına yol açtığı için içten yanmalı motorların kullanıldığı araçlarda hafif yapıya odaklandığı görünüyor. Ayrıca akaryakıt fiyatlarındaki artış yakıt tasarruflu otomobillerde önemli rol oynar. Egzoz gazı emisyonlarının azaltılması mutlaka sera etkisinin azaltılmasına katkıda bulunacaktır. Dahası, araç daha yüksek yakıt verimliliği ile daha az yakıtla çalışacak şekilde tasarlanırsa, o zaman kısıtlı yakıt kaynaklarına bağımlılık da azalacaktır.

Gelişmiş malzemeler, performansı ve güvenliği sağlarken, modern otomobillerin yakıt ekonomisinin artırılması için gereklidir. Böylece, hafif bir aracın daha ağır bir araçtan hızlanmak için daha az enerji tükettiği çok açıktır. Bu yüzden, hafif malzemeler kullanılarak hafif araç şasi tasarımı araç verimliliğinin artırılması için büyük bir potansiyel sunuyor. Araç ağırlığındaki %10'luk bir azalma %6-%8'lik yakıt ekonomisi iyileşmesine yol açabilmektedir [1].

Buna ek olarak, bir elektrikli aracın tipik menzili henüz tatmin edici değildir. Enerji depolama sınırlamasından dolayı elektrikli araç sık sık şarj etmeye yol açar. Aracın ağırlığı aracın menzili sınırlayan anahtar etkenlerden biri olduğu için aracın ağırlık azalması elektrikli araçlarda batarya kapasitesini arttırmak için potansiyel konulardan biridir. Hafif malzemeler kullanılarak aracın ağırlığını azaltma daha iyi performans sağlar ve aynı zamanda daha uzun mesafeler seyahate olanak sağlar. Herhangi bir araç için hafif malzemeler kullanılırken, onlar elektrikli araçlar için özellikle önemlidir.

Yukarıdaki nedenlerden dolayı, otomotiv parçalarının ağır metal malzemeler yerine hafif malzemeler ile yer



değiştirilmesi için birçok araştırmacı tarafından çalışma yapılmıştır [2,3]. Otomotiv parçalarında hafiflik sağlayan malzemeler magnezyum, alüminyum, yeni nesil yüksek dayanımlı çelikler, titanyum, fiber takviyeli polimer matrisli kompozitleri içerir.

Şasi, aracın ağırlığının azalmasında önemli bir rol oynar. Otomobil şasileri tipik olarak çelik ve çelik alaşımları, alüminyum ve alüminyum alaşımları, magnezyum ve magnezyum alaşımları gibi çeşitli metallerden üretilir. Metal bazlı araç şasilerinin muazzam avantajlarına rağmen, onlar bazı ciddi sınırlamalara maruz kalır. Bu durum kısaca listelenecek olursa:

- Otomobil şasi ağırlığını artırır
- Şasi ağırlığının artmasından dolayı fazla yakıt tüketimi
- Yakıt tüketiminin artmasından dolayı fazla karbondioksit gazı emisyonu
- Otomobil şasi ağırlığının artmasından dolayı düşük performans seviyesi

Kompozit malzemeler konvansiyonel metal malzemelere kıyasla hafif, yüksek spesifik modüllü, yüksek spesifik mukavemetli, korozyon direnci gibi avantajlarından dolayı otomotiv yapıları için çok dikkat çekmiştir [4,5]. Kompozit malzemeler ağırlıkça metallerden daha hafif malzemelerdir. Bu sebepten dolayı onlar metal malzemelerin yerine şasi tasarımı için tercih edilebilir ve otomotiv endüstrisinde araç parçaları üretimi için gittikçe artan bir öneme sahiptir.

Kompozit malzemeler otomobillerde kullanımının yanı sıra, uzay sanayisinde, F1 yarış arabalarında, inşaat endüstrisinde, spor ekipmanlarında, denizcilik endüstrisinde, müzikal araçlarda ve pek çok diğer mühendislik alanlarında kullanılır. Son zamanlarda, otomobil şirketleri araç ağırlığını azaltmak ve aynı zamanda sürüş menzili arttırmak için elektrikli araçlarda önemli miktarlarda kompozit malzemeler kullanmıştır. Bu malzemeler aracın tamponu, çamurluğu, yaprak yayı, gövde paneli, koltuğu v.b. gibi çeşitli parçalarında gittikçe artarak kullanılır. BMW tarafından yapılan Megacity elektrikli araç gövde yapısı karbon fiber takviyeli plastik (CFRP) geliştirilmiştir. Böylece, batarya grubu için fazladan 100 kg'lık ağırlık elde edildiği anlaşılmaktadır[6]. Ayrıca kompozit malzemeler 65 kg'lık şase ağırlığı olan Alfa Romeo C4 gibi spor araçlarda benimsenmektedir [7]. Lexus LFA aracında kompozit malzemeler kullanılarak, alüminyum tasarımına karşı 100 kg'lık ağırlık tasarrufu elde edildiği rapor edilmiştir [8].

Sonuç olarak, elektrikli araçlar için hafif şasinin önemi ayrıca önem kazanmaktadır. Bu araçlar için, çeşitli hafif malzemeler aracın ağırlığını azaltmak için onun dayanımını değiştirmeksizin kullanılabilir. Bu çalışmada, elektrikli araçlar için yukarıda bahsedilen gereksinimlere bir cevap olarak bir elektrikli araç şasisine ait performans hedefli yapılan çalışmalar kapsamında tasarım, geliştirme ve analiz kısımlarına ait detaylar sunulmuştur.

Bu kapsamda yapılan çalışmaları daha gerçekçi ve pratik hale getirmek adına, geliştirilen sistemin analizlerinde kullanılmak üzere, kompozit malzeme üretimi ve analizlerde kullanılacak mekanik özelliklerin belirlenmesine

yönelik imalat ve testler ilgili standartlara uygun şekilde yapılmıştır.

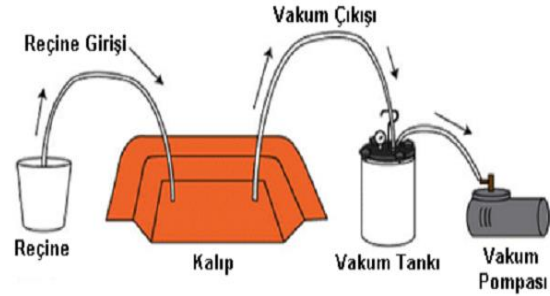
## 2. Kompozit Malzeme Üretimi ve Testleri

Bu çalışmada tek yönlü 300 g/m<sup>2</sup> karbon fiber kumaş ve MGS L160 epoksi polimer matrisli kompozit malzeme üretmek için kullanılmıştır. Bu malzemelerin mekanik ve fiziksel özellikleri Tablo 1'de listelenmiştir.

Tablo 1. Malzemelerin mekanik ve fiziksel özellikleri

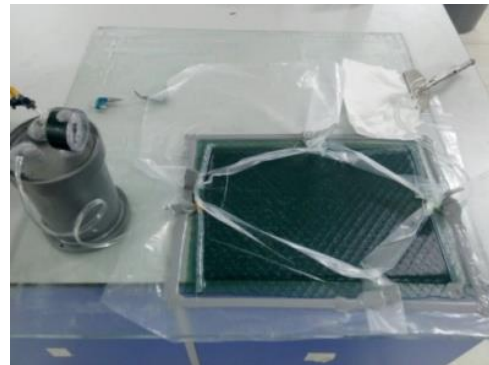
Malzemeler	Karbon fiber	Epoksi
Çekme dayanımı (MPa)	4900	70-80
Young modülü (GPa)	240	3,2-3,5
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1,79	1,13-1,17
Çap (µm)	7	-

Deneyisel çalışmada kullanılan tabakalı kompozit malzemeler vakum infüzyon tekniği yardımıyla hazırlanmıştır.



Şekil 1. Vakum infüzyon tekniği [9]

Vakum infüzyon tekniği dört ünitelerden oluşur: vakum pompası, vakum tankı, kalıp ve reçine kovası (Şekil 1). Vakum infüzyon tekniği karmaşık geometriye sahip parça üretimi, yat imalatı, tren ve kamyon gövdelerinin imalatı, rüzgar türbin kanatlarının imalatı gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Deneyisel çalışma için Şekil 2'de verilen hali ile vakum infüzyon tekniği yardımıyla tabakalı kompozit malzeme üretimi yapılmıştır.



Şekil 2. Tabakalı kompozit malzeme üretimi

Üretilen tabakalı kompozit malzemelerden, malzemenin mekanik özelliklerini tespit etmek için deneyel çalışmada kullanılmak üzere deney kuponları elde edildi. Deneyel çalışmada kompozit malzemenin elde edilen mekanik özellikler Tablo 2'de listelenmiştir.

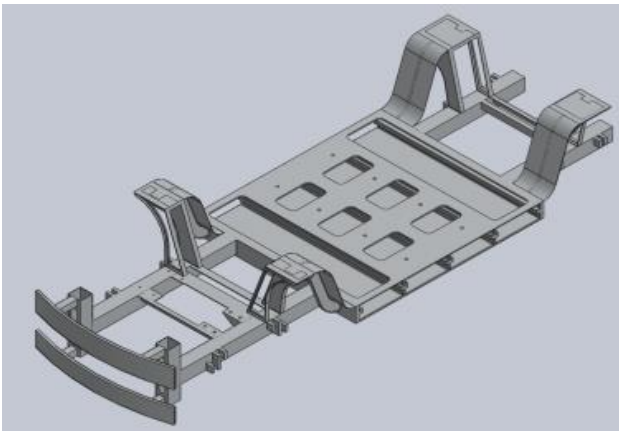
Tablo 2. Kompozit malzemenin mekanik özellikleri

Özellik	Sembol	Değer
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_c$	1,54
Fiber hacim oranı (%)	$V_f$	55
Fiber doğrultusundaki elastisite modülü (MPa)	$E_{11}$	137
Fibere dik doğrultudaki elastisite modülü (MPa)	$E_{22}$	10
Poisson oranı	$\nu_{12}$	0,3
Poisson oranı	$\nu_{21}$	0,022
Fiber doğrultusundaki çekme mukavemeti (MPa)	$X_t$	1192
Fibere dik doğrultudaki çekme mukavemeti (MPa)	$Y_t$	21
Fiber doğrultusundaki basma mukavemeti (MPa)	$X_c$	305,28
Fibere dik doğrultudaki basma mukavemeti (MPa)	$Y_c$	64,7
Kayma mukavemeti (MPa)	S	59,45

### 3. Tasarım

#### 3.1 Şasi Tasarımı

Tasarımı yapılan şasi monokok ve platform tipi şasi yapılarının bir karışımından tasarlanır. Alt şasi tipi bir platform yapıyken, üst şasi monokok bir şasi tipidir. Seçilmiş olan şasi tipi CAD paket programında modellenmiştir. Platform şasi alüminyum malzemeden, monokok şasi ise karbon fiber-epoksi kompozit malzemeden tasarlanmıştır. Şekil 3'te gösterildiği gibi, platform şasinin boyutları 3740 mm boy, 1300 mm genişlik ve şasi ağırlığı yaklaşık 160,89 kg gelmektedir.



Şekil 3. Solid Works programında alüminyum platform şasinin genel görünümü

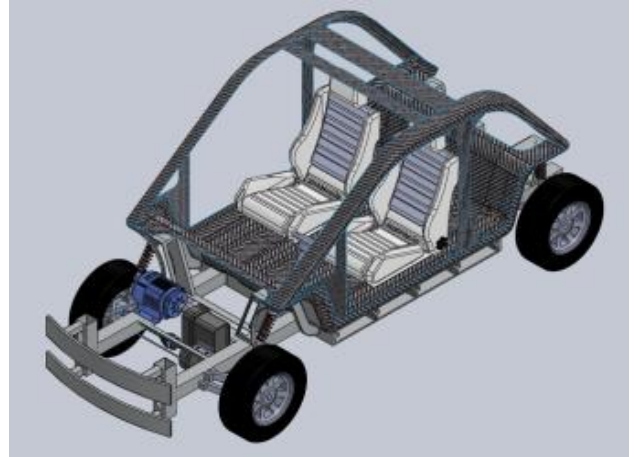
Şekil 4 'te gösterildiği gibi, monokok şasinin boyutları 2611 mm boy, 1400 mm genişlik, 1200 mm yükseklik ve şasi ağırlığı yaklaşık 45 kg gelmektedir.



Şekil 4. Solid Works programında kompozit monokok şasinin genel görünümü

#### 3.2 Elektrikli Araç Modelinin Fiziksel Özellikleri

Bu araç iki kişilik, DC motor, dişli kutusu ve batarya grubunun elektrikli bir araca uygun olarak konumlandırılması yapılarak tasarlanmıştır (Şekil 5).



Şekil 5. Solid Works programında Elektrikli Araç Modelinin genel görünümü

Bir elektrikli aracın menzili kullanılan batarya tipine ve sayısına bağlıdır. Batarya grubunun ağırlığı 400 kg gelmektedir. Böylece ortalama 169 km'lik menzil mesafesine sahiptir. Elektrikli aracın boyutları 3740 mm boy, 1300 mm genişlik ve 1320 mm yüksekliğe sahiptir. Ayrıca, dingil açıklığı 2646,5 mm'dir. Toplam Şasi ağırlığı 205,89 kg gelmektedir.

### 4. Analiz

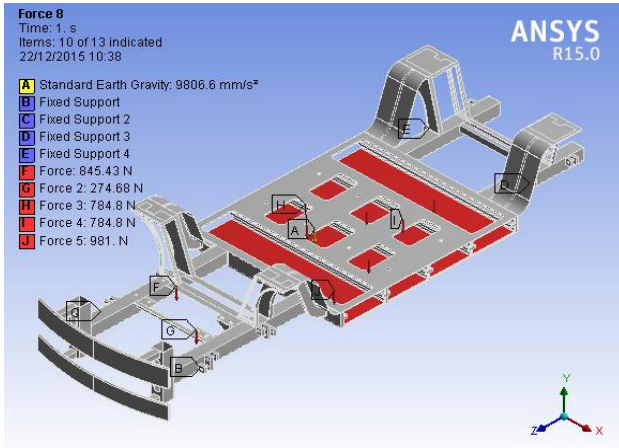
Sonlu elemanlar metodu örneğin sonlu elemanlar analizi gibi mühendislikteki problemlerin yaklaşık çözümlerini elde etmek için kullanılan sayısal hesaplama tekniğidir. Analizin yapılabilmesi için sonlu elemanlar yöntemiyle çalışan birçok analiz programı mühendislik alanlarında sıkça kullanılmaktadır. Bu programlar ile dayanım, yük, ısı, yorulma ve akış gibi daha birçok analiz yapılabilir.

Şasinin sonlu elemanlar analizi, fiziksel modelin bilgisayar destekli tasarımı kullanılarak Ansys Workbench paket programında hesaplanmıştır.

Sürücünün, yolcunun, elektrik motorunun, dişli kutusunun, batarya grubunun ağırlığı ve yerçekimi ivmesinin etkisi şasi analizinde düşünülerek analizi gerçekleştirilmiştir. Bu yükler statik olarak şasi üzerindeki montaj noktalarından uygulanmıştır. Şasinin ön ve arka uçlarındaki salıncak ve süspansiyon bağlantı noktalarından dönmeye ve ötelenmeye karşı sabitlemiştir. Analizde kullanılan yükler Tablo 3'te sunulmuştur. 4 farklı yük ve sabitleme bölgesi şasi üzerinde gösterilir (Şekil 6).

Tablo 3. Şasi üzerindeki yükler ve ağırlıkları

Şasi üzerindeki yükler	Ağırlık (kg)
DC Motor	86,18
Dişli kutusu	28
Sürücü ve Yolcu	2x80
Batarya grubu	400



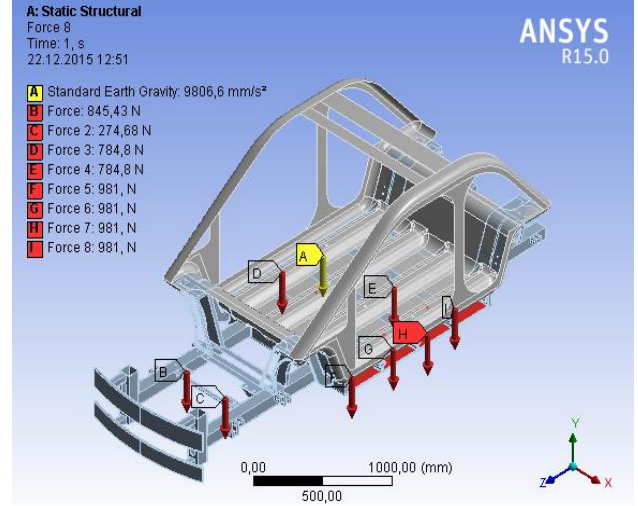
Şekil 6. Yükler ve sabitleme bölgeleri

Platform şasinin analizinde kullanılan malzeme alüminyum alaşımıdır. Bu malzemenin mekanik özellikleri Tablo 4'te gösterilmiştir. Bu malzeme analiz için Ansys malzeme kütüphanesinden seçilerek tanımlanmıştır.

Tablo 4. Alüminyum alaşımın mekanik özellikleri

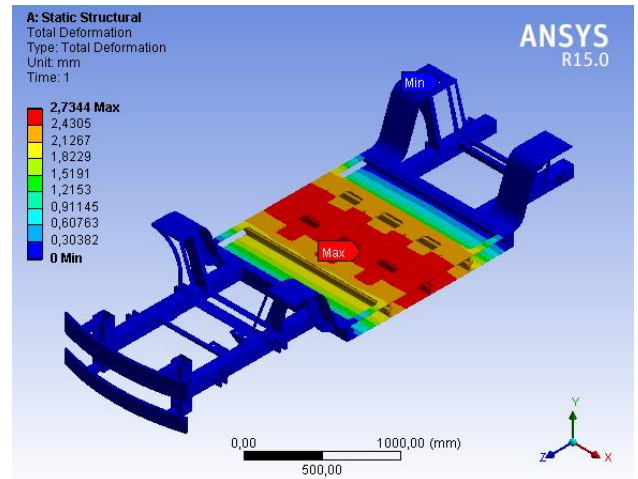
Yoğunluk	2770 kg/m <sup>3</sup>
Akma Dayanımı	280 MPa
Elastisite Modülü	71 GPa
Poisson Oranı	0,33

Tasarımı yapılan birleştirilmiş şasinin Ansys paket programında alt ve üst şasilere ayrı ayrı malzeme tanımı yapılarak analizi gerçekleştirilmiştir. Analizde alt şasi olarak platform şasiye alüminyum alaşımı, üst şasi olarak monokok şasiye karbon fiber - epoksi kompozit malzeme tanımı yapılmıştır. Sadece platform şasiye uygulanan Tablo 3'teki yüklemeler birleştirilmiş şasi üzerinde de analizi yapılmıştır. 4 farklı yük ve sabitleme bölgesi şasi üzerinde gösterilmiştir (Şekil 7).



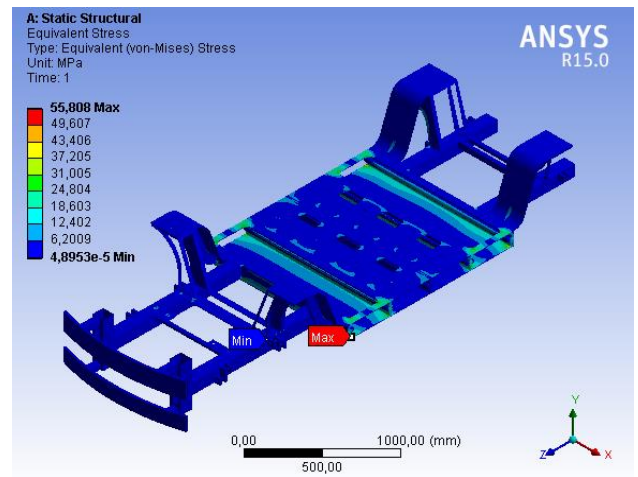
Şekil 7. Yükler ve sabitleme bölgeleri

## 5. Sonuç



Şekil 8. Platform şasi üzerinde oluşan toplam yer değiştirme

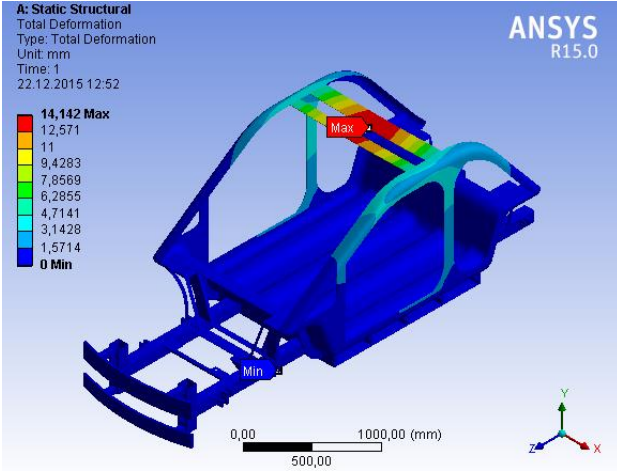
Maksimum yer değiştirme sürücü ve yolcu kabinin zemininde gözlemlenir. Maksimum yer değiştirme 2,7344 mm olarak elde edilmiş bulunmaktadır (Şekil 8).



Şekil 9. Platform şasi üzerinde oluşan Von Mises gerilimi

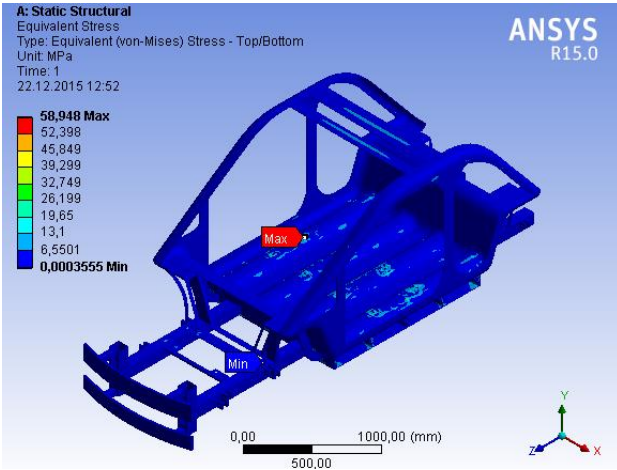


Şasinin maksimum Von Mises gerilme değeri 55,808 MPa olarak gözlemlenmiştir. Bu değer malzemenin akma dayanımı olan 280 MPa değerinden çok düşüktür (Şekil 9).



Şekil 10. Birleştirilmiş şasinin toplam yer değiştirmesi

Maksimum yer değiştirme araç kabinin tavanında gözlemlenir. Maksimum yer değiştirme 14,142 mm olarak elde edilmiştir (Şekil 10).



Şekil 11. Birleştirilmiş şasinin maksimum Von-Mises gerilmesi

Şasinin maksimum Von Mises gerilme değeri 58,948 MPa olarak gözlemlenmiştir.

## Kaynaklar

- [1] Carpenter, J. A., 2008. Challenges and Opportunities for Automotive Composites, SPE Automotive Composites Conference and Exposition, Troy, MI, USA, CD Rom Proceedings.
- [2] Badie, M. A, Mahdi, E, Hamouda, A. M. S., 2011. An Investigation into Hybrid Carbon/Glass Fiber Reinforced Epoxy Composite Automotive Drive Shaft. Materials and Design , 32, 1485–1500.
- [3] Kim, D. H., Kim, H. G., Kim, H. S., 2015. Design Optimization and Manufacture of Hybrid Glass/Carbon Fiber Reinforced Composite Bumper Beam for Automobile Vehicle. Composite Structures , 131, 742-752.

- [4] Liu, Q., Lin, Y., Zong, Z., Sun, G., & Li, Q., 2013. Lightweight Design of Carbon Twill Weave Fabric Composite Body Structure for Electric Vehicle. Composite Structures , 97, 231-238.
- [5] McAuley, J. W., 2003. Global Sustainability and Key Needs in Future Automotive Design. Environ Sci Technol , 37:5414–6.
- [6] Jacob, A., 2010. BMW Counts on Carbon Fiber for its Megacity Vehicle. Journal of Reinforced Plastic Composite , 54, 38-41.
- [7] <http://www.fiat500usa.com/2013/09/alfa-romeo-4c-overview.html> (Access Date: 28 October 2015).
- [8] <http://www.lexus-int.com/models/LFA/wonder-material.html> (Access Date: 28 October 2015).
- [9] Genç, Ç., Arıcı, A.A., 2008, "Yat İmalatında Kullanılan CTP Malzeme ve İmalat Yöntemleri Bölüm III: İnfüzyon Yöntemi", Gemi ve Deniz Teknolojisi Dergisi, Sayı: 178, s.16-21.

# INVESTIGATION OF DIFFERENT INOCULANTS EFFECT'S ON CAMSHAFT CASTING QUALITY FARKLI AŞILAYICILARIN KAM MİLİ DÖKÜM KALİTESİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Mehmet Şimşir<sup>a</sup>, Habip Kırgezen<sup>a</sup>, Fatih Özaydın<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye, msimsir@cumhuriyet.edu.tr

<sup>a</sup> Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sivas, Türkiye, habip.krgzn@gmail.com

<sup>b</sup> ESTAŞ Eksantrik San Ve Tic. A.Ş., Sivas, Türkiye, fatih.ozaydin@estas.com.tr

## Özet

Küresel grafitli dökme demirlerden (KGDD) imal edilen kam milleri yüksek tokluk, süneklik ve mukavemet özelliklerinden dolayı otomobil sektöründe çokça tercih edilmektedir. Bu çalışmada kam mili imalatında kullanılan KGDD dökümlerinde farklı özellikte aşı malzemeleri kullanılarak döküm kalitesine etkisi incelenmiştir. Çalışmada aşılama olarak Superseed Extra, Zircon, Inoculant 900 ve Reseed kullanılmıştır. Görüntü analiz sistemiyle, aşılama için imal edilen kam millerinde etkisini incelemek için mikroyapıdaki grafitlerin küreselleşmesine, kürelerin boyutuna ve dağılımına etkisi incelenmiştir. Ayrıca küreselleşmenin mekanik özellikleri üzerine etkisini araştırmak üzere sertlik ve çekme testleri uygulanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Grafit, kam mili, aşılama, mekanik özellikler

## Abstract

The camshafts produced from the nodular cast irons are preferred greatly in the automotive industry, because of their superior properties of high toughness, ductility and strength. In this study, the effects of the different inoculants on casting quality of nodular cast irons for camshafts production were investigated. Superseed Extra, Zircon, Inoculant 900 and Reseed were used as inoculants. In order to investigate the effects of inoculants on the produced camshafts, nodular graphite in microstructure, size and distribution of graphite were examined by using image analyze system. Besides, hardness and tensile tests were applied to the camshaft to compare the effects of nodulizing on the mechanical properties.

**Keywords:** Graphite, camshafts, Inoculants, mechanical properties

## 1. Giriş

1970'den itibaren üretimi artan küresel grafitli dökme demirler, mühendislik açısından çeliğin birçok avantajını ve dökme demirlerin ekonomik talaşlı işlenebilme özelliğini bir araya getirmektedir. Yüksek mukavemet yüksek elastisite modülü ve iyi aşınma direnci istenilen birçok yerde geniş kullanım alanına sahiptir [1, 2]. Örneğin otomobillerde kam ve krank milleri, dişliler ve fren disk kampanaları küresel grafitli dökme demirden üretildiğinde daha iyi sonuç vermektedir. Karbonun oluşturduğu şekil ve biçim dökme

demirin tipini belirlemekte ve dolayısıyla özelliklerine etki etmektedir. Dökme demir çeşidinin oluşumunu, malzemenin kimyasal kompozisyonu, soğuma hızı, üretim yöntemi, üretimden sonraki ısıl işlem yöntemleri gibi değişkenler belirlemektedir [3].

Küre şekilli grafitleri oluşturmak için gerekli olan magnezyum miktarı, dökme demirin ana bileşimindeki kükürt ve oksijen miktarlarına büyük ölçüde bağlıdır. Mg metali 1 atm. basınçta 650°C'de eriyip, 1120°C'de buharlaşırken, magnezyumla küreleştirme işleminde, dökme demir sıcaklığı 1538-1560°C civarındadır. Dolayısıyla sıvı metal ile temas eden Mg metali aniden buharlaşır ve uygun şekilde yapılmadığı takdirde reaksiyon çok şiddetli olabilmektedir [3]. Reaksiyon şiddetini azaltmak ve optimum metalurjik şartları sağlamak için, genellikle magnezyum başka elementlerle alaşımlandırılarak ve buharlaşmanın minimum olacağı şekilde tasarlanmış özel potalarda işleme tabi tutulur. Küreleştirme işleminde Mg elementinin buharlaşması az olduğunda, işlem başarısı artmaktadır. Dolayısıyla bileşimde istenen kalıcı magnezyum oranı % 0,04 - 0,05 aralığında olmalıdır. İhtiyaç duyulan miktarın üzerindeki kalıcı magnezyum miktarı, grafit şekil bozukluklarına neden olur, küre sayısını azaltır [4].

Mg ilavesi ile aşılama işlemi ile grafit yapısı ve gelişimi sağlanır, karbür oluşumunu azaltarak mekanik özellikleri artırılır, ötektik yapı miktarı artırılır, çekirdeklenmeyi sağlayarak grafitin kristalizasyonu ve büyümesini sağlar, döküm parça kısımları arasında uyum sağlanır. Dökme demirlerde aşılamanın etkisi ile çekirdek merkezi sayısı artırılarak karbon atomlarının daha kısa mesafeye ulaşması için yeterli zaman bulma şansı artacağından, ince taneli küçük grafit parçaları oluşur, böylelikle de dökme demirde kesit hassasiyeti azaltılarak grafitin oluşumu kontrol edilmektedir [3]. Aşılama için hangi oranda ilave edileceği ise çok sayıda değişkene bağlıdır. Başlıca değişkenleri, sıvı metal bileşimi, döküm sıcaklığı, dökülen parça kalınlığı, kalıp malzemesi, ergitme ortamı ve döküm süresi olarak saymak mümkündür. Literatürde yer alan bir çalışmada Bizmut ve nadir toprak elementleri içeren aşılama Chunky tipi (gelişmemiş grafit partikülleri) grafit oluşumunu engellediği ve nodül sayısını arttırdığına ulaşılmıştır. Mekanik özelliklere etkisi olarak da standart çekme testleri ile çekme dayanımı ve kırılma uzaması üzerine Chunky tipi grafitin olumsuz etkisini göstermiştir [5]. Döküm sektöründe kullanılan birçok aşılama mevcut olup bazılarının ticari isimleri; Superseed® Extra, Barinoc®, Zircinoc®, SMZ®, Ultraseed® Al, Ultraseed® Zr,



Vaxon® and Foundrisil® inoculants. Superseed®, Alinoc®, Reseed®, Ultraseed® Ce, Ultraseed® Al.

Kam millerinin büyük çoğunluğu % 3,5-4 C içeren ve karbonun büyük kısmının küresel grafit olarak ayrıştığı GGG-50 dökme demirden üretilir. Bunun yanında gri dökme demir, küresel dökme demir, dövülebilir ve çillendirilmiş dökme demirden de üretilmektedir.

Bu çalışmada kam millerinin üretiminde kullanılan küresel grafitli dökme demir ile gerçekleştirilen dökümlerde farklı içeriklerde aşu malzemeleri kullanılarak kam milleri üretilmiştir. Farklı içerikteki aşu malzemelerinin, kam milinin mekanik özellikleri ve mikroyapısına etkisi incelenmiştir.

## 2. Malzeme ve Metot

Kam mili üretimi Estaş AŞ. Firmasının dökümhanesinde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak kum kalıp için kalıp kumunun döküme uygunluğu tespit edilmiştir. Dökümhanede kullanılan kalıp kumunun özellikleri deneysel olarak tespit edildi; yaş basma dayanıcı 2050 N/cm<sup>2</sup>, kesme dayanıcı 680 N/cm<sup>2</sup>, gaz geçirgenlik değeri 115 ve nem oranı % 4,01 olarak bulunmuştur.

Kam mili dökümleri her bir aşu malzemesi için kum kalıba döküm metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmada değerlendirilmesinde ticari faaliyetler göz önünde bulundurularak ticari isimleri kullanılmamış olup, ana bileşenleri dikkate alınarak kimyasal bileşimleri aşağıdaki gibi olan Aşılama malzemeleri kullanılmıştır.

Aşılama A: ana bileşenleri ağırlıkça %75 Si, %1,25 Zr, %0,8 Sr ve diğerleri + kalan Fe.

Aşılama B: ana bileşenleri ağırlıkça %65 Si, %2,5 Zr, %2,3 Mn, %1,4 Ba, %1,3 Ca, %1,3 Al ve diğerleri + kalan Fe.

Aşılama C: ana bileşenleri ağırlıkça %76 Si, %2,3 Ca, %1,5 Zr, %1,2 Al ve diğerleri + kalan Fe.

Aşılama D: ana bileşenleri ağırlıkça %74 Si, %1,64 Ce, %1,16 Ca, %1,07 Al ve diğerleri + kalan Fe.

Aşu malzemeleri her bir potada değişken olarak alınıp diğer parametreler; eklenen küreselleştirici (Mg), işlem potası, ocak sıcaklığı, kimyasal kompozisyon, döküm sıcaklığı, döküm süresi sabit olarak alınmıştır. Bu sayede aşılama malzemesinin etkisi incelenmiştir.

Çalışmada kimyasal bileşimi GGG60 standardında (ağırlıkça %3,45 C, %2,05 Si, %0,14 Mn, %0,052 P, %0,017 S, %0,045 Mg ve Mo, Ni, Al, Cu, Cr, Ti, V) küresel dökme demir kullanılmıştır.

Metal hazırlama indüksiyon tipi metal ergitme ocağında gerçekleştirilmiştir. Sonra ocağa şarj malzemeleri olan sfero piki, ferroalyajlar, çelik hurda ve döngü malzemeleri ilavesinden sonra metal ergitme işlemi gerçekleştirilmiştir. Küreselleştirici olarak ferro-silisyum-magnezyum kullanılmıştır. Ocak sıcaklığı 1567°C olup ergitme işlemi tamamlandıktan sonra sıvı metal reaksiyon potasına alınarak aşılama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan Mg miktarı saflik derecesine göre değiştiği için bu çalışmada sabit alınıp her pota için 1790 g kullanılmıştır. Daha sonrada döküm potasına alınarak kalıplama hattına taşınmıştır. Kullanılan aşılama malzemelerinin boyutları 0,2-0,7 mm aralığında seçilmiştir. Aşılama malzemesinin tesir değeri % 0,3 kabul edilmiş, her bir aşılama için döküm 1420-1425°C sıcaklık aralığı seçilip ve 5 saniye içinde döküm işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada yapılan dökümlerde

aşılama malzemesi haricindeki diğer parametreler sabit tutulmuştur. Farklı aşılama malzemeleri kullanılarak dökümü gerçekleştirilen kam milinin görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Üretilen kam mili

## 3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

### 3.1. Mikroyapı İncelemesi

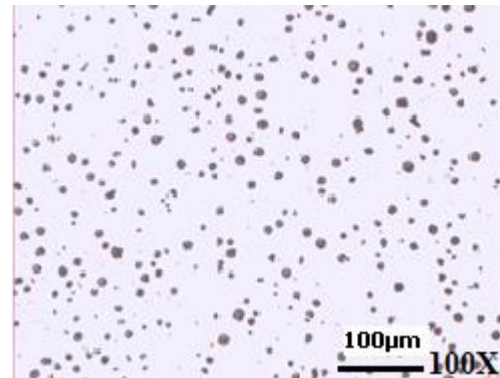
Döküm parçaları mikroyapı incelemeleri için kam mili Şekil 2'de görüldüğü gibi kesilerek elde edilen numune üzerinde incelemeler yapılmıştır. Uygun şekilde kesilen numuneler sırasıyla 80, 180, 400, 600, 800 gritlik zımparalarla zımparalanmış 9 ve 3µm luk elmas pasta süspansiyonu ile çuha üzerinde parlatılmıştır.



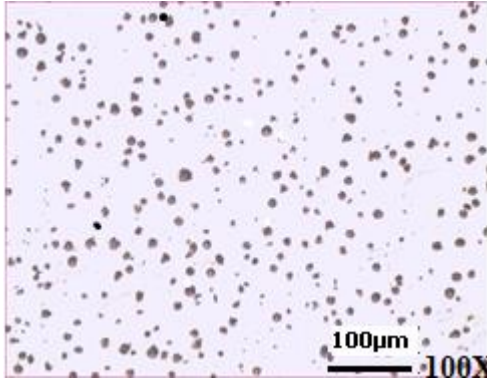
Şekil 2. Mikroyapı incelemesi yapılan kam mili üzerinde bulunan kam kesiti

Parlatma sonrası dağlama yapmadan kam kesiti Nikon marka Eclipse MA100 optik mikroskop kullanılarak küre grafitler incelenmiştir. Şekil 3'de 100X büyütmede çekilmiş mikroyapıdaki küre grafitler verilmiştir.

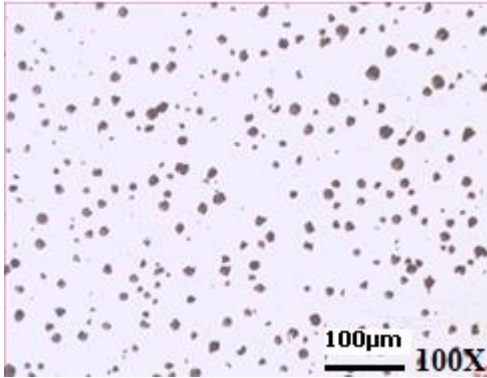
Küre grafit özelliklerini tespit etmek için Clemex Vision Lite görüntü analiz programında işlenmiştir. Böylece her bir aşu malzemesine ait küresellik yüzdesi, küresel grafitlerin kapladığı yüzde alan, yapıda ortalama küre sayısı tespit edilmiştir. Şekil 4'de parçalardan elde edilen mikroyapıdaki grafitlerin küreselleşme oranına göre kümülatif dağılım sonuçları görülmektedir.



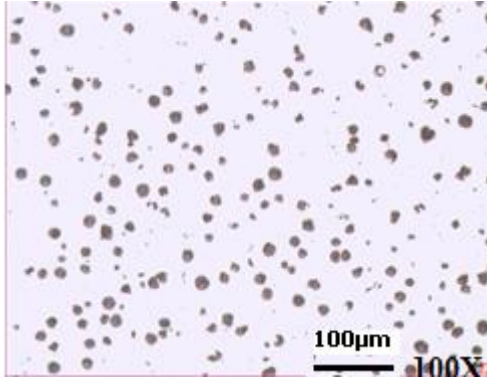
(a)



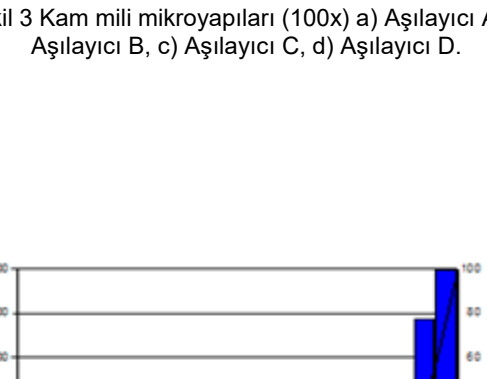
(a)



(b)

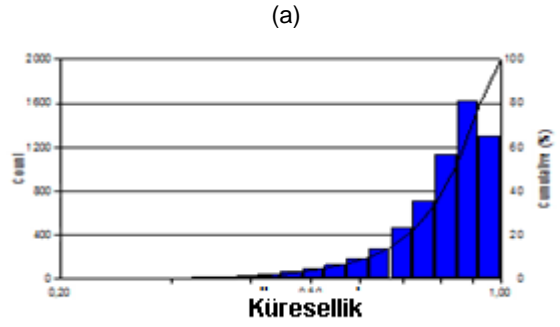


(c)

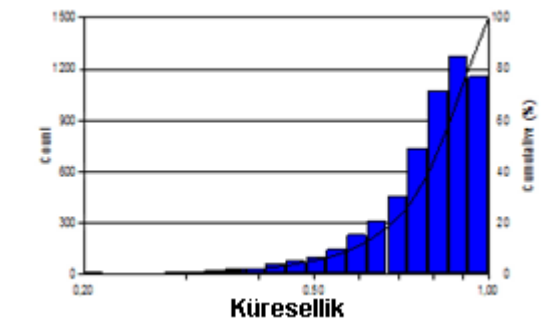


(d)

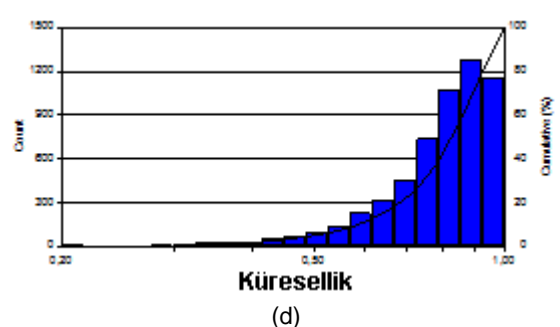
Şekil 3 Kam mili mikroyapıları (100x) a) Aşıluyıcı A, b) Aşıluyıcı B, c) Aşıluyıcı C, d) Aşıluyıcı D.



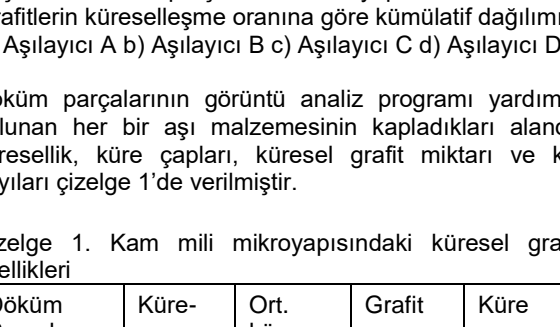
(a)



(b)



(c)



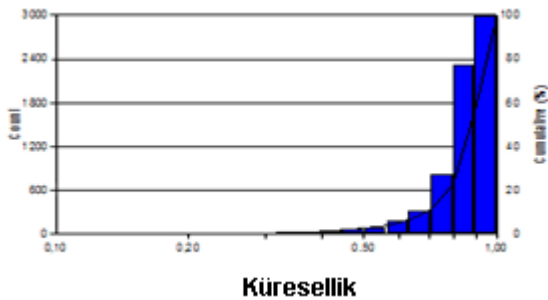
(d)

Şekil 4. Döküm parçalarının mikroyapılarında bulunan grafitlerin küreselleşme oranına göre kümülatif dağılımı a) Aşıluyıcı A b) Aşıluyıcı B c) Aşıluyıcı C d) Aşıluyıcı D.

Döküm parçalarının görüntü analiz programı yardımıyla bulunan her bir aş malzemesinin kapladıkları alandaki küresellik, küre çapları, küresel grafit miktarı ve küre sayıları çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Kam mili mikroyapısındaki küresel grafitin özellikleri

Döküm Parçaları	Küre-sellik %	Ort. küre çapı µm	Grafit miktarı %	Küre Sayısı 100X
Aşıluyıcı A	85	13	15	457
Aşıluyıcı B	82	14	15,2	406
Aşıluyıcı C	80	15	14,8	382
Aşıluyıcı D	79	19	14,7	364



En iyi küresellik oranına %85 ile Aşıluyıcı A malzemesi kullanıldığı kam milinde elde edilmiştir. Bunu sırası ile Aşıluyıcı B, C, D izlemiştir. Küresel grafitli dökme

demirlerde kalıcı olarak bulunan Mg miktarı önemli rol oynamaktadır. İstenen orandan daha az kullanılması durumunda küreleşme tam mükemmel olmayıp bu şartlarda vermiküler veya kompakt grafitlerin oluşumu ortaya çıkar. Mg istenen orandan çok yüksek olması halinde ise malzemede gevreklik meydana getirebilmektedir. Küresel grafitli dökme demir üretiminde tam ve düzgün dağılmış küresel biçimli grafitlerin çekirdeklenip büyümesi, bunun yanı sıra serbest karbürlerden arınmış yapıların elde edilebilmesi çok önemli olup mekanik özellikleri etkilemektedir. Grafitin küresel kristallenmesi ve büyümesi ile ilgili çeşitli teoriler mevcuttur. Gaz Kabarcığı Teorisi (The Gas Bubble Theory), Silisyum Karbür Teorisi (The Silicon Carbide Theory), Tuz -Benzeri Karbür Teorisi (The Salt-like Carbide Theory), Sülfid/Oksit Teorisi (The Sulfide/Oxide Theory), Yüksek Safılıkta Ergimiş Metalde Grafit Çekirdeklenmesi (Graphite Nucleation in High-Purity Melts). Bu teoriler hakkında detaylı bilgi Skala ve ark.tarafından raporlanmıştır [7]. Bu teoriler incelendiğinde özellikle aşıl原因cılarının kimyasal bileşimi küre grafitlerin çekirdeklenmesi ve büyümesinde son derece önemlidir. Kimyasal bileşimdeki elementlerin etkilerini incelenmesi ise çok daha kapsamlı ve detaylı bir çalışma gerektirmektedir.

Ortalama küre çapı en düşük 13 µm olarak Aşıl原因cı A kullanılarak üretilmiş kam milinde ölçülmüş olup, bunusırasıyla Aşıl原因cı B, C, D kullanılarak üretilmiş kam milleri izlemiştir. %grafit miktarları birbirlerine yakın olmakla birlikte en yüksek Aşıl原因cı B kullanılarak üretilen kam milinde tespit edilmiştir (%15,2). 100X büyütmedeki küre sayısı en fazla 457 küre ile Aşıl原因cı A ile üretilen kam milinde tespit edilmiştir. Bunu sırasıyla Aşıl原因cı B, C, D izlemektedir. Aşıl原因cı A ile üretilen kam milinde grafit çekirdeklenmesinin fazla olduğu anlaşılmaktadır. Bu ise aşıl原因cının kimyasal bileşimine bağlıdır

### 3.2. Sertlik

Döküm parçalarına ait sertlik incelemeleri için döküm parçanın alt ve üst yüzeyleri 80 gritlik (kum) zımpara ile zımparalanmıştır. Sertlik deneyleri Brinell sertlik değerlerine göre 750 kg yükte Ø2,5 mm bilye ile yapılmıştır. Kam mili üzerinde bulunan kamların orta

	E N/mm <sup>2</sup>	Rp0.2 N/mm <sup>2</sup>	Rm N/mm <sup>2</sup>	Uzama %
Aşıl原因cı A	62752	466	610	2,8
Aşıl原因cı B	39631	448	584	3,2
Aşıl原因cı C	22303	438	481	4
Aşıl原因cı D	21085	440	480	5

bölgesinden her bir aşıl原因cı için beş adet sertlik değeri ölçülmüş ve ortalaması Çizelge 2'de verilmiştir.

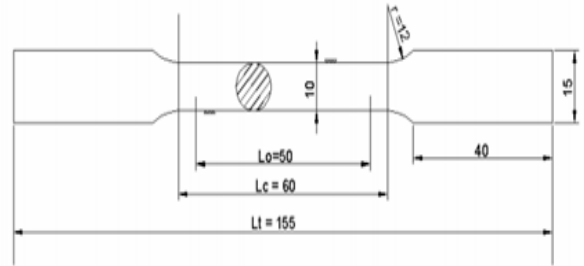
Çizelge 2. Farklı aşıl原因cı kullanılarak elde edilmiş kam millerine ait Brinell sertlik değerleri.

	Aşıl原因cı A	Aşıl原因cı B	Aşıl原因cı C	Aşıl原因cı D
Sertlik, HB	268	266	261	256

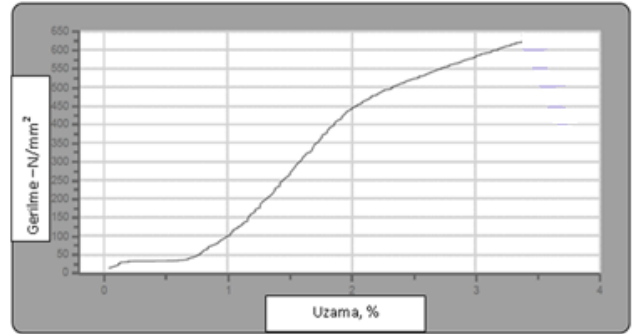
GGG40 Küresel grafitli dökme demirler üzerine yapılmış çalışmada sertlik değerleri 160-200 HB arasında değişiklik göstermiş olduğunu tespit etmişlerdir [6]. Bu çalışmada ise GGG60 Küresel grafitli dökme demir için sertlik değerleri 255-270 HB arasında ölçülmüş olup mikroyapıdan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada döküm yapıldıktan sonra kalıp içinde soğutulduğundan, kam mileri için soğutma hızı aynı ve yavaş olmuştur. Bütün kam millerinde mikroyapı ferrit+perlit mikroyapısında olduğu görülmüştür.

### 3.3. Çekme Testi

Çekme testi TS-EN ISO 6892-1 standardına uygun olarak Alşa marka çekme cihazında, 5 mm/dak çekme hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 2'de çekme testinde kullanılan standart çekme test numnesine ait teknik resim görülmektedir. Her bir aşıl原因cı için üçer adet çekme test numnesi hazırlanmış olup bu testlerden elde edilen mekanik özelliklerin ortalaması sunulmuştur. Şekil 3'de Aşıl原因cı A ile üretilen kam milinin çekme testi sonucu elde edilen gerilme-genleme grafiği verilmiştir. Çekme test sonuçları ise Çizelge 3'de görülmektedir.



Şekil 2. Standart çekme test numnesi (ölçüler mm).



Şekil 3. Aşıl原因cı A kullanılarak üretilen kam milinin çekme grafiği

Çizelge 3. Farklı aşıl原因cı kullanılarak elde edilmiş kam millerine ait çekme test sonuçları

Sonuçlardanda görüleceği üzere en yüksek Elastisite modülü, akma dayancı ve çekme dayancı Aşıl原因cı A kullanılarak üretilen kam millerinde elde edilmiştir. Buna bağlı olarak % uzama değeri düşük çıkmıştır.

Mikroyapıdaki küre grafitlerin homojen dağılması, tam küre olması ve küre çapları malzemenin mukavemetine ve sertliğine etki etmektedir. Ne kadar fazla, küçük çapta küre grafit, homojen olarak dağılmış ise malzemenin mukavemeti ve sertliğide o denli artmaktadır. Bu

çalışmada esasen küresel grafitlerin özelliklerinin belirlenmesi üzerinde durulmuş olsada, mekanik özellikler üzerine matris yapının miktarıda etki etmektedir. Numunelerdeki küre grafit miktarı %14,7-15,2 arasında değişmektedir. Bu oranlar birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bütün numunelerde yaklaşık olarak perlit oranı %49-55 arasında, yine yaklaşık olarak ferrit oranı ise %30-37 arasında değiştiği ve en yüksek perlit oranına Aşılmalı A numunesi ile üretilen kam milinde görüldü. Küreselliğin, küre sayısının ve perlit miktarının artmasıyla, mekanik özelliklerde iyileşmeler olduğu görülmüştür.

#### 4. Sonuçlar

Grafit kürelerinin şekil ve özelliklerinin kullanılan aşılmalıların kimyasal bileşimine bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Farklı element içeriklerine sahip aşılmalılar kullanılarak üretilen parçaların sertlik değerleri 255-270 HB arasında ölçülmüştür. En iyi sertlik değeri Aşılmalı A kullanılan kam milinde elde edilmiştir. Çekme testi sonucunda Aşılmalı A ile üretilen kam millerinin mukavemet değerlerinin yüksek olduğu bunun sebebinin küresel grafitin özelliklerine bağlı olduğu anlaşılmaktadır.

#### Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 2241/A programı kapsamında desteklenmiştir.

#### Kaynaklar

- [1] Lin, S.C., Lui, T.S., Chen, L.H. and Song, J.M., Effect of pearlite on the vibration-fracture behavior of spheroidal graphite cast irons under resonant conditions, Metallurgical and Materials Transactions, 33(A), 2623, 2002.
- [2] Effects of manganese in nodular (SG) iron, BCIRA Broadsheet, sf 211, 2006.
- [3] Ferizoğlu, M. T., Küresel Grafitli Dökme Demirde Kaliteye Etki Eden Bazı Parametreler, Metalurji Dergisi, 75, 53-56, 1988.
- [4] Olsen S.O., Hartung C. "Recovery of Mg in a Ductile Iron Process" Elkem Foundry Products, Kristiansand, Norway, 2003.
- [5] Ferro P., Fabrizi A., Cervo R., Carollo C. Effect of inoculant containing rare earth metals and bismuth on microstructure and mechanical properties of heavy-section near-eutectic ductile iron castings, Journal of Materials Processing Technology, Vol. 213 (9), 1601–1608, 2013.
- [6] Michalski J., Marszalek J., Kubiak K., An experimental study of diesel engine cam and follower wear with particular reference to the properties of the materials. Wear, 240, 168-179, 2000.
- [7] Skaland T., Grong Q., ve Grong T., A Model for the Graphite Formation in Ductile Cast Iron: Part I. Inoculation Mechanisms, Metallurgical Transactions A, 24(10), 2321-2345, 1993.

# THE EFFECT OF MN ALLOYING ELEMENTS ON MICROSTRUCTURE, MECHANICAL PROPERTIES AND WEAR BEHAVIOR OF 5Al1Ti MAGNESIUM ALLOY

## 5Al1Ti MAGNEZYUM ALAŞIMINDA MİKROYAPI, MEKANİK ÖZELLİKLER VE AŞINMA DAVRANIŞINA Mn ALAŞIM ELEMENTİNİN ETKİSİ

Harun ÇUĞ<sup>a</sup>, Hayrettin AHLATCI<sup>b</sup>, Engin CEVİK<sup>b</sup>, Süleyman YAŞIN<sup>b</sup>, Yunus TUREN<sup>b</sup> ve Yavuz SUN<sup>b</sup>, Hüseyin ZENGİN<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Makine Mühendisliği Bölümü, Karabük Üniversitesi, Karabük, Türkiye, E-posta: hcug@karabuk.edu.tr

<sup>b</sup>Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Karabük Üniversitesi, Karabük, Türkiye

### Özet

Bu çalışmada, döküm yöntemi ile üretimi yapılan Mg5Al1Ti magnezyum alaşımının mikroyapı, çekme dayanımı ve aşınma direnci üzerine farklı oranlarda Mn elementi ilavesinin etkisi araştırılmıştır. Master alaşımına Mn ilavesi, %0,5, %1, %2 ve %4 oranındadır. Işık Optik mikroskopi (LOM), X-ışını kırınımı (XRD) analizleri ve SEM mikro karakterizasyonunun yapılması için kullanılmıştır. Sertlik ölçümleri 0,5 HV yük altında, çekme testi 0,5 mm/dk çekme hızında, aşınma testi ise pin-on-disk tipi aşınma cihazında 5N, 10N, 20N ve 40N yük altında 0,5 m/s kayma hızında 12000 m kayma mesafesinde test edilmiştir. Mikroyapı karakterizasyonu neticesinde Ti elementi katı eriyik oluşturduğu için Ti elementi ile ilgili intermetalik yada faza rastlanmazken, α-Mg matris içinde düşük oranda Mn ilavesi ile Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> tane sınırı intermetalliği oluşurken yüksek oranda Mn ilavesi ile farklılıklar göstermiştir. %4 oranında Mn ilave edildiğinde Al<sub>6</sub>Mn fazı oluşmuştur. Mg5Al1Ti master alaşımına %4 Mn ilave edildiğinde en yüksek çekme dayanımı elde edilirken bununla paralel olarak %4 Mn ilavesi ile en iyi aşınma direnci sergilemiştir.

**Anahtar kelimeler:** Magnezyum alaşımları, Döküm, Mikroyapı, Aşınma.

### Abstract

In this study, the effects of Mn additions with varying amounts on the microstructure, tensile strength and wear resistance of the Mg5Al1Ti alloy produced by casting method were investigated. The percentages of Mn added to the master alloy are 0.5%, 1%, 2% and 4%. Optical microscope (LOM), X-ray diffraction analysis (XRD) and SEM were used for microcharacterization. Hardness test with the low-force hardness scale of 0.5 HV and wear test in pin-on-disk type testing machine under the loads of 5N-40N in total 12000 m slide distance. As a result of the microstructural characterization, Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> grain boundary intermetallic was formed in α Mg matrix by small amount of Mn additions whereas the microstructures having higher Mn additions showed differences. Al<sub>6</sub>Mn phase was formed by 4% Mn addition. The tensile strength and wear resistance of Mg5Al1Ti alloys has increased with %4 Mn addition.

**Keywords:** Magnesium alloys, Casting, Microstructure, Wear.

### 1. Giriş

Mg günümüzde konstrüksiyon malzemesi olarak kullanılan metalik malzemeler içinde en hafif olanıdır. Çeliğin yoğunluğunun dörtte biri, alüminyumun yoğunluğunun ise üçte ikisine sahiptir. Magnezyum alaşımları, yüksek spesifik mukavemet ve bükülmezliği, iyi döküm ve işlenebilirlik özellikleri, iyi sönümlene kapasitesi, elektromanyetik etkenlere karşı iyi zırh özelliği, efektif ısı dışarı dağıtımı gibi özelliklerinden dolayı mikroelektronik, telekomünikasyon, uzay ve otomobil endüstrisi gibi birçok mühendislik uygulamalarında aday malzemeler arasında en üst sıralarda yer almaktadır [1-4].

Mg listelenen olumlu özelliklerine rağmen mühendislik uygulamalarındaki yeri düşük aşınma direnci ile sınırlıdır. Bu alaşımların mekanik ve aşınma davranışlarının geliştirilmesi, uygun bir döküm prosedürü yoluyla alaşım elementleri ekleyerek mümkündür [5]. Mg esaslı alaşımlara ilave edilen başlıca alaşım elementleri Al, Zn, Ca, Sr, Sb, Si ve Mn'dir [6-8].

Alüminyum, magnezyuma yeterli bir mukavemet kazandırmak için kullanılmaktadırlar [9]. Ayrıca Al katkısı alaşımın sertliğini, dayanımını ve katılma zamanını artırmakta, fakat sünekliğini azaltmaktadır [10]. Ti, az da olsa tane inceltici görevi yapar. Titanyum düşük yoğunluklu hafif ve güçlü bir metaldir. Titanyumun en ünlü kimyasal özelliği korozyona karşı gösterdiği müthiş direncidir. Neredeyse platin kadar dirençli olan element asitler, klor gazı ve yaygın tuz çözeltilerinin maruziyetine karşı koyabilecek yeterliliktedir [11,12]. Mg alaşımlarına Mn elementi ilavesi ile tane boyutunun incelmesi ve mekanik özelliklerin arttığı bildirilmiştir [13].

Bu çalışmada, %5 Al ve %1 Ti içeren Mg esaslı (Mg5Al1Ti koda sahip) alaşımın mekanik özelliklerine % 4 oranına kadar Mn ilavesinin etkisi incelenmiştir.

### 2. Deneysel Çalışmalar

İncelenen alaşımların ergitme ve döküm işlemleri özel olarak üretilmiş, 1200 °C kapasiteli atmosfer kontrollü elektrik rezistanslı fırında yapılmıştır. %99,9 saflıktaki Mg matris alaşımı ve Al10Ti referans alaşımı Mg5Al1Ti master alaşımın üretimi için kullanılmıştır. Daha sonra 800 °C'de ergitilmiş Mg5Al1Ti master alaşımına, ağırlıkça %0,5, %1, %2 ve %4 oranlarında Mn alaşım elementi ile % 0,05 Stronsiyum (Al-ağırlıkça %10 Sr ön alaşımı yardımı ile), %0,2 kırmızı fosfor ve %0,3 NaCl+30MgCl<sub>2</sub>+10KCl tuz

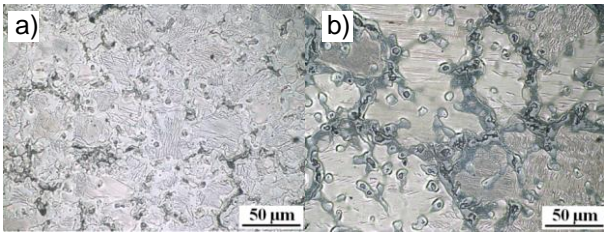


karışımları ilave edilmiştir. Burada alaşımlama haricinde yapılan ilavenin amacı çekirdeklenme ve ergiyün yüzeyini örterek atmosferden korumaktır. Yukarıda adı geçen tüm ilaveler, oksidasyon kaybını dengelemek için ağırlıkça % 15 daha fazla olarak şarj edilmiştir. Ergiyük yüzeyi koruyucu tuz karışımı maddenin yanı sıra Argon ve SF6 gazı ile kaplanmıştır. Ergiyük, 20 mm çapında 250 mm uzunluğunda çubuk şekilli ingotlar üretmek için 300 °C'de ısıtılmış metalik kalıba dökülmüştür.

Standart olarak hazırlanmış metalografik numuneler, %0,3'lük alümina ile parlatılmış ve %2'lik nital ile dağlanmış ve mikroyapı incelemeleri optik ışık mikroskobu ve element analizi (EDS) aparatına sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla gerçekleştirilmiştir. İncelenen alaşımların tane boyutunu ölçmek için Optik Mikroskop yardımıyla elde edilen mikroyapı görüntülerinden doğrusal kesiştirme (Heyn usulü) yöntemi ile tane boyutu hesaplanmıştır [14]. İncelenen numunelerin mikroyapısında oluşan fazların analizi için Rıgaku Ultra IV model X-ışınları cihazı kullanılmıştır. İncelenen alaşımların kütleli sertlikleri, Shimadzu HMV2 mikro sertlik test cihazında, Vickers batıcı ucu ile 500 gr (HV0,5) batma yükü uygulanarak ölçülmüştür. Üretilen alaşımların çekme deneyleri 50 kN kapasiteli SHIMADZU AG-IS marka çekme cihazında yapılmıştır. Çekme deneyi sonrası incelenen alaşımların akma mukavemeti, max çekme mukavemeti ve % uzama değerleri kaydedilmiştir. İncelenen alaşımların kuru ortam aşınma deneyleri pim üzeri disk tipi aşınma cihazında yapılmıştır. İncelenen numunelerin aşınma deneyleri sırasında karşı malzeme olarak 59 HRC sertliğine sahip 4140 kalite çelik disk ve 7 mm çapında 20 mm yüksekliğinde deney numunesi kullanılmıştır.

### 3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

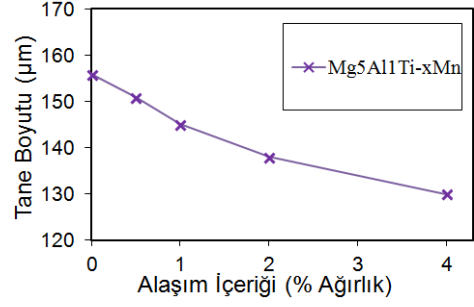
#### Mikroyapı



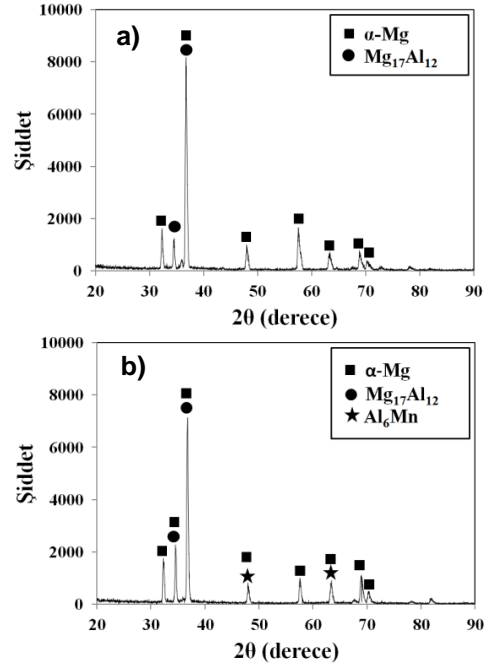
Şekil 1. İncelenen alaşımların mikroyapı görüntüleri; a) Mg5Al1Ti ve b) Mg5Al1Ti-4Mn

Döküm yöntemi ile üretilmiş alaşımların mikroyapı sonuçları Şekil 1'de verilmiştir. Mikroyapılar incelendiğinde yapının genelde α-Mg ana matrisi içerisinde ağırlıklı olarak tane sınırları boyunca uzanan intermetalik fazlardan meydana geldiği görülmektedir.

Mg5Al1Ti master alaşımının tane boyutu 156 µm bulunmuştur. Mg5Al1Ti master alaşımında %4 Mn ilave edilerek üretilen alaşımın tane boyutu 130 µm ölçülmüştür.



Şekil 2. Alaşım içeriğine bağlı tane boyutu değişimi.

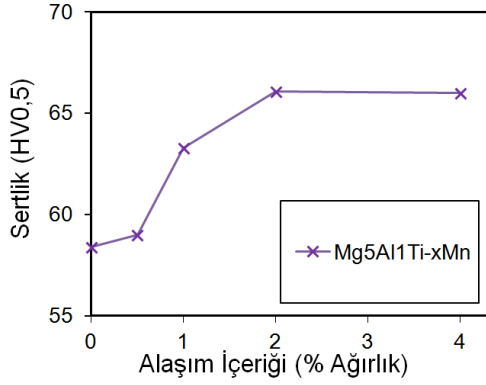


Şekil 3. Alaşımların XRD analiz sonuçları; a) Mg5Al1Ti ve b) Mg5Al1Ti-4Mn.

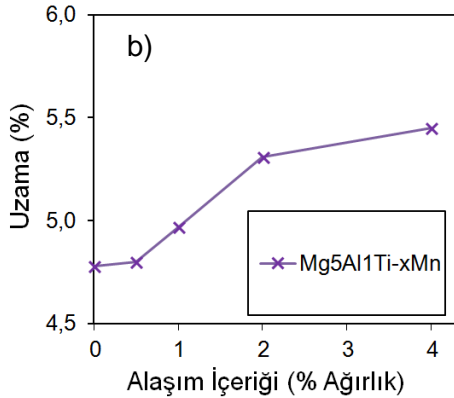
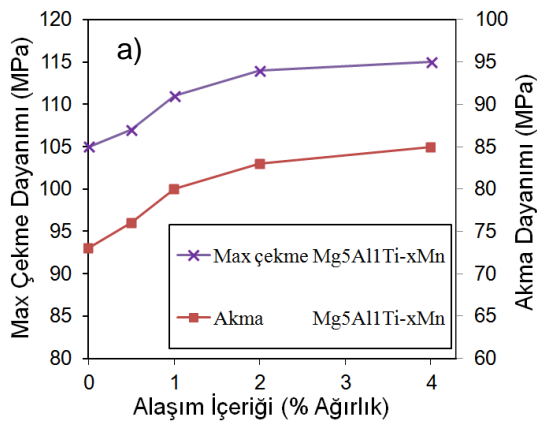
XRD analiz sonuçlarına bakıldığında (Şekil 2) Mg5Al1Ti master alaşımına ilave edilen Ti elementinin α-Mg ana matriste herhangi bir faz oluşturmadığı ve yapıda sadece α-Mg matrisi içinde Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fazının olduğu Şekil 3'den görülmektedir [15-17]. Mg5Al1Ti master alaşımına %4 oranına kadar alaşım ilavesinde α-Mg ana matrisi içerisinde Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> fazlarının oluştuğunu ortaya koymuştur. %4 Mn ilavesinde Al<sub>6</sub>Mn fazı ortaya çıkmıştır.

#### Mekanik Özellikler

Şekil 4'den görüldüğü gibi, Mg5Al1Ti master alaşımının sertlik değeri 58,4 HV olarak ölçülmüştür. Mg5Al1Ti master alaşımına %4 Mn ilave edildiğinde sertlik değeri 66,2 HV olmaktadır.



Şekil 4. Alaşımın, alaşım içeriğine bağlı olarak sertlik (HV0,5) değerleri.



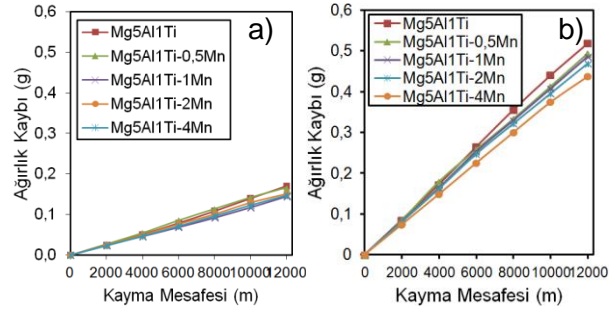
Şekil 5. Alaşımın, alaşım içeriğine bağlı olarak, a) max. çekme ve akma ve b) % uzama değerleri.

Şekil 5'de alaşım içeriğine bağlı mekanik özelliklerdeki değişim verilmiştir. Mn ilavesi ile alaşımın hem dayanımı hem de sünekliliğinde artış meydana gelmiştir. Dayanımın artması ile sünekliliğinde de artışın oluşması, alaşım içeriği ile sünekliliğinde iyileşme olmasına dayandırılmıştır.

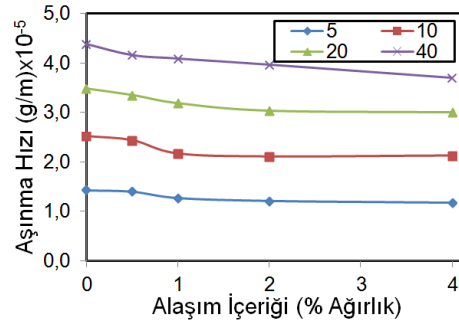
Şekil 4 ve Şekil 5'e bakıldığında çekme deneyi sonuçları ile sertlik değerleri arasında paralel bir ilişki bulunmaktadır. Mg5Al1Ti master alaşımına Mn elementi ilavesi ile SEM ve XRD analiz sonuçlarında tespit edilen Al<sub>6</sub>Mn fazı ile mekanik özelliklerin arttığı deney sonuçlarında görülmüştür, bu fazların mekanik özellikleri olumlu yönde etkiledikleri literatürde rapor edilmektedir [17,18].

## Aşınma Davranışı

Mg5Al1Ti master alaşımı ve master alaşımına %4'e kadar Mn elementi ilavesi ile elde edilen alaşımlara 5N-40N yük uygulanarak 0,5 m/s kayma hızında disk üzeri pin aşınma testi neticesinde elde edilen ağırlık kaybı sonuçları Şekil 6'da verilmiştir. Sabit kayma hızında kümülatif ağırlık kaybı, kayma mesafesi ile lineer olarak değişmiştir. Verilen bir yükte ve verilen bir kayma mesafesinde en fazla ağırlık kaybı Mg5Al1Ti master alaşımı sergilerken en düşük ağırlık kaybı Mg5Al1Ti-4Mn alaşımından test edilen numune üzerinde ölçülmüştür. Ağırlık kaybı (g)/Kayma mesafesi (m) grafiklerinin eğimi, g/m cinsinden aşınma hızını vermektedir. Alaşım içeriği ile aşınma hızının değişimi Şekil 7'de verilmiştir.

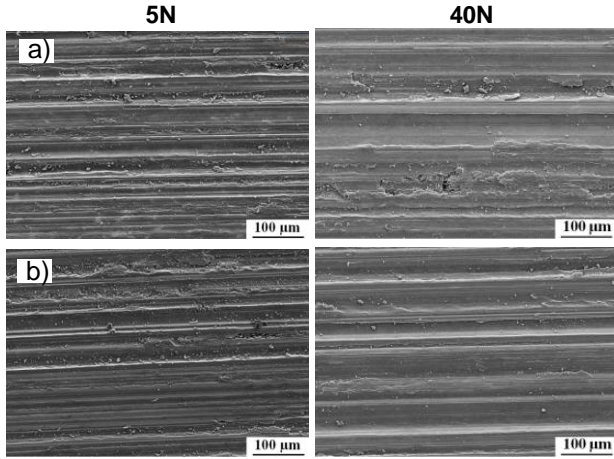


Şekil 6. Mg5Al1Ti master alaşımında Mn içeriğine bağlı olarak kayma mesafesi-ağırlık kaybı grafiğinin değişimi; a) 5N ve b) 40N.



Şekil 7. Mg5Al1Ti master alaşımına Mn ilavesi ile aşınma hızının alaşım içeriğine bağlı olarak değişimi.

Şekil 7'de görüldüğü gibi %2'ye kadar alaşım içeriği ile aşınma hızı orta hızda azalırken %2 ve %4 arasındaki alaşım içeriğinde sabit kararlı bir aşınma hızı düşüşü belirlenmiştir. Belirli bir yük altında Mg5Al1Ti master alaşımına Mn ilave miktarı arttıkça aşınma hızı düşmektedir. Literatürle benzer olarak, uygulanan yük arttıkça aşınma miktarı artmaktadır [19].



Şekil 8. İncelenen alaşımlarının 5N ve 40N yük altındaki aşınma yüzeyi SEM görüntüleri; a) Mg5Al1Ti ve b) Mg5Al1Ti-4Mn.

Aşınma deneyi sonrası aşındırılan yüzeylerin SEM fotoğrafları (Şekil 8) alaşımların aşınma karakteristiği hakkında bilgi vermektedir. Düşük yüklerde ince yiv oluşumu meydana gelirken yüksek yüklerde ise iri yiv oluşumu görülmektedir. Aşınma ağırlık kaybının en fazla olduğu Mg5Al1Ti master alaşımında, diğer alaşımlara göre oluşan yivin daha geniş ve derin olduğu anlaşılmaktadır.

#### 4. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, %5 Al ve %1 Ti içeren Mg esaslı (Mg5Al1Ti koda sahip) alaşımın mikroyapı, mekanik ve aşınma özelliklerine %4 oranına kadar Mn ilavesinin etkisinin sonuçları aşağıda sıralanmıştır.

1) Master alaşımında Ti elementi katı eriyik oluşturduğu için Ti elementi ile ilgili intermetalik yada faza rastlanmazken, yapıda sadece tane sınırlarında Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> intermetaliti oluşmuştur. Master alaşımında %4 Mn ilavesi ile Al<sub>6</sub>Mn intermetaliti meydana gelmiştir. %2 Mn ilavesine kadar sertlik artmış ve %4 Mn ilavesinde sertlik artışı durmuştur.

2) Alaşımların sabit kayma hızında kümülatif ağırlık kayıpları, kayma mesafesi ile lineer olarak değişen bir aşınma davranışı sergilemiştir. %2'ye kadar alaşım içeriği ilavesi ile aşınma hızı orta hızda azalırken %2 ve %4 arasındaki alaşım içeriğinde sabit kararlı bir aşınma hızı düşüşü belirlenmiştir.

#### Teşekkür

Bu çalışma Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri koordinatörlüğü (BAP) tarafından desteklemiştir. Proje kodu: DR006

#### 5. Referanslar

- [1] Aghion E., Bronfin B. and Elizer D., "The role of the magnesium industry in protecting the environment," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 117, 381-385, 2001.
- [2] Mordike, B.L., Ebert T., *Magnesium: properties application-potential*, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 302, 37-45, 2001.

- [3] Friedrich, H., Schumann, S., Research for a "newage of magnesium" in the automotive industry, *J Mater. Process. Technol.* vol. 117, 76-81, 2001.
- [4] Pekguleryuz, M.O. and Kaya, A.A., Creep resistant magnesium alloys for power train applications, *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, 197-221, 2004.
- [5] Blawert, C., Hort, N. and Ku, K., Automotive applications of magnesium and its alloys, *Transactions of The Indian Institute of Metals*, vol. 57, pp. 397-408, 2004.
- [6] Srinivasan, A., Pillai, U.T.S. and Pai, B.C., Microstructure and mechanical properties of Si and Sb added AZ91 magnesium alloy, *Metal. Mater. Trans.* vol. 36, 35-43, 2005.
- [7] Guangyin Y., Manping L., Wenjiang D. and Inoue A., Mechanical properties and microstructure of Mg-Al-Zn-Si base alloy, *Materials Transactions*, vol 44, 458-462, 2003.
- [8] Ma G.R., Li X.L., Li L., Wang X. and Li Q.F., Modification of Mg<sub>2</sub>Si morphology in Mg-9%Al-0.7%Si alloy by the SIMA process, *Materials Characterization*, vol. 62, 360-366, 2011.
- [9] Chung, Y.J., Park, J.L., Kim, N.J., Shin, K.S., Effects of alloying elements on mechanical properties of Mg-Al alloys, *Materials Science*, vol. 488, 845-848, 2005.
- [10] Dobrzanski L. A., Tanski T., Cizek L. and Brytan, Z., "Structure and properties of magnesium cast alloys," *Journal of Materials Processing Technology*, 192: 567-574 (2007).
- [11] Matthew, J., Donachie, J. and Titanium, A Technical Guide, Metals Park, OH: ASM International, ISBN 0-87170-309-2, pp. 11, 1998.
- [12] Zhao, P., Wang, Q., Zhai, C. and Zhu, Y., Effects of strontium and titanium on the microstructure, tensile properties and creep behavior of AM50 alloys, *Mater.Sci. and Eng.* vol. 318-326, 2007.
- [13] Cao, P., Qian, M. and David, H., Effect of manganese on grain refinement of Mg-Al based alloys, *Scripta Materialia*, vol. 54: 1853-1858, 2006.
- [14] Salman, S. ve Gülsoy Ö., *Metalografi Bilimi*, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 2014.
- [15] Candan, Ş., Kusdemir, H., Türkmen, M., Koç, E., Ünal, M. and Candan, E., Effect of Ti additions on corrosion behaviour of AZ91 magnesium alloys, 5. Uluslararası İleri Teknolojiler Sempozyumu (IATS'09), Karabük, 60-65, 2009.
- [16] Ai, X., and Quan, G., Effect of Ti on the Mechanical Properties and Corrosion of Cast AZ91 Magnesium Alloy, *The Open Materials Science Journal*, vol. 6, 6-13, 2012.
- [17] Choi, J. Y. and Kim, W. J., Significant effects of adding trace amounts of Ti on the microstructure and corrosion properties of Mg-6Al-1Zn magnesium alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 614, 49-55 2014.
- [18] Yu, Z., Zhao, H. Y., Hu, X. D. and Ju, D. Y., Effect of elements Zn, Sn and In on microstructures and performances of AZ91 alloy, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 20, 318-323 2010.
- [19] Dasa, S., Morales, A. T. and Alpas A. T., Microstructural evolution during high temperature sliding wear of Mg-3% Al-1% Zn (AZ31) alloy, *Wear*, vol. 268, 94-103, 2010.

# THE COMPARISON OF LOW VELOCITY IMPACT RESPONSE OF FLAT AND CURVED SANDWICH COMPOSITE PANELS

Melis YURDDASKAL<sup>a</sup>, Buket OKUTAN BABA<sup>b</sup> and Bülent Murat İÇTEN<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Celal Bayar University, Department of Mechanical Engineering, Manisa, TURKEY, E-mail: melis.badir@cbu.edu.tr

<sup>b</sup> Celal Bayar University, Manisa, Department of Mechanical Engineering, TURKEY, E-mail: buket.okutan@cbu.edu.tr

<sup>c</sup> Dokuz Eylul University, Department of Mechanical Engineering, Izmir, TURKEY, E-mail: bulent.icten@deu.edu.tr

## Abstract

This experimental study is related to low velocity impact responses of flat and curved sandwich composite panels. The face sheets of the sandwich panel were E-glass/epoxy laminates and the core was PVC foam. Impact tests were performed using an instrumented drop-weight test machine. Three distinct impact energy were selected as 10 J, 25 J and 80 J. Contact force and displacement graphs of sandwich panels were presented to determine the impact response of the panels. The impact responses of flat and curved sandwich panels were compared and the effect of curvature on sandwich composite panel was demonstrated. Testing has shown that curved sandwich composite has lower contact force and higher displacement in comparison with flat ones. Also, impact test results indicate that presence of curvature increases absorbed energy.

**Keywords:** Sandwich composite, curved panel, impact, foam core.

## 1. Introduction

Sandwich composite structures are widely used nowadays in many industries such as aerospace, marine, automobile, locomotive why a lightweight material with high bending stiffness and high strength is needed. They typically consist of two rigid plates (face sheets) and light-weight cores. Even though their superior performance, sandwich composites are especially susceptible to low velocity impact damage than metallic counterparts. Therefore, the researchers have been focused on the impact response of sandwich composites. Leijten et al. [1] investigated the effect of some parameters like thickness, density and type of foam core as well as thickness of face sheet on low-velocity impact behavior of flat sandwich panels. In another study impact tests were applied in using Izod impact, Charpy impact and weight drop impact testers. The results indicate that weight drop impact energy gives lower dynamic fracture toughness while the energy absorption behavior is higher values [2]. Lee et al. [3] determined the dynamic responses of flat [0<sub>2</sub>/90<sub>2</sub>/0<sub>2</sub>/FOAM]s sandwich plate with graphite/epoxy faces and FR10110 rigid foam core. Load-strain response of woven carbon/epoxy face sheets and PVC foam core sandwich panels under central point impact and central point quasi static loading has been compared by Schubel et al. [4]. Akil Hazizan and Cantwell [5] showed that the impact response of foam based sandwich structures depends on the elastic properties of the foam core material. Zhou et al. [6] investigated the low velocity perforation resistance of sandwich structures. Their finding showed that shear mode

of failure is important in determining the perforation resistance of thin-skinned sandwich structures.

Although extensive research has been devoted to the impact behavior of flat sandwich composites, the work on curved sandwich structures extensively used in various engineering applications is limited. You et al. [7] conducted experimental investigations on sandwich structures and they showed that radius of curvature is an important structural parameter on mechanical performance of composites. Shen et al. [8] presented an experimental study in order to show effects of air blast loading on curved sandwich panels with aluminum face sheets and aluminum foam core. The authors showed that the blast intensity, core thickness and face sheet thickness were the principal parameters for the final displacement of the curved sandwich panels. As can be seen from literature survey, understanding of the impact response of curved sandwich composites is essential for designing of the sandwich structures.

The aim of this study is to compare some experimental results obtained from impact tests on curved and flat sandwich panels. The influence of curvature on the impact response of the sandwich panels under various impact energy levels was discussed.

## 2. Materials and Method

In this study, sandwich composite panels are consisting of composite laminate face sheets and foam based core. The face sheets have four plies with 0.75 mm thickness E-glass fabric oriented as [0°/90°/+45°/-45°]. AIREX C70.55 PVC foam with 15mm thickness are used as core material. The mechanical properties of face sheet and foam are given in Table 1 and Table 2.

Composite panels were manufactured in two types, flat and curved. The radius of curvature of curved panel was 125 mm. The flat panels were produced on flat aluminum bench while curved specimens were manufactured using special curved molds. Before manufacturing of curved panel, foam core was thermoformed. Vacuum infusion method was used for production of the panels. Panels were cured at room temperature for more than 24 h. After curing, panels were post-cured at 80 °C for 8 h. The panels were cut into specimens of 100x100 mm in dimension using a cutting machine with a diamond coated blade. The illustration of the flat and curved specimens are shown in the Fig.1.

Table 1 Mechanical properties of unidirectional E-glass/epoxy facesheet



Properties	Values
Young's Modulus, $E_1$	31 GPa
Young's Modulus, $E_2$	12 GPa
Poisson's Ratio, $\nu_{12}$	0.3
Shear Modulus, $G_{12}$	3.2 GPa
Tensile Strength, $X_t$	706 MPa
Tensile Strength, $Y_t$	123 MPa
Compression Strength, $X_c$	472 MPa
Compression Strength, $Y_c$	183 MPa
Shear Strength, $S$	77 MPa

Table 2 Mechanical properties of PVC core

Properties	Values
<b>Density</b>	60 kg/m <sup>3</sup>
<b>Compressive strength</b>	0.90 MPa
<b>Compressive modulus</b>	69 MPa
<b>Tensile strength</b>	1.3 MPa
<b>Tensile modulus</b>	45 MPa
<b>Shear strength</b>	0.85 MPa
<b>Shear modulus</b>	22 MPa
<b>Shear elongation at break</b>	16 %

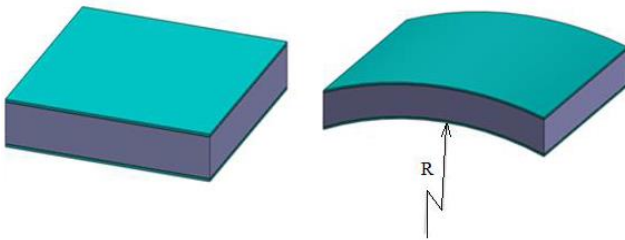


Figure 1. The illustration of the flat and curved specimens

### 3. Impact Tests

Impact tests was applied to the panels by using a drop weight impact test machine (CEAST-Fractovis Plus). The machine had a maximum loading capacity of 22.4 kN. The impactor had an hemispherical tup with 12.7 mm in diameter and its mass was approximately 5 kg. The panels fixed with a support along a circle having a 76.2mm diameter were exposed to 10J, 25J and 80J impact energy.

### 4. Results and Discussion

Impact tests were performed on flat and curved specimens. Contact force versus displacement curves were investigated in order to understand the effect of curvature on the impact response. For this aim, a number

of tests were performed under various impact energies such as 10J, 25J and 80J.

#### 4.1. Impact response of the flat sandwich panels

Fig. 2 shows the contact force-time, displacement-time, contact force-displacement curves of flat specimens at three different impact energy levels.

Fig. 2a indicates the contact force-time histories of the impactor in contact with the specimen during impact event. For 10J impact energy case, it can be seen that contact force increases nonlinearly within the time at the first part of the contact force-time curve. After the maximum value of the contact force, in the second part the curve reaches zero showing less fluctuation than first part. Contact duration at this part is due to the friction between the impactor and panel. Associated with increased impact energy, occurring of two peaks in the force-time curve is observed. For instance, when the 10J of impact energy is applied to the specimens, only one peak is observed in force-time curve of sandwich panels, because the impactor contact with only the upper face sheet of specimen. As it is seen from 25J curve, two peaks occur. Second peak is indicative of contact between the lower face-sheet and impactor. As can be seen from curves, when the impact energy is high, contact duration at first peak force decreases.

Fig. 2b gives the displacement of the impactor during contact between the impactor and the panel. There are no sudden ups and downs encountered in the contact force-time curves in these curves. This case reveals that the kinetic energy of the impactor is effectively spent. After reaching a maximum value of displacement, decline in the displacement-time curve shows rebounding of the impactor, staying about the same in this curve indicates the impactor began to penetrate the specimen and ascending of it continuously presents the impactor perforated the specimen.

From the Fig. 2c presented the variations of the contact force as a function of displacement for three different impact energies, it is seen that the contact force and displacement values increase by increasing the impact energy. Increasing amount of displacement in the last part of the single-peaked contact force-displacement curve resulting in 10J of impact energy shows progress of the impactor in the foam, decreasing the amount of displacement in the last section of two peaked curve occurring with 25J of impact energy indicates the impactor rebounds from the second face sheet. Perforation are clear for 80J of impact energy.



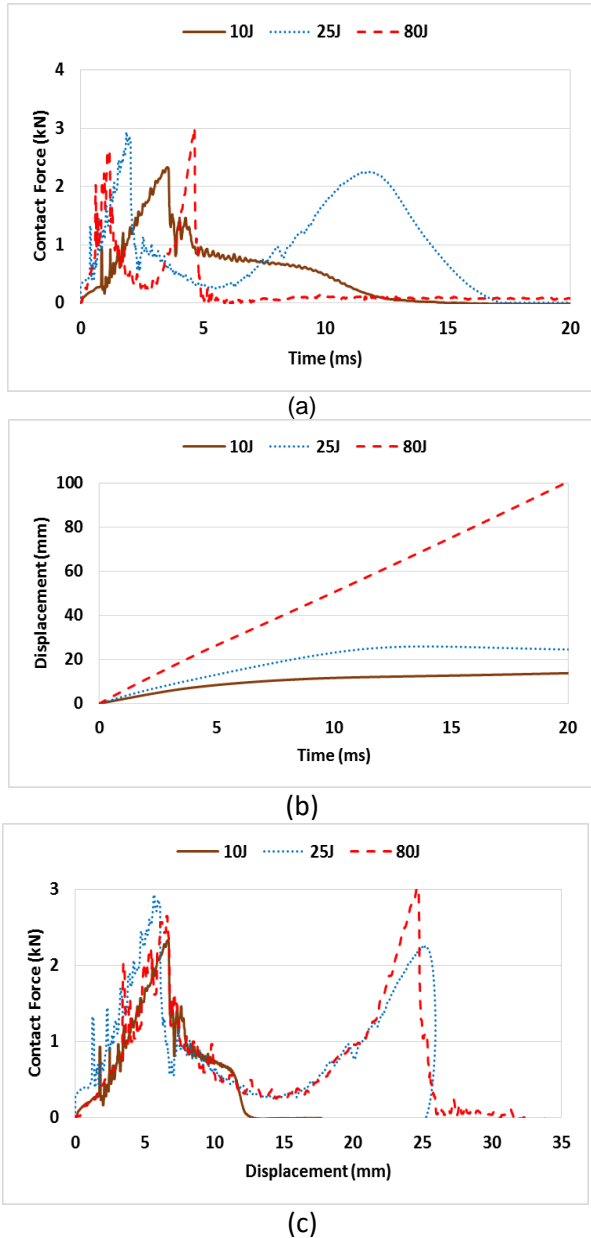


Figure 2 The flat panel graphics (a) contact force-time (b) displacement-time (c) contact force-displacement and for 10J, 25J and 80J impact energies

#### 4.2. The comparison of flat and curved panel

In order to comparison of impact response of flat and curved panels, the same energy levels applied to the flat specimens were used in the impact tests of curved specimens with 125 mm radius (See Fig. 3).

From the examination of these graphs, although force-displacement curves show similar trend for all panels, the peak load decreases and displacement at which load drop occurs increases slightly with curvature. Additionally, a closer inspection of curves reveals that the slopes of the initial portion of the curves decrease with curvature. This is most evident at 10 J of impact energy level. In other words, the presence of curvature, which increase the global bending stiffness, decreases the impact stiffness.

In 25J of impact energy case (See Fig. 3b), the contact force-displacement curves show almost similar trend until displacement at which first peak load drop occurs. After this point difference between the curves becomes apparent. The first peak load of the curved panel has lower than that of the flat panel. The second peak force of curved specimens decreases compared to flat one and the curves extend to the right with increasing of the curvature. This result indicates that panel becomes softer and more susceptible to damage. In other words, displacement is dependent of the panel curvature at high impact energy level. While there is a rebound section and no perforation of flat specimen, the curved specimens are on the perforation threshold.

In 80J of impact energy case (See Fig. 3c), the contact force-displacement curves show almost the same trend compared with the curves obtained for 25J impact energy. However, all specimens perforate and there is no rebound section of the curves at 80J impact energy level. Sudden drop in the second peak load is seen. Depending on the curvature, curves shifts to the right similar to those of other impact energy.

Contact force-displacement curve was also used in the calculation of the absorbed energy which is important in indicating of the impact resistance. The area under this curve gives the energy absorbed of the panel. Impact test results show that the amount of energy absorbed by the panel until perforation increases with presence of curvature. Energy absorbed by the flat sandwich panel is approximately 24J, whereas it is 27J when the radius of panel curvature is 125 mm. In other words, the increase of absorbed energy is 12.5% due to curvature.

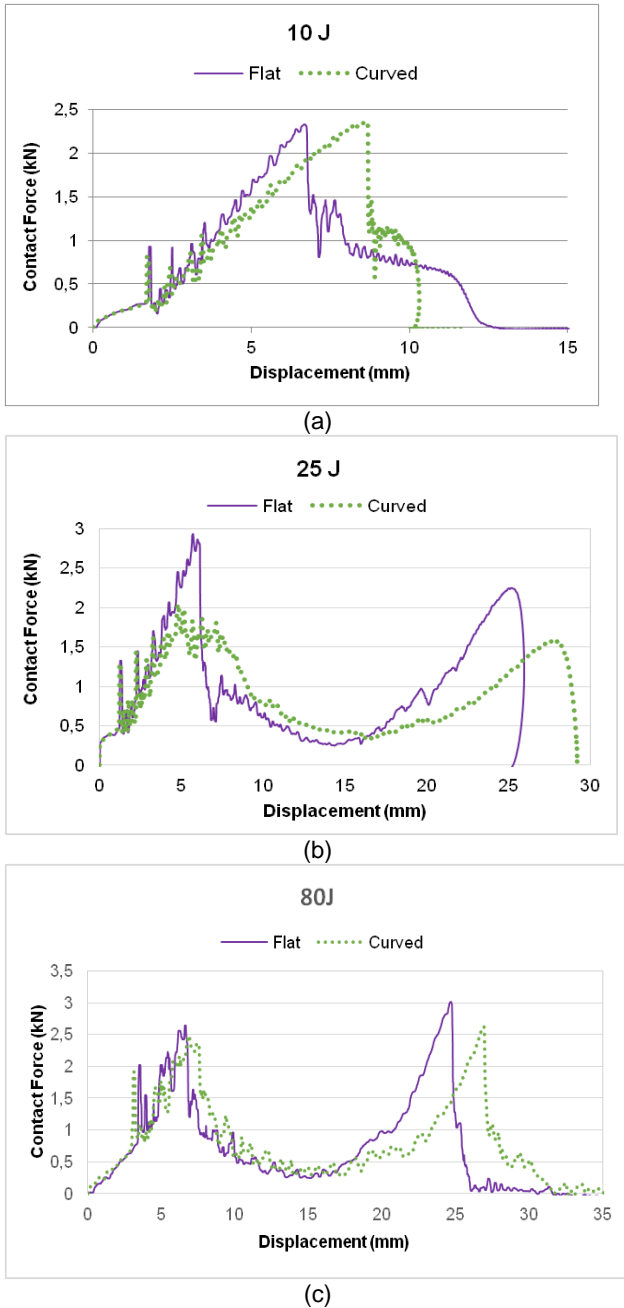


Figure 3 The comparison of flat and curved panel graphics (a) 10J (b) 25J (c) 80J impact case

## 5. Conclusions

The main goal of this study is to show the effects of panel curvature on the impact response of sandwich panels. For this purpose square sandwich composite panels, flat and curved were manufactured. Contact force-displacement graphs of curved and flat sandwich panels were presented to determine the impact response of the sandwich panels. Using these graphs the impact responses of flat and curved sandwiches were compared.

The major conclusions of this study were summarized as follows:

- If the impact energy of the impactor is high enough, two peak load are seen at force-

displacement curves. The first peak is the indicator of the impactor contact to the upper face sheet, the second peak is the indicator of the impactor contact to the lower face sheet.

- The first peak load decreases with curvature. The second peak force of curved specimens decreases compared to flat one and displacements increase with the curvature.
- In comparison to the flat panel with curved panel, it is apparent that the slope of the initial portion of the curves at curved panel are lower than that of the flat panel, especially at lower impact energy level.
- Absorbed energy by the specimen until perforation increases with presence of panel curvature.

## Acknowledgement

The first author acknowledges the financial support of The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK) during this study.

## References

- [1] Leijten J., Bersee H.E.N., Bergsma O.K., et al., Experimental study of the low-velocity impact behaviour of primary sandwich structures in aircraft, *Composites: Part A*. vol. 40, 164–175, 2009.
- [2] Srivastava V.K., Impact behaviour of sandwich GFRP-foam-GFRP composites, *International Journal of Composite Materials*. vol.2(4), 63-66, 2012.
- [3] Lee L.J., Huang K.Y. and Fann Y.J. Dynamic responses of composite sandwich plate impacted by rigid ball, *Journal of Composite Materials*. vol. 27, 1238-1256, 1993.
- [4] Schubel P.M., Luo J.J., Daniel I.M., Impact and post impact behavior of composite sandwich panels, *Composites: Part A*. vol. 38, 1051–1057, 2007.
- [5] Hazizan, M.D.A. and Cantwell W.J., The low velocity impact response of foam-based sandwich structures, *Composites: Part B*. vol. 33, 193-204, 2002.
- [6] Zhou J, Hassan M.Z., Guan Z., et al., Low velocity impact response of foam-based sandwich panels, *Composites Science and Technology*. vol. 72, 1781–1790, 2012.
- [7] You C., Kim D., Cho S., et al., Impact behavior of composite antenna array that is conformed around cylindrical bodies, *Composites Science and Technology*. vol. 70, 627–632, 2010.
- [8] Shen J., Lu G., Wang Z., et al., Experiments on curved sandwich panels under blast loading, *International Journal of Impact Engineering*. vol. 37, 960–970, 2010.

# THE EFFECT OF THE HEAT TREATMENT ON DUCTILITY OF THE GGG70 RAILWAY WAGON TAMPON MATERIALS

## ISIL İŞLEMİN GGG70 VAGON TAMPON MALZEMESİNİN SÜNEKLİĞİNE ETKİSİ

Bilge Demir<sup>a</sup>, Muhammed Elitaş<sup>b</sup>, Öznur Dincel<sup>c</sup>, Cemal Çarboğa<sup>d</sup>, Aydın Esenkar<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Karabük, Türkiye, bdemir@karabuk.edu.tr

<sup>b</sup> Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Karabük, Türkiye, melitas@karabuk.edu.tr

<sup>c</sup> Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Karabük, Türkiye, oznurdincel@karabuk.edu.tr

<sup>d</sup> Nevşehir Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Nevşehir, Türkiye, ccarboga@nevsehir.edu.tr

<sup>e</sup> Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Karabük, Türkiye

### Özet

Östemperleme ısıtma işlemi dayanımla birlikte süneklik-tokluk kazandırdığı için, küresel grafitli dökme demirlerde çok yüksek bir talep görmektedir. Bu çalışmada, GGG70 demiryolu vagon tampon malzemesinin süneklik değerlerinin ısıtma işlemi ile özellikle de östemperleme ısıtma işlemiyle değişimi incelenmiştir. Bu amaçla, numunelere yağda su verme, farklı sıcaklıklarda östenitleme ve farklı sürelerde östemperleme ısıtma işlemi uygulanmıştır. Isıtma işlemi uygulanmış numuneler çekme testine tabi tutulmuştur. Süneklik değerleri hem % toplam uzama ve hem de % kesit daralması olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar, östemperleme ısıtma işleminin orijinal numune ve yağda su verme işlemlerine göre süneklilikte önemli bir artış sağladığını göstermektedir. En yüksek süneklik değerlerini; 805°C de östenitleme ve sonrasında östemperleme ile elde edilen numuneler göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Küresel grafitli dökme demir, Östemperleme, Süneklik

### Abstract

Austempering heat treatment has high availability for spherical cast iron due to gain incomparable properties such as high ductility-toughness like steel. In this study, changing of the GGG70 railway wagon materials ductility value's depending on heat treatment particularly austempering have been investigated. For this aim, samples have been subjected to different heat treatment such as oil quenching and austempering at different condition. Samples have been applied to tensile tests. Results showed as reduction and total elongation value's. As results, Austempered samples showed high ductility when compared to oil quenched and original sample. To highest ductility values; observed at 805°C critically austenized samples

**Keywords:** Spheroidal graphite cast iron, Austempering, Ductility

### 1. Giriş

İlerleyen teknoloji ile birlikte yeni mühendislik malzemelerine olan ihtiyaç artmaktadır. Son 50 yılın en önemli geliştirilmiş malzemelerinden biri olan küresel grafitli dökme demirler; H. Morrogh ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş ve ilk defa 1948 yılında Amerikan

Dökümcüler derneğinin (The American Foundry Society, AFS) Philadelphia'daki yıllık toplantısında dünyaya tanıtılmıştır [1]. Aynı yılsonunda Cooper- Bessemer şirketi ve daha birçok şirket küresel grafitli dökme demiri üretmeye ve kullanmaya başlamıştır [1,2].

Küresel grafitli dökme demirler, diğer dökme demir türlerinden farklı olarak yüksek süneklik özelliğine sahiptir. Dolayısıyla tokluk ve daha iyi bir dayanım-süneklik ilişkisi gösterirler. Sahip oldukları bu olumlu dayanım süneklik ilişkisi ekonomi ve dökme demirlerin olumlu özellikleri ör: korozyon direnci ve aşınma vb. ile birleştiğinde oldukça avantajlı bir durum gösterdiği için ticari olarak çok talep görmektedir. Küresel grafitli dökme demirlerin bu üstün özellikleri, uygulanan ısıtma işlemlerle birlikte daha da geliştirilebilir. Bu ise küresel grafitli dökme demirleri oldukça avantajlı bir konuma getirmektedir [2,3]. Genel olarak çeliklere uygulanabilen ısıtma işlemler dökme demirlerde de uygulanabilmektedir. Bunun neticesinde çok geniş bir aralıkta özellikleri ve mikroyapıları değiştirilebilmektedir.

Küresel grafitli dökme demirlerin çekme davranışları diğer dökme demir türlerinden farklı olarak, eş dayanım seviyesindeki çelikler ile her ne kadar çeliklerin sünekliği daha yüksek olsa da benzerlik göstermektedir. Ferritik yapılu küresel grafitli dökme demirlerde akma sınırı düşük ve uzama oranı yüksektir [4]. Esasen süneklikleri alaşım içerikleri ve matris yapı küresel grafitlere bağlıdır. Özellikle östemperleme ısıtma işlemi dayanımın yanında süneklilikte kazandırdığı için özel bir yere sahiptir. Hatta östemperlenmiş sünek dökme demirler, 1000 Mpa (145 ksi)'i çekme dayanım değerlerini aştıkları halde bile malzeme cinsine bağlı olarak %5 uzama gösterebilmektedirler [5].

Küresel grafitli dökme demirlerin uzama miktarı, kesit kalınlığına bağlıdır. Kesit kalınlığı arttıkça, uzama oranı azalmaktadır. Uzama oranı, uygulanan ısıtma işlemi paralel olarak değişim göstermektedir. Kesit kalınlığına bağlı olarak uzama miktarı, tam tavlınmış küresel grafitli dökme demirlerde ısıtma işlemi görmemiş numunelere göre daha çok azalma göstermektedir [2-5]. Küresel grafitli dökme demirlerin yapısında var olan ferrit, perlit ve grafit yapıları östemperleme ısıtma işlemiyle uygulanan işlem parametreleri doğrultusunda yüksek karbonlu östenit, ösferrit, beynit ve grafit yapılarına dönüşmektedir. Östemperleme ısıtma işlemi, çeliklerde olduğu gibi küresel grafitli dökme demirlerde de sünekliği azaltmaktadır.

Küresel grafitli dökme demirlere uygulanan östemperleme ısıl işlemi yüksek dayanımla birlikte biraz süneklik elde etmek ve aşınma direncini geliştirmek için uygulanır [6]. Düşük östenitleme sıcaklıkları matris karbon içeriğini düşürerek daha sünek bir yapının oluşumunu sağlamaktadır [7]. Östenitleme sıcaklığı arttırıldığında ise kararlı östenit miktarı arttığından dolayı sünekliği azalmaktadır [8]. Ayrıca, östenitleme sıcaklığı arttıkça sünekliğin azalmasının nedenlerinden biri de artan karbon içeriğidir [9].

Darwish ve Elliott [7], yaptıkları çalışmada düşük östemperleme sıcaklıklarında alt beynit meydana geldiğinde, östenitleme sıcaklığının süneklik üzerinde etkisinin yeterince önemli olmadığını belirtmişlerdir. Ancak üst beynit bölgesinde artan östenitleme sıcaklığı ile uzama değeri sürekli azalma göstermiştir.

Hamid ve diğerleri [6], tarafından gerçekleştirilen çalışmada, östenitleme sıcaklığının süneklik üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Fakat östenitleme sıcaklığının 920 °C'den 870 °C'ye düşmesinin sünekliği arttıracığı ve ASTM A897M standardında belirtilen yüksek sünekliğe sahip östemperlenmiş küresel grafitli dökme demirlerin üretiminde dikkate alınması gerektiği ifade edilmiştir. Benzer sonuçlar farklı araştırmacılar tarafından da rapor edilmiştir.

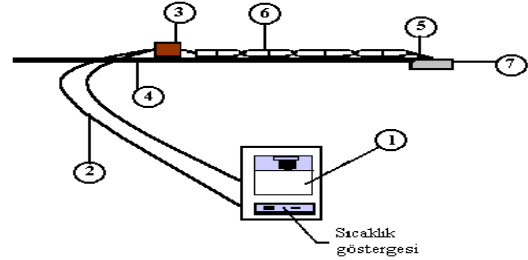
İğne benzeri alt beynit yapısı, karbürler, düşük seviyelerdeki kalıntı östenit ve dönüşmemiş östenitten dolayı meydana gelen az miktardaki martensit, düşük östemperleme sıcaklıklarında gözlemlenen düşük sünekliğe sahiptirler [11-13]. 330- 400 °C aralığında östemperlenen ve üst beynit yapısı gösteren küresel grafitli dökme demir parçası yüksek süneklik özelliği gösterir [13].

Östemperleme süresinin artmasıyla birlikte süneklik azalır. Kısa östemperleme sürelerinde mekanik özelliklerde görülen düşük değerler, yapıda büyük oranlarda martensitten kaynaklanmaktadır. Bu martensit ise, östemperleme sıcaklığından oda sıcaklığına soğuma esnasında dönüşmemiş olan karbonlu östenitten kaynaklanmaktadır [8-13]. Demiryolu vagon tamponlarının belirli bir dayanım değerleri ile birlikte yeterli uzama değerlerine sahip olması tokluk özelliğinin gelişmesi açısından elzemdir. Bu çalışmada GGG70 malzemesinin sünekliğinin geliştirilmesi ve süneklik mekanizmalarını açıklanması amaçlanmıştır. Bu amaçla, GGG 70 küresel grafitli dökme demir numunelerine farklı sürelerde östemperleme ısıl işlemi uygulanmış ve numunelerin sünekliğinde meydana gelen değişimler incelenmiştir.

## 2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada gerçekte vagon tamponu olarak kullanılan standardı GGG70 olarak hedeflenen küresel grafitli dökme demir malzeme kullanılmıştır. Malzemenin kimyasal kompozisyonu kısaca % C 3.32, % Si 2,5, %Mn 0,5, % P 0.023, %S 0.012, % Cu 0.055, Cr 0.5, Mg 0.054, Ni 0.007 şeklindedir. Isıl işlemlerde kamara tipi elektrik esaslı  $\pm 5$  °C duyarlılıkta ve max. 1600 °C'de çalışabilen fırın atmosfer şartlarında kullanılmıştır. Östemperleme ısıl işleminin ilk aşaması olan östenitleme tavlama 805 °C, 820 °C ve 900 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta yapılmıştır. Bu şekilde faz hacim oranlarının değişimi amaçlanmıştır. Östemperleme ısıl işlemleri 2,5 kW güce sahip, 200 V, 13

A, PID kontrol sistemli ve  $\pm 2$  °C hassasiyetle çalışan tuz banyosunda yapılmıştır. Banyo tuzu olarak % 50 KNO<sub>3</sub> + % 50 NaNO<sub>3</sub> karışımı kullanılmıştır. Numuneler tuz banyosunun tam merkezine gelecek şekilde banyoya daldırılmıştır. Isıl işlem sıcaklığı tuz banyosunun göstergesi ve numuneye nokta direnç kaynaklı termokuplar vasıtası ile dijital göstergeden takip edilmiştir. İzotermal tutma sıcaklığı bütün numunelerde 370 °C olarak sabit tutulmuştur, Bu şekilde sünekliğinin yüksek çıkması için; yapıda alt beynit yerine üst beynit bulunması arzu edilmiştir. İzotermal tutma işlemi ise 30, 60 ve 120 dk. olmak üzere üç farklı sürede yapılmıştır. Bu süreler genellikle literatürde östemperleme işlemleri için tercih edilen sürelerdir. Östemperleme işlemlerinden sonra numuneler oda sıcaklığında havada soğutulmuştur. Ayrıca bu parametrelerle karşılaştırmak amacıyla aynı kimyasal bileşime sahip bir grup numuneye ise 900 °C sıcaklığında 90 dk. tavlamanın ardından yağda su verilmiştir. Üretilen numuneler ısıl işlem türü, kritik tavlama sıcaklığı ve izotermal tutma sıcaklıkları esas alınarak kodlanmıştır (Ör: küresel grafitli dökme demir K, östemperleme O, kritik tavlama 900°C ve izotermal tutma 30 sn, KO 900 30 numunesi). Isıl işlemler sırasında sıcaklık ölçümünde 0.5 mm çapında Cr-CrNi ısıl çift (K tipi termokupl) telleri kullanılmıştır. Numuneler Şekil 1.'de görüldüğü gibi öncelikle sabitleme çubuğuna daha sonrada ısıl çiftler numune yüzeyinin merkezine elektrik direnç kaynağı ile kaynaklanmıştır. Tavlama sırasında NiCr-Ni malzemeden yapılmış termokupl kullanılmıştır. Termokupl tellerin birbirlerine temasını önlemek için koruyucu bir kılıfla kaplanmıştır. Son işlem olarak dijital sıcaklık göstergesine kablo (Compensating Cable) ve klemens ile ısıl çift tellerine bağlanarak sıcaklık ölçüm ve kayıt sistemi tamamlanmıştır.



Şekil 1. Isıl işlem sıcaklık ölçüm ve kayıt sistemi 1) Kayıt cihazı, 2) Kompensasyon kablosu, 3) Klemens, 4) Sabitleme çubuğu, 5) Isıl çift (termokupl), 6) Seramik koruyucu, 7) Deney numunesi [14]

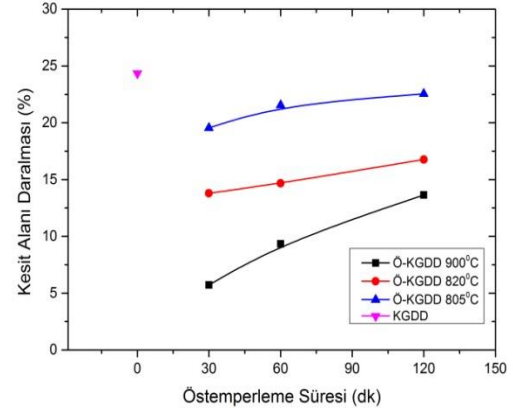
Numuneler %3'lük nital ile dağlama sonrasında optik mikroskopta kuantitatif ve kalitatif olarak incelenmiştir. Mekanik testlerde aynı seriden en az 3 numune deneye tabi tutulmuş ve deney sonuçlarının ortalama değerleri alınmıştır. Çekme test numuneleri ASTM E 8 M standardına göre L<sub>0</sub>=30 mm ve d<sub>0</sub> = 30 mm olarak talaşlı imalat ile hazırlanmıştır. Pilot numunelere uygulanan ısıl işlemler aynen çekme test numunelerine de uygulanmıştır. Bu numunelerde ısıl işlem sırasında meydana gelen dekarbüzasyon bölgesini yüzeyden uzaklaştırmak için 0,5 mm işleme payları bırakılmıştır. Deneyler sırasında, elde edilen % uzama değerleri grafiksel olarak kaydedilmiştir.

### 3. Deney Sonuçları ve Tartışma

Çekme testi sonuçları ile süneklik Şekil 2, Şekil 3, Çizelge 1 ve Çizelge 2. 'de bütün numuneler için tavlama sıcaklığı ve izotermal tutma sürelerine göre % uzama ve kesit daralması değerleri ile gösterilmiştir. Orijinal GGG70 numunesinin sünekliği yaklaşık olarak % 2-3 civarındadır. Ayrıca referans olarak karşılaştırmak üzere dayanım artışı sağlayan ısı işlemleri numune olarak yağda su verilen numune verisi kullanılmıştır. Yağda su verilen numunenin de kesit daralması ve uzama değerleri yaklaşık olarak % 1-2 civarındadır.

Şekil 2, Şekil 3, Çizelge 1 ve Çizelge 2. 'de görüldüğü gibi küresel grafitli dökme demirlerin süneklik değerleri kritik tavlama sıcaklığının değişimi ile ters orantılı olarak ve izotermal tutma süresi ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Örneğin; 900 °C gibi yüksek bir kritik tavlama sıcaklığında tutma ardından 30 dk için beynitik sıcakta tutma ile östempereleme sonucunda elde edilen KO 900 30 numunesi yaklaşık olarak % 6 uzama gösterirken aynı serinin 60 dk izotermal tutma yapılan KO 900 60 numunesi yaklaşık olarak % 11 uzama göstermiştir. Son olarak aynı serinin 90 dk izotermal tavlama yapılan KO 900 90 numunesi ise yaklaşık olarak % 16 uzama göstermiştir. Ayrıca bu numuneler sırasıyla % 5, % 9 ve % 14 kesit daralması göstermiştir. Küresel grafitli dökme demirlerin süneklikleri kritik tavlama sıcaklığının azalması ve ayrıca izotermal tutma süresinin artmasına bağlı olarak artmaktadır. Bu sonuçlardan açık olarak görüldüğü gibi küresel grafitli dökme demirlerin süneklikleri ısı işlemleri ile geliştirilebilir. Küresel grafitli dökme demirlerin süneklikleri kritik tavlama sıcaklığının azalması ve ayrıca izotermal tutma süresinin artmasına bağlı olarak artması belirtilen şartlara bağlı olarak mikroyapı bileşenlerinden kalıntı (dönüşmemiş) östenit (martensitin) ile açıklanmaktadır. Ayrıca yeni ferrit oluşumu da etkilidir [8]. Belirtilen şartlarda kalıntı östenit miktarı artmaktadır. Ayrıca Kılıçlı [8] ve diğerlerinin [9] ifade ettiği gibi kritik tavlama sıcaklığının düşmesi ile östenitin yeni ferrite dönüşüm oranı artarken, ösferrite dönüşüm oranı azalmaktadır. Kritik tavlama sıcaklığının düşmesi ile östenitin karbon içeriği düşerken yeni ferrite dönüşüm miktarı artmakta dolayısıyla süneklik yükselmektedir. Kritik üstü sıcaklık tavlama 900°C numunesi, yağda soğutulmuş numune ve orijinal numune yeni ferrit barındırmamaktadır [9].

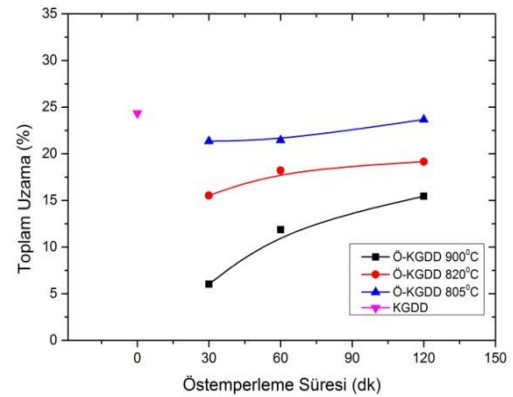
Küresel grafitli dökme demirin östempereleme sonucu oluşan beynitik yapısı ise iki aşamalı bir dönüşüm sürecinin ürünüdür. Küresel grafitli dökme demirin izotermal tavlama sırasında oluşan beynitik yapının, çelikte oluşan beynitik yapısından farklı olması açısından (çeliklerdeki beynitik yapı sementit içeren ferrit tabakalarından oluşur) "ösferrit" olarak isimlendirilir ve iki aşamalı bir dönüşüm sürecinin ürünü olarak östempereleme sıcaklık aralığında meydana gelir. Bu aşamalar şunlardır: Beynitik ferritin büyümesi esnasında ferrit tabakalarının bünyesindeki karbonun bir kısmı östenite doğru yayılır. Sonuçta artan östempereleme süresine bağlı olarak östenit karbonca zenginleşir ve böylece kararlılığı yükselir. Karbonca zenginleşmiş östenit "yüksek karbonlu östenit" olarak bilinir [7-10]. Oldukça yüksek karbonlu östenitin deformasyon sırasında martensite dönüşümü ile dayanımda fazla kayıp olmadan, artmasına sebep olarak sünekliği artırır.



Şekil 2. Östempereleme süresine bağlı olarak bütün numunelerdeki % kesit alanı daralmasının değişimi.

Çizelge 1. Östempereleme süresi ile % uzamanın değişimi

Kritik Tav. Sıcak. Num. Kodu	Östempereleme Öncesi Uzama (%)	Östempereleme Süreleri ( dk.)		
		30	60	120
		UZAMA (%)		
1)K O-900 30-60-120	-	6,01	11,86	15,46
2)K O-820 30-60-120	-	15,53	18,20	19,15
3)K O-805 30-60-120	-	21,34	21,46	23,67
4)K Y-900 30-60-120	1,5	-	-	-
5) KGDD orijinal	24,35	-	-	-



Şekil 3. Östempereleme süresine bağlı olarak bütün numunelerdeki toplam % uzama değişimi.



Çizelge 2. Östemperleme süresi ile % kesit alanı daralması değişimi

Kritik Tav. Sıcak.-Num. Kodu	Kesit Alanı Daralması (%)	Östemperleme Süreleri ( dk. )		
		30	60	120
		KESİT ALANI DARALMASI (%)		
1)K Ö-900 30-60-120	-	5,73	9,35	13,66
2)K Ö-820 30-60-120	-	13,79	14,68	16,77
3)K Ö-805 30-60-120	-	19,54	21,55	22,55
4)K Y-900 30-60-120	1-2	-	-	-
5) KGDD orjinal	23,77	-	-	-

#### 4. Genel Değerlendirme

Küresel grafitli dökme demirlerin süneklik değerleri kritik tavlama sıcaklığının değişimi ile ters orantılı olarak ve izotermal tutma süresi ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

Küresel grafitli dökme demirlerin süneklikleri ısı işlemleri ile geliştirilebilir. Küresel grafitli dökme demirlerin sünekliklerinin kritik tavlama sıcaklığının azalması ve ayrıca izotermal tutma süresinin artmasına bağlı olarak artması belirtilen şartlara bağlı olarak mikroyapı bileşenlerinden kalıntı (dönüşmemiş) östenit (martensitin) ile açıklanmaktadır. Ayrıca yeni ferrit oluşumu da etkilidir.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışmamıza destek olan Karabük Üniversitesi Rektörlüğü ve BAP proje koordinatörlüğüne teşekkür ederiz.

#### Kaynaklar

- [1] Morrogh, H., "Production of nodular graphite structures in gray cast irons", A.F.S. Transactions, 56:1-16 (1948).
- [2] Aran, A., " Lamelli ve Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Isıl İşlemleri" İ.T.Ü. Makina Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1-126 (1991)
- [3] Hasırcı, H., "Östemperlenmiş küresel grafitli dökme demirlerde alaşım elementlerinin (Cu ve Ni) ve östemperleme süresinin mikroyapıya ve mekanik özellikler üzerine etkisi" Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 15-81 (2000).

- [4] Walton, C.F., "Introduction to the heat treating of cast irons", Heat treating, 4th, A.S.M. Metals Handbook, 682-692 (1991).
- [5] ASM Handbook, "Casting, Formerly Tenth Edition", ASM international, 15: 54-64 (1991).
- [6] Hamid A., Uzlov, K.I., Darwish, N., and Elliott, R., "Influence of austenitizing temperature on austempering of an Mn-Mo Cu alloyed ductile iron", Materials Science and Technology, 2 (13): 1-65 (1997).
- [7] Darwish, N., and Elliott, R., "Austempering of low manganese ductile irons, part 3 variation of mechanical properties with heat treatment conditions", Materials Science and Technology, 9 (7): 586-602 (1993).
- [8] Kılıçlı, V., "Küresel grafitli dökme demirlerde kısmi östenitleme ve östemperleme ısıl işleminin mikroyapı ve mekanik özelliklere etkisi", Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 12-95 (2004).
- [9] Mehmet Erdogan, Volkan Kılıçlı, Bilge Demir, "Transformation characteristics of ductile iron austempered from intercritical austenitizing temperature ranges", Journal Of Materials Science, Cilt: 44, Sf: 1394-1403, 2009
- [10] Janowak, J.F., and Gundlach, R.B., "Development of a ductile iron for commercial austempering", AFS Transactions, 91 (83): 377-388 (1983).
- [11] Prasad Rao, P.,and Putatunda, S.K., "Investigations on the fracture toughness of austempered ductile irons austenitized at different austenitizing temperatures", Materials Science and Engineering A, 349 (A): 136-149 (2003).
- [12] Katy L. H., "Another avenue for ductile iron foundries, austempered ductile iron presents a horizon of opportunities for foundries", Modern Castingoct, 41 (98): 28-30 (1999).
- [13] M. Bahmani and R. Elliott., "Effects of pearlite formation on mechanical properties of austempered ductile iron", Materials Science and Technology, 10 (12): 1068-1072 (1994).

# THERMOMECHANICAL CYCLIC STABILITY AND SHAPE MEMORY RESPONSE OF POROUS NiTi ALLOY

Mehmet Kaya<sup>1</sup>, Ömer Çakmak<sup>1</sup>, Behçet Gülenç<sup>2</sup>, Kadri Can Atlı<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Metallurgy and Material Engineering, Engineering Faculty, Adiyaman University, 02040 Adiyaman, Turkey

<sup>2</sup>Department of Metallurgy and Material Engineering, Technology Faculty, Gazi University, 06060 Ankara, Turkey

<sup>3</sup>Department of Mechanical Engineering, Engineering Faculty, Anadolu University, 26555, Eskisehir, Turkey  
mkaya@adiyaman.edu.tr

## Abstract

The effect of thermomechanical cycling on the shape memory response of a porous Ni<sub>50.8</sub>Ti<sub>49.2</sub> shape memory alloy was investigated. Shape memory and phase transformation response of porous NiTi alloy is dependent on mechanical or thermal background, and the presence of phases such as B2(NiTi), B19'(NiTi), Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> and NiTi<sub>2</sub>. The amount of Ni in matrix (NiTi), which can be easily changed by the precipitation or dissolution of the Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> precipitates, influenced the phase transformation temperatures and kinetics, as well as shape memory response. Full recoverable shape memory response and cyclic stability were observed during thermomechanical cycling under a compressive stress of 5 MPa.

**Keywords:** NiTi; Porous materials; Thermomechanical cycling, Shape memory response

## Introduction

NiTi shape memory alloys (SMAs), undergo diffusionless martensitic phase transformations, which can be induced by temperature, stress, or a combination of two. The transformations in binary NiTi alloys proceed by a change from high-temperature and high symmetry austenite phase (B2) to low-temperature and low-symmetry martensite phase (B19') [1, 2]. Phase transformations in NiTi SMAs have been studied extensively due to the inherent "shape memory" and "pseudoelasticity" effects. While the "shape memory" effect refers to the transformation of the material from martensite to austenite upon heating to a temperature exceeding the reverse transformation start temperature, "pseudoelasticity" is the forward transformation upon loading and reverse transformation upon unloading at temperatures above the austenite finish temperature [3-5]. In addition to these two interesting effects, corrosion resistance and superior biocompatibility make these alloys suitable for several biomedical applications such as hard tissue replacement and implantation [6-8].

After decades of investigations on dense NiTi SMAs, porous forms of NiTi alloys were recently introduced. The unique porous structure not only provides a favorable environment for bone tissue ingrowth and nutrition exchange within the human body, but also an effective way of reducing bone's stiffness and thus reducing the stress-shielding effect. In addition, the mechanical properties of porous NiTi can be adjusted to match those of replaced bones by manipulating the porosity through controlling fabrication conditions and selecting raw materials [3, 9-11].

Porous NiTi SMAs have been fabricated through various powder metallurgy techniques such as conventional element powder sintering [9], self-propagating high

temperature synthesis (SHS) [12], hot isostatic pressing (HIP) [13], spark plasma sintering (SPS) [3], capsule-free hot isostatic pressing (CF-HIP) [13], mechanical alloying (MA) [14] and metal injection moulding (MIM) [15]. All of these fabrication methods yield specific characteristics on pore features and mechanical properties of the alloys. In this study, we fabricated porous NiTi using the SHS method. The SHS process is simple and does not require expensive facilities and equipment, and also, provides savings in terms of time and cost. The process practically consists of pressing mixed powder into pellets and then igniting it by an external source locally under argon atmosphere.

Many practical applications of NiTi SMAs require a large number of thermomechanical cycles and a stable shape memory effect, i.e. a minimal change in transformation temperatures, strains and stresses is sought for during the lifetime of the SMA. However, there are some problems with the cyclic stability of the shape memory effect. The main reason for the cyclic instability of the shape memory effect or pseudoelastic response in NiTi SMAs is the local plastic accommodation of incompatibility between austenite and martensite phases during transformation, in addition to the accommodation through transformation twinning and elasticity. This leads, upon thermomechanical cycling, to macroscopic plastic deformation, martensite stabilization, and variations in transformation temperatures, thermal and stress hysteresis [16, 17]. To date, there are numerous studies that report on the effects of thermal and mechanical cycles on functional properties of dense NiTi alloys [2-4, 16, 17]. However, studies on thermomechanical cycling and related shape memory characteristics of porous NiTi alloy are limited [18]. In this study, a porous Ni<sub>50.8</sub>Ti<sub>49.2</sub> SMA was fabricated using the SHS method. The volume fractions of the constituent phases were altered through solution and aging heat-treatments. Finally, cyclic stability of the shape memory effect was investigated during thermomechanical cycling under a relatively low pressure of 5 MPa.

## Experimental Procedure

A porous Ni-49.2 at.%Ti shape memory alloy was fabricated using SHS to have a porosity of 55.7%. The details of the fabrication process were explained in our previous studies [12, 19, 20], where a different ignition technique, high voltage electric arc, was used to ignite the green Ni-Ti specimens during fabrication. This ignition technique allows orienting the combustion channels, and therefore can be used to control microstructure and compressive strength and for hard tissue applications.

Compression specimens with the dimensions of 4x4x8 mm<sup>3</sup> were cut using wire electro-discharge machining from

the specimens fabricated with the compression axis parallel and perpendicular to combustion channel orientation of the samples. The specimen, with combustion channel orientations parallel to its compression axis, was solution heat treated at 1050 °C for 1 h, aged at 800 °C for 15 minutes, followed by cooling at a rate of 0.2 °C /min to room temperature to show full recoverable shape memory behaviour.

In order to observe and characterize different phases, a JEOL JSM-6400 scanning electron microscope (SEM) equipped with an X-ray energy dispersive spectrometer (EDS) was utilized. The presences of different constituent phases were also characterized on a Rigaku Rad-B D-Max 2000 X-ray diffractometer (XRD). Phase transformation temperatures and transformation enthalpies of the specimens were characterized by using a Perkin-Elmer Diamond differential scanning calorimeter (DSC) at a heating/cooling rate of 10 °C/min and 15 °C/min, and a temperature range from -50 °C to 120 °C.

To evaluate the cyclic stability of specimens, isobaric thermomechanical cooling–heating cycling experiments were conducted between -50 °C and 120 °C under 5 MPa up to 15 cycles. From the results of thermal cycling experiments, other shape memory characteristics such as transformation temperatures, transformation and irrecoverable strain levels were determined. Thermomechanical cycles were performed at a heating and cooling rate of ±10 °C/min, similar to the DSC experiments.

**Results and Discussion**

The macrographs of porous NiTi compression samples are shown in Figure 1(a and b). Combustion channel orientations of the samples are perpendicular (a), and parallel (b) to the compression axis. The combustion channels have an average width of 0.5 mm. Typical randomly shaped pores with sizes from a few μm up to 50 μm in the area of observation can be seen in the SEM image (Figure 1c). The formation of combustion channels and pores in porous NiTi alloys were explained in our previous papers [12, 19]. Also, the effect of combustion channels on the compressive strength was investigated. The ultimate compression strength is high when the combustion channels are parallel to compression direction, otherwise is low. The distribution of the pores is uniform and most of the pores are isolated and rarely interconnected.

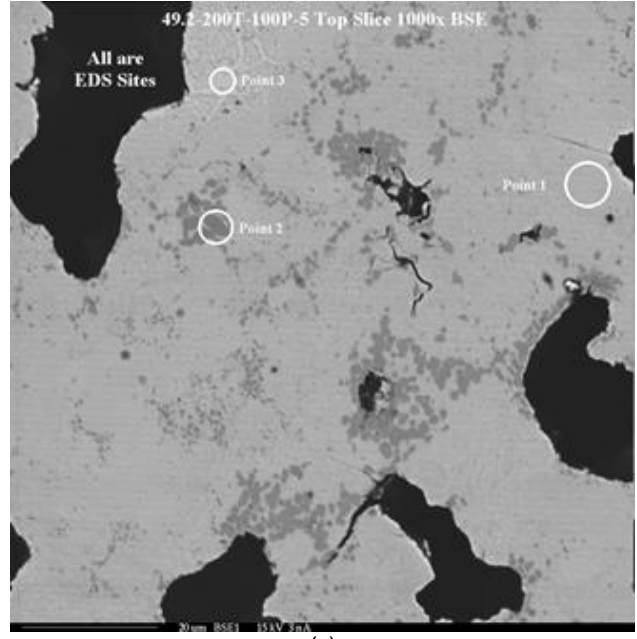
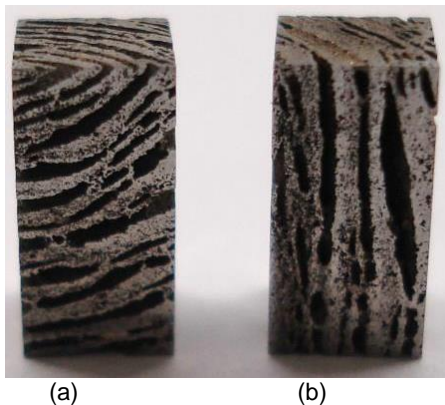


Figure 1. Macrographs and SEM image of porous compression specimens: (a) compression axis parallel (a) and perpendicular (b) to combustion channel orientation of the samples, (c) SEM micrograph showing micro pores and microstructure.

Figure 1(c) shows the microstructure of the porous NiTi fabricated using the SHS method. The EDS quantitative analysis results yielded an atomic composition of Ni–48.3 at.-%Ti for Point-1 in the figure possibly corresponding to the NiTi phase (Ni-rich). The atomic composition of Point-2 was indicated as Ni-66.5 at.-%Ti, corresponding to the NiTi<sub>2</sub> precipitate. The atomic composition of the circle area showed as Point-3 was determined as Ni–38.05 at.-%Ti, which could be identified as the Ni<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub> phase. The types of different phases were confirmed using EDS and XRD analyses simultaneously. The phases seen in the porous NiTi of this study are similar to those of the other studies [3, 9, 12, 13].

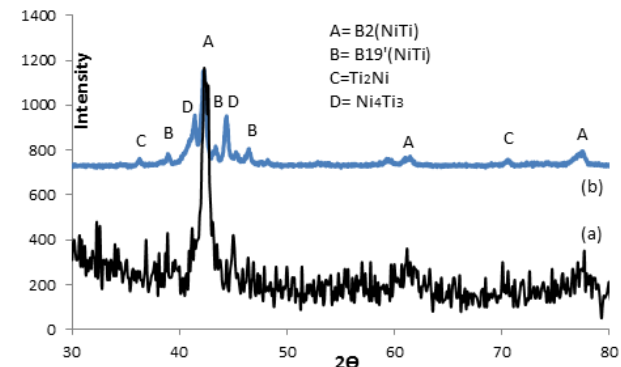


Figure 2. XRD patterns of porous NiTi SMAs, (a) the specimen as-synthesized, (b) the specimen was solution heat treated at 1050 °C for 1 h, aged at 800 °C for 15 min, and finally cooled down to room temperature at a cooling rate of 0.2 °C/min.

Figure 2(a) shows the XRD pattern of the as-synthesized specimen. The desired products, such as B2(NiTi) and

B19'(NiTi) are predominant phases in the microstructure of the as-synthesized sample. In addition, there are several second phases, such as Ti<sub>2</sub>Ni and Ti<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>. It is known that B2(NiTi) phase increases partly and Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> phase decreases sharply after a homogenization heat treatment at 1050 °C, but the amount of the Ti<sub>2</sub>Ni phase is not affected considerably [12]. The Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> phase is metastable, and the volume percentage of this phase can be easily changed with solution heat treatment or aging. Shape memory effect of NiTi alloy is closely related to the transformation enthalpy. The amount of Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> phase should be increased to improve transformation enthalpy. So, the specimens were homogenized, aged and finally cooled to room temperature at a rate of 0.2 °C/min to increase the amount of Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> precipitates and improve the shape memory behavior. Figure 2(b) shows the XRD pattern of slow cooled specimen after aging following solution heat treatment. When the sample annealing at 800 °C for 15 min, B2(NiTi) and B19'(NiTi) were decreased, and the microstructure transformed to Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> phase. It is seen that Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> phase sharply increased as a result of slow cooling (0.2 °C/min) from 800 °C to room temperature, and thus transformation enthalpy increased. DSC curves of the aged and slow cooled specimen (0.2 °C/min to room temperature) after aging at 800 °C for 15 minutes are shown in Figure 3. Martensite finish (M<sub>f</sub>), martensite start (M<sub>s</sub>), austenite start (A<sub>s</sub>) and austenite finish (A<sub>f</sub>) temperatures were calculated using the slope line intersection method and labeled on both the cooling and heating curves. There are two peaks in the first heating curve, but the first peak disappeared in the second heating curve. This probably related to the presence of incoherent stress fields which disappear after the first transformation cycle. It is well known that Ni plays an important role in phase transformation characteristics, and transformation temperatures decrease with increasing Ni content [21, 22]. It is known that the M<sub>s</sub> temperature is about 27 °C, while the matrix Ni content is about 50.02 at.% [23]. The formation of the Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> phase decreases Ni content of the matrix in Ni-rich NiTi alloys, and thus transformation temperatures increase. Ni<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub> is a metastable phase, and it can be easily dissolved with solution heat treatment in higher temperatures (> 1050 °C) or formed by aging in lower temperatures (<800 °C). On the other hand, oxidation and formation of Ti<sub>2</sub>Ni precipitates lead to an increase in the Ni content of the matrix, and a decrease in transformation temperatures. It is difficult to dissolve the Ti<sub>2</sub>Ni phase in the microstructure by homogenization or solution heat treatments. An exothermic peak was seen during cooling, and an endothermic peak was seen during heating. The exothermic peaks during cooling is the single-stage B2→B19' transformation, while the endothermic peak during heating is the single-stage B19'→B2 transformation. Similar phase transformations were reported in previous porous NiTi studies [2, 18-22, 24-26]. The areas under the cooling and heating peaks give transformation enthalpies (ΔH) for forward and reverse transformations, respectively. In this study, ΔH values obtained for forward and reverse transformation in the second cycle are 9.62 J/g and 12.30 J/g respectively, which are higher than those of fabricated specimens in some of the previous studies [19, 25]. Transformation enthalpy is closely related to the shape memory response of the specimen, in a way that an increase in the transformation enthalpy of the SMA usually results in an increase in recoverable strain values.

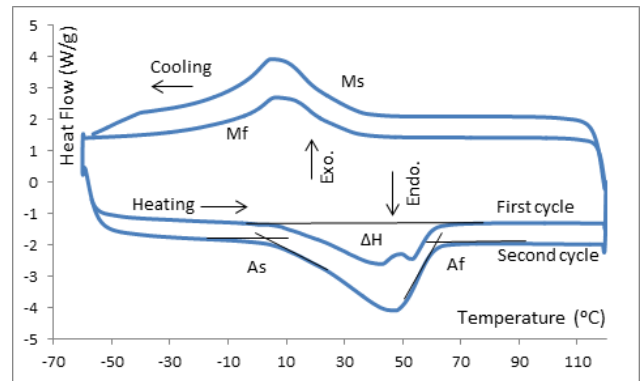


Figure 3. DSC response of specimen slow cooled (0.2 °C/min) to room temperature after aging.

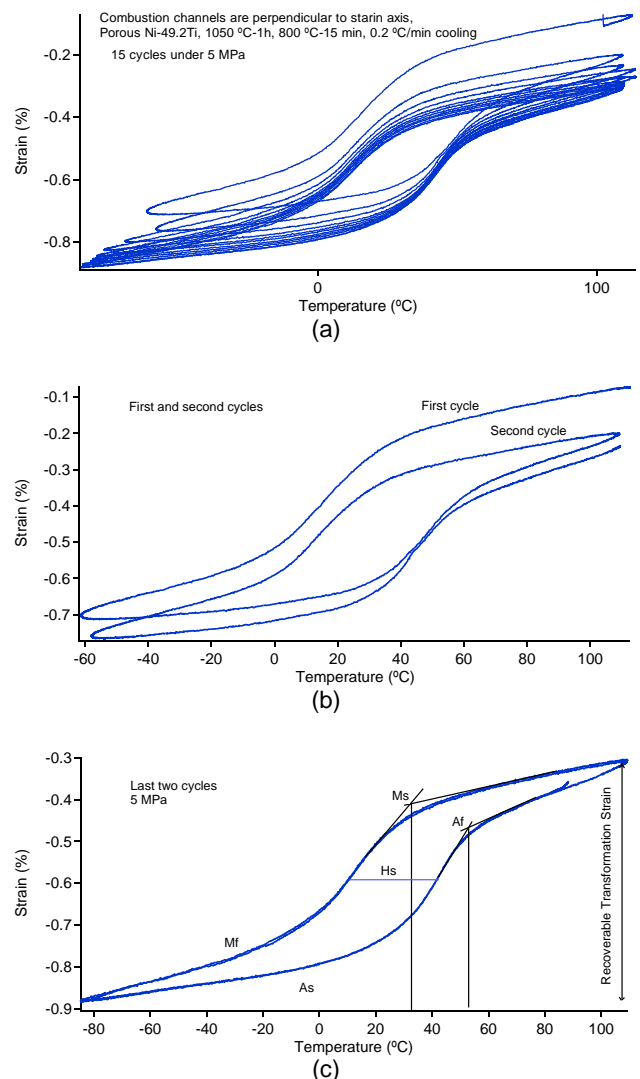


Figure 4. Cyclic strain vs. temperature response of the porous NiTi alloy under a constant stress of 5 MPa during isobaric cooling–heating experiments: (a) for 15 cycles, (b) for first and second cycles, (c) for last two cycles.

Figure 4 presents the strain vs. temperature responses of slow cooled specimen after aging under a pressure of 5 MPa for 15 cycles. The main purpose of this type of

experiment is to evaluate functional stability (e.g. the changes in transformation temperatures and irrecoverable strain per cycle) and recovered transformation strain level of the SMA. It is seen that the material exhibits fully recoverable strain after the second cycle, which continues till the last cycle of the experiment. Figure 4c illustrates how the transformation temperatures ( $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$  and  $A_f$ ), as well as the thermal hysteresis ( $H_s$ ) are extracted from the strain vs. temperature plots. Transformation temperatures seen in Figure 4(c) close to those obtained from DSC results, since the external stress used during thermal cycling is too low to induce a significant change in stress-free transformation temperatures. The recoverable strain was found 0.6% when the applied stress was 5 MPa. It is well known that thermal cycling under stress (and even under stress-free conditions) causes a training effect via generation of dislocations, or rearrangement of existing dislocations. Shape memory characteristics such as phase transformation temperatures and recoverable strain values may vary if the microstructure of the specimen changes during thermal cycling. Figures 4a-c show the shape memory behavior of the porous SMA is stable after only a few cycles under a compressive stress of 5MPa. The sample studied in this work shows stable recoverable transformation strain response under a low actuation stress of 5 MPa, while solid NiTi alloys don't display similar response under lower stress. That is, the sample is very sensitive under lower stress. Thus, it can be used in different technological applications. Solid Ni-50.7%Ti alloy shows similar fully recoverable transformation strain response under constant loads between 50 MPa and 200 MPa [16]. Also, Koçkar et al. determined that recoverable strain and transformation temperatures increased with increasing applied stress from 50 MPa to 200 MPa. The samples show irrecoverable strain above 200 MPa, and irrecoverable strain increases with increasing stress from 200 MPa to 400 MPa [16, 17].

## Conclusion

Shape memory, phase transformation response and thermal cyclic stability of porous NiTi alloy is dependent on the phases such as B2(NiTi), B19'(NiTi),  $Ni_4Ti_3$  and  $NiTi_2$  phases, as well as mechanical or thermal background. Volume fraction of B2(NiTi) phase increases partly and  $Ni_4Ti_3$  phase decreases sharply after homogenization at 1050 °C, but the amount of the  $Ti_2Ni$  phase is not affected. The amount of  $Ni_4Ti_3$  phase increases with slow cooling after aging, and thus transformation temperatures increase due to decreased Ni content in the NiTi matrix. Also, transformation enthalpy and recoverable strain values increase with aging followed by slow cooling to room temperature. Under low actuation stresses, the porous NiTi sample shows similar recoverable strain response and cyclic stability to those of solid NiTi alloys. However, solid NiTi alloys do not show fully recoverable strain under lower loads while porous NiTi alloys do. It was seen that the recoverable strain behavior of the sample is very sensitive to stress. Thus, it can be used in different technological applications where low stresses are encountered.

## Acknowledgement

This work was partially supported by the TUBITAK in Turkey. Also, the authors are grateful to the technical assistance from Professor Ibrahim Karaman at Texas A&M University, USA.

## References

- [1]. N.G. Jones, D. Dye, *Intermetallics* 19 (2011) 1348-1358.
- [2]. O. Benafan, R.D. Noebe, S.A. Padula, D.W. Brown, S. Vogel, R. Vaidyanathan, I. J. *Plasticity* 56 (2014) 99–118.
- [3]. Sivom Manchiraju, Darrell Gaydos, Othmane Benafan, Ronald Noebe, Raj Vaidyanathan, Peter M. Anderson, *Acta Mater.* 59 (2011) 5238–5249.
- [4]. Xiebin Wang, Jan Van Humbeeck, Bert Verlinden, Sergey Kustov, *Scr. Mater.* 113 (2016) 206–208.
- [5]. E. Polatidis, N. Zotov, E. Bischoff, E.J. Mittemeije, *Scr. Mater.* 100 (2015) 59-62.
- [6]. Z. Liu, L. Cui, Y. Liu, D. Jiang, J. Jiang, X. Shi, Y. Shao, Y. Zheng, *Scr. Mater.* 77 (2014) 75-78.
- [7]. W. Shuilin, C.Y. Chung, L. Xiangmei, K. Paul, JPY. Chu, CL. Ho, YL. Chu, KWK. Chan, WW. Yeung, KMC. Lu, KDK. L. Cheung, *Acta. Mater.* 55 (2007) 3437-3451.
- [8]. L. Zhang, Y.Q. Zhang, Y.H. Jiang, R. Zhou, J. *Alloys and Comp.* 644 (2015) 513–522
- [9]. SL. Zhu, XJ. Yang, DH. Fu, LY Zhang, CY. Li, ZD. Cui., *Mater Sci. Eng. A* 408 (2005) 264–268.
- [10]. P. Bassani, E. Bassani, M. Coduri, P. Giuliani, A. Tuissi, C. Zanotti, *Mater. Today Proceedings* 2S (2015) 715–718.
- [11]. S. Cao, Y. Li, X. Ma, X. Yao, X.P. Zhang, *Mater. Today Proceedings* 2S (2015) 921–924.
- [12]. M. Kaya, N. Orhan, G. Tosun, *Current Opinion in Solid State Mater. Sci.* 14 (2010) 21-25.
- [13]. B. Yuan, XP. Zhang, CY. Chung, M. Zhu., *Mater. Sci. Eng. A* 438–440 (2006) 585–588.
- [14]. T. Mousavi, F. Karimzadeh, MH. Abbasi, *Mater. Sci. Eng. A* 487 (2008) 46–51.
- [15]. H. Guoxin, Z. Lixiang, F. Yunliang, L. Yanhong., *J. Mater Process Techn.* 206 (2008) 395–399.
- [16]. B. Kockar, I. Karaman, JI. Kim, YI. Chumlyakov, J. Sharp, CJ. Yu, *Acta Mater.* 56 (2008) 3630-3646.
- [17]. B. Kockar, I. Karaman, A. Kulkarni, YI. Chumlyakov, IV. Kireeva, J. Nucl. Mater. 361 (2007) 298-305.
- [18]. B. Kockar, H. Ozcan, S. Cakmak, *J. Intelligent Mater. Syst. and Structures* 24-9 (2016) 1131-1137.
- [19]. M. Kaya, N. Orhan, G. Tosun, *Mater. Sci. Tech.* 26 (2010) 522-527.
- [20]. M. Kaya, N. Orhan, B. Kurt, *Powder Metal.* 52.1 (2009) 36-41.
- [21]. CL. Chu, CY. Chung, PH. Lin, *Mater. Sci. Eng. A* 392 (2005) 106-111
- [22]. T. Aydogmuş, ET. Bor, Ş. Bor, *Met. Mater. Trans. A* 42 (2011) 2547-2555.
- [23]. K. Otsuka, C. M. Wayman, Cambridge University Press, *Technology & Engineering*, Oct 7, (1999) pp. 284.
- [24]. N. Reshina, S. Belayev, A. Voronkov, *Intermetallics* 32 (2013) 81-89.
- [25]. M. Barrabes, P. Sevilla, JA. Planell, FJ. Gil, *Mater. Sci. Eng. C* 28 (2008) 23-27.
- [26]. M. Kaya, Ö. Çakmak, *Metallurgical and Material Transactions A*, 47-4 (2016) 1499-1503.



# USAGE OF WASTES OF NEVSEHIR STONE CLADDING IN CERAMIC TILE GLAZES INSTEAD OF KAOLIN

## NEVŞEHİR TAŞI KESİM ATIKLARININ SERAMİK KARO SIRINDA KAOLEN YERİNE KULLANIMI

Zahide BAYER ÖZTÜRK

Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye  
E-posta: z.ozturk@nevsehir.edu.tr

### Özet

Temel olarak kil-silika-feldispat sistemini kullanan kaplama seramikleri için doğal hammadde ihtiyacı her geçen gün artış göstermektedir. Bu sebeple üretim giderleri arasında önemli bir yer tutan hammadde maliyetlerini düşürmek için alternatif kaynakların kullanımına yönelik çalışmalar büyük önem kazanmaktadır. Bu kaynaklardan biri de atık malzemelerdir. Bu çalışmada, bu atık malzemelerden biri olan Nevşehir döşeme taşı kesim atıklarının seramik karosu sırt bileşiminde kaolen yerine kullanımının ürün yüzey özelliklerine olan etkileri araştırılmıştır. Kesim taşı atıklarının kimyasal bileşimi ve fazları XRF ve XRD ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan sırt numunelerin pişirim sonrası beyazlık ve yüzey özellikleri incelenmiştir. Kullanılan taş kesim atıklarının yüzeyde herhangi bir çatlama ya da çizilme gibi hatalara yol açmadığı, sırt beyazlık değerlerinin standart ile benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu çalışma, Nevşehir taşı kesim atıklarının seramik karo sırlarında kullanımı ile alternatif ikincil hammadde ihtiyacını karşılama açısından hem de Nevşehir taşının/atıklarının değerlendirilmesi açısından önemli bir çalışma olma özelliği taşımaktadır.

**Anahtar kelimeler:** Doğal taş, Atık, Seramik sırt, renk

### Abstract

Request for natural raw material is increasing every day for ceramic coating using basically the clay - silica- feldspar system. For this reason, studies on the use of alternative raw material sources to reduce the cost of for the production of ceramic tiles are an important place. One of these sources is waste materials. In this study, usage of wastes of Nevşehir Stone cladding derived from the cutting is investigated in ceramic tile glaze compositions instead of kaolin. The chemical composition and phases of wastes of stone are characterized by XRF and XRD. After firing, samples' colour and surface properties are investigated. No crack formation was detected and showed similar lightness values of samples. This study is important work both alternative secondary material for ceramic tile industry in terms of feature of usage of these wastes and broaden usage areas of Nevşehir natural stone and their cutting wastes.

**Keywords:** Natural stone, Waste, Ceramic glaze, color

### 1. Giriş

Doğal taşlar insanlar tarafından bilinen ve kullanılan en eski inşaat malzemelerinden biridir [1]. İlk çağlardan beri insanlar, yapı, konut vb. gibi yaşam alanlarını doğal taşlardan yapmaya özen göstermişlerdir. Bu nedenle, doğal taşlar hem bir dekorasyon malzemesi olarak hem de dayanıklı, sağlıklı, nefes alabilen, zararlı kimyasal madde içermemesi, eko sisteme uyumlu olması gibi özellikleri ile tercih edilmektedir [2-4]. Teknolojik gelişmelere bağlı olarak doğal taşları kesen ve işleyen makinelerin üretilmesi ile her türlü doğal taş kullanılmaya başlanmıştır [1]. Bu doğal taşlar, Nevşehir Kapadokya yöresinde volkanik tüf, bazalt ve andezit türü olarak farklı renk taşlar olarak üretilmektedir. Bu doğal taşlarının üretimi, tıpkı mermer blok üretimi gibi, büyük kütlelerin ana kayadan kesilmesi ya da koparılması ile serbest hale getirilmesi, sonra taşınarak blok kesme makinelerinde uygun boyutlara ebatlanarak kesilmesi suretiyle gerçekleştirilmektedir. Üretim sürecinde, serbestleştirme ve kesme işlemi sonrasında ana kayanın bir bölümü, toz veya farklı büyüklükte artık/moloz yığınları olarak çevreye atılabilmektedir [2]. Bu katı atıkların çevreye kimyasal etkisi olmamasına rağmen, depolama problemleri, depolandığı bölgede hem görüntü kirliliği yaratması hem de ekolojik dengeyi etkilemesi nedeniyle, farklı sektörlerde değerlendirilmesi önemli kazançlar sağlayacaktır. Bu sektörlerden biri de inşaat ve seramik sektörüdür.

Seramik sektöründe seramik sırların kullanımı yaygındır. Sırt, su geçirmezlik, yüzey temizliği ve estetik özellik kazandırmak amacıyla çeşitli ürünlerin yüzeylerine uygulanır [5]. Mermer kesim atığı ve tozlarının seramik ve betonda kullanımı üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur [6-10]. Bu çalışmada Nevşehir taşı kesim atıklarının seramik karo sırlarında kullanımı sonucu oluşan sırt rengi ve yüzey özellikleri incelenmiştir.

### 2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada, Yurtbay Seramik A.Ş.'den temin edilen transparan frit, opak frit, kaolen ve Nevşehir Böltaş işletmecilikten temin edilen taş kesim atıkları kullanılmıştır. Taş kesim atıklarının ACME laboratuvarında (Ankara) jeokimya analizleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 1). Analizlere göre kesim atıklarının SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değerleri yüksektir. K kesim atığının, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> değeri diğer kesim atıklarına ve kaolene göre daha yüksek iken, bu değer B kesim atığında oldukça düşüktür. Bu kesim atıklarının XRD (Rigaku Miniflex 600) cihazı ile belirlenen kristal fazları Şekil 1'de verilmiştir. Kesim atıklarında tespit edilen kaolinit ve illit fazına göre yer ve duvar karosu sırt reçetelerinde kaolen hammaddesi yerine taş kesim atıklarının ilave

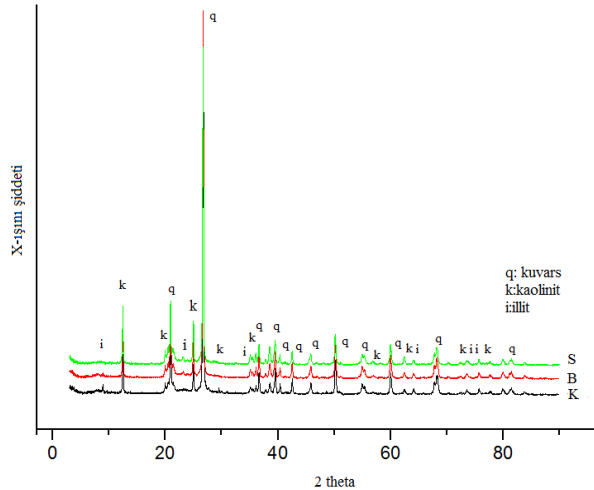
edilmesine karar verilmiştir. Sır reçeteleri ağırlıkça %92 frit, %8 kaolen, 0,20 STPP (sodyum tripolifosfat), 0,30 CMC (karboksimetilselüloz) hammaddelerinin bilyalı değirmende 10 dak. öğütülmesi ile oluşturulmuştur. Sırların Ford-cup ile ölçülen viskozite değerleri 30-32 saniye arasında değişmektedir. Sırlar, öğütme işleminden sonra 45 µm'lik elekten geçirilerek çekme metodu ile engoplu duvar ve yer karolarına uygulanmıştır. Numunelerin kodları Çizelge 2'de verilmiş olup ve sırlanan numuneler 1135°C/32 dak ve 1200°C/41 dak endüstriyel pişirime tabii tutulmuştur.

Çizelge 1. Kullanılan kesim atıklarının kimyasal analiz sonuçları (% ağırlık.)

Oksitler	B	K	S	Kaolen (Darvor)
SiO <sub>2</sub>	78,94	76,85	78,05	47,20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,64	14,25	13,65	37,20
CaO	0,08	0,12	0,09	0,34
MgO	0,11	0,22	0,08	0,26
Na <sub>2</sub> O	0,07	0,07	0,09	0,22
K <sub>2</sub> O	0,38	0,50	0,33	0,67
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,7	1,56	1,21	1,30
Kızdırma kaybı	5,9	6,0	6,2	12,80

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

Sır reçetesinde kullanılan opak ve transparant fritin Seger bileşimi Çizelge 3'dedir. Endüstriyel koşullarda (yer ve duvar karosu rejiminde) sinterlenen karoların renk analiz değerleri Çizelge 4'de verilmiştir.



Şekil 1. Nevşehir taşı kesim atıklarının XRD analizleri

Çizelge 2. Kesim atıklarının ilave edildiği duvar ve yer karosu sırlarının kodları

YK/DK	K	B	S	Kaolen
Std-t-YK	-	-	-	8
1.1	8	-	-	-
1.2	-	8	-	-
1.3	-	-	8	-
Std-o-YK	-	-	-	8
2.1	8	-	-	-
2.2	-	8	-	-
2.3	-	-	8	-
Std-t-DK	-	-	-	8
3.1	8	-	-	-
3.2	-	8	-	-
3.3	-	-	8	-
Std-o-DK	-	-	-	8
4.1	8	-	-	-
4.2	-	8	-	-
4.3	-	-	8	-

DK:Duvar karosu YK:Yer karosu

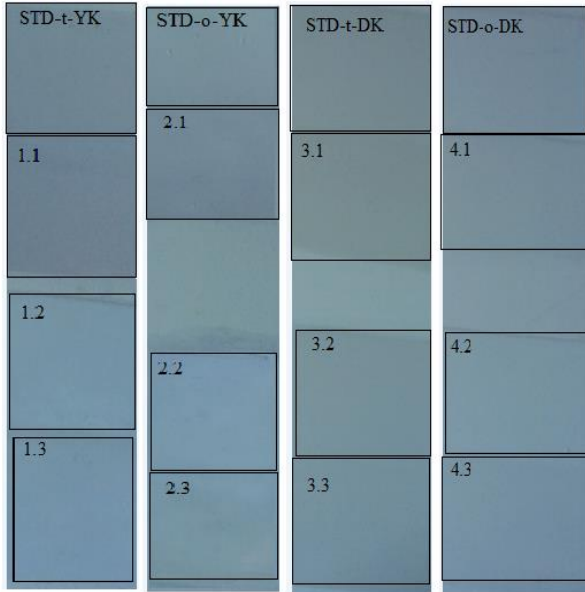
Çizelge 3. Sır reçetelerinde kullanılan opak ve transparant fritlerin seger bileşimi

Oksitler	Opak frit	Transparant frit
SiO <sub>2</sub>	52,87	61,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,94	7,48
CaO	9,54	12,11
MgO	2,71	1,05
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,78
K <sub>2</sub> O	5,64	5,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	0,19
TiO <sub>2</sub>	0,15	0,15
ZnO	11,85	6,31
ZrO	8,18	0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,44	4,88

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriği diğer kesim atıklarına göre daha düşük olan B kesim atığının ilave edildiği sırların uygulandığı karoların beyazlık değerleri standarttan yüksekken, diğer kesim atıklarının ilave edildiği sırların uygulandığı numunelerde beyazlık değerleri standarda benzer çıkmıştır. Sırlı karoların yüzey görüntüsü ise Şekil 2'de verilmiştir. Nevşehir kesim atıklarının kaolen yerine ilave edildiği yüzeylerde çatlama, şişme gibi yüzey hatalarına rastlanmamıştır.

Çizelge 4. Endüstriyel pişirime tabi tutulan numunelerde elde edilen renk analiz sonuçları

Numuneler	L*	a*	b*
Std-t-YK	84,34	-0,20	+1,76
1.1	84,12	-0,14	+1,59
1.2	87,16	-0,93	-1,84
1.3	86,38	-0,73	-1,23
Std-o-YK	89,42	-0,73	+1,25
2.1	89,24	-0,63	+0,91
2.2	89,89	-0,56	+0,16
2.3	88,18	-0,52	+0,89
Std-t-DK	89,48	+0,39	+3,55
3.1	89,09	+0,37	+3,90
3.2	89,29	+0,54	+3,27
3.3	89,21	+0,49	+3,51
Std-o-DK	91,85	-0,18	+2,27
4.1	91,64	-0,16	+2,59
4.2	92,00	-0,17	+2,37
4.3	91,57	-0,08	+2,75



Şekil 2. Endüstriyel pişirim sonrası duvar ve yer karoları

#### 4. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada, yer ve duvar karosu transparant ve opak fritleri ile oluşturulan sır bileşimlerine kaolen yerine Nevşehir taşı kesim atıkları ilave edilmiş ve yüzey özellikleri incelenmiştir. Jeokimya analizine göre bileşiminde SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarları yüksek olan kesim atıklarının XRD analizinde kuvars, kaolinit ve illit kristal fazları tespit edilmiştir. Endüstriyel sır reçetesinde kullanılan kaolen yerine Nevşehir taşı kesim atıklarından B kesim atığı ile sırlı numunelerin beyazlık değerleri artarken, diğer kesim atıklarının ilave edildiği numunelerde beyazlık değerleri standart ile benzer çıkmıştır. Kesim atıkları ile oluşturulan sırların yer karosu ve duvar karosu yüzeylere

uygulanması ve endüstriyel pişirim sonrası yüzeyde çatlak ve kırılma gibi hatalara rastlanmamıştır. Bu sayede Nevşehir taşı kesim atıklarının kaolen yerine kullanılabilirliği hem seramik karolar için alternatif bir hammadde kaynağı oluşturacak hem de kesim atıklarının tozlaşma ve depolanma sorununu ortadan kaldıracaktır.

#### Teşekkür

Çalışmaların endüstriyel koşullarda gerçekleşmesinde gerekli altyapı ve hammadde ihtiyacını karşılayan Yurtbay Seramik A.Ş.'ne ve laboratuvar çalışanlarına, analizlerin ve projenin (NEUBAP15F10) gerçekleşmesinde verdiği destekten dolayı Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesine ve BAP birimine teşekkür ederim.

#### Kaynaklar

- [1] Çelik, M.Y. Dekoratif doğal yapı taşlarının kullanım alanları ve çeşitleri, Madencilik, cilt 42 (1), 3-15,2003.
- [2] Anon A., Makine teknolojisi, mermer blok üretimi, Milli Eğitim bakanlığı, mesleki teknik eğitim ve öğretim sisteminin geliştirilmesi projesi, Ankara, 1-50, 2008.
- [3] Ersoy M., Yeşilkaya L., Gülseven H.,Mermer işleme tesislerinde moloz ve blok kesme verimlerinin karşılaştırılması, *Tubav bilim dergisi*, Cilt5(4), 33-42, 2012.
- [4]webite:<http://www.e-villaproje.com/blog/tas-ev-villa-apimi-ile-ilgili-sorulariniza-cevaplar/>
- [5] Melchiades F.G., Rego B.T., Higa S.M., Alves H.J., Boshi a.O., Factors affecting glaze transparency of ceramic tiles manufactured by the single firing technique, *J.Eur.Ceram.Soc.* 30, 2443-2449 2010.
- [6] Gürü M., Akyüz Y., Akın E., Mermer tozu/polyester kompozitlerde dolgu oranının mekanik özelliklere etkileri, *Politeknik dergisi*, 8 (3), 271-274, 2005.
- [7] Başpınar M.S., Kartal A., Evcin A., Anasız A., Utilisation of granite sawing mud and borax tailings as a ceramic material", 1. international mining congress and exhibition –Imcet, 513-515, 2003.
- [8] Kayacı K., Köstebekçi N., Küçükler A. S., Uzun M., Kara A., Mermer kesim ve frit atıklarının porselen karo bünyelerinde beraber kullanımı, *AKÜ Fen bilimleri dergisi*, 1-8, 2009.
- [9] Erdem R.T., Öztürk A.U., Mermer tozu katkısının çimento harcı donma-çözünme özellikleri üzerine etkisi", *BEU Fen bilimleri dergisi*, 1(2), 85-91, 2012.
- [10] Unal O., Kibici Y. Mermer tozu atıklarının beton üretiminde kullanılmasının araştırılması", III.Mermer Sempozyumu (mersem) bildiriler kitabı,317-325, Afyon, 2001.

# CrVC COATING OF GGG70 CAST IRON BY PACK CEMENTATION METHOD AND INVESTIGATION OF COATING LAYER MICROSTRUCTURE

## GGG70 DÖKME DEMİR YÜZEYİNİN KUTU SEMENTASYON TEKNİĞİ İLE CrVC KAPLANARAK KAPLAMA TABAKASI MİKROYAPISININ İNCELENMESİ

Bülent KURT<sup>a</sup>, Cemal ÇARBOĞA<sup>a</sup>, Lütfullah ÖZDOĞAN<sup>a</sup>, Serkan DAL

<sup>a</sup>Nevşehir Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, TÜRKİYE, E-posta: bkurt@nevsehir.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, GGG70 küresel grafitli dökme demir, kutu sementasyon tekniği kullanılarak 900, 1000 and 1100 °C sıcaklıklarında 3 saat sürede CrVC kaplanmıştır. Kaplama işlemi sonrasında karbür tabakası optik mikroskop ile incelenmiştir. Böylece dökme demir yüzeyinde meydana gelen kaplama tabakası kalınlıkları ölçülmüştür. Kaplama tabakasının sertliğinin belirlenmesinde mikrosertlik ölçümleri kullanılmıştır. Böylece, küresel grafitli dökme demir yüzeyinde daha sert ve aşınmaya karşı daha mukavim bir karbür tabakası oluşturulmaya çalışılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** TRD, CrVC kaplama, GGG70, Dökme demir

### Abstract

In this study, GGG70 nodular cast iron surface was coated with CrVC by pack cementation at 900, 1000 and 1100 °C for 3 h. Then, the coated specimens were characterized by optic microscopy (OM), Microhardness measurements were used to determine the hardness of the coating layer. Thus, more hard and more abrasion resistant carbide layer on GGG70 cast iron surface were tried to more tool life.

**Keywords:** TRD, CrVC coating, GGG70, Cast iron

### 1. Giriş

Aşınma ve korozyondan dolayı dünyada her yıl önemli kayıplar olmaktadır. Sürtünerek çalışan makine elemanlarında belirli bir süre sonra ve ortaya çıkan aşınma problemlerini azaltmak için sert karbür kaplamalar yaygın olarak kullanılmaktadır [1-3]. Küresel grafitli dökme demirler, diğer dökme demir ve çeliklere göre avantajları nedeniyle, kullanım alanları ve üretim miktarları her geçen gün biraz daha artmakta olup, en yaygın kullanım alanı otomotiv ve mimari uygulamalarındadır. Örneğin, krank milleri, ön teker destek kolları, direksiyon bağlantıları, fren diskleri, motor bağlantı rotaları, güç iletim bağlantıları ve manifoldları için yüksek güvenlik valfleri sayılabilir. Küresel grafitli dökme demir boru endüstrisi, diğer en büyük kullanım alanını teşkil etmektedir. Ayrıca, madencilik ve metalurji sektöründe, kırıcı gövdelerde, sıcak hadde merdanesi, kalıp, ergitme ve curuf potalarında da kullanılmaktadır [4,5]. Bu sebepten küresel grafitli dökme demirler, çeliğin mekanik özelliklerine ve dökme demirin üretim özelliklerine sahip bir malzeme grubu olarak tanımlanmıştır [6].

Kullanım alanları itibariyle önemli bir yere sahip bu malzemelerde meydana gelen aşınma problemlerini ortadan kaldırmak amacıyla, kısaca TRD (Thermo Reactive Diffusion) veya TD (Toyota Diffusion Process) diye adlandırılan kaplama yöntemi katı ortamda gerçekleştirildiğinde literatürde aynı zamanda kutu sementasyon tekniği olarak da yer almıştır [7-12].

Kutu sementasyon tekniği ile yapılan kaplamalarda çelik altlıktaki karbon veya azot yüksek sıcaklıkta (800–1250°C) yüzeye difüze olarak titanyum, vanadyum, niobyum, tantalum, krom, molibden ya da tungsten gibi kuvvetli karbür ve nitrür yapıcı refrakter geçiş metalleri ile birleşerek çelik yüzeyinde yoğun ve ana metale sıkı bir şekilde bağlanmış kaplama tabakası oluşturur. Geleneksel metotların aksine oluşan kaplama tabakası altlık yüzeyinde gelişir.

Yapmış olduğumuz bu çalışmada GGG 70 küresel grafitli dökme demir yüzeyi kutu sementasyon tekniği kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde krom vanadium karbür (CrVC) kaplanmış ve kaplama işlemi sonrasında kaplama tabakası mikroyapısı ve mikrosertlik incelemeleri yapılmıştır.

### 2. Deneysel Çalışmalar

Deneylerde % GGG 70 küresel grafitli dökme demir altlık malzeme olarak ve 50 mikron boyutuna öğütülmüş ferro Cr ve ferro vanadyum tozları (Tablo 1) kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır. Kaplama işlemi öncesinde kaplama tozu içerisine belirli oranlarda Alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve Amonyum klorür (NH<sub>4</sub>Cl) katılmıştır.

**Tablo 1.** Kaplama Tozları Kimyasal Bileşimleri

Kaplama Tozu	% Bileşim						
	Fe	C	Cr	Si	P	V	Al
Ferro Cr	Kalan	6-8	56	2-4	0.03	-	-
Ferro V	Kalan	0.2	-	1.5	0.03	82	1.5

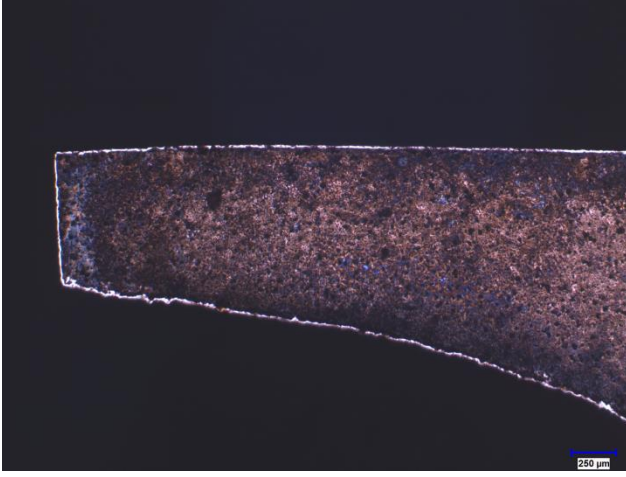
Kaplama işlemi öncesinde kesilen numunelerin tüm yüzeyleri en son 1200 mesh' lik zımparayla parlatılmıştır. Parlatılan numuneler kutu sementasyon işlemi öncesi alkol ile temizlenmiştir. Kaplama işlemi için belirli oranlarda ferro tozları, alümina ve amonyum klorür hassas terazi ile tartılarak karıştırılmıştır. Her deney için aynı gramaja sahip toz karışımı kullanılmıştır. Kutu sementasyon işlemi, paslanmaz çelikten imal edilen potalar ve yüksek sıcaklık fırını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplama

parametreleri olarak 900, 1000 ve 1100 °C sıcaklık ve 3 saat süre parametreleri kullanılmıştır. Kaplama işlemi sonrasında bir yüzeyi parlatılan ve dağlanan numunelerin kaplama tabakası kesiti optik mikroskopi ve mikrosertlik analizleri kullanılarak incelenmiştir.

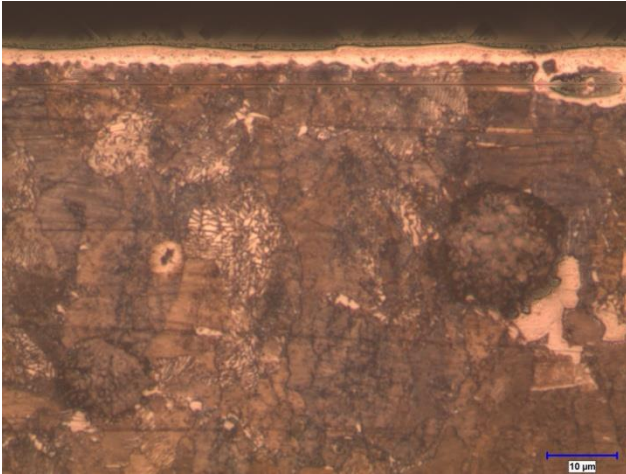
### 3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 1'de küresel grafitli dökme demirden imal edilen CrVC kaplama işlemi yapılmış bir dişin düşük büyütme optik mikroyapı fotoğrafı görülmektedir.

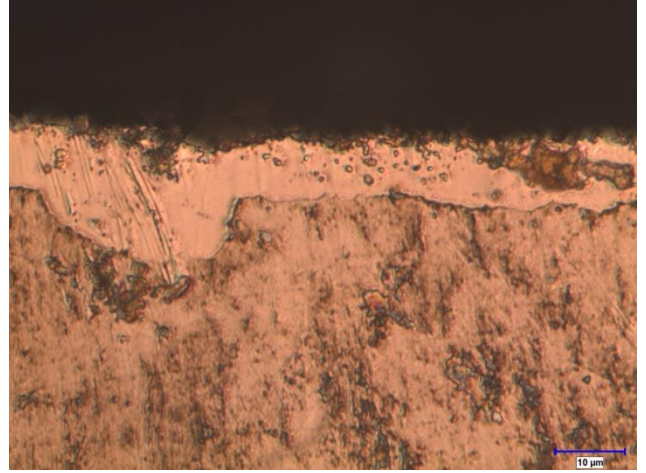
Şekil 2'de 900, 1000 VE 1100 °C'lik sıcaklıklarda 3 saat süre ile işleme tabi tutulan numunelerden alınan optik fotoğraflar görülmektedir. 900 °C sıcaklıkta yapılan kaplama işleminde 3 mikron, 1000 °C sıcaklıkta yapılan kaplama işleminde 8 mikron, 1100 °C sıcaklıkta yapılan kaplama işleminde 18 mikron kaplama tabakası elde edilmiştir.



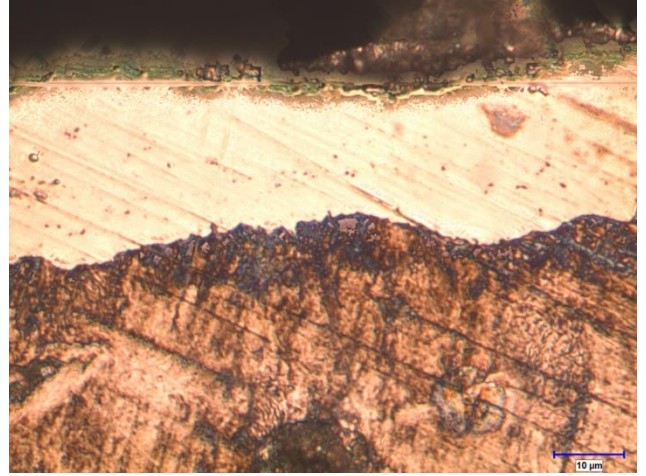
Şekil 1. CrVC kaplanan GGG70 küresel grafitli dökme demir dişinin optik fotoğrafı



(a)



(b)



(c)

Şekil 2. 900, 1000 ve 1100 °C'lik sıcaklıklarda 3 saat sürede CrVC kaplanan numunenin optik fotoğrafları

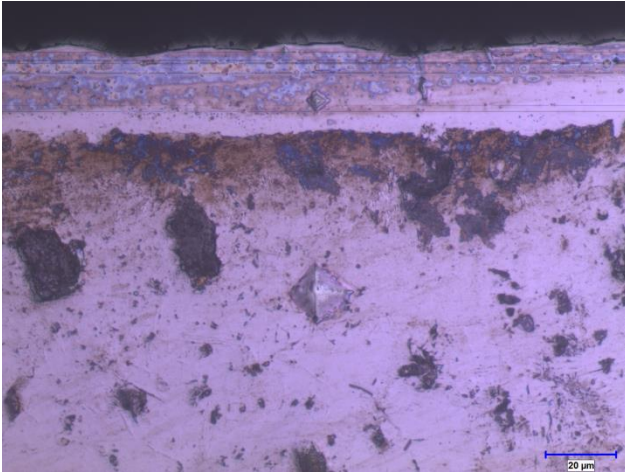
Şekil 2 de açıkça görüldüğü üzere malzemenin yüzeyine yakın kısımlarda bulunan küresel grafitler karbür tabakası tarafından sarılmıştır. Bu durum kutu sementasyon tekniği ile yapılan kaplamalarda karbon kaynağının malzemedeki karbon içeriği olduğunun da bir göstergesidir. Eğer zaman daha uzun tutulsa idi grafit tamamen karbüre dönüşecekti. Böylece iç kısımda küresel grafitlerle takviye edilmiş bir matris yüzeyde ise küresel karbür oluşumlarıyla takviye edilmiş bir yüzey meydana gelmiş olacaktır.





**Şekil 3.** 1000 °C'lik sıcaklıkta CrVC kaplanan numunede grafitlerin optik fotoğrafı

Şekil 4'de kaplama tabakası ve matristen alınan sertlik izi fotoğrafı görülmektedir. Kalama tabakası sertlik değerinin artan sıcaklıkla birlikte arttığı Tablo 2'de görülmektedir. Kaplama tabakası kesitinden alınan maksimum mikrosertlik değeri 2074 HV olarak gerçekleşmiştir. Buna karşılık matrisin mikrosertlik değeri 288 HV'dir.



**Şekil 4.** GGG70 Küresel Grafitli Dökme Demir Mikrosertlik izi fotoğrafı

**Tablo 2.** CrC kaplanan GGG70 numunelerin mikrosertlik değerleri

Numene No	Kaplama Tabakası Yüzeysel Ortalama Mikrosertlik Değerleri (HV)	
1	900 °C	1300
2	1000 °C	1320
3	1100 °C	2074

#### 4. Referanslar

[1]. Aghaie-Khafri M, Fazlalipour F. Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2008; 69: 2465– 2470.

[2]. Chen FS, Lee PY, Yeh MC. Thermal reactive deposition coating of chromium carbide on die steel in a fluidized bed furnace. Materials Chemistry and Physics 1998; 53: 19-27.

[3]. Fan XS, Yang ZG, Zhang C, Zhang YD, Che HQ. Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique. Surface & Coatings Technology 2010; 205: 641–646.

[4]. Stafanescu, D. M., Classification and Basic Metallurgy of Cast Iron, Metals Handbook, 10th Edition, ASM International, USA, pp.3-55, 1990.

[5] Özel, A., GGG 40-80 Sınıfı Küresel Grafitli Dökme Demirlerde Östemperleme Isıl İşleminin Darbe Direnci ve Geçiş Sıcaklığına Darbe Etkisinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.

[6] Akray İ., Küresel Grafitli Dökme Demirlere Uygulanan Yüzeysel İşlemlerin Aşınma Direncine Etkisinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, s. 1, 2007.

[7]. Wei CY, Chen FS. Thermoreactive deposition/diffusion coating of chromium carbide by contact-free method. Materials Chemistry and Physics 2005; 91: 192–199.

[8]. Naiming LIN, Faqin XIE, Tao ZHONG, Xiangqing WU, Wei TIAN. Influence of adding various rare earths on microstructures and corrosion resistance of chromizing coatings prepared via pack cementation on P110 steel. Journal of Rare Earths, Volume 28, 2010, Pages 301-304.

[9]. S.A. Tsipas, H. Omar, F.H. Perez, D.N. Tsipas Boroaluminide coatings on ferritic–martensitic steel deposited by low-temperature pack cementation. Surface and Coatings Technology, Volume 202, Issue 14, 15 April 2008, Pages 3263-3271.

[10]. D. Chaliampalias, G. Vourlias, E. Pavlidou, S. Skolianos, K. Chrissafis, G. Stergioudis. Comparative examination of the microstructure and high temperature oxidation performance of NiCrBSi flame sprayed and pack cementation coatings. Applied Surface Science, Volume 255, Issue 6, 1 January 2009, Pages 3605-3612.

[11]. Yue-bo ZHOU, Hong-yu CHEN, Hai-jun ZHANG, Yong-dong WANG. Oxidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dispersion chromizing coating by pack-cementation at 800 °C. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Volume 18, Issue 3, June 2008, Pages 598-602.

[12]. Q. Pang, G.H. Wu, D.L. Sun, Z.Y. Xiu, L.T. Jiang. A dual-layer Ce–Cr/Al oxidation resistant coating for 3D open-cell nickel based foams by a two-step pack cementation. Materials Science and Engineering: A, Volume 568, 15 April 2013, Pages 228-238.

# THE INVESTIGATION OF CrVC COATING LAYER ON AISI D2 TOOL STEEL BY PACK CEMENTATION METHOD

## KUTU SEMENTASYON TEKNİĞİ İLE CrVC KAPLANMIŞ AISI D2 SOĞUK İŞ TAKIM ÇELİĞİNİN MİKROYAPISININ İNCELENMESİ

Bülent KURT<sup>a</sup>, Erdoğın KANCA<sup>b</sup>, Ali GÜNEN<sup>c</sup>, Bilal DEMİREL<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Nevşehir Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, TÜRKİYE,

<sup>b</sup>İskenderun Teknik Üniversitesi, Makine Mühendisliği, İskenderun, Hatay

<sup>c</sup>İskenderun Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İskenderun, Hatay

E-posta: aligunen2013@gmail.com

<sup>d</sup>Erciyes University Faculty of Engineering Department of Materials Science and Engineering, 38039 Kayseri, Turkey E-posta: bilaldemirel erciyes.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, AISI D2 soğuk iş takım çeliği, kutu sementasyon tekniği kullanılarak 900, 1000 and 1100 °C sıcaklıklarında 3 saat sürede CrVC kaplanmıştır. Kaplama işlemi sonrasında karbür tabakası optik mikroskop ile incelenmiştir. Kaplama tabakasının sertliğinin belirlenmesinde mikrosertlik ölçümleri kullanılmıştır. Böylece, soğuk iş takım çelikleri yüzeyinde daha sert ve aşınmaya karşı daha mukavim bir karbür tabakası oluşturulmaya çalışılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** TRD, CrC karbür, AISI D3, Takım Çeliği, Kaplama

### Abstract

In this study, AISI D2 cold-work tool steel surface was coated with CrVC by pack cementation at 900, 1000 and 1100 °C for 3 h. Then, the coated specimens were characterized by optic microscopy (OM). Microhardness measurements were used to determine the hardness of the coating layer. Thus, more hard and more abrasion resistant carbide layer on the cold work tool steel surface were tried to more tool life.

**Keywords:** TRD, CrC coating, AISI D3, Tool steel

### 1. Giriş

Aşınma ve korozyondan dolayı dünyada her yıl önemli kayıplar olmaktadır. Bu sebeplede yüzey mühendisliği, aşınma problemlerine çözüm üretmek için son yıllarda endüstriyel alanlarda geniş uygulama alanı bulmuştur. Yüzey işlemleriyle malzemenin sertlik, süneklik ve yorulma gibi mekanik özellikleri yanında sürtünme, aşınma, ve korozyon özellikleri geliştirilmektedir.

Sürtünerek çalışan makine elemanlarında belirli bir süre sonra ve ortaya çıkan aşınma problemlerini azaltmak için sert karbür kaplamalar yaygın olarak kullanılmaktadır [1-3].

Bu amaçla, 1970'li yıllarda Japonya'da geliştirilen ve kısaca TRD (Thermo Reactive Diffusion) veya TD (Toyota Diffusion Process) diye adlandırılan bir yöntemle takım çeliklerin ömürleri 2 ila 20 kat artırılmıştır. Bu sisteme göre boraks tuz banyosu içine ilave edilen V, Nb, Ti, Ta, ve Cr

gibi güçlü karbür ve nitrür yapıcı elementler, çelik yüzeyindeki karbon ve azotla birleşerek yüzeylerde metalik karbür, nitrür ve karbo-nitrür tabakalar oluşturmaktadır. Proses bilimsel çevrelerde TRD, endüstride ise TD prosesi olarak bilinmektedir. Son yıllarda TRD yöntemi kullanılarak uygulanan karbür kaplamalar sürekli olarak artmıştır. Bu alandaki çalışmaların çoğunluğu ergimiş tuz banyosunda gerçekleştirilmiştir [3, 4, 5-11]. TRD işleminin katı ortamda yapılması literatürde aynı zamanda kutu sementasyon tekniği olarak da yer almaktadır [12-17].

Kutu sementasyon tekniği ile yapılan kaplamalarda çelik altlıktaki karbon ve azot yüksek sıcaklıkta (800–1250°C) yüzeye difüze olarak titanyum, vanadyum, niobyum, tantalum, krom, molibden ya da tungsten gibi kuvvetli karbür ve nitrür yapıcı refrakter geçiş metalleri ile birleşerek çelik yüzeyinde yoğun ve ana metale sıkı bir şekilde bağlanmış kaplama tabakası oluşturur. Geleneksel metotların aksine oluşan kaplama tabakası altlık yüzeyinde gelişir.

Yapmış olduğumuz bu çalışmada ise D2 tipi soğuk iş takım çeliğinin üzerine kutu sementasyon tekniği kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde krom vanadium karbür (CrVC) kaplanmış ve kaplama işlemi sonrasında kaplama tabakası mikroyapısı ve mikrosertlik incelemeleri yapılmıştır.

### 2. Deneysel Çalışmalar

Deneysel % 1.55 C ve %11.8 Cr içeriğine sahip AISI D2 soğuk iş takım çeliği altlık malzeme olarak ve 50 mikron boyutuna öğütülmüş ferro Cr ve ferro vanadyum tozları (Tablo 1) kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır. Kaplama işlemi öncesinde kaplama tozu içerisine belirli oranlarda Alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve Amonyum klorür (NH<sub>4</sub>Cl) katılmıştır.

Tablo 1. Kaplama Tozları Kimyasal Bileşimleri

Kaplama Tozu	% Bileşim						
	Fe	C	Cr	Si	P	V	Al
Ferro Cr	Kalan	6-8	56	2-4	0.03	-	-
Ferro V	Kalan	0.2	-	1.5	0.03	82	1.5

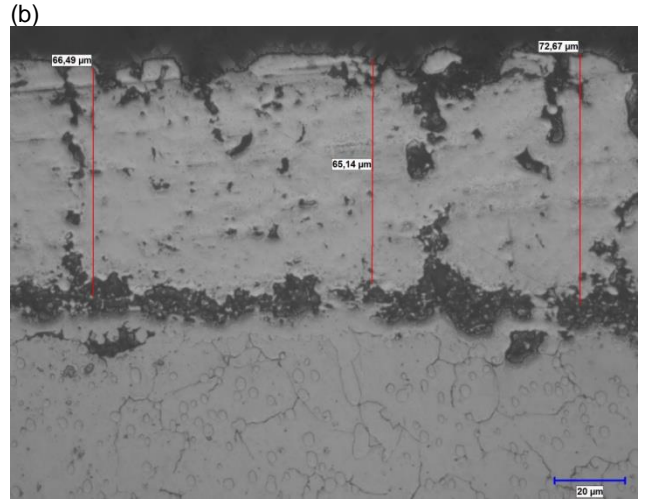
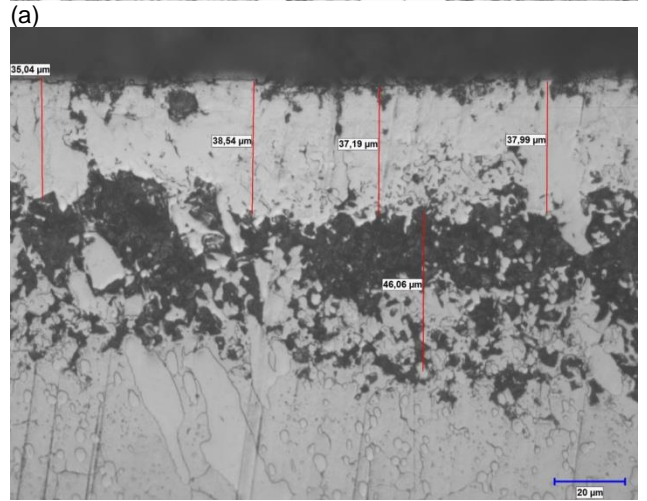
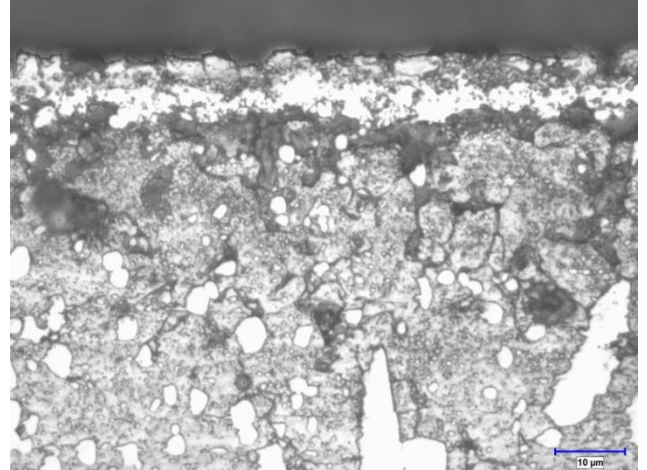
Kaplama işlemi öncesinde kesilen numunelerin tüm yüzeyleri en son 1200 mesh' lik zımparaya parlatılmıştır. Parlatılan numuneler kutu sementasyon işlemi öncesi alkol

ile temizlenmiştir. Kaplama işlemi için belirli oranlarda ferro tozları, alümina ve amonyum klorür hassas terazi ile tartılarak karıştırılmıştır. Her deney için aynı gramaja sahip toz karışımı kullanılmıştır. Kutu sementasyon işlemi, paslanmaz çelikten imal edilen potalar ve yüksek sıcaklık fırını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplama parametreleri olarak 900, 1000 ve 1100 °C sıcaklık 3 saat süre parametreleri kullanılmıştır. Kaplama işlemi sonrasında bir yüzeyi parlatılan ve dağlanan numunelerin kaplama tabakası kesiti optik mikroskopi ve mikrosertlik analizleri kullanılarak incelenmiştir. Aynı zamanda kaplama tabasında meydana gelen fazların tespiti amacıyla X-ışını analizi yapılmıştır.

### 3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 1'de 900, 1000 ve 1100 °C'lik sıcaklıkta 3 saat sürelerde işleme tabi tutulan numunelerden alınan optik fotoğraflar görülmektedir. 900 °C sıcaklıkta yapılan kaplama işleminde kapmam tabakası oluşumunun meydana gelmeye başladığı görülmektedir. 1000 °C'lik sıcaklıkta 3 saat sürelerde işleme tabi tutulan numunede yaklaşık 35 mikronluk bir kaplama tabakası meydana gelmiştir. Aynı zamanda, ana malzeme ile kaplama tabakası arasında bir geçiş bölgesinin de meydana geldiği görülmektedir. Yine artan işlem sıcaklığı ve süresine bağlı olarak kaplama tabakası kalınlığı da artmıştır. Literatür incelendiğinde başka çelikler üzerine yapılan CrC kaplamalarda yine TRD yöntemiyle 4-13 µm kaplama kalınlıklarının elde edildiği görülmüştür [12]. Meydana gelen kaplama tabakası formunun ara yüzeyi tek bir çizgi halinde olmayıp tamamen malzemeye bütünleştiği görülmektedir ki bu durum malzemeye uygulanması muhtemel termal şoklar ve darbelerle tabakanın ana malzemeden ayrılmasının çok zor olacağı anlamına gelebilir. Özellikle 1000 °C'de yapılan kaplamalarda yüzeyde film şeklinde ikinci bir tabaka oluşumunun meydana geldiği görülmektedir.

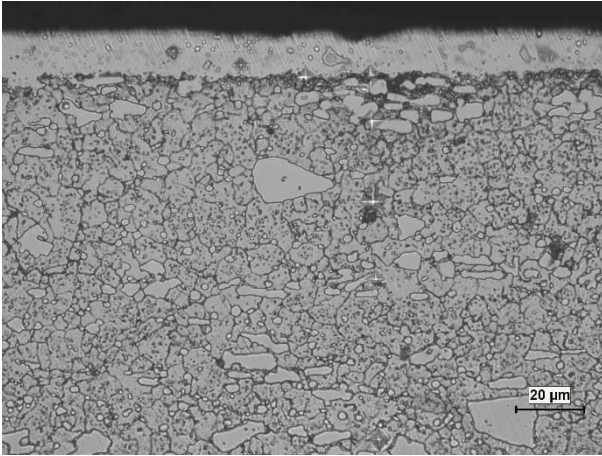
Şekil 3'de 1100 °C'lik sıcaklıkta 3 saat süre ile kaplama işlemine tabi tutulan numunelerden alınan optik fotoğraf görülmektedir. 1100 °C'de işleme tabi tutulan numunelerden alınan optik mikroyapı fotoğraflarından açıkça görüldüğü gibi ortalama 65 mikron'luk kaplama tabakası kalınlıkları elde edilmiştir. Ve aynı zamanda 1000 °C'de meydana gelen geçiş bölgesi azalmıştır.



(c)  
Şekil 1. 900, 1000 ve 1100 °C'lik sıcaklıkta 3 saat süre ile CrVC kaplanan numunenin optik fotoğrafları

Üç farklı sıcaklık parametresi kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilen numunelerin yüzeyinden mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 2'de kaplama tabakası yüzeyi ve sertlik izi fotoğrafı ve elde edilen sertlik değerleri ise Tablo 2'de görülmektedir.





Şekil 2. Mikrosertlik izi fotoğrafı

Tablo 2. CrC kaplanan numunelerin mikrosertlik değerleri

Numene No	Kaplama Tabakası Yüzeyi Ortalama Mikrosertlik Değerleri (HV)	
3	900 °C-3 Saat	746
6	1000 °C-3 Saat	1446
9	1100 °C-3 Saat	1357

Tablodan görüldüğü üzere kaplama tabakası yüzeyinden alınan sertlik değerleri 900 °C'de çok iyi sonuç alınamasa da 1000 ve 1100 °C sıcaklıklarda maksimum 1446 HV serlik değerleri elde edilmiştir.

#### 4. Referanslar

[1]. Aghaie-Khafri M, Fazlalipour F. Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2008; 69: 2465–2470.

[2]. Chen FS, Lee PY, Yeh MC. Thermal reactive deposition coating of chromium carbide on die steel in a fluidized bed furnace. Materials Chemistry and Physics 1998; 53: 19-27.

[3]. Fan XS, Yang ZG, Zhang C, Zhang YD, Che HQ. Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique. Surface & Coatings Technology 2010; 205: 641–646.

[4]. Shan ZJ, Pang ZG, Luo FQ, Wei FD. Kinetics of V(N,C) and Nb(N,C) coatings produced by V–Nb–RE deposition technique. Surface & Coatings Technology 2012; 206: 4322–4327.

[5]. Tavakoli H, Mousavi KSM. An electrochemical study of the corrosion resistance of boride coating obtained by thermo-reactive diffusion. Materials Chemistry and Physics 2010; 124: 1134–1138.

[6]. Liu XJ, Wang HC, Li YY. Effects of rare earths in borax salt bath immersion vanadium carbide coating process on steel substrate. Surface & Coatings Technology 2008; 202: 4788–4792.

[7]. Arai T, Moriyama S. Growth behavior of vanadium carbide coatings on steel substrates by a salt bath immersion coating process. Thin Solid Films 1994; 54–61.

[8]. Cora ON, Agcayazi A, Namiki K, Sofuoglu H, Koc M. Die wear in stamping of advanced high strength steels – Investigations on the effects of substrate material and hard-coatings. Tribology International 2012; 52: 50–60.

[9]. Hotta S, Itou Y, Saruki K, Arai T. Fatigue strength at a number of cycles of thin hard coated steels with quench-hardened substrates. Surface and Coatings Technology 1995; 73: 5-13.

[10]. Cao H, Luo CP, Liu J, Zou G. Phase transformations in low-temperature chromized 0.45 wt.% C plain carbon steel. Surface & Coatings Technology 2007; 201: 7970–7977.

[11]. Liu X, Wang H, Li D, Wu Y. Study on kinetics of carbide coating growth by thermal diffusion process. Surface & Coatings Technology 2006; 201: 2414–2418.

[12]. Wei CY, Chen FS. Thermoreactive deposition/diffusion coating of chromium carbide by contact-free method. Materials Chemistry and Physics 2005; 91: 192–199.

[13]. Naiming LIN, Faqin XIE, Tao ZHONG, Xiangqing WU, Wei TIAN. Influence of adding various rare earths on microstructures and corrosion resistance of chromizing coatings prepared via pack cementation on P110 steel. Journal of Rare Earths, Volume 28, 2010, Pages 301-304.

[14]. S.A. Tsipas, H. Omar, F.H. Perez, D.N. Tsipas Boroaluminide coatings on ferritic–martensitic steel deposited by low-temperature pack cementation. Surface and Coatings Technology, Volume 202, Issue 14, 15 April 2008, Pages 3263-3271.

[15]. D. Chaliampalias, G. Vourlias, E. Pavlidou, S. Skolianos, K. Chrissafis, G. Stergioudis. Comparative examination of the microstructure and high temperature oxidation performance of NiCrBSi flame sprayed and pack cementation coatings. Applied Surface Science, Volume 255, Issue 6, 1 January 2009, Pages 3605-3612.

[16]. Yue-bo ZHOU, Hong-yu CHEN, Hai-jun ZHANG, Yong-dong WANG. Oxidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dispersion chromizing coating by pack-cementation at 800 °C. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Volume 18, Issue 3, June 2008, Pages 598-602.

[17]. Q. Pang, G.H. Wu, D.L. Sun, Z.Y. Xiu, L.T. Jiang. A dual-layer Ce–Cr/Al oxidation resistant coating for 3D open-cell nickel based foams by a two-step pack cementation. Materials Science and Engineering: A, Volume 568, 15 April 2013, Pages 228-238.

# AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF ALUMINUM AND STEEL MATERIAL MADE OF NOZZLES USING PERFORMANCE OF COUNTER FLOW RANQUE-HILSCH VORTEX TUBE WITH OXYGEN AS WORKING FLUIDS

## ALÜMİNYUMUN VE ÇELİK MALZEMEDEN ÜRETİLMİŞ NOZUL İLE AKIŞKAN OLARAK OKSİJEN KULLANILAN KARŞIT AKIŞLI RANQUE-HILSCH VORTEKS TÜPÜN PERFORMANSININ DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Volkan KIRMACI

Bartın Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye, E-posta: volkankirmaci@bartin.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, hacimsel debileri ayarlamak için bir kontrol vanası hariç hiçbir hareketli parçası bulunmayan, iç çapı 10 mm, gövde uzunluğu 100 mm olan karşıt akışlı Ranque-Hilsch Vorteks Tüp (RHVT) kullanılmıştır. RHVT'de Alüminyumun ve Çelik malzemedен üretilmiş 2, 4 ve 6 nozullar kullanılmıştır. RHVT'de giriş basıncı 2 bar'dan 7 bar basınç değerine kadar 0.5 bar aralıklarla basınçlı Oksijen gazı kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, RHVT'de sıcak akışkan çıkış tarafındaki kontrol vanası tam açık konumda bırakılmıştır. RHVT'de oluşan enerji ayrışma olayı deneysel olarak incelenmiştir ve deneysel sonuçları grafiklerle değerlendirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Ranque-Hilsch vorteks tüp, enerji ayrışımı, soğutma, ısıtma

### Abstract

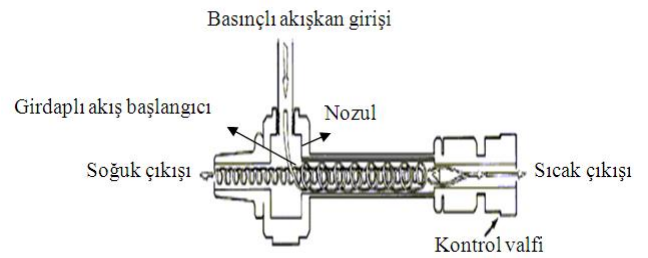
In this study, the vortex tube, having no one moving part, except the control valve was used in order to arrange volumetric flows, was used in 10 mm inner diameter and 100 mm length counter flow Ranque-Hilsch vortex tube (RHVT). Aluminum and steel nozzle was used in in the RHVT with nozzles which have 2, 4 and 6. Oxygen was used as a working fluid in the RHVT inlet and working pressure ranged from 2.0 bar to 7.0 bar with 0.5 bar increment. In experimental studies, the control valve on the hot outlet side was left in fully open position. Energy separation event that occurs in the RHVT has been investigated experimentally and were interpreted by inspecting the experimental results and graphs.

**Keywords:** Ranque-Hilsch vortex tube, energy separation, cooling, heating

### 1. Giriş

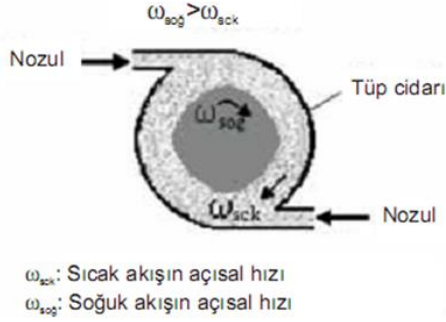
Vorteks tüplerin ilk keşfi, metalurjist ve fizikçi olan George Joseph Ranque tarafından 1931 yılında olmuş ve daha sonra da Rudolph Hilsch tarafından 1947 yılında geliştirilmiştir. Keşfi ve geliştirmesini yapan kişilerin isimlerinden dolayı Ranque - Hilsch vorteks tüpü (RHVT) olarak isimlendirilmiştir [1]. RHVT, kontrol vanası hariç

hareketli bir parçası bulunmayan ve basit bir borudan oluşan basınçlı akışkan ile çalışarak aynı anda hem soğutma hem de ısıtma işlemi gerçekleştiren bir sistemdir [2]. Ebatlarının ufak olması, hızlı rejim süresi, herhangi bir klorofloro kökenli soğutucu akışkan gereksinimi olmamasından dolayı çevresel açıdan zararlı olmamaları gibi birçok özellikleri nedeniyle RHVT'ler günümüzde birçok soğutma ve ısıtma problemine çözüm olabilmektedirler [3,4]. Ayrıca RHVT'ler elektriksel ve kimyasal güç gerektirmezler, bakım gerektirmezler. RHVT'lerin diğer soğutma sistemlerine göre dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar; düşük ısıl verime sahiptirler. Bu ise uygulama alanlarına önemli sınırlamalar getirmektedir, gürültü seviyeleri yüksektir, hazır basınçlı akışkan kaynağı gerektirirler [5]. Karşıt akışlı RHVT çalışma prensibi, nozullardan vorteks tüpe teğetsel olarak gönderilen basınçlı akışkan, vorteks tüpün silindirik yapısından dolayı, girişteki basınca ve hıza bağlı olarak, vorteks tüp içerisinde yüksek hızlarda dönmeye başlar. Yüksek hızlarda dönen akışkanın tüp cidarındaki sürtünmeden dolayı, tüp cidarı ve tüp merkezindeki akışkan arasında basınç farkı oluşur. Tüp cidarı yakınındaki akışkanın hızı, tüp cidarındaki sürtünmenin etkisinden dolayı tüp merkezindeki akışkanın hızına göre daha düşüktür ve merkezdeki akışkan tüp cidarındaki akışkanı ivmelendirmeye çalışır. Bu nedenle merkezdeki akışkan tüp cidarındaki akışkana enerji transfer eder ve vorteks tüpün geometrik yapısına bağlı olarak bir durma noktasından sonra ters yönde hareket ederek, soğuk çıkış tarafından vorteks tüpü terk eder. Enerji transfer eden soğuk akışkan, enerji transfer edilen akışkan ise sıcak akışkandır (Şekil 1-2) [6-8].



Şekil 1. Karşıt akışlı RHVT yapısı.





Şekil 2. RHVT içindeki soğuk ve sıcak akış hareketi.

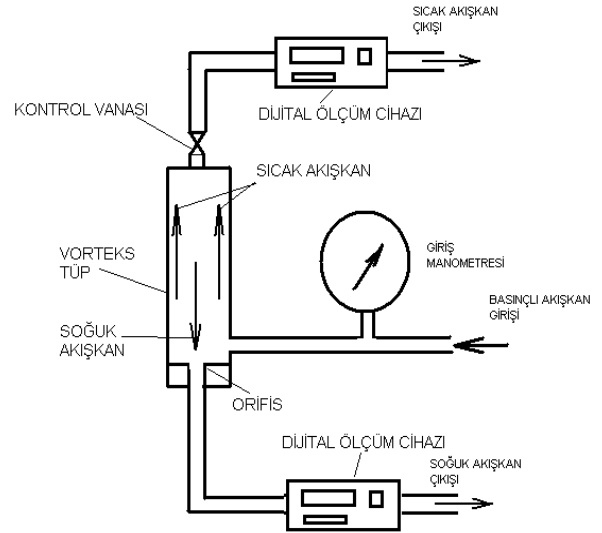
Sıcak ve soğuk akışkanın sıcaklığını etkileyen birçok faktör vardır. Vorteks tüpün uzunluğunun tüp çapına oranı, vorteks tüpün imal edilmiş olduğu malzeme, nozul sayısı, akışkanın vorteks tüpe girişteki hızı ve basıncı bunlardan bazılarıdır[9]. Saidi ve Valipour [10], yaptıkları çalışmada, vorteks tüpün çalışmasına etki eden parametrelerin verim ve soğuk uç sıcaklık farkı üzerindeki etkilerini deneysel olarak incelemişlerdir. Ma et al. akışkan olarak havayı kullandıkları vorteks tüpünde yaptıkları deneysel çalışmalarda basınçlı akışkan olarak havayı kullanarak, enerji ayrışma performansını farklı çalışma koşullarında incelemişlerdir [11]. Singh et al. vorteks tüpündeki ısı transfer karakteristiklerini soğuk ve sıcak akımların kütledebisi, soğuk orifis alanı, sıcak çıkış alanı ve L/D oranına deneysel olarak incelemişlerdir [12]. Promvong and Eiamsa-ard. karşıt akışlı vorteks tüpte sıcaklık ayrışma olayını deneysel olarak incelemişlerdir. Nozul sayısı, soğuk orifis çapının sıcaklık azalması ve izentropik verime etkisi deneysel olarak araştırılmıştır [13]. Gao vd. yaptıkları çalışmada, vorteks tüplerdeki soğutma sıcaklığını deneysel olarak incelemişlerdir [14]. Skye vd. [15], yaptıkları çalışmada, vorteks tüp içindeki akışı deneysel ve CFD modelleme tekniğini kullanarak incelemişlerdir. Wu vd. [16], yaptıkları deneysel çalışmada, vorteks tüplerin enerji ayrışma verimini iyileştirmek için, yeni bir lüle tasarlamışlardır. Eiamsa ve Promvong [17], yaptıkları çalışmada, vorteks tüplerle ilgili olarak mevcut literatürü bir arada toplamışlardır. Nimbalkar ve Muller [18], yaptıkları çalışmada, değişik soğuk uç geometrileri, farklı giriş basınçları ve  $yc$  değerlerinin enerji ayrışması üzerindeki etkilerini deneysel olarak incelemişlerdir. Pınar vd. [19], yaptıkları teorik çalışmada vorteks tüpleri için optimum çalışma koşullarını ve parametrelerin sistem üzerindeki etkinlik oranlarını belirlemek için Taguchi Metod'u kullanarak giriş basıncı, nozul sayısı ve akışkan cinsi etkilerini bu metoda göre hesaplamışlardır.

Bu çalışmada, iç çapı 10 mm, gövde uzunluğu 100 mm olan karşıt akışlı RHVT, alüminyumun ve çelik nozul sayısı 2, 4 and 6 olan malzemelerinde basınçlı akışkan olarak oksijen kullanılan, 2.0 bar' dan başlayarak 7.0 bar basınç değerine kadar 0.5 bar aralıklarla, soğutma – ısıtma performansları deneysel olarak incelenmiş ve deneysel sonuçlar grafiklerle değerlendirilmiştir.

## 2. Deneysel Çalışma

### 2.1. Deneysel Sistem

Bu çalışmada, iç çapı 10 mm, gövde uzunluğu 100 mm olan karşıt akışlı RHVT kullanılmıştır. RHVT genişliği 55 cm, yüksekliği 33 cm, kalınlığı 1,2 mm olan bir sac levha üzerine yatay konumda sabitlenmiş ve aynı ölçülerde, derinliği 30 cm olan bir çantanın içerisine Şekil 3' de ki gibi yerleştirilmiştir. RHVT giren havanın basıncını ölçmek için %5 hassasiyetinde PAKKENS marka gliserinli manometre, hacimsel debilerini ölçmek için %3 hassasiyetinde TSI (Trust. Science, Innovation) marka debimetreler RHVT çıkışlarına bağlanmıştır. Ayrıca kullanılan debimetre ile bağlandığı noktadaki basınç ve hacimsel debi değerleri okunmaktadır. RHVT çıkan soğuk ve sıcak akışkanların sıcaklıklarını ölçmek için  $\pm 1$  °C hassasiyetinde olan dijital termometreler kullanılmıştır. Dijital termometrelerin probları RHVT sıcak ve soğuk çıkış taraflarından 1 cm ilerisine 1 mm çapında delinmiş tüpün merkezine gelecek şekilde yerleştirilmiş, etrafı silikonla kapatılarak sızdırmazlık sağlanmıştır. Sistemde basınçlı akışkan kaynağı olarak kompresör kullanılmıştır. Sistem elemanları arasındaki bağlantılar basınca dayanıklı pnömomatik hortum vasıtasıyla yapılmıştır.



Şekil 3. RHVT deneysel sistem

### 2.2 Deneylein Yapılışı

RHVT girişi ile oksijen tüpü arasında yüksek basınca dayanıklı plastik hortum quick kuplin vasıtasıyla bağlanmıştır. Oksijen tüpü ve RHVT akışkan girişindeki vana yardımıyla deneylerde başlangıç basıncı olan 2 bar basınç sağlanmıştır. Yapılan basınç ayarlamasından sonra RHVT'nün sıcak ve soğuk akışkan çıkışına monte edilen ölçüm cihazlarında okunan sıcaklık değerleri sabit oluncaya kadar aynı basınçta oksijen gönderilmiştir. RHVT girişteki basınç, RHVT den çıkan sıcak ve soğuk akışkanın sıcaklık değerleriyle birlikte hacimsel debileri de okunmuştur. Daha sonra 2.5 bar olan basınç değerindeki deneye başlamadan önce RHVT'ün soğuk ve sıcak akışkan sıcaklığını ölçen dijital termometre ile ortam sıcaklığını ölçen dijital termometrelerin eşit sıcaklık değerine gelinceye kadar beklenmiş ve okunan değerler eşitlendikten sonra 2.5 bar olan basınç değerindeki deneyler yapılmaya başlanmıştır. 3.0; 3.5; 4.0; 4.5; 5.0; 5.5; 6.0; 6.5 ve 7.0 bar basınç değerleri için yapılan deneysel çalışmalarda, 2 bar basınçta yapılan işlemler, imal edilmiş olan bütün nozullarla tekrarlanmıştır. Tüm

deneyler 21 °C'lik ortam sıcaklığında yapılmıştır. Deneyde elde edilen sonuçların doğruluğu için bir deney 3 kez tekrarlanmış ve elde edilen değerlerin ortalamaları alınmıştır.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Bir giriş ve bir çıkışlı sürekli akışlı açık sistemler için kütle korunumu,

$$\sum \dot{m}_{gir} = \sum \dot{m}_{çkş} \quad (1)$$

$\dot{m}_{gir}$  : Girişteki akışkanın kütleli debisi, kg/s

$\dot{m}_{çkş}$  : Çıkıştaki akışkanın kütleli debisi, kg/s

şeklinde yazılabilir.

Eşitlik 1 vorteks tüpü için Eşitlik 2 şeklinde yazılabilir.

$$\dot{m}_{çkş} = \dot{m}_a + \dot{m}_b \quad (2)$$

Vorteks tüpünde performansa önemli ölçüde etki eden soğuk akışkanın kütle debisinin, girişteki akışkanın kütle debisine oranı  $y_c$  olarak tanımlanmış ve Eşitlik 3 ile verilmiştir [20].

$$y_c = \frac{\dot{m}_b}{\dot{m}_{gir}} \quad (3)$$

$\dot{m}_a$  : Sıcak akışkanın kütleli debisi, kg/s

$\dot{m}_b$  : Soğuk akışkanın kütleli debisidir, kg/s

Vorteks tüplerde, sıcak çıkış tarafında bulunan vananın açılıp kanması ile  $y_c$  oranı değişmektedir. Yapılmış olan bu deneysel çalışmada, vorteks tüpün sıcak akış çıkışındaki vana tam açık konumda bırakılarak deneyler yapıldığından  $y_c$  oranı değişmemektedir. Deneyler sırasındaki  $y_c$  oranı yaklaşık olarak 0.36 olmaktadır. Girişteki akışkan sıcaklığı ( $T_{gir}$ ) ile soğuk uçtaki akışkan sıcaklık ( $T_{sgk}$ ) farkı, soğuk akışkan sıcaklık farkı  $\Delta T_{sgk}$  olarak tanımlanmış ve Eşitlik 4 ile verilmiştir.

$$\Delta T_{sgk} = T_{sgk} - T_{gir} \quad (4)$$

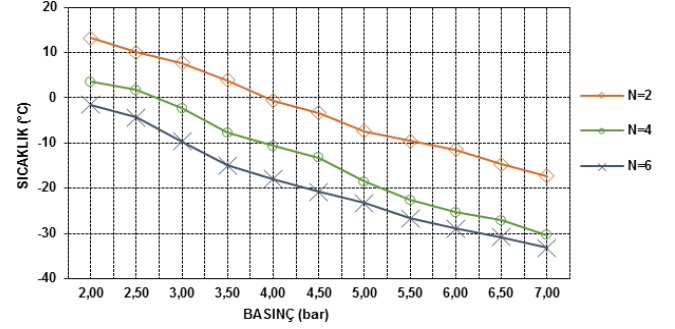
Girişteki akışkan sıcaklığı ( $T_{gir}$ ) ile sıcak uçtaki akışkan sıcaklık ( $T_{sck}$ ) farkı, sıcak akışkan sıcaklık farkı  $\Delta T_{sck}$  olarak tanımlanmış ve Eşitlik 5 ile verilmiştir.

$$\Delta T_{sck} = T_{sck} - T_{gir} \quad (5)$$

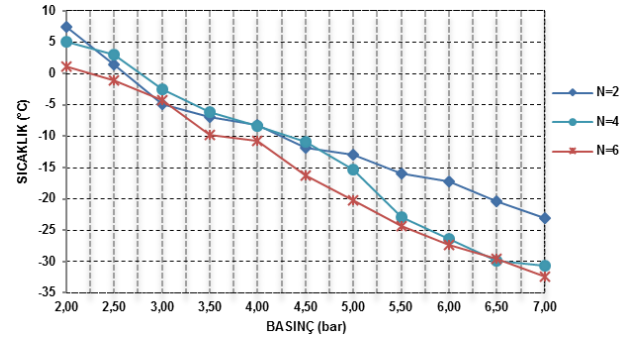
Deneysel sistemin performansı, sıcak akışkanın sıcaklığı ile soğuk akışkanın sıcaklığı arasındaki fark olan cinsinden Eşitlik 6 ile ifade edilmiştir [21].

$$\Delta T = T_{sck} - T_{sgk} \quad (6)$$

RHVT de basınçlı akışkan olarak havanın kullanıldığı alüminyumun ve çelikten yapılmış 2, 4 and 6 nozullarında giriş basıncı ( $P_{gir}$ ) 2.0 bar' dan 0.5 bar aralıklarla 7.0 bar basınç değerine kadar karşıt akışlı RHVT'ün soğuk akışkan çıkış ucunda ölçülen sıcaklıklar ( $T_{soğ}$ ) sırasıyla Şekil 4 ve 5'te verilmiştir.



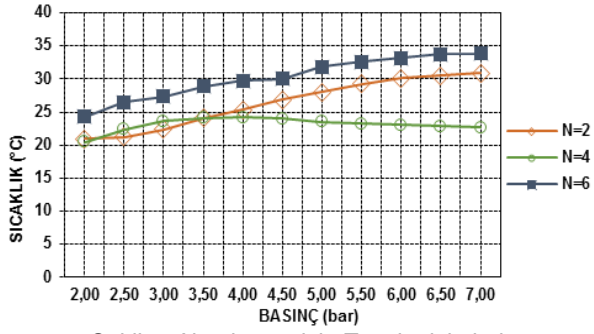
Şekil 4. Alüminyum için T<sub>soğ</sub> değişimleri.



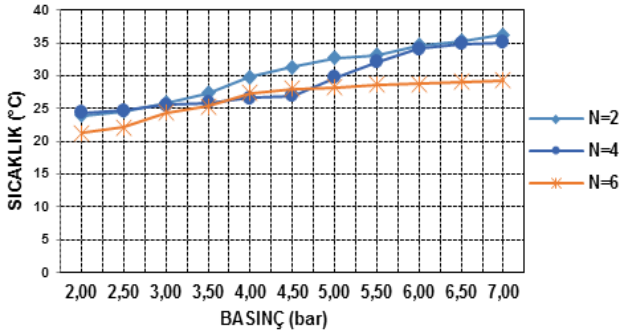
Şekil 5. Çelik Nozul için T<sub>soğ</sub> değişimleri.

Bütün nozul sayıları (N) için en düşük T<sub>soğ</sub> incelendiğinde, Alüminyum malzemeden üretilmiş N=6 ve P<sub>gir</sub>=7.0 bar değerinde T<sub>soğ</sub> değeri -33.2 °C olduğu, en yüksek T<sub>soğ</sub> incelendiğinde ise alüminyum malzemeden üretilmiş N=2 ve P<sub>gir</sub>=2.0 bar değerinde 13.2 °C olarak ölçülmüştür (Şekil 4). Çelik malzemeden üretilmiş nozullar incelendiğinde en düşük T<sub>soğ</sub> incelendiğinin N=6 ve P<sub>gir</sub>=7.0 bar değerinde T<sub>soğ</sub> değeri -32.4 °C olduğu, en yüksek T<sub>soğ</sub> değerinin ise N=2 ve P<sub>gir</sub>=2.0 bar'da 7.4 °C olduğu görülmüştür (Şekil 4).

RHVT de basınçlı akışkan olarak oksijen kullanıldığı alüminyum ve çelik malzemeden yapılmış 2, 4 ve 6 nozullarında 2.0 bar' dan 0.5 bar aralıklarla 7.0 bar basınç değerine kadar RHVT'ün sıcak akışkan çıkış ucunda ölçülen sıcaklıklar (T<sub>sck</sub>) Şekil 6 ve 7'de verilmiştir.



Şekil 6. Alüminyum için T<sub>sck</sub> değişimleri.

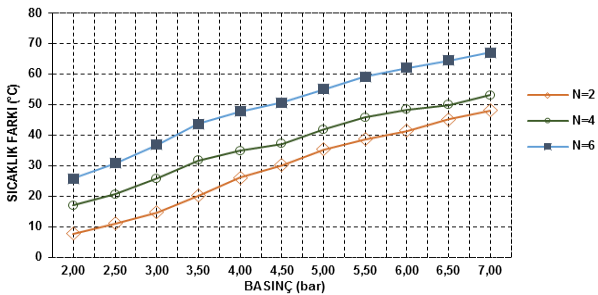


Şekil 7. Çelik için T<sub>sck</sub> değişimleri.

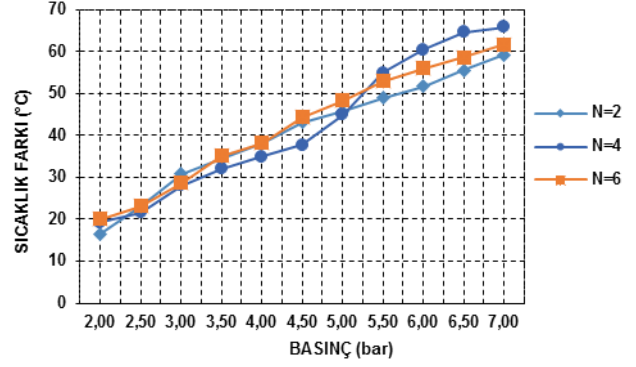
Bütün N sayıları için en yüksek T<sub>sck</sub> incelendiğinde, çelik malzemeden üretilmiş N=2 ve P<sub>gir</sub>=7 bar değerinde en yüksek T<sub>sck</sub> değerinin 36.2 °C olduğu, alüminyum malzemeden üretilmiş nozullar incelendiğinde en yüksek T<sub>sck</sub> değerinin N=6 ve P<sub>gir</sub>=7.0 bar'da 33.9 °C olduğu, deneysel olarak tespit edilmiştir (Şekil 6-7).

Bütün N sayıları için basınçlı akışkan olarak oksijen kullanıldığı ve 2.0 bar' dan 0.5 bar aralıklarla 7.0 bar basınç değerlerindeki RHVT performans değeri olarak da adlandırılan sıcak akışkan çıkış ucunda ölçülen T<sub>sck</sub> ile soğuk akışkan çıkış ucunda ölçülen T<sub>sgk</sub> arasındaki fark olan, ΔT değerleri Şekil 8 ve 9' da verilmiştir.

Bütün N sayıları için en yüksek ΔT incelendiğinde, Alüminyum malzemeden üretilmiş N=6 ve P<sub>gir</sub>=7.0 bar değerinde ΔT değeri 67.1 °C olduğu, en düşük ΔT incelendiğinde ise alüminyum malzemeden üretilmiş N=2 ve P<sub>gir</sub>=2 bar değerinde ΔT değeri 7.8 °C olarak ölçülmüştür. Çelik malzemeden üretilmiş nozullar incelendiğinde ise en yüksek ΔT değerinin N=4 ve P<sub>gir</sub>=7.0 bar 'da ΔT değeri 65.8 °C olduğu, en düşük ΔT değerinin N=2 ve P<sub>gir</sub>=2.0 bar 'da ΔT değeri 16.5 °C olduğu deneysel olarak tespit edilmiştir (Şekil 8-9).



Şekil 8. Alüminyum için ΔT (T<sub>sic</sub> - T<sub>sog</sub>) değişimleri.



Şekil 9. Çelik için ΔT (T<sub>sic</sub> - T<sub>sog</sub>) değişimleri.

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Deneysel olarak yapılan bu çalışmada, yc oranı sabit tutulmuştur. İç çapı 10 mm, gövde uzunluğu 100 mm olan karşıt akışlı RHVT, nozul sayısı 2, 4 ve 6 olan alüminyum ve çelik malzemelerinden yapılmış, basınçlı akışkan olarak oksijen kullanılan, 2 bar' dan başlayarak 7.0 bar basınç değerine kadar 0.5 bar aralıklarla, soğutma – ısıtma performansı deneysel olarak incelenmiştir. Bu çalışma birçok endüstriyel uygulama alanı olan Ranque-Hilsch vorteks tüpler performansları nozul malzemesi, nozul sayısı ve giriş basıncına göre deneysel olarak tespit edilmiştir.

Deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde en iyi performans değerini giriş basıncı 7.0 bar 'da alüminyum malzemeden yapılmış 6 nozullu Ranque-Hilsch vorteks tüpü sağlamıştır. Yapılan bu çalışma farklı nozul malzeleri ve sayıları ile yapılacak olan diğer bu tür çalışmalar için temel alınarak uygulanabileceği görüşüne sahip olunmuştur.

#### Kaynaklar

- [1] Kırmacı, V., Usta, H. ve Menlik, T., Vorteks Tüpünde Akışkan Olarak Hava Oksijen Karbondioksit Azot Ve Argon Kullanılarak Isıtma-Soğutma Sıcaklık Performanslarının Deneysel Olarak Karşılaştırılması. Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 10 (2), p. 39-44, 2006.
- [2] Dincer, K., Ateş, A. ve Başkaya, Ş., Karşıt Akışlı Ranque-Hilsch Vorteks Tüpünün Performansına Tapa Hareketinin Etkisinin Yapay Sinir Ağları Yöntemi İle Modellenmesi. Uluslar Arası İleri Teknolojiler Sempozyumu (İats'09), Karabük, Türkiye, 2009.
- [3] Kırmacı, V., Uluer, O. and Dincer, K., Exerg Analysis And Performance Of A Counter Flow Vortex Tube: An Experimental Investigation With Various Nozzle Numbers At Different Inlet Pressures Of Air, Oxygen, Nitrogen And Argon. Journal Of Heat Transfer-Transactions Of The Asme, 12, p. 121701-121701, 2010.
- [4] Kırmacı, V. and Uluer, O., The Effects Of Orifice Nozzle Number On Heating And Cooling Performance Of Vortex Tubes: An Experimental Study. Instrumentation Science And Technology, 36 (5), p. 493-502, 2008.
- [5] Yılmaz, M., Çomaklı, Ö., Kaya, M. ve Karslı, S., Vorteks Tüpleri: 1 Teknolojik Gelişim. Mühendis ve Makina, 47 (553), p. 46-54, 2006.

- [6] Saidi, M.H. and Yazdi, M.R., Exergy Model Of A Vortex Tube System With Experimental Result. *Exergy*, 24, p. 625-632, 1999.
- [7] Fröhlingdorf, W. and Unger, H., Numerical Investigations Of Compressible Flow And The Energy Separation In The Ranque-Hilsch Vortex Tube. *International Journal Of Heat And Mass Transfer*, 42, p. 415-422, 1999.
- [8] Dincer, K. ve Başkaya, Ş., Ekserji Analiz Metoduyla Karşıt Akışlı Ranque Hilsch Vorteks Tüpün Tapa Açısının Ekserji Verimliliğine Etkisinin Değerlendirilmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 24 (3), p. 533-538, 2009.
- [9] Dincer, K., Başkaya, Ş., Üçgül, İ. ve Uysal, B.Z., Giriş Ve Çıkış Kütleli Debilerinin Bir Vorteks Tüpün Performansına Etkisinin Deneysel İncelenmesi. *14.Ulusal Isı Bilimi Ve Tekniği Kongresi Bildiri Kitabı*, p. 13-18, 2003.
- [10] Saidi, M.H. and Valipour, M.S., Experimental Modeling Of Vortex Tube Refrigerator. *Applied Thermal Engineering*, 23, p. 1971-1980, 2003.
- [11] Ma, T.Q., Zhao, Q.G., Yu, J., Ye, F. and Ma, C.F., Experimental Investigation on Energy Separation by Vortex Tubes, *12th International Heat Transfer Conference*, p. 537-541, 2002.
- [12] Singh, P.K., Tathgir, R.G., Gangacharyulu, D. and Grewal, G.S., An Experimental Performance Evaluation of Vortex Tube. *IE (I) Journal – MC*, 84, p. 149-53, 2004.
- [13] Promvong, P. and Eiamsa-ard, S., Investigation on the Vortex Thermal Separation in a Vortex Tube Refrigerator. *ScienceAsia*, 31, p. 215-23, 2005.
- [14] Gao, C.M., Bosschaart, K.J., Zeegers, J.C.H. and Waele A.T.A.M., Experimental Study on a Simple Ranque–Hilsch Vortex Tube. *Cryogenics*, 45, p. 173–83, (2005).
- [15] Skye, H. M., Nellis, G. F. and Klein, S. A., Comparison Of Analysis To Empirical Data In A Commercial Vortex Tube. *International Journal Of Refrigeration*, 29, p. 71-80, 2006.
- [16] Wu, Y.T., Ding, Y., Ji, Y.B., Ma, C.F. and Ge, M. C., Modification And Experimental Research On Vortex Tube. *International Journal Of Refrigeration*, 30, p. 1042-1049, 2007.
- [17] Eiamsa S. and Promvong, P., Review Of Ranque-Hilch Effects In A Vortex Tubes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, p. 1822-1842, 2008.
- [18] Nimbalkar, S.U. and Muller M.R., An Experimental Investigation Of The Optimum Geometry For The Cold End Orifice Of A Vortex Tube. *Applied Thermal Engineering*, 29, p. 509-514, 2008.
- [19] Pinar, A., Uluer, O. and Kirmacı V., Optimization Of Counter Flow Ranque-Hilsch Vortex Tube Performance Using Taguchi Method, *International Journal Of Refrigeration*, 32 (6), p. 1487-1494, 2009.
- [20] Kirmacı, V., Cebeci, İ. and Balalı, M.Y., Altı Nozullu Karşıt Akışlı Vorteks Tüpünün Performansının Deneysel Olarak İncelenmesi. *Bartın Üniversitesi Mühendislik ve Teknoloji Bilimleri Dergisi*, 1 (1), p. 77-90, 2013.
- [21] Kirmacı, V., Exergy Analysis And Performance Of A Ranque-Hilsch Counter Flow Vortex Tube Having Various Nozzle Numbers At Different Inlet Pressures Of Oxygen And Air. *International Journal Of Refrigeration*, 32 (7), p. 1626-1633, 2009.

# THE EFFECTS OF UNIFORM PREFORM SURFACE TEMPERATURE ON THE FINAL PROPERTIES OF THE 1.5 LT CARBONATED SOFT DRINK PET BOTTLE

Bilal Demirel<sup>1</sup>, Fugen Daver<sup>2</sup>, Ali Yaras<sup>3</sup>, Esra Kılıç<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Erciyes University Faculty of Engineering Department of Materials Science and Engineering, 38039 Kayseri, Turkey  
E-posta: bilaldemirel erciyes.edu.tr

<sup>2</sup>RMIT University, School of Aerospace, Mechanical and Manufacturing Eng., Bundoora, Victoria 3083, Australia

<sup>3</sup>Bartın University, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Bartın, Turkey

## ABSTRACT

Polyethylene terephthalate (PET) bottles are used in the carbonated soft drinks' (CSD) storage and transportation, which are widely and usually made through injection stretch blow molding process (ISBM). ISBM process conditions, preform surface temperature and material properties are the most important factors that affect the final product quality such as thickness distribution, burst pressure and top load resistance of the bottle. Since optimizing process conditions through classical experimental methods is both time-consuming and costly process, in order to overcome this difficulty, simulation packages based on the finite element analysis (FEA) methods have been developed. In this study, preform surface temperature of the 1.5 lt. PET soft drink bottle has been optimized by ANSYS and BlowView simulation packages incorporating FEA methods. The Blowview software program was used for the ISBM process simulation of bottles, whereas the ANYSYS was used for mechanical analysis. The bottles were produced under various uniform preform surface temperature of 90, 95, 100, 105 °C by using the BlowView simulation program. Other process parameters were kept as constant as possible. The simulation results obtained through the BlowView and the ANSYS simulation packages are compared with the standard CSD bottle.

**Keywords:** Poly(ethylene terephthalate) (PET) bottles, processing, structural analysis, simulation

## 1. INTRODUCTION

The storage and transport of the carbonated soft drinks via polyethylene terephthalate (PET) bottles offer advantages compared to other materials such as glass and metal. PET is the material of choice for CSD packaging due to its excellent clarity, good mechanical and barrier properties, and ease of processing (Demirel et al. (2011)).

PET bottles used for the carbonated soft drink packaging are generally made by injection stretch blow molding (ISBM). An injection molded preform is deformed in two directions; radially by the internal pressure and axially by the stretch rod. The air pressure loading consists of two consecutive stages; the pre-blow and final-blow. The pre-blow forms most parts of the bottle with a low pressure while the final-blow exerts a higher pressure to form intricate details such as the petaloid base (Demirel et al. (2007)). The ISBM process parameters such as preform surface temperature, the timing relationship between the

stretching and blowing stages, stretch rod speed, pre-blow and final-blow pressures as well as the properties of the PET material affect the final bottle quality. There are quite a few studies related to the effect of process parameters on the bottle properties in the literature (Yang et al. (2004), Hanley et al. (2006), Martin et al. (1999), McEvoy et al. (1998)).

One of the most important process parameters is the preform temperature, which defines the ultimate performance of the bottle (Monteix et al. (2001)). The ability to control the temperature profile on the preform as well as blow pressure and the stretch rod sequence during stretching and inflation is critical (Martin et al. (1999)). Reheating and the temperature of the preform are achieved by means of infrared radiation supplied by an array of lamps in conjunction with convection. Generally, the temperature range of the preform is between 90 and 115°C. This is the range preferred in industrial scale production because it avoids pearlescence (stress whitening due to microvoiding) and haziness in the bottle. The axial temperature profile along the preform should be controlled because both the neck region above the support ring and the bottom region of the preform should remain cooler than the main body temperature; the bottle closure region can be distorted due to being over heated and the bottom of the bottle can be ruptured by the stretched rod. However, the body temperature profile of the preform may vary because of tapering in the thickness of the wall. Moreover, when the temperature in the preform is wrong, too much material may reside in the sidewall and not in the base (Wang et al. (1998)). The temperature profile of the preform base is important for the final morphology of the petaloid base (Hanley et al. (2006)).

It is essential to have the preform temperature either below or close to the glass transition (T<sub>g</sub>) to achieve principally oriented glassy structure and that the crystalline structure could be enhanced as well by drawing or thermal treatments (Lebaudy and Grenet, 2001). Reducing reheat temperature increased top-load strength for both light and heavy weight preforms and that the lighter weight preform was also better at both reduced reheat temperature and increased reheat temperature (Zagarola, 2001).

The temperature range between the bottom and the neck region of the preform prior to the stretching is between 15-20°C [13]. The temperature profile is also important in terms of clarity and material in the bottle. Lower temperatures require higher blowing pressures and vice versa.



The subsequent inflation of the preform is strongly dependant on the design of the preform and the temperature on the preform. The hot zones of the preform are to blow faster and consequently become thinner, on the contrary of this, the colder and stiffer zones are to blow slower and remain thicker (Martin et al. (1999)).

There are various simulation studies which optimize preform shape and process conditions. Such modelling studies, which are performed both in extrusion blow and stretch blow moulding, are mainly motivated by reduced part development time, reduced tooling cost and improved part quality. One of the recent simulation studies demonstrates a new design approach to predict optimal preform geometry and optimal operating conditions for the stretch blow moulding (Thibault, 2007). The numerical approach combines a constrained gradient-based optimization algorithm that iterates automatically over predictive finite element software. Strategy allows for targeting a specified container thickness distribution by manipulating consecutively the preform geometry in terms of both the thickness and the shape. In another simulation study of stretch blow moulding, finite element optimization method was developed to determine the optimal thickness profile of a preform for a blow moulded part for a required wall thickness distribution (Lee and Soh, 1996). Likewise, in extrusion blow moulding, a closed-loop optimization approach analogous to classical process control system to manipulate the process parameters to obtain the required thickness distribution in the final blown part is employed (Garcia-Rejon, 1994). In another example, soft computing techniques are used for extrusion blow moulding process to assure product quality and to reduce manufacturing costs. The process optimization objective is to obtain a uniform thickness of blown parts.

Integrative simulation study presented here aims to optimize the preform surface temperature. The ISBM process simulation of the bottles was followed by a virtual structural analysis to assess the performance of the PET bottles. The preforms in different surface temperatures were virtually stretched blown into 1.5 litre CSD bottles by means of commercial simulation software 'BlowView version 8.4'. The resultant thickness profile of the bottles and the microstructure dependant material properties were input into 'ANSYS' finite element software in order to assess the top-load and burst strength of the bottles.

## 2. SIMULATION STUDY

### 2.1. Materials Used

The polyethylene terephthalate (PET) resin used for the simulation studies was chosen from the database of BlowView 8.4 simulation software. It was Eastman PET 9921 bottle grade PET manufactured by Eastman Chemical Company (Tennessee, USA) with an intrinsic viscosity of 0.80 dL/g; a weight average molecular weight (Mw) of 52,000 g/mol and a number average molecular weight (Mn) of 26,000 g/mol. It has a melt density of 1.2 g/cm<sup>3</sup>.

### 2.2. Bottle mould and preform design

The bottle mold used in this study is a 1500 ml PET CSD bottle (Figure 1). The 40 gr. preform design is shown in figure 2 and table 1.

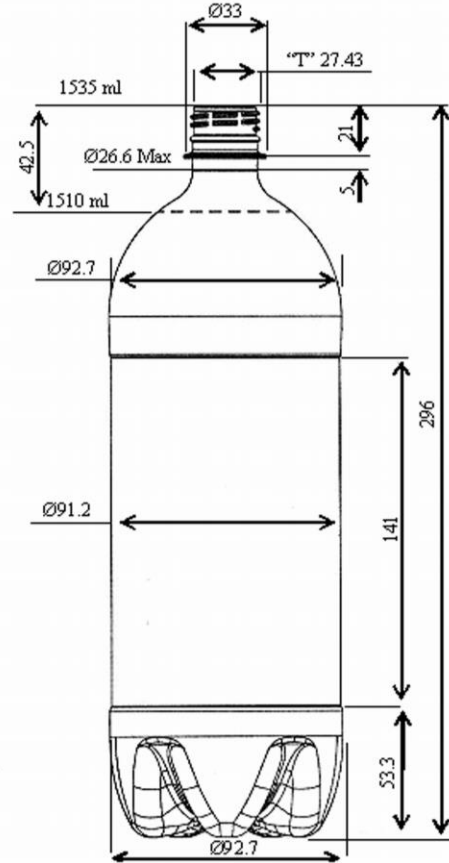


Figure 1. Bottle design

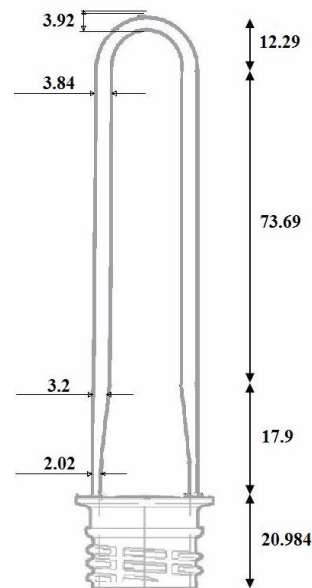


Figure 2. Preform design

Table 1. The values of preform design

Preform Weight (gr)	Preform Length (cm)				Preform Thickness (mm)			
	Finish	Trans	Body	End (radius)	a	b	c	d
40	20.984	17.9	73.69	12.29	3.2	2.02	3.92	3.84

**2.3. BlowView (version 8.4) simulation software**

The BlowView (version 8.4) Plastic Blow Moulding software, which has been developed by National Research Council of Canada, simulates and optimizes blow moulding processes (<http://www.pacesimulations.com/download/brochures/BlowView.pdf>). The software focuses on three processes: (i) Extrusion blow moulding (ii) Stretch blow moulding (iii) Thermoforming. It helps to predict how the blow moulded parts will perform before committing to expensive tool manufacturing. The software solves the non-isothermal solid mechanics constitutive equations specifically for the individual phases of the blow moulding process. It incorporates thermo-mechanical material models: Viscoelastic models for polyolefins and visco-hyperelastic material models for PET.

**2.4. Injection stretch blow moulding process simulation via BlowView 8.4**

The bottle mould and stretch rod profiles were modelled in CATIA software and imported into the BlowView 8.4 simulation software, whereas the preform model was designed with the BlowView 8.4 software tools.

**2.5. PROCESS CONDITIONS**

Figure 3 shows the injection stretch blow moulding process conditions employed in the simulation of the bottles of differing preform weights. The pressure is kept at 0.105 MPa for 0.35 seconds, then it is gradually increased up to 4 MPa in 0.85 s and finally it is maintained at 4 MPa for 0.2 s. The stretch rod speed is taken to be 0.84 m/s, hence it reaches to the bottle base within 0.26 s. Preform surface temperature was considered to be uniform at the temperatures of 90, 95,100,105 °C.

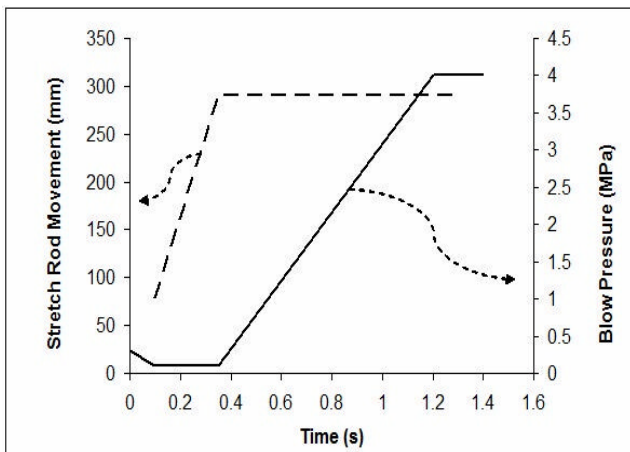


Figure 3. Injection stretch blow molding process conditions

**2.6. ANSYS finite element simulation software**

The ANSYS simulation softwares have been developed by ANSYS Inc., a leading simulation software company. The 'ANSYS Structural' module addresses the unique concerns of pure structural simulations. It offers nonlinear structural capabilities as well as linear capabilities in order to deliver high quality, reliable structural simulation results. The software is capable of reading the output files generated by Blowview simulation software for structural analysis.

**2.7. Von mises stresses**

When a body is subjected to internal or external forces a three dimensional stress is generated. Hence, there are three 'Principal Stresses' acting along x, y, z dimensions when the bottle is under top-load forces or internal pressures. Even though none of the principal stresses exceeds the yield stress of the material, an 'equivalent stress' which is called 'von Mises stress' may exceed the yield stress of the material, hence this equivalent stress brings the bottle to failure. In this study we have simulated the von Mises stress distribution on the whole bottle and recorded the maximum stress and maximum displacement for each top-load and internal pressure loading. Structural performance of the bottles was then compared on the basis of maximum von Mises stress.

**2.8. Simulation of top-load and burst strength of the PET bottles via ANSYS**

The injection stretch blow moulding process simulation of the PET bottles produced with different preform surface temperatures was carried out by BlowView 8.4 software. The resultant thickness profile of each PET bottle was exported into 'ANSYS Structural' to assess the top load and the burst strength of the bottles. Top-load strength assesses the overall durability of the bottles necessary for filling and stacking the bottles during manufacturing, storage and distribution. Whereas burst strength provides an assessment of the overall stability of the bottle under the carbonation pressure of the content; it is equal to the pressure at which the bottle bursts. The burst strength is particularly important in bottles intended for carbonated beverages to ensure bottles do not blow up at the filling stage and the filled bottles do not expand excessively during storage and/or pasteurization process. To assess the performance of the bottles in terms of top-load strength and burst strength, the bottle deformation was simulated under (1) top-load force and (2) internal pressure for all bottles of differing preform weights. Instead of using a constant value to define the material properties, microstructure dependant mechanical performance models were employed. In general, properties of semicrystalline materials are represented by the classical two phase model as function of crystallinity ( $\chi$ ).

$$P = \chi_c P_c + (1 - \chi_c) P_{am} \tag{1}$$

where  $p_c$  and  $p_{am}$  are the property values of the perfectly crystalline and perfectly amorphous materials respectively

(Cheremisinoff, 1989). When the material is oriented, the anisotropic property dependence can be represented as follows:

$$E_0 = \left( \left[ (1-\chi)\sqrt[5]{E_a} + \chi\sqrt[5]{E_c} \right]^5 \exp(c\Delta_{av}) \right) \quad (2)$$

where  $E_0$  is Young's modulus at room temperature,  $E_c$  and  $E_{am}$  are the modulus values of the perfectly crystalline and perfectly amorphous materials respectively,  $c$  is the material constant and  $\Delta_{av}$  is the average birefringence of the two phases (Laroche et al. (2001)). Data from technical literature are used to obtain the totally amorphous and totally crystalline material properties (Aji et al. (1996), Fernandez and Swallowe, 2000). Table 2 gives the model fits results of the crystallinity dependence of modulus and yield strength of PET according to the equation 2.

**Table 2.** Model fits of crystallinity dependence of modulus and yield strength of PET

	Elastic modulus (MPa)	Yield strength (MPa)
Amorphous PET (100%)	1745.3	40.9
Crystalline PET (100%)	8569.7	857.6

The crystallinity and orientation values for all bottles produced with different preform surface temperatures were obtained by the Blowview simulation software along the arc of each bottle. These values are then input into equation 2 to obtain local, microstructure dependant elastic modulus and yield strength values as shown in figure 4 and figure 5 respectively.

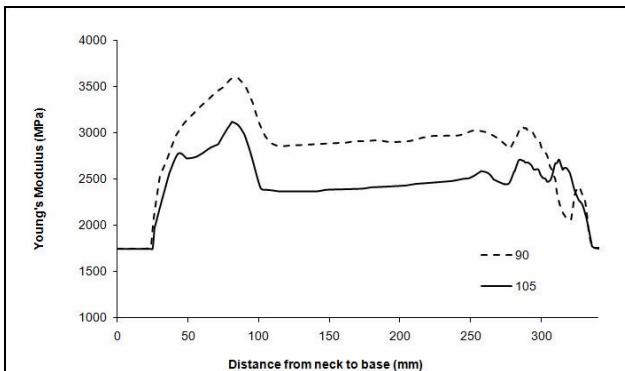


Figure 4. Elastic modulus along the arc of the bottle (from neck to base)

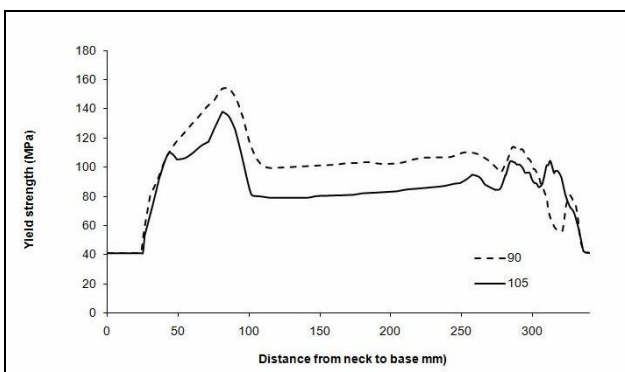


Figure 5. Yield strength along the arc of the bottle (from neck to base)

In simulation of top-load strength of the bottles via ANSYS, the bottle is constrained on the bottle base and the load is applied on the top of the bottle in figure 6. Following the application of a range of loads between 200 N and 300 N on the top of the bottle, the maximum von Mises stresses and maximum deformation values were recorded for each bottle.

Similarly, in simulation of burst strength of the bottles, the top section of the bottle is clamped and the internal pressure is applied on the inner surfaces of the bottle in figure 7. The maximum von Mises stresses and the maximum deformation values were recorded for each bottle under a range of internal pressures between 1.0 and 1.6 MPa.

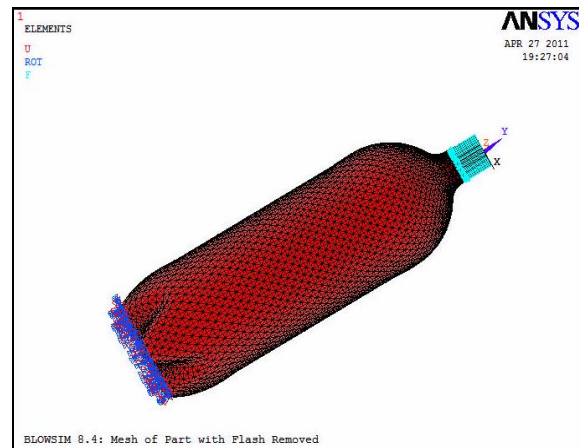


Figure 6. Application of constraints on the base and loads on the bottle top

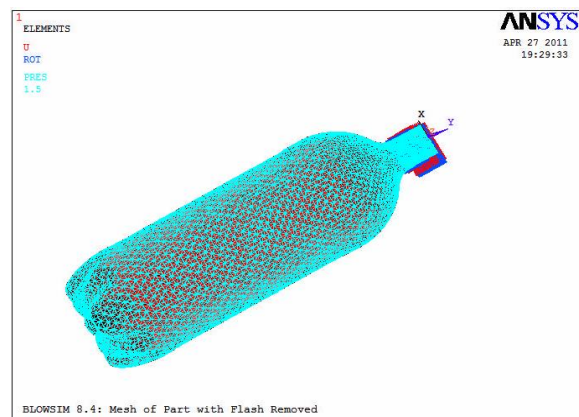


Figure 7. Application of clamps on the bottle top and internal pressure

### 3. RESULT AND DISCUSSION

#### 3.1. Thickness profiles of the bottles

The thickness profiles were obtained for all PET bottles simulated with different preform surface temperatures between 90 °C and 105 °C. However, for the sake of clarity, the thickness profiles were given only for the coolest and the warmest bottles (i.e. preforms of 90 °C and

105 °C) in figure 8. The bottle base thickness is found to be 2.57 mm for the preform of 90 °C, whereas it is 2.18 mm for the preform of 105 °C. The bottle base became thinner as the surface temperature of the preform is increased.

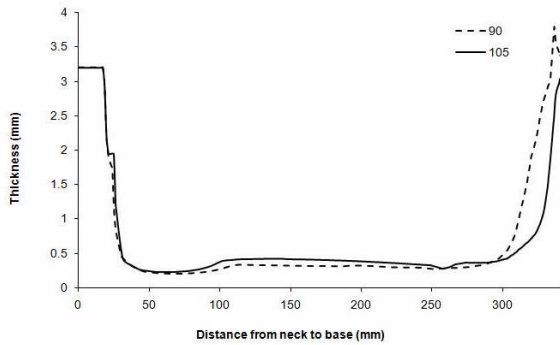


Figure 8. Thickness profiles of the bottles (90 °C and 105 °C preforms)

### 3.2. Top-load and the burst strength of the bottles

The maximum von Mises stresses and displacement values were plotted at the application of 200 N top-load force for all the bottles in figure 9. As the preform surface temperature decreases the maximum von Mises stress and displacement decrease. These values are similar to those for the bottle currently in use. The difference in maximum stress values between the warmest (preform temperature of 105 °C) and the coolest bottle (preform temperature 90 °C) is 0.486 MPa at the application of 200 N top-loads, and in maximum displacement is 0.052 mm, which are significant difference in terms of the bottle storage and transport.

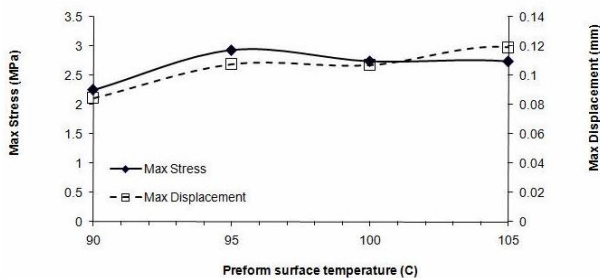


Figure 9. Maximum stress and displacement of the bottles under a 200 N top load

Similarly, figure 10 shows the maximum von Mises stress and maximum displacement values at 1.0 MPa pressure on the inner surfaces of the bottles produced from the preform in different surface temperatures. As the preform surface temperature decreases the maximum stress and maximum displacement decrease. The maximum stress and the maximum displacement values obtained for the all bottles are near to that of the standard bottle. The difference between the warmest (preform temperature of 105 °C) and the coolest bottle (preform temperature 90 °C) is significant: at 1.0 MPa internal pressure, the difference in maximum displacements is about 0.985 mm and the

difference in maximum stresses is about 29.1 MPa between the warmest and coolest bottle.

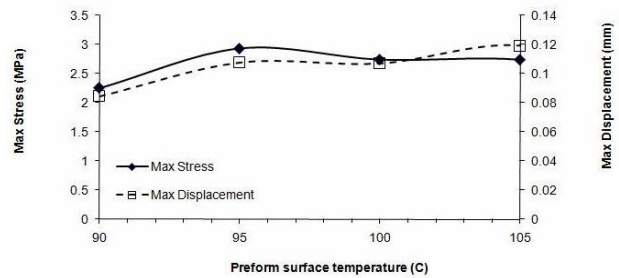


Figure 10. Maximum stress and displacement of bottles at an internal pressure of 1.0 MPa

### 3.3. Comparison of the experimental top-load strength with the simulation

According to the local manufacturers of CSD bottles, the minimum top-load strength requirement for 1.5 liter CSD bottles is 196 N which corresponds to a compression force equal to the weight of approximately 15 bottles filled up with water. Therefore, in this study, minimum requirement for the top load strength of the bottles was set at 200 N. Simulation results shown in figure 9 were analysed with respect to the actual top load strength of the 1.5 liter CSD bottle which was found to be 307 N [22].

The maximum von Mises stress reaches 2.257 MPa and 2.743 MPa when the coolest and warmest bottle is simulated under a 200 N top-load, respectively. As seen, these values are much lower than the 4.344 MPa critical stress recorded for the standard bottle under the actual buckling load of 307 N. Hence, based on this comparative analysis, all bottles produced in different surface temperatures are expected to pass the minimum 200 N top-load strength requirement without buckling.

### 3.4. Comparison of the experimental burst strength with the simulation

According to the local manufacturers of CSD bottles, minimum burst strength requirement for the 1.5 liter CSD bottles is 0.95 MPa which is well above the internal carbonation pressure of 0.4 to 0.6 MPa recorded for such bottles. Hence, in this study, minimum requirement for the burst strength of the bottles was set at 1 MPa. Simulation results shown in figure 10 were analysed with respect to the actual burst strength of the 1.5 liter CSD bottle which was found to be 1.4 MPa (Demirel and Daver, 2009).

When the coolest and warmest bottles are simulated under an internal pressure of 1 MPa, the maximum von Mises stresses reach 79.62 MPa and 108.69 MPa respectively. As well as in the top load test results, these values obtained through the simulation are much lower than the critical value of 145.2 MPa recorded for the standard bottle under the actual burst strength of 1.4 MPa. Based on this comparative analysis, all bottles produced in different surface temperatures are expected to pass the 1 MPa



minimum burst strength requirement of the packaging industry

#### 4. CONCLUSIONS

PET bottles are widely used in CSD packaging applications. In this study, BlowView simulation software was used to simulate the stretch blow moulding process of the preforms with various surface temperatures. The ISBM simulation results including bottle thickness profiles, microstructure dependant elastic modulus and yield strength values were then exported into ANSYS software for top-load and burst strength analysis. As the preform surface temperatures decrease the bottle base becomes thicker and the maximum von Mises stresses occurring under the both top load and burst pressure tests decrease. Therefore, lower preform surface temperature seems to be better in terms of achieving sounder CSD bottle. On the other hand, as the preform surface temperature decreases, pearlescence problem occurs on the bottle surface. In terms of top-load and burst strength, the simulation results show that the bottles produced with cooler preform surface temperatures (below 90 °C) are able to fulfil the industry requirements better than standard bottles, whose preform surface temperature is around 109 °C. Further studies are required to analyse these bottles in terms of other important parameters in particular gas permeability of the bottles which is relevant to the CSD packaging industry; this will be the subject of future investigation.

#### 5. REFERENCES

- [1]. Ajji, K. A., Cole, M. C., Dumoulin, M., Ward, I. M. 1996. Composites and Oriented Polymers. Conference Proceedings, Montreal, Canada, pp.143.
- [2]. Cheremisinoff, N. P., 1989. Handbook of Polymer Science and Technology, Marcel Dekker, Vol 2, New York.
- [3]. Demirel, B., Daver, F., Kosior, E., 2007. Petaloid bases of PET bottles: Design and process optimization against environmental stress cracking. SPE ANTEC Conference Proceedings, Cincinnati, pp. 2159-2164.
- [4]. Demirel, B., Daver, F., 2009. Effects of the geometrical modification of the petaloid base on the final physical properties of the PET bottles. Journal of Applied Polymer Science, 114, 3811-3818.
- [5]. Demirel, B., Daver, F., Yaras, A., 2011. Simulation of stress in the base of the PET bottles under different processing conditions. 6th International Advanced Technologies Symposium, Elazig, Turkey, pp. 1-5.
- [6]. Fernandez, J. O., Swallowe, G. M., 2000. Crystallisation of PET with strain, strain rate and temperature. Journal of Material Science, 35, 4405-4414.
- [7]. Garcia-Rejon A., 1994. Advances in blow molding process optimisation. Rapra Tech Ltd.
- [8]. Hanley, T., Sutton, D., Cookson, D., Koisor, E., Knott, R., 2006. Molecular Morphology of Petaloid Bases of PET Bottles: A Small-Angle X-Ray Scattering Study. Journal of Polymer Science, 99, 3328-3335.
- [9]. Laroche, D., DiRaddo, R., Brace, J., 2001. Thermomechanical Modeling, Microstructure Development and Part Performance in Stretch Blow Molding. Society Plastic Engineering Annual Technical Conference, 1, 117.
- [10]. Lebaudy, P., Grenet, J., 2001. Heating Simulation of Multilayer Preforms. Journal of Applied Polymer Science, 80, 2683-2689.
- [11]. Lee, D., K., Soh, S. K., 1996. Prediction of Optimal Preform Thickness in Blow Molding. Polymer Engineering Science, 36, 1513-1520.
- [12]. Martin, L., Stracovsky, D., Laroche, D., Bardetti, A., BenYedder, R., Diraddo, R., 1999. Modeling and Experimental Validation of The Stretch Blow Moulding of PET. SPE ANTEC Tech Pap. pp. 982-988.
- [13]. McEvoy, J. P., Armstrong, C. G., Crawford, R. J., 1998. Simulation of the Stretch Blow Moulding Process of PET Bottles Advances In Polymer. Technology, 17, 339-352.
- [14]. Monteix, S., Schmidt, F., Le Maout, Y., Ben Yedder, R., Diraddo, R. W., Laroche, D., 2001. Experimental Study and Numerical Simulation Of Preform or Sheet Exposed to Infrared Radiative Heating. Journal of Materials Processing Technology, 119, 90-97.
- [15]. Thibault, F., Malo, A., Lanctot, B., Diraddo, R., 2007. Preform shape and operating condition optimization for the stretch blow molding process. Polymer Engineering Science, 47, 289-301.
- [16]. Wang, S., Makinouchi, A., Nakagawa, T., 1998. Three-Dimensional Viscoplastic FEM Simulation of a Stretch Blow Molding Process. Advances in Polymer Technology, 17, 189-202.
- [17]. Yang, Z. Y., Harkin-Jones, E., Menary, G. H., Armstrong, C. G., 2004. A Non-Isothermal Finite Element Model for Injection Stretch-Blow Molding of PET Bottles with Parametric Studies. Polymer Engineering and Science, 44, 7-15.
- [18]. Zagarola, S. W., 1998. Designing PET Preform Injection Molding Process for The Lightest Practical Weight Offers Opportunities for Improved Productivity and Quality. SPE ANTEC Conference Proceedings.
- [19]. <http://www.pacesimulations.com/download/brochures/BlowView.pdf> (accessed February 2011).



# INFRARED HEATING SYSTEM DESIGN ON COMMERCIAL PASSENGER VEHICLES

## YOLCU TAŞIMACILIĞI YAPAN TAŞITLARDA IŞINIMLA ISITMA SİSTEMİ TASARIMI

Hayri EREN<sup>a</sup>, Volkan KIRMACI<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Anadolu Isuzu Otomotiv San. ve Tic. AŞ, Kocaeli, Türkiye, hayri.eren@isuzu.com.tr

<sup>b</sup>Bartın Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye, volkankirmaci@bartin.edu.tr

### Özet

Günümüzde yolcu taşımacılığı yapan taşıtlarda ısıtma sistemi, motor soğutma suyunun motorda ısıtıldıktan sonra araç içindeki ısı değiştirgeci görevi gören radyatör peteklerine gönderilmesiyle yapılmaktadır. Ancak, motor suyunun kış şartlarında ısınmasının çok uzun zaman alması sebebi ile özellikle dizel araçlarda ısıtma sisteminde ek olarak yakıtlı ısıtıcı kullanımına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da ısıtma sistemi devrede iken araçlarda kullanılan yakıt miktarının ve atmosfere salınan egzoz gazlarının çevreye verilen olumsuz etkilerin artmasına sebep olmaktadır. Benzer şekilde elektrikli araçlar düşünüldüğünde, bir içten yanmalı motor bulunmadığından mevcut teknolojiye araç ısıtmak için kullanılacak yeter atık ısı kaynağı da bulunamamaktadır. Bu kapsamda bahsedilen olumsuzluklardan dolayı, yolcu taşımacılığı yapan taşıtların ısıtma sisteminde kullanılmak üzere, araçlarda uzak kızıl ötesi ışınım ile ısıtma sistemi ve kullanılan yeni nesil ısıtıcı dokuma kumaşlar konusunda bir çalışma planlanmıştır. Bu çalışmada, yolcu taşımacılığı yapan taşıtlarda tasarlanacak bu yeni ısıtma sistemi ile ilgili teorik bilgi verilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Elektrikli Araç, Işınım İle Isıtma, HVAC

### Abstract

Internal combustion engine based commercial passenger vehicles use engine coolant, passing through heating coils, as a heating source. The system requires vehicle engine to be warmed up to a certain temperature to be able to provide enough heating performance for the vehicle cabin. Because it takes too much time to heat engine coolant at winter conditions fuel fired heaters, especially for the cold regions are need to be added in to diesel engine cooling circuit to warm-up coolant to required temperature. This results with an increase on the exhaust emissions left to the atmosphere as well as increase on the vehicle fuel consumption. Mean while, FEVs (Full electric vehicles), which are getting more and more popular at every other year, have no internal combustion engine and hence not enough heating source other than the battery to be used to heat up the passengers. Therefore, available technology is not enough to meet heating requirements for the full electric commercial passenger vehicles. Hence, this article has been prepared to inform the study being done about the usage of far infrared heating technology on commercial passenger vehicles.

**Keywords:** Electrical vehicle, infrared heating, HVAC

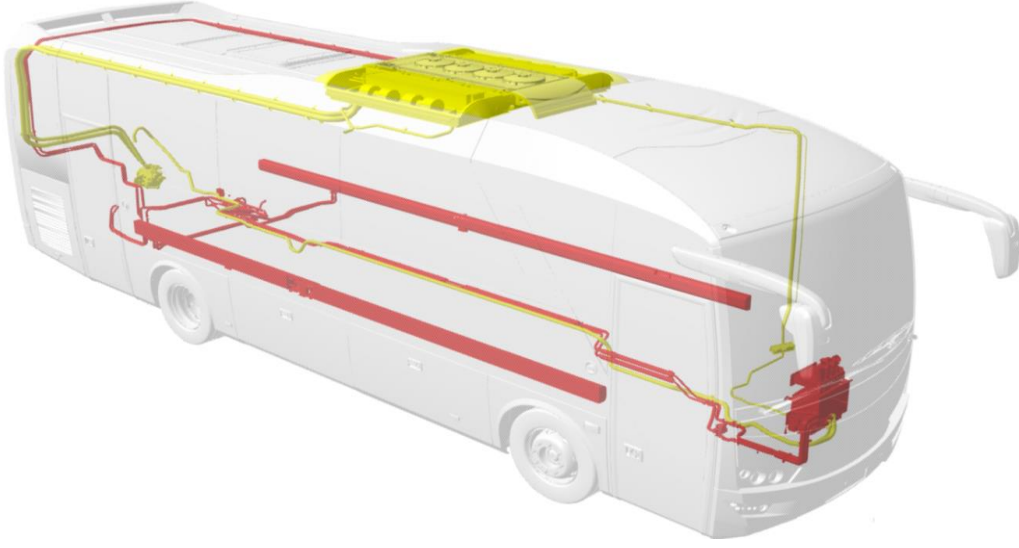
### 1. Giriş

Günümüzde her ne kadar fosil yakıtların alternatifleri yeterince geliştirilememiş ve henüz fosil yakıtların yerini tam olarak alabilecek alternatif enerjiler bulunamamış olsa da, global ısınma, atmosfere atılan egzoz emisyonlarının azaltılması ve azalan fosil yakıt kaynaklarına bir çözüm bulmak için her geçen gün araştırmalar yaygınlaşmıştır. Fosil yakıtların kullanım alanlarından biri de, yakıtla çalışan içten yanmalı motora sahip taşıtlardır. Kullanılan yakıt miktarı kış aylarında artış göstermektedir. İçten yanmalı motoru olan araçlarda kabin içi ısıtma, mevcut teknolojiye motor soğutma suyunu kullanan sıcak sulu ısıtma petekleri ile yapılmaktadır. Günümüzde içten yanmalı motoru olan yolcu taşımacılığı yapan araçlarda kullanılan ısıtma sistemi Şekil 1 verilmiştir. Kullanılan sistem, motorun çalışması ile elde edilen atık ısıyı kullanan bir ısıtma sistemi olmasına karşılık, yeterli performansı sağlayabilmesi için araç motorunun rejime girmiş olmasını (belirli bir sıcaklığa kadar ısınmasını) ve aracın her bölgesine borular ve petekler ile motordan elde edilen sıcak suyun taşınmasını gerektirmektedir.

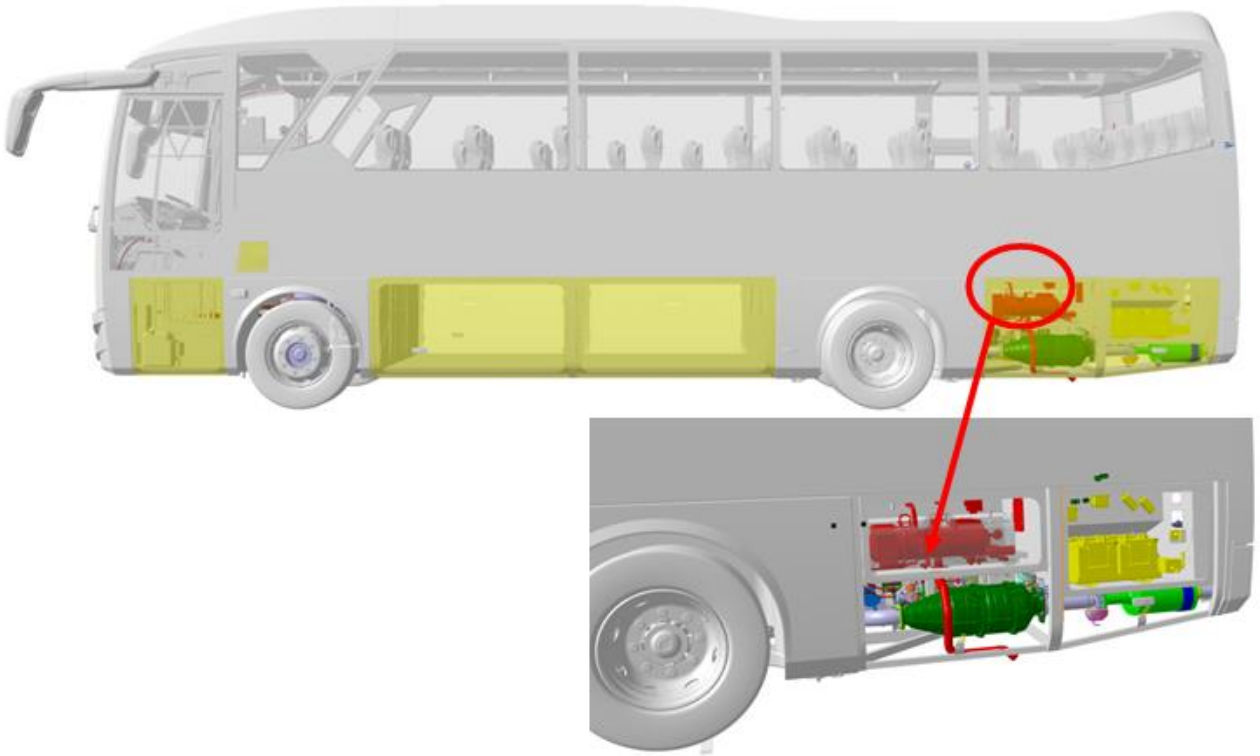
Motor suyunun kış şartlarında ısınmasının uzun zaman alması sebebi ile özellikle dizel araçlarda, kalorifer sisteminde ek olarak yakıtlı ısıtıcılar kullanılmaktadır. Yolcu taşımacılığı yapan araçlarda kalorifer sistemindeki yakıtlı ısıtıcı Şekil 2 de verilmiştir. Yakıtlı ısıtıcı kullanımı, ısıtma sistemi devrede iken araçlarda kullanılan yakıt miktarının, atmosfere salınan egzoz gazlarının ve çevreye verilen olumsuz etkilerin de artmasına sebep olmaktadır. Ayrıca, kullanılan ısıtma sistemi ile aracın her noktasına ısıtma yükünü eşit oranda uygulamak mümkün olmadığı için aracın farklı bölgelerinde farklı ısı konfor koşulları oluşmasına sebep olmaktadır [1].

Isıtma sistemi kabini ısıtmanın yanında ayrıca araç öncamı buğusunun ve buzunun temizlenilerek sürüş emniyetinin sağlanması açısından da önem arz etmektedir.

İçten yanmalı motora sahip, bir binek aracın kış ayında ısınmak ve ön cam buğusunu çözmek için harcadığı enerji ortalama 5 kW ın üzerindedir.



Şekil 1. İçten yanmalı motora sahip bir aracın ısıtma sistemi.



Şekil 2. Araçlarda kullanılan yakıtlı ilave ısıtıcı.

Hibrit elektrik bir araçta bu enerjinin ancak 2kW civarında bir kısmı içten yanmalı motordan sağlanabilmektedir, geri kalanı bataryalardan kullanılmak durumundadır [2,8].

Isınmak için bataryadan kullanılan bu enerji, bir elektrikli araçta ise hibrite oranla, içten yanmalı bir motor bulunmadığı için, çok daha fazla olmaktadır ve klima ve ısıtma sistemi gibi alt sistemler elektrikli araçlarda ciddi oranda araç menzilin olumsuz etkilenmesine sebep olmaktadır [3]. Araç boyutunun artması ile gerekli ısıtma enerjisi miktarı da yaklaşık benzer oranda artacaktır. Bu

noktada, ısıtım ile ısıtma yapabilen daha hafif ısıtıcı sistemler soruna farklı bir bakış açısı ve alternatif bir çözüm sunabilir. Yolcu taşımacılığı yapan ticari taşıtların ısıtma sisteminde kızıl ötesi ısıtım ile ısıtma sistemi tasarımı konusunda yurt dışında ve yurt içinde henüz yapılan bir çalışma bulunmamaktadır. Ancak binek otomobillerin kızıl ötesi ısıtma sistemleri üzerine çok sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Bu sınırlı çalışmalardan ilki Avusturya Teknoloji Enstitüsü tarafından gerçekleştirilen bir çalışma olup bu ilk

çalışmada, seramik tabanlı bir ısıtma malzemesi kullanılmıştır. Bu malzemenin özellikleri doğrultusunda sonlu elemanlar yaklaşımı ile binek bir aracın ısınım modeli oluşturulmuştur. Çalışmada ortam sıcaklığı karşısında tanımlanan konfor aralığının sağlanabilmesi için yüzeylerin ulaşması gereken sıcaklık değerleri deneysel olarak bulunmuş ve grafik olarak verilmiştir. Bu çalışmada deneysel olarak bulunan sıcaklık değerleri sunulan projemizde başarı kriterlerinin belirlenmesinde kullanılacaktır. Bu grafikte tanımlanan konfor bölgesinden yola çıkarak farklı ortam sıcaklıkları için 10-30°C arasında bir yüzey sıcaklığı, performans kriteri olarak tanımlanmıştır. İlgili çalışmada seramik paneller rijit ve ağır yapıları ile araç uygulaması için dezavantaj oluşturmaktadır [4]. Özellikle binek araçlarda yeter boyutta düz alan bulunmaması sebebi ile paneller, sadece yolcu baş üstünde ve yan kapı bölgesindeki sınırlı alanlara plaka olarak yerleştirilebilmiştir. Proje önerimizde bahsedilen bu uygulamadan farklı olarak hacim ve ağırlıkları daha az olan ve esnek yapılı karbon ve polimer elyaflardan oluşan, dolayısı ile esnek yapıları ile çok farklı bölgelere kolaylıkla uygulanabilen, tekstil yapılı malzemeler kullanılması ve bu dezavantajların giderilmesi düşünülmektedir. Ayrıca araç geometrisi ve yolcu sayısı gibi parametreler de hem tasarım, hem de modelleme açısından önerilen çalışmaya göre farklılık gösterecek noktalar. Tüm bu girdilere ek olarak yapılan çalışmadan yolcu ayak bölgesinde tespit edilen yetersiz ısıtma sorununun bu çalışmada ortadan kaldırılması planlanmaktadır.

İkinci çalışma, Pitesti Üniversitesi ve Renault firmasının ortak bir çalışmasıdır. Çalışmada kızıl ötesi ışınının elektrikli araçlarda kullanımı ile ilgili genel bilgiler sunulmaktadır. Bu çalışmada araç uygulaması yapılmamış, sadece uygulanacak konseptin tanımlanması, avantajları ve geliştirme noktaları ile ilgili genel içerikler ile karşılaşılmıştır [5]. Son kaynak BMW firmasının 2012 yılında inovasyon gününde elektrikli araçlarda kızıl ötesi ısıtma ile ilgili çalışmalar yaptığını duyurmaya yönelik yayınladığı bildirimdir. Ancak bu çalışmada teknik bulgular yer almamakta, sadece kızılötesi ısıtma konseptinin elektrikli araçlarda uygulanabilirliği ile ilgili temel bir tanıtım sunulmaktadır [6].

Bu çalışmada, yolcu taşımacılığı yapan taşıtlarda kullanılmak üzere ısıtma sistemi olarak uzak kızıl ötesi ışınım (Far Infrared Radiation - FIR) ile ısıtma sağlayan ve gücünü aküden alan (12-24 V uygulama voltajları altında çalışabilen) yeni nesil ısıtıcı dokuma kumaşların ısıtma elemanı olarak kullanılması hedeflenmektedir. Isıtma elemanı olarak polimer kaplı karbon elyafların geleneksel tekstil elyafları ile birlikte dokunması ile elde edilen, esnek ve araç döşemesi ile uyumlu olan, bu kumaşların araç içi ısı konfor ihtiyaçlarına göre farklı özelliklerde tasarlanabilmesi, araç üzerine farklı geometrilere uygulanması ve bunların ısıtma performanslarının optimizasyonunun sağlanması hakkında bilgi verilmiştir.

## 2. Yöntem Metot

Yapılacak çalışmada geliştirilecek ürün ve teknolojinin yolcunun ısı konforuna etkileri araştırılıp daha konforlu bir seyahat ortamı sağlanabilmesi için taşıt içi uygun ısıtma performansı sağlayacak en uygun ısıtma elemanın ve uygun kullanım şeklinin belirlenerek taşıt içi tasarımının ve performans testlerinin yapılması planlanmıştır. Yapılacak

olan performans deneyleri ile elektrikli araçlar için de kullanıma uygun, tümüyle elektrik ile çalışan ve bireysel olarak da kontrol edilebilen yeni nesil ısıtma sistemi tasarlanmış olacaktır.

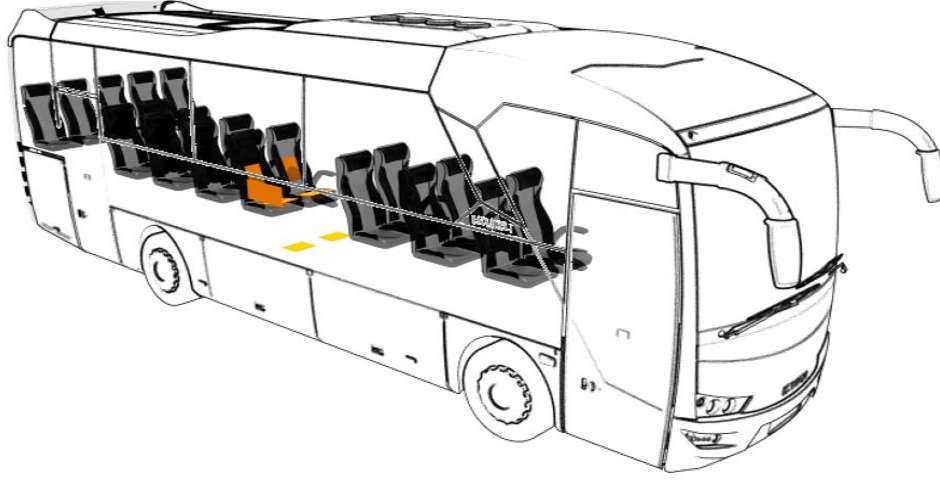
Test aracı ve uygulama yapılacak araç olarak Şelik 3 te verilmiş olan 9.5m boyunda ticari yolcu aracı seçilmiştir.

Çalışmaya ısı haritalama amacıyla, araç üzerinde ısıtma performansı testi yapılarak başlanılacaktır. Bu test ile araç içindeki soğuk bölgeler, ısıtıcı elemanların yerleştirilmesi gereken yerler, ulaşılması istenilen sıcaklıklar gibi parametreler, araç ortamı dikkate alınarak termal kamera ve ısı çiftleri ile ölçüm yapılarak tespit edilecektir. Elde edilen veriler mevcut konfor seviyesinin tespitinde, kullanılacak ısıtıcı dokuma kumaş elemanların tasarlanması, yapısal, elektriksel ve ısı karakterizasyonları yapılarak araç üzerinde kullanılabilir prototipleri geliştirilmesinde ve çalışma takviminde ileri safhalarda oluşturulacak olan sonlu elemanlar yaklaşımı ile yapılacak Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (HAD veya CFD) modelinin oluşturulmasında kullanılacaktır. Kullanılacak dokuma kumaş ısıtıcı elemanların, literatürdeki Avusturya Teknoloji Enstitüsünün yaptığı çalışmada kullanılan benzer bölgelere [4] ve haritalama testleri sonucu karşılaştırılan bölgelere uygun boyut ve kapasitede uygulanması ile elde edilecek model, hem prototip olarak hem de sanal ortamda sonlu elemanlar analizi kullanılarak yapılan çalışmanın etkinliği ve sistemin ısıtma performansı tespit edilecektir. Tasarımı yapılmakta olan Yolcu Taşımacılığı yapan bir taşıta ait Dokuma Kumaş Uzak Kızıl Ötesi Isıtıcıların araç üzerindeki yerleşimi Şelik 3 de örnek olarak verilmiştir.

Yapılacak uygulamada ısıtma sistemi tümüyle elektrikli olduğundan, sistemin bölge bazında bireysel olarak kontrol edilmesi de mümkün olacak ve seyahat eden kişilerin kendi konfor ihtiyaçlarına göre sistemi kontrol ederek ısı olarak daha konforlu bir seyahat gerçekleştirmeleri mümkün olacaktır.

Bireysel kontrol edilebilme avantajının yanında sistemin bazı diğer avantajları da aşağıdaki gibidir;

- Günümüzde taşıtlarda kullanılan sıcak sulu ısıtma sistemine alternatif bir ısıtma sistemi tasarlanmış olacaktır
- Taşıtlarda kullanılan sıcak sulu sisteminde kullanılan parçalara (petek, hortum, boru, pompa, ilave motor soğutma suyu) bağımlılığı ortadan kaldırarak parça çeşitliliğini ve araç ağırlığını azaltacak ve buna bağlı olarak araç taşıma kapasitesinde artış sağlanacaktır
- Motor suyunun ısınma sürecinden bağımsız, hemen devreye girip hızlı ısınma sağlayabilecek bir sistem geliştirilmiş olacaktır
- Kabin havasının ısıtılması yerine ışınım ile kişilerin ısıtılması gerçekleştiği için ortam havasının nemi daha az etkilenerek daha konforlu bir ortam havası sağlanıp literatürde bahsedilen uzak kızıl ötesi ışınların sağlığa olumlu etkileri ile seyahat sırasında daha sağlıklı bir ortam oluşturulacaktır [7,9]



Şekil 3. Dokuma kumaş Uzak Kızıl Ötesi Isıtıcıların yerleşimi.

- Dizel araçlarda özellikle soğuk kış şartlarında ihtiyaç duyulan ilave yakıtlı ısıtıcı kullanımı ortadan kaldırılarak ilave yakıt kullanımını ve bunun çevreye olan olumsuz etkileri ve egzoz emisyonu miktarı azaltılarak daha çevreci bir ısıtma sağlanacaktır
- Ağırlık azalmasına ve ilave yakıtlı ısıtıcı kullanma ihtiyacının ortadan kaldırılmasına bağlı olarak yakıt tüketiminde iyileşme sağlanacaktır
- Günümüzde Ar-Ge çalışmaları hala devam eden ve ticari olarak hazır ısıtma sistemi çözümleri bulunmayan, ticari elektrikli taşıtlarda veya ısıtma sistemine sıcak su sağlayan bir içten yanmalı motorun bulunmadığı koşullarda rahatlıkla kullanılacak bir ısıtma sistemi geliştirilecektir
- Yeni nesil, esnek katlanabilir, tasarım kolaylığı sunan, tekstil tabanlı ısıtıcıların araç uygulamalarına uygun geliştirilmesi ve bunların hem mevcut hem de yeni nesil araçlara uygulanabilmesi sağlanacaktır

Bu amaçların gerçekleşmesi için SANTEZ projesi olarak hazırlanıp başvurusu yapılmıştır. Başvurusu yapılan proje desteklediği takdirde taşıtların ısıtma sisteminin yakıt bağımlılığı ortadan kaldırılacağı için tamamen çevreci bir sistem de geliştirilmiş olacaktır.

### 3. Sonuç

Projede önerilen ısıtma kavramı, modelleme ve uygulama açısından literatürün oldukça kısıtlı olduğu bir çalışma konusudur. Bu çalışma yapıldığında, Yolcu araçlarının kabin ısıtmasında kullanıma uygun Uzak Kızıl Ötesi Işınım ile ısıtma sağlayan tekstil tabanlı malzeme geliştirilmesi, araçta uygulanması ve performansı ile ilgili uluslararası literatüre katkı sağlayacak seviyede özgün bir çalışma ortaya konulması hedeflenmektedir. Ayrıca, projemiz elektrikli araçlar için ön hazırlık niteliğinde olup, gerçekleştirildiğinde geleneksel içten yanmalı motora sahip araçlar için de mevcut uygulamalara göre daha çevreci ve verimli, bireysel olarak da kontrol edilebilir bir ısıtma sistemi geliştirilmiş olacaktır.

### Kaynaklar

- [1] Sevilgen G., Kılıç M., Otomobil Kabininde Isıtma Sürecinde Isı Transfer Karakteristiklerinin Farklı Işınım Modelleri Kullanılarak Sayısal Olarak Karşılaştırılması, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi dergisi, cilt 16, sayı 1, 2011.
- [2] Hannan M.A., Azidin F.A., Mohamed A., Hybrid electric vehicles and their challenges: a review. Renewable Sustain Energy Rewievs 29, 135–50, 2014.
- [3] Qi, Z., Advances on air conditioning and heat pump system in electric vehicles: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 38, 754–764, 2014.
- [4] Bäuml T., Dvorak D., Frohner A., Simic D., Simulation and Measurement of an Energy Efficient Infrared Radiation Heating of a Full Electric Vehicle. In Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), IEEE 1-6, 2014
- [5] Ene C.A, Stancila M, Ivanescu M, Neacsu A.C., Studies on Infrared Radiation Heating for Increasing Thermal Comfort, DPR DrăexImaier, Romania; Leoni Wiring Systems SRL, Romania, University of Pitesti, , Romania, Automobile Dacia SA – Groupe Renault, Romania, 2013.
- [6] BMW Group Innovation Day: Efficient Dynamics, Intelligent Energy Management: heat pump, infrared heating surfaces and the second generation of the air vent control help to save energy, 2012.
- [7] Lin C., Lee C., Lung C., Antioxidative Effect of Far-Infrared Radiation in Human, Journal of Public Health Frontier, Vol. 2, PP 97-102, 2013.
- [8] Kiran R. Kambly, Thomas H. Bradley, Estimating the HVAC energy consumption of plug-in electric vehicles, Journal of Power Sources, 117e124, 2014.
- [9] Vatansever F., Hamblin M.R., Far infrared radiation (FIR): its biological effects and medical applications, Photon Lasers Med, 2012

## IN OUR COUNTRY RECUPERATOR DESIGN USED IN HEAT RECOVERY DEVICES IN THE AIR CONDITIONING SYSTEMS

### ÜLKEMİZDE HAVALANDIRMA SİSTEMLERİNDE ISI GERİ KAZANIM CİHAZLARINDA KULLANILAN REKÜPERATÖRÜN TASARIMI

Evren KOCAOĞLU<sup>a</sup>, Volkan KIRMACI<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Gedik Kaynak A.Ş. Eskişehir Bölge Müdürlüğü, Eskişehir Türkiye, ekocaoglu@gedik.com.tr

<sup>b</sup> Bartın Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye, volkankirmaci@bartin.edu.tr

#### Özet

Ülkemizde son yıllarda yapılan yeni mekanik havalandırma projelerinde artan enerji yükünü minimize etmek için ısıyı dolayısıyla enerjiyi geri kazanabileceğimiz sistemler ve cihazlar kullanılmaya başlanmıştır. Ülkemizde bu tip cihazlar üretilmektedir ancak söz konusu cihazların en önemli parçası olan reküperatörler ithal edilmektedir. Bu nedenle ısı geri kazanım cihazları üreticileri yurtdışına bağımlı olarak üretim yapmaktadır. Bu çalışmanın amacı mekanik havalandırma sektöründe en çok kullanılan çapraz akışlı plakalı tip ısı değiştiricinin (reküperatör) ülkemiz şartlarında tasarlanıp imal edilmesi hakkında teorik bilgi sunmak olacaktır.

**Anahtar kelimeler:** Isı geri kazanım, reküperatör enerji

#### Abstract

In our country in recent years, new energy projects in order to minimize the burden of increasing energy mechanical ventilation heat systems and devices that have been used in so we can get back. In our country, such devices are manufactured; however, these devices are imported which is the most important part of recuperator. Therefore, heat recovery equipment manufacturers engaged in production abroad as a dependent. The aim of this study the most widely used in industry for mechanical ventilation cross-flow plate type heat exchanger (recuperator) is designed to provide theoretical knowledge about the be manufactured in our country will be.

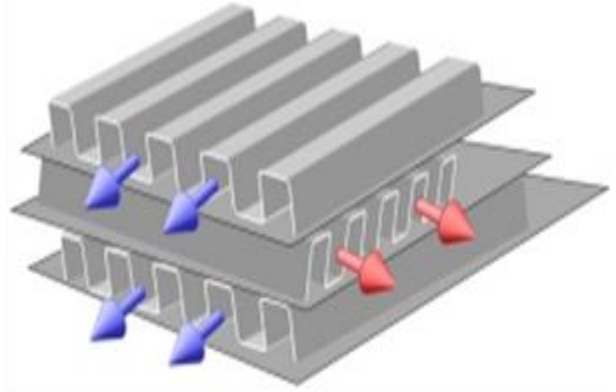
**Keywords:** Heat recovery, recuperator, energy

#### 1. Giriş

Havalandırma sistemlerinde egzoz gazlarından atılan ısının kullanılması işlemine ısı geri kazanımı denir. Bir başka deyişle herhangi bir makinada esas süreç sonucunda ısı atımı söz konusu oluyorsa atılan ısının kullanılması işlemine ısı geri kazanımı denir. Tanım olarak da iki akışkanın ayırıcı bir duvar yardımıyla ısı alışverişini yaptıkları cihazlara "reküperatör" denir. Akışkanlar karışmaz ve ısı değiştiricide hareketli parça bulunmamaktadır.

Sabit levhalı tip ısı değiştiricinin hareketli bir parçası yoktur [1]. Levha tabakaları ile egzoz ve taze hava geçiş kanalları ayrılmış ve sızdırmaz hale getirilmiştir. Levhalar arası uzaklıklar 2- 12.5 mm arasında tasarım ve uygulamaya göre değişiklik gösterir. Isı direkt olarak ılık egzoz hava akımı ile soğuk taze hava akımı arasında transfer edilir.

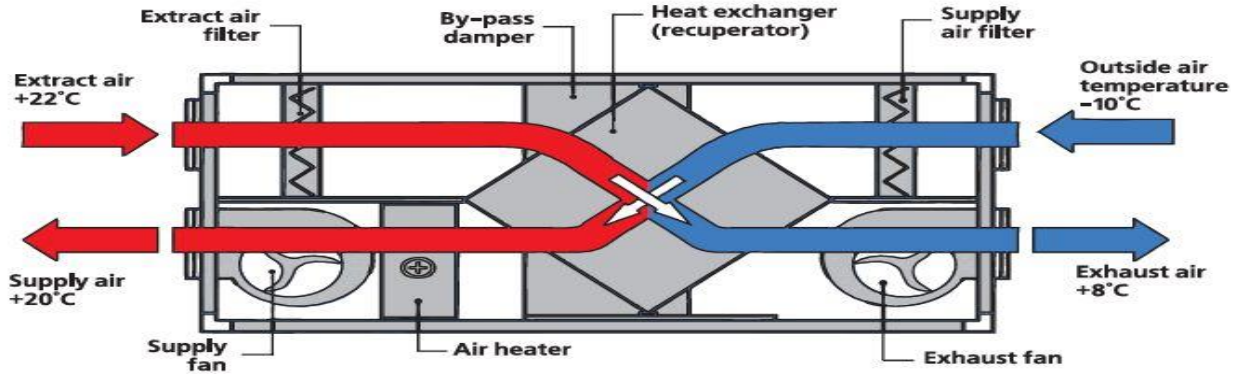
Normal olarak yoğunlaşma ile oluşan gizli ısı (ılık egzoz hava akımının çığ noktası sıcaklığının altına düşmesi sonucu yoğunlaşması) ve duyulur ısı her ikisi soğuk (taze hava) akıma ayrılmış levhalar arasından iletilir. Böylece enerji transferi gerçekleşir, fakat nem transferi gerçekleşmez. Şekil 1 'de Çapraz akışlı havadan havaya geçişli plakalı tip reküperatör verilmiştir.



Şekil 1. Çapraz akışlı havadan havaya geçişli plakalı tip reküperatör.

Havalandırma sistemlerinde dış ortama atılan egzoz havasının % 25 ile % 90 arasındaki kısmının geri kazanılması mümkündür. Isıtma soğutma ve havalandırma (HVAC) sistemlerinde bu oran, uygulamalar için % 35 ile % 80 aralığındadır. Havadan havaya plakalı reküperatörlerin kullanılması durumunda ise bu oranın, projenin uygun değer çözüm limitlerinde kalabilmesi için kullanılan reküperatörlerin çalışma sıcaklık aralığı -30 °C ile + 150 °C arasındadır. HVAC sektöründe kullanılan reküperatörlerin kanatları, büyük çoğunlukla alüminyum veya epoxy kaplı alüminyum ile üretilir. Kraft ve PVC türü malzemeden üretilen kanatlara sahip plakalı ısı geri kazanım reküperatörlerinde fazla miktarlarda olmasa bile kullanılmaktadır. Havadan havaya ısı geri kazanımının en büyük zorluklarından birisi, taze hava içine egzoz havası karışmasıdır. Reküperatörler ile yapılan uygulamalarda bu oran en çok % 3 olacak şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Reküperatörlü ısı geri kazanım cihazları en çok Restoran, toplantı salonları, tiyatro, sinema, gece kulüpleri, disko, alışveriş merkezleri, okul, spor salonları, kapalı yüzme havuzları ve benzeri insan yoğunluklu mekanların havalandırılması ve iklimlendirilmesi uygulamalarında mutlaka kullanılmalıdır [2]. Reküperatörlerin kullanılması durumunda, konfor şartlarının temini için gerekli olan taze havanın getireceği yükü % 25 ile % 45 oranında azaltacaktır [3].





Şekil 2. Çapraz akışlı havadan havaya geçişli plakalı tip reküperatör kullanılarak imal edilmiş ısı geri kazanım cihazının teorik çalışma prensibi.

Isı geri kazanımı uygulandığı taktirde, % 50 dış hava ile çalışan bir HVAC sisteminde, toplam yükler ve cihaz kapasiteleri % 15 ile % 30 arasında küçülecektir. Yalnızca bu sonuç dahi, ısı geri kazanımının ne kadar önemli ve kaçınılmaz bir uygulama olduğunun altının çizilmesine yeterlidir. reküperatörler, sahip oldukları kanat yüzey formları ve kanat aralıkları sebebi ile aşırı derecede etkilenmezler veya kolayca temizlenebilirler. Reküperatörlerin, çalışan bir mekanik aksama sahip olmamaları ve malzemeye karşı korozif bir ortamda kalmamaları şartı ile kullanılan malzemelerin cinsine de bağlı olarak, 25 yıl ve daha fazla olabilmektedir. Reküperatörler ile imal edilen ısı geri kazanım cihazları sadece büyük projelerde değil yurtdışında daha küçük mahallerde de uygulanabilmektedir. Şekil 3 'de bu tip uygulamalar için örnek verilmiştir.



(1) Isı geri kazanım cihazı (2) Taze hava istenen mahaller (3) Kirliliği tahliye edilmesi istenen mahaller

Şekil 3. Ev Tipi ısı geri kazanım cihazı kullanılarak yapılmış mekanik havalandırma tesisatının teorik çalışma prensibi

Reküperatörlerin avantajları aşağıdaki gibidir;

- Hem ısıtma hem soğutma sistemlerinde kullanılabilirler,
- Egzoz havasından yararlanarak çalışmaları için sistemin verimini arttırlar,
- Kolayca uygulanabilir, hafiftir, aşırı yer kaplamazlar,

- Bozulabilecek hareketli parçaları yoktur, stabil yapılıdır,
- Taze hava ihtiyacının yoğun olduğu mahallerde enerji yükünü azaltırlar,
- Farklı plaka malzemeleri ile farklı sıcaklıklarda çalışabilirler,
- Farklı endüstriyel uygulamalara farklı çözümler sunarlar.

Bu çalışmada, ısıtma, soğutma ve havalandırma sistemlerinde kullanılan reküperatör ülkemizde üretimi yapılmakta ve yurtdışından ithal edilen plakalı ısı geri kazanım eşanjörü ile yapılan uygulamalarda kullanılan reküperatörün ülkemizde yerli olarak tasarlanması hakkında teorik bilgi verilmiştir.

## 2. Yöntem Metot

Reküperatörün imalatı için kullanılacak plakalara ilk etapta maliyet düşürme adına abkant pres tezgahlarında form verilecektir. Daha sonra deneysel olarak varılan en iyi sonuca göre tasarlanan form şekli seri imalata uygun şekilde kalıp hazırlanarak basılacaktır. Form verilmiş plakalar ard arda ve birbirlerine üzerlerine zıt akış sağlayacak şekilde birleştirilecektir. Birleştirme işlemi düşük sıcaklıkta çalışan reküperatörler için alüminyum plakalardan poliüretan bazlı yapıştırıcı veya kaynaklı olarak yapılacak, daha yüksek sıcaklıklar için ise paslanmaz çelik (316 kalite) plakalar kullanılacaktır. Elde edilen deneysel çalışmaların sonucunda olumlu neticeler alınırsa yapılacak olan birleştirmeler robotlu kaynak veya robotlu kenet birleştirme yöntemleri ile yapılacaktır. Plakalı recuperatörler, plakaların ard arda ve birbirlerine 90° farklı gelecek şekilde, uçlarından kenetlenip bir taşıyıcı çerçeve içinde toplanmaları ile elde edilirler. Kullanılan malzeme ve uygulanan kenetleme teknikleri ile eşanjör bloğu içerisinde, 4500 Pascal basınç farkına kadar kesin sızdırmazlık ve deformasyon dayanıklılığı sağlanabilmektedir. Reküperatörlerde verimlilik hava hızı, kanat yüzey formu, kanat aralığı ve basınç kaybı ile ilişkilidir.

Verimlilik arttıkça hava hızı ve basınç kaybı düşecek, eşanjör büyüyecek ve pahalılaşacaktır. Basınç kaybı arttıkça hava hızı artacak, eşanjör küçülecek, ucuzlayacak fakat verimlilik düşecektir. Yapılan imalat sonucunda elde edilen ürün ısı geri kazanım cihazına montajlanacaktır. Montajlanan reküperatör farklı nem ve farklı sıcaklıklarda test edilecektir. Test için hava hızını ölçen anemometre, sıcaklık ölçümleri için akışkan sıcaklığını ölçen termometreler ile yapılacaktır. Toplanan veriler ile sıcaklık & hava hızı diyagramları oluşturularak teorik verim ve gerçekleşen net verim karşılaştırılacaktır. Yapılan reküperatörün uluslararası kalite ve performans denetimleri, ASHRAE rüzgar tüneline, EUROVENT in onayladığı "Technikum Lucerne inst." tarafından yapılması planlanmaktadır [4].

- Isı geri kazanım cihazlarının en önemli parçası olan reküperatör yurtdışından ithal edilmektedir. Yerli imalatın yapılması ısı geri kazanım cihazlarının % 100 yerli imal edilmesini sağlayacaktır,
- %100 yerli olarak imal edilen ısı geri kazanım cihazları daha ucuz maliyetlerle imal edilecek ve fiyat & rekabet açısından dış pazara satılabilir nitelikte olacaktır.
- Ülkemizde halihazırda kullanılan cihazlar daha ekonomik olduğu için yaygınlaşacaktır bu da özellikle havalandırma yolu ile ısıtılan geniş hacimli mahallerde (Alış-veriş merkezleri, sinema salonları, hastane, banka şubesi, büyük marketler) ısıtma ve soğutma yükünü %10-%25 aralığında azaltarak enerjideki dışa bağımlılığın azaltılmasına sebep olacaktır [5].

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Enerji geri kazanımı ülkemizde son yıllarda önemi daha çok anlaşılan bir konudur. Mesken harici tüm yapılarda alışveriş merkezi, hastane, banka, talaşlı imalat atölyeleri gibi mahallerde ısı geri kazanım cihazı mekanik tesisatların vazgeçilmez unsuru olmuştur. Ülkemizde ısı geri kazanım cihazı imal eden yaklaşık 50 civarında şirket vardır. Ancak bu şirketler sadece cihazların kabinini imal etmektedir. Isı geri kazanımı sağlayan can alıcı parça ise yurtdışından ithal edilmektedir. Reküperatörün ülkemizde imalatı ısı geri kazanım cihazının imalatında ülkemizi dışa bağımlı olmaktan kurtaracaktır. Isı geri kazanım cihazlarının maliyeti azalarak, kullanımları yaygınlaşacaktır. Bunun sonucu kirli hava olarak dış ortama attığımız ve ısıtmasına yahut soğutmasına para harcadığımız egzoz havasını değerlendirerek enerjimizi hem daha verimli kullanacak dolaylı olarak ülke ekonomimize hatırı sayılır ve ölçülebilir oranda katkı sağlama imkanımız olacaktır. Ayrıca, uluslararası literatüre katkı sağlayacak seviyede özgün bir çalışma ortaya konulması hedeflenmektedir.

#### Kaynaklar

- [1] Önen, İ., Yapılarda Isıtma Soğutma uygulamalarında ısı geri kazanım sistemleri ve enerji ekonomisi. 2.Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, pp. 597-603, 1995.

- [2] Güngör, A., Enerji Geri Kazanım Sistemleri. Teskon, pp. 415-450, 1993.
- [3] Kaçar, E. N., Erbay, L. B., Isı Değiştiricilerin Tasarımına Bir Bakış. Mühendis ve Makina, cilt 54, sayı 644, pp.14-43, 2013.
- [4] Kakaç, S., Liu, H., Heat exchangers selection, rating and thermal design, CRC pres, USA.. 2002.
- [5] Kandikar, S.G., Shah, R.K., Multi-Pass Plate Heat Exchangers Effectiveness-NTU Result and Guidelines for Selecting Pass Arrangement. Journal of Heat Transfer, 111, pp. 300-313, 1989.
- [6] Benli, H., Değişik yüzey profillerine sahip tek geçişli plaka tipli ısı değiştirgeçlerinde ısı transferinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 1998.,
- [7] Dewan, A., Mahanta, P., Raju K..S.P., Kumar, S.A., Review of Passive Heat Transfer Augmentation Techniques, Proc. Inst. Mech. Eng. Part A J. Power Energy, .218, pp. 509-527, 2004.

# THICKNESS OPTIMIZATION OF THERMAL BARRIER COATING OF A DIESEL PISTON BY STATISTICAL TESTING DESIGN SOFTWARE ECHIP

F. Hepbicer, O. Kocaturk, A. Saglam, B. Demirel\*

\*Erciyes University Faculty of Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Melikgazi 38039 Kayseri,

Turkey Email: bilaldemirel@erciyes.edu.tr

## Abstract

Two coating layers were generated from the materials, namely yttria-stabilized zirconia, and magnesium semi-stabilized zirconia, by SOLIDWORKS for the piston top surface, which is one of the combustion chamber units of a diesel motor. By using thermal analysis and mechanical analysis units of ANSYS workbench, the heat flows and temperatures occurring on the surfaces, the total deformation and the equivalent stress were found. Analyses were conducted on the uncoated piston firstly, then on the coated piston in order to determine the optimum coating thickness with the help of a statistical testing design software (ECHIP). In conclusion, it was determined that a 2.5 % decrease in temperature occurred on the base material of the piston and a 6% increase on the coating material by just coating the top surface alone. Therefore, it is projected that coating the other units of the combustion chamber will increase the efficiency of the motor significantly.

**Keywords:** finite element methods; thermal analyses; diesel motor piston; thermal barrier coating

## 1. Introduction

The use of ceramic coatings in motors with internal combustion has increased rapidly. The reason for this is economic, because ceramic coating increases the lifetime of parts. With the rapid developments in technology, there is a great need for high performance metals or metal composites in different areas. Motors are one of these areas. In motors with internal combustion, the units of the combustion chamber are coated with ceramic materials by using a variety of methods. The most important of these methods is thermal barrier coating. Thermal barrier coating is used to increase the safety and the durability of the hot areas of metal compounds and to increase the performance and the efficiency of motors. The coating usually consists of a metallic bond coat that provides oxidation resistance and a topcoat for thermal insulation. The parts to which thermal coating is applied include the piston, cylinder head, cylinder liner and exhaust valves. Thermal barrier coated motors are called Low Heat Rejection (LHR) engines. Insulating the combustion chamber units of these motors decreases the heat transfer between the cylinder liner and the gas inside the cylinder. Conceptually LHR's are based on the principle of reducing heat transfer to the cooler regions and regaining the energy in the most useful way [1-4].

Thermal barrier coatings decrease the temperature on the base material and protect it from wear and the negative

effects of burnt gases such as heat, corrosion and oxidation [5]. Fuel consumption is reduced by increasing the combustion temperature and decreasing the amount of cooling air [6].

It is important to calculate the heat distribution in order to maintain the thermal tension and deformations at an acceptable level. Heat distribution makes it possible to design heat distribution on the optimized piston at low costs before prototype production [7]. Ceramic has a higher thermal durability than metals; therefore it does not need to cool off as quickly as metals. Ceramics with low heat conductivity are used to control the heat distribution and the heat flux in a structure [2, 8 and 9].

The decrease in heat transfer from the combustion chamber to the thermally insulated units causes an increase in the usable energy. Therefore, many experimental studies have been conducted in order to increase thermal efficiency by reducing heat loss and to increase mechanical efficiency by eliminating cooling systems with the help of using these features of ceramics.

Our study was aimed to optimize the thicknesses of the bond coating and top coating by modifying the thicknesses of the coatings used. Commercial computer-aided design/finite element analysis software was used to simulate the heat flows and temperatures occurring on the surfaces, the total deformation and the equivalent stress. An experimental design and optimization program was then used to determine the optimum thickness values of the coatings. Experimental verification will be the subject of a follow-up article.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Coating Materials

Zirconia based ceramic coatings were chosen as the thermal barrier coating due to their having low heat conductivity coefficients. Table 1 shows the specifications for MgZrO<sub>3</sub> (magnesium semi-stabilized zirconia), YSZ (yttria stabilized zirconia), NiCrAl (nickel- chromium- aluminum composite dust) and cast iron with spheroid graphite which is the main material for the piston. As seen in Fig.1, the coating layers are as follows: NiCrAl on the piston as the intermediate bond coat, then MgZrO<sub>3</sub> and YSZ as the first and second top coat, respectively.

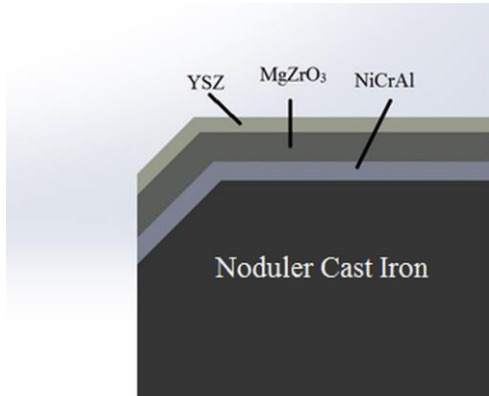


Fig. 1. Coating Layers

Table 1. Material Specifications

Material	Heat Conductivity Coefficient (W/m <sup>2</sup> °C)	Thermal Expansion Coefficient (1/°C)	Density (kg/m <sup>3</sup> )	Specific Heat (J/kg.°C)	Poisson Ratio	Young Module (MPa)
KGDD	35	1,2.10 <sup>-5</sup>	7200	450	0,275	150000
MgZrO <sub>3</sub>	0,8	8.10 <sup>-6</sup>	5600	650	0,2	46000
YSZ	2,6	1,05.10 <sup>-5</sup>	600	430	0,3	20500
NiCrAl	16,1	12.10 <sup>-6</sup>	7870	764	0,27	90000

## 2.2 Computer Modeling

In this study, dimensional optimization of the diesel piston coating, which is composed of NiCrAl, MgZrO<sub>3</sub> and YSZ layers, was carried out based on the simulation study. ANSYS Workbench 14.5 simulation software was used to observe the deformation, when a certain pressure was applied to both the coated and the uncoated piston models, and also to observe the temperatures occurring on the main material of the piston and on the other coating layers when a variety of heats were applied to different regions of the piston. Piston and piston coating designs were drawn using SOLIDWORKS 2014 software.

### 2.2.1. Computer aided piston modeling

SOLIDWORK software was used for piston modeling. The piston, the general dimensions of which are given as 80 mm and 85 mm for diameter and length, respectively, in Fig. 2, was produced by generating a solid model with the help of centering on the profile axis shown in red lines. Then, the oil pan was designed with the dimensions of 38 mm and 11 mm for diameter and depth, respectively. As for the other procedures, the sections to which the piston rod is to be connected and the bevels on the sharp edges were completed.

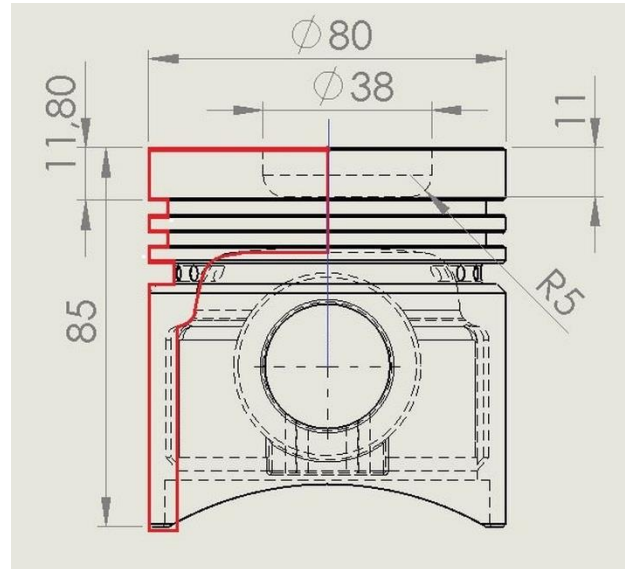


Fig. 2. General dimensions of the piston (mm)

## 2.3 Statistical Test Design

ECHIP 7 Software, which is an experimental design and optimization program, was used for the optimization of the coating thicknesses. The parameters of NiCrAl, MgZrO<sub>3</sub> and YSZ thicknesses were defined as 3 basic input variables. For the MgZrO<sub>3</sub> and YSZ coatings, the minimum and maximum limits were determined as 0 and 200 microns, respectively. For the NiCrAl coating, the minimum limit was chosen as 50 due to its being a bond coating and not equal to 0 micron (Table 2). In the numerical modeling study, the standard partial cubic method was chosen as the analysis method. Temperature and total deformation occurring on the coating layers were also defined as output variables. Twenty one combinations and 5 repeats, that is 26 tests in total, were proposed by the ECHIP 7 software (Table 3). Changes in the total deformation and temperature on the surfaces with the coating thicknesses are given in Figures 3 and 4.

Table 2. Coating thickness top and bottom limits

	NiCrAl	MgZrO <sub>3</sub>	YSZ
Bottom limit	50 micron	0 micron	0 micron
Top limit	200 micron	2000 micron	200 micron



Table 3 Coating thicknesses and related analysis results

Test	Thickness	Total	Temperature		
	(micron)	Deformation			
	(10 <sup>-6</sup> meter)	(10 <sup>-6</sup> meter)			
	NiCrAl	MgZrO <sub>3</sub>	YSZ		
1	200,000	200,000	0,000	8,6927	442,06
3	50,000	200,000	100,000	8,7094	440,88
4	50,000	100,000	200,000	8,5970	450,37
5	125,000	200,000	200,000	8,6321	442,52
11	50,000	0,000	100,000	8,7087	447,57
5	125,000	200,000	200,000	8,6321	442,52
21	150,000	133,333	0,000	8,6909	444,04
6	50,000	100,000	0,000	8,7421	445,46
9	50,000	200,000	0,000	8,7603	442,34
13	50,000	0,000	200,000	8,6310	447,67
20	50,000	66,667	133,333	8,6457	447,94
19	200,000	133,333	133,333	8,6600	450,11
3	50,000	200,000	100,000	8,7094	440,88
10	200,000	0,000	100,000	8,7211	448,38
15	50,000	0,000	0,000	8,8100	451
16	125,000	200,000	100,000	8,6568	440,67
18	150,000	66,667	66,667	8,6772	447,26
2	200,000	0,000	200,000	8,5337	450,13
14	200,000	200,000	200,000	8,6138	444,61
8	200,000	100,000	0,000	8,7580	445,29
7	125,000	0,000	200,000	8,5659	447,17
1	200,000	200,000	0,000	8,6927	442,06
4	50,000	100,000	200,000	8,5970	450,37
2	200,000	0,000	200,000	8,5337	450,13
17	100,000	66,667	66,667	8,6830	449,40
12	125,000	0,000	0,000	8,7617	448,54

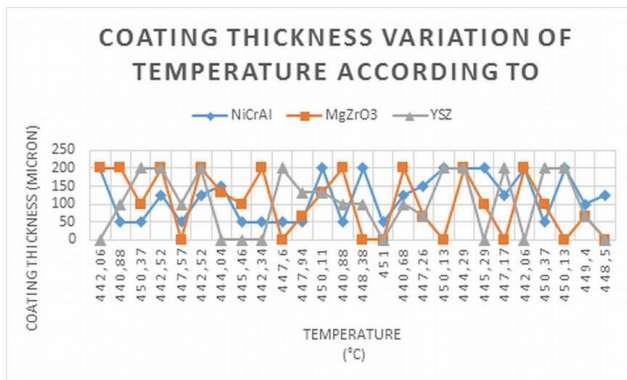


Figure 3. Maximum deformation in relation to the coating thicknesses

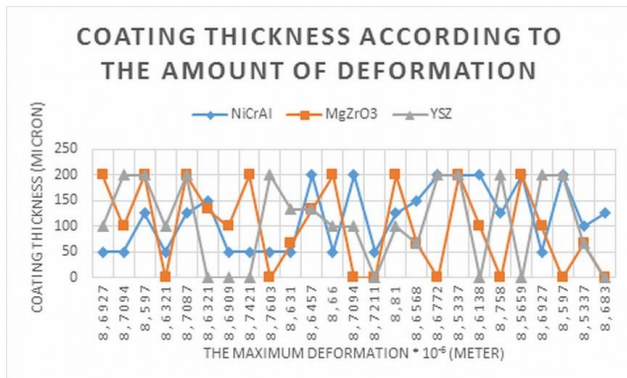


Figure 4. Temperature change in relation to the coating thicknesses

2.4 Finite Elements Method Analysis

2.4.1. Mesh Geometry and Dimension of the Piston

The part drawn by SOLIDWORKS was converted to STEP AP 214 format and then transferred to and analyzed by ANSYS Workbench 14.5 software. In order to calculate the magnitude of the temperature and the deformation occurring on the piston, the part should be divided into

knots and elements by the software used. It is important to have a suitable mesh geometry and dimension in order to achieve the accurate results. ANSYS provides a variety of mesh alternatives. It is possible to choose a triangular or quadrangular element for two dimensions and tetrahedral, hexagonal or prismatic elements for three dimensions. More accurate results can be achieved with quadrangular and cubic elements. However, since it is hard for these elements to present more complex pieces adequately, it is better to use triangular or pyramidal elements. In this study, a flat tetrahedron mesh element was chosen since the piston is a complex cylindrical structure, as seen in Fig 5. Also, the minimum element dimension was set as 3mm. 'Bonded' mode was selected as the connection element to connect the coatings and the piston with each other. ANSYS simulation software was used for both thermal and pressure analysis of both the coated and the uncoated pistons.

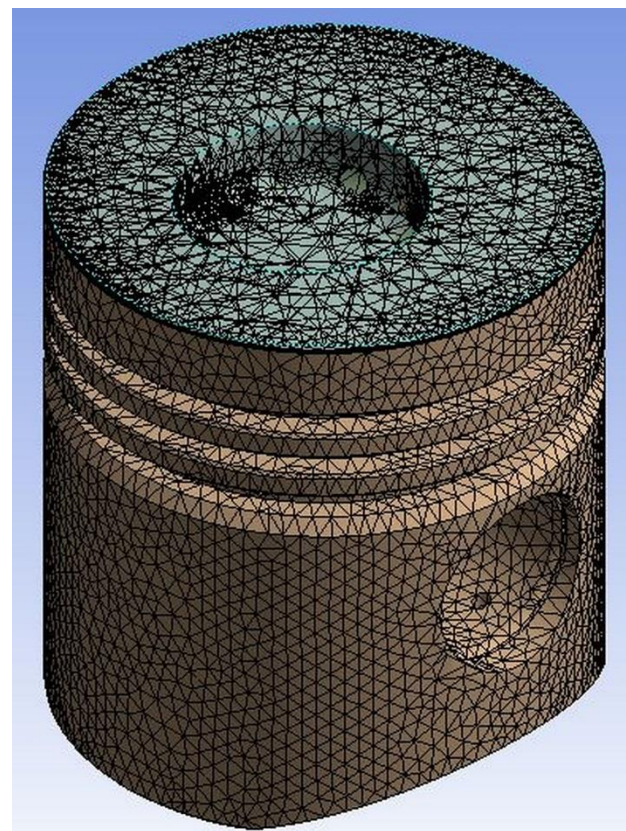


Fig. 5. Piston divided into elements

2.4.2 Conditions for the pressure analysis of the Piston  
An explosion occurs in the combustion chamber due to the compression of air and fuel compound and this explosion results in pressure on the top surface of the piston. This pressure is approximately 5 MPa. As seen in Fig 6, the piston was fixed at the attachment point of the piston rod (blue colored section). A pressure of 5 MPa was applied from the top surface (red colored area). Consequently, total deformation and von Mises stress values were obtained.

2.4.3 Conditions for Thermal Analysis of the Piston

It is not possible for the temperature be at the same level in every region of the piston. For example, the temperature



in the interior surface of the piston, which is not in direct contact with the explosion area, is less. Therefore, the temperature and convection heat transfer coefficients are accordingly different for the different surfaces. The surface temperature on the piston was determined as 750 °C, and the convection heat transfer coefficient was 350 W/m<sup>2</sup>°C. The surface temperature around the piston was determined as 750 °C and the convection heat transfer coefficient was 300 W/m<sup>2</sup>°C. The values for the other surfaces are shown in Table 4 and Figure 7.

Table 4 Thermal analysis limits

Order	Areas on the Piston Surface that Limits are entered	Temperature (°C)	Heat Transfer Coefficient (W/m <sup>2</sup> °C)
A	Piston top region	750	350
B	Piston internal region	90	250
C	Piston Outer region	750	300
D	1. Piston ring region	250	1500
E	2. Piston ring region	250	1500
F	3. Piston ring region	250	800
G	Piston rod connecting region	110	1000

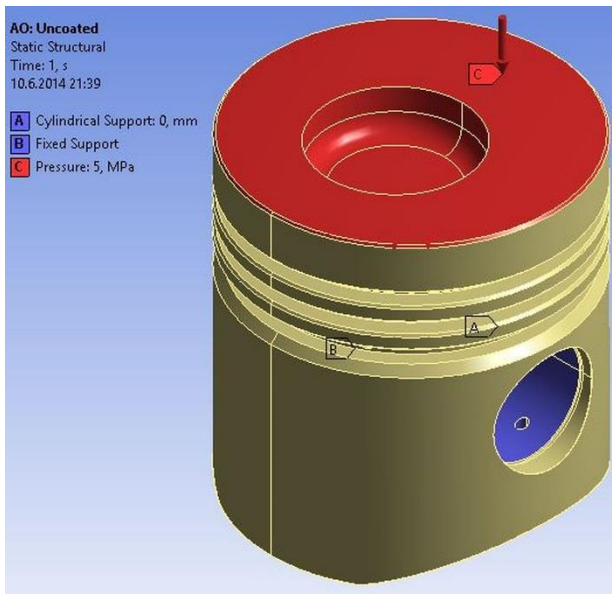


Fig. 6. The analytical conditions

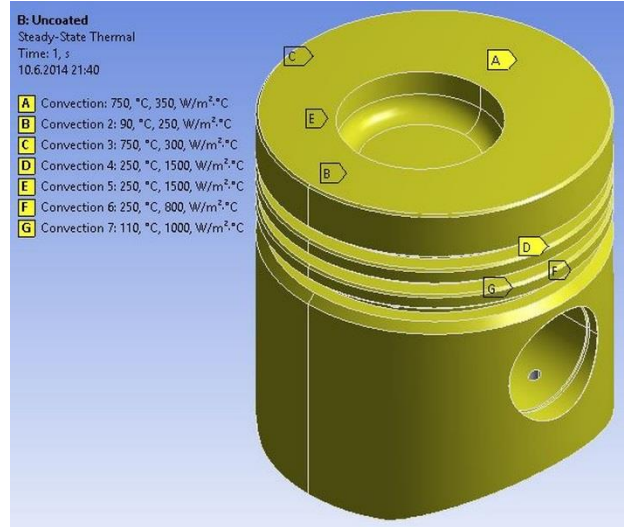


Fig. 7. Thermal analysis of boundary conditions

### 3. Results and Discussion

As a result of running the obtained experimental results through ECHIP 7 software, the 3D surface plot given in Figure 8 was achieved. From the 3D surface plot obtained, the thicknesses of the NiCrAl, MgZrO<sub>3</sub> and YSZ layers, which make the deformation and temperature on the piston main material minimum, were determined by ECHIP 7 as 125, 200 and 100 micron, respectively (Figure 9). The novel optimum design was redrawn according to the values given by ECHIP 7, then the thermal and pressure analyses were repeated. The maximum temperature for the top surface of the uncoated piston was found as 448°C. The highest heat flux on the top surface of the piston and the least heat flux value was found as 2.3 x10<sup>5</sup> W/m<sup>2</sup> and 1.1 x10<sup>5</sup> W/m<sup>2</sup>, respectively (Fig. 10 and Fig. 12). According to the test result of the pressure analysis of the uncoated piston, the highest deformation and stress of the top surface of the piston were 8.7x10<sup>-3</sup> mm and 23.2 MPa, respectively (Fig. 14 -16). The highest temperatures of the top surface and the piston main material of the optimum model were 488°C and 436°C. The highest heat flux on the surface was 1.1x10<sup>5</sup> W/m<sup>2</sup>, the lowest was 733.2 W/m<sup>2</sup>. There is a certain decrease in the deformation and stress values for the optimized thermal barrier coating design as shown in Figures 15 and 17.

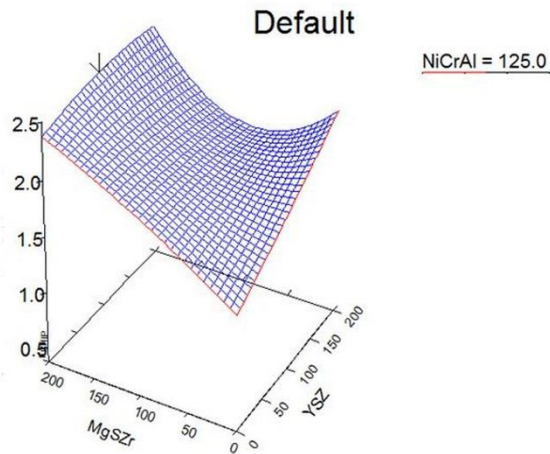


Figure 8. 3D surface plot obtained by ECHIP software

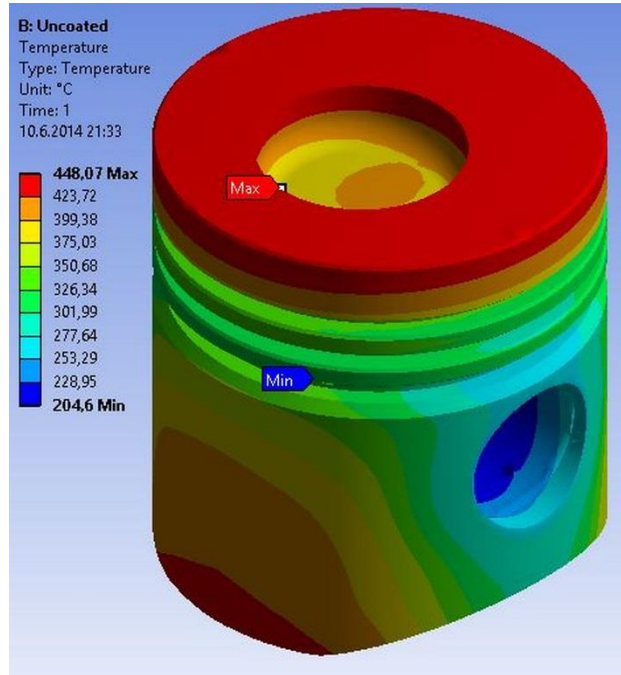


Fig. 10. Thermal analysis of the uncoated piston

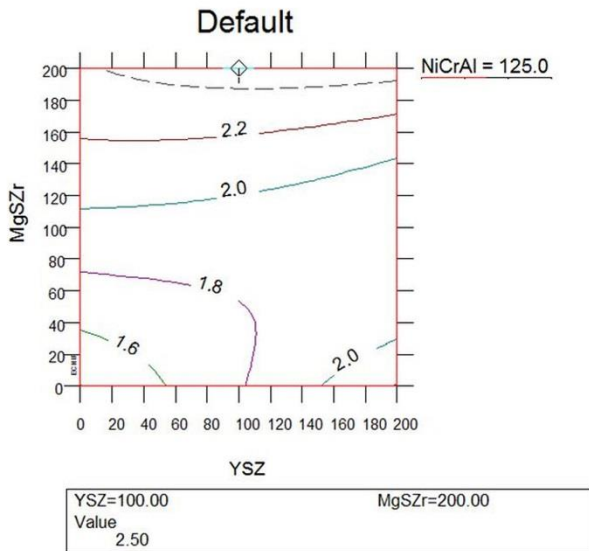


Figure 9. Optimum thickness values in 2D surface plot

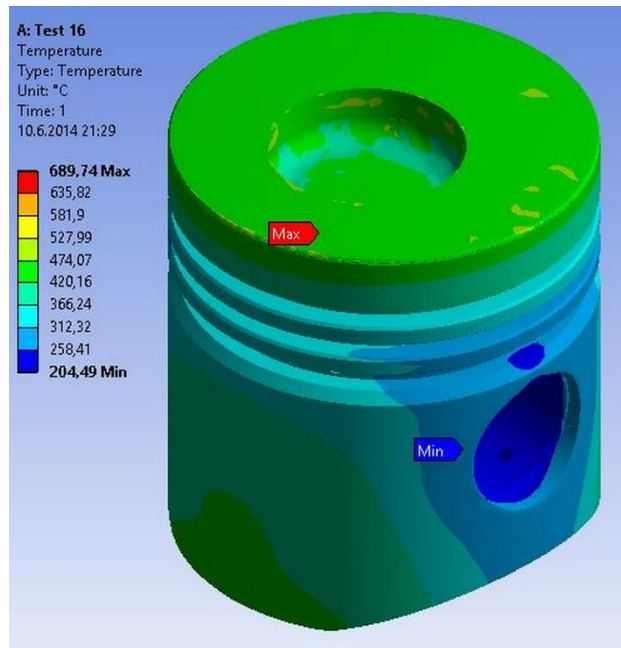


Fig. 11. Thermal analysis at the optimum thickness

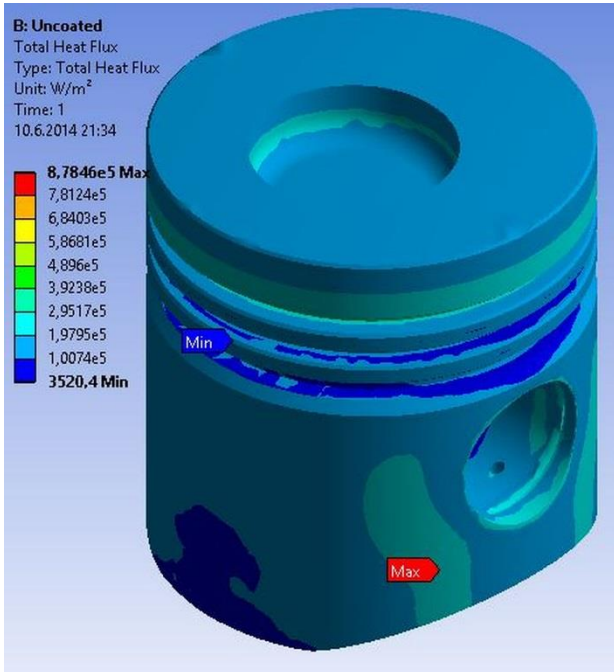


Fig. 12. Heat flux analysis of the uncoated piston

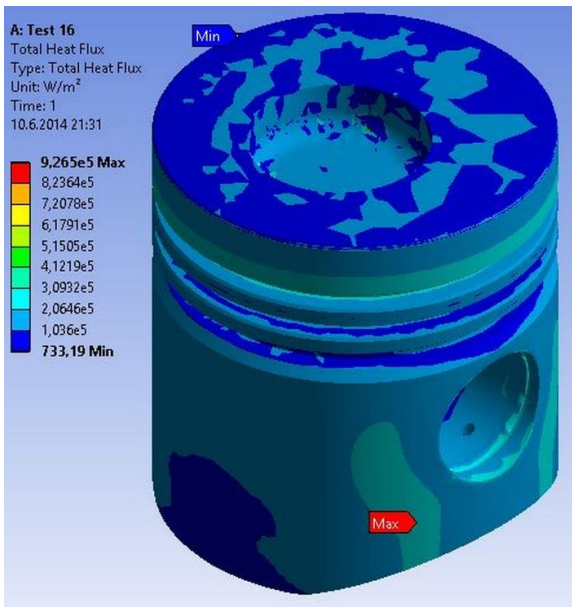


Fig. 13. Heat flux analysis at optimum thickness

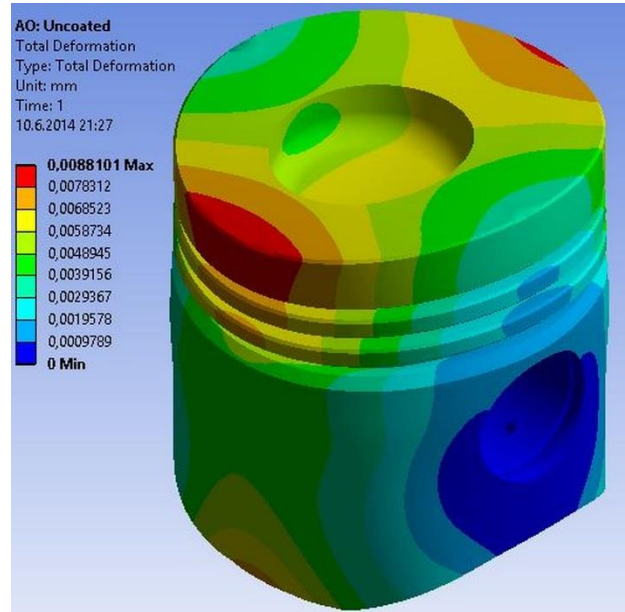


Fig. 14. Total deformation analysis of the uncoated piston

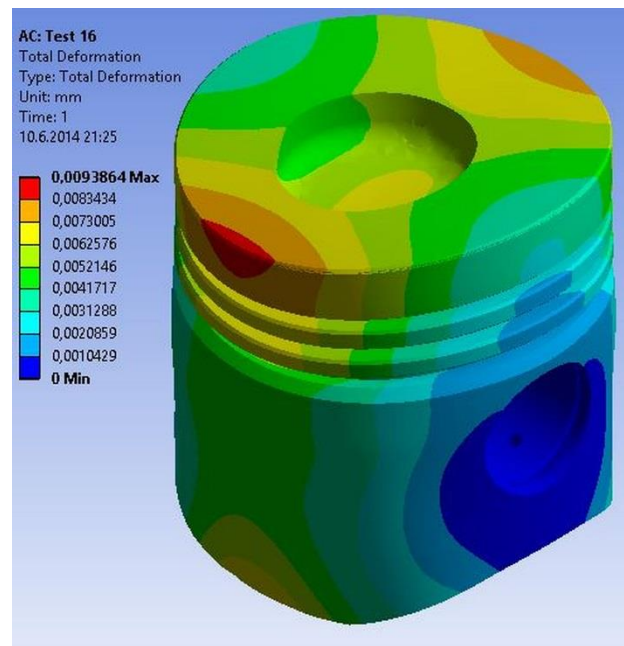


Fig. 15. Total deformation analysis at the optimum thickness



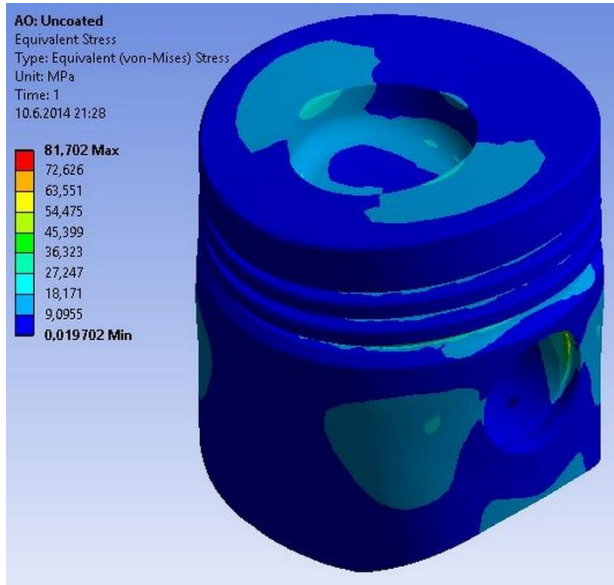


Fig. 16. Equivalent stress analysis of the uncoated piston

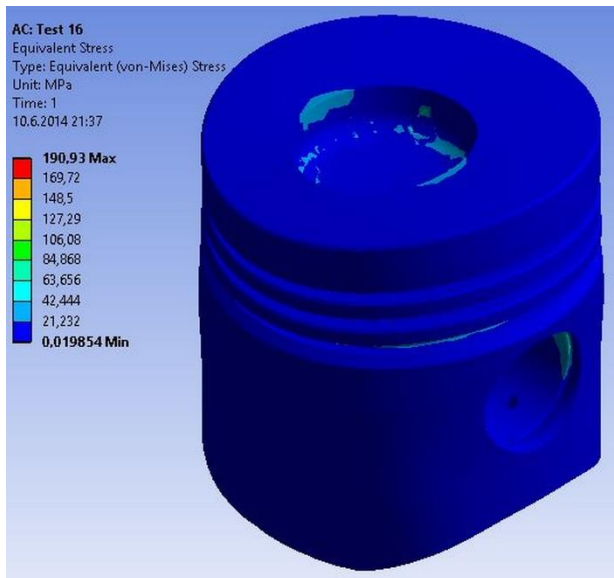


Fig. 17. Equivalent stress analysis at the optimum thickness

#### 4. Conclusions

In this study, numerical modelling through a statistical design of experiment approach was used to identify the thicknesses of the coating that minimizes the stresses and the surface temperatures occurring on the surface upon the explosion inside the motor.

In conclusion, by coating the top surface of the piston alone, a decrease of 10°C in temperature on the main material of the piston was achieved for a temperature increase of 40°C inside the piston. It was revealed that coating all surfaces of the piston, including the combustion chamber and all parts, in this way results in a significant temperature increase in the combustion chamber and a much higher heat flux decrease over the piston. It is clear that under these conditions it is possible to make a

substantial contribution to motor efficiency. The new thicknesses of the bond and top coatings impart the lower surface temperature, heat flux and stress distribution.

#### REFERENCES

- [1] H. Zhou, D. Yi, Z. Yu, L. Xiao, "Preparation and thermophysical properties of CeO<sub>2</sub> doped La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramic for thermal barrier coatings" *J Alloys Compds* 438 217–221, 2007.
- [2] A. Uzun, I. Cevik, M. Akcil, Effects of thermal barrier coating material on a turbocharged diesel engine performance, *Surf. Coat. Technol.* 116–119 (1999) 505.
- [3] A. Parlak, H. Yaşar, O. Eldoğan, "The effect of thermal barrier coating on a turbo-charged diesel engine performance and exergy potential of the exhaust gas" *Energy Convers Manage* 46 489–499, 2005.
- [4] A. Afrasabi, M. Saremi, A. Kobayashi, "A comparative study on hot corrosion resistance of three types of thermal barrier coatings: YSZ, YSZ+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" *Mater Sci Eng A.*, 2007.
- [5] S. Sharafat, A. Kobayashi, Y. Chan, N.M. Ghoniem, "Plasma spraying of micro-composite thermal barrier coatings" *Vacuum* 65 415-425, 2001.
- [6] C. Leyens, K. Fritscher, R. Gehrling, M. Peters, W.A. Kayser, "Oxide scale formation on an MCrAlY Coating in various H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O atmospheres" *Surface and Coatings Technology* 82 133-144, 1996.
- [7] C.H. Li, Piston thermal deformation and friction considerations, *SAE Paper*, vol. 820086, 1982.
- [8] A.C. Alkidas, Performance and emissions achievements with an uncooled heavy duty, single cylinder diesel engine, *SAE*, vol. 890141, 1989.
- [9] A.C. Alkidas, Experiments with an uncooled single cylinder open chamber diesel, *SAE Paper*, vol. 870020, 1987.

# CrVC COATING OF AISI 4140 STEEL BY PACK CEMENTATION METHOD AND INVESTIGATION OF COATING LAYER MICROSTRUCTURE

## AISI 4140 ÇELİĞİNİN YÜZEYİNİN CrVC KAPLANANARAK KAPLAMA TABAKASI MİKROYAPISININ İNCELENMESİ

Bülent KURT<sup>a</sup>, Cemal ÇARBOĞA<sup>a</sup>, Bilal DEMİREL<sup>b</sup>, Hakan UMUR<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Nevşehir Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, TÜRKİYE, E-posta: bkurt@nevsehir.edu.tr

<sup>b</sup>Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kayseri TÜRKİYE

### Özet

Bu çalışmada, AISI 4140 çeliği kutu sementasyon tekniği kullanılarak 900, 1000 and 1100 °C sıcaklıklarında 3 saat sürede CrVC kaplanmıştır. Kaplama işlemi sonrasında karbür tabakası optik mikroskop ile incelenmiştir. Böylece dökme demir yüzeyinde meydana gelen kaplama tabakası kalınlıkları ölçülmüştür. Kaplama tabakasının sertliğinin belirlenmesinde mikrosertlik ölçümleri kullanılmıştır. Böylece, çelik yüzeyinde daha sert ve aşınmaya karşı daha mukavim bir karbür tabakası oluşturulmaya çalışılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** TRD, CrVC kaplama, AISI 4140

### Abstract

In this study, AISI 4140 steel surface was coated with CrVC by pack cementation at 900, 1000 and 1100 °C for 3 h. Then, the coated specimens were characterized by optic microscopy (OM), Microhardness measurements were used to determine the hardness of the coating layer. Thus, more hard and more abrasion resistant carbide layer on steel surface were tried to more tool life.

**Keywords:** TRD, CrVC coating, AISI 4140

### 1. Giriş

Aşınma ve korozyondan dolayı dünyada her yıl önemli kayıplar olmaktadır. Sürtünerek çalışan makine elemanlarında belirli bir süre sonra ve ortaya çıkan aşınma problemlerini azaltmak için sert karbür kaplamalar yaygın olarak kullanılmaktadır [1-3].

AISI 4140 çeliği, otomobil ve uçak yapımında, krank mili, aks mili ve kovani, yivli mil ve benzeri sünekliği yüksek parçalar, ayrıca dişli ve çark yapımında kullanılır. Kullanım alanları itibarıyla önemli bir yere sahip AISI 4140 ıslah çeliğinde meydana gelen aşınma problemlerini ortadan kaldırmak amacıyla, kısaca TRD (Thermo Reactive Diffusion) veya TD (Toyota Diffusion Process) diye adlandırılan kaplama yöntemi katı ortamda gerçekleştirildiğinde literatürde yer aldığı şekliyle kutu sementasyon tekniği ile kaplama işlemi kullanılmaktadır [4-10].

Kutu sementasyon tekniği ile yapılan kaplamalarda çelik altlıktaki karbon veya azot yüksek sıcaklıkta (800–1250°C) yüzeye difüze olarak titanyum, vanadyum, niobyum, tantalum, krom, molibden ya da tungsten gibi kuvvetli karbür ve nitür yapıcı refrakter geçiş metalleri ile birleşerek çelik yüzeyinde yoğun ve ana metale sıkı bir

şekilde bağlanmış kaplama tabakası oluşturur. Geleneksel metotların aksine oluşan kaplama tabakası altlık yüzeyinde gelişir.

Yapmış olduğumuz bu çalışmada AISI 4140 çelik yüzeyi katı ortamda kutu sementasyon tekniği kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde krom vanadium karbür (CrVC) kaplanmış ve kaplama işlemi sonrasında kaplama tabakası mikroyapısı ve mikrosertlik incelemeleri yapılmıştır.

### 2. Deneysel Çalışmalar

Deneylerde AISI 4140 çeliği altlık malzeme olarak ve 50 mikron boyutuna öğütülmüş ferro Cr ve ferro vanadyum tozları (Tablo 1) kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır. Kaplama işlemi öncesinde kaplama tozu içerisinde belirli oranlarda Alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve Amonyum klorür (NH<sub>4</sub>Cl) katılmıştır.

**Tablo 1.** Kaplama Tozları Kimyasal Bileşimleri

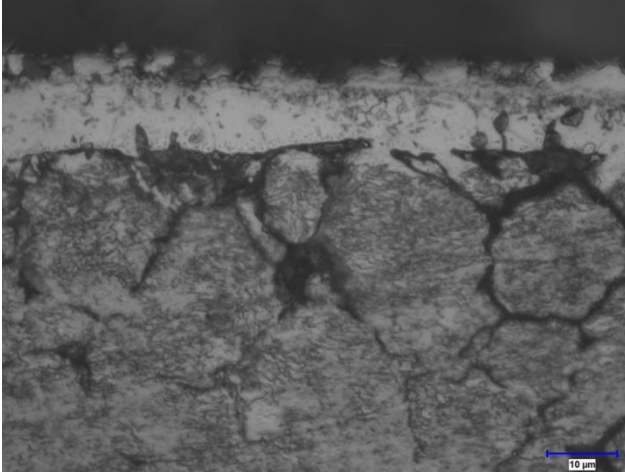
Kaplama Tozu	% Bileşim						
	Fe	C	Cr	Si	P	V	Al
Ferro Cr	Kalan	6-8	56	2-4	0.03	-	-
Fero V	Kalan	0.2	-	1.5	0.03	82	1.5

Kaplama işlemi öncesinde kesilen numunelerin tüm yüzeyleri en son 1200 mesh' lik zımparayla parlatılmıştır. Parlatılan numuneler kutu sementasyon işlemi öncesi alkol ile temizlenmiştir. Kaplama işlemi için belirli oranlarda ferro tozları, alümina ve amonyum klorür hassas terazi ile tartılarak karıştırılmıştır. Her deney için aynı gramaja sahip toz karışımı kullanılmıştır. Kutu sementasyon işlemi, paslanmaz çelikten imal edilen potalar ve yüksek sıcaklık fırını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplama parametreleri olarak 900, 1000 ve 1100 °C sıcaklık ve 3 saat süre parametreleri kullanılmıştır. Kaplama işlemi sonrasında bir yüzeyi parlatılan ve dağlanan numunelerin kaplama tabakası kesiti optik mikroskobu ve mikrosertlik analizleri kullanılarak incelenmiştir.

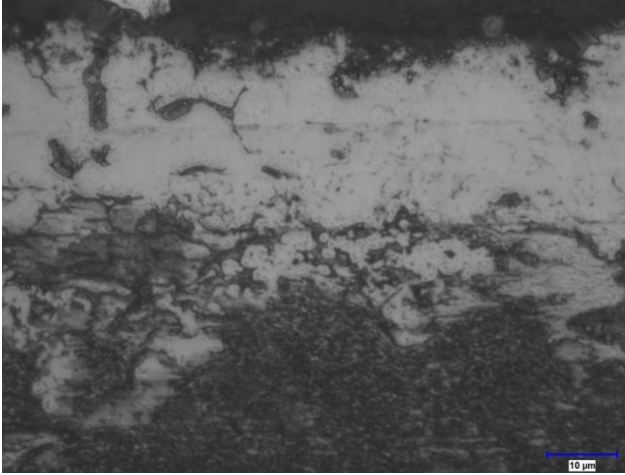
### 3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 1'de 900, 1000 ve 1100 °C'lik sıcaklıklarda 3 saat süre ile işleme tabi tutulan numunelerden alınan optik fotoğraflar görülmektedir. 900 °C sıcaklıkta yapılan kaplama işleminde 10 mikron, 1000 °C sıcaklıkta yapılan kaplama işleminde 20 mikron, 1100 °C sıcaklıkta yapılan kaplama işleminde 30 mikron kaplama tabakası elde edilmiştir. Artan kaplama sıcaklığı ile birlikte kaplama tabakası kalınlığı da artmıştır.

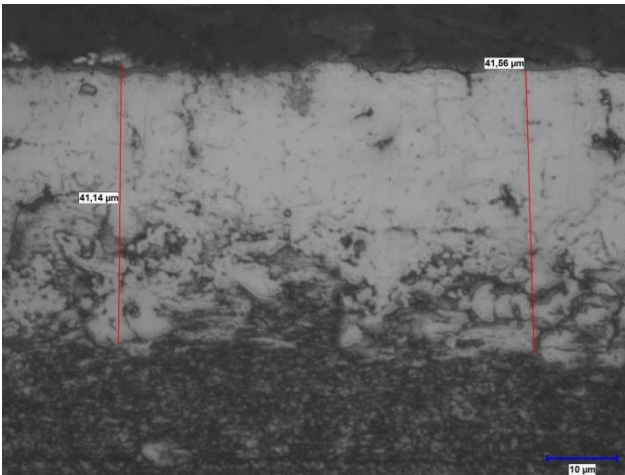




(a)



(b)



(c)

**Şekil 1.** 900, 1000 ve 1100 °C'lik sıcaklıklarda 3 saat sürede CrVC kaplanan numunenin optik fotoğrafları

Şekil 1 de açıkça görüldüğü üzere kaplama tabakasında meydana gelen karbür tabakası malzemenin tane sınırlarına doğru ilerlemeye başlamış ve artan kaplama sıcaklığı ile birlikte tanenin içine doğru diffüze olmuştur.

Tablo 2'de kaplama tabakası yüzeyinden alınan mikrosertlik ölçüm sonuçları görülmektedir. Artan işlem sıcaklığı ile birlikte 1446 HV'lik sertlik değeri elde edilmiştir.

**Tablo 2.** CrVC kaplanan AISI 4140 çeliğinin kaplama tabakası mikrosertlik değerleri

Numene No	Kaplama Tabakası Yüzeyi Ortalama Değerleri (HV)	Yüzeyi Mikrosertlik Değerleri (HV)
1	900 °C	1090
2	1000 °C	1199
3	1100 °C	1446

#### 4. Referanslar

[1]. Aghaie-Khafri M, Fazlalipour F. Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2008; 69: 2465– 2470.

[2]. Chen FS, Lee PY, Yeh MC. Thermal reactive deposition coating of chromium carbide on die steel in a fluidized bed furnace. *Materials Chemistry and Physics* 1998; 53: 19-27.

[3]. Fan XS, Yang ZG, Zhang C, Zhang YD, Che HQ. Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique. *Surface & Coatings Technology* 2010; 205: 641–646.

[4]. Wei CY, Chen FS. Thermoreactive deposition/diffusion coating of chromium carbide by contact-free method. *Materials Chemistry and Physics* 2005; 91: 192–199.

[5]. Naiming LIN, Faqin XIE, Tao ZHONG, Xiangqing WU, Wei TIAN. Influence of adding various rare earths on microstructures and corrosion resistance of chromizing coatings prepared via pack cementation on P110 steel. *Journal of Rare Earths*, Volume 28, 2010, Pages 301-304.

[6]. S.A. Tsipas, H. Omar, F.H. Perez, D.N. Tsipas Boroaluminide coatings on ferritic–martensitic steel deposited by low-temperature pack cementation. *Surface and Coatings Technology*, Volume 202, Issue 14, 15 April 2008, Pages 3263-3271.

[7]. D. Chaliampalias, G. Vourlias, E. Pavlidou, S. Skolianos, K. Chrissafis, G. Stergioudis. Comparative examination of the microstructure and high temperature oxidation performance of NiCrBSi flame sprayed and pack cementation coatings. *Applied Surface Science*, Volume 255, Issue 6, 1 January 2009, Pages 3605-3612.

[8]. Yue-bo ZHOU, Hong-yu CHEN, Hai-jun ZHANG, Yong-dong WANG. Oxidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dispersion chromizing coating by pack-cementation at 800 °C. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 18, Issue 3, June 2008, Pages 598-602.

[9]. Q. Pang, G.H. Wu, D.L. Sun, Z.Y. Xiu, L.T. Jiang. A dual-layer Ce–Cr/Al oxidation resistant coating for 3D

open-cell nickel based foams by a two-step pack cementation. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 568, 15 April 2013, Pages 228-238.

10. Mattia Biesuz, Vincenzo M. Sglavo, Chromium and vanadium carbide and nitride coatings obtained by TRD techniques on UNI 42CrMoS4 (AISI 4140) steel, *Surface and Coatings Technology*, Volume 286, 25 January 2016, Pages 319-326.

## A STUDY ON THE MATERIALS USED IN PESTICIDE BOXES IN TURKEY

### TÜRKİYE'DE PESTİSİT KUTULARINDA KULLANILAN MALZEMELER ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Oktay ERDOĞAN<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Biyosistem Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye, \*E-mail: oktaye@gmail.com

#### Özet

Türkiye'de yılda ortalama 40 bin ton pestisit kullanılmaktadır. Ancak, pestisit kullanımı bölgelere göre değişkenlik göstermektedir. Dünya'da ve Türkiye'de kağıt, plastik ve metal materyalden hazırlanmış kaplar ve ambalajlar gerek ilaç sanayisinde, gerekse diğer sanayi dallarında geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bununla birlikte pestisit kutuları ülkemizde tehlikeli atık olarak değerlendirilmekte ve bu tehlikeli atıkların yönetimi de pestisit imalatçılarına bırakılmıştır. Bu çalışmada ülkemizde tarım ilaçlarının ambalajlarında kullanılan malzemeler ve özellikleri irdelenmeye çalışılmıştır. Bu yönüyle çalışma ülkemizde ilk olma özelliğindedir. Çalışma sonucunda; Türkiye'de sıvı (EC) formülasyonlu pestisitlerin ambalajlarında özellikle yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve polietilen terafitalat (PET) plastik ambalajların 0.5 L, 1 L ve 5 L ebatlarının yüksek oranda, polipropilinin (PP) ve metal kapların ise düşük oranda kullanıldığı, ıslanabilir toz (WP) ve toz formülasyonlu pestisitlerin ambalajlarında ise 200 g, 400 g ve 800 g'lık kağıt ambalajlardan kompozit kutuların yüksek oranda, kağıt torbaların ise düşük oranda tercih edildiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca pestisit ambalaj sektöründe çevre dostu teknolojilere destek verilmesinin yararlı olacağı düşünülmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Pestisit Ambalajları, Plastik Kutu, Metal Kap, Karton Kutu, Türkiye

#### Abstract

In Turkey, the average amount of pesticide being used annually is 40 thousand tons. However, use of pesticide differs in every region. Containers and packages made out of paper, plastic and metallic materials are being widely used in pharmaceuticals as well as many other sectors of the industry in the world and in Turkey. In addition to this, pesticide boxes are deemed to be hazardous waste in Turkey and management of these hazardous wastes are left to the discretion of the pesticide manufacturers. The purpose for conducting this study was to analyse the materials, as well as their characteristics, used for pesticide packaging in Turkey. In this sense, this study is the first of its kind in Turkey. The findings of the study have indicated that in Turkey, 0.5 L, 1 L and 5 L sizes of high-density polyethylene (HDPE) and polyethylene terephthalate (PET) plastic packs in emulsion concentrated (EC) formulated pesticide packages are being used in particularly high levels, while the use of polypropylene (PP) and metallic containers is limited, and for wettable powder (WP) and dust formulated pesticides, the 200 g, 400 g and

800 g paper packs were mostly preferred to be composite boxes, while the share of paper boxes as limited. Furthermore, we believe that it would be beneficial to assist eco-friendly technologies in pesticide packaging sector.

**Keywords:** Pesticide Packages, Plastic Box, Metal Container, Cardboard Box, Turkey

#### 1. Giriş

Pestisitler için Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) tarafından yapılan tanım şu şekildedir; insan veya hayvanlarda oluşabilecek hastalıkları taşıyıcı, gıdaların, tarımsal ürünlerin, ahşap ve ahşap ürünlerinin veya hayvan yemlerinin üretimi, işlenmesi, taşınması, depolanması ve/veya pazarlanması sırasında bu uygulamaları olumsuz etkileyecek her türlü zararlıların önlenmesi, yok edilmesi veya kontrol altına alınması amacıyla veya hayvanlar üzerinde veya vücutlarında bulunabilecek zararlıların kontrol altına alınması amacıyla kullanılan maddelerdir. Bu tanım, ayrıca bitki büyümesini düzenleyici, yaprak dökücü, kurutucu veya meyve seyreltici veya ham meyvelerin dökülmesini önleyici etkenleri ve depolanma ve taşınma sırasında ticari malların bozulmasını önlemek amacıyla hasat öncesi ve sonrası ürüne uygulanan maddeleri de kapsamaktadır [1].

Türkiye de yılda yaklaşık 40 bin ton pestisit kullanılmakta, bu tüketimin yaklaşık % 50'si entansif tarım yapıldığı Ege ve Akdeniz bölgelerinde gerçekleşmektedir [2]. Ülke genelinde olduğu gibi bu bölgelerde de pestisitler bayiler (parekenciler) aracılığı ile temin edilmektedir.

Ambalaj, mamülün depolanma ve taşınma özellikleri de dikkate alınarak, en elverişli malzeme seçilmesi ve belirli şekil verilmesi suretiyle ucuz ve tüketici ihtiyaçlarını en iyi karşılayacak şekilde paketlenmesi, sarılması işlemidir. Ambalaj, bir ürünün fabrikadan tüketiciye kadar ulaştırılması aşamalarında dağıtım zinciri olarak ifade edilen taşıma, depolama ve yükleme-boşaltma işlemlerinde, içerdiği ürünü koruyan ve üzerinde yer alan bilgilerle iletişim sağlayan optimum maliyetli kaplar ve/veya sargılar olarak tanımlanmaktadır. Ambalajın içerme fonksiyonu ürünü bir arada tutmaya; koruma fonksiyonu ise ürünü belirli bir süre (raf ömrü) fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik etkilerden korumaya yöneliktir [3].

Bir ambalajın temel fonksiyonları içermek, korumak, muhafaza etmek, taşımak, bilgi vermek ve satmak olarak özetlenebilir. Tüketici ambalajının ilk örneği ise eski Mısır'da parfüm taşımak amacıyla kullanılan cam şişelerdir. Aynı dönemlerde cam ve kil dışında kullanılan bir başka ambalaj çeşidi de tulum olarak bilinmektedir. Ambalaj, ürünlerin dışarıdan gelen etkilere karşı korunmasını, kolay taşınmasını ve depolanmasını sağlamak amacıyla ağaç, cam, metal, plastik, oluklu mukavva, kağıt/karton gibi ana materyallerden oluşan ve böylelikle ürünü tamamlayan çok önemli bir unsurdur.

Ambalajlamada ana malzemeler doğrudan kullanıldığı gibi kimi zaman zaman birbirleriyle bağlanarak ya da iki yüzeylerine kaplama yapılarak fleksibl ambalaj olarak da kullanılabilirler. Kullanılan ambalajlama teknikleri ve hangi çeşit ambalajın daha çok tüketildiği, ülkelerin medeniyet seviyelerini de ortaya koyan ayrı bir unsurdur [4].

Ambalajlamada kullanılan ve ambalajın meydana gelmesine hizmet eden maddelere ambalaj maddeleri denir. Ambalaj maddeleri de ambalaj malzemeleri ve ambalaj yardımcı malzemeleri olarak ikiye ayrılabilir. Ambalaj malzemesi, ambalajın meydana gelmesi için gerekli olan mamül örtün, saran malzemelerdir. Örneğin, kâğıt, karton, alüminyum ve tenekeler levhalar. Yardımcı ambalaj malzemeleri ise ambalajın tamamlanması için gerekli etiket, çeşitli bantlar, ip, tutkal gibi malzemelerdir.

Ambalaj tarih boyunca çeşitli formlar almış ve farklı maddelerden üretilmiştir. Ambalajın en yeni formu ise plastik ambalajdır. İlk yapay plastik 1838 yılında Alexander Parker tarafından hazırlanarak, 1862 yılında Londra'daki Büyük Uluslararası Fuarda sergilenmiştir. Bu plastiğin fildişi gibi doğal malzemelerin yerini alması planlanmış ve "parkesin" olarak isimlendirilmiştir. Plastiklerin ambalaj uygulamalarında kullanılmaya II. Dünya Savaşı'ndan sonra başlanmıştır. 1950'li yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlayan plastik ambalajlar 1970'den günümüze gelinen dönemde ise artarak ivme kazanmıştır [5].

Dünya plastik malzeme üretiminde, tüketimi yönlendiren Kuzey Amerika, Güney Doğu Asya ve Batı Avrupa ülkelerinin ilk sıralarda yer aldıkları görülmektedir. Dünya plastik tüketimini yönlendiren sektörlerin başında ambalaj sanayi % 29 ile birinci sırada yer almaktadır [6]. Dünya ambalaj pazarının % 41'ini plastik ambalaj, % 31'ini kâğıt-karton ambalaj, % 15'ini metal ambalaj ve % 7'ni cam ambalaj oluşturmaktadır. Türkiye'de ise ambalaj tüketiminin % 39'unu kâğıt, karton ve oluklu mukavva ambalajlar, % 33'nü plastik ambalajlar, % 13'nü cam ambalajlar, % 8'ni ahşap ambalajlar ve % 7'ni metal ambalajlar oluşturmaktadır [7].

Değişen dünya koşulları ve teknolojik gelişmeler, insanın yaşam standardının yükselmesi, gelir düzeyi, sosyal ve kültürel yaşantısının değişmesiyle ürünlerin kendilerini yenileme çabaları da hız kazanmıştır. Bu doğrultuda ambalajın kullanım sektörleri Gıda, Kimya, Giyim, Tekstil, Deri, Elektrik-Elektronik ve diğer (metalik ürün, enerji, araç ve mobilya vb.) olarak sınıflandırılmaktadır.

Pazara sunulan pestisit ambalajları açısından en yüksek tehlikeli atık bulunduran ülkelerin Fransa, İtalya, İspanya, Almanya, İngiltere, Portekiz, Polonya ve Türkiye'nin olduğu düşünülmektedir [8]. ECPA (European Crop Protection Association) 'nin tahminini göre Avrupa'da yılda ortalama 34.000 ton pestisit ambalajı pazara sunulmaktadır.

Bazı Avrupa Birliği ülkelerinde hükümetler tarım işletmelerinden gerek ambalaj gerekse diğer kullanılan plastiklerin oranının % 4'den daha az olmasını öneriyor (UK Agricultural Waste Survey 2003, Marcus Hodges Environmental for UK Environment Agency). Pestisit kaplarının en az % 80'i yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), diğer önemli bölümünü ise polietilen terephthalate (PET), geri kalanı ise çoğunlukla film ve kâğıt esaslı kaplardan imal edilmektedir. Plastik kaplar genellikle sıvı formülasyonlar için, kompozit film esaslı kaplar ise katı formülasyonları taşımak için kullanılmaktadır [9].

Dünya'da ve ülkemizde pestisit ambalajlarında kullanılan malzemeler ve özellikleri konusunda az sayıda çalışma

bulunmaktadır. Bu çalışmalar incelendiğinde; Canefe ve Üzgü [10], tarım ilaçlarının ambalajlanmasında kullanılan plastik materyaldeki pestisit kalıntıları üzerinde yaptıkları araştırmada; polietilen, polivinilklorür ve polistiren yapısındaki, 7 çeşit plastik ambalajı değerlendirmeye aldıklarında, özellikle emülsiyon konsantre tarım ilaçlarının saklanması ve ambalajlanmasında kullanılan plastik materyalin, daha sonra çok iyi temizlenmeler bile başka amaçlarla kullanılmalarının çok zararlı olduğu sonucuna varılmıştır. ABD'nin Minoseta eyaletinde yürütülen bir çalışmada, yılda toplanan yaklaşık 56.037 adet plastik ve metal pestisit kabının % 94'nün yüksek yoğunluklu polietilen malzemedan oluştuğunu saptamışlardır [11]. Yürütülen bir çalışmada üreticilerin pestisit ambalajları konusundaki tercihleri dikkate alındığında, üreticilerin % 71.2'nin sert plastik malzemeyi tercih ettiklerini, pazara sunulan pestisit ambalajlarının % 66'nın sert plastik (% 60 Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), % 32 Coex (katmanlı şişe, bidon vb.) ve % 8 Pet şişe ve polipropilen malzeme), % 24'nün Fleksibl torba, % 6'nın metal kutu ve % 4'nün ise karton kutulardan oluştuğunu bildirmiştir [12].

Bu çalışmada ülkemizde pestisit ambalajlarında kullanılan malzemeler ve bu malzemelerin özelliklerinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Çalışma bu yönüyle ilk olma özelliğindedir.

## 2. Pestisit Ambalajlarında Kullanılan Malzemeler

Kimya sanayii, geniş kapsamlı bir sektör olup, içerisinde tarım ilaçları gibi kimyasal ürünler de yer almaktadır. Pestisit sektöründe kapsadığı bütün ürünlerin ambalajlamaları günümüz pazarında önemli bir yere sahip olup, materyal kullanım alanı geniştir. Tarım İlacı sanayiinde kâğıt, plastik, metal gibi değişik ebatta materyaller çok kullanılmaktadır. Bu sektörde ambalaj tasarımı, tüketicinin ilgisini çekmede ve satışını gerçekleştirmede en ön planda yer almaktadır.

### 2.1. Kâğıt ve Kâğıt Esaslı Ambalajlar

Şekillendirilebilir en eski ambalaj malzemesi kâğıttır. Hafifliği, esnekliği ve çevre dostu olması gibi avantajları bulunan ve çeşitli maddelerle işlenerek değişik versiyonlarda üretilen kâğıt ambalajlar, içindeki muhteviyatı göstermemesi gibi bir dezavantajı bulunmasına rağmen, çok fazla sektörde ambalaj malzemesi olarak kullanılmaktadır [3]. İşlenmiş dut ağacı kabukları, M.Ö. 1. ve 2. yüzyıllarda Çin'de, yiyecekleri sarmakta kullanıldı. Sonraki 1500 yıl boyunca kâğıt yapma geliştirildi ve bu teknikler Orta Doğu'ya aktarıldı. Buradan Avrupa'ya, 1310 yılında da İngiltere'ye geçen kâğıt yapma teknikleri, Amerika'ya 1690 yılında ulaştı. İlk ticari karton ve kutu, Çin'den 200 yıl sonra 1817'de İngiltere'de üretildi. Oluklu kâğıt 1850'lerde ortaya çıktı. Kâğıt ve karton 1900'lü yıllarda önemli ambalaj malzemeleri hâline gelmiştir. Ülkemizde ise 1960'lı yıllarda ambalaj malzemeleri kâğıt, karton, selofan, cam ve ahşaptan oluşuyordu. Plastiğin keşfi ile birlikte kâğıt ambalajın yerini, plastik ambalajlar almaya başlamıştır [13].

FAO-Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü istatistiklerine göre; dünyada kâğıt ve kartonun % 41.7'si Asya'da, % 27.4'si Avrupa'da, % 22.8'i Kuzey Amerika'da üretilmektedir. Dünya kâğıt-karton üretimi 390.7 milyon ton'dur. Türkiye 2.5 milyon ton kâğıt-karton üretimi ile

dünya sıralamasında 25. sırada, 5.1 milyon ton kağıt-karton tüketimi ile dünya sıralamasında 16. sırada yer almaktadır [14]. Pestisit ambalajlarında kullanılan kâğıt ve kâğıt esaslı ambalaj çeşitleri arasında kâğıt torbalar ve kompozit kutular sayılabilir. Kâğıdın ambalaj malzemesi olarak tercih edilmesinin sebepleri maliyetinin düşük olması, az yer kaplaması, zararsız hale getirilmesinin ve depolamasının kolay olmasıdır [15].

### 2.1.1. Kâğıt Torbalar

Kâğıt torbalar en ekonomik ambalajlardır. Bu torbalar toz şeklindeki endüstriyel ürünlerin paketlenmesinde kullanılır. Kâğıt torbalar çeşitli boyutlarda, tek ya da çok katlı kâğıttan üretilir. Ancak kâğıt torbaların bariyer gücünü artırmak için kaplanır ya da alüminyum ve plastik filmlerle lamine edilir [3]. Pestisit imalatçıları tarafından ıslanabilir toz (WP) ve toz formülasyonlu pestisitlerin ambalajlarında 200 g, 400 g ve 800 g kapasiteli kâğıt torbalar düşük oranda kullanılmaktadır.

### 2.1.2. Kompozit Kutular

Kompozit ambalaj malzemeleri en az iki farklı malzemenin tam yüzeylerinin birleştirilmesi ile elde edilir. Farklı malzemelerin birlikte kullanımındaki amaç dayanıklılığı artırmak, esnekliği artırmak ve malzemelerin kendilerine özgü özelliklerini birleştirmektir.

Kompozit kutular; Plastik-alüminyum kompozit ambalajlar, karton-polietilen kompozit ambalajlar, kâğıt-polietilen kompozit ambalajlar, plastik-kâğıt-alüminyum kompozit ambalajlar ve kâğıt-alüminyum kompozit ambalajlar şeklinde olabilmektedir. Kompozit kutular; gövdesi karton, alt ve üst kapakları farklı malzemeden, kapakları kâğıt, metal, plastikten ya da bunların birleşiminden üretilen kutulardır. Kompozit kutularda gövdeyi oluşturan ana malzeme kartondur. Kutuya bariyer özelliği kazandırmak için karton gövde, alüminyum folyo ya da plastik film ile kaplanabilir. Kapaklar; kâğıt, metal, plastik ya da bu malzemelerin kombinasyonu olabilir. Metal kutuların yerine kullanılan bu kutuların avantajları; metal kutudan daha ucuz olması ve kullanılacak kapak malzemesi konusunda geniş bir alternatifte sahip olmasıdır. Ancak kompozit kutular, neme karşı metal kutular kadar dayanıklı değildir [13]. Bu özellikleri sebebiyle kompozit kutular pestisit imalatçıları tarafından özellikle WP ve toz formülasyon içeren ilaçların ambalajlarında değişik ebatlarda (200 g – 800 g) yüksek oranda kullanılmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. 800 g'lık Kompozit Pestisit Kutusu [16].

## 2.2. Plastik Ambalajlar

Plastik, petrokimya sanayinde, petrol esaslı ürün veya yan ürünler ile doğalgazı ham madde olarak kullanıp bunların kimyasal dönüşümleri ile elde edilen önemli madde gruplarından biridir. Hafif olmalarının yanında paslanmaz ve korozyona uğramaz olmaları, yüksek ısı ve elektrik izolasyonu sağlamaları, kolay hasara uğramamaları, esnek ve yumuşak olmaları ve kolay şekil verilebilme gibi özellikleri; plastikleri vazgeçilmez paketleme malzemesi yapmıştır. Plastik hafif olması yanında istenilen şeklin verilebilmesi dolayısıyla göze çarpan bir ambalaj malzemesidir. Teknolojinin gelişmesiyle, tasarım çalışmaları, malzeme ve formların çeşitlenmesiyle birlikte, plastiklerin ambalaj sektöründeki payları her geçen gün artmaktadır. Plastik ambalajlar çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [17].

2014 yılında yaklaşık 300 milyon ton olan dünya toplam plastik üretiminin % 25'i Çin, % 21'i tüm Avrupa, % 20'si NAFTA (Kuzey Amerika Serbest Ticaret Bölgesi) ülkeleri, % 16'sı da Çin dışındaki Asya ülkeleri tarafından gerçekleştirilmiştir. Türkiye 8.3 milyon ton plastik mamül üretimi bakımından % 2.8 pay ile dünya sıralamasında yedinci sırada, AB ülkeleri içinde Almanya dan sonra ikinci sırada yer alırken, plastik ambalaj mamullerinde ise 3.2 milyon ton üretimle dünya toplam üretiminden % 2.6 pay alarak dünya sıralamasında dokuzuncu, AB ülkeleri içinde de Almanya ve İtalya'dan sonra üçüncü sıraya yerleşmiştir. Ülkemizde plastik mamül üretiminde 3.24 milyon ton ile plastik ambalaj malzemeleri üretimde ilk sırada yer almaktadır. Ayrıca plastik mamül tüketiminin % 40'ı ambalaj sektöründe gerçekleşirken, plastik ambalajların % 10'u tarım sektöründe kullanılmaktadır [18, 19].

Plastik ambalaj sektöründe çok sayıda firma çok değişik mamuller üretmekte ve firmaların mamuller bazına üretim kapasiteleri belirli bir birim üzerinden tarif edilememektedir. Ülkemizde plastik sektöründe çoğu küçük ve orta ölçekli firmalar olmak üzere 6.000'e yakın firma faaliyet göstermektedir. 160 binden fazla kişiye istihdam sağlayan plastik sektöründeki 6.000'e yakın firmanın % 63'ü mamul üreticisidir. Plastik ambalaj sektörünün % 67'si flexible plastik, % 18'i tekstil plastik ve % 15'i sert plastik ambalaj mamullerinden oluşmaktadır [18].

Plastik ambalaj petrol rafinerilerinden çıkan çeşitli ürünlerin petrokimya tesislerinde işlenmesi ile elde edilmektedir. Dünyada üretilen toplam petrolün sadece % 4'ü plastik üretimi için kullanılmaktadır. Plastik üretiminde kullanılan bu % 4 oranının ise sadece % 3'ü plastik ambalaj üretiminde kullanılmaktadır. Plastikler hem daha az malzeme ile daha çok ambalaj üretilebileceği için, hem de şekil verme kolaylığından dolayı sektörde daha da tercih edilebilir bir hale gelmiştir. Türkiye'de plastik hammaddeleri (termoplastikler) tüketiminin ağırlığını komodite plastikler (PE, PP, PVC, PS) oluşturmaktadır [20].

Tarım ilaçlarının plastik ambajında kullanılan malzemeler aşağıda irdelenmiştir.

### 2.2.1. Yüksek Yoğunluklu Polietilen Ambalajlar (HDPE)

Doğal olarak süt rengi görünümündedir. Bu nedenle berraklığın önemli olduğu ürünlerde kullanılmaz. En çok kullanılan plastiklerden birisidir. Düşük maliyetli, kolay şekillenebilmesi, alçak yoğunluklu polietilene göre daha sert ve kırılmaya dayanıklı olması nedeni ile geniş bir kullanım alanına sahiptir. Su buharı ve gaz geçirgenliği de alçak yoğunluklu polietilene oranla 2-3 kat daha düşüktür. Koku geçirmezlik özelliği de oldukça yüksektir. Yüksek



yoğunluklu polietilenin yumuşama sıcaklığı suyun kaynama noktasından daha yüksek olduğu için (130°C), ambalajı ile birlikte buharda sterilize edilen ürünler için kullanılabilir. Isıl yapışma sıcaklığı 135-150°C, kullanım sıcaklıkları -50°C, +100°C arasında olan HDPE; şişe, varil vs yapımında başarılı sonuçlar vermektedir [21].

### 2.2.2. Polietilen Terafitalat Ambalajlar (PET)

Polyester ailesine ait termoplastik bir malzemedir. Isıl işlenmesine bağlı olarak, amorf (Şeffaf) ve yarı-kristal (Opak ve beyaz) malzeme olarak mevcuttur. Çekme, gerilme ve kopma direnci çok yüksektir. Kolay kolay aşınmaz. Son derece saydam olup, su buharı, oksijen, aroma ve yağ geçirmezlik özellikleri iyidir. En önemli kullanım avantajı tamamen geri dönüşebilir olmasıdır. PET kalınlığına bağlı olarak yarı sert ve sert olabilir. Çok hafiftir ve iyi bir gaz ve nem bariyeri olarak kullanılır. Doğal olarak renksiz ve şeffaftır. İnce film olarak üretildiğinde, PET sıklıkla alüminyum ile kaplanır, opak bir hale gelir. PET şişeler, mükemmel bariyer malzemesi olup, özellikle sıvılar için çok yaygın kullanım alanı vardır. Çeşitli boyutlarda pestisit kutuları PET plastiğinden yapılmaktadır [22].

### 2.2.3. Polipropilen Ambalajlar (PP)

Yüksek yoğunluklu polietilene göre daha parlak ve durudur. Kimyasal maddelere, ısıya ve aşırı yorulmaya dayanıklı bir maddedir. Orta sertliğe ve parlaklığa sahip plastiklerdir. Ambalaj yapımında kullanılan plastiklerin en düşük yoğunluklu olanıdır. Yağ geçirmezlik özelliği ve yırtılmalara karşı direnci iyidir. Üretimi sırasında germe işlemi uygulanarak OPP (Oriented polipropilen) elde edilmekte ve böylelikle malzemenin fiziksel özellikleri değiştirilerek, örneğin nem geçirgenliği azaltılabilmektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklara (130°C'ye kadar) dayanabilmesi, kimyasal ve elektriksel direncinin fazla olması da OPP'yi benzerleri arasında tercih edilir duruma getirmiştir [21]. Özellikle ilaç kutuları ve kapakları polipropilen plastiklerden yapılmaktadır. Sıvı (EC) formülasyon içeren tarım ilaçlarının ambalajlarında Pestisit üreticileri tarafından özellikle HDPE (Şekil 2) ve PET (Şekil 3) ambalajların 0.5 L, 1 L ve 5 L ebatları yüksek oranda, PP ambalajlar ise düşük yoğunlukta tercih edilmektedir.



Şekil 2. 1 L'lik HDPE Pestisit Kutusu [23].



Şekil 3. 5L'lik PET Pestisit Kutusu [24].

## 2.3. Metal Ambalajlar

Metal, yeryüzü tabakasını oluşturan çeşitli minerallerin işlenerek saflaştırılması sonucunda üretilir. Metaller değişik element ve elementlerin bileşiminden oluşur ve bu elementlerin adı ile anılır. Ambalaj endüstrisinde en çok kullanılan metaller teneke ve alüminyumdur. Metallerin geri dönüştürülmesi ile her çeşit metal malzeme üretilebilir. Türkiye'de metal ambalajlar, boyaların, endüstriyel ürünlerin ve tarım ilaçlarının ambalajlanmasında kullanılmaktadırlar [20]. Çelik, alüminyum ya da ikisinin birleşiminden yapılan metal kutular, içeriklerine ya da ortamın koşullarına göre değişkenlik gösterir. Metal kutu üretiminde en çok kullanılan malzeme çeliktir. Farklı tip çelik levhalardan üretilen metal kutular çeşitli ürünlerin ambalajı olarak kullanılır [25].

Dünya ambalaj sanayi pazarı 450 milyar dolar büyüklüğündedir ve pazarın % 36'nı kağıt-karton ambalaj, % 34'nü plastik ambalaj, % 17'ni metal ambalaj ve % 10'nu cam ambalaj oluşturmaktadır. Ülkemizde ise 2013 yılı verilerine göre metal ambalaj üretimi yaklaşık 600 bin ton civarında olup, % 7'lik paya sahiptir [14].

### 2.3.1. Krom Kaplamalı Çelik Kaplar

Çelik üzerine kalaydan başka krom ve krom oksit gibi kaplama maddeleri de kullanılabilir. Bu kaplamalar kalaydan çok daha incedir (4–860 mg/m<sup>2</sup>), fakat koruyuculuğu aynıdır. Kalaysız çelik kaplar sıvıların kutulanmasında ve şişe kapsüllerinde büyük oranda kullanılmaktadır [13, 25].

### 2.3.2. Alüminyum Kaplar

Metal kutu materyali olarak çelikten başka son zamanlarda alüminyum da fazlaca kullanılmaktadır. Alüminyum, hava koşullarına karşı daha dayanıklıdır, hafiftir ve kolay şekillendirilir. Ancak asitlere karşı hassas olması nedeni ile aynı kalınlıktaki kalaylı çeliğe kıyasla daha dayanıksızdır ve en önemlisi de lehimlenmesi zordur. Bununla birlikte alüminyum, konteyner imalatından ilaç kutularına kadar çok çeşitli ambalaj uygulamalarında mükemmel sonuç vermektedir [13, 25]. EC formülasyonlu (yazlık ve kışık yağlar) ilaçların ambalajlarında düşük oranda Krom kaplamalı çelik kaplar ile alüminyum kutular pestisit imalatçıları tarafından tercih edilmektedir.

## 3. Sonuç

Ambalaj bir ilacın en önemli unsurlarından birisidir. İyi bir ambalaj içerisinde olmayan pestisitten başarılı sonuç almamız mümkün değildir. Pestisit ambalajlarının ilacın formülasyon tipine, formülasyondaki kimyasal bileşiklerin yapısına, satılan miktara, tek kullanımlık durumuna, yeniden doldurulabilmesine, suda çözülebilmesine, raf ömrüne ve depolama koşullarına göre ambalaj imalatçıları tarafından özen gösterilerek güvenli bir şekilde üretilmesi gerekmektedir. Tarımsal üretimde kullanılan ilaçların; uygun, temiz, ilacın ambalaj kabını ve ambalaj kabının da ilacı olumsuz etkilemediği ambalajlara konulması, tarımsal mücadelede başarı şansını artırırken, pestisitlerin insan ve çevre sağlığına olan olumsuz etkilerini minimum seviyeye indirecektir. Bu bağlamda ülkemizde sıvı (EC) formülasyon içeren tarım ilaçlarının ambalajlarında pestisit imalatçıları tarafından plastik ambalajlardan özellikle HDPE ve PET ambalajların farklı ebatları (0.5 L, 1 L ve 5 L) kullanılırken, ıslanabilir toz (WP) ve toz formülasyon içeren tarım ilaçlarının ambalajlarında ise kağıt ambalajlardan özellikle kompozit kutuların 200 g, 400 g ve 800 g olanlarının tercih edildiği görülmektedir. Pestisit ambalaj sektöründe çevre dostu teknolojilere destek verilmesi ve ambalaj etiketlerinin kabul edilen bir yönetim programına göre düzenlenmesi yararlı olacaktır.

## 4. Kaynaklar

- [1] FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations), International Code of Conduct on the Distribution and Use of Pesticides. Retrieved on 2007-10-25, 2002.
- [2] TÜİK (Türkiye İstatistik Kurumu), Tarımsal Yapı ve

Üretim. <http://www.tuik.gov.tr>, Erişim tarihi: 10.02.2016.

- [3] Bayraktar, F., Kağıda Dayalı Ambalaj Malzemeleri Sektör Araştırması. Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş., s. 60, Ankara, 2004.
- [4] Çakıcı, L., İşletmelerde Ambalaj Sorunları ve Ambalajlama Alanındaki Çalışmalar. Ankara Üniversitesi Siyasal Bilgiler Fakültesi Yayın No: 559, s. 246, Ankara, 1987.
- [5] Elmas, P., Teknoloji ve Yaratıcılığın Pirim Yaptığı Sektör Plastik Ambalaj Sektörü, İzmir Ticaret Odası, s. 4, 2010.
- [6] Demirci, B., Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu. Plastik Sanayicileri Federasyonu, s. 36, İstanbul, 2013.
- [7] Anonim, Ambalaj Sektörü Sektör Raporu. Ekonomi Bakanlığı, s. 17, Ankara, 2012.
- [8] ECPA (European Crop Protection Association), Annual Review 2005-2006. pp. 20, Belgium, 2006.
- [9] Anonim, A Study to Help Identify Sustainable Options for the Future. Options for Agricultural Waste Collection, pp. 72, 2003.
- [10] Canefe, K. ve Üzgü, E., Tarım İlaçlarının Ambalajlanmasında Kullanılan Plastik Materyaldeki Pestisit Kalıntıları Üzerinde Araştırmalar. Eczacılık Fakültesi Dergisi, 11-1: 53-70, 1981.
- [11] Hansen, R.J. and Palmer, L.P., Pesticide Container Collection and Recycling in Minnesota. Pesticide Waste Management Technology and Regulation, 5: 44–62, 1992.
- [12] Karayel, B., Çukurova Bölgesinde Atık Pestisit Kaplarının Yönetimi Üzerinde Bir Çalışma. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 71, Adana, 2010.
- [13] Anonim, Ambalajlama Malzemesi. TC Milli Eğitim Bakanlığı, s. 90, Ankara, 2011.
- [14] Zaimoğlu, S., Türkiye Kağıt ve Kağıt Ürünleri Sektör Meclisi. Türkiye Odalar ve Borsalar Birliği (TOBB), s. 58, Ankara, 2012.
- [15] Sakarya, S. ve Canlı, Ş., Kağıt-Karton Sektör Raporu. Orta Anadolu İhracatçı Birlikleri, s. 26, 2011.
- [16] Anonim, [www.bayergarten.at/](http://www.bayergarten.at/) Erişim tarihi: 10.02.2016.
- [17] SEPA (Sert Plastik Ambalaj Sanayicileri Derneği), Dünya'da ve Türkiye'de Sert Plastik Ambalaj Sektörü. S. 10, İstanbul, 2007.
- [18] Köseoğlu, A., Konya Plastik Sektörü Yatırımları. Mevlana Kalkınma Ajansı, s. 16, Konya, 2014.
- [19] Eroğlu, Y., Türkiye'de Plastik Sektörü ve Maliyet Tasarrufu Tekniklerinin Önemi. Türk Plastik Sanayicileri Araştırma, Geliştirme ve Eğitim Vakfı (PAGEV), s. 25, İstanbul, 2015.
- [20] Demircioğlu, İ. Ambalaj Sektörü Profili. İstanbul Ticaret Odası Etüt ve Araştırma Şubesi, s. 17, 2003.
- [21] Demir, M., Plastik Esaslı Ambalajlar. Ambalaj Ders Notları, s. 6, 2003.
- [22] Anonim, Polipropilen Çuval Üretim Tesisi Fizibilite Raporu. Dicle Toplumsal Araştırmalar Merkezi Derneği (DİTAM), s. 51, Diyarbakır, 2014.
- [23] Anonim, [www.syngenta.com.tr](http://www.syngenta.com.tr), Erişim tarihi: 10.02.2016.
- [24] Anonim, [www.dowagro.com.tr](http://www.dowagro.com.tr), Erişim tarihi: 10.02.2016.
- [25] Anonim, Metal Ambalaj. TC Milli Eğitim Bakanlığı, s. 42, Ankara, 2012.

# REGULATIONS AND STANDARDS OF FORMALDEHYDE EMISSION AND VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS FROM WOOD-BASED PANELS

## AHŞAP ESASLI LEVHALARDAN AYRIŞAN FORMALDEHİT EMİSYONU VE ORGANİK UÇUCU BİLEŞİKLER İÇİN YÖNETMELİKLER VE STANDARTLAR

Tolga Kaptı<sup>a</sup>, Nadir Ayrılmış<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Polisan Kimya, Dilovası Organize Sanayi Bölgesi 1. Kısım Liman Cad. No:7 41455 Dilovası/ Kocaeli, Türkiye, E-posta: t.kapti@polisan.com.tr

<sup>b</sup> Department of Wood Mechanics and Technology, Forestry Faculty, Istanbul University, Bahcekoy, Sariyer, Istanbul, Turkey, E-posta: nadiray@istanbul.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada mobilya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan yongalevha ve MDF gibi ahşap esaslı levhalardan ayrışan formaldehit emisyonu ve uçucu organik bileşikler (VOCs) ile bu konuda ulusal ve uluslararası yönetmelikler araştırılmıştır. Bu konuda Dünyada, Avrupa'da ve ülkemizde yasal düzenlemeler belirtilmiştir. Çalışma sonuçları ülkemizde faaliyet gösteren ahşap esaslı levha fabrikalarının bu malzemelerden mobilya üreten fabrikaların standart ve yönetmelikler ile ilgili bilgi sahibi olması bakımından yararlı olacaktır.

**Anahtar kelimeler:** formaldehit emisyonu, uçucu organik bileşikler, ahşap esaslı levhalar, üre-formaldehit tutkallı, standart

### Abstract

In this article, the regulations and standards of formaldehyde emission and volatile organic compounds (VOCs) emitted from wood-based panels produced with adhesives containing free-formaldehyde. The regulations and standards used in World, Europe, and Turkey were extensively investigated. The results of this study will be useful for the wood-based manufacturers and furniture industry.

**Keywords:** formaldehyde emission, volatile organic compounds, wood-based panels, urea-formaldehyde adhesive, standard

### 1. GİRİŞ

Odon esaslı ürünlerden yayılan formaldehit emisyonu yaşam alanlarında insan sağlığını tehdit eden en önemli formaldehit kaynağıdır. İnsanlar, bu ürünlerin üretiminden, bitirme işlemlerine kadar devamında da nihai kullanıcı olarak özellikle iç ortamlarda formaldehit emisyonunun olumsuz etkileri ile karşı karşıya kalmaktadır. Emisyon salınımı, özellikle değişken sıcaklık ve bağıl nem koşullarında levha ürünün üretimden sonra da uzun süreler devam edebilmektedir. Bu sebeplerle formaldehit içeren bağlayıcılarla üretilen odun esaslı levhaların ortama bırakacakları formaldehit emisyonlarına belli sınırlamalar getirilerek emisyon değer sınıfları oluşturulmuş ve

sınırlamalar yasal yaptırımlarla güvence altına alınmaya başlanmıştır [1]. Özellikle hastaneler, çocuk bakım evleri, bebek mobilyalarında insanların bağışıklık sistemlerinin yetişkin sağlıklı insanlara göre daha zayıf olması nedeniyle ahşap esaslı levhalardan ayrışan kansorejen formaldehit ve uçucu bileşiklerin standartların ön gördüğü sınır değerlerin altında olması önem arz etmektedir.

Avrupa ülkelerinde yapı ürünlerinden kaynaklanan iç ortam emisyonlarını azaltmak için etiketleme düzenlemeleri geliştirilmiştir. Bazı Avrupa Birliği ülkeleri, aynı zamanda yapı ürünlerinden salınan uçucu organik bileşiklerin (VOCs) emisyonları üzerinde baskı oluşturma zorunluluğu olduğuna karar vermiştir. Örneğin Almanya 'da döşeme malzemesinden kaynaklanan emisyonlar Yapı Ürünlerinin Sağlık Açısından Değerlendirilme Komitesi (AgBB) planına göre değerlendirilmektedir.

### 2. Dünyada, Avrupa'da ve Türkiye'deki Ahşap esaslı levhalarda Formaldehit ve VOCs emisyonu düzenlemeleri ve standartları

2004 yılında Dünya Sağlık Örgütü (WHO – World Health Organization)'ne bağlı Uluslararası Kanseri Araştırmaları Ajansı (IARC - The International Agency for Research on Cancer) tarafından bilimsel araştırmaları baz alınarak, formaldehit "insanlar için olasılıkla karsinojenik (Grup 2A)" sınıflandırmasında "insanlar için karsinojenik (Grup 1)" sınıfına yükseltmişti önerilmiştir. Bu gelişme yasal bir bağlayıcılık içermemesine karşın çalışanların ve tüketicinin dikkatini çekmiştir. Özellikle "yeşil" organizasyonlar, standart ve düzenleme kurumları ve üreticileri bu konuya karşı reaksiyon göstermişlerdir. Bunun üzerine Avrupa'da ve Amerika'da birçok araştırma merkezi formaldehitin insan sağlığı üzerine etkilerini araştıran çalışmalar başlatmıştır. Avrupa'da FormaCare, Formaldehit konseyi tarafından yürütülen çalışmalar sonucunda birçok Avrupa ülkesinde iş sağlığı ve güvenliği bakımından formaldehit emisyonu tekrardan revize edilmiştir. Amerika'da ise Çevre Koruma Ajansı (EPA – U.S. Environmental Protection Agency) formaldehit sınıflandırmasını değiştirmeden önce, Ulusal Kanseri Enstitüsü'nün (National Cancer Institute) çalışmalarının sonuçlarının bitmesini beklemiştir [2].

2006'nın Kasım ayında IARC nihayi raporunu yayınlamak, formaldehitin insan için karsinojenik olduğuna dair yeterli kanıtın olduğunu belirterek

formaldehiti "insanlar için kasinogenik (Grup1)" sınıfına dahil etmiştir. Bununla birlikte, Avrupa Kimyasallar Ajansı (ECHA – European Chemicals Agency) formaldehit sınıflandırmasını güncelleyerek "şüpheli kanserojen (cat2)" den "insanlar için kanserojen kabul edilen (cat1b)" sınıfına geçirmiştir ve bu kanun Nisan 2015'de yürürlüğe girmiştir. Benzer şekilde 2010 yılında, Amerika'da EPA formaldehit ile ilgili sınıflandırmasını "muhtemel kanserojen sınıfı (B1)" olarak güncellemiştir [3].

Avrupa'da geçerli olan ahşap esaslı levhalarda formaldehit emisyonu limit değerleri, standartları ve test metodları tablo 1'de verilmiştir. 2004 yılından itibaren E1 ve E2 sınıfları EN 13986 Avrupa standardına yerleşmiş, özellikle tutkallar için E1 ve E2 sınıflandırılması ürün prosesinin bir parçası haline gelmiştir. 2006 yılında E1 emisyon sınıfı Avrupa Panel Federasyonu (EPF - European Panel Federation) üyeleri için zorunlu hale getirilmiştir. Avrupa'da yeni bir emisyon sınıfı olarak çevre dostu ürünlerde "Blue Angel" sertifikası getirilmiştir. Bu sertifika için ahşap esaslı levha E1 limit değerlerinin yarısı 0,05 ppm formaldehit emisyonu limitinde olmalıdır. 2008 yılında EPF kendi standartlarını revize etmiştir (PB için 4 mg/100g, MDF için 5 mg/100 g). Buna sebep İKEA kendi formaldehit emisyon limitlerini revize ederek perforator metoduyla (EN 120) PB için max. 4 mg/100 g ve chamber test metoduyla (EN 717-1) max. 0,06 ppm olarak belirlemiştir. Günümüzde Japonya ve Güney Kore'de E1 sınıfına ilave olarak E0 ve süper E0 formaldehit emisyonlu üre-formaldehit tutkalları ticari olarak kullanılmaktadır [4].

Tablo 8. Avrupa formaldehit standartları.

Levha tipi	Test metodu	Standartlar	Limit değerler
Yonga Levha (PB), MDF	EN 120:1992 Perforatör Metot Ekstraksiyon	EN 13986:2002 BS 8509-2008+A1:2011 FIRA/FRQG C001:2008	≤8 mg/100 g E1 >8 mg/100 g E2 ≤30 mg/100 g E2
Tüm Ahşap Paneller	EN 717-1:2004 Chamber Test Metodu	EN 13986:2002 FIRA/FRQG C001:2008	≤0.124 mg/m <sup>3</sup> , E1 >0.124 mg/m <sup>3</sup> , E2
Tüm Ahşap Paneller	EN 717-2:1994 Chamber Test Metodu	EN 13986:2002	≤3.5 mg/m <sup>2</sup> .h

2008 yılında European Commission's Scientific Committee on Occupational Exposure Limits (SCOEL) yaptığı çalışmalar sonucunda formaldehit için Mesleki Maruziyet Sınır Değerler (OELs) verilerini şu şekilde belirlemiştir. Konu ile ilgili limitler her geçen yıl düzenlenmektedir.

- 0.2 ppm Zaman Ağırlıklı Ortalama (TWA - Time Weighted Average)
- 0.4 ppm Kısa Süreli Maruziyet Limitleri (STEL - Short-Term Exposure Limits)

Avrupa'da ahşap esaslı levhalarda formaldehit emisyonu için çoğunlukla kullanılan limitler şu şekildedir;

- Ahşap esaslı ürünlerde E1 sınıf formaldehit emisyonu 120 µg/m<sup>3</sup>'dir (28 günlük havalandırılmış depolama değerleri). Çoğu Avrupa ülkesinde (Avusturya, Danimarka, Almanya, İtalya) sadece E1 sınıfı paneller ülkede kullanılmaktadır.
- Avrupa'da harmonize edilmiş iç ortam hava limit değerleri (LCI – Lowest Concentration of Interest) formaldehit için 100 µg/m<sup>3</sup>'dir (28 günlük havalandırılmış depolama değerleri). Bu düzenleme Belçika ve Almanya'da kullanılmaktadır.
- Farklı ülkelerde farklı ürünlerde kullanılan formaldehit ve VOC emisyonu içeriklerini belirten etiketlemeler kullanılmaktadır. Bu etiketleri alabilmek için farklı formaldehit emisyonları farklılık göstermektedir. EMICODE, Indoor Air Comfort, Blue Angel, M1 eko-etiketlemelerden bazılarıdır. (bu etiketlere sahip olabilmek için maksimum emisyon değerleri 24 ile 50 µg/m<sup>3</sup> formaldehit emisyonu arasında değişim göstermektedir.)
- Fransa'da French A+ class, Kuzey Amerika'da LEED v4 ve Avrupa'nın birçok ülkesinde kullanılan Indoor Air Comfort GOLD formaldehit limit değerlerini ürünlerinde maksimum 10 µg/m<sup>3</sup> olarak belirlemiştir.

Amerika'da Kaliforniya Hava Düzenleme Kurulu (CARB - California Air Resources Board) 2009 yılında Airborne Toxic Control Measure (ATCM 93120) adında bir düzenleme yayınlamıştır. Bu düzenleme içerisinde Sert Ağaçtan Kontrolplak (HWPW - Veneer ya da Kompozite içerikli), Yonga levha ve MDF dahil edilmiştir. Bu standartta kullanılan test metodları, limitler ve standart içerikleri tablo2'de verilmiştir. Formaldehit emisyon testleri bu standarta göre ya büyük ölçekli Chamber Test metoduyla (ASTM E 1333) ya da orta ölçekli Chamber test metodu (ASTM D 6007) kullanılarak yapılabilmektedir [5].

Tablo 2. Amerika'da kullanılan formaldehit standartları.

Ürün Çeşidi	Test Metodu	Kapsayan Standartlar	Limit Değerleri
Yongalevha (PB), MDF ve Kontrolplak (HWPW)	ASTM D 5582:2000 Desikatör Metodu	CARB ATCM Section 93120: Formaldehit Düzenlemesi	NA (Yasal metot içermemektedir)
Tüm Tip Ahşap Paneller	ASTM D 6007 Chamber Metodu	CARB ATCM Section 93120: Formaldehit Düzenlemesi (Primary Method) 24 CFR 3280.308 Body and Frame Construction Requirements	CARB Phase 2

Tüm Tip Ahşap Paneller	ASTM 1333 Chamber Metot	CARB ATCM Section 93120: Formaldehit Düzenlemesi (Secondary Metot)	CARB Phase 2
------------------------	-------------------------	--	--------------

Düzenlemenin gerektirdiği formaldehit emisyon limitleri ASTM E 1333-96 (2002)'de belirttiği üzere ayrı ahşap esaslı paneller için tablo 3'de gösterilmiştir.

Tablo 3. Ahşap içerikli malzemeler için formaldehit satandart limitleri (CARB Standartı).

CARB Phase 2 Formaldehit Emisyon Standart Limitleri (parts per million – ppm)					
Yürürlük Tarihi	HWPW-VC	HWPW-CC	Yongalevha	MDF	tMDF
Ocak 2010	0,05				
Ocak 2011			0,09	0,11	0,13
Haziran 2012		0,05			

HWPW-VC: Sert ağaç Kontrplak-ahşap içerikli  
HWPW-CC: Sert ağaç Kontrplak-Kompozit içerikli  
tMDF: ince MDF

Son yıllarda formaldehitin yanısıra ahşap esaslı levhalarda total organik uçucu bileşikler (TVOC) için farklı ülkelerde düzenlemelere gidilmeye başlanmıştır. Ürünlerden yayılan TVOC'nin ölçülmesi ve bir standarta bağlanması sonucu iç ortamda kullanılan ahşap esaslı ürünlerin de emisyonlarının belirlenmesi ve sertifikalandırılması önem arz etmeye başlamıştır. Bu sebepten birçok standart ve düzenleme Avrupa'da kullanılmaya başlanmıştır.

Tablo4'de Avrupa'daki bazı düzenlemeleri göstermektedir. Avrupa Birliği'nde CEN tarafından yayınlanan CEN/TS 16516:2013 "Construction products-Assessment of release of dangerous substances-Determination of emission into indoor air" ve Chamber Test metodu kullanılarak birçok ürüne uygulanmaktadır. Fransa etiketleme sistemi olarak kullanılan Decree 2011-321 ise inşaat malzemesi olarak kullanılan birçok malzemenin uçucu organik bileşik emisyonlarını belli bir standarta tutmaktadır [6].

Tablo 4. Avrupa'daki kullanılan VOC düzenlemeleri

	Düzenleme	Metot
EU	Construction Product Regulation (CPR)	CEN/TS 16516:2013 ISO 16000-9
FR	Decree 2011-321 French labelling	ISO 16000-9 ISO 16000-3, 6
DE	Health-related Evaluation of Emissions of Volatile Organic Compounds (VOC, VOC and SVOC) from Building Products	AgBB ISO 16000-9
BE	Royal Decree establishing the threshold levels of emissions to the indoor building products for specific intended use	CEN/TS 16516:2013 ISO 16000-9

Amerika'da inşaat malzeme sektöründe özellikle iç ortamda kullanılan malzemeler için Kaliforniya halk sağlığı departmanı (CDPH - California Department of Public Health) tarafından yayınlanan CDPH Section 01350 standartı kullanılmaktadır ve birçok sertifika programı tarafından ölçülerek belgelendirilmektedir (LEED, National Green Building Standard, GreenGuard gibi). Ofis malzemelerinin standarta bağlandığı ANSI/BIFMA M/1-2011 sertifikasının limit değerleri tablo 5 de verilmiştir.

Tablo 5. ANSI/BIFMA M/1-2011 sertifikası için mobilyalardaki iç ortam VOC emisyon değerleri.

Kimyasal	Emisyon Limiti (Mobilya)	Emisyon Limiti (Sandalye)
TVOC <sub>toluen</sub>	≤ 0,5 mg/m <sup>3</sup>	≤ 0,25 mg/m <sup>3</sup>
Formaldehit	≤ 50 ppb	≤ 25 ppb
Total Aldehit	≤ 100 ppb	≤ 50 ppb
4-Fenilkloroheksan	≤ 0,0065 mg/m <sup>3</sup>	≤ 0,00325 mg/m <sup>3</sup>

Türkiye'de ahşap esaslı panellerde formaldehit emisyonunu düzenleyen standartlar ahşap, test metotları ve limitleri tablo 6'da verilmiştir. Yonga levha ve MDF için formaldehit ölçümleri EN 120'ye göre ve EN 717-1'e göre yapılırken kontrplak için EN 717-1 ve EN717-2'e göre yapılmaktadır. Türkiye'de henüz ahşap esaslı paneller için uygulanan bir VOC ölçümü standardı ya da düzenlemesi bulunmamaktadır. Bu konuda Avrupa Birliği'nde kullanılan VOC düzenlemeleri esas alınmaktadır. Yakın gelecekte ahşap esaslı levhalardan formaldehit emisyonuna ilave olarak VOCs değerleri içinde bir sınırlama getirilecektir.

Tablo 6. Yonga levha ve MDF için formaldehit standart emisyon değerleri.

Sınıf	Test Metodu	Limit Değerler
E1 Sınıfı	Perforatör (EN 120)	Muhteva ≤8 mg/100 gr fırın kurusu levha kütlesi
	Ahşap esaslı levhalar - Formaldehit salınımının tayini - Bölüm 1: Oda metodu ile formaldehit yayılması (EN 717-1)	Salınım ≤0,124 mg/m <sup>3</sup> hava
E 2 Sınıfı	Perforatör (EN 120)	Muhteva >8 mg/100 gram fırın kurusu levha kütlesi ve Muhteva ≤20 mg/100 gram fırın kurusu levha kütlesi
	Ahşap esaslı levhalar - Formaldehit salınımının tayini - Bölüm 1: Oda metodu ile formaldehit yayılması (EN 717-1)	Salınım >0,124 mg/m <sup>3</sup> hava ve ≤0,3 mg/m <sup>3</sup> hava.

## SONUÇ

Ahşap esaslı levhalardan ayrılan formaldehit emisyonu VOCs önemi Dünyada ve ülkemizde giderek artmakta olup



bu konuda yasal düzenlemelerde sürekli gelişmektedir. Ülkemizde Avrupa Birliği uyum süreci kapsamında insan sağlığını korumak bakımından VOCs konusunda gerekli önemi göstermeli ve yasal düzenlemeler getirmelidir. Formaldehit emisyonu bakımından ahşap esaslı levhalardan formaldehit emisyonu konusunda yasal düzenlemeler bulunmaktadır. Bu konuda insanların bilinçlenmesi ve devletin de yasal düzenlemeleri arttırmasıyla levha üreticileri ve reçine üreticilerinin formaldehit emisyonu ve VOCs konusunda limit değerlerini daha düşürmesi kaçınılmaz olacaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] Özlüsoylu, İ ve İstek A. Formaldehyde emission and its effect on human health released from panels used in furniture production, Selçuk Univ, Technic Online J. e Dergisi Vol. Special issue (UMK-2015), 333-343, 2015.
- [2] Roffael E. Volatile organic compounds and formaldehyde in nature, wood and wood based panels. European Journal of Wood and Wood Products 64 (2), 144-149, 2008.
- [3] International Agency for Research on Cancer (IARC). Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxy-2-Propanol. World Health Organization, Lyon,France, 2006.
- [4] Kantner W. Adhesive Developments Concerning Formaldehyde in Europe, Proceedings of the Technical Formaldehyde Conference, WKI, Hanover, Germany, 13-14 March 2008,
- [5] Athanassiadou, E. Formaldehyde free aminoplastic bonded composites. Proceedings of the 5th International Conference on Environmental Pollution, Aristotelian University, Thessaloniki,Greece, 770-774, 2010.
- [6] Gelbke H.P., Formaldehyde: The Toxicological Profile and Regulatory Issues, Formaldehyde Conference WKI Technical Workshop, Hanover, Germany, 13-14 March 2008,

# COMPARISON OF ACOUSTIC-BASED NONDESTRUCTIVE TEST METHODS FOR ASSESSING THE BENDING PROPERTIES OF LUMBERS

## YAPI KERESTELERİNDE EĞİLME ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİNDE AKUSTİK ESASLI TAHRİBATSIZ TEST YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Türker DÜNDAR<sup>a</sup>, Hızır Volkan GÖRGÜN<sup>b</sup>

<sup>a</sup> İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye, E-posta: dundar@istanbul.edu.tr

<sup>b</sup> İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye, E-posta: volkan.gorgun@istanbul.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, ahşap yapı kerestelerinde eğilme özelliklerinin belirlenmesinde, iki akustik esaslı tahribatsız test yönteminin etkinliği karşılaştırılmıştır. Bu amaçla 53 adet karaçam (*Pinus nigra var. pallasiana arnold.*) kereste üzerinde tahribatsız test yöntemlerinden stres dalga ve boyuna vibrasyon yöntemleri, tahribatlı test yöntemlerinden statik eğilme direnci ve elastikiyet modülü testleri uygulanmıştır ve sonuçları istatistiki açıdan karşılaştırılmıştır.

Test sonuçları incelendiğinde; gerek statik elastikiyet modülünün gerekse eğilme direncinin tayininde boyuna vibrasyon yönteminin, stres dalga yöntemine oranla daha başarılı olduğu tespit edilmiştir. Eğilme direncinin belirlenmesinde, kusurlarla ilgili ekstra bir değerlendirme yapılması önerilmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Stres dalga, Boyuna vibrasyon, Tahribatsız test yöntemleri, Eğilme, Yapı kerestesi.

### Abstract

In this study, efficents of two acoustic-based non-destructive test methods were compared for determining of elastic properties on wooden structural beams, For this purpose, stres wave and longitudinal vibration non-destructive test methods and modulus of elasticity and bending strength destructive test methods were performed on 53 Black Pine (*Pinus nigra var. pallasiana arnold.*) structural lumbers. Results compared statistically.

Results showed that; longitudinal vibration method was better than stress wave method for determining modulus of elasticity. For determining bending strength, it is suggested that defects should be considered for better prediction.

**Keywords:** Stress wave, Longitudinal vibration, Non-destructive test methods, Bending, Structural lumber.

### 1. Giriş

Ağaç malzeme (ahşap), düşük yoğunluğuna karşı yüksek dirence sahip olması, ısı ve ses iletkenliğinin düşük olması, kolay işlenebilir olması gibi sayısız avantajlarından dolayı yapı malzemesi olarak tercih edilmektedir. Diğer yapı malzemeleriyle karşılaştırıldığında yenilenebilir bir kaynaktan elde edilmesi, atıklarının çevreye zarar

vermemesi, üretiminde ve kullanımında düşük enerji sarfiyatı ve daha düşük CO<sub>2</sub> emisyonu olması gibi üstünlüklerinden dolayı ekolojik açıdan da ön plana çıkmaktadır [1]. Ancak doğal ve organik bir malzeme olan ağaç malzemenin yapı malzemesi olarak kullanımında bazı dezavantajlar da bulunmaktadır. Ağaç malzemenin heterojen ve anizotropik yapıda olması, doğal ve sonradan oluşabilecek kusurlar barındırabilmesi sebebiyle özellikleri geniş varyasyonlarda olabilmektedir. Bununla birlikte ağacın yetişme yeri şartları, gövde kusurları gibi nedenlerden aynı ağaçtan elde edilen iki kerestenin özellikleri de aynı olmayabilmektedir. Bu durum her bir ağaç malzemenin özelliklerinin ayrı ayrı tespit edilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır.

Ağaç malzemenin özelliklerinin belirlenmesinde geleneksel olarak tahribatlı test yöntemleri kullanılmaktadır. Birçok türünde malzeme kırılana ve/veya deforme olana kadar teste devam edilen bu tür yöntemlerde kesin sonuçlar elde edilmesine karşın, kırılan ve/veya deforme olan malzeme bir daha kullanılamamaktadır. Elde edilen değerler artık kullanılamayacak bir malzeme için kesin olup, örneklemenin yapıldığı ana toplumun nitelikleri istatistiksel yöntemler ile hesaplanmaktadır. Ayrıca bu tür testler ciddi bir laboratuvar altyapısına ihtiyaç duymaktadır. Bu dezavantajlarından dolayı tahribatlı test yöntemlerine alternatif olarak tahribatsız test yöntemleri geliştirilmiştir.

Tahribatsız test yöntemlerinde malzemenin fiziksel ve mekanik özellikleri, malzemeye zarar vermeden, son kullanım yeri performansı ve ekonomik değeri etkilenmeden belirlenebilmektedir [2]. Değerlendirmenin yapıldığı malzemede görsel karakteristiklerin incelenmesinin yanı sıra malzemenin elektriksel, akustik, termik, mekanik vb. özellikleri incelenmektedir. Malzemenin bu özelliklerinin ölçülmesi ve analiz edilmesi suretiyle, diğer nitelikleri arasında istatistiksel olarak ilişkileri araştırılmaktadır. Yapılan çalışmalarda, elde edilen bulguların tahribatlı test yöntemleriyle arasında güçlü ilişkiler bulunduğu tespit edilmiştir [3,4,5,6,7,8,9].

Bu özelliklerden akustik davranışın incelenmesi, özellikle Jayne [10] tarafından tanımlanan temel hipotez ile ortaya konulmuştur. Jayne'e göre, katı bir malzemede, enerji depolanması (dalga hızı) ve enerjinin soğurulması (dalganın enerjisini kaybetmesi) karakteristikleri, malzemenin mekanik özelliklerini belirleyen aynı mekanizma tarafından kontrol edilmektedir [6]. Daha sonra

Galligan ve Courteau [11] ve Bertholf [12] tarafından yapılan çalışmalar da Jane'in hipotezini doğrulamıştır [13,14,15].

Masif ağaç malzemede ses iletim hızı, malzeme yoğunluğu ve dinamik elastikiyet modülü arasında aşağıdaki ilişki bulunmaktadır [16]:

$$MOEd = V^2 \times d \quad (1)$$

MOEd = Dinamik elastikiyet modülü (N/mm<sup>2</sup>)  
V = Ses dalgası iletim hızı (m/ms)  
d = Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)

Ahşapta ses iletim hızı, belli bir mesafede ses dalgalarının geçiş süresi ölçülerek aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir:

$$Vs = L/t \quad (2)$$

Vs = Ses dalgası iletim hızı (m/ms)  
L = Sensör mesafesi (m)  
t = Geçiş süresi (ms)

Ahşapta ses iletim hızı aynı zamanda vibrasyon sırasında oluşan rezonans frekansının ölçülmesi ile aşağıdaki eşitlik üzerinden hesaplanabilmektedir:

$$Vv = 2 \times fr \times l \quad (3)$$

Vv = Ses dalgası iletim hızı (m/ms)  
fr = Vibrasyon frekansı (mHz)  
l = Örnek uzunluğu (m)

Ses dalga geçiş süresinin ölçülmesinde piezoelektrik özellikte sensörler ve zamanölçerler kullanılmakta iken, vibrasyon frekansının belirlenmesinde yine piezoelektrik özellikte sensörler ve osiloskoplar kullanılmaktadır. Her iki durumda da belirlenen ses dalga hızı değeri dinamik elastikiyet modülünün hesaplanmasında kullanılmaktadır. Dinamik elastikiyet modülü ile, statik elastikiyet modülü ve statik direnç değerleri arasındaki korelasyon ve regresyon denklemleri kullanılmak suretiyle test edilen malzemenin statik elastikiyet ve direnç değerleri hesaplanabilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, ses dalga geçiş süresi ve vibrasyon frekansı ölçülmek suretiyle tespit edilen dinamik elastikiyet modülü değerleri arasındaki ilişkilerin belirlenmesi, aynı zamanda her iki yöntemle tespit edilen dinamik elastikiyet modülü değerlerinin, statik eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinin belirlenmesindeki başarılarının karşılaştırılmasıdır.

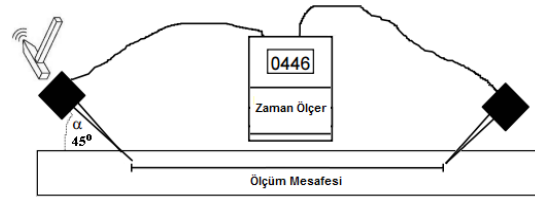
## 2. Malzeme ve Yöntem

Bu çalışmada 60 mm x 80-120 mm x 2000 mm (kalınlık×genişlik×uzunluk) ölçülerinde ve ortalama %15,4 rutubet içeriğine sahip 53 adet Karaçam (*Pinus nigra* var. *pallasiana* arnold.) kerestesi kullanılmıştır. Seçilen keresteler farklı miktarlarda kusurlar içermektedir ve bu kusurlar malzemenin eğilme özelliklerini etkileyen önemli unsurlardandır. Bu sebeple keresteler seçilirken, TS 1265 [17] standardı referans alınarak, I., II., III. sınıf ve sınıflandırma dışı olmak üzere her kalite sınıfından kerestelerin seçilmesine çalışılmıştır. Kerestelerin kalite sınıflarına dağılımları Çizelge 1'de görülmektedir.

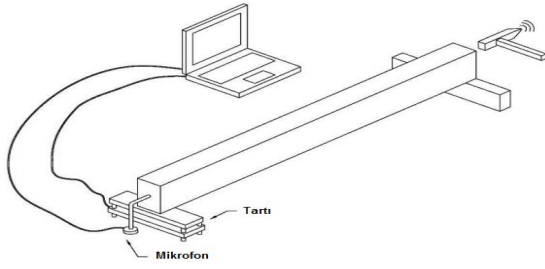
Çizelge 1: Kerestelerin TS 1265 standardına göre kalite sınıflarına dağılımları.

	1. Kalite (En İyi) Sınıfı	
	Adet	%
TS 1265	Adet	20
	%	37,74
	2. Kalite Sınıfı	
	Adet	15
	3. Kalite Sınıfı	
	Adet	14
	Değerlendirme Dışı	
	Adet	4
	%	7,55

Seçilen keresteler üzerinde iki farklı yöntem kullanılarak dinamik elastikiyet modülü değerleri hesaplanmıştır. Kullanılan birinci yöntem stres dalga yöntemi olarak adlandırılmakta olup, malzeme içerisinde oluşturulan ses dalgalarının iki nokta arasındaki geçiş süresinin ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Şekil 1'de görüldüğü gibi, piezoelektrik özelliğe sahip çivi şeklinde iki sensör kereste yüzeyi ile en fazla 45° açı yapacak şekilde belli bir mesafede yerleştirilmiştir (endirekt ölçüm). Sensörlerden bir tanesi başlangıç sensörü, diğeri ise bitiş sensörüdür. Başlangıç sensörüne bir çekiç ile vurulmak suretiyle malzeme içerisinde bir gerilme dalgası oluşturulur ve sensörün bağlı olduğu zamanölçer aynı anda süreyi başlatır. Ses dalgası bitiş sensörüne ulaştığında ise zamanölçer süreyi durdurur. Böylece iki sensör arasında ses dalgalarının geçiş süresi (time of flight) ölçülmüş olmaktadır. Kerestelerin yoğunluğu kereste ağırlığının kereste hacmine oranlanması ile tespit edilmiştir. Ölçülen süre ve sensörler arasındaki mesafe kullanılarak ses iletim hızı Eşitlik 2 ile, sonrasında kereste yoğunluğu ve hesaplanan hız değeri kullanılarak kerestenin dinamik elastikiyet modülü (MOEd) Eşitlik 1 ile hesaplanmıştır.

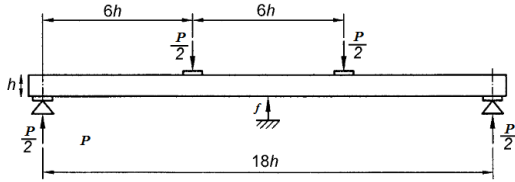


Şekil 1. Stres dalga yöntemi ile ses iletim süresi ölçümü. İkinci yöntemde boyuna vibrasyon frekansı kullanılmıştır. Bunun için boyut ölçümlerinin yapıldığı keresteler, yumuşak poliüretan yastıkları bulunan iki destek üzerine basitçe mesnetlenmiştir. Poliüretan köpüğün işlevi kerestenin temasta bulunduğu nesnelere izole edilmesidir. Kullanılan desteklerden biri aynı anda numunenin ağırlığını da tartmaktadır. Numunenin bir ucuna çekiç ile vurulmasıyla oluşturulan ses dalgası (vibrasyon), numunenin diğer ucuna bulunan yerleştirilen hassas dinamik mikrofon tarafından algılanmakta ve bilgisayarda bulunan dijital bir osiloskopa aktarılmaktadır (Şekil 2). Osiloskopta malzemede oluşan boyuna vibrasyonun frekansı tespit edilmiş ve bu ölçülen bu frekans ve kereste uzunluğu kullanılarak Eşitlik 3 ile ses dalgası iletim hızı hesaplanmıştır. Sonrasında Eşitlik 1 ile dinamik elastikiyet modülü hesaplanmıştır.



Şekil 2. Boyuna vibrasyon yöntemi ile vibrasyon frekansının ölçülmesi.

Tahribatsız denemeler tamamlandıktan sonra kerestelerde statik eğilme direnci ve eğilmede global elastikiyet modülü deneyleri TS EN 408 [18] standardına göre yapılmıştır. Bu standartta belirtilen dört noktalı eğilme testlerinin deney düzeneği Şekil 3'te görülmektedir.



Şekil 3. Statik eğilme ve eğilmede elastikiyet modülü test düzeneği.

Bu standarda göre global statik elastikiyet modülü (7)'deki, eğilme direnci (8)'deki eşitlikle elde edilmektedir:

$$MOEs = \frac{L_0^2 \times (P_2 - P_1)}{b \times h^2 \times (f_2 - f_1)} \times \left[ \left( \frac{3a}{4L_0} \right) - \left( \frac{a^2}{L_0^2} \right) \right] \quad (7)$$

MOEs: Tahribatlı test ile bulunan statik elastikiyet modülü (N/mm<sup>2</sup>)

L<sub>0</sub>: Mesnet açıklığı (mm)

P: Yük (N)

a: Yükleme noktası ile en yakın mesnet arasındaki mesafe (6h) (mm)

f: Sehim miktarı (mm)

$$\sigma_e = \frac{3Fa}{bh^2} N/mm^2 \quad (8)$$

$\sigma_e$  Tahribatlı yöntemle elde edilen eğilme direnci (N/mm<sup>2</sup>)

F: En büyük yük (N)

a: Yükleme noktası ile en yakın mesnet arasındaki mesafe (6h) (mm)

b: Örnek genişliği (mm)

h: Örnek yüksekliği (mm)

### 3. Bulgular

Stres dalga ve boyuna vibrasyon yöntemleri ile tespit edilen ses dalgası geçiş hızı ve dinamik elastikiyet modülü değerleri Çizelge 2'de görülmektedir.

Çizelge 2. Stres dalga ve boyuna vibrasyon yöntemleri ile elde edilen hız ve dinamik elastikiyet modülü değerleri.

Özellik	Yöntem	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma	Var. Kat. %	
v (m/s)	Stres dalga	5117	316,2	6,1	S*
	B. Vibrasyon	4806	437,0	9,1	
MOEd (N/mm <sup>2</sup> )	Stres Dalga	13799	2390,6	17,3	S*
	B. Vibrasyon	12062	2571,8	21,3	

Çizelge 2'de görüleceği üzere, stres dalga yöntemi ile elde edilen ses dalgası geçiş hızı ve dinamik elastikiyet modülü değerleri boyuna vibrasyon yöntemi ile elde edilenlerden yüksek bulunmuştur. Bu farklılıklar p<0.05 güven düzeyinde anlamlı bulunmuştur.

Statik eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü deney sonuçları Çizelge 3'te verilmiş bulunmaktadır.

Çizelge 3. Statik eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü deney sonuçları.

Özellik	A. Ortalama (N/mm <sup>2</sup> )	S. Sapma (N/mm <sup>2</sup> )	Var. Kat. %
MOR	66,3	18,6	28,1
MOEs	12592	2701	21,4

Stres dalga ve boyuna vibrasyon yöntemleri ile elde edilen MOEd ve tahribatlı testlerden elde edilen MOEs ve MOR değerleri arasındaki ilişkileri karşılaştırmak amacı ile basit lineer (y=ax+b) regresyon analizi yapılmıştır. Karşılaştırma sonucunda elde edilen belirlilik katsayıları (R<sup>2</sup>) ve korelasyon katsayıları (R) Çizelge 4'te verilmiştir. Görüldüğü gibi boyuna vibrasyon yöntemi ile elde edilen MOEd ile tahribatlı testler ile bulunan MOEs ve MOR değerleri arasındaki ilişkiler stres dalga yöntemine göre daha kuvvetli bulunmuştur.

Çizelge 4 Tahribatsız ve Tahribatlı Yöntemlerin Karşılaştırılmasında Regresyon Analizi Sonuçları

Bağımsız Değişken	Bağımlı Değişken	R <sup>2</sup>	R
Stres Dalga MOEd	MOEs	0,64	0,80
	MOR	0,37	0,61
B. Vibrasyon MOEd	MOEs	0,86	0,93
	MOR	0,62	0,79

### 4. Sonuç ve Tartışma

Elde edilen sonuçlar stres dalga yöntemi ile elde edilen MOEd değerlerinin boyuna vibrasyon yönteminden elde edilen değere göre anlamlı derecede yüksek bulunmuştur. Boyuna vibrasyonda elde edilen rezonans frekansı malzeme içerisinde yayılan ses dalgalarının malzeme uzunluğu boyunca defalarca gidip gelmesinin sonucunda elde edilen bir değer olup malzemenin bütün hacmini taradığı için, malzemenin strüktürü ve içerdiği kusurların bir sonucu olarak elde edilmekte ve bu frekans değeri üzerinden MOEd hesaplanmaktadır. Stres dalga yönteminde ise ses dalgası başlangıç sensöründen bitiş sensörüne mümkün olan en kısa yoldan doğrusal bir ince hat (path) üzerinden ulaşmakta ve malzemenin bütün hacmini taramamaktadır. Yalnızca iki sensör arasında kalan dar bir hat taranmaktadır. Dolayısıyla malzemenin değişken strüktüründen ve kusurlarından daha az etkilenmektedir. Bunun sonucu olarak boyuna vibrasyon

yönteminden elde edilen MOEd değerlerinin stres dalga yönteminden daha düşük olduğu düşünülmektedir.

Regresyon analizi sonuçları MOEs değerinin hesaplanması için boyuna vibrasyon yönteminin oldukça başarılı olduğunu ancak stres dalga yönteminin de etkili bir biçimde kullanılabileceğini göstermiştir. MOR değerlerinin hesaplanması için ise yine boyuna vibrasyon yöntemi daha güvenilir bulunurken stres dalga yönteminin etkisiz kaldığı görülmektedir. Bu durum yine yukarıda açıklandığı gibi boyuna vibrasyon yönteminde ölçülen frekans değerinin malzeme yapısını daha iyi yansıtması ile açıklanabilir. Özellikle statik eğilme direnci malzeme yapısındaki düzensizlikler ve kusurlara elastikiyet modülünden daha hassastır. Bunun sonucu olarak stres dalga yöntemi elastikiyet modülünün tespitinde belli ölçüde başarı sağlarken, eğilme direncinin tespitinde yeterli başarıyı sağlayamamıştır.

Sonuç olarak boyuna vibrasyon yöntemi ile elde edilen MOEd değerlerinin malzemenin elastik özelliğini daha iyi yansıttığı ve bu yöntemin statik elastikiyet ve direnç değerlerinin hesaplanmasında stres dalga yönteminden daha başarılı ve güvenilir olduğu tespit edilmiştir. Eğilme direncinin hesaplanmasında başarının artırılması için malzeme kusurlarının daha fazla dikkate alındığı bir değerlendirme süreci geliştirilmelidir.

## Kaynaklar

- [1] As, N., 2007, Ahşabın Yapıda Kullanımı Lisans Ders Notu Ders Notu (Yayınlanmamış), İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- [2] Ross, R. J., Bradshaw, B. K. and Pelerin, R. F., 1998. Nondestructive evaluation of wood, Forest Product Journal. 48, 14-19.
- [3] Gerhards, C., 1982a. Effects of knots on stress waves in lumber, Res Pap 384. Forest Products Laboratory, USDA, Washington DC.
- [4] Gerhards, C., 1982b. Longitudinal stress waves for lumber stress grading. Factors affecting applications: state of the art. Forest Prod J, 32(2):20-25.
- [5] Sandoz, J.L., 1989, Grading of construction timber by ultrasound, Wood Sci Technol, 23:95-108.
- [6] Falk, R. H., Patton-Mallory, M. and McDonaldd, K. A., 1990. Nondestructive Testing of Wood Products and Structures: State-of-the-Art and Research Needs, USDA Forest Service, Forest products Laboratory Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, s. 137-147.
- [7] Sandoz, J.L., 1991, Form and treatment effects on conical roundwood tested in bending. Wood Sci Technol, 25:203-214.
- [8] Bucur, V., 2003. Nondestructive Characterization and Imaging of Wood, Springer Series in Wood Science, Springer- Verlag New York, LLC, ISBN 3540438408
- [9] Güntekin, E. ve Yılmaz, T., 2012. Kızılcıam (*Pinus brutia* Ten.) kerestesi için direnç sınıflandırması, SDÜ Orman Fakültesi Dergisi, 13:140-142.
- [10] Jayne, B. A., 1959. Vibrational properties of wood as indices of quality, Forest Product Journal, 9 (11) : 413-416.
- [11] Galligan, W. L. and Courteau, R. W., 1965. Measurement of Elasticity of Lumber With Longitudinal Stress Waves and the Piezoelectric Effect of Wood, Proceedings of the Second Symposium on the Nondestructive Testing of Wood, Washington State University, Pullman, WA.
- [12] Bertholf, L. D., 1965. Use of Elementary Stress Wave Theory for Prediction of Dynamic Strain in Wood, Bulletin 291, Technical Extension Service, Washington State University, Pullman, WA.
- [13] Kaiserlik J. H. and Pellerin R. F., 1977. Stress Wave Attenuation as an Indicator of Lumber Strength, Forest Products Journal 27(6) : 39-43.
- [14] Pellerin, R.F., 1965. Vibrational Approach to Nondestructive Testing of Structural Lumber, Forest Products Journal, 15(3): 93-101.
- [15] Ross, R. J., and Pelerin, R. F., 1988. NDE of Wood-Based Composites With Longitudinal Stress Waves, Forest Products Journal 38(5):39-45.
- [16] Hearmon, R. F. S., 1966. Theory of the Vibration Testing of Wood. Forest Products Journal. 16 (8): 29-40.
- [17] TS 1265, 1973, Kereste - İğne Yapraklı Ağaç Keresteleri - Yapılarda Kullanım İçin, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- [18] TS EN 408, 1997. Ahşap Yapılar – Yapı Kerestesi ve Tutkallanmış Lamine Kereste – Bazı Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin Tayini, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.



# THE EFFECT OF MATERIAL COMBINATION ON THE NUGGET FORMATION IN RESISTANCE SPOT WELDING

## NOKTA DİRENÇ KAYNAĞINDA MALZEME CİNSİNİN ÇEKİRDEK OLUŞUMUNA ETKİSİ

Ahmet AKKUŞ<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye, E-posta: aakkus@cumhuriyet.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, galvanizli ve ostenitik paslanmaz çelik sac lar nokta direnç kaynağı yöntemi ile birleştirilmişlerdir. Galvanizli ve ostenitik paslanmaz çelik sac ların kalınlıkları sırasıyla 0,93 mm. Ve 1,03 mm. dir. Deney parametreleri olarak sac kalınlıkları ve kaynak çekirdek çapları seçilmiştir. Çelik sac birleştirme endüstrisinde en sık kullanılan 4, 5 ve 6 mm. değerindeki çekirdek çapları seçilmiştir. Uygulanan ön testlerin sonucunda istenilen çekirdek çapına ulaşılacak akım şiddetleri belirlenerek, sac lar kendi aralarında kombine edilerek 3 farklı sac kombinasyonlu kaynaklı sac lar elde edilmiştir. Elde edilen kaynaklı sac numuneler kaynak bölgelerinin ortasından kesilerek kaynak çekirdeklerinin makro fotoğrafları çekilmiştir. Elde edilen görüntüler yardımıyla, farklı malzeme çiftleri kullanıldığında kaynak çekirdeğinde meydana gelen sapmalar belirlenmiştir. Bu sapmaların ortadan kaldırılabilmesi için yapılabilecek önlemler tavsiye olarak sonuç kısmında verilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Paslanmaz çelik, galvanizli çelik, nokta kaynağı, malzeme kombinasyonu.

### Abstract

In this study, galvanized and austenitic stainless steel sheets were joined to each other by using resistance spot welding. The thicknesses of the galvanized steel and austenitic stainless steel are 0.93 and 1.03 mm, respectively. The experiment parameters are sheet combination and weld nugget diameter. Three weld nugget diameters were selected as 4, 5 and 6 mm which are most widely used in the steel sheet joining industry. The pre-tests were performed to investigate the effect of the weld current on the nugget diameter. By using the pre-test results, resistance spot welded steel sheets series were obtained with 4, 5 and 6 mm ( $\pm 0.1$ ) nugget diameter, and galvanized – galvanized steel, galvanized – austenitic stainless steel. The macro photographs of the weld nugget between the steel sheets were taken and the effect of the sheet combination on the nugget formation were discussed.

**Keywords:** Stainless steel, galvanized steel, spot welding, sheet combination.

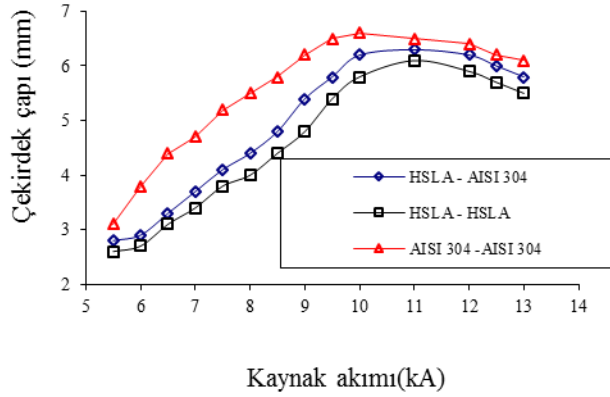
### 1. Giriş

Direnç nokta kaynağı imalat endüstrisinde özellikle de çelik sac ların konstrüksiyonu ve otomotiv endüstrisinde çok yaygın olarak kullanılan kaynak yöntemlerinden biridir [1]. Bu tip kaynaklı bağlantılar, çalışma şartlarında hem statik hem de dinamik zorlanmalarla karşılaşmaktadır. Çelışk endüstrisinde en önemli problemlerden biri korozyondur. Korozyon direncini artırmak için, çelik sac lar çinko ile kaplanmaktadır ve bu çinko kaplı sac lar galvanizli sac olarak adlandırılırlar. Maliyeti ve ağırlığı azaltmak için, imalat endüstrisinde sadece aynı bileşime sahip sac lar değil, aynı zamanda farklı bileşime ve fiziksel özelliklere sahip sac lar da birbirleriyle kaynak edilmektedir [2]. İşletme esnasında, bu tip farklı sac ların bir araya gelmesiyle oluşturulan nokta kaynaklı bağlantılarda bazı problemler ortaya çıkabilmektedir. Bu nedenle, özellikle statik ve dinamik dayanımı son derece önemli etkileyen sac lar arasındaki kaynak çekirdeğinin oluşum şeklini incelemek ve buna göre tedbirler almak oldukça önemlidir [3].

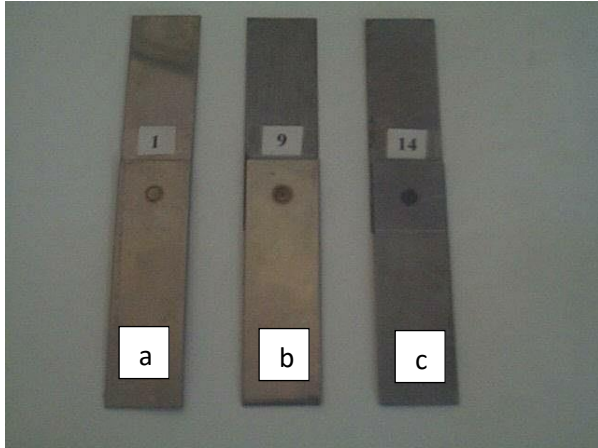
### 2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada, ticari AISI 304 tip paslanmaz çelik sac ve galvanizli YDDA (Yüksek Dayanımlı Düşük Alaşım) çelik sac kullanılmıştır. Sac malzemeler 100x30 mm. boyutlarında kesilmiş ve numuneler birbiri üzerinde bindirme bağlantı oluşturacak şekilde üç farklı sac kombinasyonu elde edilerek birleştirilmiştir. YDDA ve AISI 304 sac ların kalınlıkları sırasıyla 0,93 mm. ve 1,03 mm. dir. Ticari uygulamalarda en yaygın kaynak çekirdek çapları yaklaşık 4 mm. ve 6 mm. arasındadır. Kaynak akımına göre çekirdek çapı değişimini incelemek amacıyla ön deneyler yapılarak, kombine edilmiş sac bağlantı bölgelerinde elde edilecek kaynak çekirdek çapını oluşturacak akım şiddetleri belirlenmiştir.

Bu akım şiddetleri kullanılarak nokta kaynaklı bağlantılar elde edilmiştir. Şekil 1 de kaynak akımına göre çekirdek çapındaki değişim, Şekil 2 de ise elde edilen kaynaklı sac numunelerin resimleri gösterilmiştir.



Şekil 1. Kaynak akımının çekirdek çapına etkisi



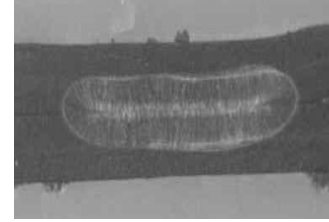
Şekil 2. Kaynaklı numuneler  
a. AISI 304 - AISI 304  
b. AISI 304 - YDDA  
c. YDDA - YDDA

### 3. Kaynaklı Bağlantıların Makroskobik İncelenmesi

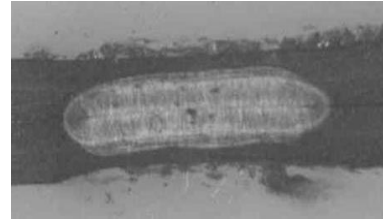
4, 5 ve 6 mm. çekirdek çaplarına sahip üç farklı sac kombinasyonunda birleştirilen nokta kaynaklı saclar, mekanik olarak kaynak çekirdeklerinin ortasından kesilmiştir. Kesilen numuneler, bakalite alınmış, yüzeyi parlatılmış ve uygun bir kimyasal kaynak ayracı ile dağlanmıştır. Dağlanan numunelerin kaynak bölgelerinde oluşan kaynak çekirdekleri, belli bir büyütme ile gözle dahi rahatlıkla görülebilmektedir. Saclar arasındaki çekirdek oluşumunun ve yerleşiminin daha detaylı incelenebilmesi

için, saclar arasındaki çekirdek formunun makro fotoğrafları çekilmiştir.

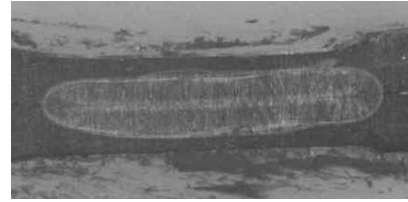
Şekil 3, AISI 304 - AISI 304 sac kombinasyonu arasındaki kaynak çekirdek oluşumunu göstermektedir.



a)



b)



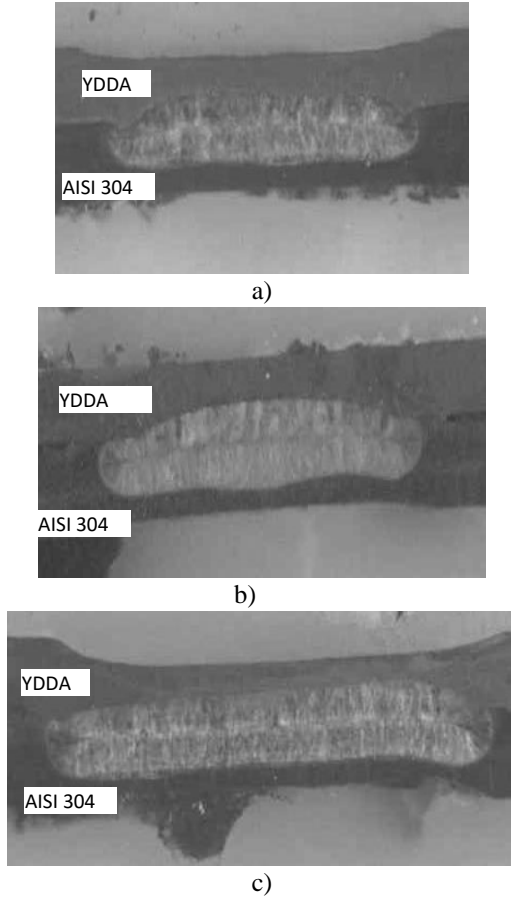
c)

Şekil 3. AISI 304 - AISI 304 saclarına arasındaki çekirdek oluşumu

a) 4 mm. b) 5 mm. c) 6 mm.

Şekil 3 den de görüldüğü gibi, saclar arasında dengeli bir çekirdek oluşumu meydana gelmiştir. Kaynak işleminde aynı fiziksel özelliklere sahip saclar kullanıldığı için, ısı dengesi oluşmuş ve böylece de dengeli bir kaynak çekirdeği meydana gelmiştir. Aynı dengeli sonuç, malzeme kombinasyonu aynı olan YDDA - YDDA çelik sac çiftinin kaynak çekirdeğinde de beklenebilir.

Şekil 4, AISI 304 - YDDA çalşk sac çiftinin nokta kaynaklı bölgesinde oluşan çekirdek formunu göstermektedir. Bu makro fotoğraflara bakıldığında, saclar arasındaki kaynak çekirdeğinin simetrikliğini kaybettiği açıkça görülmektedir. Kaynak çekirdeği AISI 304 çelik sac tarafına doğru kaymıştır.



Şekil 4. AISI 304 – YDDA çelik saclar arasındaki çekirdek oluşumu

a) 4 mm. b) 5 mm. c) 6 mm.

Metal malzemeler, içlerinden geçen elektrik akımına karşı bir direnç gösterirler; ve bu direnç bu metalde bir ısı oluşumuna sebep olur. Nokta direnç kaynağında, saclar arasındaki temas bölgesi en yüksek dirence sahiptir; ve dolayısıyla en yüksek ısı bu bölgede oluşur. Bu yüksek derecede açığa çıkan ısı ve basıncın da etkisiyle sacların temas bölgelerinden birbirlerine kaynak olmasını sağlar. Bu oluşan direnci ve dolayısıyla da oluşan ısıyı, sac kalınlığı ve malzemenin fiziksel özellikleri büyük ölçüde etkiler. Denklem 1 de, malzemenin içerisinden geçen akıma karşı gösterdiği direncin ampirik formülü gösterilmektedir.

$$R = \frac{\rho \cdot l}{A} \quad (1)$$

Burada,  $\rho$  malzemenin özgül direnci,  $l$  akım geçen yol (sac kalınlığı) ve  $A$  ise akımın geçtiği kesit alanı (elektrot çapı) dır. Bu çalışmada, akım geçen yol yani sac kalınlığı ve akım geçen kesit yani elektrot çapı sabit olduğundan, ısı oluşumunu etkileyen kaynak parametresi malzemenin özgül direnci yani malzeme cinsidir. AISI 304 paslanmaz çelik tip sac, Galvanizli YDDA çelik saca göre daha yüksek bir özgül dirence sahiptir. Dolayısıyla, ısı oluşumu AISI 304 paslanmaz çelik sac tarafında daha etkin bir şekilde

kendini göstermektedir. Bu dengesiz ısı oluşumunun sonucu olarak, kaynak çekirdeği saclar arasında asimetrik olarak dengesiz bir biçimde AISI 304 tarafına doğru kaymaktadır.

Bu istenmeyen asimetrik çekirdek oluşumu, bağlantının mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. En önemli problemlerden biri, bağlantının çekme – makaslama mukavemetinin düşmesidir. Nokta direnç kaynağı yöntemiyle farklı fiziksel özelliklere sahip saclar birleştirildiğinde, özellikle yük taşıyan kesitlerde, saclar arasındaki kaynak çekirdeğinin simetrik olarak oluşması sağlanmalıdır. Bunun için bazı konstrüktif tedbirler alınabilir. En etkin metot, elektrot uç çapının ya da sac kalınlığının değiştirilmesidir. Daha yüksek özgül dirence sahip malzeme tarafındaki elektrot çapını artırarak ya da aynı taraftaki sacın kalınlığını azaltarak (denklem 1) malzeme direnci ve akım yoğunluğu azaltılabilir. Böylece o bölgede ısı oluşumu azaltılarak, çekirdeğin özgül direnci az olan sac tarafına doğru kayarak, simetrikliğini alması sağlanabilir.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, galvanizli ve ostenitik paslanmaz çelik saclar birbirleriyle nokta direnç kaynağı yöntemi kullanılarak kaynak edilmişlerdir. Kaynak akımının çekirdek çapı üzerine etkisini tespit etmek için ön testler yapılmıştır. Kaynak çekirdeklerinin çekilen makroskopik fotoğraflarına göre, AISI 304 – YDDA çelik sac kombinasyonunun kaynak bölgesindeki çekirdek oluşumu dengeli ve simetrik oluşmamıştır. Bu dengesiz çekirdek oluşumu, kaynak bölgesinin mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Bu problemi ortadan kaldırmak için yapılması muhtemel bazı konstrüktif tedbirler tavsiye olarak verilmiştir.

#### Kaynaklar

- [1] Vural, M., Akkus, A., "On the resistance spot weldability of galvanized interstitial free steel sheets with austenitic stainless steel sheets", Journal of Material Processing Technology, V. 153-154, pp. 1-6, 2004.
- [2] Shamsul J B & Hisyam M M, "Study of spot welding of austenitic stainless steel type 304", J Appl Sci Res, V. 3, pp. 1494-1499, 2007.
- [3] Satoh, T., Abe, H., Nakaoka, T., Hayata, Y., "The fatigue life of the spot welded joint under a repeated of R=-1", Welding in the World, V. 37, PP. 12-15, 1996.
- [4] Bentley, K.P., Greenwood, J.A., Knowlson, P., Baker, R.G., "Temperature Distribution in Spot Welds", British Welding Journal, V. 10, PP. 613-619, 1963.
- [5] Yang, Y.S., Lee, S.H., "A study on the joining strength of laser spot welding for automotive applications", Journal of Metal Processing Technology, V. 94, pp. 151-156, 1999.

# THE EFFECT OF FLY ASH ADDITIVE ON HYDROPHOBICITY AND SURFACE FREE ENERGY OF EPOXY FLOOR COATING MATERIAL

## UÇUCU KÜL KATKISININ EPOKSİ ZEMİN KAPLAMA MALZEMESİNİN HİDROFOBİSİTESİNE VE SERBEST YÜZEY ENERJİSİNE ETKİSİ

Bahri ERSOY<sup>a</sup>, Atilla EVCİN<sup>b</sup>, Tayfun UYGUNOĞLU<sup>c</sup>, İbrahim GÜNEŞ<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Maden Müh. Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye, E-posta: bersoy@aku.edu.tr

<sup>b</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bil.&Müh. Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye, E-posta: evcin@aku.edu.tr

<sup>c</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, İnşaat Müh. Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye, E-posta: uygunoglu@aku.edu.tr

<sup>d</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Metalurji&Malz. Müh. Bölümü, Afyonkarahisar, Türkiye, E-posta: igunes@aku.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada uçucu kül (UK) katkısının epoksi esaslı zemin kaplama malzemesinin hidrofobitesine ve serbest yüzey enerjisine (SYE) etkisi incelenmiştir. Bu bağlamda katkılı (ağırlıkça %10, 20, 30, 40 ve 50) ve katkısız epoksi numuneler üzerinde damla yayılım yöntemi ile bir dizi temas açısı ölçümleri yapıldı. Ölçümlerde polar özellikteki su, etilen glikol ve formamid ile apolar özellikteki diiodometan sıvıları kullanıldı. Sonra bu temas açısı verileri kullanılarak SYE değerleri cihaz tarafından otomatik olarak hesaplandı. Elde edilen sonuçlara göre; (i) katkısız epoksi numunesinin su ile temas açısının ortalama 102° olduğu ve dolayısıyla hidrofobik bir yüzeye sahip olduğu görülmüştür. (ii) %20'ye kadar uçucu kül katkısının epoksinin temas açısı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı, ancak daha yüksek oranda uçucu kül katkısının temas açısı değerini 73° dereceye kadar düşürdüğü ve dolayısıyla epoksinin hidrofobik özelliğini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. (iii) Temas açısı verileri ile uyumlu şekilde, uçucu kül miktarının özellikle %20'den sonra artmasıyla epoksinin SYE değerlerinde artış olduğu ve katkısız halde 23,7 mJ/m<sup>2</sup> olan SYE'nin %50 UK katkısında 27,2 mJ/m<sup>2</sup>'ye yükseldiği tesbit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Epoksi, Zemin Kaplama Malzemesi, Uçucu Kül, Temas Açısı, Hidrofobisite, Serbest Yüzey Enerjisi

### Abstract

In this work, the effect of fly ash additive on hydrophobicity and surface free energy (SFE) of epoxy based floor coating material was investigated. In this case, a series of contact angle measurements on the epoxy samples with (10, 20, 30, 40 and 50% as weight) and without additive were carried out by using sessile drop method. In the measurements, polar type liquids i.e., water, ethylene glycol, formamide, and apolar type liquid i.e. diiodomethane were used. Then, by using those contact angle data surface free energies of epoxy samples were calculated automatically by the equipment. According to the obtained results; (i) contact angle of epoxy sample with water was measured as 104° which indicates that it has a hydrophobic surface, (ii) There is no a significant effect of fly ash additive on the contact angle of epoxy up to the 20%. However, it is seen that the further fly ash addition comes down the contact angle to 73° which has a

negatively effect on hydrophobicity of epoxy. (iii) as convenient to the obtained contact angle data, at higher than 20% fly ash additive SFE value of epoxy sample was increased from 23,7 mJ/m<sup>2</sup> at 0% additive to 27,2 mJ/m<sup>2</sup> at 50% additive.

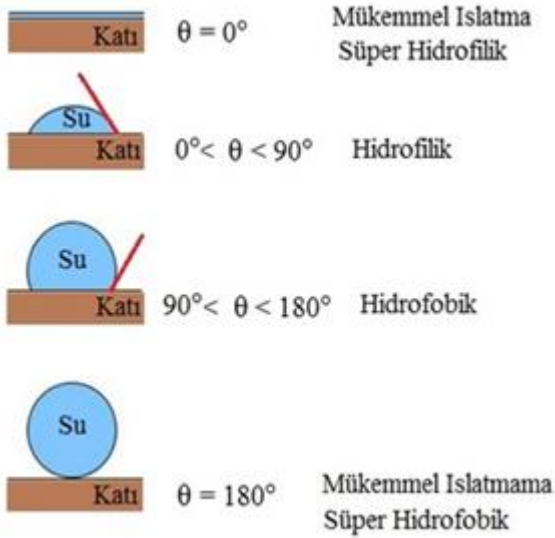
**Keywords:** Epoxy, Floor Coating Material, Fly ash, Contact Angle, Hydrophobicity, Surface free energy

### 1. Giriş

Uçucu kül termik santralde kömürün pulverize sistemde yakılması sonrasında ortaya çıkan ince boyutlu bir çeşit katı atıktır. Dünyada her yıl çok büyük miktarlarda uçucu kül ortaya çıkmaktadır. Mesela sadece Türkiye'de yılda yaklaşık 13 milyon ton uçucu kül oluşmaktadır [1]. Ülkemizde bu atık malzemenin ancak yaklaşık %1'i inşaat sektöründe çimento üretiminde kullanılmakta geri kalan kısım ise depolanmaktadır. Dünyada uçucu kül geri kullanım oranı ise yaklaşık %10-20 civarındadır. Yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur ki uçucu kül katkı malzemesi olarak çimento, tuğla/briket, cam, hafif yapı malzemesi, seramik ve kompozit malzeme üretiminde kullanılabilir [1-4]

Herhangi bir katı malzeme yüzeyinin hidrofob (su sevmez) mu yoksa hidrofil (su sever) mi olduğunun bilinmesi inşaat, kimya, tekstil, boya, cam, metal, maden vb. bir çok endüstride oldukça önemlidir. Bir katı yüzeyi ile temastaki bir sıvı damlası bir açı oluşturur ve bu açığa temas açısı denir (Şekil 1). Temas açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı-katı arası çekim kuvvetlerinin (adezyon kuvvetleri) göreceli büyüklüğüne bağlıdır [5,6]. Kohezyon kuvvetleri, adezyon kuvvetlerinden ne kadar fazla ise, sıvı damlası ile katı arasındaki temas açısı o denli büyük olur. Herhangi bir katı yüzeyin su ile temas açısının artması yüzeyin hidrofobik karakterinin de artmasına işaretler. Öte yandan, katı bir yüzeyin serbest yüzey enerjisi ise esasen bu katı yüzeyini oluşturan polar ve apolar atom gruplarının sahip olduğu asit-baz (polar) ve van der Waals (dispersiv) etkileşim potansiyelinden kaynaklanır [7,8]. Yüzey enerjisi ile hidrofobisite arasındaki ilişki kabaca şu şekildedir: Bir katının yüzeyinin hidrofobitesini arttırdıkça yüzey enerjisi azalır veya tersi hidrofobisite azaldıkça yüzey enerjisi artar. Katıların temas açısı değerini ve buna bağlı hidrofobik karakterini ve serbest yüzey enerjisini bazı işlemler uygulayarak değiştirilebilmek mümkündür. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz; yüzeye kaplama yapma (mesela

teflon kaplama), (asit, sürfaktan vb) kimyasallarla yüzeyi muamele etme, ısı işlem uygulama, ortam nemi gibi [9]. Bu çalışmanın temel amacı, günümüzde kullanımı gittikçe yaygınlaşmakta olan epoksi (polimer) esaslı zemin kaplama malzemesinin iki temel yüzey özelliğinin (hidrofobik karakter ve serbest yüzey enerjisi) uçucu kül katkısı ile ne şekilde değiştiğini incelemektir. Diğer bir amaç ise elde edilecek sonuca göre, atıl kaynağımız olan uçucu külün geri dönüşümüne katkı sağlayabilmektir.



Şekil 1. Katı yüzeyinin su damlası ile yaptığı temas açısı değerleri ile katının hidrofobik/ hidrofilik özellik ilişkisi.

## 2. Malzeme ve Yöntem

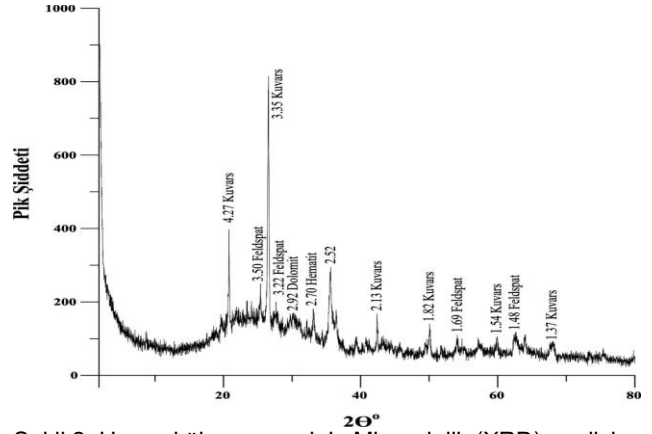
### 2.1. Malzeme

Deneysel çalışmalarda kullanılan epoksi reçine Tekno Yapı Kimyasalları A.Ş. nin Teknobond 300, iki bileşenli, düşük viskoziteli, solvent içermeyen epoksi reçine olup, teknik özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Teknobond 300 Epoksi Reçinelerin Teknik Özellikleri

Özellik	Açıklama
Kimyasal Yapı	Epoksi Reçine Esaslı
Renk	Şeffaf Sıvı
Yoğunluk	A Bileşen: 1,10±0,02 ( kg /lt ) B Bileşen: 1,03±0,02 ( kg /lt ) ( EN ISO 2811-1) Karışım : 1,10±0,02 ( kg /lt )
Eğilme Mukavemeti ( 7 Gün )	>30 N/mm <sup>2</sup> ( TS EN 196-1)
Basınç Mukavemeti ( 7 Gün )	>75 N/mm <sup>2</sup> ( TS EN 196-1)
Betona Yapışma Mukavemeti	>4 N /mm <sup>2</sup> (Betondan Kopma) ( TS EN 4624 )
Çeliğe Yapışma Mukavemeti	>3 N / mm <sup>2</sup> ( TS EN 4624)
Uygulama Süresi ( 23°C , %50 Nem )	40 dk ( Hava şartlarına göre değişebilir )
Karışım Oranı	2 Birim A : 1 Birim B ( Ağırlıkça )
Tam Mukavemet	7 Gün

Deneysel çalışmalarda kullanılan uçucu kül Tunçbilek termik santralinden alınmış olup, mineralojik analizi Bruker Marka D 8 Advance model XRD cihazıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 2) Şekilden de görüldüğü gibi uçucu kül içerisinde kuvars mineralinin yoğun olduğu görülmüştür. Az miktarda da dolomit, feldspat ve hematit mineralleri içermektedir. Numunenin kimyasal (XRF) analizi (Çizelge 1) de bunu desteklemektedir. Uçucu külün tane boyut dağılımı Malvern Mastersizer 2000 marka lazer tane boyut ölçüm cihazında gerçekleştirilmiş olup, Şekil 2'de verilmiştir. Buna göre uçucu külün %90'ı 100 mikron altındadır.



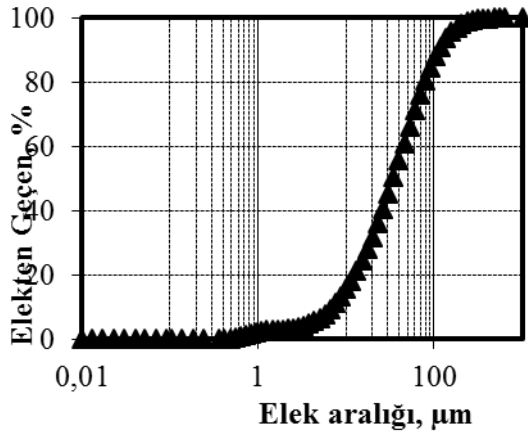
Şekil 2. Uçucu kül numunesinin Mineralojik (XRD) analizi.

Deneysel çalışmalarda kullanılan uçucu kül Tunçbilek termik santralinden alınmış olup, mineralojik analizi Bruker Marka D 8 Advance model XRD cihazıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 2) Şekilden de görüldüğü gibi uçucu kül içerisinde kuvars mineralinin yoğun olduğu görülmüştür. Az miktarda da dolomit, feldspat ve hematit mineralleri içermektedir. Numunenin kimyasal (XRF) analizi (Çizelge 2) de bunu desteklemektedir. Uçucu külün tane boyut dağılımı Malvern Mastersizer 2000 marka lazer tane boyut ölçüm cihazında gerçekleştirilmiş olup, Şekil 3'de verilmiştir. Buna göre uçucu külün %90'ı 100 mikron altındadır.

Çizelge 2. Uçucu Külün Kimyasal Analizi, Özgül Ağırlığı ve Özgül Yüzey Alanı

Bileşen	Miktar %
CaO	6.66
SiO <sub>2</sub>	47.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.8
MgO	4.76
Na <sub>2</sub> O	0.57
K <sub>2</sub> O	2.62
SO <sub>3</sub>	1.86
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13
TiO <sub>2</sub>	0.88
K.K. (Kızdırma Kaybı)	2.76
Özgül ağırlık, g/cm <sup>3</sup>	1.99
İncelik (Özgül yüzey alanı), cm <sup>2</sup> /g	3126





Şekil 3. Uçucu külün tane boyut dağılımı

## 2.2. Yöntem

**Uçucu Kül Katkılı Epoksi Numunelerin Hazırlanması:** 500 ml'lik beher içerisine epoksi ile katalizörü ve uçucu kül Çizelge 3'deki oranlarda eklendi ve homojen dispersiyon sağlamak için mikser ile karıştırıldı. Daha sonra hazırlanan karışım kalıplara döküldü ve oda sıcaklığında bekletildi. Böylece kaşık tipi numuneler hazırlandı.

Çizelge 3. Epoksi, Katalizör ve Uçucu Kül Karışım Oranları.

Uçucu Kül Katkısı (%)	Uçucu Kül (g)	Epoksi (ml)	Epoksi katalizörü (ml)
%10	50	360	90
%20	100	320	80
%30	150	280	70
%40	200	240	60
%50	250	200	50
%60	300	160	40
%70	350	120	30

**Damla Yayınım Yöntemi ile Temas Açısı Ölçümü:** Kaşık tipi numuneler üzerinde "KSV Attension" marka ve "ThetaLite TL 101 Optical Tensiometer" cihazı (Şekil 4) ile Damla Yayınımı (Sessile Drop) yöntemi kullanılarak yüzey gerilimi (veya enerjisi) bilinen farklı polar (Saf su, Etilen glikol, Formamid) ve apolar (Diiodometan) sıvıların (Çizelge 4) her biri ile oda sıcaklığında ( $25 \pm 2$  °C) temas açısı ölçümleri gerçekleştirildi. Cihazın çalışma prensibi; yüzey gerilimi (veya enerjisi) belli olan sıvının Hamilton mikro şırınga vasıtasıyla katı yüzeyine damlatılması ve bu damlanın katı yüzeyinde oluşturduğu temas açısının optik kamera ile hassas şekilde görüntüsünün alınması ve akabinde bu görüntü üzerinde dijital goniometre yardımıyla temas açısının ölçülmesine dayanır. Daha detaylı bilgi için şu kaynağa bakılabilir [10].

**Serbest Yüzey Enerjisinin (SYE) Hesaplanması:** Yüzey enerjisi doğrudan deneysel bir ölçümle belirlenmesi mümkün olmayıp ancak temas açısı, ıslanma ısısı vb. veriler kullanılarak dolaylı yoldan bazı hesaplamalarla belirlenir. Temas açılarından elde edilen veriler cihaz tarafından Fowkes – geometrik ortalama yaklaşımı (Shen

et al 2000) kullanılarak otomatik olarak ( $\text{mJ/m}^2$ ) olarak hesaplanmıştır [10]. Fowkes [7,11] tarafından önerilen geometrik ortalama yaklaşımında, katı yüzey enerjisi iki bileşen halinde incelenmiştir (Denklem 1). Bu bileşenler, dispersive ( $\gamma^d$ ) ve polar ( $\gamma^p$ ) enerji bileşenleridir. Fowkes tarafından önerilen, katı yüzey enerjilerinin hesabında kullanılan aşağıdaki denklem, meşhur Young eşitliğinin türetilmiş şeklidir.

$$\gamma_s(1 + \cos \theta) = 2 \left[ \sqrt{\gamma_s^d \gamma_K^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_K^p} \right] \quad (1)$$

Burada;

$\theta$  = Sıvı damlası ile katı yüzey arasında ölçülen temas açısı (Derece)

$\gamma_s$  = Sıvının serbest yüzey enerjisi ( $\text{mJ/m}^2$ ) ( $\gamma_s^d$  ve  $\gamma_s^p$  değerlerinin toplamına eşittir)

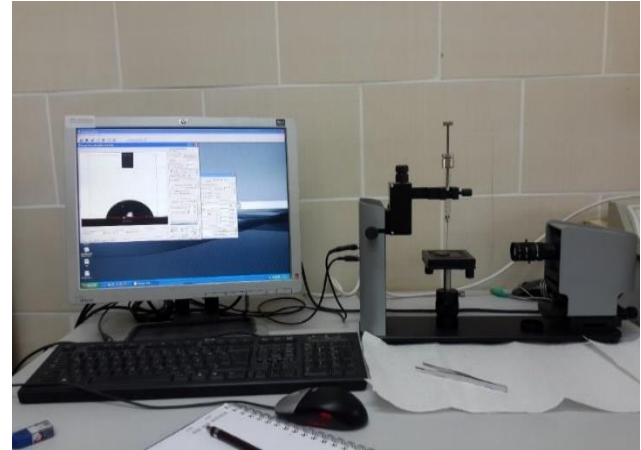
$\gamma_s^d$  = Sıvının disperse serbest yüzey enerjisi ( $\text{mJ/m}^2$ )

$\gamma_K^d$  = Katının disperse serbest yüzey enerjisi ( $\text{mJ/m}^2$ )

$\gamma_s^p$  = Sıvının polar serbest yüzey enerjisi ( $\text{mJ/m}^2$ )

$\gamma_K^p$  = Katının polar serbest yüzey enerjisi ( $\text{mJ/m}^2$ )

$\gamma_K$  = Katının serbest yüzey enerjisi ( $\text{mJ/m}^2$ ) ( $\gamma_K^d$  ve  $\gamma_K^p$  değerlerinin toplamına eşittir)



Şekil 4. Temas açısı ölçüm cihazı.

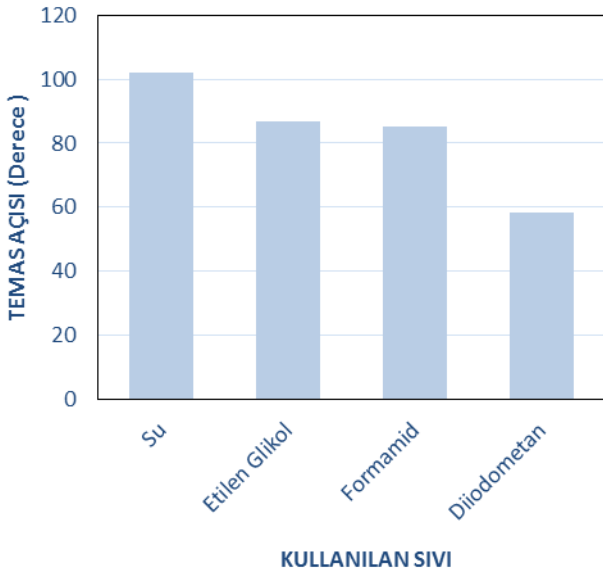
Çizelge 4. Serbest yüzey enerjisinin hesaplanmasında kullanılan polar ve apolar sıvılar ve yüzey enerjileri.

Sıvının Adı	Kimyasal Yapısı / Tipi	Yüzey Gerilimi/Enerjisi Bileşenleri ( $\text{mJ/m}^2$ )		
		$\gamma_s$	$\gamma_s^d$	$\gamma_s^p$
Su	H <sub>2</sub> O / Polar	72,8	21,8	51
Formamid	CH <sub>3</sub> NO / Polar	58	39	19
Etilen Glikol	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O H / Polar	48	29	19
Diiodometan	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> / Apolar	50,8	50,8	0

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Katkısız epoksi zemin kaplama malzemesi üzerinde farklı sıvılarla yapılan temas açısı ölçümleri

Katkısız epoksi üzerinde farklı tür sıvılarla ölçülen temas açısı değerleri Şekil 5'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, polar karakterli yani **yüzey enerjisinin yüksek** bileşeni nisbeten daha yüksek sıvılar (Bakınız Çizelge 4) olan su, etilen glikol ve formamid'in hidrofobik yüzeye sahip epoksi numunesi üzerinde oluşturduğu temas açısının ( $\Theta$ ) apolar sıvı olan diiodometan'a göre daha yüksektir. Bu durum esasen katkısız halde epoksi numunesinin hidrofobik özelliğini teyid etmektedir. Çünkü, apolar diiodometan ile epoksi arasındaki van der Waals (diğer bir ifadeyle dispersiv) etkileşimlerinin daha kuvvetli olduğunu ve bu sebeple epoksi yüzeyine daha çok tutunmakta ve bu sebeple temas açısı diğer sıvılara göre daha düşük olmaktadır. Polar sıvıların temas açıları 80-102° arasında iken apolar sıvı (diiodometan) için bu değer yaklaşık 58° dir.



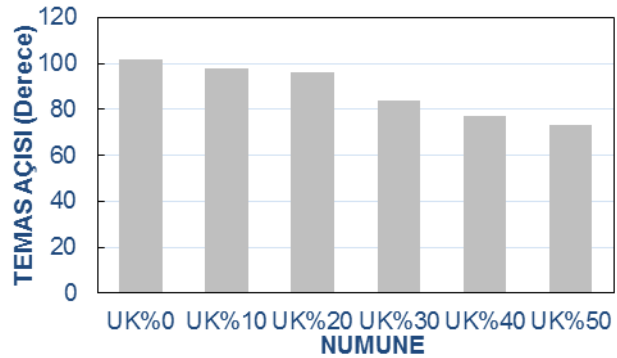
Şekil 5. Farklı sıvılarla katkısız epoksi üzerinde ölçülen temas açıları.

#### 3.2. Epoksi Zemin Kaplama Malzemesinin Polar Sıvılar (Su/Formamid/Etilen glikol) İle Temas Açısına Uçucu Kül (UK) Katkısının Etkisi

##### Su:

Su kullanılarak yapılan temas açısı ölçüm değerleri Şekil 6'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere katkısız epoksi numunesi temas açısı değeri yaklaşık 102° olup oldukça iyi bir hidrofobik yapıya işaret ederken, nisbeten düşük oranlarda UK katkısının temas açısına ciddi bir etkisinin olmadığı ancak daha yüksek oranda UK katkılı numune temas açısı değerinde belirli bir düşüş olduğu görülmektedir. %50 UK katkısında ölçülen temas açısı yaklaşık 73°'dir. UK esasen Şekil 1'den de anlaşılacağı üzere çoğunlukla kuvars, dolomit, hematit gibi hidrofilik mineraller içermektedir. Tabiatıyla epoksi harcına UK katılması epoksinin hidrofobik özelliğini azaltıcı etkisi beklenir. Ancak burada bizim %20'ye kadar UK kullanımının epoksi zemin kaplama malzemesinin hidrofobik

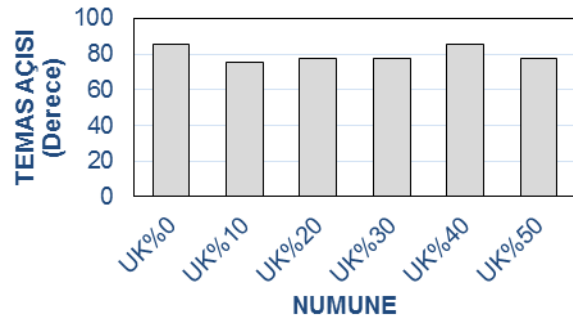
yapısında kaydedeğer ciddi bir olumsuz etkisinin olmaması bu atık malzemenin geri dönüşüm olarak bu alanda değerlendirilebilirliğini göstermektedir.



Şekil 6. Epoksi malzemenin su ile temas açısına uçucu kül katkısının etkisi (UK:Uçucu Kül).

##### Formamid:

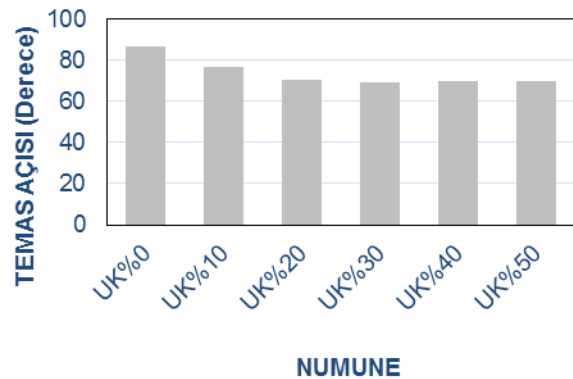
Şekil 7'de görüldüğü üzere formamid sıvı damlasının katkısız numune yüzeyi ile yaptığı temas açısı değeri yaklaşık 85° iken. Uçucu kül katkısı ile bu değer biraz düşmektedir. Ancak UK katkı miktarının artışına paralel bir azalış olmadığı dikkat çekmektedir. En düşük temas açısı ( $\approx 75^\circ$ ) %10 UK katkılı numunede ölçülmüştür.



Şekil 7. Epoksi malzemenin formamid ile temas açısına uçucu kül katkısının etkisi

##### Etilen Glikol:

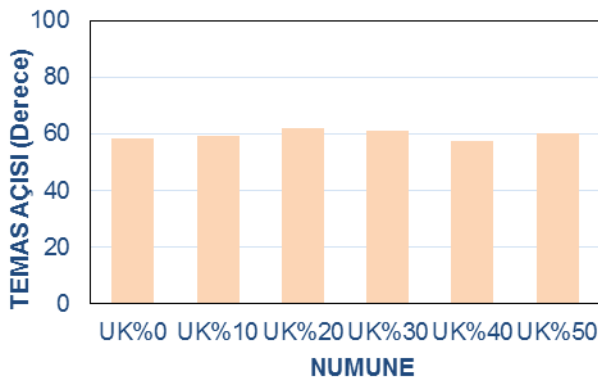
Şekil 8'de görüldüğü üzere katkısız numunenin temas açısı değeri yaklaşık 87° iken uçucu kül katkısı ile bu değer 70-75 civarına düştüğü yani hidrofobik yüzey özelliğine yapısına bir miktar olumsuz etkisi olduğu görülmektedir.



Şekil 8. Epoksi malzemenin etilen glikol ile temas açısına uçucu kül katkısının etkisi

### 3.3. Epoksi Zemin Kaplama Malzemesinin Apolar Sıvı (Diiodometan) İle Temas Açısına Uçucu Kül Katkısının Etkisi

Katkılı ve katkısız epoksi malzemenin apolar karakterli sıvı diiodometan ile yapılan ölçüm sonuçları Şekil 9'da verilmiştir. Şekil 9'da görüldüğü üzere UK katkısının katkısız epoksinin diiodometan ile temas açısına önemli bir etkisi yoktur. Ancak diğer polar sıvılardan farklı olarak diiodometan ile yapılan ölçümlerde UK katkı miktarının artması temas açısını azaltma değil artırma yönünde bir eğilim göstermektedir. Katkısız epoksi ile 58° olarak ölçülen temas açısı UK katkısı ile bir miktar artarak 60-62° civarına yükselmiştir. Bu durum polar ve apolar sıvıların UK katkılı epoksi yüzeyi ile etkileşimlerindeki farklılıktan kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 9. Epoksi malzemenin diiodometan ile temas açısına uçucu kül katkısının etkisi

### 3.4. Uçucu Kül Katkılı Ve Katkısız Epoksi Zemin Kaplama Malzemesinin Fowkes Yöntemiyle Yüzey Enerjisi Hesaplamaları

Numunelerin Fowkes yöntemiyle hesaplanan serbest yüzey enerjileri (SYE) Çizelge 5'de verilmiştir. Buna göre, özellikle su ile temas açısı verileri ve dolayısıyla hidrofobik yapıdaki değişim ile uyumlu olarak, nispeten düşük (%10-20) UK katkılarında SYE değerinde pek önemli bir değişiklik olmaz iken daha fazla UK katkısı epoksinin SYE değerinde belirli bir artışa yolaçmaktadır. Bu anlamda, katkısız epoksinin serbest yüzey enerjisi 23,7 mJ/m<sup>2</sup> iken, %50 UK katkılı epoksizde bu değer 27,2 mJ/m<sup>2</sup>'ye çıkmaktadır.

Çizelge 5. Uçucu Kül Katkısının Epoksi Malzemenin Serbest Yüzey Enerjisine (SYE) (mJ/m<sup>2</sup>) Etkisi.

% UK	SYE , mJ/m <sup>2</sup>
0	23,7
10	23,5
20	23,9
30	24,8
40	26,6
50	27,2

## 4. Sonuçlar

Bu çalışmada Tunçbilek termik santrali uçucu külünün epoksi reçine ile karıştırılması sonucu elde edilen zemin kaplama malzemesinin yüzey özelliklerinde (temas açısı ve buna bağlı hidrofobisite ve serbest yüzey enerjisi) meydana gelen değişiklikler incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir;

- 1) Katkısız epoksi zemin kaplama malzemesi iyi bir hidrofobik yüzeye sahiptir (su ile temas açısı 102°).
- 2) Epoksiye %20'ye kadar uçucu kül katılması onun bu hidrofobik özelliğinde fazla olumsuz etki yapmamaktadır. Dolayısıyla epoksi zemin kaplama malzemesi harcına, standartlarda istenen diğer şartlar (mekanik ve çeşitli fiziksel özellikler) sağlandığı takdirde atık uçucu külden %20'ye kadar katılabilir. Bu sayede bu atıl ürünün geri dönüşümüne önemli bir katkı sağlanabilir.
- 3) Uçucu Kül katkı oranının daha fazla artırılması epoksinin hidrofobik özelliğini azaltmaktadır.
- 4) Çalışılan şartlar altında epoksinin fowkes yöntemiyle hesaplanan serbest yüzey enerjisi (SYE) yaklaşık 23,7 mJ/m<sup>2</sup> iken temas açısı verilerine ve hidrofobik yapıdaki değişime paralel şekilde özellikle %20'den fazla UK katkısı ile SYE artmaktadır.

## Teşekkür

Bu çalışma 114M155 kodlu TÜBİTAK 3001 Projesi kapsamında gerçekleştirilmiş olup, desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

## Kaynaklar

- [1] Tutunlu F, Atalay U, Utilization of fly ash in manufacturing of building bricks.In: International ash utilization symposium, Utah - USA; 2001. <http://whocares.caer.uky.edu/wasp/AshSymposium/AshLibraryAgenda.asp>.
- [2] Ersoy B., Kavas T., Evcin A., Başpınar S., Sarıışık A., Önce G. "The Effect of BaCO<sub>3</sub> Addition on the Sintering Behavior of Lignite Coal Fly Ash" FUEL, 87, 2563-2571 (2008).
- [3] Erol M, Genc\_ A, Ovec\_og\_ lu ML, Yucelen E, Kuc\_ukbayrak S, Taptık Y. Characterization of a glass-ceramic produced from thermal power plant fly ashes. J Eur Ceram Soc 2000;20:2209-14.
- [4] Yıldırım MS, Yasar B, Cengiz Y. Utilization of fly ash polypropylene waste in the production of a new porous composite material. J Porous Mater 1996;3:189-91.
- [5] Leja.,J, 1982, Surface Chemistry of Froth Flotation, Plenum Pres (Second Edition), New York.
- [6] Good, R. J., and van Oss, C. J. (1992), in *Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications*, Eds: M. E. Schrader, and G. Loeb, Plenum Press, New York, pp. 1-27.
- [7] Fowkes, F.M. 1983, Acid-base interactions in polymer adhesion: physicochemical aspects of polymer surfaces, Ed: K.L. Mital, Plenum Press, New York.
- [8] Yıldırım, İ. (2001), Surfaces Free Energy Characterization Of Powders', Doctor of Philosophy

In Mining and Minerals Engineering, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia, USA.

- [9] van Oss, C.J., Interfacial forces in aqueous media, Marcel Dekker Inc., New York, 1994.
- [10] Arsoy, Z. "Talkın Yüzey Özelliklerine Öğütmenin Etkisi" Afyon Kocatepe Ün., FBE, Y.Lisans Tezi, 2014.
- [11] Fowkes, F.M., (1972), Donor—acceptor interactions at interfaces, J. of Adhesion, 4, 155.

## INVESTIGATION OF SURFACE AGING TEST TECHNIQUES ON WOODEN AND WOODEN COMPOSITES

### AHŞAP VE AHŞAP KOMPOZİTLERDE YÜZEY YAŞLANDIRMA TEST TEKNİKLERİNİN İNCELENMESİ

Göksel ULAY<sup>a</sup>, Nevzat ÇAKICIER<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van MYO, Malzeme ve Malzeme İşleme Teknolojileri Böl., Van, Türkiye, g.ulay@yyu.edu.tr

<sup>b</sup>Düzce Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Düzce, Türkiye, nevzatcakicier@duzce.edu.tr

#### Özet

Bu çalışmada ahşap ve ahşap kompozit malzemelere uygulanan koruyucu yüzey katmanlarının yaşlandırma test teknikleri incelenmiştir. Ahşap malzemeler iç ve dış mekânda, dekorasyon ve yapı elemanlarında çok yaygın kullanılan bir malzemedir. Dış ortamda kullanılan ahşap ve ahşap kompozitlerinin dayanıklılığını ve doğal görüntüsünü uzun süre korumak en önemli sorunların başında gelir. Malzemenin bulunduğu ortamın koşullarına bağlı olarak; sıcaklık farkı, çiy, kar, hava kirliliği, endüstri bacaları ve egzoz gazları ile oluşan asit yağmurları, rutubet, güneş ışığı (UV) vb. birçok faktör koruyucu katmana ve dolayısıyla malzemeye zarar vermektedir. Koruyucu katman zamanla bu etkilere karşı direncini kaybederek bozunmaktadır. Ahşap malzemelere uygulanan, farklı yüzey işlemlerinin maruz kalabileceği dış mekân ortamlarının, laboratuvar koşullarında test edilmesine olanak sağlayan hızlandırılmış yaşlandırma (yapay yaşlandırma) teknikleri incelenerek bilgiler verilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Hızlandırılmış yaşlandırma, ahşap, yüzey katmanı, test.

#### Abstract

In this study, protecting surface layers' aging test techniques which are applied on wooden and wooden composite materials were reviewed. Wooden materials are common - used material for indoors-outdoors, decoration and structural elements. Protecting durability and natural appearance of wooden and wooden composites which are used for outdoors in long term is the main among most important problems. Depending on environment conditions of materials; many factors such as temperature difference, Frost, snow, weather pollution, acid rainy which occur due to industry chimneys and exhaust gas, dump, sunshine (UV) etc. damage on protecting layer and so material. Protecting layer is destroyed as losing its resistance against these effects in progress. Information was provided as accelerated aging (artificial aging) techniques which give opportunity to test outdoors on laboratory conditions that different surface procedures applied on wooden material would be exposed.

**Keywords:** Accelerated aging, wood, surface layer, tester.

#### 1. Giriş

Ahşap malzeme birçok alternatif malzeme içerisinde eski çağlardan günümüze kadar kullanılan ve çok tercih edilen organik bir malzemedir. Kısıtlı orman kaynakları ve günümüzde tüketimin artmasıyla endüstriyel alandaki ahşabın korunarak uzun zaman kullanılabilmesi ve estetik değerinin artırılabilmesi için çeşitli üst yüzey işlemleri yapılmaktadır [1].

Genellikle yapılan yüzey işlemlerinde kullanılan boya ve vernikler öncelikle ahşabın zaman içinde yıpranmasını engellemek ve ahşaba estetik bir görünüm kazandırmak, temizlenebilir yüzeyler oluşturmak amacıyla kullanılmaktadır. Ahşap malzeme yüzey koruyucu örtü gereçler ile kaplanması M.Ö. 200 yıllarına dayanmaktadır [2]. Tarihi gelişim içerisinde ilk olarak bir ağacın kabuk altı sıvısı ile hazırlanan koruyucu gereçle yapılan yüzey işlemleri, daha sonra doğal reçineler ve kuruyan yağlar ile hazırlanan yağlı koruyucu gereçlerinin kullanılmasıyla yeni boyut kazanmıştır [2,3].

Genel bir kural olarak odunda mikrobiyolojik bozunma diğer koşullar uygunsa, odun rutubetinin % 20'nin üstüne çıktığı durumda başlar. Ağaç malzemede meydana gelebilecek zararları önlemek ve kullanım ömrünü uzatmak için koruyucu kimyasal maddelerle muamele (emprenye) edilmesi ve ikincil bir işlem olarak iç ve dış koşullara göre korunması ve estetiğinin artırılması (yüzey işlemleri) önem kazanmaktadır. Kullanılacağı yerde ulaşacağı denge rutubetine kadar kurutulan ağaç malzemenin boyutlarında önemli bir değişim olmamaktadır [4]. Mobilya ve dekorasyonda kullanılan ahşap malzeme yüzeylerinin vernik ile kaplanması, her zaman koruyucu katmanla kaplandığı anlamına gelmemektedir. Bu nedenle vernik ile koruyucu katman oluşturmak istendiğinde; ahşabın kullanılacağı yerde karşılaşması muhtemel olan etkilerin dikkate alınması, bu etkilere en fazla dayanıklılık gösterecek vernik türünün seçilmesi ve tekniğine uygun olarak uygulanması gerekir [5]. Ayrıca, bakım ve onarım süreçlerinin zamanında düzenli olarak yapılması ile tüketicilere vernik katmanının özellikleri hakkındaki bilgilerin ve kullanım talimatlarının duyurulmasının gerekliliği göz önünde bulundurulmalıdır [5].

Bu bilgiler ışığından yola çıkarak, özellikle dış mekânlarda kullanılmakta olan ahşap ve kompozitlerindeki koruyucu katman, mevsimlere bağlı olarak değişik hava koşullarının etkisinde kalmaktadır. Gece ve gündüz arasındaki sıcaklık farkları, çiy, kar, hava kirliliği, endüstri bacaları ve egzoz gazları ile oluşan asit yağmurları, rutubet, güneş ışığı (UV)



vb. birçok faktör koruyucu katmanı etkilemektedir. Koruyucu katmanlar zamanla bu etkilere karşı direncini kaybederek bozunmaktadır. Yaşlanmaya bağlı olarak ağaç malzeme yüzeyindeki bozunmaların koruyucu katmanına olan etkileri, malzemenin doğal açık hava ortamına veya laboratuvar test cihaz bırakılarak farklı yaşlanma süreçlerinde koruyucu katmanda oluşan bozunmaların belirli aralıklarla ölçülmesiyle elde edilebilmektedir[6]. Bu çalışmada ahşap ve kompozitlerine uygulanan doğal ve yapay yaşlandırma test tekniklerine yer verilecektir.

## 2. Genel Bilgiler

Ahşap ve ahşap kompozitlerin yüzeyleri doğal yaşlandırma yöntemi kullanılarak bozunma sürecinin sonuçlarını ortaya çıkarma işlemi uzun yıllar alabilmektedir. Bu yöntemle yapılan testler, üretim sürecinin yavaşlaması ve maliyetin artması vernik ve boya imalatçılarının endüstride rekabet gücünü sınırlandırmaktadır. Doğal yaşlandırma testlerinin süreleri 1 yıl ile 10 yıl arasında değişebilmektedir. Güvenilir sonuçlar elde etmenin önemli bir parametresi ise yaşlandırma süresinin uzatılmasıdır. Diğer yandan gelişen bilgisayar teknolojisi ile birlikte yaygınlaşan simülasyon tekniği bazı yaşlandırma testleri içinde bazı avantajlar sunmaktadır. Günümüzde hızla gelişen yapay yaşlandırma teknikleri sayesinde doğal yaşlandırmada karşılaşılan bu zorluklar ortadan kalkmıştır [6]. Hatta teknolojinin gelişmesiyle laboratuvar ortamında hızlı ve ekonomik doğal yaşlandırma koşulları sağlanabilmektedir[7]. Her kıtanın kendine özgü var olan iklim endeksleri hakkındaki verileri toplayarak, benzer iklim koşullarını taklit edebilen hızlandırılmış yaşlandırma metotları ile bunlara ilişkin standartların varlığı ve bu cihazların çeşitli endüstri kuruluşları tarafından kullanılmakta olduğu bilinmektedir.

Koruyucu yüzey katmanları sıcaklık değişimlerine bağlı olarak polimer esaslı katman yapıcılarının; soğuk ve sıcak ortamlardaki davranışları, güneş ışınları ve yağış etkileri ile zamanla görülebilecek bozunmaları, yüzeye yapışma direnci, yüzey pürüzlülüğü, sertlik, parlaklık ve renk değişim değerleri; doğal dış iklim koşulları taklit edilerek gerçekleştirilen hızlandırılmış yaşlandırma testleri ile doğal yaşlandırma değerlerine yakın sonuçlar elde edilebilmektedir [6]. Gelişen teknoloji ve sanayi üretimi; deney sonuçlarının daha hızlı elde edilmesi ve değerlendirilmesine olan ihtiyacı karşılayarak, yaşlanma sürecini kısaltan ve doğal yaşlanma etkilerine yakın veriler üreten yapay laboratuvar test şartları oluşturulmasına olanak sağlamıştır[7]. Ülkemizde ağaç malzemenin iç ve dış ortamda kullanım şartlarını belirleyen standartların, Avrupa Birliği uyum sürecinin de etkisiyle gelecek nesillere daha yaşanılabilir bir dünya bırakmasına olanak sağlayacak çevre ve insan sağlığını önceleyen ticari pazarlama anlayışı birçok işletme tarafından benimsenmektedir. Günümüzde ahşap ve kompozit malzemelerin yüzeylerinde kullanılmak üzere üretilen koruyucu katman sistemleri ve bunlara uygun malzemelerin seçimi sonucunda katmanın servis ömrünü belirlemek amaçlı yapılmış birçok doğal ve yapay yaşlandırma çalışması bulunmasına rağmen, ahşap kompozit esaslı malzemelerin yüzey katmanlarına yönelik çalışmalar henüz yeterli düzeyde değildir. Ahşap ve ahşap kompozit malzeme yüzeylerine uygulanan koruyucu katmanlarına yönelik doğal ve yapay yaşlandırma testleri hakkında gereksinim duyulan literatür boşluğu, gerek bu

çalışma gerekse bundan sonra yapılacak ilave çalışmalarla giderilmeye çalışılacaktır.

## 3. Dış Ortama Karşı Dayanıklılık Testleri

Yüzey işlemi sistemi uygulanmış olan materyal yüzeylerin dış ortam direncini ölçmek amacıyla yapılan en güvenilir testler; doğal ortamda yürütülen testlerdir. Bu amaçla, dış ortam testleri, yüzey işlemi sistemi katmanının kullanılacağı ortamlarda yapılabileceği gibi, tahrip edici etkilerin, yıllar genelinde kararlı ve şiddetli biçimde yaşandığı kimi bölgelerde kurulan test istasyonlarında da yapılabilmektedir[8].

### 3.1 Doğal Dış Ortam Yaşlandırma Testi

Doğal dış ortam yaşlandırma testlerinde kullanılan cihazlar yaklaşık 85 yıldır kullanılmaktadır. Bilim adamları tarafından yüzey işlemi maddesi üreticileri ve kullanıcıları arasında ortak uygulamalar yapmak amacıyla bazı test bölgeleri standart olarak belirlenmektedir [8]. Bu konuda en yaygın çalışmalar, Florida'daki test istasyonlarında yapılan testlerdir. Yapılan çeşitli paralel çalışmalarda, Florida test istasyonlarında bir yılda oluşan yıpranma miktarının, Orta Avrupa'ya göre iki yılda oluşan yıpranma miktarıyla benzer düzeyde olduğu görülmektedir[8].

### 3.2 Hızlandırılmış Doğal Dış Ortam Yaşlandırma Testi

Yüzey işlemi uygulanmış malzemelerin, dış ortam dirençlerinin belirlenmesi amacıyla hızlandırılmış laboratuvar testleri ve doğal ortam testleri uygulanır. Beklentinin, boya ve verniğin yıllar boyu sürececek dayanıklılığını ölçmek olduğu düşünülürse; doğal ortam testlerinin sonuçlarını beklemek çok uzun zaman alacağından; hızlandırılmış dayanım testlerine başvurulur [7, 9].

#### 3.2.1 Hızlandırılmış Dış Ortam Ayna İle Yaşlandırma

Doğal test ortamlarındaki etkiyi artırarak test sürelerini kısaltmak amacıyla test istasyonlarına, bazı düzenekler yerleştirilmektedir. Bu yöndeki yaygın bir yöntem, doğal test ortamlarına aynalar yerleştirmek suretiyle, maruz kalınan ışık etkisini artırmayı hedefler. Bu yöntem, çoklu yansımaların artırdığı sıcaklık nedeniyle bağlı nemin düşmesine yol açtığı için, panellerin üzerine aralıklı olarak demineralize su püskürtülmek suretiyle nemin tahrip edici etkisinin artırılması da sağlanmaktadır [10, 12].

#### 3.2.2 Hızlandırılmış Dış Ortam Cam Altı Yaşlandırma

Bu tip maruz kalmalar, tekstil ve baskı mürekkepleri vb. gibi iç mekânda kullanılan malzemeleri test etmek için kullanılmaktadır. Numuneler kısa dalga UV'yi filtre eden 3mm'lik pencere camının arkasında bulunmaktadır. Maruz kalma açısı ise genelde 45°dir[11,12]. Doğrudan ve Cam Altı Maruz Kalma Uygulamaları bazı standartlara göre yapılır (ASTM G7, ASTM G24, ASTM D1435).

### 3.3 Hızlandırılmış Laboratuvar Şartlarında Yaşlandırma Testi

Dış ortam etkisini benzeştirme amaçlı hızlandırılmış laboratuvar testleri; güneş ışığının, sıcaklık farklılıklarının ve nem yoğunlaşması+yağmur etkisini taklit eden Şekil.1'deki gibi cihazlarda çevirimler içerir. Morötesi (UV), görünür ve kızılötesi (infrared) bölgeleri güneş ışınlarının zarar veren bölümü UV bölgesinde 295 nm'ye kadar olan kısa dalga boylarıdır. Atmosferin çözücü özelliği nedeniyle sadece % 5-7'ye kadar UV ışını yeryüzüne ulaşır. UV ışını üçe ayrılır: UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315nm) ve UV-C (200-280 nm)'dir. UV-C en çok zarar veren dalga boyu olmasına rağmen atmosfer tarafından emilir. UV-B, UV-A'dan daha fazla zarar vericidir [7,12,14].



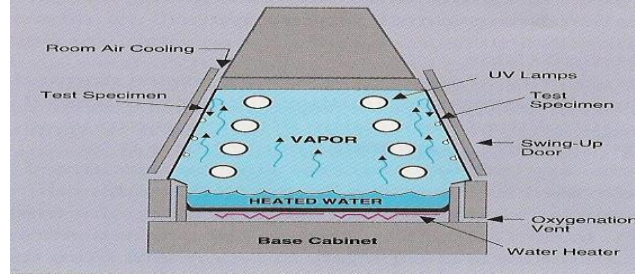
Şekil 1. QUV Hızlandırılmış yaşlandırma cihazı [11].

UV-A ve UV-B bölgeleri yüzey işlemi sistemi katmanında bozunmaya neden olurlar. UV-B bölgesinde daha kısa dalga boylu enerji olan 91-102 kcal/mol en yüksek bozunmaya sebep olur. UV-B bölgesindeki enerji seviyesi

polimer kaplamalarda karbon-nitrojen, karbon-karbon, nitrojen-hidrojen, karbon-oksijen, karbon-hidrojen bağlarını kırarak düzeydedir. UV-A bölgesinde daha uzun dalga boyları olup, 71-91 kcal/mol'lük enerji karbon-nitrojen bağlarını kırarak güçte değildir [12]. Hızlandırılmış testler ile, doğal iklim koşulları karşılaştırıldığında benzer sonuçların elde edildiği görülmüştür. Testlerde UV ışığına daha yakın ışımaya yaptıkları ve katmanlarda keskin değişiklikler meydana getirdikleri için genellikle, güneş ışığı karbon lambası, xenon lambası ve floresan lambaları tercih edilir [14]. Işığın iklim etkisini hızlandırmak için civalı ışık kaynağı, açık ve kapalı karbon ışık kaynağı, floresan lamba ve güneş ışığının yoğunlaştırılıp yansıtılması yöntemleri kullanılır [10].

#### 3.3.1 UV Floresan Lambaları İle Hızlandırılmış Yaşlandırma Testi

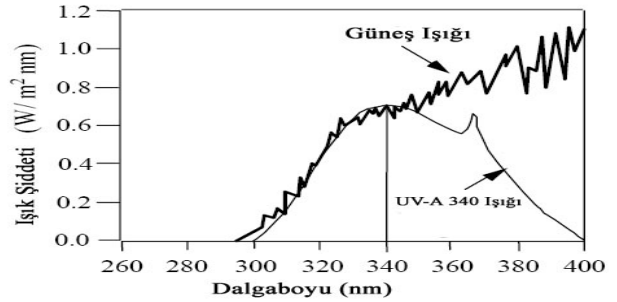
UV Testi, UV ışınları yayan lambalarla, yüzeyde yoğunlaşan nemin etkilerinin ardışık periyotlarla uygulandığı test kabinlerinde yapılır. Kullanılan ve UV ışını yayan floresan lambaların içerdikleri dalga boyları güneş ışığına göre daha yüksek enerji içerir (Sekil 1-2). Dolayısıyla, testin, doğal dış ortamda hiçbir zaman gündeme gelmeyecek tahribatlara yol açması söz konusu olabilmektedir. Ancak, tüm benzeşim sorunlarına rağmen UV testi yaygın olarak kullanılmaktadır [6,7].



Şekil 2. QUV yaşlandırma cihazı; (Q-Panel) [6,7,11].

UV ışınları ile yaşlandırma oldukça düşük başlangıç yatırım giderlerine sahip olup, periyodik olarak değişmesi gereken floresan lambaları nedeniyle bakım harcamaları da oldukça düşüktür. Farklı UV ışımaya aralığı için, farklı tipte

UV-Florasan lambaları mevcut olup, Şekil 2'de görülen UV-A 340 lambaları, 300-400 nm arasında kalan ışık yayılımı aralığındaki ışınımı temsil etmede kullanılmaktadır [13].

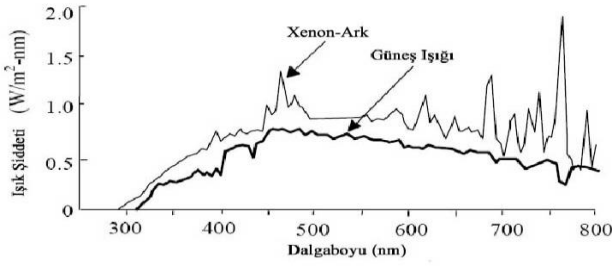


Şekil 3. Güneş ışığı ve UV-A 340 lambası ışığının dalga boyu analizi [6,7,13].

#### 3.3.2 Xenon Lambası İle Hızlandırılmış Yaşlandırma Testi

Güneş ışığı etkisinin xenon-ark lambalarıyla benzeştirilmeye çalışıldığı xenon test cihazlarıyla, UV'ye göre biraz daha uzun süren ancak gün ışığına en yakın yaşlanma etkisi olan ve daha güvenilir sonuçlar veren testler yapılabilmektedir. Güneş ışığının tahrip edici etkisinin "Karbon Kivılcım Lambaları" kullanılarak yaratılabildiği gün ışığı Weatherometreleri (Sunshine Weather-ometer: SWOM) de yaygın kullanılan bir diğer cihaz türünü oluşturmaktadır. SWOM testleriyle elde edilen sonuçların, yüzey işlemi katmanının doğal ortamdaki dayanım davranışlarıyla önemli benzerlikler gösterdiği bilinmektedir [12].

Xenon-ark lambasını kullanarak yapılan bir çalışmada; (>295 nm)'den daha büyük bir filtre takılmış xenon-ark lambasının, doğal dış ortam koşullarındaki yaşlandırmaya çok yakın bir simülasyon değerleri sağladığını bildirmiştir. Borosilikat dahili ve harici filtrelerin kullanılması durumunda; ışınım spektrumu Şekil 4'de görüldüğü gibi doğal ışık kaynağını andırır. Veriler, xenon-ark lambasının kullanıldığı yaşlandırmadaki bozunumun, UV-Florasan yaşlandırmadan, daha yüksek olduğunu göstermiştir [6,7,13].



Şekil 4. Borosilikat filtrelili xenon-ark lambası ışığı ve güneş ışığının dalga boyu analizi [6,7,13].

Xenon yaşlandırma etkisinin belirlenmesi (Weather-ometer) için; farklı yaşlandırma durumlarını laboratuvar ortamında taklit edebilen CI 4000 Hava Soğutmalı WOM cihazı, Güneş yayılımı ve küresel ışımaya benzetimini; 6500

W'lık xenon-ark lambası ile;  $0,35 \pm 0,03 \text{ W/m}^2$  (340 nm)'de sağlanmaktadır (Şekil 4).



Şekil 5. Yaşlandırma cihazı (Weather-ometer); (Atlas CI 4000) [11].

Xenon-ark lambası ışığının örnek yüzelerindeki etkilerini belirlemek için yapılan deneyler; 102 dakikalık, ışımaya yaşlandırması  $90^\circ$  açıda, ışık radyasyon döngüsünde, siyah panel sıcaklığı (Black Panel)  $63 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  ve %  $60 \pm 5$  nispi nemde ayarlanarak uygulandıktan sonra, 18 dakikalık damıtılmış su püskürtmesi  $50 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  'de ve %  $80 \pm 5$  nispi nemdeki kondisyonlama şartlarında ayarlanarak; tahribat süreci ortamı taklit edilmektedir (TS 8106-2 ISO 4892-2).

Genellikle örnekler (Şekil 5), cihazda ışınlama şiddeti  $550 \text{ W/m}^2$  seçilerek ve borosilikat cam filtre kullanılarak işlem görmektedir; yaşlandırma periyotları da 24, 48 saat ve katları olacak şekilde uygulanmaktadır. Deneme örnekleri, ışın kaynağına  $90^\circ$ ,  $45^\circ$  açıda ve 400 mm uzaklıkta konumlandırılmaktadır. Yaklaşık olarak dakikada bir tur hızda dönen çember üzerindeki örneklerin hepsinin aynı ışınmaya maruz kalmaları için, her periyot arasında düzenli olarak numunelerin yerlerinin değiştirilmesine özen gösterilmelidir. Xenon-ark lambası, organik yüzey işlemi sistemlerinde iç gerilim oluşturarak katman sertliğinin artmasına ve kırılma kırılma sebeplerinden dolayı, yaşlandırma cihazında  $80^\circ\text{C}$  den daha yüksek sıcaklıkların oluşmamasına dikkat edilmesi gerektiği bildirilmiştir [11].

### 3.3.3 Termal İşlemlerde Hızlandırılmış Yaşlandırma Testi

DeneySEL çalışmalarda kullanılan örneklerin sıcaklıkları yükseltildiğinde; sıcaklık, oluşacak her çeşit kimyasal işlemi aynı derecede etkilemez. Aktivasyon enerjisi polimerlerin termal tahribatının ilk aşamasıdır. Sıcaklık yükseldiğinde termal tahribat boyunca oksidasyon ve hidroliz reaksiyonları aynı paralelde devam eder. Eğer aldıkları enerjiyle molekül bağları koparsa dönüşümsüz şekilde değiştirilirler. Mesela, oksijen molekülünden bir parça kopartır ve onu karbondioksit, su ve formaldehit gibi gaz haline dönüştürebilirse, dağılan orijinal moleküller kendilerini tekrar tamamlayamazlar. Sıcaklık özellikle ortamda rutubet olması halinde daha etkilidir. Saf sıcaklık etkisiyle oluşan tahribata termoliz, termolitik ya da pirolitik tahribat denir. Bu reaksiyon şartlarında oksijen işlem dışı tutulmuştur. Aslında termal tahribattan söz ederken bu tür reaksiyonlardan daha çok, termaloksidatif tahribat akla gelir. Bu tür reaksiyonlar ise oksijenin katıldığı ya da bulunduğu termal destekli reaksiyonlardır. Aslında yüksek sıcaklıklarda birbirleriyle bağ kurarak sertleşmeye başlayan polimerlerde bile sıcaklık  $32^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulursa önemli bir bağ kopması gözlenir [12].

### 3.4 Hızlandırılmış Korozyon Testi

Metal bir yüzey üzerine uygulanan boyalara yapılan su ve nem direnç testleri de, boyanın, su ve nem ortamlarında metali ne ölçüde paslanmadan koruyacağı hakkında bilgi verir. Ancak bu testler, metal olmayan yüzeyler üzerine uygulanan boya test edilmesinde de yaygın olarak kullanılırlar. Öte yandan, bazı testler, tahrip edici çevre koşullarının abartılarak taklit edilmesiyle, özel olarak, boyalı metallerin korozyon dirençlerinin belirlenmesi amacıyla tasarlanırlar. Hızlandırılmış korozyon direnci testlerinin, boya filmi, gerçekte oluşmayan şiddette etkilenmelere yol açabildikleri bilinmektedir. Buna rağmen, yine de fikir verici oldukları düşünülen bu testler günümüzde yaygın olarak uygulanmaktadır. Aşağıda, başlıca hızlandırılmış korozyon testleri hakkında kısa bilgi verilmiştir [12].

#### 3.4.1 Tuzlu Su Püskürtme Testi

Bu testte, sabit bir sıcaklıkta (genellikle  $35^\circ\text{C}$  seçilir) tutulan bir test odacığı içinde tutulan boyalı nesnelere bulunduğu atmosfere, belli aralıklarla, tuzlu su çözeltisi (genellikle haftada 2 defa, % 5 NaCl içeren çözeltiler kullanılır) püskürtülür. SCAB (ASTM D6675) standarda göre yapılır. Dolayısıyla odacık içinde bir tuzlu su sisi oluşturulur. Bu şekilde, farklı aralıklarla tekrarlanan püskürtmelerle test sürdürülür [9,12].



Şekil 6. Hızlandırılmış tuzlu su korozyon testi [11].

Test süreleri, boyadan beklenen performansa göre 4 gün (96 saat) ile 2000 saat arasında değişebilmektedir. Tuz püskürtme testine tabi tutulacak olan panellerin boyalı yüzeyleri, çeşitli şekillerde çizilerek tahrip edilir. Test sonrasında da hem çiziklerin civarı hem de panelin genel görüntüsü kabarcıklanma, pas kusması, film altında pas ilerlemesi gibi kusurlar açısından incelenir. Ayrıca, tatlı (Şekil 6'da) suyla yıkanıp kurutulan yüzeylere, bazen çizikleri boyunca, bazen de tüm yüzeyi kaplayacak şekilde yapışkan bant yapıştırılıp hızla çekilerek boya filmindeki kopma miktarları tespit edilir [12].

#### 3.4.1 Asetik Asit-Tuz Püskürtme Testi

Tuz püskürtme testinden temel farkı, % 5 NaCl içeren sulu çözeltinin pH'sının asetik asit ilavesiyle 3.2'ye düşürülmesinden ibarettir. Asidik sıvı, oluşan pasın, sulu ortamda çözünerek metal yüzeyinden uzaklaşmasına yol açmaktadır. Yüzeyde kalması durumunda, korozyon hızının düşmesine yol açan bir kabuk gibi davranması beklenen pasın çözünmesi korozyon hızının daha da artmasına yol açar. Dolayısıyla, asetik asit-tuz püskürtme testi, saf tuz püskürtme testine göre daha tahrip edici bir testtir [12].

#### 3.4.2 Kesternisch Testi

Yüksek ölçüde sanayilemiş ortamlardaki korozyon etkisine karşı direnci ölçmek amacıyla geliştirilmiştir. Yine % 5 NaCl içeren suyun yanı sıra test odacığı ortamına SO<sup>2</sup> verilerek pH: 2.5-3.2 arasında ayarlanır. Ancak, testin sanayi atmosferinde karşılaşılan korozif etkisiyle benzeşme kalitesinin yüksek sonuçlar vermediği bilinmektedir. Bu nedenle, Kesternisch Testi'nin veya SO<sup>2</sup> Tuz Püskürtme Testi'nin uygulanmasına giderek daha az başvurulmaktadır[12].

#### 3.4.3 CASS Testi

Adını Copper Accelerated Salt Spray Test (Bakırla Hızlandırılmış Tuz Püskürtme Testi) sözcüklerinin ilk harflerinin bir araya gelmesinden alan bu test de saf tuz püskürtme testinden türeyen bir testtir. % 5 NaCl sulu çözeltisinin pH'ı yine asetik asitle 3.2'ye ayarlanır; ayrıca, sulu çözeltiye % 0.025 oranında bakır klorür dihidrat eklenir. Bakır klorür dihidratın metal yüzeyinde indirgenmesiyle, metalik test paneli yüzeyinde metalik bakır çöker. Çoğunlukla demir, bazen de çinko veya alüminyum esaslı panellerin yüzeyinde çöken metalik bakır, galvanik korozyon etkisi de yaratarak korozyon hızının daha da artmasına neden olur [7,12].

#### 3.4.4 Scab Korozyon Testi

Tuz püskürtme testiyle, nem testlerinin değişen saatlerde ardışık devreye alınmasıyla uygulanır. Bu çevrimler birkaç defa uygulanarak boyanın etkilenmesi belirlenmeye çalışılır. Bazı durumlarda, bu çevrim testlerine taş çarpma testi gibi mekanik tahribat testleri de eklenebilir. Bu çevrim detayları, kullanıcı sektörün ihtiyaçlarına veya alışkanlıklarına göre belirlenir [7,12].

### 3.5. Kimyasallara Karşı Testleri

Bir yüzey üzerine uygulanmış ve tam sertliğe erişmiş olan bir organik kaplama filminin hangi alanlarda kullanılmasının mümkün olduğunu belirleyebilmek için gereken bilgilerden biri de filmin kimyasal direnç özellikleridir. Filmin kimyasal direnci, filmin polimerik yapısının, pigmentlerinin, dolgularının ve katkılarının direncinden oluşmakta ve bunlardan herhangi birinin zayıflığı filmin dirençsizliği olarak belirlenmektedir. Üzerine organik kaplama uygulanmış ve sertleştirilmiş nesnelerin üzerindeki filmin maruz kalabilecekleri kimyasallara karşı direncini belirlemek amacıyla çeşitli testlerin uygulanması da yaygın bir uygulamadır [7,12]. Kullanım alanı ve işlevine göre, testlerde kullanılan başlıca kimyasallar; çeşitli asitler, kostik soda, boya çözümleri, benzin, hidrolik sıvılar, gres, kış pıslığı etkisini benzeştiren enzim karışımları, deterjanlar, sodyum hipoklorit çözeltileri, çeşitli ev kimyasalları, meyve ve sebze suları, yemeklik yağlar, ketçap, sirke, mantar ve bakteri kültürleri olarak sıralanabilir. Bu testler; (1) kimyasalların, organik kaplama yüzeyleri üzerine damlatılarak; (2) özellikle buharlaşma riski olan kimyasalların denenmesi durumunda, yüzeye damlatılan kimyasalın üzeri bir saat camıyla örtülerek; (3) kimyasal emdirilmiş bir pamuk, bez gibi bir emici, boyalı yüzey üzerine konularak; (4) kimyasal emdirilmiş pamuk, bez gibi bir emicinin belirlenmiş sayıda sürtme işlemiyle yüzeye sürtülmesi yoluyla uygulanır. Anılan işlemlerin ardından, öngörülen süre kadar beklenilerek yüzeyler silinerek temizlenir ve yüzeydeki etkilenme düzeyi belirlenir [7,12]. Kimyasallara direnç testleriyle ilgili uygulama detayları genellikle boyayı kullanan kuruluşlar tarafından tanımlanır.

### 3.6. Su ve Nem Direnci Testleri

Yüzeye uygulanmış ve sertleşmiş olan organik kaplama filminin su ve nem direncini belirlemeye yönelik testler, üzerinde kaplama bulunan yüzey teste alınarak gerçekleştirilirler. Bu amaçla en fazla uygulanan test türlerine aşağıda kısaca değinilmiştir [7,12].

#### 3.6.1 Suya Daldırma Testleri

Son derece basit olan bu testlerde, tüm yüzeylerine organik kaplama uygulanmış olan panel veya boyalı eşya, belli bir sıcaklıktaki suya daldırılır ve yine belli süreyle su içinde tutulur. Metal yüzeylere uygulanan sanayi boyalarında tipik olarak seçilen sıcaklık ve süreler 60°C'de 10 gün veya 40°C'de 21 gün gibidir. Suya daldırma testleri sonucunda, film yüzeyi, içi su dolu kabarcıkların oluşumu, sütlenme, renk değişimi, matlaşma, yapışma zayıflaması, metalik yüzeylerde pas oluşumu gibi etkilenmeler açısından değerlendirilir. Test ayrıntılarını tanımlayan pek çok uluslararası ve ulusal standardın yanı sıra, çeşitli kullanıcı standartları da mevcuttur [7,12].

#### 3.6.2 Kataplazma (Lapa) Testleri

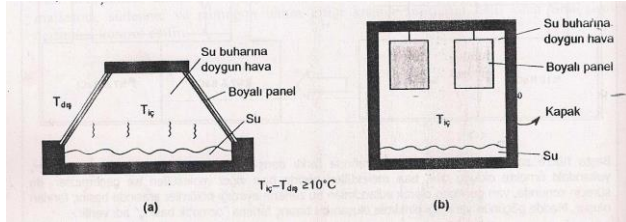
Suya daldırma testlerinin yanı sıra, boya uygulanmış test panelinin bir bölümünün üzerine, suya doyurulmuş pamuk vb. emici bir malzeme yerleştirilerek de, suya direnci belirlenmesine çalışılır. Bir lapa görünümündeki suya doyurulmuş pamuğun üzeri, suyun buharlaşmasını önlemek amacıyla bir alüminyum folyo ile örtülebilir ve test paneli, test sıcaklığına ayarlanmış bir laboratuvar fırınına yerleştirilir. Daha çok otomotiv sektöründe uygulanan ve



üzeri kılıfla örtülü haldeyken önce yoğun yağmura, ardından da yüksek sıcaklığa maruz kalacak olan araçların boyalarının direncini öngörmek amacıyla yapılır. Test koşulları, 60°C'de ve 8 saat, 16 saat, 24 saat gibi sürelerde seçilebilir. Test sonucunda, kataplazma uygulanmış yüzey bölümü, kabarcıklanma, renk değişimi, matlaşma, sütleme ve pamuğun temas ettiği kısmın sınırlarını belli eden film sismesi açısından kontrol edilir [7,12].

### 3.6.3. Yoğuşmalı Nem Testi

Yoğuşmalı nem testi, yan duvarları test panellerinden oluşan ve içinde, test sıcaklığında ve neme doymuş durumda hava bulunan test kabinlerinde yapılır (Şekil 7 (a)). Kabin içi sıcaklığın, kabin dışı sıcaklığa göre en az 10°C daha yüksek olması sağlanarak, kabindeki hava içinde doygunluk derişiminde bulunan su buharının, boyalı kısmı içe bakan panelin yüzeylerinde yoğunlaşması sağlanır. Böylelikle, panellerin boyalı yüzeyleri, tüm test sürecine ince bir nem tabakasıyla kaplı halde kalır. 40°C, 50°C, 60°C gibi sıcaklıklarda yürütülen yoğuşmalı nem testleri, organik kaplamadan beklenen nem direncine göre değişmek üzere 5 gün, 10 gün, 15 gün, 20 gün gibi sürelerle yapılırlar. Test süresi sonunda yine kabarcık oluşumu, sütleme, renk değişimi, yapışma, metalik yüzeylerde paslanma gibi kusur oluşumları incelenir [7,12].



Şekil 7. a) Yoğuşmalı nem kabini, b) Yoğuşmasız nem kabini [7,12].

### 3.6.4. Yoğuşmasız Nem Testi

Bu testler için, sabit sıcaklık kabinleri kullanılır ve paneller kabin içinde asılı tutulurlar (Sekil 7 (b)). Kabin içindeki hava yine test sıcaklığında neme doymuş durumdadır. Bu durumda, kabin içindeki havayla aynı sıcaklıkta olan panellerin yüzeylerinin bazı kısımlarında, rastlantısal olarak, yoğunlaşma sonucu gerçekleşen su filmleri oluşur. Dolayısıyla testin "yoğuşmasız" nem testi olarak anılması yanlıtıcı olmamalıdır. Yoğuşmalı ve yoğuşmasız testler arasındaki fark, panellerin, birincisinde sürekli, ikincisinde yer yer ve zaman zaman su filmiyle kaplı olmasıdır. Yoğuşmasız nem testinin de süre ve sıcaklıkları, yoğuşmalı nem testinde belirtilen değerler civarında tutulabilir. Bu testlerde, denenen boyanın, performansı bilinen referans bir boyayla birlikte test edilmesi doğru olur. Gerek yoğuşmalı gerek yoğuşmasız nem testlerinde, organik kaplama filminin yüzeyini, testten önce, yüzeye erişilecek derinlikte çizerek; test sonrasında çizgi civarındaki film ve yüzey etkilenmesini gözlemlemek gibi uygulamalar da yapılmaktadır [7,12].

## 7. Tartışma ve Sonuçlar

Dış ortam yaşlandırılmaları ile hızlandırılmış yaşlandırma arasındaki ilişki, günün zamanı, yılın zamanı, enlem, yükseklik (rakım), hava koşulları, coğrafi koşullar, hava hareketleri, mevsimsel değişiklikler, deney örneklerinin

konumu gibi değişkenlere bağlıdır[15]. Dış ortama bırakılan örneklerde fotokimyasal bozunma, güneş ışığının da etkisiyle yüzey katmanında çoğu zaman belirgin bir şekilde ortaya çıkar. Yapılan yaşlandırma testlerin sonuçlarının güvenilir ve geçerliliğini artırmak için yukarıda sayılan değişkenlere dikkat edilmeli ve koşullara uygun olarak testler yapılmalıdır. Ayrıca bazı uluslar arası standartlar ve uygulamalar ülkenin ve şehrin kendi fiziki koşullarına göre uyarlanarak yaşlandırma sonuçları iller bazında değerlendirilmelidir. Doğal yaşlandırılmalar ile hızlandırılmış yaşlandırma testleri yapılarak sonuçlar karşılaştırılmalıdır. Sonuç olarak ahşap/ahşap kompozitlerin ve benzer yapı malzemelerin optimum kullanım sürelerinin hesaplanmasında yaşlandırma testlerinin katkısı yadsınamaz bir gerçektir. Dolayısıyla ilgili testlerin yapılması ve sonuçlarındaki bilgilerin kullanılması ile daha gerçekçi planlamalar yapılarak daha uygun malzemelerin seçilmesi ile verimli üretim süreçleri gerçekleştirilebilir. Türkiye'nin farklı bölgelerinde, şehirlerinde yapılan doğal ve hızlandırılmış yaşlandırma testlerine ait verilerin bilgi bankası oluşturularak bilim insanlarının ve uygulama içindeki sektörlerin kullanımına sunulması önerilmektedir.

## Kaynaklar

- [1] Ulay, G. ve Budakçı, M., Ahşap Yüzeylerde Kullanılan Su Bazlı Vernikler ile İlgili Türkiye'de Yapılmış Çalışmalar, Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, vol:3, 470-480, 2015.
- [2] Şanıvar, N., Ağaçışleri Üstyüzey İşlemleri Kitabı, Milli Eğitim Basımevi, ss:335, 1997.
- [3] Sönmez, A., Ağaçtan Yapılmış Mobilya Üst Yüzeylerinde Kullanılan Verniklerin Önemli Mekanik, Fiziksel Ve Kimyasal Etkilere Karşı Dayanıklılıkları, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara-Türkiye, 1989.
- [4] Yalınkılıç, M.K., Ağaç Malzemenin Yanma, Higroskopisite ve Boyutsal Stabilite Özelliklerinde Çeşitli Emrenye Maddelerinin Neden Olduğu Değişiklikler ve Bu Maddelerin Odundan Yıkanabilirlikleri, KTÜ, Orman Fakültesi, Doçentlik Tezi, 312,s, Trabzon, 1993.
- [5] Sönmez, A., Ağaçışlerinde Üst Yüzey İşlemleri I, Çizgi Matbaacılık, Ankara, 2000.
- [6] Çakıcıer N., Ağaç malzeme yüzey işlemleri katmanlarında yaşlanma sonucu belirlenen değişiklikler, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, ss:234, İstanbul, 2007.
- [7] Çakıcıer, N., Sevim Korkut, D., Ahşap Yüzeylere Uygulanan Kaplama Katmanlarında Yaşlandırma Testleri, Düzce Üniversitesi Ormancılık Dergisi, 5/1, 75-90, 2009.
- [8] Anonim, Atlas Electronic Devices Company, Weathering Testing Guidebook., USA, 2005.
- [9] Ketola, W.D., Grossman, D., 1994, Accelerated and Outdoor Durability Testing of Organic Materials (Hardcover), USA, P. 169-182.
- [10] Jacques, L F E, Accelerated and Outdoor/Natural Exposure Testing of Coatings, Progress in Polymer Science, 25: 1337-1362, 2000.
- [11] Anonim, <http://www.q-lab.com/tr-tr/test-services/florida.aspx>, erişim: 14/2/2016
- [12] Tunçgenç, M., Boya Teknolojisine Giriş Kitabı, Akzo Nobel Kemipol A.Ş., ss: 445, İzmir, 2004.
- [13] Suits L. D. and Hsuan Y. G., Assessing the Photo-Degradation of Geosynthetics by Outdoor Exposure



and Laboratory Weatherometer, Geotextiles and Geomembranes,21:111-122, 2003.

- [14] Koleske, V.J., Paint and Coating Testing Manual, American Society for Testing and Materials,53:643-653, 1995.
- [15] Ayata, Ü., Isıl İşlem (Thermowood) Görmüş Bazı Ağaç Türlerinde kullanılan su bazlı vernik katmanlarının UV Hızlandırılmış Yaşlandırma Etkisine Karşı Direncinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Düzce Üniversitesi, ss: 243, 2014.

# EXPERIMENTAL AND NUMERICAL INVESTIGATION OF HEAT TRANSFER CHARACTERISTICS OF SILICA AEROGEL AND OTHER INSULATION MATERIALS

## SİLİKA AEROJEL VE DİĞER ISI YALITIM MALZEMELERİNİN ISI TRANSFERİ ÖZELLİKLERİNİN DENEYSEL VE SAYISAL OLARAK İNCELENMESİ

Nesrin DEMİR<sup>a</sup>, Mehmet Fatih KAYA<sup>b</sup>, Emre YILDIRIM<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye, E-posta: nkayatas@erciyes.edu.tr

<sup>b</sup> Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye, E-posta: kayamehmetfatih@erciyes.edu.tr

<sup>c</sup> Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye, E-posta: emryildirim93@hotmail.com

### Özet

Bu çalışmada günümüzde yaygın olarak kullanılan taş yünü ve ekstrüde polistiren köpük (XPS) ısı yalıtım malzemeleri ile yenilikçi bir malzeme olan silika arojelin ısı transfer etkileri deneysel ve sayısal olarak incelenmiştir. Bu amaçla 10x11 cm ölçülerde farklı kalınlıklarda numuneler hazırlanarak doğal taşınım ısı transfer ünitesinde farklı güç değerleri için ısı transferleri test edilmiştir. Hazırlanan numulere ait geometri ve sınır şartlar Comsol Multiphysics 4.2.a yazılımı ile de çözdürülerek, deneysel çalışmalar nümerik olarak doğrulanmış ve farklı kalınlıklarda bu malzemelerin özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak düşük yoğunluklu arojelin daha kalın yapıdaki taş yünü ve XPS'ye göre çok daha iyi bir ısı yalıtımı sağladığı görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Yalıtım Malzemeleri, Enerji Verimliliği, Aerojel, Taş Yünü

### Abstract

In this study heat transfer effect of commonly used insulation materials: stone wool, extruded polystyrene(XPS) and novel material; silica aerogel are investigated experimentally and numerically. For this purpose 10x11 cm samples are prepared to examine in natural convection experimental setup to observe effect of different power value. Geometry and boundary conditions of prepared samples are modeled and solved in Comsol Multiphysics 4.2.a to validation of model and compare different thickness of insulation materials. As a result it is observed that low density silica aerogel have better heat insulation than stone wool and XPS.

**Keywords:** Insulation Materials, Energy Efficiency, Aerogel, Stone Wool

### 1. Giriş

Ülkemizde artan nüfus artışı beraberinde kişi başına düşen enerji ihtiyacının da artmasına sebep olmaktadır. Ülkemiz enerji ihtiyacının %60-65'lik bir kısmı ithal edilmektedir.

Ayrıca bu ihtiyacın her yıl %4 artış gösterdiği bilinmektedir. Enerji verimliliği politikaları enerjide dışa bağımlılığın azaltılması için önemini gün geçtikçe artırmaktadır. Isı yalıtımı konusu enerji verimliliği açısından geliştirilen politikaların en önemli ayağını oluşturmaktadır. Ülkemizde enerjinin 1/3'lük kısmı konut ve yapı alanında tüketilmekte olup tasarruf tedbirlerinin öncelikle bu alana yönelmesini sağlamıştır. Dünya genelinde ülkeler tarafından 1970 yılından bu yana çeşitli ısı yalıtım tedbirleri yayımlanmış ve bu tedbirler malzeme ve yalıtım teknolojisinin gelişmesine bağlı olarak sürekli güncellenmektedir [1-4].

Yalıtım malzemeleri önemli oranda enerji verimliliği sağlamak ve bu sayede iklim değişikliğine neden olan enerji üretimi kaynaklı karbondioksit (CO<sub>2</sub>) salınımını da ciddi oranda azaltmaktadır [5,6]. Özellikle inşaat sektöründe yalıtım malzemelerine olan ilgi bu malzemelerin ekonomik ve yüksek performanslı olması konusundaki araştırmaların da artışına sebep olmuştur. Literatürde yalıtım malzemeleri ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Yaygın kullanılan yalıtım malzemelerinden taş yünü yumuşak ve hafif bir malzemedir. Çeşitli uygulamalarda dolgu malzemesi olarak kullanıldığı gibi içeriğindeki diyabaz ve dolerit taşlarının ergitilmesi sonucu oluşan lifli yapı, reçine ile birleştirilerek yalıtım plakaları halinde kullanılmaktadır ve alev dayanımları oldukça iyidir. Termal iletim katsayıları 30-40 mW/(mK) arasında değişmektedir. XPS malzemesi ise polystirenin HFC, CO<sub>2</sub> ya da C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> eritilmesiyle elde edilmektedir. XPS'nin ısı iletim katsayısı da çeşitli çalışmalarda 30-40 mW/(mK) olarak belirlenmiştir. Silika arojel ısı yalıtım malzemeleri ise araştırmacılar tarafından geleceğin yalıtım malzemesi olarak görülmektedir ve termal iletkenlik katsayıları 13-20 mW/mK aralığında değişmektedir [7-11]. Düşük yoğunluğu ve opak yapısı sebebiyle birçok yalıtım uygulamasında oldukça ilgi çekici hale gelmektedir. Ancak maliyetlerinin fazla olması uygulamalardaki kullanımını azaltmaktadır. Bu amaçla araştırmacılar aynı ısı iletimi değerine daha düşük maliyetlerle ulaşmak çeşitli modelleme ve deneysel çalışmalar yapmışlardır. Örneğin Lee ve arkadaşları [12] arojel malzemelerde yer alan gözenekli yapıya göre malzemenin iletim katsayısının belirlenebileceğini ifade etmiştir. Wei ve arkadaşları da [13] iletim katsayısında

malzemeyi meydana gelen küresel yapının, malzeme yoğunluğunun, ölçüm yapılan ortam basıncının etkilerini incelemişlerdir. İletim katsayısını en az etkileyen etmenin yoğunluk olduğunu belirlemişlerdir. Aerojel yapıları meydana getiren fiberler ve bazı partikül yapılar aerojelin ısı iletim katsayılarını değiştirmektedir. Xie ve arkadaşları [14] yaptıkları çalışmada parçacık/fiber oranının artması ile ısı iletiminde de artış olduğunu deneysel ve nümerik olarak gözlemlemişlerdir. Ayrıca bu iletim özelliğinin fiberlerin yönleriyle de alakalı olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Yapılan çalışmalarda genel olarak ısı iletim katsayısının ölçülmesi ve değişimi gözlenmiştir. Ancak yalıtım malzemelerinin tuğla ile beraber yapılan uygulamalarında zamana bağlı değişimler ve numuneler üzerindeki oluşan termal dağılımlarla ilgili fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Bu şekilde bir yaklaşım özellikle bina uygulamalarında daha gerçekçi termal analizler ortaya çıkarılmasını sağlayacaktır.

Bu çalışmanın amacı, deneysel ve sayısal olarak taş yünü, aerojel ve XPS malzemelerin farklı güç ve kalınlık değerlerinde ısı transferi performanslarını inceleyerek karşılaştırmalar yapmaktır. Deneysel çalışmalar için doğal taşınım şartları sağlanmış ve farklı güç değerlerinde ayrı yalıtım malzemesi için deneyler yapılmıştır. Yalıtım malzemelerinin ısı iletim katsayıları TS 825 yazılımı ve literatür çalışmaları referans alınarak kullanılmıştır. Mevcut geometriler Comsol Multiphysics 4.2.a programında modellenerek aynı sınır şartlar kullanılıp çözümlenmeler yapılmıştır. Deneysel verilerle hesaplamalardan elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak doğrulanmış ve farklı kalınlıklar için uygun malzeme seçimi ile sıcaklık dağılımları incelenmiştir.

## 2. Deneysel Çalışma

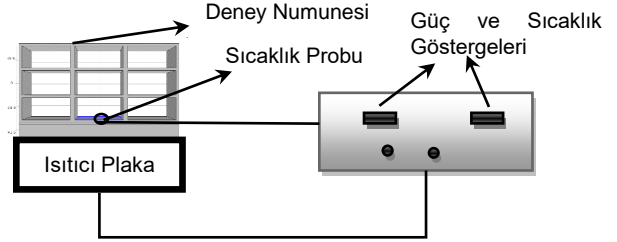
### 2.1 Deney Numunesi Hazırlanması

Bu çalışmada karşılaştırmalar için eşit boyutlardaki taş yünü, aerojel ve XPS ısı yalıtım levhaları kullanılmıştır. Isı yalıtımı levhası sıvama harcı olarak Polisan exelans enerji ısı yalıtım sıvası kullanılmıştır. Bu sıva ısı yalıtım numunelerinin üzerlerinin sıvanması için file ile beraber kullanılmakta ve daha iyi bir tutunma göstermektedir. Isı yalıtım levhalarını tuğla ile yapıştırabilmek için Polisan exelans enerji yapıştırma harcı kullanılmıştır. Bu harç yatay ve düşey yönde uygulanabilmekte ve iç ve dış yüzeylerde su ve neme karşı dayanıklılık sağlamaktadır. EPS, XPS ve taş yünü gibi ısı yalıtım malzemelerinin yapıştırılmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca aşırı sıcak ve dona karşı da dayanıklı oldukları bilinmektedir [15].

Tuğlanın üzerine ilk olarak ısı yalıtımı levhası için yapıştırma harcı uygulanmıştır. Isı yalıtımı levhası için yapıştırma harcı ve ısı yalıtımı levhası sıvama harcı su ile karıştırılarak macun kıvamına gelene kadar karıştırılarak uygulanmaya hazır hale getirilmiştir. Macun kıvamına getirilen bu harçlar alçı malası yardımı ile ısı yalıtımlı levha üzerine yaklaşık 2 mm. kalınlıkta sürülmüştür. Yapıştırma harcının üzerine kullanılması düşünülen yalıtım malzemesi yerleştirilmiştir. Yalıtım malzemesi üzerine ise mantolama filesi ve üzerine de ısı yalıtımı levhası sıvama harcı uygulanmıştır ve daha sonra oda sıcaklığında bir gün kadar kurumaya bırakılmıştır.

### 2.2 Deneysel Kurulum

Deney cihazı olarak belli güçlerdeki sıcaklığın tespiti için doğal ve zorlanmış taşınım ısı transfer ünitesinde sadece doğal taşınım özelliği kullanılmıştır. Şekil 1'de görüldüğü gibi sıcaklığın ölçümü için deney cihazında iki adet termal çift bulunmaktadır. Güç ayarının birimi W/h'dir, sıcaklık ise dijital ekrandan ölçülmekte olup birimi °C'dir [16]. Şekil 1'de doğal taşınım deney sistemi görülmektedir.



Şekil 1. Doğal Taşınım Deney Sistemi Tasarımı.

Şekil 1'de görülen ısıtıcı plaka üzerine üç ayrı deney numunesi ayrı ayrı monte edilerek farklı güç değerlerinde deneyler yapılmıştır. 150 dakika boyunca 10 W güç ayrı deneyler yapılmıştır. Bu esnada 30 dakikalık aralıklarla termal çiftin bulunduğu yerden ve ısıtıcı plaka yüzeyinden ölçümler alınmıştır. Deneysel çalışmaların sonuçları sayısal çözümlerin sonuçları ile beraber farklı malzemeler için bir arada karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Isı iletim katsayısı malzeme yaşlanmasına bağlı olarak değişmekte olup deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler için bazı özellikler Tablo 1'de verilmiştir [11, 16, 17].

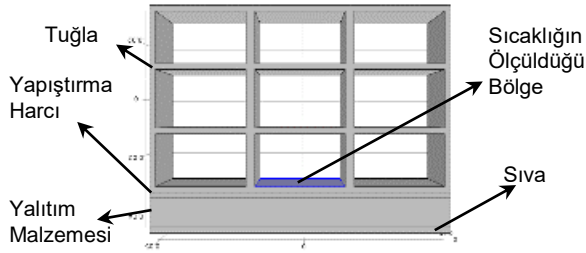
Tablo 1. Malzeme özellikleri.

Özellik	Tuğla	Sıva ve Y.Harcı	Aerojel	Taş Yünü	XPS
Yoğunluk $\rho$ , (kg/m <sup>3</sup> )	1000	1400	150	200	30
Isı Kapasitesi $C_p$ , (J/kgK)	900	0.84	1000	2000	1500
Isı İletim Katsayısı $k$ , (W/(mK))	0.45	0.7	0.020	0.040	0.034

## 3. Sayısal Modelleme

### 3.1 Sayısal Model Geometrisi

Sayısal model geometrisi Solid Works programında deney cihazına göre 10 cm uzunluğunda 11 cm genişliğinde oluşturulmuştur. Kalınlık değeri deneysel doğrulama çalışmaları için 1 cm olarak alınmıştır.

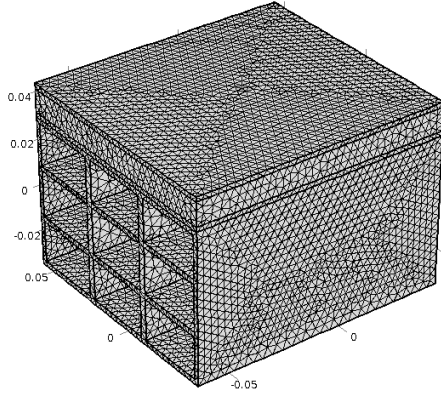


Şekil 2. Sayısal model geometrisi.

Oluşturulan model de üç ayrı yalıtım malzemesi için ayrı ayrı hesaplamalar yapılmıştır.

### 3.2 Mesh Geometrisi

Yapılan çözümlerde 81848 domain mesh yapısı, 37750 sınır mesh ve 2420 kenar mesh kullanılmış olup çözüm meshten bağımsız hale getirilmiştir. Şekil 3'de mesh geometrisi görülmektedir.



Şekil 3. Mesh Geometrisi.

### 3.3 Model Eşitlikleri ve Sınır Şartlar

Oluşturulan model geometrisi üç boyutlu olarak katılarda ısı transferi metodu ile çözdürülmüştür. Sıcaklığa bağlı olarak toplam ısı üretimini içeren enerji korunumu denklemi modele uygulanabilmektedir. Kompozit duvardaki ısı kayıpları dikkate alınarak enerji korunumu ifade edilebilmektedir. Ayrıca bu denklem iletim, taşınım ve radyasyon içeren ısı transferlerinde kullanılmaktadır.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p u \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (1)$$

$$\rho C_p u \nabla T - \nabla (k \nabla T) = Q \quad (2)$$

Burada  $\rho$ ; malzemenin yoğunluğu  $\text{kg/m}^3$ ,  $C_p$ ; malzemenin ısı kapasitesini  $\text{J/(kgK)}$ ,  $u$ ; üç boyutlu hız vektörünü  $\text{m/s}$ ,  $T$ ; sıcaklığı,  $k$ ; malzemenin ısı iletim katsayısını  $\text{W/(mK)}$  ve  $Q$  ise birim hacim başına ısıtma gücünü  $\text{W/m}^3$  ifade etmektedir. Isıl yalıtımla ilgili sınır koşulu Eşitlik (3) ile hesaplanmıştır.

$$(-k \nabla T) = 0 \quad (3)$$

Problemde yalıtım malzemesinin olduğu yer dışındaki tüm bölgelerden ısı transferinin olduğu kabul edilmiştir. Kompozit duvar ile çevre arasında konvektif ısı geçişinin olduğu kabul edilmiştir. Konvektif ısı geçişi Eşitlik (4) ile ifade edilmiştir.

$$(-k \nabla T) = h(T_y - T_\infty) \quad (4)$$

burada  $h$  konvektif ısı transfer katsayısı ( $\text{W/m}^2\text{K}$ ) ve  $T_y$  yüzey sıcaklığıdır. Taşınım ile ısı transferi hızı 'Newton soğuma yasası' ile ifade edilmekte olup Eşitlik (5) ile verilmiştir.

$$q_0 = h(T_y - T_\infty) \quad (5)$$

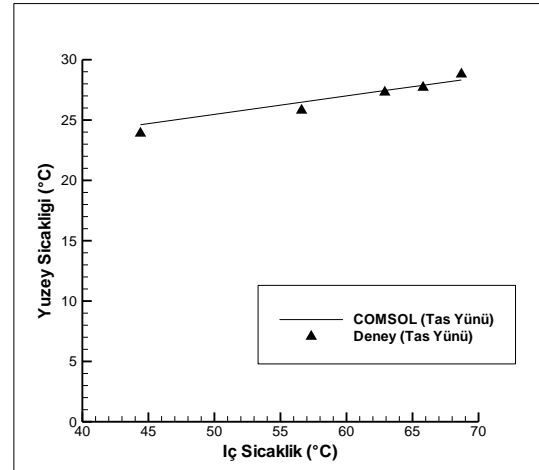
burada  $q_0$ , ısı transferi doğrultusuna dik birim alan başına ısı akısı olarak adlandırılmaktadır.  $T_\infty$  çevre sıcaklığı olup  $20^\circ\text{C}$  olarak kabul edilmiştir.

## 4. Sonuçlar ve Karşılaştırmalar

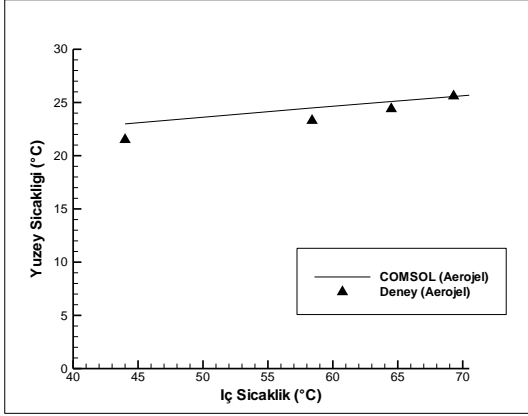
COMSOL Multiphysics 4.2.a yazılımı ile yalıtım malzemeleri değiştirilerek, deney şartları ve sınır şartlar kullanılarak deneysel doğrulama çalışmalarında zamandan bağımsız çözümler yapılmıştır.

### 4.1. Deneysel Doğrulama

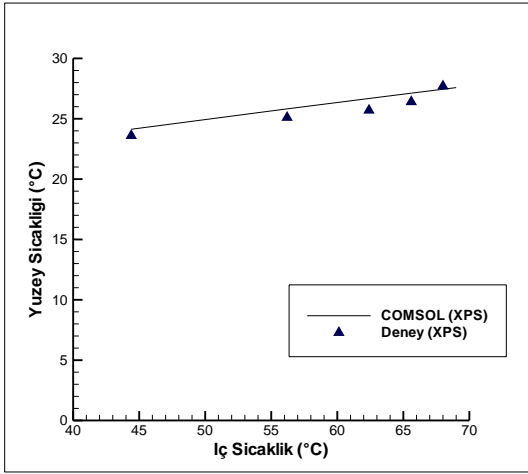
Hazırlanan numuneler için yapılan deneyler ile COMSOL Multiphysics 4.2.a yazılımı ile elde edilen veriler ayrı ayrı karşılaştırılmıştır.



Şekil 4. Taş yünü yalıtım malzemesinin yüzey ve iç sıcaklıklarının deneysel ve sayısal olarak karşılaştırılması.



Şekil 5. Aerojel yalıtım malzemesinin yüzey ve iç sıcaklıklarının deneysel ve sayısal olarak karşılaştırılması.

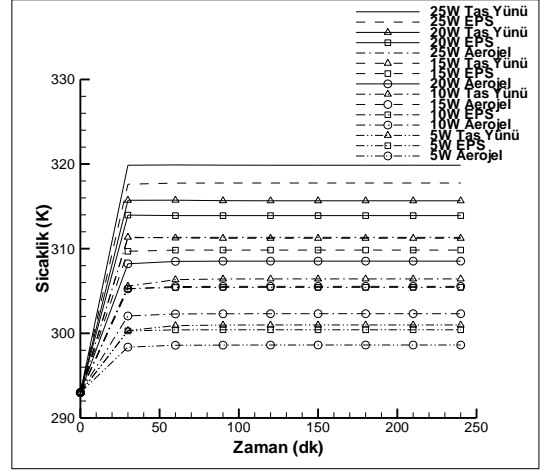


Şekil 6. XPS yalıtım malzemesinin yüzey ve iç sıcaklıklarının deneysel ve sayısal olarak karşılaştırılması.

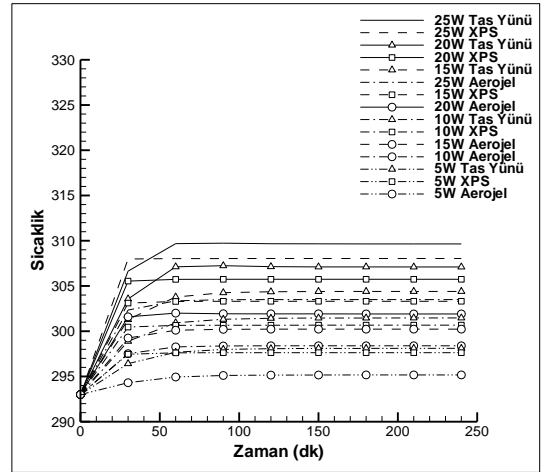
Şekil 4, 5 ve 6'dan elde edilen verilerden de görüldüğü gibi oluşturulan model deneysel olarak elde edilen verilerle iyi bir şekilde örtüşmektedir. Bu çözümlerin ardında problem zamana bağlı hale getirilerek farklı güç değerlerinde ölçümler alınmıştır.

### 3.1 Farklı Kalınlıklardaki Numune Sıcaklıklarının Nümerik Olarak Karşılaştırılması ve Sıcaklık Dağılımları

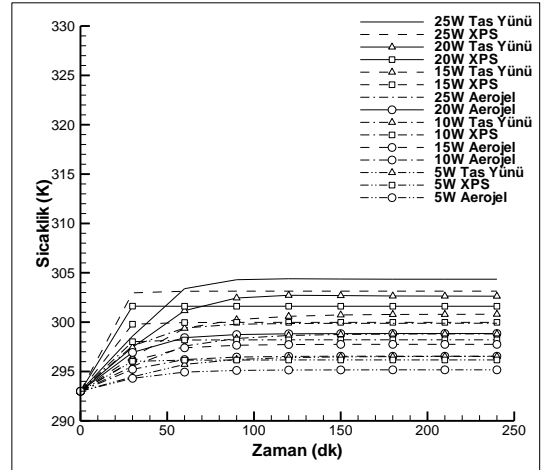
COMSOL MULTIPHYSICS 4.2.a yazılımı ile ısı yalıtım malzemeleri için 1cm, 2cm ve 3cm gibi farklı kalınlıklar için zamana bağlı hesaplamalar yapılmıştır. Zamana bağlı hesaplamalarda Eşitlik 1'de verilen ifade kullanılmıştır.



Şekil 7. 1 cm'lik numuneler için farklı güç değerlerinde zamana bağlı sıcaklığın değişimi



Şekil 8. 2 cm'lik numuneler için farklı güç değerlerinde zamana bağlı sıcaklığın değişimi



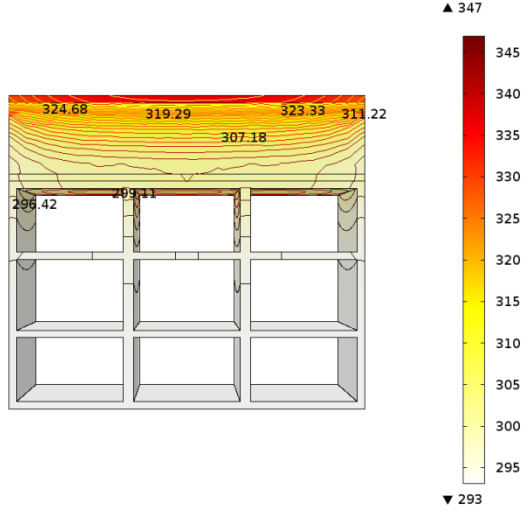
Şekil 9. 3 cm'lik numuneler için farklı güç değerlerinde zamana bağlı sıcaklığın değişimi

Şekil 7,8 ve 9'da görüldüğü gibi kalınlık arttıkça referans sıcaklığın alındığı bölgenin ısı da eşit güç değerlerine göre azalmaktadır. Özellikle aerojel malzemesinin yüksek güç değerlerinde bile diğer ısı yalıtım malzemelerinin düşük güç değerlerine göre daha iyi bir ısı yalıtımı sağladığı görülmektedir. Örneğin 1cm'lik numuneye 25

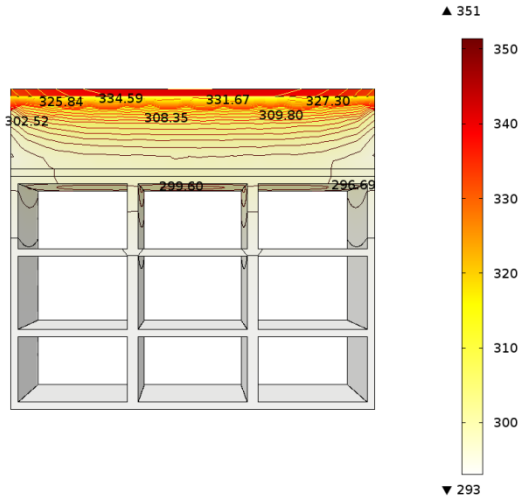


W'lık ısı verildiğinde taş yünü ve XPS malzemesinden referans bölgeden elde edilen değerler sırasıyla 319 ve 317.7 K civarında iken Aerojel malzemede bu güç değerinde bu bölgeden 311 K'lık bir sıcaklık değeri elde edilmiştir. Kalınlığın 1 cm'den 3 cm'ye artışı ile Aerojel malzemede ölçülen sıcaklık değerlerinde 11.5 K değerlerinde bir düşüş olduğu belirlenmiştir.

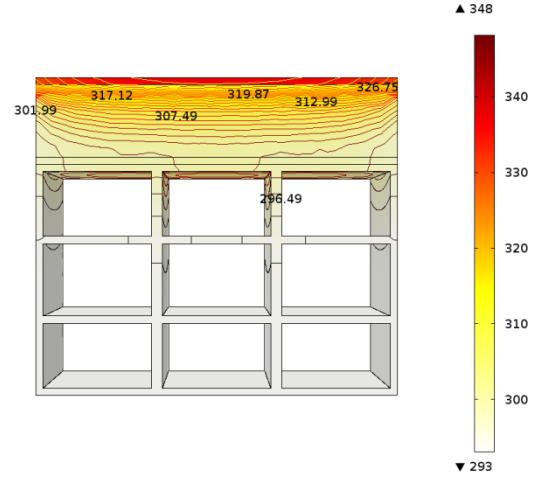
Şekil 10,11 ve 12'de 3 cm'lik kalınlığa sahip taş yünü, aerojel ve XPS malzemeleri için 25 W'lık güç 240 dk boyunca uygulandığında sıcaklık dağılımları görülmektedir.



Şekil 10. 2 cm'lik Taş yünü malzemesi için sıcaklık dağılımları.



Şekil 11. 2 cm'lik Aerojel malzemesi için sıcaklık dağılımları.



Şekil 12. 2 cm'lik XPS malzemesi için sıcaklık dağılımları.

Şekil 10,11 ve 12'den de görüldüğü gibi doğal taşınım şartlarında aerojel malzemesinde yalıtım tarafından verilen ısıya tuğla yüzeyine daha az transfer edildiği görülmektedir. Aerojel malzemeden sonra ısı transferi performansı en iyi olan malzeme XPS'dir. Taş yünü malzemesinin ise bu iki malzemeye göre ısıyı daha iyi ilettiği gözlenmiştir. Sıcaklık dağılım çizgilerinden de görüldüğü gibi aerojel malzemede 25 W'lık güç değerlerinde elde edilen maksimum sıcaklık 351 K olmasına rağmen bu sıcaklık değerlerinde bile daha az ısı geçişi gözlenmiştir. Aynı şekilde ısı dağılımları da gözlemlendiğinde yoğunluk, özgül ısı kapasitesi, ısı iletim katsayısı gibi etkenler sayesinde aerojel malzemede daha düşük ısıda bir dağılım oluştuğu görülmektedir.

### 3.2 Maliyetler

Farklı kalınlığa sahip yalıtım malzemelerinin ticari maliyetlerinin karşılaştırmaları Tablo 2'de görülmektedir [15, 17-19].

Tablo 2. 1 m<sup>2</sup>'lik malzeme için maliyet incelemesi

Malzeme	Fiyat(TL/ m <sup>2</sup> )	Kalınlık	Kullanım Sıcaklığı
Taş Yünü	10.5	5 cm	-50/+650
Silika Aerojel	150	1 cm	-200/+650
XPS	3	5 cm	-50/+75

Tablo 2'den de görüldüğü gibi silika aerojel malzeme ile diğer ısı yalıtım malzemeleri arasında oldukça yüksek fiyat farkı bulunmaktadır. Ancak çok daha ince bir yalıtım yapılarak aynı performansın alınması aerojel malzeme sayesinde gerçekleştirilebilmektedir. Aerojellerin hafiflik, çok yüksek sıcaklıklarda yanmama, çok düşük ısı iletkenlik değerleri özel uygulamalarda aerojel kullanımını zorunlu hale getirmektedir.

### SONUÇLAR

Bu çalışma ile ısı yalıtım malzemelerinin belli ısılarda zamana bağlı sıcaklık değişimleri ve ısı dağılımları incelenmiştir. Yapılan deney ve nümerik analiz

sonuçlarından da görüldüğü gibi 1, 2 ve 3 cm'lik numunelere sahip taş yünü aerogel ve XPS malzemeleri için 25 W'lık güç değerlerinde elde edilen yüzey sıcaklıklarına karşılık aerogel ısı yalıtım malzemesinin ısı yalıtım özellikleri oldukça iyidir. Örneğin 1, 2 ve 3 cm'lik kalınlıklarda 25 W güç değeri 4 saat uygulandığında sıcaklık ölçüm bölgesinden sırasıyla 311.34, 303.5, 299.89 K'lık sıcaklık değerleri elde edilmiştir. Öte yandan taş yünü ısı yalıtım malzemesi için aynı güç değerinde 1, 2 ve 3 cm için 319.89, 309.65, 304.35 K'lık sıcaklık değerleri elde edilmiştir. Aerogel malzemesinin yalıtım özelliklerinin oldukça iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca aerogel ve taş yünü yüksek sıcaklığa dayanıklı olmasına rağmen taş yününden daha düşük iletme ve maliyete sahip XPS malzemesinin yüksek sıcaklığa dayanıklı olmadığı bilinmekte, bu da kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Aerogel metrekare maliyetlerinin daha fazla olmasından dolayı günümüzde daha çok boru tesisatı ve tank izolasyonlarında kullanılmaktadır. Özellikle düşük yoğunluk özelliği sebebiyle bazı özel uygulamalarda; örneğin yarış araçları, beyaz eşya, uzay araştırmaları, sürat tekneleri, prefabrik konutlar ve termal tekstil ürünleri gibi uygulamalarda farklı tip aerogeller kullanılabilir. Günlük hayatta kullanımının yaygın hale gelmesi için de aerogel malzemeler üzerinde araştırmaların artarak maliyetlerin daha makul seviyelere indirilmesi gerekmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Demirbaş, A., "Energy Balances, Energy Sources, Energy Policy, Future Developments in Turkey", Energy Conversion and Management, vol. 42, 1239-1258, 2001.
- [2] Koçu N., Dereli M., Dış duvarlarda ısı yalıtımı ile enerji tasarrufu sağlanması ve detaylarda karşılaşılan sorunlar (Konya kentinden örnekler), 5. Ulusal Çatı & Cephe Sempozyumu, İzmir, Nisan 2010
- [3] Oğulata, R.G., "Sectoral Energy Consumption in Turkey", Renewable and Sustainable Energy Reviews, cilt 6, 471-480, 2002.
- [4] Kaygusuz, K., Kaygusuz, A., "Energy and Sustainable Development Part II: Environmental Impacts of Energy Use", Energy Sources, cilt 26, 1071-1082, 2004.
- [5] Alkaya, E., Böğürücü, M., Ulutaş, F., Yaşam döngüsü analizi ve bina ısı yalıtım malzemeleri için uygulamalar, Çevre Bilim & Teknoloji, Cilt 3, Sayı 4, 261-274, 2012.
- [6] Tmmob Makina Mühendisleri Odası, Dünyada ve Türkiye'de enerji verimliliği oda raporu, Nisan, 2008
- [7] Baetens, R., Jelle, B.P., Gustavsen, A., Aerogel insulation for building applications: a state-of-the-art review, Energy and Buildings, vol. 43, 761-769, 2011.
- [8] Heinemann, U., Influence of water on the total heat transfer in 'evacuated' insulations, International Journal of Thermophysics, vol. 29, 735-749, 2008.
- [9] Schultz, J.M., Jensen, K.I., Kristiansen, F.H., Super insulating aerogel glazing, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 89, 275-285, 2005.
- [10] Schultz, J.M., Jensen, K.I., Evacuated aerogel glazings, Vacuum, vol. 82, 723-729, 2008.
- [11] Jelle, B.P., Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions – Properties, requirements and possibilities, Energy and Buildings, vol. 43, 2549-2563, 2011.
- [12] Lee, O.J., Lee, K.H., Yim, T.J., Kim, S.Y., Yoo, K.P., Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 298, 287-292, 2002.
- [13] Wei, G., Liu, Y., Zhang, X., Yu, F., Du, X., Thermal conductivities study on silica aerogel and its composite insulation materials, International Journal of Heat and Mass Transfer, vol.54, 2355-2366, 2011.
- [14] Xie, T., He, Y.L., Heat transfer characteristics of silica aerogel composite materials: Structure reconstruction and numerical modeling, International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 95, 621-635, 2016.
- [15] İzocam Fiyat Listesi, 2014.
- [16] TS 825, "Binalarda Isı Yalıtım Kuralları", Türk Standartları Enstitüsü, 1998.
- [17] Silika Aerogel Özellikleri, Şubat 2016, www.aspenaerogels.com.tr
- [18] Huang, L. Feasibility Study Of Using Silica Aerogel As Insulation For Buildings, MsC Thesis, 2012
- [19] Web sayfası, <http://www.buyaerogel.com/>, Erişim Şubat 2016

## DETERMINATION OF FORMING LIMIT DIAGRAM OF DUPLEX STAINLESS STEEL SHEETS

### DUBLEKS PASLANMAZ ÇELİK SAÇLARIN ŞEKİLLENDİRME SINIR DİYAGRAMLARININ DENEYSEL VE TEORİK OLARAK BELİRLENMESİ

Cengiz Görkem DENGİZ<sup>a</sup>, Kemal YILDIZLI<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ondokuz Mayıs Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Samsun, TÜRKİYE, E-posta: cdengiz07@omu.edu.tr, kyildizli@omu.edu.tr

#### Özet

Derin çekme işlemi sac metallerin şekillendirilmesinde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Sac metalin şekil alma kabiliyeti sınırlarının belirlenmesi parçanın incelmeye karşı direnci hakkında fikir vermektedir. Bu sebeple sac metallerin şekil alma kabiliyetlerini belirlenmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada 0.5 mm kalınlığında dubleks paslanmaz çelik saçların şekillendirme sınır diyagramı Erichsen testi ile deneysel olarak belirlenmiş ve Erichsen testi simüle edilmiştir. Ayrıca şekillendirme sınır eğrileri Swift-Hill'48 matematiksel modeli ve Kuzey Amerika Derin Çekme Araştırma Grubunun (North American Deep Drawing Research Group, NADDRG) ampirik formülasyonu ile belirlenmiştir. Çalışma sonucunda NADDRG formülasyonun deneysel sonuçlar ile uyumlu olduğu, teorik modelin ise simülasyon sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Erichsen testi, derin çekme, şekillendirme sınır diyagramı (ŞSD), dubleks paslanmaz çelik sac

#### Abstract

Deep drawing is a commonly used method for sheet metal forming. The determination of forming limit of sheet metal gives an idea about thinning resistance of formability of sheets. For this reason, determination of formability of sheet metal is a very important. In this study, forming limit diagram of a 0.5 mm duplex stainless steel sheet metal was experimentally determined with Erichsen test and also Erichsen test was simulated. Additionally, experimental forming limit curves (FLC) were compared with the FLC obtained from Swift-Hill'48 mathematical model and empirical formulation of North American Deep Drawing Research Group (NADDRG). As a result of this study, experimental FLC is compatible with NADDRG empirical formulation whereas theoretical result is compatible with simulated one.

**Keywords:** Erichsen test, deep drawing, forming limit diagram (FLD), duplex stainless steel

#### 1. Giriş

Paslanmaz çelik saçların, ev gereçlerinden basınçlı tanklara, gıdadan otomotiv endüstrisine kadar yaygın bir kullanım sahası bulunmaktadır. Plaka, levha veya şerit gibi yassı mamullerden yeterli ölçülerde kesilen sac parçalar, derin çekme veya hidro şekillendirme ile plastik (kalıcı) şekil verilerek yeni bir yekpare ürüne dönüştürülür. Bu

işlem sırasında malzemenin şekil alabilme kabiliyetlerinin bilinmesi malzeme seçimini ve parça tasarımını önemli ölçüde etkilemektedir. Sac metallerin şekil alma kabiliyeti, istenilen mekanik özelliklere, boyut ve görünüme sahip olarak parça üretebilmek için, malzemenin şekillendirme işlemi sırasında parçada hasar oluşmadan plastik olarak deforme olabilme yeteneğinin bir ölçüsü olarak tanımlanmaktadır [1].

Saçların şekillendirilebilirliğini akma mukavemeti, çekme dayanımı gibi mekanik ve içyapı gibi metalürjik özellikler tek başlarına ifade edememektedir [2, 3]. Bu sebeple üreticiler ve kullanıcılar için şekillendirme sınır diyagramları (ŞSD) sacın şekillendirilebilirliğinin belirlenmesinde önemli rol oynar [2, 3]. ŞSD'nın belirlenebilmesi için sac metal malzemelere uygulanan bazı standart testler bulunmaktadır. Bu testler mekanik temaslı (Erichsen testi, Nakazima testi, Swift kupa testi gibi) ve hidrolik temaslı (hidrolik bulge testi, visko elastik malzeme ile yapılan bulge testi gibi) olabilmektedir. Literatürde birçok çalışmada mekanik temaslı testler kullanılarak ŞSD'ler belirlenmiştir [4-9]. Bu çalışmalarda genellikle tek eksenli ve iki eksenli gerilme durumunu temsil eden şerit (levha) parçalarının üzerlerine dairesel veya karesel markalamalar oluşturularak sac yırtılıncaya kadar derin çekilmişlerdir. Hidrolik temaslı yapılan deneylerde ise yine mekanik temaslı deneylerde olduğu gibi aynı şekilde hazırlanan numuneler zımba yerine hidrolik veya visko-elastik akışkan ile yırtılıncaya kadar derin çekilmişlerdir [10-12]. Yapılan deneyler sonucunda ŞSD bilgisayar destekli yöntemlerde sac yüzeyinin işaretlenmesi kimyasal dağlama veya kalıcı mürekkepli kalemler yardımı ile yapılmakta ve yapılan deformasyon testi üç-boyutlu bir kamera ile kayıt altına alınarak oluşan deformasyonlar ve gerilmeler anlık olarak görüntülenmektedir [13, 14]. Bu yöntem yerine yine bazı çalışmalarda derin çekilen numunelerin yırtılma bölgesine yakın yerlerdeki mikrometre veya görüntü işleme teknikleri ile ölçülerek şekillendirme sınır diyagramları oluşturulmuştur [9, 15].

Şekillendirme sınır diyagramlarının çizilmesinde deneysel yöntemlerin yanı sıra teorik yöntemler de sıklıkla kullanılmaktadır. Literatürde ŞSD'lerin analitik olarak yakınsandığı bazı çalışmalar vardır. M-K model bu analitik yöntemlerden bir tanesi olup Marciniak ve Kuczynski tarafından geliştirilmiştir [16]. Bu yöntemde malzeme üzerinde güvenli ve güvenli olmayan iki bölge olduğu kabul edilerek bu iki bölgedeki gerinim değerleri analitik olarak hesaplanmaktadır. Güvenli olmayan bölgedeki gerinim belli bir değere ulaştığında malzemenin hasara uğradığı varsayılarak bu değer şekillenme limiti olarak alınmaktadır. Bir başka yöntem, Swift modelinde ŞSD'nın sol ve sağ tarafı ayrı ayrı hesaplanmaktadır [17, 18]. Bu yöntemler

birçok çalışmada kullanılmış olup deneysel olarak bazı malzemeler için doğrulanmıştır [19-21]. Ayrıca bu analitik yöntemlerin hesaplanmasında kullanılan akma kriterleri birçok çalışmaya konu olmuştur. Literatürde Hill akma kriteri, Hosford akma kriteri, von-Mises akma kriteri gibi birçok akma kriteri mevcut olup bunların kullanımları malzemenin sünek veya gevrek olması gibi bazı özelliklerine göre değişmektedir [22]. Yapılan çalışmalarda bu akma kriterlerinin ŞSD'nin belirlenmesine etkileri araştırılmıştır.

Bu çalışmada dubleks paslanmaz çeliklerin şekillendirme sınır diyagramları Erichsen testi ile belirlenmiş ve Erichsen testi simüle edilmiştir. Ayrıca teorik olarak Hill'48 akma kriteri ile Swift modeline göre ve Kuzey Amerika Derin Çekme Araştırma Grubunun (North American Deep Drawing Research Group, NADDRG) ampirik formülasyonuna göre ŞSD oluşturulmuş ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

## 2. Malzeme ve Metod

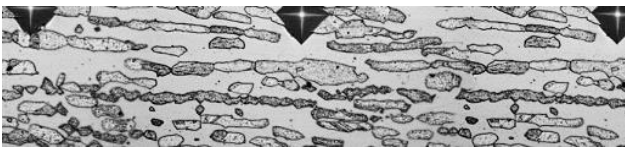
### 2.1. Malzeme Özelliklerinin Belirlenmesi

Çalışmada EN 1.4462 (AISI 2205) dubleks paslanmaz çelik sac ( $t = 0.5$  mm) kullanılmıştır. Dubleks paslanmaz çelik sacın (EN 1.4462) kimyasal içeriği Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. EN 1.4462 dubleks paslanmaz çelik sacın kimyasal kompozisyonu [23].

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Ti	Ce
0.016	0.41	1.34	0.022	0.001	22.22	5.71	3.12	0.169	0.21	0.005	0.015

Şekil 1'de EN 1.4462 dubleks paslanmaz çelik saca ait mikroyapı görüntüsü verilmiştir. Şekilde ostenit fazları sınır çizgileri ile ayrılmış olarak görülmektedir. Bu ostenitik bölgelerin dışında kalan tüm açık renkli alan ise daha sert olan (330HV0.05) ferrit fazıdır.



Şekil 1. EN 1.4462 dubleks paslanmaz çelik sacın mikroyapı görüntüsü (mikrosertlik iz aralıkları 100  $\mu$ m) [23].

Malzemenin mekanik özelliklerinin tespiti için OUTOKUMPU firmasından tedarik edilen A4 boyutundaki (210x297 mm<sup>2</sup>) 3 mm kalınlığındaki sac levhalardan ASTM E8/E8M- 13a çekme testi standardına uygun, hadde yönü ile 0, 45 ve 90° açılarda numuneler kesilmiştir [24]. Çekme deneyleri Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde (KİTAM, Samsun) bulunan maksimum 10 ton yüklem kapasiteli INSTRON marka çekme/basma cihazında gerçekleştirilmiştir.

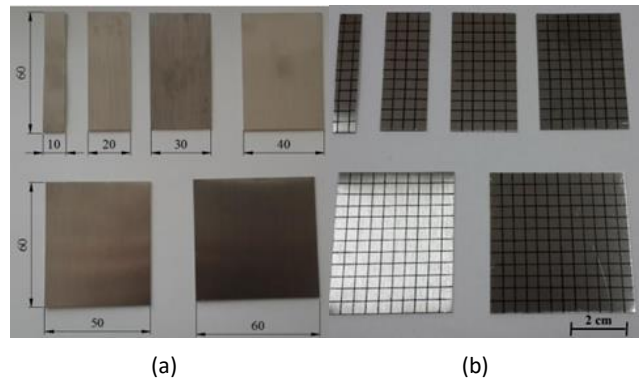
Çizelge 2. EN 1.4462 dubleks paslanmaz çelik sacın mekanik özellikleri [23].

Mekanik Özellikler	EN 1.4462 (AISI 2205)
Elastisite modülü, E (GPa)	200
Akma gerilmesi, (MPa)	690
Kopma Gerilmesi, (MPa)	880
Pekleşme üsteli, n	0.161
Mukavemet katsayısı, K (MPa)	1177.33
Hadde yönünde anizotropi katsayısı, R <sub>0</sub>	1.561
Hadde yönü ile 45°de anizotropi katsayısı, R <sub>45</sub>	2.172
Hadde yönüne dik anizotropi katsayısı, R <sub>90</sub>	1.091

### 2.2. Erichsen Testi

#### 2.2.1. Numunelerin hazırlanması

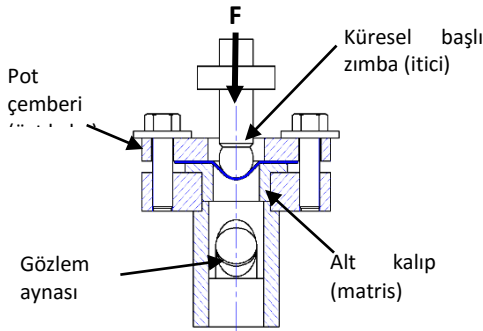
Şekillendirme sınır diyagramının çizilebilmesi için sac numuneler tek eksenli ve iki eksenli gerilme hali oluşturulacak şekilde hazırlanmıştır. Bu gerilme hallerini sağlayabilmek için, sac numuneler şerit şekli kare geometriye doğru sac genişlikleri belirli aralıklarda artırılarak farklı genişliklerde kesilir. Bu çalışmada, numuneler 60x10 mm<sup>2</sup>'den 60x60 mm<sup>2</sup>'ye kadar genişlikleri 10'ar mm artırılarak 6 farklı geometrik biçimde kesilmiştir (Şekil 2-a). Sac numune yüzeylerinde, deney sonrası oluşacak deformasyonları ölçmek ve hasar yerini belirlemek amacıyla deney öncesi numune yüzeyleri, art arda ve yan yana kenar uzunluğu 5 mm olan karelerle (Şekil 2-b) işaretlenmiştir.



Şekil 2. Erichsen testi için hazırlanmış farklı ebatlardaki sac numuneler [23].

### 2.2.1. Deneyin yapılışı

Bu çalışmada, şekillendirme sınır diyagramlarının belirlenmesinde yaygın yöntemlerden biri olan Erichsen testi yapılmıştır. Erichsen testi basitçe yarı küresel başlı zımbanın sac yüzeyine mekanik teması ile yapılan bir derin çekme işlemidir. Derin çekme testleri, G.U.N.T. marka WP 300.11 model Erichsen test düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Düzenek alt kalıp (matris), pot çemberi (üst kalıp), küresel başlı zımba (itici) ve bir gözlem aynasından ibarettir (Şekil 3). Düzenekte küresel başlı zımba sabit olup deney esnasında hareket etmemektedir. Bunun yerine alt kalıbın bağlı olduğu zımbanın saca mekanik teması ile şekil vermesi sağlanmaktadır. Bu test düzeneği ile maksimum 2 mm kalınlığında metal saclara 20 kN'a kadar yük uygulanabilmektedir. Derin çekme sırasında ölçülen kuvvet ve deformasyon derinlikleri düzenek ile akuple bir veri toplayıcı vasıtasıyla 1 veri/s hızla bilgisayara aktarılmıştır. Şekil 3'teki şematik gösterimde olduğu gibi, sac, pot çemberi (flanş) ve alt kalıp arasına yerleştirilmiş, test sırasında 20 mm çapındaki yarı küresel başlı zımba ile itilerek yırtılincaya kadar F kuvveti ile derin çekilmiştir. Sac yüzeyini parsellere bölecek şekilde önceden işaretlenen çizgi aralıklarında derin çekme sonrası oluşan boyutsal değişimler tek tek ölçülerek, büyük ( $\epsilon_1$ ) ve küçük ( $\epsilon_2$ ) şekil değiştirmeler hesaplanmış ve Şekillendirme Sınır Diyagramı çizilmiştir. Diyagramda, hasarlı ve hasarsız bölgeler farklı renklerde noktalarla sembolize edilmiştir. Hasarı temsil eden noktalar için regresyon analizi ile sınır çizgisi belirlenmiştir. Sınır çizgisinin alt tarafı güvenli bölge, üst tarafı ise yırtılma hasarının olduğu kritik şekil değiştirme bölgesi olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3. Erichsen test düzeneği (Kesit görünüşü) [23].

### 2.2. Teorik Yaklaşım

Literatürde ŞSD'nı analitik olarak hesaplamak için birçok teori bulunmaktadır. Bu teorilerden bazıları Marciniak-Kuczynski modeli, Swift modeli, Hill modeli ve NADDRG modelidir. Bu teorik yaklaşımlar kullanılan pekleşme denklemine (Holloman, Swift, Voce vs.) ve akma kriterine (von-Mises, Hill, Tresca vs.) göre farklı sonuçlar vermektedir. Bu çalışmada literatürde bulunan Swift modeli iki farklı akma kriteri kullanılarak dupleks paslanmaz çelik sacın ŞSD'nı belirlemek için kullanılmıştır. Ayrıca NADDRG modeline göre ŞSD belirlenerek deneysel eğri ile karşılaştırılmıştır.

### 2.2.1. Hill'48 akma kriteri ile Swift modeli

Akma kriteri malzemenin plastik deformasyonu esnasında gerilme bileşenleri arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadır. Şekillendirme testlerinin numerik olarak analizinde bu akma kriterleri ile sağlanan akma yörüngeleri sıklıkla kullanılmaktadır. (1)'deki eşitlikte sac metallerin plastik akma davranışı genel formda verilmiştir [19, 20, 22].

$$F(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_{\epsilon_1}) = 0 \quad (1)$$

Bu kriterlerden en çok bilinen ve kullanılanları maksimum kayma gerilmesi hipotezi (Tresca) ve maksimum şekil değiştirme enerjisi (von-Mises) hipotezleridir. Düzlem gerilme halindeki izotropik malzeme için von-Mises akma kriteri (2)'deki gibi yazılabilir [19, 20, 22].

$$\sigma_1^2 + \sigma_2^2 - \sigma_1\sigma_2 = \sigma_{\epsilon_1}^2 \quad (2)$$

Denklemden de görüleceği üzere von-Mises akma kriteri malzeme özelliklerinin tüm doğrultularda aynı olduğunu kabul etmektedir. Ancak haddelenmiş saclarda özellikle sacın hadde yönünde dikkate değer bir mukavemet artışı olmaktadır. von-Mises kriteri şekillendirme işlemlerinde sıklıkla kullanılan haddelenmiş sacların plastik deformasyonunu ifade etmekte yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple 1948 yılında R. Hill sacın anizotropik özelliklerini dikkate alacak şekilde (3)'deki akma kriterini önermiştir [21, 25].

$$f = F(\sigma_2 - \sigma_3)^2 + G(\sigma_3 - \sigma_1)^2 + H(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + 2L\sigma_{23}^2 + 2M\sigma_{13}^2 + 2N\sigma_{12}^2 = 1 \quad (3)$$

(3)'te verilen  $f$  akma fonksiyonu, F, G, H, L, M ve N'de anizotropi katsayılarından ( $R_0$ ,  $R_{45}$ ,  $R_{90}$ ) hesaplanabilen malzeme sabitleridir [21].

Sac şekillendirme işlemlerinde sac kalınlığı düzlemsel sacın diğer iki boyutuna göre çok küçük olması sebebi ile genellikle sac kalınlığı doğrultusundaki gerilmeler ihmal edilmektedir. Bu sebeple (3)'deki denklem anizotropi katsayıları dikkate alınarak düzlem gerilme hali için düzenlendiğinde (4)'teki eşitlik elde edilir [19, 20, 22].

$$\sigma_1^2 - \frac{2R_0}{1+R_0}\sigma_1\sigma_2 + \frac{R_0(1+R_{90})}{R_{90}(1+R_0)}\sigma_2^2 = \sigma_{\epsilon_1}^2 \quad (4)$$

Swift sac metali birbirine dik iki eksende yüklemiş, pekleşme denklemi olarak Holloman denklemini kabul ederek limit gerinim değerleri için (5)'teki ifadeleri elde etmiştir [19, 20, 22].

$$\epsilon_1^* = \frac{\sigma_1 \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma_1}\right)^2 + \sigma_2 \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma_2}\right) \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma_1}\right)}{\sigma_1 \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma_1}\right)^2 + \sigma_2 \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma_2}\right)^2} n \quad (5)$$



$$\varepsilon_2^* = \frac{\sigma_2 \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma_2}\right)^2 + \sigma_1 \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma_1}\right) \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma_2}\right)}{\sigma_1 \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma_1}\right)^2 + \sigma_2 \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma_2}\right)^2} n$$

Bu eşitlikleri farklı akma kriterleri ile kullanarak limit gerinim değerlerini yüklem oranı ve malzeme parametreleri (pekleşme üsteli, n, anizotropi katsayısı, R) cinsinden ifade edilebilir. (5)'te verilen ifade Hill'48 akma kriteri ve Holloman denklemi ile birlikte dikkate alınır (6)'daki eşitlikler elde edilir [19, 20, 22].

$$\varepsilon_1^* = \frac{[1+R(1-\alpha)] \left(1 - \frac{2R}{1+R} \alpha + \alpha^2\right)}{(1+R)(1+\alpha) \left[1 - \frac{1+4R+2R^2}{(1+R)^2} \alpha + \alpha^2\right]} n$$

(6)

$$\varepsilon_2^* = \frac{[(1+R)\alpha - R] \left(1 - \frac{2R}{1+R} \alpha + \alpha^2\right)}{(1+R)(1+\alpha) \left[1 - \frac{1+4R+2R^2}{(1+R)^2} \alpha + \alpha^2\right]} n$$

(6)'da verilen ifadeler farklı yüklem oranları için ( $\alpha = \sigma_1/\sigma_2$ ) uygulanarak limit gerinim değerleri ( $\varepsilon_1^*, \varepsilon_2^*$ ) belirlenebilir.

### 2.2.2. NADDRG modeli

Deneyel ve teorik ŞSD çizimini kolaylaştırmak ve endüstriyel alanda daha kullanışlı hale getirmek için NADDRG ampirik bir formül geliştirmişlerdir. Bu modele göre ŞSD, düzlem gerilme doğrusu üzerindeki  $\varepsilon_{10}$  noktasından başlayan iki adet doğru ile gösterilmektedir. ŞSD'nin sol tarafına uzanan doğrunun eğimi  $45^\circ$ , sağ tarafına uzanan doğrunun eğimi ise  $20^\circ$  olarak belirlenmiştir. Düzlem gerilme doğrusu üzerindeki  $\varepsilon_{10}$  noktasının hesaplanması (7)'de verilmiştir.

$$\varepsilon_{10} = \frac{(23.3+14.13t_0)}{0.21} n \quad (7)$$

### 3. FEM Analizi

Derin çekme işlemi Abaqus 6.14/Explicit sonlu elemanlar programı ile simüle edilmiştir. Tüm kalıp takımları rijit olarak varsayılmış, sac metal ise deforme olabilen kabuk eleman (S4R) olarak modellenmiştir. Ağ örgüsü (mesh) boyutu 0.5 mm olarak alınmış ve tüm elemanlar arasında sürtünmeli temasa izin verilmiştir. Modellenen sac için kullanılan malzeme özellikleri tek eksenli çekme testinden elde edilen Çizelge 2'deki veriler kullanılarak girilmiştir. Ayrıca malzemenin anizotropik özelliğini programa tanıtabilmek için Hill'48 ama kriteri kullanılmış ve bu kriterdeki parametreler (F, G, H, L, M ve N) ASTM-517 standardına göre hesaplanmıştır. Deneyel çalışmada olduğu gibi sonlu eleman modeli 60x10mm<sup>2</sup> den 60x60 mm<sup>2</sup>'ye kadar 10 mm genişlik artışları ile modellenmiştir. Tüm hesaplamalar 3.40 GHz Intel Core i7-4930K (12 çekirdek) CPU ve 32 GB RAM kullanılarak paralel işlem tekniği ile yapılmıştır.

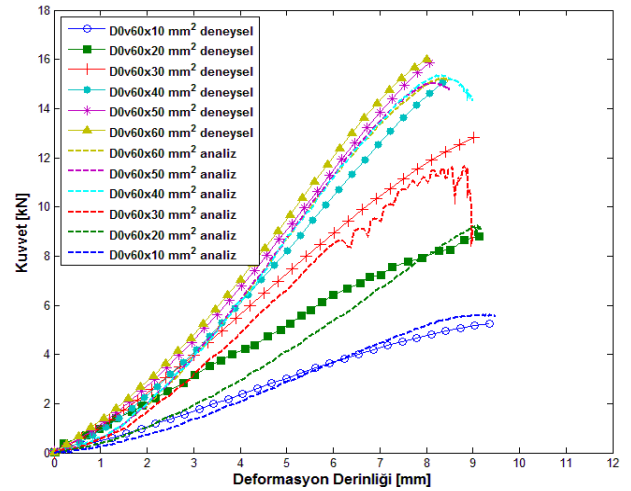
Çizelge 3. Ağ örgüsü (mesh) eleman ve düğüm noktası sayıları

Sac model	Eleman sayısı	Düğüm noktası sayısı
60x10 mm <sup>2</sup>	2400	2541
60x20 mm <sup>2</sup>	4800	4961
60x30 mm <sup>2</sup>	7200	7381
60x40 mm <sup>2</sup>	9600	9801
60x50 mm <sup>2</sup>	12000	12221
60x60 mm <sup>2</sup>	14000	14641

## 4. Araştırma Bulguları

### 4.1. Kuvvet-Deformasyon Derinliği İlişkisi

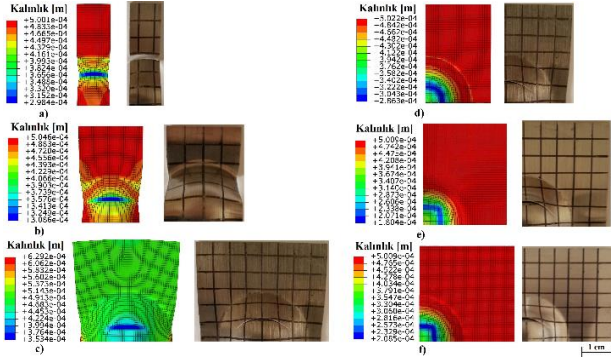
Erichsen deneyinden ve simülasyonlardan elde edilen dubleks paslanmaz çelik saca ait kuvvet-deformasyon derinliği ilişkileri Şekil 4'te verilmiştir. Grafiktene anlaşılacağı üzere kuvvet-deformasyon derinliği eğrileri tek eksenli gerilme halinden iki eksenli gerilme haline geçtikçe dikleşmektedir. Ayrıca deneyel sonuçlar ile simülasyon sonuçlarının genel olarak tutarlı olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Erichsen testinden elde edilen kuvvet-deformasyon derinliği ilişkisinin simülasyon değerleri ile karşılaştırılması [23].

### 4.2. Sac Kalınlığı Değişimi

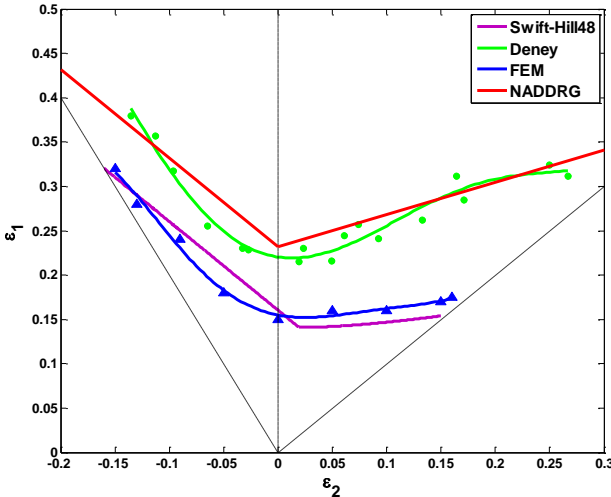
Şekil 5'te simülasyon sonucu sac kalınlıkları değişimi ve Erichsen testi sonrası deforme olmuş saclar verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere sacların yırtılma bölgeleri simülasyon sonuçları ile uyum içerisinde.



Şekil 5. Sac genişliğine göre kalınlığın değişimi a) 60x10 mm<sup>2</sup> (1/2), b) 60x20 mm<sup>2</sup> (1/2), c) 60x30 mm<sup>2</sup> (1/2), d) 60x40 mm<sup>2</sup> (1/4), e) 60x50 mm<sup>2</sup> (1/4), f) 60x60 mm<sup>2</sup> (1/4) (Üst görünüş) [23].

### 4.3. Şekillendirme Sınır Diyagramları

Dubleks paslanmaz çelik sac üzerine çizilen 5x5 mm<sup>2</sup>lik kareler deney sonrası deforme olarak dikdörtgen şeklini almaktadır. Bu şekil değişimi sonrası yapılan ölçümler sonucunda büyük ( $\epsilon_2$ ) ve küçük ( $\epsilon_1$ ) şekil değişim miktarları hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler bir grafiğe taşınarak Şekil 6'da yeşil renk ile gösterilen Şekillendirme Sınır Eğrisi elde edilmiştir. Eğrinin altında kalan bölge sac şekillendirme işlemi esnasında sacın yırtılmadan şekil değiştirebileceği güvenli bölgedir. Bu eğrinin üstünde kalan kısım ise sac şekillendirme işleminde muhtemel yırtılma hasarının oluşacağı bölgedir. Şekil 6'daki grafiğin sol tarafı tek eksenli çekme durumunun olduğu sac numunelerden (60x10, 60x20, 60x30 mm<sup>2</sup>) alınan ölçümlerdir. Grafiğin sağ tarafı ise iki eksenli gerilmeye maruz sac yüzeylerinden (60x40, 60x50, 60x60 mm<sup>2</sup>) alınan ölçümlerdir.



Şekil 6. Deneysel, teorik ve simülasyonlardan elde edilmiş şekillendirme sınır eğrileri.

Kuzey Amerika Derin Çekme Araştırma Grubu'nun (North American Deep Drawing Research Group, NADDRG) önerdiği basit modele göre çizilen şekillendirme sınır eğrisi deneysel sonuçlar doğrultusunda çizilen şekillendirme sınır eğrisi ile yüksek uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Holloman denklemi kullanılarak, Hill-Swift modeline göre çizilen şekillendirme sınır eğrisi ise deneysel olarak

hesaplanan eğriden daha düşük seviyede çıkmaktadır. Ancak bu model ile belirlenen eğrinin simülasyondan elde edilen eğri ile uyum içerisinde olduğu Şekil 6'da açıkça görülmektedir. Sonlu elemanlar programında malzeme modellenirken Hill'48 akma kriterindeki parametreler Çizelge 2'deki mekanik özelliklere göre belirlenmiştir. Dolayısıyla eğriler arasındaki bu uyum her iki yönteminde Hill'48 akma kriteri kullanılarak hesaplanmasından kaynaklanmaktadır.

Teorik ve deneysel şekillendirme sınır eğrileri arasındaki temel fark seçilen modelde kullanılan malzemenin pekleşme denklemidir [20]. Bu denklem ile farklı malzemelerde farklı doğrulukta şekillendirme sınır eğrisi tahminleri elde edilebilmektedir. Tek eksenli çekme testi için gerilme-şekil değiştirme ilişkisi Holloman pekleşme denklemi ile ifade edilebilmesine rağmen, deneysel ile teorik şekillendirme sınır eğrileri arasında büyük farklar vardır. Bu farklılıklar deneysel faktörlerden kaynaklanabileceği gibi, teorik modelde tanımlanmamış malzeme özelliklerinden dolayı oluşabilmektedir. Ayrıca teorik model genellikle tek eksenli çekme deneyi sonucunda elde edilen verilere göre oluşturulurken, gerçek derin çekme işlemi esnasında gerilme hali tek eksenli, düzlem gerilme veya iki eksenli gerilme hali gibi değişiklik gösterebilmektedir.

### 5. Sonuç

Bu çalışmada şekillendirme sınır diyagramları deneysel olarak, Swift-Hill'48 matematiksel modeline göre, NADDRG ampirik formülasyonuna göre ve simülasyon sonuçlarına göre dört farklı şekilde çizilmiştir.

Kullanılan yöntemlerden NADDRG ampirik formülasyonu deneysel sonuçlar ile iyi bir uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Ancak Swift-Hill matematiksel modeline göre çizilen şekillendirme sınır eğrisi ile gerçek eğri arasında büyük bir fark vardır. Bu matematiksel model düzlem gerilme hali için çok küçük şekil değiştirme oranı vermektedir. Deneysel olarak belirlenen şekillendirme sınır diyagramında ölçüm hataları olabileceği gibi bu hatalar şekillendirme sınır eğrisini bu ölçüde etkileyecek boyutta değildir.

Şekillendirme sınır diyagramlarının teorik olarak belirlenmesinde kullanılan matematiksel modeller sac metal türüne göre farklı sonuçlar verebilmektedir. Bu çalışmada, Swift-Hill'48 teorik modelinin dubleks paslanmaz çelik saclar için tutarlı sonuç vermemektedir.

Literatürde farklı metallerin şekillendirme sınır diyagramlarının belirlemek için önerilmiş birçok farklı matematiksel model bulunmaktadır. İleriki çalışmalarda bu farklı matematiksel modeller farklı pekleşme denklemleri ile birlikte kullanılarak dubleks paslanmaz çelikler için en uygun yöntem belirlenebilir veya paslanmaz çelik saclar için uygun bir model oluşturulabilir.

Simülasyonlarda elde edilen kuvvet deformasyon eğrileri ve sac kalınlık değişimleri deneysel sonuçlar ile iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür. Yapılan simülasyonlarda şekillendirme işlemi sırasında muhtemel bir hasarın oluşacağı bölge tahmin edilebilir. Ancak gerçeğe yakın sonuçlar elde etmek için malzeme özelliklerini tam

anlamıyla programa aktarabilecek matematiksel modeller kullanmak bir zorunluluktur.

## Kaynaklar

- [1] Butuc, M.C., Gracio, J.J., and Barata da Rocha, A., An experimental and theoretical analysis on the application of stress-based forming limit criterion, *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 48(4), 414-429, 2006.
- [2] Sanay, B. and Kaftanoglu, B., Sac metal şekillendirmesinde plastik kararsızlık ve şekillendirme limitlerinin belirlenmesi, *Makina Tasarım ve İmalat Dergisi*, vol. 13(1), 2011.
- [3] Şanay, B., Prediction of plastic instability and forming limits in sheet metal forming. 2010, MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY.
- [4] Bong, H.J., et al., The forming limit diagram of ferritic stainless steel sheets: Experiments and modeling, *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 64(1), 1-10, 2012.
- [5] Gavrus, A., et al., An inverse analysis approach of the Erichsen test starting from a finite element model, *International Journal of Material Forming*, vol. 1(1), 5-8, 2008.
- [6] Panich, S., et al., Determination of forming limit stress diagram for formability prediction of SPCE 270 steel sheet, *J Met Mater Min*, vol. 21, 19-27, 2011.
- [7] Safari, M., Hosseini-pour, S.J., and Azodi, H.D., Experimental and Numerical Analysis of Forming Limit Diagram (FLD) and Forming Limit Stress Diagram (FLSD), *Materials Sciences and Applications*, vol. 2(05), 496, 2011.
- [8] Takuda, H., Yoshii, T., and Hatta, N., Finite-element analysis of the formability of a magnesium-based alloy AZ31 sheet, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 89, 135-140, 1999.
- [9] Turkoz, M., et al. Construction of forming limit diagrams for AA5754 and AA2024 aluminium alloys, in 12th International Conference on Aluminium Alloys, September, 2010.
- [10] Campos, H.B., et al., Theoretical and experimental determination of the forming limit diagram for the AISI 304 stainless steel, *Journal of materials processing technology*, vol. 179(1), 56-60, 2006.
- [11] Hwang, Y.-M., Lin, Y.-K., and Chuang, H.-C., Forming limit diagrams of tubular materials by bulge tests, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 209(11), 5024-5034, 2009.
- [12] Słota, J. and Spišák, E., Determination of flow stress by the hydraulic bulge test, *Metalurgija*, vol. 47(1), 2008.
- [13] Ozturk, F., et al. Grid marking and measurement methods for sheet metal formability, in 5th International Conference and Exhibition on Design and Production of MACHINES and DIES/MOLDS, 2009.
- [14] Sobotka, J., et al., The stress state influence on the true stress-strain curves of deep-drawing material DC05. 2012, *Metal*.
- [15] Yoon, B.B., Rao, R.S., and Kikuchi, N., Sheet stretching: a theoretical-experimental comparison, *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 31(8), 579-590, 1989.
- [16] Marciniak, Z. and Kuczyński, K., Limit strains in the processes of stretch-forming sheet metal, *International journal of mechanical sciences*, vol. 9(9), 609IN1613-612IN2620, 1967.
- [17] Rees, D. and Power, R., Forming limits in a clad steel, *Journal of materials processing technology*, vol. 45(1), 571-575, 1994.
- [18] Wagoner, R.H., Chan, K.S., and Keeler, S.P., Forming limit diagrams: concepts, methods, and applications, *The Minerals, Metals & Materials Society*, 420 Commonwealth Dr, Warrendale, Pennsylvania 15086, USA, 1989. 343, 1989.
- [19] Janbakhsh, M., Loghmanian, S., and Djavanroodi, F., Application of Different Hill's Yield Criteria to Predict Limit Strains for Aerospace Titanium and Aluminum Sheet Alloys, *International Journal of Advanced Design and Manufacturing Technology*, vol. 7(1), 35, 2014.
- [20] Słota, J. and Spišák, E., Comparison of the forming-limit diagram (FLD) models for drawing quality (DQ) steel sheets, *Metalurgija*, vol. 44(4), 249-253, 2005.
- [21] Djavanroodi, F. and Derogar, A., Experimental and numerical evaluation of forming limit diagram for Ti6Al4V titanium and Al6061-T6 aluminum alloys sheets, *Materials & Design*, vol. 31(10), 4866-4875, 2010.
- [22] Banabic, D., Sheet metal forming processes: constitutive modelling and numerical simulation. Springer Science & Business Media, 2010.
- [23] Dengiz, C.G., Dupleks paslanmaz çelik sacların derin çekme ve hidro şekillendirme kabiliyetlerinin araştırılması, in *Makina Mühendisliği*. 2014, Ondokuz Mayıs Üniversitesi: Samsun.
- [24] Standard, A., ASTM E8/E8M-13a, Standard test methods for tension testing of metallic materials, 2013.
- [25] Hill, R. A theory of the yielding and plastic flow of anisotropic metals, in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences: The Royal Society*, 1948.

# INVESTIGATE OF RECRYSTALLIZATION PROPERTIES OF THE COLD ROLLED PURE COPPER BUSBAR

## SOĞUK HADDELENMİŞ SAF BAKIR BARANIN YENİDEN KRİSTALLEŞME ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Mehmet Erdem<sup>a</sup>, Serdar Altın<sup>b</sup>

<sup>a</sup> İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği, Malatya, Türkiye, E-posta: mehmet.erdem@inonu.edu.tr

<sup>b</sup> İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Malatya, Türkiye, E-posta: emine.altin@inonu.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, elektrik panolarında bara olarak kullanılan bakır plaka (kalınlık 10 mm) %70 oranında soğuk haddelenmiş ve 220, 240, 260, 280, 300, 320, 340 ve 360 °C farklı sıcaklıklarda 1 saat yeniden kristalleşme ısıl işlemine tabi tutulmuştur. Farklı yeniden kristalleşme sıcaklıklarının mikro yapıya, yeniden kristalleşen tane boyutlarına ve mikro sertliğe etkileri tespit edilmiştir. Yeniden kristalleşme sıcaklığı arttıkça yeniden kristalleşen tane miktarının ve yeniden kristalleşen tane boyutlarının arttığı tespit edilmiştir. Tane boylarının 1 mm ile birkaç mikron arasında olduğu tespit edilmiştir. Soğuk haddelenmiş yapının mikro sertliği deformasyon pekleşmesine bağlı olarak artmış ve artan yeniden kristalleşme sıcaklığına bağlı olarak da mikro sertlik değerleri azalmıştır. Mikro sertlik değerlerinin 57.15-128.5 HV arasında olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Haddeleme, Yeniden kristalleşme, Mikro yapı, Mikro sertlik

### Abstract

In this study, the copper plate (width 10 mm) commonly used as busbar for the electronic panels has been cold-rolled of 70 % and has been exposed to recrystallization heat treating under various heats as 220, 240, 260, 280, 300, 320, 340 and 360 °C for 1 hour. Different effects of the recrystallization heats to the microstructure, the recrystallized grain size and micro hardness has been observed. It was confirmed that as the heat of recrystallization increases the recrystallized grain amount and the recrystallized grain size increase. The grain sizes have been obtained between 1 mm and several micron. The micro hardness of the cold-rolled structure has increased due to deformation hardening and its micro hardness values have decreased depending on the ascending recrystallization heat. The micro hardness values have been determined between 57.15-128.5 HV.

**Keywords:** Rolling, Recrystallization, Microstructure and Microhardness

### 1. Giriş

Bakır veya bakır alaşımlarının yapısal malzeme olarak kullanımı son zamanlarda giderek artmaktadır. Örneğin nükleer atıklar için bakır kapların kullanımında artan bir talep vardır. Tüm metal malzemeler arasında bakırın termal geçirgenliği (401 W/mK) neredeyse en yüksektir. Bakırda hızlı ısı yayılımı olduğu için termal işlemlerde çok yüksek ısı girdisine ihtiyaç vardır[1-2].

Bazı çalışmalar sürtünme karıştırma kaynak (SKK) yöntemi ile birleştirilen bakır levhaların kaynak esnasında farklı seviyede sürtünme ısısına maruz kaldıklarını göstermiştir [3-6]. Bu farklı seviyedeki sürtünme ısıları bakır mikro yapısında farklı ısıl etkiler oluşturmuş ve tane boyutlarını ve mikro sertlikleri de değiştirmiştir [7-9]. Bu çalışmada bakır levhaya farklı yeniden kristalleşme sıcaklıklarında ısıl işlem yaparak, özellikle SKK esnasında değişen mikro yapı ve mikro sertliklerle kıyaslama kolaylığı sağlamak amaçlanmıştır. Erdem [3], 3 mm kalınlığındaki Cu ve pirinç levhaları farklı ısı girdileri sağlayarak SKK ile birleştirmiş ve ısı girdisi arttıkça bakır levhanın tane boyutunun ve sertliğinin değiştiğini tespit etmiştir. Erdem bu çalışmada farklı ısı girdisini karıştırıcı uç dönme hızını ve ilerleme hızını değiştirerek sağlamıştır. Başka bir çalışmada Erdem ve Öztemiz [7] 3 mm kalınlığında ticari saflıktaki Cu levhaları farklı dönme ve ilerleme hızlarında SKK ile birleştirmişlerdir. Levhalara ısı girdisi arttıkça bakırın tane boyutu artarken, sertliğinin ise azaldığını belirlemişlerdir.

### 2. Malzeme ve Metot

Bu çalışmada, elektrolitik yöntemle %99.9 saflıkta üretilmiş bakır bara kullanılmıştır. 10x100x100 mm ebadındaki bakır plaka kademeli olarak %70 oranında soğuk haddelenmiş ve kalınlık yaklaşık 3 mm ye düşürülmüştür. Soğuk haddelenmiş levhadan alınan numunelere farklı sıcaklıklarda (220, 240, 260, 280, 300, 320, 340 ve 360 °C) 1 saat yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanmıştır.

Yeniden kristalleşme ısıl işlemleri 1mbar vakum da yapılmıştır. Farklı yeniden kristalleşme sıcaklıklarının yeniden kristalleşen tane boyutlarına, mikro yapıya ve mikro sertliğe etkisini belirlemek amacı ile numuneler soğuk bakalite alınmıştır. Numuneler metalografik olarak hazırlandıktan sonra (zımparalama-parlatma) dağlama çözeltisi ile (2gr  $K_2Cr_2O_4$  + 8 ml  $H_2SO_4$  (derişim %98) + 4ml doymun NaCl çözeltisi + toplam hacim 100ml olacak şekilde  $H_2O$  ilave edildi) dağlandı. Numunelerin mikro yapı resimleri LEICA DM4000M optik mikroskopta sertlik ölçümleri de Shimadzu HMV-20 cihazında 100 gr yük kullanılarak ölçülmüştür.

### 3. SONUÇLAR

#### 3.1. Mikro yapı sonuçları

Soğuk deformasyon tane yapısını ve soğuk deformasyon sonrası farklı sıcaklıklarda (220, 240, 260, 280, 300, 320, 340 ve 360 °C) yeniden kristalleştirme ısıl işlemi uygulanmış numunelerin tane yapısını tespit etmek amacı ile mikro yapı incelemeleri yapılmıştır. Şekil 1-a'da %70 oranında deforme edilmiş Cu plakanın mikro yapısı verilmiştir. Bu resimde hadde yönünde uzamış taneler açık bir şekilde görülmektedir. Bu tanelerin boyu yaklaşık 1 mm mertebesinde olup eni ise yaklaşık 3-5  $\mu m$  civarındadır. Şekil 1-b'de %70 oranında deforme edilmiş ve 220 °C'de 1 saat yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanmış numunenin mikro yapısı görülmektedir. Bu mikro yapıda yeniden kristalleşmiş taneler görülmemekte ve soğuk deformasyon yapısı ile aynı tane yapısına sahiptir. 240 °C'de 1 saat yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanmış numune mikro yapısında (Şekil 1-c) çok az oranda yeniden kristalleşmiş tanelerin var olduğu belirlenmiştir. Yeniden kristalleşen tanelerin boyutları yaklaşık 1-5  $\mu m$  arasındadır. 260 °C'de 1 saat yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanmış numune mikro yapısında (Şekil 1-d) yeniden kristalleşmiş tanelerin miktarı bir önceki yeniden kristalleşme sıcaklığına kıyasla daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklıkta yeniden kristalleşen tanelerin boyutları yaklaşık 1-8  $\mu m$  arasında olduğu görülmüştür. 280 °C'de 1 saat yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanmış numune mikro yapısında (Şekil 1-e) hem yeniden kristalleşmiş hem de ince uzun tanelerin birlikte

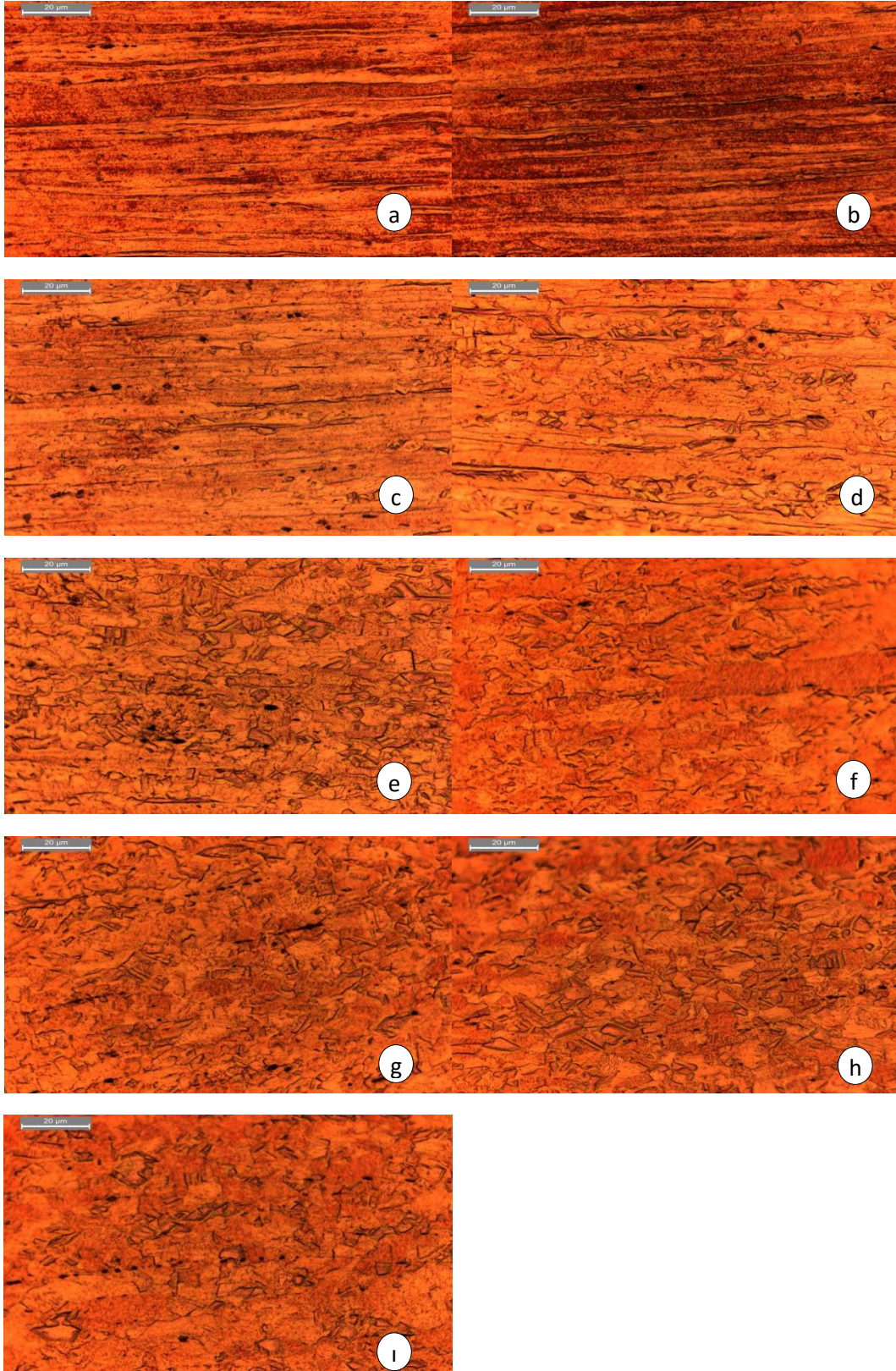
buldukları tespit edilmiştir. Yeniden kristalleşen tanelerin eş eksenli şekil aldıkları ve boyutlarının ise yaklaşık 4-8  $\mu m$  oldukları görülmüştür. 300 °C'de 1 saat yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanmış numune mikro yapısında (Şekil 1-f) ince uzun tane yapısının hemen hemen kaybolduğu ve mikro yapıya yeniden kristalleşmiş tanelerin hakim olduğu görülmüştür. Bu tanelerin boyutları da yaklaşık 8  $\mu m$  civarında olduğu belirlenmiştir. 320 °C'de 1 saat yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanmış numune mikro yapısının (Şekil 1-g) tamamen yeniden kristalleşmiş tanelerden oluştuğu tespit edilmiştir. Tane boyut dağılımı 300 °C'de ısıl işlem görmüş numune tane yapısına kıyasla daha homojen olduğu belirlenmiştir. 340 °C'de 1 saat yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanmış numune mikro yapısında (Şekil 1-h) yeniden kristalleşen tanelerin boyutunda artış olduğu belirlenmiştir. Bu mikro yapı da aşırı yeniden kristalleşmiş tanelerin varlığı gözlemlenmiştir. Homojen olmayan tane boyutlarının yaklaşık 4-20  $\mu m$  civarında olduğu görülmüştür. 360 °C'de 1 saat yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanmış numune mikro yapısında (Şekil 1-i) aşırı yeniden kristalleşen tanelerin miktarı artmış ve tane irileşmesi daha belirgin hale gelmiştir. Aşırı yeniden kristalleşme ile tane boyut dağılımındaki homojenlik belirgin bir şekilde bozulmuş ve tane boyutları yaklaşık 4-40  $\mu m$  civarına çıkmıştır.

Erdem [3], yaptığı çalışmada SKK'da kaynak ısısını artırdıkça ısıdan etkilenen bölgede bakır tanelerinin boyutlarının arttığını tespit etmiştir. Bu artışın kaynak ısısının tavlama etkisinden kaynaklandığını ileri sürmüştür. Başka bir çalışmada da Erdem ve Öztemiz [7] SKK'da kaynak ısısını artırdıkça ısıdan etkilenen bölgede bakır tanelerinin boyutlarının arttığını tespit etmişlerdir.

#### 3.2. Mikro sertlik Sonuçları

Soğuk deformasyon ve soğuk deformasyon sonrası farklı sıcaklıklarda (220, 240, 260, 280, 300, 320, 340 ve 360 °C) yeniden kristalleştirme ısıl işlemi uygulanmış numunelerin mikrosertliklerini tespit etmek amacı ile numunelerin mikrosertlikleri belirlendi. %70 oranında soğuk deforme edilmiş ve yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanmamış numunenin mikro sertliği 128.5 HV dir.



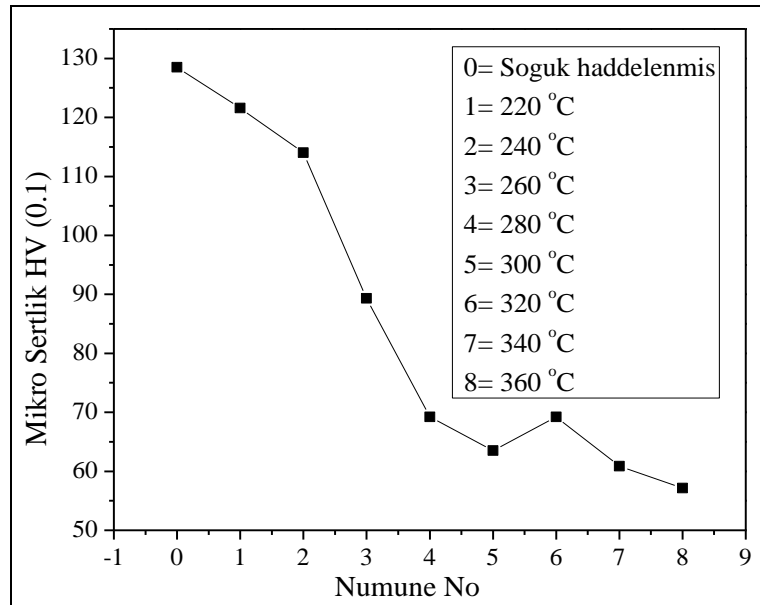


Şekil 1. Farklı sıcaklıklarda yeniden kristalleştirme ısıl işleme uygulanmış numunelerin mikro yapıları (x500); a- Soğuk haddelenmiş, b-220, c-240, d-260, e-280, f-300, g-320, h-340 ve ı-360 °C' de 1 saat yeniden kristalleşmiş

Deformasyon pekleşmesi nedeni ile sertlik değerinin arttığı görüldü. %70 oranında deforme edilmiş ve 220 °C'de 1 saat yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanmış numunenin mikrosertlik değeri 121.6 HV dir. Bu numunenin mikroyapı incelemelerinde yeniden kristalleşmenin olmadığı tespit edildi. Sertlikteki azalmanın toparlanma nedeni ile dislokasyonlardaki azalmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. 240 °C'de 1 saat yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanmış numunenin mikrosertliği 114 HV dir. Bu numunenin mikroyapı incelemelerinde yeniden kristalleşmenin başladığı ve sertlik değerinin buna bağlı olarak azaldığı belirlendi. 260, 280, 300, °C'de 1 saat yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanmış numunelerin mikrosertlikleri sırasıyla 89.3, 69,2 ve 63.5 HV dir. Bu sertlik değerleri yeniden kristalleşme sıcaklıkları arttıkça mikrosertlik değerinin de azaldığını gösterdi. Sertlik değerlerindeki bu azalışın sıcaklık arttıkça artan tavlama etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 320 °C'de 1 saat yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanmış numunenin mikro sertliği 69.2 HV dir. Bu numunenin mikro yapısında homojen ve eş eksenli tanelerin yoğun olduğu

tespit edildi. Sertlik değerindeki bu cüzi artışın homojen ve eş eksenli tane yapısından (Hall-Petch eşitliğine bağlı olarak) kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Ayrıca bu sıcaklıktaki yeniden kristalleşme ısıl işlemi ile numune tane yapısının tamamen yeniden kristalleştiği görüldü. 340 ve 360 °C'de 1 saat yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulanmış numune mikrosertlikleri sırasıyla 60.85 ve 57.15 HV dir. Bu iki numunenin mikro yapısında da görüldüğü gibi (Şekil 2-1 h ve ı) yeniden kristalleşen tanelerin boyutlarının artmaya başladığı ve aşırı yeniden kristalleşmenin 340 °C'de 1 saat yeniden kristalleşme ısıl işlemi ile başladığı belirlenmiştir.

Erdem [3], yaptığı çalışmada SKK'da kaynak ısısını artırdıkça ısıdan etkilenen bölgede bakır tanelerinin mikro sertliklerinin 116 HV'den 86 HV'ye düştüğünü tespit etmiştir. Başka bir çalışmada da Erdem ve Öztemiz [7] SKK'da kaynak ısısını artırdıkça ısıdan etkilenen bölgede bakır tanelerinin mikro sertliklerinin 116 HV'den yaklaşık 80 HV'ye düştüğünü tespit etmişlerdir.



Şekil 2. Farklı sıcaklıklarda yeniden kristalleştirme ısıl işlemi uygulanmış numunelerin mikro sertlik değerleri.

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, %70 oranında soğuk haddelenmiş saf bakır levhaya farklı sıcaklıklarda yeniden kristalleşme ısıl işlemi uygulandı ve aşağıdaki sonuçlar elde edildi.

1. Soğuk haddelenmiş numune mikro yapısının hadde yönünde uzamış tanelerden oluştuğu ve 220 °C'de yeniden kristalleşme ısıl işlemi yapılmış numune mikro yapısında yeniden kristalleşmenin başlamadığı tespit edilmiştir. Yeniden kristalleşme sıcaklığı arttıkça soğuk hadde yapısının kaybolduğu ve yeniden kristalleşmiş tanelerin mikro yapıya hakim olduğu belirlenmiştir. 320 °C'de yeniden kristalleşmenin tamamen tamamlandığı ve 340 ve 360 °C'de aşırı yeniden kristalleşmenin başladığı tespit edilmiştir.

2. Soğuk haddelenmiş numunedeki tane uzunluğunun mm mertebesinde olduğu, yeniden kristalleşmenin henüz başladığı tanelerde tane boyutu 1-5 µm arasında olduğu belirlenmiştir. Yeniden kristalleşmenin tamamlandığı mikro yapılarda tane boyutu yaklaşık 10 µm ve aşırı yeniden kristalleşmiş tane boyutları da yaklaşık 40 µm olduğu belirlenmiştir.

3. Soğuk haddelenmiş numune mikro sertliğinin deformasyon pekleşmesi nedeni ile arttığı tespit edilmiştir. 220 °C'de toparlanma nedeni ile numune mikro sertliğinde az da olsa düşüş görülmüştür. Yeniden kristalleşme sıcaklığı arttıkça numunelerin mikro sertliği genelde düşmüştür. Ancak 320 °C'de daha homojen tane yapısı nedeni ile sertlikte çok az da olsa bir artış tespit edilmiştir.

#### 5.KAYNAKLAR

1- Sun Y.F. and Fujii H., Investigation of the welding parameter dependent microstructure and mechanical properties of friction stir welded pure copper, Materials Science and Engineering A 527 (2010) 6879–6886.

2- Surekha K. and Els-Botes A., Development of high strength, high conductivity coppers by friction stir processing, Materials and Design 32 (2011) 911–916.

3- Erdem M. Investigation of structure and mechanical properties of copper-brass plates joined by friction stir welding. Int J Adv Manuf Technol, 2015, 76:1583–1592

4-Lee WB, Jung SB, (2004) The joint properties of copper by friction stir welding, Mater Lett 58: 1041-1046.

5- Xie GM, Ma ZY, and Geng L, (2007) Development of a fine-grained microstructure and the properties of a nugget zone in friction stir welded pure copper, Scr Mater 57: 73–76

6- Xue P, Xiao BL, Zhang Q and Ma ZY, (2011) Achieving friction stir welded pure copper joints with nearly equal strength to the parent metal via additional rapid cooling, Scr Mater 64: 1051–1054

7- Erdem M, ve Öztemiz H, Sürtünme karıştırma kaynağı ile farklı parametrelerde birleştirilen saf bakır levhaların mikro yapı ve mekanik özelliklerinin araştırılması, 3rd International Conference on Welding Tech. And Exhib. 595-603. 21-23 May 2014.

8-Barekatin H, Kazeminezhad M, Kokabi AH, (2014) Microstructure and mechanical properties in dissimilar butt friction stir welding of severely plastic deformed aluminum AA 1050 and commercially pure copper sheets J Mater Sci 30(8): 826-834

9-Lin J-W, Chang H-C, Wu M-H, (2014) Comparison of mechanical properties of pure copper welded using friction stir welding and tungsten inert gas welding, Journal of Manufacturing Processes 16 (2):296-304.



# PRECIPITATIONS IN SHAPE MEMORY CO BASED SHAPE MEMORY ALLOYS

## Co BAZLI ŞEKİL HATIRLAMALI ALAŞIMLARDA ÇÖKELTİLER

<sup>a</sup>Murat Eşkil, Zeynep Aylin Şahan

<sup>a</sup> Aksaray Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Aksaray, Türkiye,  
E-posta: eskil\_m2001@yahoo.com

### Özet

Bu çalışma, Co bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarda istiflenme hatalarının, martensit plakalarının tane yapıları içerisinde varlığını literatür bilgisi dahilinde derleyip, yorumlamaya çalışmıştır. Martensit plakalarına ait iç ikizlenme morfolojisi seçilmiş alan elektron difraksiyonu yöntemi ile belirlenmiştir. Katılma hızının mikroyapı üzerinde çarpıcı etkileri olduğu gösterilmiştir. Al oranı değiştiğinde malzemenin mekanik özelliklerindeki değişimin nedenleri sorgulanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Çökeltiler, Co bazlı Alaşımlar

### Abstract

This study tried to review and explain the presence of stacking faults and martensite plates inside grain structures in Co based shape memory alloys. Internal twinning morphology belonging to the martensite plates is determined by the selected area electron diffraction method. It has been shown that the solidification rate have dramatic effects on the microstructure. The differences in the mechanical properties of the material when Al composition changes were investigated.

**Keywords:** Precipitations, Co based Alloys

### 1. Giriş

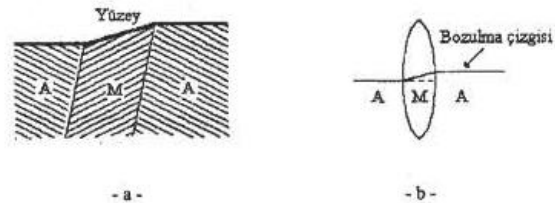
Martensitik dönüşüm, metal ve alaşımlarda, yüksek sıcaklık fazında iken malzemeye dışarıdan sıcaklık, zor, magnetik alan gibi etkilerin ayrı ayrı veya birlikte uygulanması ile martensit fazın elde edilmesidir. Martensit faz dönüşümünün en önemli özelliği difüzyonsuz olarak gerçekleşmesidir. Böylece martensit fazdaki atomların komşulukları, dönüşüm öncesi komşuluklar ve kristalin kompozisyonu değişmez [1].

Martensit faz dönüşümü, numune sıcaklığının hızla düşürülmesi veya austenit yapıya dıştan uygulanan bir mekanik zor ya da her ikisinin aynı anda uygulanmasıyla meydana gelir.  $M_s$  sıcaklığında başlayan martensitik dönüşüm belli bir sıcaklık aralığında devam eder ve durur. Dönüşümün bittiği bu sıcaklığa martensit bitiş sıcaklığı ( $M_f$ ) denir. Martensit haldeki dönüşmüş numune ısıtılınca tekrar ana faz olan austenit yapıya dönüşür. Ters dönüşüm de martensitik dönüşümde olduğu gibi belli bir sıcaklıkta başlayıp belli bir aralıkta devam ettikten sonra tamamlanır.

Bu sıcaklıklar da austenit başlama ( $A_s$ ) ve austenit bitiş ( $A_f$ ) sıcaklıkları olarak adlandırılır [2].

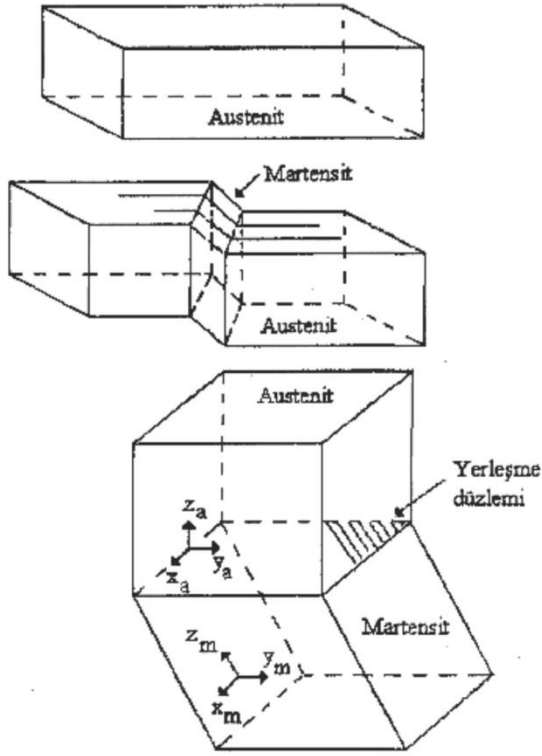
Martensitik faz dönüşümü termoelastik ve termoelastik olmayan martensitik dönüşümler şeklinde sınıflandırılabilir. Termoelastik olmayan bir dönüşümle gerçekleşen martensitik yapı sıcaklık düşüşüyle büyür, fakat yeni martensit bölgeleri oluşur. Termoelastik dönüşümle oluşan martensitik yapılar ise süreklilik göstererek sıcaklık düşüşüyle büyürler. Şekil hatırlama olayı gösteren termoelastik faz dönüşümleri, düzenli bir yüksek sıcaklık fazından yani yüksek simetri fazından, kristalografik olarak tersinir bir termoelastik dönüşüm ile düşük sıcaklık fazına, yani düşük simetri fazına bir geçiş gösterir. Martensitik dönüşümlerin genel karakteristikleri şu başlıklar altında özetlenebilir [3]:

- Martensitik faz, arayer katı çözüldür.
- Dönüşüm difüzyonsuzdur. Yani kristaldeki atomların dönüşüm öncesindeki komşulukları dönüşüm sonrasında da korunur.
- Dönüşüm, sınırlı bir şekil değişikliğiyle meydana gelir. Ana faz durumundan, numunenin sıcaklığı düşürülürse yüzey üzerinde meydana gelen martensitik fazlı bazı bölgeler kabartılar şeklinde gözlenir (Şekil 1.a). Şekil 1 b de görüldüğü gibi austenit yapı ile martensit yapı arasındaki sınırdaki bir bozulma çizgisi ortaya çıkar. Martensitik dönüşümlere eşlik eden şekil değişiklikleri şekil hatırlama olayında önemli bir rol oynar.



**Şekil 1** Martensitik dönüşüme etki eden bozulma çizgisinin kırılması ve yüzey kabartısının şekli. a) Yüzey kabartısı, b) Bozulma çizgisinin kırılması [3].

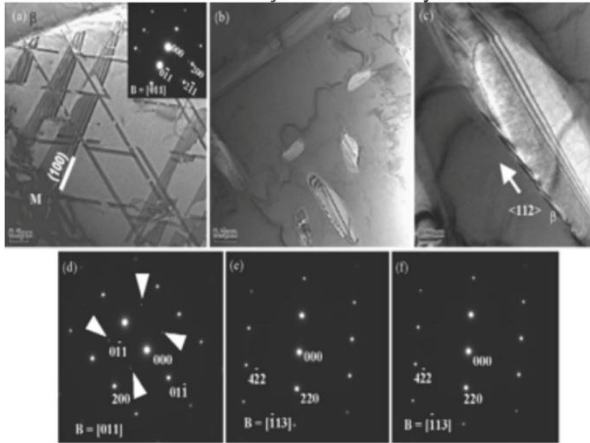
- Bir martensitik dönüşümde bozulmamış olarak kalan ve ana faz ile ürün fazı ayıran düzleme yerleşme (habit plane) denir. Şekil 2 de görüldüğü gibi yerleşme düzlemi değişmez bir düzlemdir ve bu düzlem üzerindeki doğrultular bozulmamıştır.
- Austenit faz ile martensitik faz örgüleri arasında sınırlı bir dönme bağıntısı vardır.
- Dönüşümde kristal örgü kusurları da oluşur.



Şekil 2 Martensitik dönüşümün difüzyonsuz tabiatına bağlı düzlem ve doğrultulardaki değişim [3].

## 2. Yapısal Gözlemler

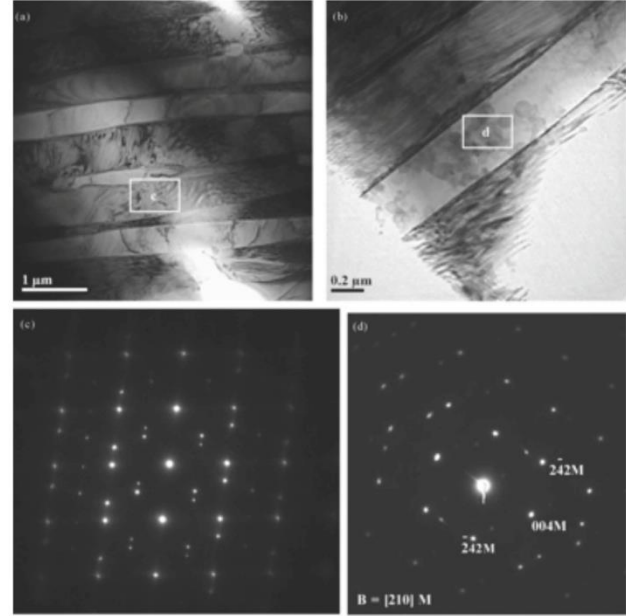
Şekil 3 de  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{20}$  alaşımına ait düzensiz fcc  $\gamma$  fazı içerisinde iğne benzeri çökeltilere ait TEM görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 3 (a) da görüldüğü gibi  $\gamma$  tanesi içerisinde birçok istiflenme hatası bulunmaktadır. Ayrıca Şekil 5.12 (a)'da  $\{100\}_{\gamma}$  üstünde  $\epsilon$  martensit plakaları oluşmuştur [4].  $\gamma$  fazının kimyasal kompozisyonu Co- %24 Ni -%12 Ga olarak belirlenmiştir. Bu yüzden fcc'den hcp'ye martensitik dönüşümün Co zengini faz üzerinden olduğu beklenmektedir. Bu durum Co-Ni ve Co-Mn alaşımlarına benzer bir şekilde meydana gelir ve  $\epsilon$  martensiti  $\gamma$   $\{100\}$  istiflenme hataları üzerinden şekillenir ve büyür.



Şekil 3  $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{20}\text{Ga}_{20}$  alaşımında düzensiz fcc  $\gamma$  fazına ait TEM görüntüleri [4].

Şekil 3 (b) de iki  $\gamma$  varyantı bulunmaktadır. Çökelmiş  $\gamma$  fazı aynı zamanda Şekil 3 (c) de olduğu gibi  $\langle 112 \rangle$  yönelimi ile ilişkili istiflenme hataları içerir [4].

Şekil 4 (a-d),  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_{25}$  alaşımının martensit matriksinin aydınlık alan görüntülerine aittir. SAED (Selected Area Electron Diffraction) desenleri alınmış uzun martensit plakaları Şekil 4 (a) ve Şekil 4 (b) de gözlenmiştir. Şekil 4 (c) de SAED desenlerinde martensit plakaları tipik ikizlenmiş alt yapılar sergilemektedir [4].

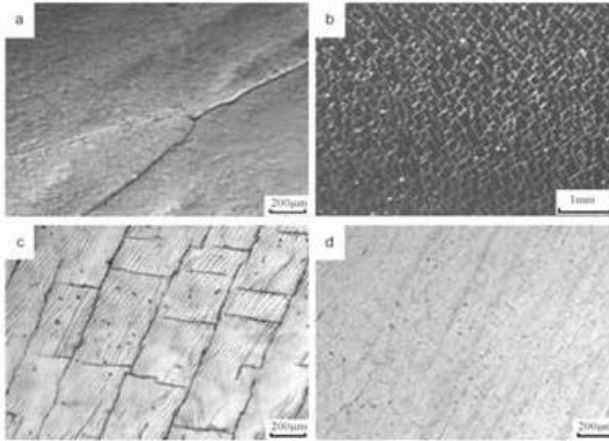


Şekil 4  $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{25}\text{Ga}_{25}$  alaşımına ait a) martensit plakaları, b) martensit plakaların TEM görüntüleri c) martensit plakaların SAED desenleri d) ve e) SAED desenleri ve anahtar diyagramı [4].

Li ve arkadaşlarının (2011) yapmış oldukları çalışmadan elde edilen mikrograflar Şekil 5.14'te gösterilmiştir. Bu şekilde austenit fazına ait tipik bir morfoloji görülmektedir ve burada tane büyüklüğü birkaç yüz mikrondur (Şekil 5 a). Malzeme içerisinde çok sayıda paralel sınır çizgileri oluşmuştur. Bu çizgiler keskin



kırıklardan meydana gelmiştir ve birbirlerine dik bir yönelime sahiptir. Bunların genişlikleri yaklaşık 300 µm'dir (Şekil 5 c). Yukarıdan anlaşılacağı gibi  $Co_{50}Ni_{20}Ga_{30}$  eriyiği hızlı bir şekilde çekirdeklenmiş ve katılaşma hızlıca meydana gelmiştir. Bununla birlikte soğutulmuş alaşımın kristal örgü deformasyonu birçok boşluk arayer ve dislokasyonların oluşumuna neden olmuştur. Bu durum bir iç zor alanı meydana getirir. Dislokasyonların küçük bir miktarı kayma meydana getirerek yok olurlar. Boşluk ve arayerler dislokasyonların difüzyonu sonucu biterler. Serbest kalanlar ve gelişigüzel dislokasyonlar dislokasyon duvanı oluşturacak şekilde yeniden düzenlenirler ve ergitme devam ettikçe derin çatlaklar oluşturacak şekilde yeniden organize olurlar. Bu durumda bu çatlakların eksen boyunca paralel bir şekilde meydana gelmesine sebep olurlar. Kısaca yönelimsel katılaşma soğutması kristal içerisinde yüksek derecede iç zorlar oluşmasına sebep olur. Bu durum ise küçük bir bölgede keskin örgü deformasyonu tarafından emilir ve bölge sınırında çatlakların oluşması yoğunlaşır (Şekil 5 a) [20].



**Şekil 5**  $Co_{50}Ni_{20}Ga_{30}$  alaşımlarının mikroyapısı (a) dökümden alınan numune (b)  $T=186\text{ K}$ 'ne soğutulan numune (c) yüksek büyütme (d)  $1073\text{ K}$ 'de 10 dk homojenize edilmiş ve daha sonra aşırı soğutulmuş numune [5].

Biliyoruz ki ferromagnetik şekil hatırlamalı alaşımların martensit dönüşümü sıcaklıkla, dış zorda, magnetik alanla ya da başka diğer metodlarla meydana gelebilmektedir. Zor etkili martensitik dönüşümler için  $Co_{40}Ni_{21}Ga_{39}$  tek kristallerinde martensitik dönüşüm kritik zoru yaklaşık  $40^{\circ}\text{C}$  de 50 MPa'dır ve bu değer  $300^{\circ}\text{C}$ 'de 250 MPa'ya kadar çıkar. Burada çıkış hızı  $^{\circ}\text{C}$  başına 0,78 MPa'dır. Martensitik dönüşüm için kritik zoru özellikle yüksek sıcaklıklarda çok yüksektir. Yönelimsel katılaşma soğutması uygulanan martensitik  $Co_{50}Ni_{20}Ga_{30}$  alaşımının dönüşümü oda sıcaklığında meydana gelir ve bu durumda iç zorun çok geniş olduğunu ifade edilir [5].

$Co_{50}Ni_{20}Ga_{30}$  tek kristallerinde martensitik dönüşümün uygulanan iç zorda meydana geldiğini kanıtlayabilmek için suda soğutulan numune parçacıkları  $1073\text{ K}$ 'de 10 dk bekletilmiştir. Şekil 5 (d) de gösterildiği gibi homojenize edilmiş  $Co_{50}Ni_{20}Ga_{30}$  alaşımının mikroyapısı austenit olarak ortaya çıkmıştır. Bu durum homojenizasyon sonucunda genel olarak iç zorların kısa sürede ortadan kalktığını anlatmaktadır. Bu arada martensitik halde var olan derin çizgi morfolojisinin birkaç alt tane sınırında

genel olarak yok olduğu görülmektedir. Kalan alt tane sınırları da tekrar oluşum sürecinde emilen iç zorlar dolayısıyla yapı içerisinde kalmıştır [5].

Zhang ve Liu'nun (2008) yapmış oldukları çalışmada Al katkılı  $Co_{50}Ni_{22}Ga_{28-x}Al_x$  ( $x=0,1,2,5$  at.%) alaşımın (sırasıyla Al-1, Al-2 ve Al-5 şeklinde isimlendirilmiştir.) mikroyapısal değişimine ait görüntüler Şekil 6 da verilmiştir. Şekil 6 (a) 'da hiçbir önemli morfolojik değişim gözlenmemiştir ki buradaki malzeme Al-1 numunesine aittir.  $\gamma$  fazı herhangi bir tarz olmadan büyüme göstermiştir. Buna rağmen ikincil fazın büyüklüğü giderek küçülür ve hacim oranı Al miktarı artışı ile azalma gösterir. Bu durum Al-2 alaşımı için Şekil 6 (b) de gösterilmiştir. Al miktarı %1 artığında faz büyüklüğü küçülmektedir. Şekil 6 (b)'ye yapıştırılmış olan ek şeklin ikincil fazın büyütülmüş kısmını gösterdiği aşikardır. Bu görüntü, ikincil fazın keskin kenarlı açığa sahip fazından başka bir şey değildir. Al içeriğinin daha da artışı sonucu Al-5'te sadece martensit fazı kalır ve tane sınırları tek fazlı alaşımda kolaylıkla görülebilir (Şekil 6 (c)). Buna ek olarak martensitik ikiz lathinin aralığı, iki fazlı alaşımlara göre daha küçüktür [6].

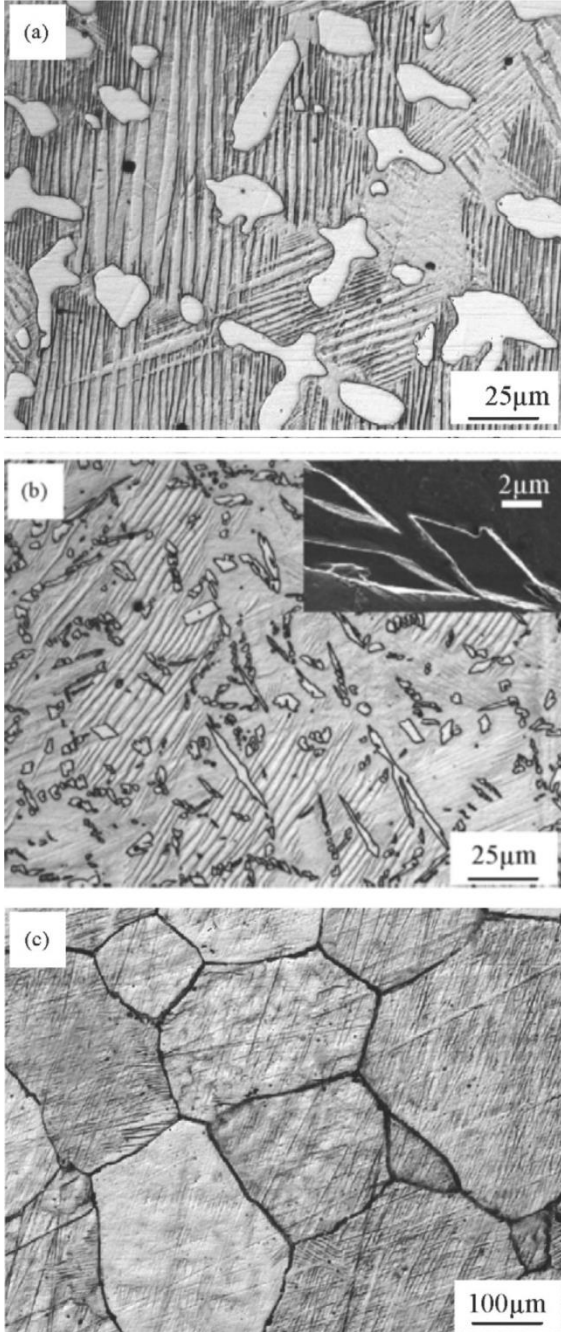
Li ve arkadaşlarının (2011) %99.97 saflıkta Co, %99.96 saflıkta Ni ve %99.99 saflıkta Al'un ark ergitme yöntemi kullanılarak argon atmosferi içerisinde 7 mm çapında ve 60 mm yüksekliğinde silindirler halinde dökülmüş oldukları  $Co_{37}Ni_{34}Al_{29}$  alaşımlar yönelimsel katılaşma metodu kullanılarak üretilen numuneler iki farklı çekme hızı (15 ve 150 µm/s) ve iki farklı sıcaklık bölgesinde (800 ve 1200 K/cm) üretilmiştir. Numunelerin üretim şartları Tablo 1 de verilmiştir [7]. Metalografik numuneler parlatılmış 5 gr  $FeCl_3 + 25\text{ ml HCl} + 100\text{ ml H}_2\text{O}$  kullanılarak dağlanmıştır. Mikroyapı morfolojisi Neophot-1 optik mikroskobu ile incelenmiştir. Hemen dökümden alınmış  $Co_{37}Ni_{34}Al_{29}$  alaşımının tipik morfolojisi Şekil 8 de görülmektedir. Birincil dendritler, EDS analizi sonucunda  $\beta$  fazı olarak belirlenmiştir. Bu dendritler  $\beta+\gamma$  iç dendritik ötektik yapıları tarafından sarılmıştır. Şekil 8 (a) da eş eksenli 400 µm büyüklüğünde kaba taneler görülmektedir. Bu kaba taneler ısıtma esnasında kristalize olmuşlardır [7].

**Tablo 1** Li ve arkadaşlarının (2011) kullandıkları numunelerin üretim şartları [7]

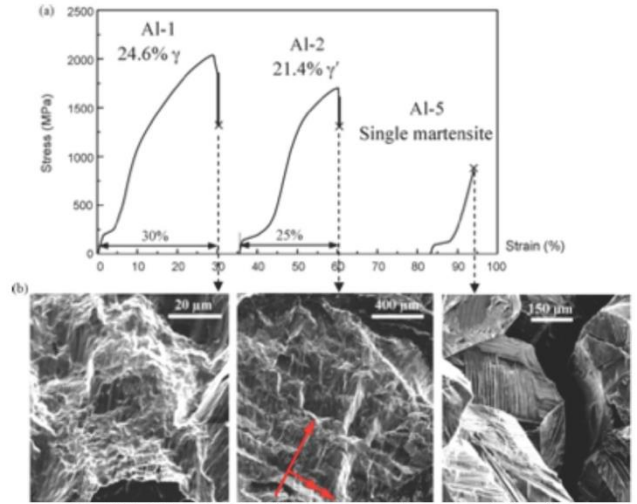
Sıcaklık Farkı (K/cm)	Büyüme hızı (µm/s)	Örnek Notasyonu
800	15	L15
	150	L150
1200	15	H15
	150	H150

Şekil 9 da  $Co_{37}Ni_{34}Al_{29}$  silindirlerinin yönelimsel katılaşma mikroyapısı gösterilmiştir. Şekilde tane içlerine solucan benzeri  $\gamma$  fazı bulunmaktadır. H15 silindiri incelendiğinde kaba sütunlu kristallerin mikroyapıları bir öneğine göre daha az  $\gamma$  fazı içerdiği görülür. Li ve arkadaşlarının bu çalışmasında daha önceden yapılan incelemelerde Co-Ni-Al sisteminin çalışılan kompozisyon bölgelerinde  $\gamma$  fazının düşük sıcaklık denge fazı olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca düşük soğutma hızı da L15 ve H15 silindirlerinde  $\gamma$  fazının çökmesini azaltamaz. Katılaşma hızı 150 µm/s'ye çıktığında L150 silindirinin morfolojisi iç

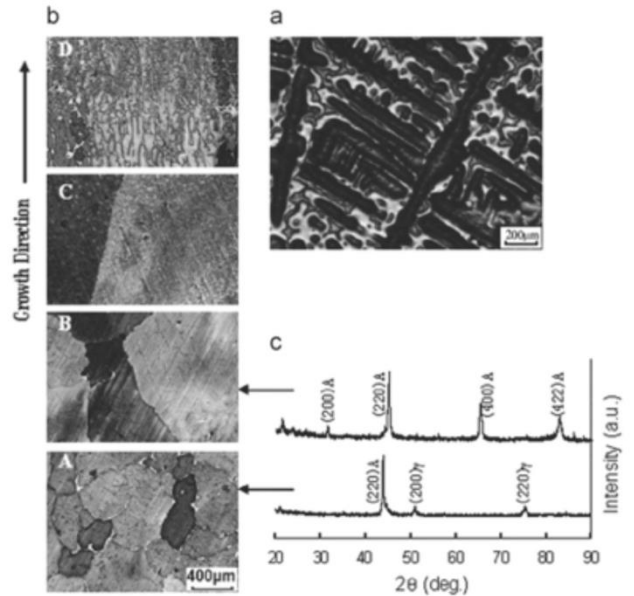
denritik ötektik yapıları ile çevrilmiş birincil dendritlerin var olduğunu gösterir.  $\beta+\gamma$  interdendritik ötektik yapıları,  $\gamma'$  fazı olmadan meydana gelir. İlginç bir şekilde 1200<sup>o</sup>K/cm yüksek sıcaklık aralığı ve 150  $\mu\text{m/s}$  katılma hızı H150 silindiri içerisinde birbirlerine paralel bir miktar zikzak benzeri çatlak oluşturur (Şekil 9 d ve f). Bu mikro çatlaklar büyüme yönüne diktir. Yüksek sıcaklık aralığı ve katılma hızı arttığında kristalde yüksek seviyede iç zorların oluşmasına neden olur ve bu iç zorlar örgü deformasyonu sayesinde gevşer ve kıyı bölgelerinde yoğunlaşır. Bununla birlikte kimyasal dağılma yoğunlaşma sınırlarında derin oluklar oluşmasına sebep olur [7].



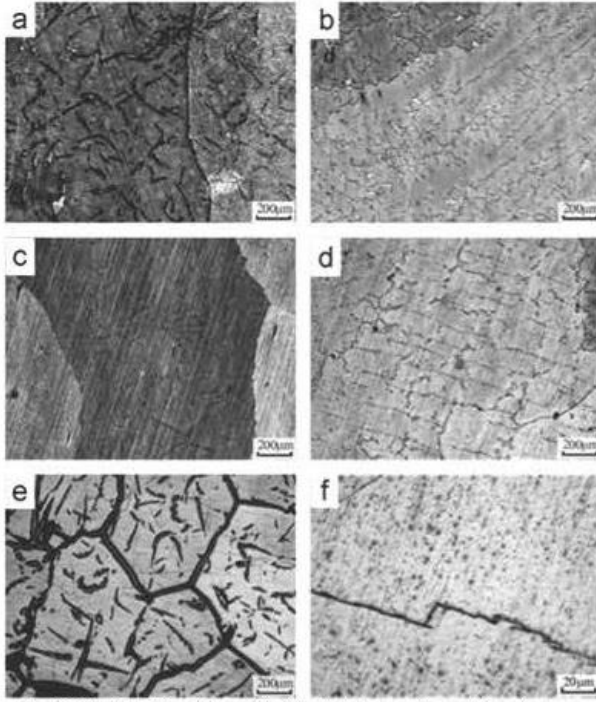
Şekil 6 a) Al-1 alaşımına b) Al-2 alaşımına (kenarda  $\gamma'$  fazına ait SEM görüntüsü bulunmaktadır.) c) Al-5 alaşımına ait optik mikrografları [6]



Şekil 7 Co-Ni-Al ait basma- zorlanma eğriler [6]



Şekil 8 Döküm sonrası alınmış  $\text{Co}_{37}\text{Ni}_{34}\text{Al}_{29}$  alaşımının tipik morfolojisi [7]



Şekil 9 Co<sub>37</sub>Ni<sub>34</sub>Al<sub>29</sub> silindirelerinin yönelimsel katılaşma mikroyapısı [7]

### 3. Tartışma ve Sonuçlar

Bu çalışmada derlenen araştırmaların incelenmesi ile elde edilen sonuçlar aşağıda özetlendi;

- Co bazlı şekil hatırlamalı alaşımlarda eriyiğin hızlı bir şekilde çekirdeklenmiş olması ve katılaşmanın hızlıca meydana gelmesi, soğutulmuş alaşımın, kristal örgü deformasyonu, birçok sayıda boşluk arayer ve dislokasyonların oluşumuna neden olmuştur. Bu durum bir iç zor alanı meydana getirir. Boşluk ve arayerler dislokasyonların difüzyonu sonucu biterler. Serbest kalanlar ve gelişigüzel dislokasyonlar dislokasyon duvarı oluşturacak şekilde yeniden düzenlenirler ve ergitme devam ettikçe derin çatlaklar oluşturacak şekilde yeniden organize olurlar. Bu durumda bu çatlakların eksen boyunca paralel bir şekilde meydana gelmesine sebep olurlar. Kısaca yönelimsel katılaşma soğutması kristal içerisinde yüksek derecede iç zorlar oluşmasına sebep olur.
- Bu malzemelerde homojenizasyon sonucunda genel olarak iç zorların kısa sürede ortadan kalktığı görülmektedir. Bu arada martensitik halde var olan derin çatlakların genel olarak yok olduğu görülmektedir.
- γ fazının malzeme içerisindeki oranının değişimi mekaniksel özellikleri güçlü bir şekilde farklılaştırmaktadır.
- γ' fazı düşük sıcaklık denge fazıdır.

Bilgilendirme: Bu çalışma Kilis 7 Aralık Üniversitesi (Proje No: 2010/09), Mustafa Kemal Üniversitesi (Proje No: 1015 M 0108) ve Aksaray Üniversitesi (Proje No: 2015-86, 2015-67) BAP Birimlerinin desteği ile teşvik edilmiştir.

### KAYNAKLAR

- [1] Işık, A., FePd Ferromagnetik Şekil Hatırlamalı Alaşımının Kristalografisi. (Yüksek Lisans Tezi), Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, 2007.
- [2] Soğuksu.A.K., Şekil hatırlamalı Cu-Al-Ni ve Cu-Zn-Al alaşımların üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi. (Yüksek Lisans Tezi) Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Fizik Anabilim Dalı, 2006.
- [3] Aydoğdu, A., Şekil Hatırlamalı Cu-Al-Ni Alaşımlarındaki Martensitik Dönüşümler Üzerinde Termal Yaşlandırma Etkileri. (Doktora Tezi), Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Ana Bilim Dalı, 1995.
- [4] Liu, J., Xie, H., Huo, Y., Zheng, H., Li, J., Microstructure evolution in CoNiGa shape memory alloys. Journal of Alloys and Compounds, 420, 145-157, 2006.
- [5] Li, J., Liu, J., Li, J., A novel route for growing single-crystal and internal-stress-induced martensitic transformation of ferromagnetic shape memory alloys Co<sub>50</sub>Ni<sub>20</sub>Ga<sub>30</sub>, 509, 6777-6780, 2011.
- [6] Zhang, P.N. Liu, J., Microstructure and mechanical properties in Co-Ni-Ga-Al Shape Memory Alloys With Two-Phase Structure. Journal of Alloys and Compounds, 462, (225-228), 2008.
- [7] Li, J.Z., Huang, B., Li, J.G., Growth of large crystallites of Co<sub>37</sub>Ni<sub>34</sub>Al<sub>29</sub> Ferromagnetic Shape Memory Alloys under Super-High Temperature Gradient Directional Solidification, Journal of Crystal Growth, 317, 110-114, 2011.



## DAMAGES AND SOLUTIONS IN EXTERNAL COOLING ROLLER

### DUŞLU MASA ROLLERİNDE MEYDANA GELEN HASARLAR VE ÇÖZÜM ÖNERİLERİ

Ahmet ÇÜRÜK<sup>a</sup>, Ali GÜNEN<sup>b</sup>, Erdoğan KANCA<sup>c</sup>, Mehmet DEMİR<sup>c</sup>, Faruk ÇAVDAR<sup>d</sup>

<sup>a</sup> İskenderun Demir ve Çelik A.Ş., İskenderun, Hatay,

<sup>b</sup> İskenderun Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İskenderun, Hatay

<sup>c</sup> İskenderun Teknik Üniversitesi, Makine Mühendisliği, İskenderun, Hatay

<sup>d</sup> İskenderun Teknik Üniversitesi, Dörtöl M.Y.O., İskenderun, Hatay

E-posta: acuruk@isdemir.com.tr

#### Özet

Demir çelik sektörü Türkiye ve bölgemiz (İskenderun-payas-osmaniye) açısından büyük önem arz etmektedir. 2015 yılı itibariyle dünyanın toplam çelik üretimi 1,623 milyar ton civarında olup ve bu miktarın yaklaşık %2'si (31,5 milyon ton/yıl) dünya çelik üretiminde 9. sırada olan Türkiye üretmektedir. Erdemir grubu bünyesinde yer alan İskenderun Demir Çelik A.Ş. 2015 yılında ürettiği 5 milyon ton sıvı çelik ile Türkiye'deki en büyük ham çelik üreticisi konumundadır. Demir çelik işletmelerinde çeliğin işlenmesinde üretim hızı, süreklilik, işlem uygulamasının kolay oluşu gibi avantajlardan dolayı haddeleme önemli bir yer tutar. Haddelemeyi gerçekleştiren merdane malzemelerinin yüksek ısı direnç, yüksek tokluk, iyi yüzey kalitesi, uygun sertlik, iyi aşınma direnci ve termal şoklara karşı dirençli olması gerekmektedir. Bu özelliklerin tamamını bünyesinde barındıran rollerin üretimi zor olduğundan roll hasarları demir çelik endüstrisindeki birim maliyetlerin artışında önemli bir yer tutar. Bundan dolayı bu makalede sıcak haddeleme gurubunun en önemli kısmı olan duşlu masa sisteminde yer alan rollerde meydana gelen hasarlar ve çözüm önerileri sunulmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Demir Çelik, Sıcak Haddeleme, Duşlu Masa Roll, Hasar

#### Abstract

Iron and steel sector is of great importance for Turkey and (İskenderun-Payas - Osmaniye) the region. As of 2015, the world's total steel production is around 1.623 billion tons. Ranked 9th in the world steel production Turkey produce about %2 (31.5 million tons / year) of this amount. İskenderun Iron and Steel Co. Is the biggest crude steel producer, with the 5 million tons, in Turkey in 2015. Rolling has an important place in iron and steel industry due to the advantages such as production speed, continuity and easy to process applications. Roll materials must be resistant to high heat temperature conditions, high breaking resistance, good surface quality, proper hardness, good wear resistance and thermal shocks. Therefore, this article focused on damage occurred in the external cooling roller which the most important part of hot rolling group.

**Keywords:** Iron and Steel , Hot Rolled , Shower Panel Roles, Damage

#### 1. Giriş

İki döner merdanenin basma kuvvetinin etkisiyle araya giren malzemeye soğuk ya da sıcak olarak plastik şekil verme işlemine haddeleme denir. Malzemenin yeniden

kristalleşme sıcaklığının üzerinde yapılan plastik şekil verme işlemine sıcak haddeleme denir. Sıcak haddeleme işlemi kaliteli ürün elde etmek amacıyla yeni teknik ve kaliteyi artırma amaçlı teknolojilerin sürekli geliştirildiği bir alan olarak çelik endüstrisinde yer almaktadır [1-2]. Çünkü her geçen gün çelik sektöründeki rekabet artmakta ve kâr oranları düşmektedir. Buna bağlı olarak haddelemiş şeritlerin daha küçük kalınlıklarda, yüksek mukavemete sahip ve yüzey pürüzlülüğünün minimum seviyede olması istenmektedir. Malzemeye bu olumlu özellikleri kazandıracak olan en önemli etken haddeleme merdaneleri olduğundan bu malzemelerin aşınma direnci, mukavemet, tokluk ve termal yorulma gibi mekanik özelliklerinin iyi olması gerekir [3].

#### 2. Duşlu Masa Roller

Duşlu masa sistemi, sıcak haddehanelerde malzemeye, mekanik özellikler kazandırmak amacı ile soğutulma işleminin yapıldığı ve malzemenin bobin sarmaya transfer edildiği, birbiri ardına sıralanmış rollerden oluşan masalardır (Şekil 1).



Şekil 1. Duşlu masa rollerinin görünümü

İşletmedeki rollerin sayısı üretim hızı ve sac kesit kalınlığına göre değişiklik gösterir. Bu sistemde rollerin yanı sıra, her iki roll arasında malzemenin altını soğutmak amacıyla rol boyunda su fiskiyeleri, benzer şekilde sacın üst kısmını soğutmak amacıyla serbest akışlı su fiskiyeleri kullanılmaktadır. Bu fiskiyeler sadece malzeme soğutma amacıyla kullanılmaktadır. Rollerin soğutulması amacıyla da roll soğutma fiskiyeleri her bir rollün altına montajlanmıştır. Roller ise kendi aralarında içten soğutmalı ve dıştan soğutmalı olarak iki guruba ayrılmaktadır. İçten soğutmalı rollerin kullanım amacı, sac kalitesi, sac kalınlığı ve genişliğini ölçmektir. Bundan dolayı elektronik cihazların görüntü kalitesinin net olabilmesi için ortamda su bulunmamalıdır.



Şekil 2. Duşlu masa rollerindeki soğutma kısımları

İçten soğutmalı rollerde, suyun rollün içinden dolaşması neticesinde soğuma işlemi gerçekleşmektedir. İçten soğutmalı roller dıştan soğutmalı rollere göre daha karmaşık olduğundan daha pahalıdır.

Duşlu masa rolleri doğrudan motor tahriki ile hareket ettirildiğinden ve redüktör kullanılmadığından (değişken devirlere uyum sağlaması için) yüksek devirlerde dönmektedirler. Malzeme kalınlıkları sürekli değiştiğinden roll devir sayısı da bu doğrultuda sürekli farklılıklar göstermektedir. Bu durumda da enerji sarfiyatının düşük olması ve hareket kabiliyetinin yüksek olması için rollerin hafif olması gerekmektedir. Hafifliğin sağlanması için roll içleri boştur ve sadece yüklenici destekler bulunmaktadır. Boş olan bu iç yapıya su geçişinin olmaması için de dönen ve sabit kısımlardaki boşluk toleransları çok düşük olması gerekir.

Duşlu masa sisteminde soğutma rejimi haddeleme bitimi sonrası yaklaşık 30 metre sonrasında başlamaktadır. Çünkü haddeleme sonrasında malzemenin soğuma rejimine girmeden genişlik, kalınlık ve yüzey kalite ölçümlerinin yapılması gerekmektedir.

### 3. Duşlu Masa Sisteminde Meydana Gelebilecek Proses Kaynaklı Olumsuzluklar ve Çözüm Önerileri

Duşlu masa rollerinin üzerine haddeleme esnasında baskı kuvveti uygulanmaktadır. Bunun nedeni de sarım esnasında haddelenen ve bir taraftan sarılmakta olan sıcak malzemenin gergin sarılması gerekliliğidir. Gergi oluşmadan sarılan sacın iç çapı soğuma sonucunda yumurta şeklini aldığından ve geometrik şekli bozulduğundan kullanıcı firma tarafından işlenememektedir. Sıkı bir sarım elde edilebilmesi için de haddeleme ve sarım ekipmanları arasında saca hasar vermeyecek boyutta gergi oluşturulmalıdır. Bu durumda da rollere basma kuvveti uygulanmaktadır ve bu baskı da aşınmalara neden olmaktadır. Bu hasarın engellenebilmesi

için optimum gergi kuvvetlerinin uygulanması gerekmektedir. Bu gergi kuvvetleri bilgisayar kontrollü olmakla beraber operatör tecrübesi de gerekmektedir. Çünkü bilgisayar kontrolü sadece ebat bilgilerine göre programlıdır. Farklı tür malzeme çekilmesi durumunda operatör müdahalesi/tecrübesi gereklidir.

Haddeleme esnasında bobin sarıcılarının devre dışı kalması, haddeleme kalitesinin uygun olmaması veya herhangi bir sebeple şerit hadde bölgesinde arıza olması durumunda haddelenen sacın şerit hadde bölgesine yığılması için parçalanmış veya hasarlanmış sac doğrudan düşlü masa sistemine gönderilmektedir. Bu durum her türlü hasarlı sacın düşlü masa rolleri üzerine gelmesine ve rollere hasar vermesine sebep olabilmektedir. Rollerin üzerinde uzun süre kontrolsüz yüksek sıcaklıkta sacın beklemesi, malzemenin düşlü masa sisteminden (şaloma, manyetik ve tavan vincini) çıkarılması esnasında rollerdeki şişme (sıcaklık dolayısıyla), şaloma yaralamaları, şaloma kesimi sebebiyle tufal kalıntıları, vinç ile kaldırma esnasında meydana gelebilen yüksek yüklemeler rollerin eğilmesine, kaplama tabakalarının kalkmasına ve yatak hasarlanmalarına neden olmaktadır. Bu olumsuzlukların giderilmesi için şerit haddeleme sistemindeki kalibrelerin çok iyi olması, mekanik ve otomasyonel bakımların tam ve zamanında yapılması, malzemenin düşlü masadan kurtarılması esnasında kalifiye elamanların kullanılması gerekmektedir. Kurtarma süresi mümkün mertebe hızlı olmalıdır.

### 4. Duşlu Masa Rollerinde Meydana Gelen Başlıca Hasar Türleri ve Çözüm Önerileri

Duşlu masa rolleri karmaşık ve büyük (426 roll) bir siteme sahip olduğundan birçok hasar türü meydana gelmektedir. Bunların başlıcaları ve çözüm önerileri aşağıda sıralanmıştır.

- Roll balans arızası
- Roll yüzey kaplama hasarı
- Roll yatak arızaları
- Roll kaplin arızası
- Soğutma sistemi arızaları
- Yüksek sıcaklık neticesinde şişme ve dönmeme arızası
- Roll yatak yağ almama arızası
- Yatak yağ basıncı ile şişme arızası

**Roll balans arızası;** Rollerin sürekli yüksek sıcaklık ve sürekli ani soğumaya maruz kalması iç yapı gerilmeleri neticesinde salgi (balans) sorunlarını meydana getirmektedir. Rollerin hafif olması gerektiğinden iç kısmının ağırlığın alınmakta bu da genişleme alanı meydana getirmektedir. Bunun sonucunda salgi meydana gelmesi çok kısa sürede gerçekleşebilmektedir. Roll salgi ve balans kusurları giderilemeyeceğinden roller hurdaya ayrılmakta ayrıca üretilen ürünün yüzeyin leke olarak tabir edilen kusurlara sebep olmaktadır. Yüksek maliyetli rollerin balans kusuru meydana getirmemesi için soğutma rejiminin çok iyi sağlanması gerekmektedir.



**Roll yüzey kaplama kusurları;** roll yüzeyi sacın nihai şeklini aldığı bölgede yer aldığından çok kritik öneme sahiptir. Roller, şerit haddelene sisteminden ortalama 900 °C'de çıkan sacın doğrudan temas ettiği ve soğutma rejimi ile mekanik özelliklerin kazandırıldığı alanda görev yapmaktadır. Dolayısıyla sac ostenitleme sıcaklığında olduğundan yumuşak haldedir. En küçük bir roll yüzey kusuru sacı doğrudan çizecek ya da leke şeklinde kusurlar bırakacaktır. Bu da 1,2 mm ye kadar üretim yapan haddelene tesislerinde çok ciddi müşteri geri dönüşlerini yani şikayetleri beraberinde getirecektir. Duşlu masada termal spray kaplı roller kullanılmasının avantajlarının yanında dezavantajları da bulunmaktadır. Malzeme darbeleri ile roll yüzeyinde çentikler oluşması dairesel turda bir malzeme yüzeyine leke bırakmaktadır. Bu lekeler alt ve üst yüzey ölçüm cihazları ile görülebilse de kaynağının nereden ve hangi roll'den (sistemde 426 roll olduğundan) kaynaklı olduğu bulunamamakta ya da çok uzun süren araştırmalar sonucunda bulunabilmektedir. O nedenle roll yüzey kusurlarının çok yakından takip edilmesi ve olası hasarlanmada derhal müdahale edilmesi gerekmektedir. Bu durumu engellemek için termal spray kaplamalardan daha yüksek adhezyon kuvvetine sahip kaplamalar ( termo kimyasal kaplama prosesleri PVD, CVD, Borlama vb.) ile bu rollerin kaplanması gerekmektedir.



Şekil 3. Roll yüzeylerinde meydana gelen kaplama kaynaklı kusurların görünümü

**Roll yatak arızaları;** Duşlu masa rolleri roll yatak hasarları rulman, yatağa su girmemesi, yağsızlık, yatak keçe ve o-ring hasarlanmaları, sabit yatakların korozyona uğraması, su kanallarının tıkanması gibi birçok sebepten meydana gelebilir. Kök neden ne olursa olsun yatak hasarları sistemin çalışmasına engel olduğundan hemen değişimi yapılmalıdır. Bu kapsamda belirli tecrübelerden faydalanılarak bakım onarım, kontrol ve üretim proses aşamalarının yakından takip edilmesi gerekmektedir.



Şekil 4. Duşlu masa rollerinde hasarlı yatakların görünümü

**Roll kaplin arızası;** roll kaplin hasarlarında roll dönmediğinden haddelenen sac diğer rollerin tahriki ve dönmeyen roll'e sürtünme etkisiyle temas etmesiyle parlak bir yüzey meydana gelmektedir. Özellikle ince malzeme olarak tabir edilen 1,2 - 5 mm malzemelerde ciddi kusur olarak gündeme alındığından proses durmaktadır. Rollerin motor tahriki ile malzeme hızına entegre şekilde dönmesi esastır. Duşlu masa rollerinde kaplinler genellikle yüksek devir, sıcaklık, su ve çürümüş su buharının etkisiyle kısa sürede hasarlanmaktadır. Bu etkileri en aza indirecek köklü ve koruyucu tedbirler (Su muhafazası montajı, ısı kalkanı, uygun kaplin seçimi vb.) uygulanmalıdır



Şekil 5. Roll kaplin hasarı

**Soğutma sistemi arızaları;** duşlu masa rolleri hassas imalat aşamaları ve malzeme yapısı gereği verimli soğutma rejimine tabii tutulmalıdır. Soğutma sisteminde meydana gelecek kusurların tespiti arıza noktasına kadar belirlenemediğinden çok kritik öneme sahiptir. 400 - 910 °C'de sürekli ısıya maruz kalan ve genişlemeye elverişli rollerin hasarlanması çok kolaydır. Soğutma suyunun kesilmesinden itibaren 10 dakikalık süreçte roll şişme kusuru olarak tabir edilen genişleme ile sıkışmalar meydana gelmekte ve motor tahriki ile dönmeyen roll üretilen saca zarar vermektedir. Roll dönmeme kusuru, roll'ün yeteri kadar soğutulmamasından kaynaklanmaktadır. Çözüm olarak, roll soğutma sularının sürekli kontrolü, akış kontrol sistemlerinin verimli çalışması, su hattı ve su temizliğinin kontrol altına tutulması ve soğutma sisteminin doğru seçilmesi gerekir.



Şekil 6. Duşlu masa rollerinin içten soğutma sistemi

**Yüksek sıcaklık etkisiyle dönmeme kusurları;** duşlu masa rolleri yüksek sıcaklığa maruz kaldığında soğuma rejimine kısa sürede maruz kalmaz ise çok küçük sürtünme toleranslarıyla çalışan birleşim noktalarında genleşme etkisiyle şişme meydana gelerek roll'ün dönmelerini engellemektedir. Bu durum da roll değişim sebepleri arasında yer almaktadır. Yüksek sıcaklık etkisi yeterli korumanın sağlanmamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca yeterli soğutma, imalat ve montaj kusurları da sıcaklık etkisiyle şişme sorunlarını beraberinde getirmektedir. Rollerin iç kısımlarına malzeme soğutma sularının yada roll soğutma sularının girmemesi için çok düşük toleranslarda çalışan ekipmanlar yer almaktadır. Bu kadar düşük toleransta çalışan bu roller küçük genleşmeler etkisiyle dönmemektedir. Sürtünme alanlarının imalat aşamasında büyütülmesi de olumsuz bir durumdur. Montaj sonrasında su roll'ün yataklarına girerek çok kısa sürede korozyona ve yine dönmeme sorunlarına neden olabilecektir. Duşlu masa sisteminin hassasiyetinden kaynaklı olarak her türlü küçük kusurlar vakit geçirilmeden giderilmelidir. Aksi taktirde daha büyük arızalara neden olabilecektir. Deneyimlerden yararlanarak ek önlemler alınması gerekmektedir. Bu kapsamda kontrollerin her bir roll için detaylı yapılması önemlidir.

**Roll yatak yağlama arızaları;** duşlu masa rollerinin yatakları ve su rotary bölgeleri sürekli yağlanmak zorundadır. Seri üretim tesisinde el ile yağlama imkansız olduğundan otomatik yağlama sistemi kullanılmaktadır. Bu sistemler süreli olarak otomatik olarak yataklara yağ basmaktadır. Yağ basma işlem süresi kullanıcı veya bakımcı tarafından belirlenecek sürelerde yapılmaktadır. Bu noktada verilerin ve deneyimlerin çok iyi değerlendirilmesi gerekmektedir. Çünkü duşlu masada ilk roll'den başlamak üzere her roll farklı sıcaklığa maruz kalmaktadır. Bu da her roll'ün farklı oranda yağlanması gerektiğinin ifadesidir. Örneğin ilk 2 roll 910 dereceye maruz kalırken son roll 400 dereceye maruz kalmaktadır. Bu durum da yataklara etkiyen sıcaklık değerlerini değiştirdiğinden yağın akışkanlık değerleri farklı olacak ve yatakta durma süreleri değişecektir. İlk rollerin yataklarındaki gres yağları çok kısa sürede eriyeceğinden çok sık yağlanması gerekmektedir. Ancak 400 dereceye maruz kalan roll yarı oranda daha geç yağa ihtiyaç duyacaktır. Bu nedenle genel ayarlamalar en yüksek sıcaklığa maruz kalan bölge baz alınarak ayarlanmalıdır. Bu durumun olumsuz etkisi ise; ihtiyacı olmamasına

rağmen diğer rollerin gereğinden fazla yağlanmasıdır. Bu sorunun önüne geçmek için duşlu masa rolleri guruplara ayrılarak farklı basma pompaları kurulabilir. Her roll için bir pompa kurulması çok büyük maliyet olduğundan en az yağ kaybını sağlamak için 5-10 bölüme ayrılan duşlu masanın 5-10 farklı basma süresine sahip pompa ile yağlanması sağlanabilir. Yağlama sisteminin ayarlanması tek başına yeterli değildir. Periyodik olarak yataklar açılarak yağ oranları ve yağ kalitesi kontrol edilmelidir. Bireysel olarak yağlama hatlarındaki tıkanmalar da roll hasarlanmalarına doğrudan neden olacaktır. Bu sorunun önüne geçmek için periyodik borulama hattı temizlikleri (Purge) yapılmalıdır. Ayrıca yağlama hatlarında bakır boru kullanılabilir. Bakır borular korozyona dayanımlıdır ve kolay şekil alabilir olduğundan montaj / de-montaj kolaylığı sağlamaktadır.

**Yatak yağ basıncının artması ile dönmeme kusuru oluşması;** duşlu masa rolleri yataklarında döner mil keçesi ve o-ringler bulunmaktadır. Bu sızdırmazlık elemanları yüksek basınçlara karşı dayanımsızdır. Ancak yeni imal edilen roll keçeleri ortalama performansın üzerine çıkarak yüksek sızdırmazlık sağlayabilirler. Kullanıcı tarafından görülemeyen bu keçeler, yatağa giren yağın fazlasını dış ortama atmadığı durumlarda, yatak içerisinde iç basınç oluşmakta ve bu durum da roll'ün dönmemesine neden olmaktadır. İç basıncın alınması için yatak yağlama hattının de-monte edilerek fazla yağın atılması gerekmektedir. Tekrar iç basınç etkisiyle sıkışma olmaması için yağ boşaltım noktalarına çek valf montajlanmalıdır. Eğer çek valf montajlanamıyor ise yataklara delik açılarak iç basınç oluşmaması için yağ akışının rahatlatılması gerekmektedir.

## 5. Literatürdeki Roll/Merdane Kaplama Çalışmaları

Günümüzde metal yüzeylerinin dış ortam etkilerinden korunması, kullanımları sırasında maruz kaldıkları aşınma, sürtünme, korozyon ve yorulma, etkilerini en aza indirmek amacıyla çok geniş çeşitlilikte yüzey modifikasyonu işlemleri uygulanmaktadır. Malzeme yüzeyinin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde en kolay ve en ekonomik yöntemlerin başında yüzey sertleştirme işlemleri gelir. Bu yöntemler malzeme yüzeyinin sert, mukavemetli ve aşınmaya dayanıklı olmasını sağlar. Literatürde Haddedelemde kullanılan malzemelerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi üzerine PVD, CVD, Plazma, Lazer, Termal spray gibi yöntemlerle çok çeşitli araştırmalar yapılmıştır.

Bu araştırmalardan bazıları: Ould ve diğerleri paslanmaz çelik soğuk haddedelemesinde kullanılan rolleri üzerine PVD yöntemi ile üretilen TiN, CrN ve TiBN kaplamaların trilobolojik özellikleri ve yorulma davranışlarını kaplanmamış roller ile kıyaslamışlardır. TiN ve TiBN kaplamaların mükemmel anti-yapışma (merdane yüzeyine metal yapışması) özelliği sergilediklerinden yorulma dirençlerinin çok iyi olduğu 2.2 GPa basınç ve 2.7 milyon döngüye rağmen yüzeyin kendini koruduğunu, CrN tabakasının ise 0.3 milyon döngüde yüzeyden gevrek bir biçimde döküldüğünü raporlamışlardır. Ould ve arkadaşlarının soğuk haddedelemde kullanılan yüksek karbon içerikli (High C) roller üzerine yaptıkları diğer bir çalışmada ise TiBN en iyi TiN ise zayıf direnç gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu durumu haddelenen metal ile rollerin

etkileşimi sonucunda farklı kaplama tabakalarının farklı tribolojik özellikler gösterebileceği sonucuna varmışlardır. Abraham ve diğ. Ti-B-C-N filmleri plazma destekli kimyasal buhar biriktirme metodu ile AISI 304 ve Si yüzey üzerine  $TiCl_4$ ,  $BCl_3$ ,  $CH_4$ , Ar,  $N_2$  ve  $H_2$  gaz karışımlarını kullanarak sentezlemişlerdir. Kaplama tabakasının mikro yapı ve mikro sertlik değerlerinin işlem sıcaklığı ve bor miktarından büyük oranda etkilendiğini belirtmişlerdir. Sıcaklık 370 °C'den 570 °C'ye kadar artığında kaplama filminin kristalitesi iyileştirildiğinden kaplama tabakasının sertliği aşamalı olarak 42 GPa kadar arttı, ancak 570 °C'nin üzerinde çevrelenmiş ki sıcaklıklarda ise tane büyümesinden dolayı tekrar azaldığını belirtmişlerdir. Ayrıca Ti-C-N filmin içerisine bor ilavesi ile mikro yapıda iyileşme ve amorf BN fazı tarafından çevrelenmiş Ti(C,N) kristallerinden oluşan TiBCN kompozit kaplamaların oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu sayede 21 GPa sertliğindeki Ti-C-N film sertliğinin Ti-B (ağ. %9)-C-N filminde 42 GPa'a kadar yükseldiğini belirtmişlerdir. Wilhelmsson ve diğerleri magnetron püskürtme yöntemini kullanarak Ti-Fe-C nanokompozit ince film kaplamanın tribolojik özelliklerini araştırmışlar ve bu tabakanın çok iyi bir aşınma direnci sergilediğini vurgulamışlardır. Xibao ve arkadaşları Plazma transfer ark (PTA) yöntemini kullanarak çelik yüzeyini Ti-Fe-B-C kompozit tabakası ile kaplamışlar ve yüksek sertlik ve çatlamalara karşı dirençli bir kaplamanın meydana geldiğini vurgulamışlardır. Wang ve arkadaşları plazma püskürtme yöntemini kullanarak Ti-Fe-C sermet kaplama yapmışlar ve mikroyapı özelliklerini araştırmışlardır. Liang ve arkadaşları, vakum ark plazma yöntemini kullanarak H13 çeliği üzerinde Ti-Fe-C filmi oluşturmuşlar ve mükemmel korozyon direncine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Skarvelis ve arkadaşları, plazma transfer ark yöntemiyle Fe-Ti(Mo)-C kompozit kaplamalar üzerinde çalışmışlar ve kendinden yağlamalı yüksek aşınma direncine sahip kaplama tabakaları elde etmişlerdir.

Literatürde yapılan çalışmalar rollerin mekanik özellikleri iyileştirse de ekonomik yönden aynı avantajı sunmamaktadır. Örneğin PVD ile üretilen kaplamaların optimum kaplama kalınlıklarının WC esaslı malzemeler için 3-6 µm, HSS çelikleri için ise 3 µm olması, bir CVD kaplama prosesi 3 saat ısıtma, 4 saat kaplama ve 7 saat soğutma olmak üzere toplam 14 saat sürmesi, kaplama işleminin koruyucu atmosfer ortamında ve vakumda yapılması maliyetleri artırmaktadır [12-13]. Bundan dolayı bu roller özellikle endüstriyel uygulamalarda Flame spray (FS) ve Termal Spray (TS) yöntemleri ile yapılmaktadır. Ancak mevcut Termal spray kaplamalarda kimyasal bağın olmaması çalışma ortamlarındaki sıcaklık farklılıklarından dolayı kaplama tabakalarında çatlama ve dökülmeler meydana gelmekte buda işletmelerde istenmeyen plansız duruşlara neden olmaktadır.

## 6. Sonuçlar

Duşlu masa rolleri sıcak haddeleme gurubunun en önemli kısmı olduğundan bu kısımda yapılacak en küçük iyileştirmelerin işletmeler için hayati önem taşımaktadır. Maliyet bakımından düşünüldüğünde: Soğutma bölgesinde yer alan bir rollün değişim süresi, deneyimlere dayalı standart işçilik düşünüldüğünde yaklaşık olarak 4-6 saat aralığındadır. Roll değişim çalışması da ortalama 3-4 personel ile yapılabilmektedir. Değişim çalışması

esnasında proste çalışamayacağından 4-6 saat arası üretim kaybı yaşanacaktır. Standartlar değerlendirildiğinde ortalama 3 dakikada bir üretim yapan bir tesiste 25 tonluk üretim yapıldığı düşünülürse 2000 – 3000 ton civarında ciddi bir kayıp yaşanacaktır. En düşük oranda aylık 1 adet roll hasarından dolayı plansız duruş düşünüldüğünde yıllık 12 adet roll değiştirilecektir. Bu da en az 24000-36000 ton kayıp anlamına gelmektedir. Birden fazla işletmede bu kayıplar göz önüne alındığında çok daha büyük ölçeklerde üretim kayıpları meydana gelecektir. Bu kadar büyük milli kayıpların yaşanmaması için deneyimlerle sabitlenen ve aşağıda belirtilen maddeler dikkate alınmalıdır.

- İşletmesel proses koşulları çok iyi optimize edilmelidir.
- Arıza müdahale teknikleri iyileştirilmeli ve doğru yöntemler uygulanmalıdır.
- Bakım personelleri iyi yetiştirilmelidir.
- Arıza bakımıcılığı tercih edilmemeli, kestirimci bakım faaliyetleri düzenli yürütülmelidir.
- Soğutma/yağlama sistemleri bakım ve kontrolleri düzenli yapılmalıdır.
- Roller malzemeleri geliştirme ve roller için yeni kaplama yöntemleri üzerinde Ar-Ge çalışmalarına ağırlık verilmelidir.
- Üretilen malzeme çeşitliliği göz önünde bulundurularak roll yüzey kontrol işlemleri periyodik yapılmalıdır.
- Koruyucu ekipmanların (Isı kalkanı, su muhafazası, sızdırmazlık elemanları, kaplama vb) bakımları periyodik olarak yapılmalıdır.

## KAYNAKLAR

- [1]. Aran A., Demirkol M., Plastik Şekil Verme Teknolojisi, İ.T.Ü. Makina Fakültesi, 1994
- [2]. Kayalı E.S., Ensari C., Metallerde plastik şekil verme ilke ve uygulamaları, İstanbul, 1. Baskı (1986).
- [3]. Meran C., Kovan V., Berberoğlu O., Hadde Merdanelerinde Karşılaşılan Hasarlar ve Analizi, Tasarım İmalat Analiz kongresi, Balıkesir,2006
- [4]. Choumad Ould, Xavier Badiche, Pierre Montmitonnet, Yves Gachon, PVD coated mill rolls for cold rolling of stainless steel strips- Tribological and mechanical laboratory tests, Journal of Manufacturing Processes 15 (2013) 77–86.
- [5]. Ould C, Gachon Y, Montmitonnet P, Badiche X. Tribological testing of antiadhesive coatings for cold rolling mill rolls—application to TiN-coated rolls. In: Proc. ESAFORM conf. 2011. p. 1747–52.
- [6]. Abraham, S., Ok, J.T., Kwang, Kim, K.H., The effect of deposition temperature and boron addition in Ti-B-C-N films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition Journal of Materials Processing Technology 187–188 (2007) 571–574.
- [7]. Wilhelmsson O., Bijelovic S., Lindquist M. , André B., Wiklund U., Svedlindh P., Jansson U., Deposition and characterization of magnetic Ti-Fe-C nanocomposite thin films, Thin Solid Films, 518, 2607–2616, (2010).
- [8]. Xibao W., Xiaofeng W., Zhongquan S., The composite Fe-Ti-B-C Coatings by PTA

- powder surfacing process, *Surface & Coatings Technology* 192, 257– 262, (2005).
- [9]. Wang H.,Huang J., Zhu J., Zhang H., Zhao X, Microstructure of cermet coating prepared by plasma spraying of Fe–Ti–C powder using sucrose as carbonaceous precursor, *Journal of Alloys and Compounds* 472, L1–L5, (2009).
- [10].Liang H., MaU F., Wang X., Zhang T., Zhu H., Wu X., Zhang H., Structure and corrosion behavior of (Ti, Fe, C) films co-deposited by three metal vapor vacuum arc beams, *Surface and Coatings Technology* 128-129 , 209-212, (2000).
- [11]. Skarvelis P., Papadimitriou G.D., Plasma transferred arc composite coatings with self lubricating properties, based on Fe and Ti sulfides: Microstructure and tribological behavior, *Surface & Coatings Technology* 203, 1384–1394, (2009).
- [12].Astakhov, V. P., 2006. *Tribology of metal cutting*, Elsevier press
- [13].Smith, G.T., 2008.*Cutting Tool Technology*, Springer press.

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $A_2B_7$ TYPE HYDROGEN STORAGE ALLOYS

Alanur BİNAL AYBAR and Mustafa ANIK

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Eskisehir Osmangazi University, Eskisehir, Turkey

E-mail: fhfh

## Abstract

In this study  $A_2B_7$  type La-Ni-Co alloys were synthesized directly from sintered mixture of oxides in the molten  $CaCl_2$  electrolyte by the electro-deoxidation method at  $850^\circ C$  and the electrochemical hydrogen storage characteristics of the synthesized alloys were observed. Sintering converted the hygroscopic  $La_2O_3$  in to the non-hygroscopic  $La_2NiO_4$ ,  $LaNiO_3$ ,  $La_3Ni_2O_{6.5}$  and  $La_4Ni_3O_9$ . The X-ray diffraction peaks indicated that  $La_2NiO_4$  was the main La-Ni-O phase to initiate the  $LaNi_5$  phase formation. The target  $La_2Ni_7$  phase formed much later than  $LaNi_5$  phase probably due to the sluggish reduction of  $LaOCl$ . It was observed while the discharge capacity of  $La_2Ni_7$  alloy was  $207 \text{ mAh g}^{-1}$ , that of  $La_2Ni_{5.6}Co_{0.4}$  alloy was  $332 \text{ mAh g}^{-1}$ .

**Keywords:**  $La_2Ni_7$ , Hydrogen Storage, Electro-deoxidation

## 1. Introduction

The FFC Cambridge process (Fray, Farthing and Chen) is a novel electrolytic method for reducing metal oxide to metal in a molten salt. The FFC process has been successfully applied to the reduction of numerous metal oxides and mixed oxides [1]. Most reported studies have showed that the energy consumption of the FFC Cambridge process is generally lower than that of other existing technologies [2,3].

Metal hydrides are usually environmentally acceptable, and offer high energy and power densities, and long cycle life in the Ni-MH batteries [4]. Lanthanum-nickel based alloys, which is one of the well-known commercial hydrogen storage alloy groups, are generally synthesized by the melting and casting under the protective atmosphere. The cast products need annealing for several hours to get the structural homogeneity [5]. The electrodeoxidation method looks more cost effective.

In this work  $A_2B_7$  type La-Ni-Co hydrogen storage alloys were synthesized in the molten  $CaCl_2$  electrolyte by the electro-deoxidation method. The alloy development stages were characterized and the electrochemical hydrogen storage was applied to the final alloy structure.

## 2. Experimental

Commercially available  $La_2O_3$ , NiO, and CoO powders were obtained from Alfa Aesar. Required amounts of the oxide powders were mixed homogeneously in anhydrous ethanol includes 3% (by weight) polyethylene glycol (PEG) with a planetary ball mill. The powder was then dried overnight at room temperature. Dried powder was cold pressed into pellets of 10 mm in diameter, under a

pressure of  $1.5 \text{ tonne cm}^{-2}$ . The oxide mixture pellet of  $La_2O_3+NiO+CoO$  were then sintered at  $1200^\circ C$  for 3 h.

100 gr  $CaCl_2$  was mixed with 1 gr CaO and placed into graphite crucible. Before electro-deoxidation process  $CaCl_2$ -CaO powder mixture was dried under Ar gas. Drying was carried out by slow heating to  $150^\circ C$  and holding at  $150^\circ C$  for 15 h and then slow heating to  $300^\circ C$  and holding at  $300^\circ C$  for 15 h and then finally slow heating to the target temperature of  $850^\circ C$  for the electro-deoxidation experiments.

In order to fully remove the water and the possible redoxactive impurities, pre-electrolysis were carried out at 2.5 V and  $850^\circ C$  for 4 h. During the pre-electrolysis graphite crucible was used as anode and another graphite rod was used as cathode. The electro-deoxidation was conducted at 3.2 V for various times at  $850^\circ C$ . The potential control was carried out by the programmable direct current source.

After the electro-deoxidation experiments the pellet electrodes were removed from the molten melt and they were located in the upper part of the quartz cell which was cooled down by keeping the Ar gas purging. The solidified salt on the pellet was washed out by tap water. After slight surface grinding the pellets were kept in 1 M HCl for few minutes. Finally the deoxidized pellet samples were dried at  $100^\circ C$  for 24 h under vacuum.

The deoxidized pellet samples were ground into fine powder (alloy powder). Working electrodes were prepared by mixing 0.1 g alloy powder with 0.3 g nickel powder and then cold pressing into pellets of 10 mm in diameter, under a pressure of  $10 \text{ tonne cm}^{-2}$ . The working electrode was wrapped by Ni mesh and a Ni lead wire was attached to Ni mesh by spot-welding to prepare a hydrogen storage alloy electrode (negative electrode). Hg/HgO reference electrode was used in 6 M KOH solution. Tests were performed with GAMRY Model Reference 3000 potentiostat/galvanostat unit. The charge current density was  $100 \text{ mA g}^{-1}$  and the charging was carried out down to the severe gassing potential. The charging was followed by a 10 min rest before the discharging. The discharge current density was  $25 \text{ mA g}^{-1}$  and the discharge cut-off potential was  $-0.5 \text{ V}_{Hg/HgO}$ .

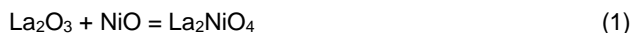
The phase structure of the synthesized alloy powders (well mixed to get homogeneity) was examined by the X-ray diffractometer (Bruker axs D8) using Cu K $\alpha$  radiation. The powder morphologies were observed by ZEISS SUPRATM 50 VP Scanning Electron Microscope (SEM).



### 3. Experimental Results and Discussion

#### 3.1. The Sintered Structures

The selected sintering conditions for  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  alloy and the resultant X-ray diffraction (XRD) patterns are shown in Fig. 1. All the patterns have the same peaks belonging to  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  and  $\text{NiO}$ .  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  looks the only stable non-hydroscopic oxide forms during the sintering as in the following reaction :



As long as the hydroscopic oxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) is eliminated the lowest possible sintering temperature and the shortest possible sintering time should be selected. In order to fulfill also the mechanical stability requirement the sintering temperature and time were determined as  $1200^\circ\text{C}$  and 3 h, respectively, in this work.

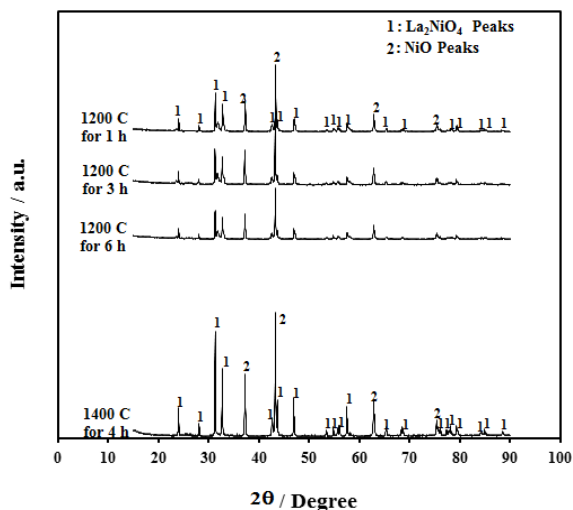


Figure 1. XRD patterns of the  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  alloy after sintering for various conditions

The structures of the sintered samples, which are prepared to synthesize La-Ni-Co alloys, are provided in Figure 2. The Co content looks to change the sintered structure.  $\text{NiO}$  and  $\text{LaNiO}_3$  are present in all Co including samples. In addition to these oxides  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.5}$  and  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  are present in low-Co and mid-Co including alloys, respectively.

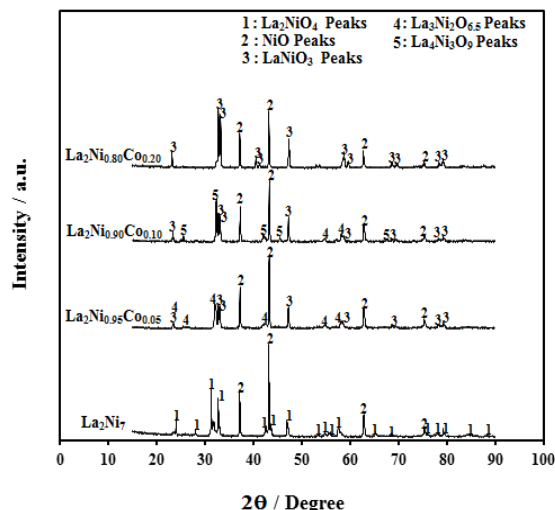


Figure 2. XRD patterns of the sintered samples prepared to obtain  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_7$ ,  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_7$  and  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_7$  alloys

#### 3.2. The Alloy Development

The overlaid XRD patterns of the 25 h deoxidized powders are shown in Figure 3. The final structures of  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_7$ ,  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_7$  and  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_7$  alloys look exactly the same. The target  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  phase with some retained  $\text{LaNi}_5$  forms. Neither the presence of Co nor the change in the Co content changes the final alloy structure.

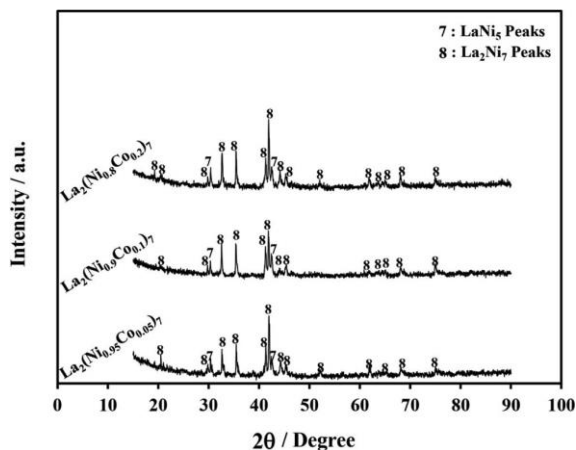


Figure 3. XRD patterns of 25 h electro-deoxidized  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_7$ ,  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_7$  and  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_7$  alloys.

Scanning electron micrographs of the as-sintered oxide powder and 25 h deoxidized powder of  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_7$  alloy are provided in Figures 4a and 4b, respectively. As-sintered powder has typical fine oxide powder appearance in Figure 4a. At the end of 25 h electrodeoxidation process, however, the large crystalline metallic powder morphology develops as in Figure 4b. The porous structure of the developed alloy is also apparent in Figure 4b.

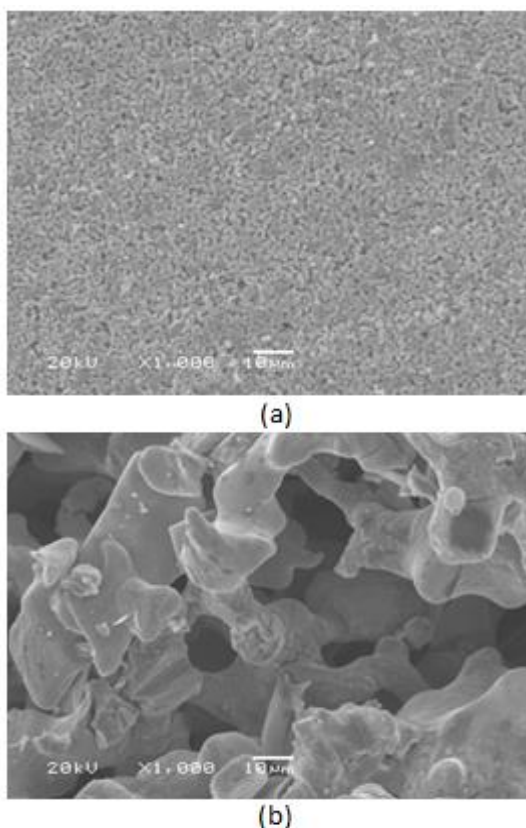


Figure 4. Powder morphologies of  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_7$  alloy after (a) sintering and (b) electro-deoxidation for 25 h.

### 3.3. The hydrogen storage characteristics of the synthesized alloys

After synthesizing La-Ni-Co alloys with a final structure the discharge capacities are obtained as in Figure 5 for 30 charge/discharge cycles.

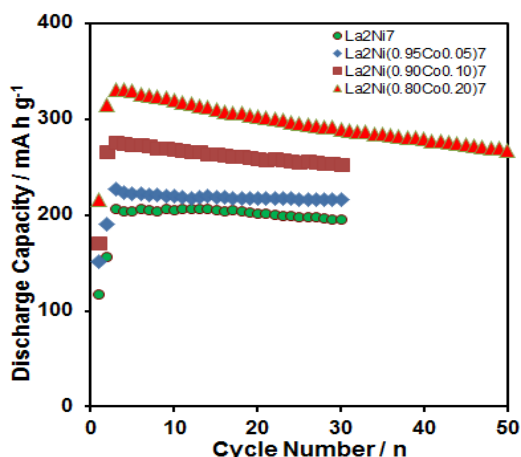


Figure 5: The change in the discharge capacities of 25 h electro-deoxidized  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_7$ ,  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_7$  and  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_7$  alloys depending on the charge/discharge cycles.

The synthesized alloys need few cycles for activation to reach their maximum discharge capacities. The maximum

discharge capacities of  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05})_7$ ,  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_7$  and  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_7$  alloys are  $207 \text{ mA h g}^{-1}$ ,  $227 \text{ mA h g}^{-1}$ ,  $276 \text{ mA h g}^{-1}$  and  $332 \text{ mA h g}^{-1}$ , respectively. After 50 charge/discharge cycle  $\text{La}_2(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})_7$  alloy discharge capacity decays down to  $273 \text{ mA h g}^{-1}$ . The capacity retention rates of the alloys in the same order are 98%, 95%, 92% and 88% at 30<sup>th</sup> cycle. As expected, Co improves the discharge capacities of the alloys. Both the discharge capacities and retention rates obtained depending on Co content of the synthesized alloys are in close proximity to the reported values [6,7].

## 4. Conclusions

La-Ni-Co alloys were synthesized directly from sintered oxide mixture by the molten salt electro-deoxidation method at  $850^\circ\text{C}$  and the electrochemical hydrogen storage characteristics of the synthesized alloys were observed. The following conclusions may be deduced:

- Sintering at  $1200^\circ\text{C}$  for 3h was determined as optimum condition to have the electrode pellet with enough porosity and mechanical strength.
- Sintering converted the hygroscopic  $\text{La}_2\text{O}_3$  as a result of the reaction with NiO totally into the non-hygroscopic  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.5}$  and  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$  depending on the Co content of the oxide mixture.
- The final alloy structure developed by the electrodeoxidation was porous which was beneficial for higher hydrogen storage capacity.
- Electro-deoxidation was observed as very effective method in the synthesis of the hydrogen storage materials that  $\text{La}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_7$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.2$ ) alloys had promising discharge capacities changed between  $207 \text{ mA h g}^{-1}$  and  $332 \text{ mA h g}^{-1}$  depending on the alloy Co content.

## References

- [1] Prithish Karp., Evans J.W., A model for the electrochemical reduction of metal oxides in molten salt electrolytes, *Electrochimica Acta*, vol. 54, 835–843, 2008.
- [2] Chen G.Z., Forming metal powders by electrolysis, *Advances in Powder Metallurgy*, Chang I., and Zhao Y. (Eds) Woodhead Publishing Limited, 19-41, 2013.
- [3] Oosthuizen S.J., In search of low cost titanium: the Fray Farthing Chen (FFC) Cambridge process, *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol.111, 199-202, 2011.
- [4] Zhu Y., Wang D., Ma M., Hu X., Jin X., and Chen G.Z., More affordable electrolytic LaNi5-type hydrogen storage powders, *Chem. Commun.*, 2515–2517, 2007.
- [5] Anik M., Hatirnaz B., Binal Aybar A., Molten salt synthesis of  $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_5$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ ) type hydrogen storage alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol.41, 361-368, 2016.
- [6] B. Liao, Y. Q. Lei, L. X. Chen, G. L. Lu, H. G. Pan, and Q. D. Wang., Synthesis of  $\text{La}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_7$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.2$ ) hydrogen storage alloys by the electro-

deoxidation technique , *Electrochim. Acta*, vol. 50, 1057- 1063, 2004.

- [7] X. Zhao, Y. Zhang, B. Li, H. Ren, X. Dong, and X.Wang, Investigation on microstructures and electrochemical performances of the  $\text{La}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_x$  ( $x = 0-1.0$ ) hydrogen storage alloys, *J. Alloy. Compd.*, vol.454, 437-441, 2008.

# SYNTHESIS OF CoB NANO POWDERS AND DETERMINATION OF THEIR ELECTRODE PERFORMANCES

## CoB NANO TOZ SENTEZİ VE ELEKTROT PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ

Nilüfer KÜÇÜKDEVECİ<sup>a</sup>, Mustafa ANIK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Nevşehir, Türkiye, E-posta: niluferkucukdeveci@nevsehir.edu.tr

<sup>b</sup> Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye, E-posta: manik@ogu.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada nikel esaslı şarj edilebilir pillerde negatif elektrot olarak kullanım potansiyellerini görmek amacıyla CoB alaşımları toz halinde kimyasal çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. CoB elektrotların şarj/deşarj döngü karakteristikleri ve ısıtma işleminin bu karakteristiklere etkisi araştırılmıştır.

CoB nanotozları 2±1°C'de NaBH<sub>4</sub> ile Co<sup>2+</sup> iyonlarının (CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) indirgenmesi ile sentezlenmiştir. Kimyasal çöktürme ile üretilen tozun ortalama boyutu 70 nm olarak belirlenmiştir.

CoB alaşımı ilkdeşarj sırasında 6 M KOH elektrolit içerisinde bor bileşeninin büyük bir kısmını çözünmeyle kaybetmiştir. Borun çözelti içerisinde seçici olarak çözünmesiyle amorf/nanokristal CoB alaşım tozlarının hidrojen adsorbe etme yeteneği ortadan kalkmıştır. CoB alaşımlarının ilkdeşarj kapasitesi borun bu süreçte yükseltgenmesi nedeniyle yüksek bir değere ulaşmıştır. İlk şarj/deşarj'dan sonra CoB alaşım tozlarının tüm şarj/deşarj süreçleri tersinir olarak kobaltın yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının kontrol edildiği gözlemlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** CoB, kimyasal çöktürme, şarj/deşarj, ısıtma işlemi.

### Abstract

In this work CoB powder alloys were synthesized by chemical reduction methods in order to investigate the potential usage of them as negative electrodes in nickel based rechargeable batteries. Charge/discharge cyclic characteristics of CoB electrodes and the effect of heat treatment on these characteristics were investigated.

CoB nano powders were synthesized by reducing Co<sup>2+</sup> ions (CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O) with NaBH<sub>4</sub> at 2±1°C. The average size of synthesized the CoB alloy powders was determined as 70 nm.

CoB alloy lost big portion of boron content through dissolution in 6 M KOH electrolyte during initial discharge. The hydrogen storage ability of amorphous/nano-crystalline CoB alloy powder disappeared after selective dissolution of boron in the solution. CoB alloy exhibited a significant initial discharge capacity due to oxidation of boron. After the first charge/discharge cycle the charge/discharge processes of CoB alloy powders were

controlled totally by the reversible cobalt oxidation/reduction reactions.

**Keywords:** CoB, chemical reduction, charge/discharge, heat treatment.

### 1. Giriş

CoB alaşımlarınındeşarj karakteristikleri üzerine çeşitli çalışmalar bulunmakla beraber halendeşarj mekanizması üzerinde önemli fikir ayrılıkları bulunmaktadır (1-7). Literatürde CoB alaşımlarınındeşarj sürecinde hidrür oluşumunun (hidrojen depolanması) önemli yer tuttuğu iddiasına (3) karşılık hiç hidrür oluşmadığı yönünde de çok sayıda yayın bulunmaktadır (1,2,4,7). Bir kısım araştırmacıda hidrür oluşumunun tamamen değil ancak kısmendeşarj sürecini kontrol ettiğini rapor etmiştir (5,6).

Bu çalışma özellikle bu fikir ayrılıklarına ışık tutacak yönde kurgulanmıştır. Yapısal değişimlerin elektrot performansı üzerindeki etkilerini gözlemleyebilmek amacıyla çeşitli ısıtma işlemleri tasarlanmış ve yapılan ısıtma işlemlere bağlı elektrot performansları takip edilmiştir.

### 2. Deneysel Çalışmalar

Co-B alaşım tozları kimyasal çöktürme yöntemiyle üretilmiştir. Kimyasal çöktürme yönteminde, kuvvetli indirgeyici reaktif madde olarak 0,5M NaBH<sub>4</sub> 150 ml saf su içerisinde karıştırılarak (pH seviyesi 12 olması için NaOH eklenerek) çözelti bir beher içerisinde hazırlanmıştır. Ayrı bir beherde 200 ml saf su içerisinde CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O metal tuzu içeren bir çözelti hazırlanarak her iki kap soğutucu üzerine konularak sıcaklığı 2±1°C'nin altına inene kadar bekletilmiştir. CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O metal tuzu içeren çözelti içine kuvvetli reaktif indirgeyici NaBH<sub>4</sub> içeren çözelti 0,2 ml/dak hızla mikro pipet yardımıyla damlatılarak reaksiyon boyunca hafifçe karıştırılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı; reaksiyonun daha yavaş gerçekleşmesi ve partikül boyutunun nano seviyelerde olabilmesi için soğutucu ile 2±1°C'nin altındaki sıcaklıklar da tutulmuştur. Çökelen toz, çözülen iyonların uzaklaştırılması için deiyonize su ve alkolle yıkanarak, vakum yardımıyla filtreden geçirilerek 130°C'de vakum altında 10 saat kurutulmuştur.

Alaşım tozlarının faz yapısı Cu K $\alpha$  radyasyonu kullanılarak Bruker axs D8 model X-ışınları difraktometresiyle belirlenmiştir. Toz morfolojileri ZEISS SUPRATM 50VP Model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile

incelenmiştir. CoB tozlarının elementel bor içeriği Perkin Elmer Optima 2100 Model ICP-OES (indüktif olarak eşleştirilmiş plazma-optik emisyon spektrometre) ile belirlenmiştir. Alaşım tozlarının boyutu ALV CGS-3 model kompakt ganyometre sistemi (dinamik ışık saçımlı) ile ölçülmüştür.

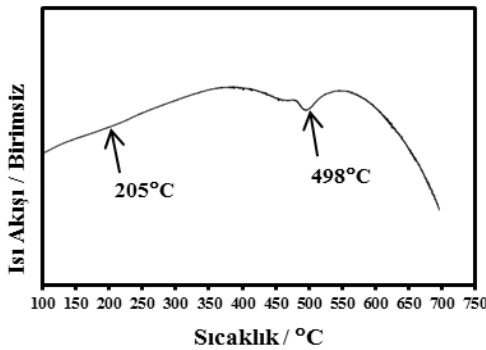
CoB alaşım tozlarına farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanarak, ısıl işlemin şarj/deşarj döngü karakteristikleri üzerine etkisi araştırmak amacıyla CoB alaşım tozlarına 350 ve 550°C'de ısıl işlem uygulanmıştır. CoB tozlarının oksitlenmemesi için ısıl işlem fırının içine 5 dakika boyunca Argon gazı verilmiştir. Daha sonra fırın ısıl işlem süresi boyunca vakum altına alınmıştır. Fırının sıcaklığı istenilen ısıl işlem sıcaklıklarına 50°C/dak hızla çıkarılmıştır. Numuneler fırın içerisinde istenilen sıcaklıkta üç saat süre tutularak ısıl işlem gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem bittikten sonra alaşımların oksitlenmemesi için fırın soğuyana kadar numuneler vakum altında tutulmuştur. Sıcaklıkla CoB alaşımındaki yapısal değişim diferansiyel tarayıcı kalorimetre (DSC: Perkin Elmer) ile 10°C /dak tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Şarj/deşarj çevrim testleri PARSTAT 2273 Model potansiyostatik/galvanostatik ünitelerinde yapılmıştır. Çalışma elektrotu, NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> yardımcı elektrot ve Hg/HgO referans elektrotu kullanılan ve içinde 6 M KOH çözeltisi bulunan üç elektrotlu hücreye yerleştirilmiştir. Şarj akım yoğunluğu 100 mA<sup>g</sup><sup>-1</sup>'dir ve şarj, gaz çıkışının şiddetlendiği potansiyele kadar yapılmıştır. Deşarj akım yoğunluğu 25 mA<sup>g</sup><sup>-1</sup>'dir ve deşarj, -0,72 V<sub>Hg/HgO</sub> potansiyelinde kesilmiştir.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

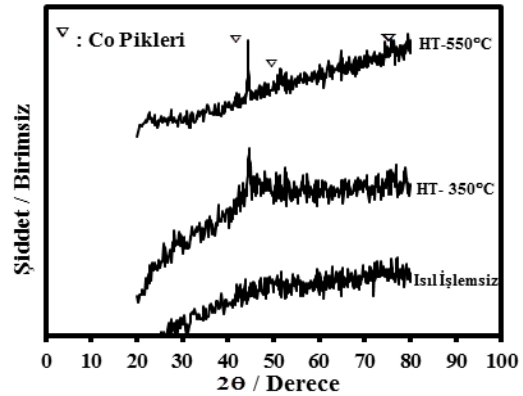
#### 3.1. Isıl İşlemlili ve Isıl İşlemsiz CoB Tozunun Yapısal ve Morfolojik Özellikleri

Kimyasal çöktürme yöntemiyle üretilen CoB tozlarının dakikada 10°C ısıtılmasıyla elde edilen diferansiyel tarayıcı kalorimetre (DSC) ile elde edilen eğri Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1'de elde edilen DSC eğrisinde 205°C'de geniş bir pik ve 498°C'de keskin bir pik olmak üzere iki ayrı ekzotermik pik görülmektedir. DSC eğrisindeki 205°C'de geniş pikin yapısal rahatlama nedeniyle gerçekleştiği, fakat sistemin amorf olarak kaldığı düşünülmektedir (6).



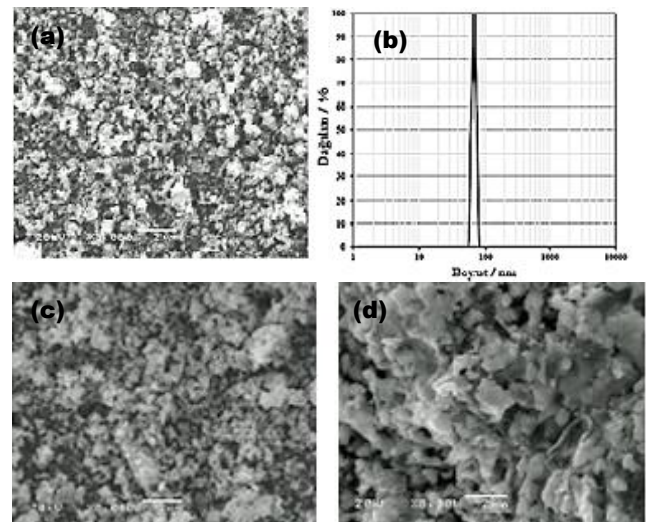
Şekil 1. CoB tozlarından 10°C dak<sup>-1</sup> tarama hızında elde edilen DSC eğrisi

Şekil 2'de gösterilen CoB tozlarının X ışını desenlerinde, ısıl işlemsiz CoB tozlarının 45°'de zayıf geniş bir pik verdiği görülmektedir ve alaşım tozunun tipik bir amorf yapıya sahip olduğunu göstermektedir. 350°C'de ısıl işlem uygulanan CoB tozlarının X ışını deseninde keskin bir pik görülmektedir. Isıl işlem sıcaklığının artmasıyla, pik şiddeti artmaktadır. Bu pikler kristalize kobaltın varlığını göstermektedir. Bu nedenle; Şekil 1'de DSC eğrisinde 498°C'de görülen ekzotermik pikin CoB tozlarındaki kobaltın kristalleşmesiyle ilgili olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 2. 350 ve 550°C ısıl işlem yapılmış ve ısıl işlem yapılmamış CoB alaşım tozlarından elde edilen üst üste bindirilmiş X-ışın desenleri.

Şekil 3 a'da ısıl işlemsiz CoB tozlarının taramalı elektron mikroskopuyla incelenen toz morfolojisi görülmektedir. Isıl işlemsiz CoB tozlarının ortalama toz boyutu yaklaşık 70 nm olduğu Şekil 3 b'den anlaşılmaktadır. 350°C'de ısıl işlem yapıldığında küresel şekle benzer küçük aglomere partiküllerin oluşumu Şekil 3 c'de görülmektedir. Isıl işlem sıcaklığı 550°C'ye çıkarıldığında küçük partiküllerin köşeleri kaybolmaktadır ve aglomere partiküllerin birbirleriyle temasıyla toz boyutu daha da büyümektedir (Şekil 3 d). Şekil 3 d'de aglomere partiküllerin kenarları daha fazla belirginleşmektedir ve Şekil 2'de elde edilen X ışını desenlerine göre bu CoB tozlarındaki Co'nun kristalize hale dönüşmesiyle ilgili olduğu düşünülmektedir.

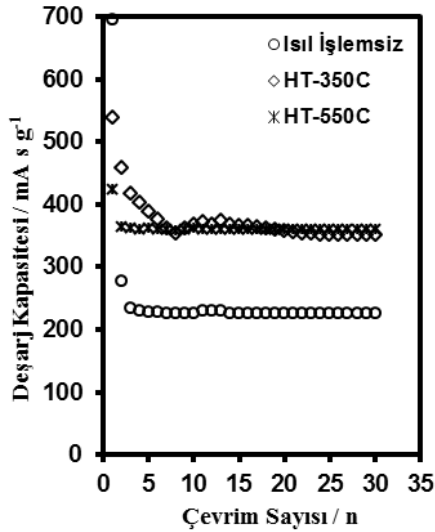




Şekil 3. Isıl işlemsiz CoB tozlarının (a) morfolojisi ve (b) ortalama toz boyutu. Ayrıca (c) 350°C ve (d) 550°C ısı işlem görmüş CoB tozlarının morfolojisi.

### 3.2. Isıl İşlemlili ve Isıl İşlemsiz CoB Tozunun Çevrim Kararlılıkları

Isıl işlemsiz, 350 ve 550°C'de ısı işlem uygulanan CoB tozlarından üretilen CoB elektrotlarının 25 mA<sup>g</sup><sup>-1</sup> akım yoğunluğundaki çevrim kararlılıkları Şekil 4'de gösterilmektedir. Isıl işlem uygulanmayan CoB elektrotun ilk deşarj kapasitesine baktığımızda 695 mA<sup>g</sup><sup>-1</sup>'dir. Oldukça yüksek ilk deşarj kapasitesine sahip olmasına karşın ikinci deşarj kapasitesi 277 mA<sup>g</sup><sup>-1</sup>'a düşmektedir. Üçüncü çevrimden sonra deşarj kapasitesi 225 mA<sup>g</sup><sup>-1</sup>'a düşerek otuzuncu çevrime kadar değişmemektedir. 350 ve 550°C'de ısı işlem uygulanan CoB elektrotların ilk deşarj kapasitelerine baktığımızda deşarj kapasiteleri sırasıyla 537 ve 420 mA<sup>g</sup><sup>-1</sup>'dir ve her iki elektrotun ilk deşarj kapasitesi ısı işlem uygulanmayan CoB elektrotun ilk deşarj kapasitesine göre oldukça düşüktür. Ancak 8. şarj/deşarj çevriminden itibaren 350°C'de ısı işlem görmüş CoB elektrotun deşarj kapasitesi ile 2. şarj/deşarj çevriminden itibaren 550°C'de ısı işlem görmüş CoB elektrotun deşarj kapasitesi 360 mA<sup>g</sup><sup>-1</sup>'dir ve 30. çevrime kadar deşarj kapasitesi değişmemektedir. Song ve arkadaşları ilk şarj/deşarj çevriminden sonra CoB tozlarının ilk deşarj kapasitesinin oldukça yüksek olmasını, borun elektrokimyasal yükseltgenerek kobalt atomlarının yüzey aktifliğinin artmasından kaynaklandığını açıklamışlardır (2).



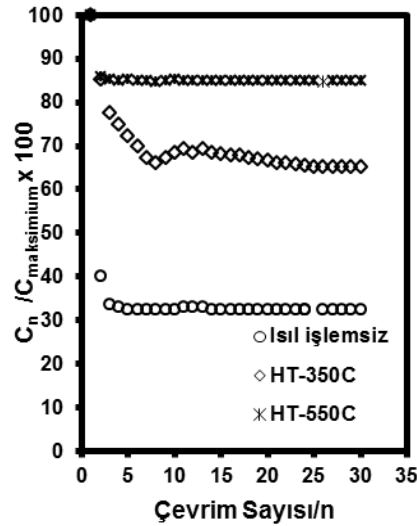
Şekil 4. Isıl işlemsiz ve ısı işlem uygulanan CoB alaşımların şarj/deşarj çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitelerindeki değişim.

Isıl işlemsiz ve 350, 550°C'de ısı işlem uygulanan CoB alaşımların çevrim sayısına bağlı olarak kapasitelerini koruma oranları Şekil 5'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi ilk deşarj kapasitesine bağlı olarak en iyi kapasitesini koruyabilen alaşım tozu 550°C'de ısı işlem gören CoB tozlarıdır. Artan ısı işlem sıcaklığı ile yapı içerisindeki kristalize Co oluşumu (Bkz. Şekil 2) kapasite koruma oranını artırdığı düşünülmektedir.

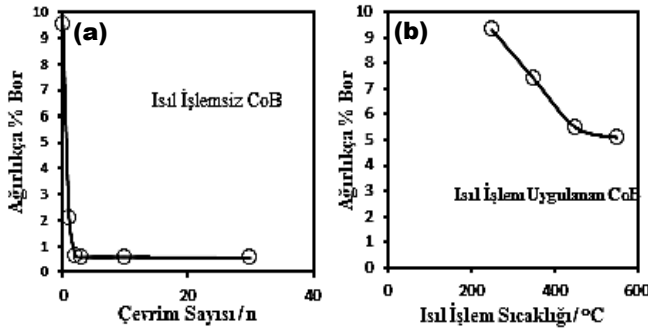
ICP ile ölçümleri gerçekleştirilen, ısı işlemli CoB elektrottaki şarj/deşarj çevrim sayısına bağlı olarak bor bileşiminin miktarındaki değişim Şekil 6 a'da verilmektedir. Isıl işlemsiz CoB elektrotundaki bor bileşiminin ağırlıkça miktarı yaklaşık % 9,5'tur. Ancak bor bileşiminin ağırlıkça miktarı birinci şarj/deşarj çevrimi sonunda % 2,1'e, ikinci şarj/deşarj çevrimi sonunda % 0,65'e ve üçüncü şarj/deşarj çevrimi sonunda yaklaşık bor miktarı % 0,55'e düşmekte, otuzuncu şarj/deşarj çevrimi sonuna kadar değişmemektedir (Şekil 6 a). Çünkü CoB elektrotundaki bor bileşimi kolaylıkla oksitlenmekte ve şarj/deşarj çevrimleri boyunca 6 M KOH çözeltisi (elektroliti) içerisinde seçici olarak çözünmektedir (6).

300°C üzerinde ısı işlem uygulandığında CoB elektrotu içinde bulunan bor bileşen miktarı azalmaya başlamaktadır (Şekil 6b). Uygulanan ısı işlem sıcaklığı arttıkça CoB alaşım tozları içindeki bor bileşiminin ağırlıkça miktarı düşmektedir (Şekil 6 b) ve 550°C ısı işlem sıcaklığında %5 civarında sabit kalmaktadır.

Isıl işlemsiz ve 350, 550°C ısı işlem uygulanan CoB alaşım tozlarından elde edilen elektrotların 30 şarj/deşarj çevriminden sonra elde edilen X ışını desenleri Şekil 7'de verilmektedir. Isıl işlem uygulanmayan CoB elektrotların 30 çevrim sonrasında elde edilen X-ışın desenlerinde nikel pikleri ve Co(OH)<sub>2</sub> pikleri, ısı işlem uygulanan CoB elektrotlarından elde edilen X-ışın desenlerinde ise nikel piklerinin yanı sıra Co(OH)<sub>2</sub> pikleri ve Co kristal pikleri görülmektedir (Şekil 7). CoB elektrottaki nikel pikleri, elektrot hazırlanırken toz içerisine saf nikel tozunun katılması ile ilgilidir. CoB elektrotta şarj/deşarj çevrim süresince Co(OH)<sub>2</sub> bileşiğinin oluştuğu Şekil 7'den açıkça anlaşılmaktadır.

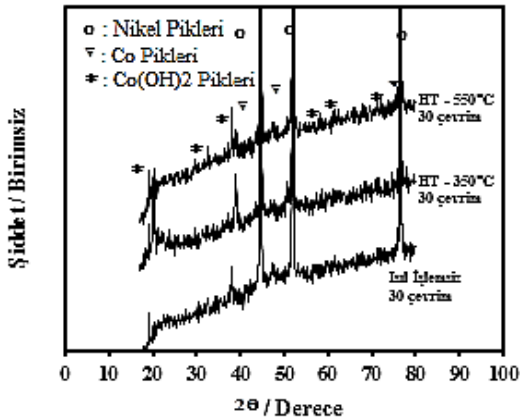
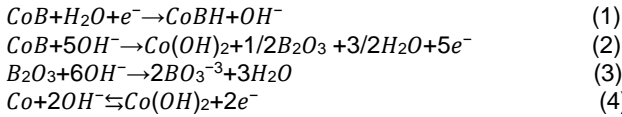


Şekil 5. Isıl işlemsiz ve ısı işlem uygulanan CoB alaşımların çevrim sayısına bağlı olarak kapasite koruma oranı



Şekil 6. CoB elektrottaki bor miktarının (a) şarj/deşarj çevrim sayısına ve (b) ısıtım sıcaklığına bağlı olarak değişimi.

Yukarıdaki sonuçlar doğrultusunda şarj/deşarj mekanizması aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir.



Şekil 7. Isıtılmamış ve ısıtım yapılmış CoB alaşımlarından 30 şarj/deşarj çevriminden sonra elde edilen X - Işın desenleri.

#### 4. Sonuç

CoB nano tozları bor bileşenin seçici çözünmesiyle hidrojen depolama özelliğini kaybetmiştir. CoB tozlarının kararlı şarj/deşarj davranışını tamamen kobaltın yükseltgenme/indirgenme reaksiyonları kontrol etmektedir. 550°C' de uygulanan ısıtım ile CoB tozlarının elektrot performansı önemli ölçüde artmıştır.

#### Kaynaklar

[1] Liu Y, Wang Y, L Xiao, Song D, Wang Y, Jiao L, Yuan H. Structure and electrochemical behaviors of a series of Co-B alloys. *Electrochim Acta*, 53(5), 2265-2271, (2008).  
 [2] Song D, Wang Y, Jiao L, Yuan H. Preparation and characterization of novel structure Co-B hydrogen storage alloy. *Electrochem Commun.*, 10(1), 1486-1489, (2008).

[3] Wu C, Bai Y, Wu F, Dong L, Wang X, Yang L, Zhang C. Structural evolutions and electrochemical behavior of Co-B alloys as anode materials for alkaline secondary batteries. *Electrochim Acta*, 53(11), 4715-4720, (2008).  
 [4] Lu DS, Li WS, Jiang X, Tan CL, Zeng RH. Magnetic field assisted chemical reduction preparation of Co-B alloys as anode materials for alkaline secondary battery. *J Alloy Compd.*, 485(1-2), 621-626, (2009).  
 [5] Zhao X, Ma L, Yao Y, Yang M, Ding Y, Shen X. Electrochemical energy storage of Co powders in alkaline electrolyte. *Electrochim Acta*, 55(2), 1169-1174, (2010).  
 [6] Tong DG, Wang D, Chu W, Sun JH, Wu P. Cobalt-boron amorphous alloy prepared in water/cetyl-trimethylammonium bromide/n-hexagonal microemulsion as anode for alkaline secondary batteries. *Electrochim Acta*, 55(3), 2299-2305, (2010).  
 [7] Wang Y, Li L, Wang Y, Song D, Liu G, Han Y, Jiao L, Yuan H. Crystalline CoB: Solid state reactions synthesis and electrochemical properties. *J Power Sources*, 196(5), 5731-5736, (2011)

# EFFECT OF UREA ON THE SYNTHESIS OF hBN-SiC COMPOSITE POWDER

## hBN-SiC KOMPOZİT TOZ ÜRETİMİNE ÜRENİN ETKİSİ

Zuhal Yılmaz<sup>a</sup>, Nuran Ay<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, SMO, Bilecik, Türkiye, zuhal.guven@bilecik.edu.tr

<sup>b</sup> Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Eskişehir, Türkiye, nay@anadolu.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada hekzagonal bor nitrid-silisyum karbür (hBN-SiC) kompozit toz sentezinde ürenin etkisi araştırılmıştır. Kompozit toz sentezinde alfa silisyum karbür ( $\alpha$ -SiC), borik asit ( $H_3BO_3$ ) ve üre ( $CO(NH_2)_2$ ) kullanılmıştır. Hekzagonal bor nitrid oluşumunda ( $H_3BO_3$ ): ( $CO(NH_2)_2$ ) mol oranının etkisi 1:3, 1:6 ve 1:12 oranlarında incelenmiştir.  $\alpha$ -SiC, borik asit ve üre planetery değirmende etanol içinde karıştırılmış, kurutulmuş ve  $850^\circ C$ 'de 16 saat azot atmosferinde ısıtılmasına tabi tutulmuştur. Elde edilen kompozit tozlar  $2000^\circ C$ 'de, 50MPa basınç altında 15 dakika spark plazma sinterleme (SPS) kullanılarak sinterlenmiştir. Isıl işlem ve sinterleme sonrası numunelerin karakterizasyonu XRD ve SEM-EDX ile yapılmıştır. Sinterleme sonrasında hBN oluşumunun artan üre miktarı ile ilişkili olduğu tespit edilmiştir. Üre miktarının artmasıyla kompozit içerisinde oluşan hBN miktarı artmaktadır. Teorik miktara %97,26'ya kadar ulaşılmıştır. Üre miktarının daha fazla artırılması ise hBN oluşumunu azaltmaktadır.

**Anahtar kelimeler:** hBN; SiC; kompozit; üre; karakterizasyon

### Abstract

In this study, the effect of urea in the synthesis of hexagonal boron nitride-silicon carbide (hBN-SiC) composite powder was investigated. In the synthesis of composite powder alpha silicon carbide ( $\alpha$ -SiC), boric acid ( $H_3BO_3$ ) and urea ( $CO(NH_2)_2$ ) was used. The effect of ( $H_3BO_3$ ):( $CO(NH_2)_2$ ) molar ratio 1:3,1:6 and 1:12 ratios were examined for hBN formation.  $\alpha$ -SiC, boric acid and urea were stirred in planetary mill with ethanol and dried after that dried powders were heat treated at  $850^\circ C$  in a nitrogen atmosphere for 16 hours. The composite powders were sintered at  $2000^\circ C$ , 50 MPa for 15 minutes by spark plasma sintering (SPS). Heat treated and sintered samples were characterized by XRD and SEM-EDX. After sintering, it was found that the relation of hBN formation with the increasing amount of urea. The amount of hBN in the composite was increased with increasing urea and theoretically, it was reached to 97.26%. The further increase the amount of urea reduces the formation hBN.

**Keywords:** hBN; SiC; composite; urea; characterization

### 1. Giriş

Silisyum karbür (SiC) yüksek sıcaklıklarda yüksek sertlik ve mukavemet, kimyasal ve ısıl kararlılık, yüksek erime

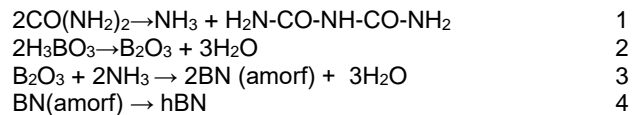
noktası, oksitlenme direnci, yüksek aşınma direnci gibi özelliklerinden dolayı endüstride kullanılan önemli seramik malzemelerinden biridir [1-3]. Hekzagonal bor nitrid (hBN) içeren SiC kompozit tozların farklı yöntemlerle sentezlendiği ve şekillendirilerek özelliklerinin incelendiği çalışmalar çoğunlukla 2000'li yıllardan sonra başlamıştır [4-14].

Genellikle yerinde sentez (in-Situ) yöntemi kullanılarak hBN-SiC kompozit tozların sentezlendiği çalışmalar yapılmıştır.  $Si_3N_4$ ,  $B_4C$ , C ve az miktarda SiC'ün kimyasal reaksiyona sokularak [4-6,15],  $Si_3N_4$ ,  $B_2O_3$  ve C kullanılarak Ar atmosferinde [7],  $B_4C$  ve Si tozunun yüksek basınçlı azot atmosferinde [8],  $SiO_2$ ,  $H_3BO_3$  ve C kullanılarak borosilikat camının nitritasyonu ve azot atmosferinde karbotermal indirgeme [9] ile gerçekleştirilmektedir.

$H_3BO_3$  ve  $CO(NH_2)_2$ 'in reaksiyonu sonucu ilk turbostratik bor nitrid O'Connor tarafından sentezlenmiştir [16,17]. Literatürde farklı uygulamalarda  $H_3BO_3$  ve  $CO(NH_2)_2$  kullanılarak BN sentezlendiği [18-21] ve BN nanotüplerin sentezlendiği çalışmalar mevcuttur [22].

Üre kullanılarak yapılan kompozit çalışmalarında literatürde yer almaktadır.  $H_3BO_3$  ve  $CO(NH_2)_2$  kullanılarak daldırma yöntemi (dip-coating) ile karbon fiber ve nanotüplerin yüzeyinin kaplanması ve azot atmosferinde ısıl işlemi sonucu hBN ile kaplandığı [23],  $SiC_i/SiC$  fiberlerin yüzeyinin yine aynı yöntem kullanılarak hBN ile kaplandığı çalışmalar mevcuttur [24-25]. Farklı bir çalışmada ise  $H_3BO_3$  ve  $CO(NH_2)_2$ 'nin kimyasal reaksiyonu ile azot atmosferinde ısıl işlem gerçekleştirilerek  $\alpha$ -SiC veya  $\beta$ -SiC tozların yüzeyi hBN ile kaplanarak hBN/SiC kompozit tozlar sentezlenmiştir [10-14].

Üre ile hBN üretimine ait reaksiyonlar aşağıdaki eşitliklerle yazılabilmektedir [10,13].



Eşitlik 1 ve 2'de görülen reaksiyonlara göre  $200-300^\circ C$ 'de üre ve borik asit çözünmeye uğrayarak amonyak gazı ve bor oksite dönüşür. Bu iki ürün molar olarak  $B_2O_3:NH_3 = 1:2$  oranında birleşerek BN oluşturur (Eşitlik 3) [26-27].  $850^\circ C$ 'den düşük sıcaklıklarda yapılan bu işlem sonucu amorf bor nitrid oluşmaktadır. Amorf bor nitrid  $1500^\circ C$ 'den yüksek sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutulduğunda kristalin bor nitrid oluşmaktadır. Hagio ve ark. yaptıkları çalışmalarında, azot atmosferi altında  $1750^\circ C$ 'de 2 saat

ısıtıldığı zaman hegzagonal bor nitür elde edildiğini belirtmişlerdir [28].

Farklı uygulamalarda hBN üretiminde  $H_3BO_3:CO(NH_2)_2$  mol oranları 1:1 [20], 1:2,5 [10,13], 1:3 [11,12,25], 1:6 [21,23], 1:6-1:72 aralığında değişen oranlarda [22] ve 1:9 [24] olarak çeşitli araştırmalarda kullanılmıştır. BN nanotüp sentezinde  $H_3BO_3:CO(NH_2)_2$  mol oranlarının 1:6-1:72 aralığında değiştirildiğinde üre oranının artması ile hBN tabakalarının sayısının ve kalınlığının azaldığı yüzey alanının arttığı ifade edilmiştir[22].

Bu çalışmada, kimyasal yöntem ile  $\alpha$ -SiC,  $H_3BO_3$  ve  $CO(NH_2)_2$  kullanılarak nano boyutta hBN partiküllerinin sentezlendiği hBN-SiC kompozit tozlarının üretiminde üre oranının hBN oluşumuna etkisi incelenmiştir.

## 2. Deneysel Yöntem

$\alpha$ -SiC (Alfa Aesar, Germany, %99,8 saflıkta), borik asit ( $H_3BO_3$ ) (Merck, Germany) ve üre ( $CO(NH_2)_2$ ) (Merck, Germany,  $\geq$ % 99,5 saflıkta) deneylerde kullanılan hammaddelerdir. Hammaddelerin faz analizleri XRD (Rikagu Rint 2000) ile incelenmiştir.  $\alpha$ -SiC, borik asit ve üre etanol içerisinde ( $H_3BO_3$ ) : ( $CO(NH_2)_2$ ) mol oranı 1:3,1:6 ve 1:12 olacak şekilde planatery değirmende (Fritsch, Pulverisette) 13mm'lik silisyum nitür ( $Si_3N_4$ ) bilyalar kullanılarak 90 dak karıştırılmıştır. Karışım etüvde kurutulmuş kompozit toz karışımı elde edilmiştir. Kompozit toz karışımlarının tane boyut dağılımı lazer difraktometresi (Malvern-Mastersizer) yöntemi ile belirlenmiştir. Kompozit toz karışımlarına azot atmosferinde  $850^\circ C$ 'de 16 saat tüp fırında (Protherm Furnaces) ısıtılarak uygulanmıştır. Numunelerin kodları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Numunelerin kodlanması

Numune Kodu	$(H_3BO_3):(CO(NH_2)_2)$ (mol)
N-3	1:3
N-6	1:6
N-12	1:12

Spark Plazma Sinterleme (SPS) (FCT GmbH) yöntemi ile 50 MPa basınç ve  $2000^\circ C$  sıcaklıkta 15 dak süre ile sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem sonrası ve sinterlenmiş numunelerin karakterizasyonlarında XRD (Rikagu Rint 2000) ve SEM-EDX (Zeiss Supra 50VP) kullanılmıştır. Numunelerdeki fazlarının miktarları (kantitatif XRD analizi) Rietveld metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

## 3. Deney Sonuçları ve Tartışma

### 3.1. Tane boyutu analizleri

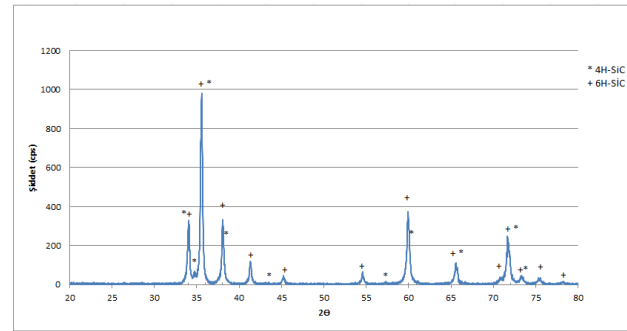
Kompozit toz karışımlarının tane boyut dağılımı sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. Numunelerin tane boyutu  $2,262 \mu m$ 'nin altında olup tüm numunelerin D50 değerleri yaklaşık olarak  $1 \mu m$  tane boyutundadır. Tane boyutundaki değişiminin sonuçları etkilememesi böylece sağlanmış olmaktadır.

Çizelge 2. Numunelerin tane boyut dağılımları

Numune kodu	Tane boyutu ( $\mu m$ )		
	D10	D50	D90
N-3	0,419	1,001	2,127
N-6	0,456	1,057	2,262
N-12	0,32	1,008	2,136

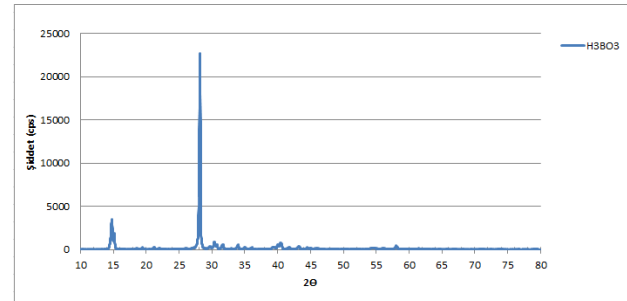
### 3.2. Karakterizasyon

$\alpha$ -SiC tozunun XRD analizi Şekil 1' de verilmiştir.  $\alpha$ -SiC'ün 4H-SiC (JCPDS PDF No: 022-1317) ve 6H-SiC (JCPDS PDF No: 075-8314) polimorflarında olduğu tespit edilmiştir.

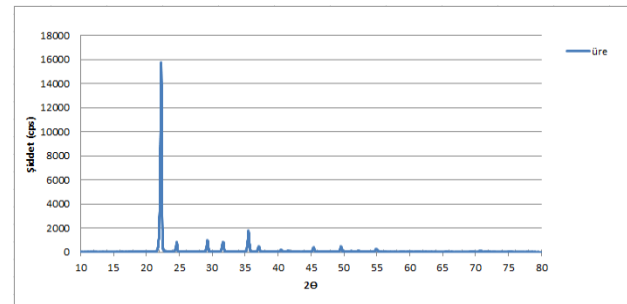


Şekil 1. Silisyum karbür XRD paterni

$H_3BO_3$  faz analizi Şekil 2'de (JCPDS PDF No: 901-4010),  $CO(NH_2)_2$ 'nin faz analizi Şekil 3'de (JCPDS PDF No: 008-0822) verilmiştir.



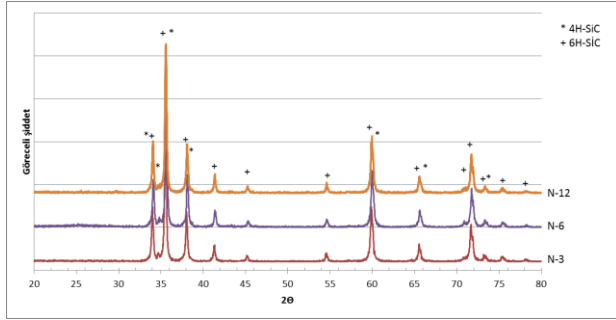
Şekil 2. Borik asit XRD paterni



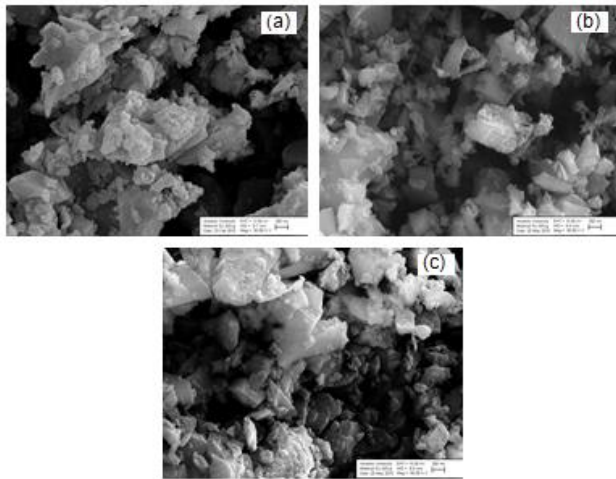
Şekil 3. Ürenin XRD paterni

Kompozit toz karışımlarının  $850^\circ C$ ' de ısıtılarak uygulanmış (Şekil 4), mikro

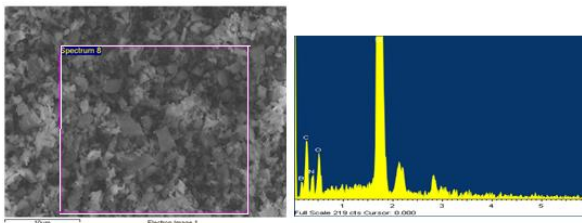
yapıları incelenmiştir (Şekil 5). 850°C' de ısıl işlem sonrası fazlarda ve mikroyapıda bir değişim tespit edilememiştir. Faz analizinde hBN varlığı belirlenememiştir, fakat EDX analizinde (Şekil 6) bor, azot, silisyum, oksijen ve karbon mevcuttur. Literatürde 850°C'de tam olarak hBN oluşumunun gerçekleşmediği amorf yapıda olduğu ifade edilmektedir. hBN oluşumunun 1500°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştiği belirtilmektedir [28-30]. Hubacek ve ark. yaptıkları çalışmada bor nitrürün 1300°C'ye ısıtıldığında turbostratik, 1300-1600°C arasında mezografitik, 1600°C üzerinde ise kristalin hekzagonal yapıda olduğunu belirtmişlerdir [31].



Şekil 4. 850°C'de ısıl işlem sonrası N-3, N-6 ve N-12 numunelerinin XRD paternleri



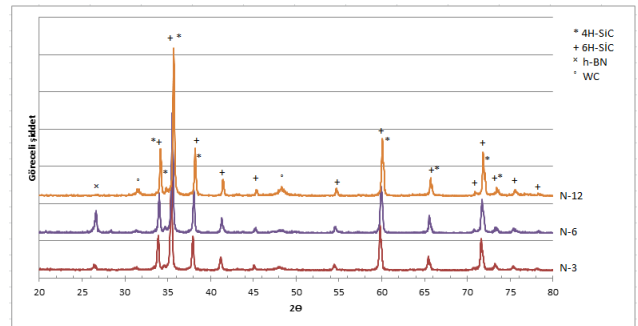
Şekil 5. 850°C'de ısıl işlem sonrası numunelerinin SEM görüntüleri (a) N-3 (b) N-6 ve (c) N-12



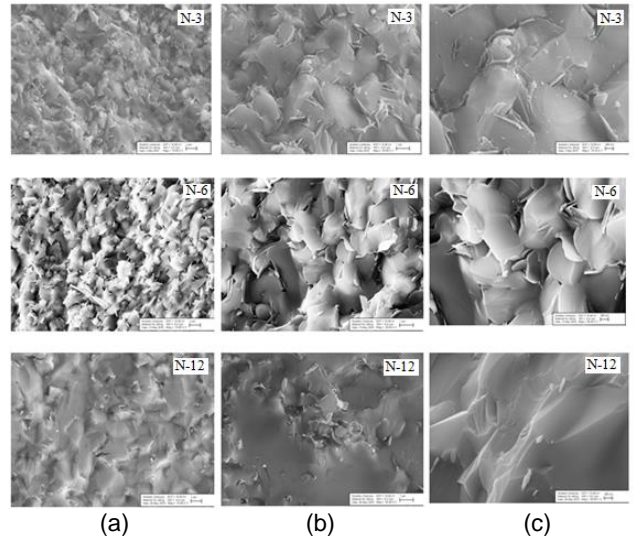
Şekil 6. 850°C'de ısıl işlem sonrası N-6 numunesinin SEM-EDX sonucu

2000°C'de sinterleme sonrası numunelerin faz analizleri (Şekil 7), mikro yapıları (Şekil 8) ve EDX sonuçları (Şekil

9) incelendiğinde hBN oluştuğu tespit edilmiştir. EDX analizinde bor, azot, silisyum ve karbon mevcuttur. Üre miktarının artırılmasının etkisi XRD paternlerinden ve SEM görüntülerinden açıkça izlenebilmektedir. (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>):(CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) oranının 1:3' den 1:6' ya artırılması ile hBN oluşumunda artış olduğu belirlenmiştir. Bunun bor ile bağlanacak azot miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Fakat N-12 numunesinde üre miktarının 12 oranına artırılması sonucunda hBN oluşumunun çok azaldığı bulunmuştur. Üre oranının artması ile hBN tabakalarının sayısının ve kalınlığının azaldığı yüzey alanının arttığı [22] belirtilen çalışma göz önüne alındığında bulunan sonuçla çelişmektedir. Bunun nedeni araştırılmaya çalışılmaktadır. Sinterleme sonrası XRD faz analizi için numune hazırlamadan kaynaklı WC kirliliği de XRD paternlerinde belirlenmiştir.

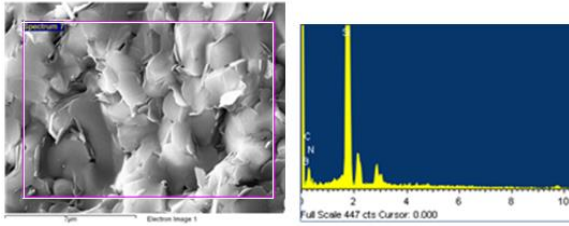


Şekil 7. 2000°C'de sinterleme sonrası N-3, N-6 ve N-12 numunelerinin XRD paternleri



Şekil 8. 2000°C'de sinterleme sonrası numunelerin (a) 1x10<sup>4</sup>, (b) 2,5x10<sup>4</sup> ve (c) 5x10<sup>4</sup> büyütme ile SEM görüntüleri





**Şekil 9.** 2000°C'de sinterleme sonrası N-6 numunesinin SEM-EDX sonucu

Numunelerdeki fazlarının miktarsal oranları (kantitatif XRD analizi) Rietveld metodu kullanılarak hesaplanmıştır. Uygulanan metot ile, yüksek çözünürlüklü XRD paternlerinin kristal yapı dosyalarını içeren veri tabanları kullanılarak gerekli pik düzeltmeleri (Rietveld Refinement) yapılmakta ve standart sapma oranları ile birlikte fazların % oranları verilmektedir [32]. Numunelerin Rietveld analiz sonuçları incelendiğinde (Çizelge 3) üre miktarının artması ile hesaplanan hBN miktarında %5.22'den %17,02'ye bir artış olduğu belirlenmiştir. N-6 numunesinde teorik miktara göre %97,26'lık bir oluşum ile en yüksek hBN miktarı elde edilmiştir. Üre miktarının daha fazla artırılması ise hBN oluşumunu azaltmaktadır. N-12 numunesinde hBN oluşum yüzdesi %2,63'e düşmüştür, XRD paternleri ve mikroyapı görüntüleri de bu sonucu desteklemektedir.

**Çizelge 3.** Numunelerin Rietveld analiz sonuçları

Num. Kodu	% 6-H SiC	% 4-H SiC	% WC	Teorik %hBN	Hesaplanan % hBN	hBN oluşum %
N-3	88,92	5,16	0,70	17,5	5,22	29,83
N-6	76,94	5,48	0,56	17,5	17,02	97,26
N-12	92,45	5,62	1,47	17,5	0,46	2,63

#### 4.Sonuçlar

Bu çalışmada, kimyasal yöntem kullanılarak hBN-SiC kompozitlerin sentezinde ürenin etkisi incelenmiştir. Kompozit toz karışımlarına ait numunelerin 850°C'de 16 saat ısıtma işlemi sonrasında oluşan fazlar ve mikroyapıda bir değişim tespit edilememiştir. 2000°C'de sinterleme sonrasında hBN oluştuğu ve artan üre miktarı ile hBN oluşumunun arttığı belirlenmiştir. Rietveld hesaplamalarına göre üre miktarının artması ile hBN oluşumunda teorik miktara göre %97,26'lık bir oluşum ile en yüksek miktar elde edilmiştir. Üre miktarının daha çok artması sonucunda hBN oluşumunda beklenen artış gerçekleşmemiştir

**Teşekkür:** Bu çalışma 1406F321 nolu Anadolu Üniversitesi BAP projesi ile desteklendiğinden dolayı yazarlar olarak Anadolu Üniversitesi'ne teşekkür ederiz.

#### Kaynaklar

[1] Abderrazak, H. Hadj Hmida, E.S.B., Silicon Carbide: Synthesis and Properties,16.[yazan] Gerhardt, R., Properties and Applications of Silicon Carbide. Tunisia : InTech,361-388, 2011.

[2] Rashed, A.H., Properties and Characteristics of Silicon Carbide. s.l. : Poco GraphiteTX 76234,1-19, 2002.

[3] Sadow,S.E., Agarwal,A. Advances in Silicon Carbide Processing and Applications, London : Artech House, 1-58053-740-5, 2004.

[4] Zhang, G.J., Beppu, Y., Ohji, T., Kanzaki, S., Reaction Mechanism And Microstructure Development of Strain Tolerant in Situ SiC–BN Composites. Acta mater.,49, 77-82, 2000.

[5] Zhang, G.J., Ohji, T., Effect of BN content on elastic modulus and bending strength of SiC–BN in situ composites, Materials Research Society, vol.15, 1876-1880, 2000.

[6] Zhang, G.J., Ohji, T., In Situ Reaction Synthesis of Silicon Carbide–Boron Nitride Composites. J. Am. Ceram. Soc., vol 84, 1475-79, 2001.

[7] Zhang, G.J., Beppu, Y., Ando, M., In Situ Reaction Synthesis of Silicon Carbide–Boron Nitride Composite from Silicon Nitride–Boron Oxide–Carbon. J. Am. Ceram. Soc., vol. 85, 2858-2860, 2002.

[8] Zheng,Y.T., Li, H.B., Zhou, T., Microstructure and mechanical properties of h-BN–SiC ceramic composites prepared by in situ combustion synthesis, Materials Science and Engineering, vol. A 540, 102– 106, 2012.

[9] Kusunose, T., Sekino, T., Ando, Y., Synthesis of SiC/BN nanocomposite powders by carbothermal reduction and nitridation of borosilicate glass, and the properties of their sintered composites. Nanotechnology, vol 19, 275603 9pp, 2008.

[10]Wang, X., Qiao, G., Jin, Z., Preparation of SiC/BN nanocomposite powders by chemical processing. Materials Letters, vol. 58, 1419-1423, 2004.

[11]Jin, H., Gao, N., Qiao, G., Gao, J., Fabrication and properties of machinable SiC/h-BN Nanocomposites. Journal of Ceramic Processing Research. Cilt 9, 6,630-633, 2008.

[12]Jin, H., Xu, H., Qiao, G., Gao, J., Jin, Z., Study of machinable silicon carbide–boron nitride ceramic composites. Materials Science and Engineering A. 214-217, 2008.

[13]Wang, X., Qiao, G., Jin, Z., Fabrication of Machinable Silicon Carbide–Boron Nitride Ceramic Nanocomposites. J. Am. Ceram. Soc. vol. 87, 565-570, 2004.

[14]Kusunose, T., Sekino, T., Niihara, K., Contact Damage of Silicon Carbide/Boron Nitride Nanocomposites. J. Am. Ceram. Soc. Japan, Cilt 90, 3341-3344, 2007.

[15]Yang, Z.H., Jia, D.C., Zhou, Y., Meng, Q.C., Shi, P.Y., Song,C.B. Thermal shock resistance of in situ formed SiC–BN composites, Materials Chemistry and Physics., vol 107, 476-479, 2007

[16]O'Connor,T.E.,U.S.A. Patent 3,241,919 ,1966.

[17]Thomas,J., Weston, N.E., O'Connor,T.E., Turbostratic boron nitride, transformation to ordered-layer-lattice boron nitride, J. of the Amr. Chemical Soc.,vol. 84,4619-4622, 1963.

[18]Oku,T., Hirano, T., Kuno, M., Kusunose, T., Niihara, K., Suganuma, K., Synthesis, atomic structures and properties of carbon and boron nitride fullerene materials, Materials Science and Engineering, vol. B74, 206–217, 2000.

- [19] Oku, T., Kusunose, T., Niihara, K., Suganuma, K., Chemical synthesis of silver nanoparticles encapsulated in boron nitride nanocages, *J. Mater. Chem.*, vol. 10, 255-257, 2000.
- [20] Çamurlu, H.E., Effect of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  on hexagonal boron nitride prepared from urea and boric acid. *Ceramics International*, vol. 37, 1993-1999, 2011.
- [21] Gomathi, A., Rao, C.N.R., Nanostructures of binary nitrides, BN, TiN, and NbN, prepared by the urea-route, *Mater. Research Bulletin*, vol. 41, 941-947, 2006.
- [22] Nag, A., Raidongia, N., Hembram, K.P.S.S., Datta, R., Waghmare, U.V., and Rao C.N.R., Graphene analogues of BN: novel synthesis and properties, *ACS Nano*, vol. 4, 1539-1544, 2010.
- [23] Gomathi, A., Ramya Harika, M., Rao, C.N.R., Urea route to coat inorganic nanowires, carbon fibers and nanotubes by boron nitride, *Materials Science and Engineering*, vol. A 476, 29-33, 2008.
- [24] Ding, D., Zhou, W., Luo, F., Chen, M., Zhu, D., Dip-coating of boron nitride interphase and its effects on mechanical properties of SiCf/SiC composites, *Materials Science and Engineering*, vol. A 543, 1-5, 2012.
- [25] Liu, H., Tian, H., Mechanical and microwave dielectric properties of SiCf/SiC composites with BN interphase prepared by dip-coating process, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 32, 2505-2512, 2012.
- [26] Brožek, V., Hubáček, M., A Contribution to the Crystallochemistry of Boron Nitride. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 100, 120-129, 1992.
- [27] Hubáček, M., and Ueki, M., Chemical Reactions in Hexagonal Boron Nitride System, *Journal Of Solid State Chemistry*, vol. 123, 215-222, 1996.
- [28] Hagiō, T., Nonaka, K., Sato, T., Microstructural Development with Crystallization of Hexagonal Boron Nitride, *Journal Of Materials Science Letters*, vol. 16, 795-798, 1997.
- [29] Koderá, T., Toyofuku, N., Yamasaki, H., Ohyanagi, M., Munir, Z.A., Consolidation of SiC/BN composite through MA-SPS method. *J Mater Sci*. Vol 43, 6422-6428, 2008.
- [30] Akyol, S., Toy, C., Gönül, T., Tekin, A., Crystallization Behavior and Characterization of Turbostratic Boron Nitride, *Journal of the European Ceramic Society*, vol 17, 1415-1422, 1997.
- [31] Hubáček, M., Ueki, M., Sato, T., Brozek, V., High-temperature behaviour of hexagonal boron nitride, *Thermochimica Acta*, 282/283, 359-367., 1996.
- [32] <http://www.mta.gov.tr/>, (27,01,2016)

# EFFECT OF PRODUCTION PARAMETERS ON PHYSICAL PROPERTIES OF THE INTERCONNECT PLATES PRODUCED BY POWDER METALLURGY

## TOZ METALURJİSİ ÜRETİM PARAMETRELERİNİN İTERKONNEKTÖR PLAKALARIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Bülent Öztürk<sup>a</sup>, Ömer Necati Cora<sup>b</sup>, Sultan Öztürk<sup>c</sup>, Ahmet Bakal<sup>d</sup>, Alparslan Topcu<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye, bozturk@ktu.edu.tr

<sup>b</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye, oncora@ktu.edu.tr

<sup>c</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Trabzon, Türkiye, suozturk@ktu.edu.tr

<sup>d</sup> Hitit Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Çorum, Türkiye, ahmetbakal@hitit.edu.tr

<sup>e</sup> Hitit Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Çorum, Türkiye, alparslantopcu1071@gmail.com

### Özet

Bu çalışmada 22CrMoNb paslanmaz çelik tozu kullanılarak toz metalurjisi (T/M) yöntemiyle katı oksit yakıt pili (KOYP) bileşenlerinden interkonnektör plakaların üretimi ve üretim parametrelerinin sonuçlara etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. İnterkonnektör plaka üretimi için kullanılan kalıp, ilk olarak farklı sıcaklıklara (300, 375 ve 450°C) ısıtılmış ve bu sıcaklıklarda tozlar farklı basınçlar (200, 300 ve 400 MPa) altında sıkıştırılarak kompakt hale getirilmiştir. Tozların birbirine bağlanması ve mukavemet artışının sağlanması amacıyla numuneler kontrollü atmosfer ortamında 900, 1050 ve 1200°C sıcaklıklarda ve 1 saat süreyle sinterlenerek numune üretimi tamamlanmıştır. Numunelerin gözeneklilik ve ısıl genleşme katsayıları artan üretim basıncı, presleme ve sinterleme sıcaklıklarıyla azalırken mikrosertlik değerleri üretim parametrelerinin artışıyla yükselmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Toz metalurjisi (T/M), 22CrMoNb, katı oksit yakıt pili (KOYP), interkonnektör

### Abstract

In this study, the effects of the production parameters on the interconnector plate in the solid oxide fuel cell (SOFC) was investigated using 22CrMoNb stainless steel powders and powder metallurgy approach. To this goal, the compaction die was heated up to a specific temperature first (300, 375 and 450 °C), and then powders were compacted at different compaction pressure levels (200, 300 and 400 MPa). Afterward, the green compacts were sintered in a furnace with controlled atmosphere at three different temperature levels (900, 1050, and 1200 °C) for 1 hour to obtain sound bonding between powders and increased strength. The results showed that the porosity and coefficient of thermal expansion decrease with increasing compaction pressure, compaction and sintering temperature. On the other hand, microhardness was found to be increasing with increasing process parameters.

**Keywords:** Powder metallurgy (P/M), 22CrMoNb, solid oxide fuel cell (SOFC), interconnector

### 1. Giriş

Yakıt pilleri; temiz, güvenilir, çevreyle uyumlu, yüksek verimle çalışan ve gelecek kuşakların çok daha yaygın olarak kullanacağı enerji dönüşüm teknolojileri olup yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik akımına dönüştüren cihazlardır. Günümüzde verimli güç kalitesi ve çevreyle ilgili sınırlamaların bir sonucu olarak, enerji ihtiyacını karşılamak için konvansiyonel enerji santralleri inşa etmek yerine yenilenebilir enerji kaynaklarına daha fazla önem verilmektedir. Bu kaynaklar arasında yakıt pilleri, enerji ve ısı üretiminde gün geçtikçe üzerinde ilginin yoğunlaştığı bir alandır [1]. Bununla birlikte, yakıt pillerinin gelişimi sınırlı malzeme yelpazesi ve yüksek kurulum maliyetleri nedeniyle hala çok yavaştır. Dolayısıyla yeni malzemelerin bulunması ve kurulum maliyetinin azaltılması için ülkemizde de dünya ile eş zamanlı araştırmaların yapılması önem kazanmaktadır. Yakıt pilleri günümüzde uzay araçları, ulaşım, taşınabilir güç kaynakları, konut, sanayi ve askeri uygulamalarda enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır [2].

Yakıt pili çeşitlerinden biri olan katı oksit yakıt pili (KOYP) üzerindeki ilk çalışmalar, 1930' ların sonuna doğru E. Baur ve H. Preis tarafından, zirkonyum, itriyum, seryum, lantan ve tungsten oksit gibi malzemelerin elektrolit olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. 1937 yılında, Baur ve Preis, 1000 °C sıcaklığında çalışan ilk seramik yakıt pilini üretmişlerdir. 1950' lerin sonlarına doğru Hollanda'da Central Technical Institute, Pensilvanya'da Consolidation Coal Company ve New York'da General Electric şirketleri katı oksit teknoloji üzerine araştırmalarını hızlandırmışlardır. 1962 yılında araştırmacılar, zirkonyum oksit ve kalsiyum oksit kullanarak yeni bir yakıt pili denemişlerdir. 1980'deki petrol krizi sonrası yakıt pilleri daha da önem kazanmıştır. 2000'li yıllardan itibaren malzeme teknolojisinde yaşanan gelişmelere de bağlı olarak yakıt pillerinin maliyetlerinin düşürülmesi için çalışmalar yoğun olarak sürmektedir [3-5].

KOYP temel olarak Membran Elektrot Grubu (MEG), interkonnektör ve sızdırmazlık elemanından oluşmaktadır. Burada anot ve katot elektrotlarla birlikte elektrolit, membran elektrot grubunu (MEG) oluşturur. KOYP' de, çok sayıda hücrenin bir araya getirilmesiyle "yakıt pili yığını-fuel cell stack" denilen yapılar oluşturulur. Yakıt pili yığınları ile istenilen miktarda enerji üretebilecek şekilde çoğaltılabilir. Yakıt pilinde, anot malzemesi olarak genellikle nikel (Ni)-yttria stabilize zirkonya (YSZ), katot malzemesi olarak Perovskite tipi

Lantan Stronsiyum Manganez filizi ( $\text{LaSrMnO}_3$  (LSM)) ve Lantan Kalsiyum Manganez filizi ( $\text{LaCaMnO}_3$  (LCM)) kullanılır. Elektrolit malzemesi, iyonik olarak iletken, elektriksel olarak yalıtkan özellikte olan zirkonyum oksit ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) ya da yttria stabilize zirkonya (YSZ) dir. Sızdırmazlık elemanı olarak cam-seramik esaslı yüksek sıcaklıkta viskoz olabilen malzemeler kullanılmaktadır. İnterkonnektörler, üzerinde gaz akış kanalları bulunan plakalar olup KOYP' de her bir tekli hücrenin anodu ve katodu arasındaki elektriksel iletimi sağlamanın (akım toplayıcı) yanında, indirgeyici ve oksitleyici atmosfer arasındaki teması önlemek için fiziksel bariyer olarak da görev yaparlar. İnterkonnektör malzemeler genellikle mikro-tel-erozyon yöntemiyle işlenerek üretilirler. Bununla birlikte interkonnektör plakalar az da olsa T/M yöntemiyle üretilmektedir. Köck [6] ve Janousek [7] yaptıkları çalışmada KOYP' da kullanılan interkonnektör plakaların T/M yöntemiyle üretimini araştırmışlar ve T/M yöntemiyle interkonnektör plaka üretiminin hem daha kolay hem de daha uygun maliyetli olduğunu belirtmişlerdir. Glatz vd. yaptıkları çalışmada T/M yöntemiyle istenilen tolerans ölçülerinde interkonnektör plakaların üretimini araştırmışlardır [8-10]. Çalışmalarında interkonnektör kanal geometrisi ve yüzey kalitesi için gerekli toz boyutu, şekli ve üretim parametrelerini ortaya koymuşlardır. Çalışmalarının sonucunda T/M ile üretilen interkonnektör plakaların KOYP' lar için uygun ve üretimlerinin daha kolay olduğunu rapor etmişlerdir. Aynı araştırmacılar, Plansee (Avusturya) firması ile yaptıkları ortak projelerde T/M ile KOYP için en uygun interkonnektör malzemesinin üretimi konusunda çalışmalarında devam etmektedirler. Venkotonis ve diğerleri T/M yöntemiyle farklı üretim parametrelerinde ODS (oxide dispersion strengthened)-ferritik paslanmaz çelik metal tozlarından metalik interkonnektör plakalar üretmişlerdir [11]. Bu amaçla, demir ve krom esaslı paslanmaz çelik tozlarına belirli oranlarda  $\text{Y}_2\text{O}_3$  katarak farklı karışımlar elde etmişlerdir. Daha sonra ürettikleri interkonnektör numunelerin temas dirençlerini, ısıl genleşme katsayılarını ve çekme dayanımlarını belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçları yaygın kullanılan metalik interkonnektör malzemelerin (ZMG232, Inconel, Crofer22) performansları ile karşılaştırmışlardır.

Bu çalışmanın amacı; KOYP' da kullanılan interkonnektör plakalarının T/M yöntemiyle üretilmesi ve numune üretim parametrelerinin gözeneklilik, mikrosertlik ve ısıl genleşme katsayılarına etkisini belirlemektir.

## 2. Deneysel Çalışmalar

### 2.1. Numune Üretimi

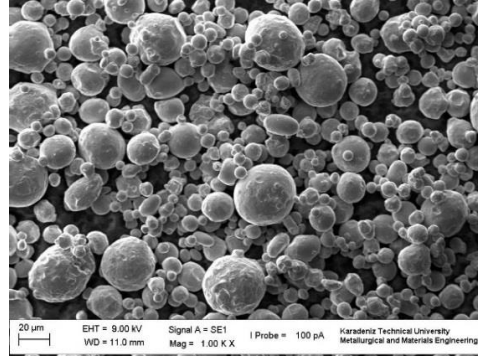
Numune üretiminde kullanılan 22CrMoNb (Sandvik 1C44Mo20) ferritik paslanmaz çelik tozu Sandvik-Osprey Ltd. (Neath, İngiltere) şirketinden temin edilmiştir. Tozun fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimi sırasıyla Çizelge 1 ve 2'de verilmiştir. Kullanılan tozun SEM görüntüsü Şekil 1' de verilmiştir.

Çizelge 1 Tozların fiziksel özellikleri.

Metal Tozu	Toz boyut aralığı ( $\mu\text{m}$ )	Yoğunluk $\text{g/cm}^3$	Ergime sıcaklığı ( $^{\circ}\text{C}$ )
22CrMoNb	0-38	7,9	1490

Çizelge 2 Tozların kimyasal bileşimleri.

Element(%)	Fe	Cr	Mo	Nb	Diğer
22CrMoNb	Bal.	22,1	1,0	0,73	-

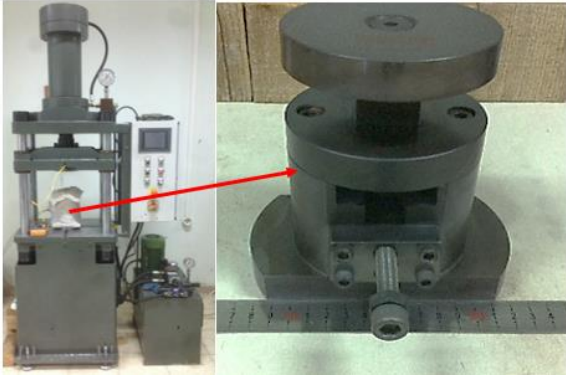


Şekil 1. 22CrMoNb tozunun SEM görüntüsü.

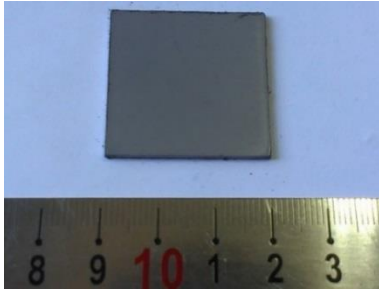
Numunelerin üretimi için kullanılan kalıp sırasıyla 300, 375 ve  $450^{\circ}\text{C}$  sıcaklığa ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkların her birinde tozlara 200, 300 ve 400 MPa sıkıştırma basınçları uygulanmış ve tozlar kompakt hale getirilmiştir. Tozların birbirine bağlanması ve mukavemet artışının sağlanması amacıyla numuneler %100 hidrojen atmosfer ortamında  $900$ ,  $1050$  ve  $1200^{\circ}\text{C}$  sıcaklık değerlerinde ve 1 saat süreyle sinterlenerek numune üretimi tamamlanmıştır. Numune üretiminde kullanılan hidrolik pres ve kalıp seti resimleri Şekil 2' de, üretilen numune resmi ise Şekil 3' de verilmiştir. Numune üretim parametreleri Çizelge 3' de verilmiştir.

### 2.2. Gözeneklilik Ölçümü

Gözeneklilik ölçümü için numuneler, ilk olarak soğuk kalıplama yöntemiyle bakalit içerisine alınmış daha sonra zımparalama ve parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Zımparalama işlemi 240, 400, 800, 1200, 1500 ve 2000 nolu zımparalar kullanılarak yapılmıştır. Daha sonra, numune yüzeyleri parlatılmıştır. Parlatılmış numunelerin yüzeyleri mikroskopta incelenmiş ve fotoğrafları çekilmiştir. Bu resimler Image J programı vasıtasıyla işlenerek numunelerin gözeneklilik değerleri tespit edilmiştir. Bu amaçla gözeneklilik ölçümleri için alınan resimler ilk olarak siyah ve beyaz alanlara dönüştürülmüş (binarization) daha sonra numuneler için bölgeler seçilerek bu bölgelerdeki her bir siyah ve beyaz alanların toplamının toplam alana oranı tespit edilmiş ve bu şekilde gözeneklilik değerleri belirlenmiştir (Şekil 4a-b).



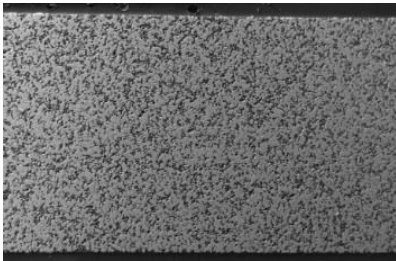
Şekil 2. Numune üretiminde kullanılan hidrolik pres ve kalıp seti resimleri.



Şekil 3. 22CrMoNb tozu kullanılarak üretilen numune resmi.

Çizelge 3 Numune üretim parametreleri.

Numune Kodu	Basınç (MPa)	Sıcaklık (°C)	Sinterleme sıcaklığı (°C)
101	200	300	900
102	200	375	1050
103	200	450	1200
104	300	300	900
105	300	375	1050
106	300	450	1200
107	400	300	900
108	400	375	1050
109	400	450	1200
110	300	375	1200
111	400	300	1200



a)

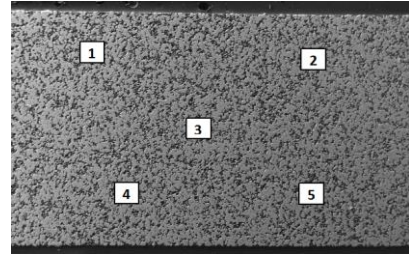


b)

Şekil 4. Numuneler için gözeneklilik ölçümü; (a) orijinal resim, (b) siyah ve beyaz alanlara dönüştürülmüş resim.

### 2.3. Mikrosertlik Ölçümü

Yüzeyi parlatılmış olan numunelerin Vickers mikrosertlikleri Innova mikrosertlik test cihazında ölçülmüştür. Numunelere uygulanan yük 50 gf olup bekleme süresi 10 saniye olarak seçilmiştir. Numune yüzeyinden beş ölçüm noktası seçilmiş ve bu değerlerin ortalamaları alınarak numunelerin mikrosertlik değeri belirlenmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. Numunelerin mikrosertlik ölçüm noktaları.

### 2.4. Isıl Genleşme Katsayısı Ölçümü

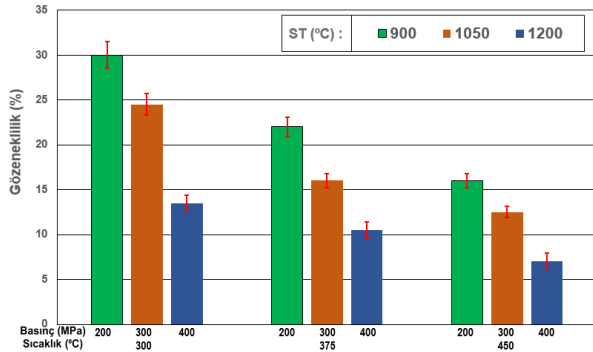
Numunelerin ısıl genleşme katsayıları dilatometre cihazı (Linseis L75, Linseis Inc., Robbinsville, NJ, ABD) ile belirlenmiştir. Her bir numune için oda sıcaklığından 800°C'ye kadar ısıtma yapılmış (ısıtma hızı 10°C/dk, hava ortamında) ve numunelerin ısıl genleşme katsayısı değerleri 800°C'de ölçülmüştür. Isıl genleşme katsayısı ölçümlerinde kullanılan numune 20x10x3 mm<sup>3</sup> boyutlarındadır.

## 3. Sonuçlar ve Tartışmalar

### 3.1. Gözeneklilik

22CrMoNb tozu ile üretilen numunelerin üretim parametrelerine bağlı olarak gözeneklilik değişimi Şekil 6'da verilmiştir. Numunelerin gözeneklilik değerleri artan üretim basınç ve sıcaklığı ile birlikte artarken sinterleme sıcaklığı (ST) ile düşmüştür. Şekilde görüldüğü gibi numunelerin gözeneklilik değerleri %7-30 arasında değişmektedir.

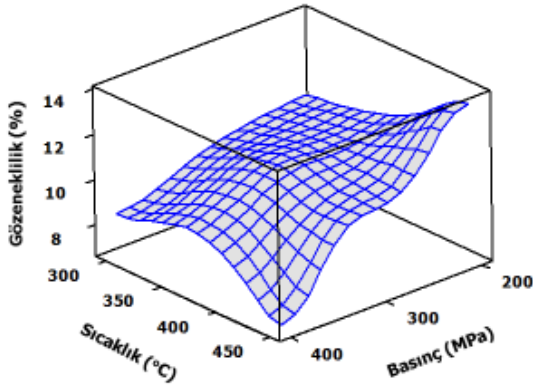




Şekil 6. 22CrMoNb tozu kullanılarak üretilen numunelerin gözeneklilik değerlerinin üretim parametreleriyle değişimi.

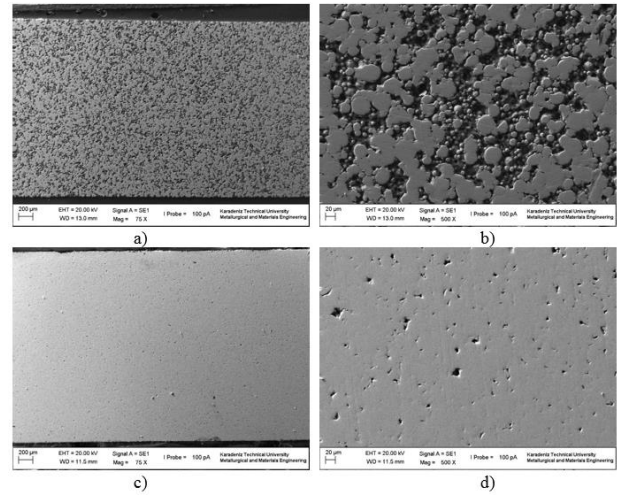
Tozlar bir kalıp içerisinde sıkıştırılırken, başlangıçta her bir toz, 4-6 komşu toz ile temasta (koordinasyon sayısı) bulunur. Artan basınçla birlikte tozlar kalıba daha iyi yerleşir ve uygulanan basıncın değerine göre de şekil değiştirebilirler. Artan basınçla birlikte gözenekliliğin azalmasının nedeni toz parçacıklarındaki deformasyonun artması ve bunun sonucunda da tozlar arasındaki mevcut boşlukların azalmasıdır. Artan sıcaklıkla birlikte gözeneklilik değerlerinin azalmasının nedeni ise tozların yumuşayarak sünek hale geçmesi, basınçla birlikte tozların temas alanlarının artması ve parçacıklar arasındaki boşlukların azalmasıdır [12-16].

1200 °C'de sinterlenen numunelerin gözeneklilik değerlerinin üretim parametrelerine bağlı olarak değişimi üç boyutlu yüzey tepkisi olarak Şekil 7' de verilmiştir. Numunelerin gözeneklilik değerleri artan üretim basıncı ve sıcaklığı ile birlikte azalmakta olup bu azalmaya özellikle yüksek sıcaklıkta (450 °C) basıncın etkisi çok daha fazla olmuştur.



Şekil 7. Gözeneklilik değerlerinin üretim parametreleriyle değişimi (sinterleme sıcaklığı 1200 °C).

En düşük ve en yüksek gözenekliliğe sahip numunelerin SEM görüntüleri ise Şekil 8' de verilmiştir.



Şekil 8. Numunelerin SEM görüntüleri; a-b) 101 kodlu, c-d) 109 kodlu numuneler (sol taraf düşük büyütme X75, sağ taraf yüksek büyütme X500).

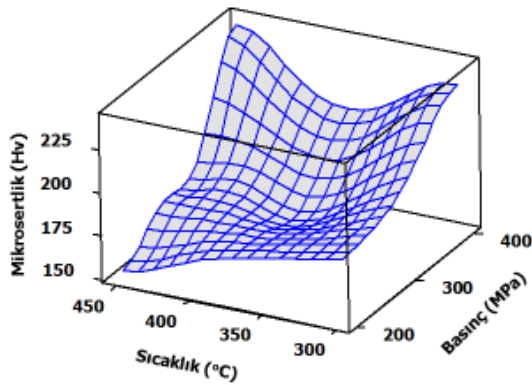
### 3.2. Mikrosertlik

Numunelerin ortalama mikrosertlik değerleri Çizelge 4'de verilmiştir.

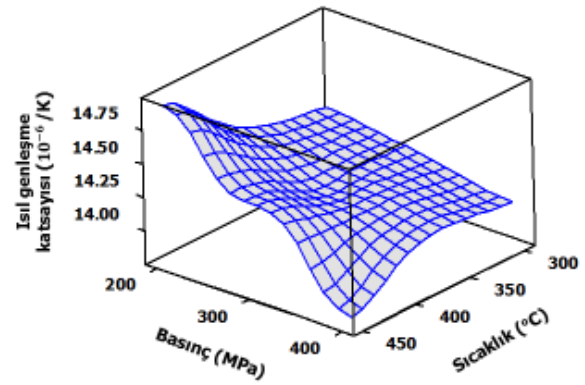
Çizelge 4 Numunelerin mikrosertlik değerleri.

Numune Kodu	Mikrosertlik (HV <sub>0,05</sub> )
101	129
102	147
103	154
104	136
105	168
106	174
107	220
108	234
109	241
110	168
111	232

1200 °C'de sinterlenen numunelerin mikrosertlik değerlerinin üretim parametrelerine bağlı olarak değişimi üç boyutlu yüzey tepkisi olarak Şekil 9' da verilmiştir. Burada artan üretim basıncıyla numunelerin mikrosertlik değerleri artarken, üretim sıcaklığının artışıyla belirgin bir değişim tespit edilememiştir. En düşük ve en yüksek sertlik değerleri (sinterleme sıcaklığı 1200 °C) sırasıyla 154 ve 241 olarak bulunmuştur.



Şekil 9. Mikrosertlik değerlerinin üretim parametreleriyle değişimi (sinterleme sıcaklığı 1200 °C).

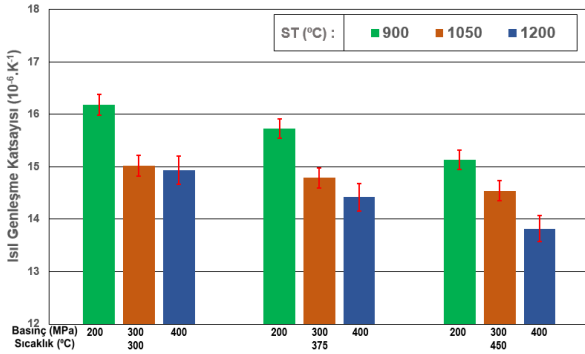


Şekil 11. Isıl genişleme katsayısı değerlerinin üretim parametreleriyle değişimi (sinterleme sıcaklığı 1200 °C).

### 3.3. Isıl Genleşme Katsayısı

KOYP'da kullanılacak olan metalik interkonnektör plakalar, seramik parçalarla eş çalışacağı için bu plakaların ısıl genişleme katsayıları mümkün olduğunca seramik malzemelerin ısıl genişleme katsayısına yakın veya aynı olması gerekir.

22CrMoNb tozu kullanılarak üretilen numunelerin 800 °C'deki ısıl genişleme katsayıları Şekil 10 da gösterilmiştir. En düşük ısıl genişleme katsayısı, üretim sıcaklığı ve basıncının sırasıyla 450 °C ve 400 MPa, sinterleme sıcaklığının ise 1200 °C değerlerinde elde edilmiş olup bu değer  $13,82 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  dir. Bu üretim şartlarında numune gözenekliliği en düşük değerinde elde edilmiştir.



Şekil 10. 22CrMoNb tozu kullanılarak üretilen numunelerin gözeneklilik değerlerinin üretim parametreleriyle değişimi.

Numunelerin üretim parametrelerine bağlı olarak 800 °C sıcaklığındaki ısıl genişleme katsayıları üç boyutlu yüzey tepkisi olarak Şekil 11' de verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi artan üretim basıncı ve sıcaklığı ile numunelerin ısıl genişleme katsayıları azalmıştır. Özellikle yüksek üretim sıcaklıklarında artan basınçla birlikte ısıl genişleme katsayılarındaki azalma, düşük üretim sıcaklıklarına göre çok daha fazla olmuştur.

### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada katı oksit yakıt pillerinde mevcut bulunan interkonnektör plakaların toz metalürjisi ile üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada üretim basıncı ve sıcaklığı ile birlikte sinterleme sıcaklıklarının plakaların gözeneklilik, mikrosertlik ve ısıl genişleme katsayısına etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre;

1. İnterkonnektör plakaların gözeneklilik ve ısıl genişleme katsayıları artan üretim basıncı ve sıcaklığı ile artarken, artan sinterleme sıcaklıklarıyla düşmüştür.
2. İnterkonnektör plakaların mikrosertlik değerleri artan üretim parametreleriyle artmıştır.
3. Üretim parametreleri göz önüne alındığında interkonnektör plakaların özelliklerine üretim basıncının sıcaklığa göre daha etkili olduğu belirlenmiştir.

### Teşekkür

Bu çalışma TÜBİTAK 114M502 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

### Kaynaklar

- [1] Larminie, J. and Dicks A., Fuel cell systems explained. Chichester, England: John Wiley and Sons. 2000.
- [2] Molin, S. Kusz, B. Gazda M. and Jasinski, P., Evaluation of porous 430L stainless steel for SOFC operation at intermediate temperatures, J. Power Sources, vol. 181, 31-37, 2008.
- [3] Stambouli, A.B. and Traversa, E., Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, Renew. Sust. Energy. Rev. vol. 6, 433–455, 2002.
- [4] Baur, E. and Preis, H., Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern, Z. Electrochem. vol. 43, 727–732, 1937.
- [5] Wu, J. and Liu, X., Recent development of SOFC metallic interconnect, J. Mater. Sci. Technol. vol. 26, 293–305, 2010.
- [6] Köck, W. Martinz, H.P. Greiner, H. and Janousek, M., Development and processing of metallic Cr based materials for SOFC parts, in Solid Oxide Fuel Cells IV, The Electrochem. Society Proceedings Series PV 95-1, 1995.
- [7] Janousek, M. Köck, W. Baumgärtner M. and Greiner, H., Development and processing of chromium based

- alloys for structural parts in solid oxide fuel cells, in Solid Oxide Fuel Cells V, The Electrochem. Society Proceedings Series PV 97–18, 1997.
- [8] Glatz, W. Batawi, E. Janousek, M. Kraussler, W. Zach, R. and Zobl, G., A new low cost mass production route for metallic SOFC-interconnectors, in Solid Oxide Fuel Cells VI, The Electrochem. Society Proceedings Series PV 99–19, Pennington, NJ, 1999.
- [9] Glatz, W. Janousek, M. Batawi, E. and Honegger, K., Cost efficient industrial manufacturing routes for intermediate and high temperature SOFC interconnects, Proceedings of 4th European SOFC Forum, vol.2, Lucerne/Switzerland, July 2000.
- [10] Glatz, W. Kunschert G. and Janousek, M., Powder metallurgical processing and properties of high-performance metallic SOFC interconnect materials, Proceedings of 6th European SOFC Forum, vol.3, Lucerne/Switzerland, June 2004.
- [11] Venskutonis, A. Glatz, W. and Kunschert, G., P/M processing of ODS Cr-and FeCr-based alloys for Solid oxide fuel cell applications, Plansee AG, Reutte, Austria, vol. 56, 534–544, 2005.
- [12] Gupta, M. and Tay, A.A.O., Vaidyanathan, K. Srivatsan, T.S., An investigation of the synthesis and characterization of copper samples for use in interconnect applications, Mat. Sci. Eng. A - Struct., vol. 454- 455, 690–694, 2007.
- [13] German, R.M. Toz metalurjisi ve parçacıklı malzeme işlemleri Editörler: Sarıtaş, S., Türker, M., Durlu, N., Türk Toz Metalurjisi Derneği Yayınları: 05, Ankara, 2007.
- [14] Ahmed, Y.M.Z. Riad, M.I. Sayed, A.S. Ahlam, M.K. and Shalabi. M.E.H., Correlation between factors controlling preparation of porous copper via sintering technique using experimental design, Powder Technol. vol.175, 48–54, 2007.
- [15] Öztürk, B. Cora, Ö.N. Koç, M., Effects of sintering temperature on the porosity and microhardness of the micro-scale 3-D porous gradient surfaces, in the proceedings of the 8<sup>th</sup> International Multi-Material Micro Manufacture (4M-2011) Conference, November 8-10, Stuttgart, Germany, 176–179, 2011.
- [16] Cora, Ö.N. Öztürk, B. Koç, M., Micro-manufacturing of 3-D porous surfaces-investigation on porosity and microhardness , in the proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on MicroManufacturing (ICOMM 2012), 520–525, March 11-14, Evanston, IL, USA, 2012.

## LONG-PERSISTENT LUMINESCENT MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu;Dy PHOSPHORS SYNTHESIZED BY THE METHOD OF THE COMBUSTION

### UZUN İŞİMALI MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu;Dy FOSFORLARIN YANMA YÖNTEMİ İLE SENTEZİ

Yusuf Ziya HALEFOĞLU<sup>a</sup>, Osman SERİNDAĞ<sup>b</sup>, Nuran KÖKER<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Çukurova Üniversitesi, GSF Seramik Bölümü 01330 ADANA, TÜRKİYE, yhalefoglu@gmail.com

<sup>b</sup>Science Institutes, Kanuni University, 01170, ADANA, TURKEY, osman1410@gmail.com

<sup>c</sup>KGM, ARGE Daire Başkanlığı, nkoker@kgm.gov.tr

#### Özet

Fosforesans, klasik olarak, uyarma etkisi (radyasyon, elektron demeti, elektrik alan, sıcaklık v.b) ortadan kalktıktan sonra görünür bölgede ışımaya yapan materyellere verilen isimdir. Bu şekilde uyarma etkisi ortadan kalktıktan sonra ışımaya devam etmesi olayına fosforesans adı verilmiştir. Bu çalışmada lantanit katkılı toprak alkali alüminatlar yanma yöntemiyle sentezlenmiştir. Yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon zamanı gerektiren sol-jel ve katı hal yöntemlerine göre yanma yöntemi daha düşük sentez sıcaklığı, kısa tepkime süresi, küçük parçacık boyutu, kolaylık, ve güvenli olması açısından üstünlük göstermektedir. Mikroyapıları ve fotoluminesans özellikleri üzerine etkileri çalışılmıştır. Üretilen malzemelerin gün ışığında ya da genellikle 365-520 nm dalga boyu aralığında mor ötesi ışın altında tutulmaları sonucu karanlıkta fosforesans özellik elde edilmektedir. Bu çalışmada nadir toprak elementlerinin en uygun oranı parlaklık ve ışımaya süresi açısından incelenip SEM, XRD ve fotoluminesans analizleri yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Uzun ışımaya, fosforesans, tuzak derinliği, yanma yöntemi,

#### Abstarct

Phosphorescence, classically, excitation effects (radiation, electron beam, electric field, temperature, etc.) is the name given after the elimination of materials that glow in the visible region. This event continues to glow after the elimination of the effect of excitation is called phosphorescence. In this study were synthesized by the method of the combustion lanthanide doped alkaline earth aluminates. High temperature and long reaction time required and the sol-gel method of combustion according to the methods of solid state synthesis temperature lower than the short reaction time, a small particle size, convenience, and is superior in terms of being secured. Their microstructures and its effect on the photoluminescence properties were studied. Phosphorescence is derived in the dark when produced materials are held in sunlight or under ultraviolet light typically at 365-520 nm wavelength range. In this study, the optimal ratio of rare

earth elements, in terms of brightness and glow duration was examined by SEM, XRD and photoluminescence analysis.

**Key words:** Persistence luminescence, Phosphorescence, Trap depth, Combustion method,

#### 1.Giriş

Günümüzde fosforesans maddeler olarak bilinen ve nadir toprak elementi olarak adlandırdığımız lantanitlerle, hazırlanan uzun ışımaya nano parçacıklar yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Ayrıca, zehirsiz ve non-radyoaktif, olarak kabul edilmektedirler. Bu elementlerle sentezlenen fosforesans özellikli parçacıklar yeni bir tür olarak yeşil-çevreci ve enerji tasarruflu fonksiyonel malzemeler olarak büyük bir uygulamaya potansiyeline sahiptirler. Acil durumlarda yangın vs., trafik, ulaşım, ölçü aletleri, bina ve yer döşemelerinde, askeri tesislerde, düşük aydınlatmalarda, ışıldayan film gibi baskı mürekkep, plastik, seramik, dekorasyon, özel uyarı sistemlerinde, yön işaretlerinde, kağıt ve benzeri ürünlerde.

Modern anlayışa göre, uyarıya maruz kalan bir malzemeden elde edilen ışık yayılımı floresans olarak adlandırılır. Eğer bu ışımaya uyarım kesildikten sonra da devam ediyorsa ve insan gözüyle algılanabiliyorsa fosforesans diye tanımlanır. Daha geniş anlamda fosfor terimi "katı lüminesans malzeme" tanımı ile eşleşebilir. Burada unutulmaması gereken nokta, söz konusu tanımlamaların yalnızca inorganik malzemeler için kullanılabileceği, organik malzemeler için farklı terimler kullanıldığıdır. Organik malzemeler için tekli uyarılmış durumdan meydana gelen ışık yayılımı floresans, üçlü uyarılmış durumdan meydana gelen ışık yayılımına ise fosforesans adı verilir [1-2].

Hemen hemen bütün aranan özelliklere sahip inorganik fosforlar çok az miktarlarda belirli safsızlıklar içeren kristalin "ana malzeme" ve çözünen "aktivatörler"den oluşurlar

Lüminesans mekanizmasının oluşumundan esasen aktivatörler sorumludur. Diğer safsızlıklar, yani yardımcı aktivatörler, bazı durumlarda ana kristal içinde yer alan aktivatörleri çözmek için gereklidirler. Yardımcı aktivatörler, lüminesans sürecine çok az katılırlar veya

hiç katılmazlar. Hem aktivatörler, hem de gerekli olduklarında yardımcı aktivatörler yüksek sıcaklıklarda pişirim süresince ana kristalin yapısına girerler. Bu çalışma, uzun ışımali olarak üretilen fosforlar için ışım ve tuzak yaratan iki lantanit element kullanılarak hazırlanmıştır [3].

Yapılan çalışmalarda, sentez yöntemi olarak en uygun yöntemin yanma yöntemi olduğu saptanmış ve bileşiklerin sentezi bu yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin en önemli özelliği çok büyük bir ekipman gerektirmemesi ve kolay bir proses ile çok hızlı bir şekilde reaksiyonların gerçekleştirilmesidir.

Fosforesans mekanizması Hemen hemen bütün aranan özelliklere sahip inorganik fosforlar çok az miktarlarda belirli safsızlıklar içeren kristalin "ana malzeme" ve çözünen "aktivatörler"den oluşurlar [10].

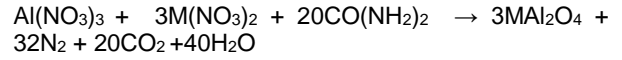
Lüminesans mekanizmasının oluşumundan esasen aktivatörler sorumludur. Diğer safsızlıklar, yani yardımcı aktivatörler, bazı durumlarda ana kristal içinde yer alan aktivatörleri çözmek için gereklidirler. Yardımcı aktivatörler, lüminesans sürecine çok az katılırlar veya hiç katılmazlar. Hem aktivatörler, hem de gerekli olduklarında yardımcı aktivatörler yüksek sıcaklıklarda pişirim süresince ana kristalin yapısına girerler. Pişirim sıcaklığı genellikle malzemenin ergime sıcaklığının biraz altındadır. Ana kristalin aşırı yüksek ergime sıcaklıklarına sahip olmasından dolayı kristallenme zor gerçekleşiyorsa, başlangıç fosfor reçetesine çeşitli ergiticilerin ilavesi ile ergime sıcaklığını düşürerek kristallenme kolaylaştırılabilir [10, 1].

Ana kristallerin çoğunda fosforesansın,  $Eu^{2+} 4f \rightarrow 5d$  geçişine dayandığı bilinmektedir.  $Eu^{2+}$ 'nin 4f elektronları, en dış kabuğun kalkan görevi görmesi nedeniyle, yapıdaki değişikliklere karşı güçlü olmasına rağmen, 5d elektronları bu değişimlerle kolayca ayrılabilir. Yayınım tayfındaki pik pozisyonları  $Eu^{2+}$ 'nin bulunduğu konuma bağlıdır. Böylece,  $Eu^{2+}$  iyonları çeşitli kristal bölgelerde farklı görünür ışıkları yayabilirler. Yapılan çalışmalarda  $SrAl_2O_4$ ,  $CaAl_2O_4$  ve  $BaAl_2O_4$  farklı matris malzemeler olarak seçilmiş, aktivator ve yardımcı aktivatör olarak nadir toprak elementleri (Eu, Dy) ile katılanmışlardır. Geliştirilen  $MAI_2O_4$ : Eu, Dy (M: Ca, Sr, Ba) fosforları genelde geleneksel seramik elde etme yöntemleri ile sentezlenmişlerdir. Yapılan çalışmalar, hazırlanan  $MAI_2O_4$ : Dy (M:Ca,Sr,Ba) fosforlarının lüminesans özellik sergileyemediklerini göstermiştir. Bu durum, ana yayınım piklerinin  $Eu^{2+}$  iyonlarının  $5d \rightarrow 4f$  geçişi ile ilintili bir nedenle oluştuğunu destekler. Esasen  $CaAl_2O_4$ ,  $SrAl_2O_4$  ve  $BaAl_2O_4$  ana kristalleri sıkı paket tiridimit yapıya sahiptirler ve iskelet yapı  $AlO_4^{5-}$  tetrahedrallerini ve boşluklardaki yükleri dengeleyen  $M^{2+}$  ( $Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ ) iyonlarını içerir. Yayınım tayfı, ana kafesin kristal yapısının yanı sıra toprak alkali iyon seçimine de bağlıdır.

## 2. Deneysel Çalışmalar



Şekil 1. Yanma reaksiyonunun fırın içerisinde gerçekleştirilmesi



Reaksiyon normal atmosferde, elektrikli fırında  $550^\circ C$ - $600^\circ C$ 'de 3 dakikada gerçekleştirilir. Sentezlenen bileşiklerin yapısal ve karakteristik özellikleri, ışım şiddetleri ve süreleri ölçülmüştür.

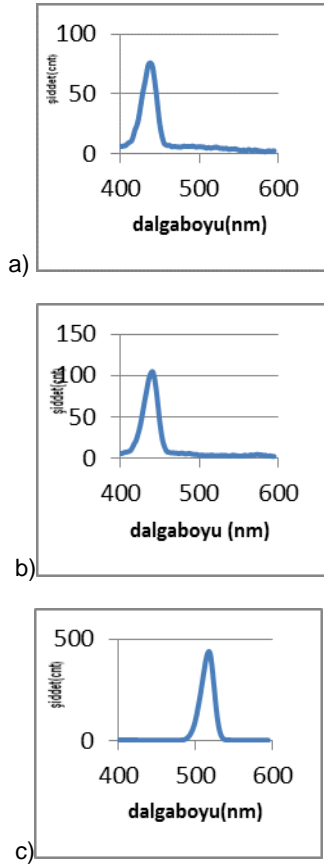


Şekil 2.  $3MAI_2O_4$  yapısında sentezlenen fosforesans bileşiklerin UV lambası altında ve uyarıldıktan sonra karanlıktaki ışımaları

Çalışmada bir çok farklı aktivatör kullanılmış, bu aktivatörlerin gün ışığında ve UV lambası altında ışım şiddetleri ve sürelerine bakılmıştır. Buna göre Ba, Sr ve Ca ana kristal yapısına sahip bileşikler gün ışığı ile uyarılmakta ve ışımaları birkaç saat sürmektedir.

Işım mekanizmasının,  $Eu^{2+}$  fosforesansının genellikle  $4f \rightarrow 5d$  geçişinden kaynaklandığı kabul edilmektedir.  $Eu^{2+}$ 'nin 4f elektronları, en dış kabuğun kalkan görevi görmesi dolayısıyla, yapıdaki değişikliklere karşı güçlü olmasına rağmen, 5d elektronları bu değişimlerle kolayca ayrılabilir.



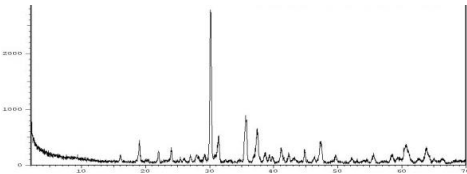


Şekil.3. BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy (a), CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy (b) ve SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy (c) bileşiklerinin emisyon spektrumu.

MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy fosforlarındaki tuzak derinlikleri, M(Ba)>M(Ca)>M(Sr) olarak sıralanmıştır. Buna göre, tutulan boşlukların bırakılmaları ve meydana gelen tuzaklar ana kristalde daha derinlerde olduğu için elektronlarla yeniden birleşmeleri oldukça zordur. Buna göre ışımaya şiddetlerine bakınca, Sr ana kristale sahip bileşiğin daha şiddetli ve daha uzun ışımaya süresi meydana getiren bir bileşik oluşturması beklenen sonuçtur [9].

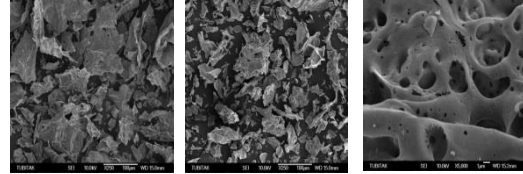
Bu durumda şekilden de görüldüğü gibi, tutulan boşlukların bırakılmaları ve meydana gelen tuzaklar ana kristalde daha derinlerde ise elektronlarla yeniden birleşmeleri daha zordur. MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, Dy sistemindeki üç fosfordan en kalıcı ve şiddetli olan SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ana kristaline sahip olan bileşiktir [4-6].

Aktivatör olarak katılan, lantanit elementlerin katkısının, ana kristal yapı üzerinde hiçbir etkisi olmadığı XRD grafiklerinde açıkça görülmüştür. Aktivatör katkısı yapılmamış yapı ile aynı XRD grafiği görülmüştür.



Şekil.4. Aktivatör katkısı yapılmamış bileşiğin XRD grafiği

Yine aktivatörlerin katkı oranlarına göre, bileşiklerin ışımaya şiddeti ve sönüm süreleri incelendiğinde, her bir aktivatörün, farklı katkı oranlarının ışımaya ve sönüm sürelerini etkilediği ortaya konmuştur. Her bir bileşik için optimum oranlar belirlenmiştir.



Şekil 5. BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu, Dy- SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy -CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy SEM görüntüleri.

### 3. Sonuçlar Ve Tartışma

Değişik oranlarda lantanit elementler kullanılarak, yanma yöntemi ile uzun ışımaya fosfor sentezlenmiş ve faz analizleri XRD ve SEM kullanılarak ortaya konmuştur. Bu bileşiklerin uyarılma sonucu ışımaya süreleri ölçülmüş, yapıya katılan lantanit elementlerin katkı oranlarına göre ışımaya süreleri karşılaştırılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Hazırlanmış olan bazı yapılarda, hiç uyarılmaya gerek duymadan, gün ışığında uyarılma ile uzun süreli ışımaya yaptığı saptanmıştır.

**Bu proje; KGM-ARGE/2013-16 Nolu proje ile Karayolları Genel Müdürlüğü Arge Daire Başkanlığı tarafından desteklenmektedir.**

### KAYNAKLAR

- [1] Yen, M., W., Shionoya, S., Yamamoto, H., *Fundamentals of phosphors*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007.
- [2] Yen, W. M., Jia, W., Lu, L., Yuan, H., *Long persistence blue phosphors*, United States Patent, No: 6117362, 2000.
- [3] Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., "Deniard P., Whangbo M.-H., Garcia A., and Le Mercier T., Mechanism of phosphorescence appropriate for the long-lasting phosphors Eu<sup>2+</sup>-Doped SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with co-dopants Dy<sup>3+</sup> and B<sup>3+</sup>, *Chem. Mater.*, **17**, 3904-3912, 2005.
- [4] G.Blasse, W.L.Wanmaker, J.W.Tervugt, A.Brill, *Philip. Res. Repts.* **23** (1968) 189.
- [5] K.Yamazaki, H.Nakabayashi, Y.Kotera, A.Ueno, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 657.
- [6] G.Blasse, A.Brill, *Philip. Res. Repts.* **23** (1968) 201.
- [7] Luitel, H. N., *Preparation and properties of long persistent SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> phosphors activated by rare earth metal ions*, Saga University, Graduate School of Science and Engineering, Department of Energy and Materials Science, Doctor of Philosophy, 2010.
- [8] Suriyamurthy, N., Panigrahi, B.S., Investigations on luminescence of rare earths doped CaTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> phosphor, *J. Lumin.* **128** (11), 1809,

- 2008.
- [9] Yuanhua, L., Zhongtai, Z., Tang, Z., Zhang, J., Zheng, Z., Lu, X., "The characterization and mechanism of long afterglow in alkaline earth aluminates phosphors co-doped by  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ," *Materials Chemistry and Physics*, **70**, 156–159, 2001.
- [10] Yen, W. M. and Weber, M. J., *Inorganic phosphors: compositions, preparation and optical properties*, The CRC Press Laser and Optical Science and Technology Series, **9**, 2004.
- [11] Yiqing, L., Yongxiang, L., Xiong, Y., Wang, D., Yin, Q., "SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> phosphors derived from a new sol-gel route," *Microelectronic Journal*, **35**, 379–382, 2004.
- [12] Wenyu L., Yingliang L., Pengfei A., Synthesis and luminescence properties of red long-lasting phosphor Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>,Mg<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics* 119, 52–56, (2010).
- [13] Mothudi, B.M., Ntwaeaborwa, O.M., Botha, J.R., Swart, H.C., Photoluminescence and phosphorescence properties of MAI<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> (M=Ca,Ba,Sr) phosphors prepared at an initiating combustion temperature of 500 °C, *Physica B* 404, 4440–4444, (2009).
- [14] H., Ping, Cui, C., Wang, S., Influence of calcination temperature on luminescent properties of Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> phosphors prepared by sol-gel-combustion processing, *Optical Materials* 32, (2009).
- [15] Suriyamurthy, N., Panigrahi, B S., Luminescence studies during combustion synthesis of a long afterglow phosphor SrAl<sub>14</sub>O<sub>25</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences* Vol 16, 178-180 (2009).
- [16] Wei, R.P., Jua Z-H, Maa, J-X, Dong, Z, Zanga, Z-P, Liu, W-S., A novel white afterglow phosphorescent phosphor Ca<sub>3</sub>SnSi<sub>2</sub>O<sub>9</sub>:Dy<sup>3+</sup>, *Journal of Alloys and Compounds* 486, L17–L20,(2009).

# THE EFFECT OF CERAMIC AND METALLIC REINFORCEMENT MATERIALS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF MAGNESIUM MATRIX COMPOSITES

## SERAMİK VE METALİK TAKVİYE MALZEMELERİNİN MAGNEZYUM MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Ertan KÖSEDAĞ<sup>a</sup>, Tarık AYDOĞMUŞ<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, VAN, TÜRKİYE,  
E-posta: ekosedag@yyu.edu.tr  
E-posta: aydogmus@yyu.edu.tr

### Özet

Fosil kaynakların hızla tükenmesi ve karbondioksit (CO<sub>2</sub>) salınımının her geçen gün artması, otomotiv endüstrisinde yakıt tüketimini azaltmaya yönelik çalışmaları zorunlu hale getirmiştir. Yeni motor teknolojileri ve daha iyi aerodinamik tasarımlara ek olarak yakıt tüketimini iyileştirmenin diğer bir yolu da otomobil parçalarının daha hafif malzemeler kullanılarak üretilmesidir. Bilindiği üzere taşıtlarda yakıt tüketimi ile taşıt ağırlığı doğru orantılıdır. Bu bağlamda magnezyum (Mg) oda sıcaklığındaki 1.74 gr/cm<sup>3</sup>'lük yoğunluğu ile endüstride kullanılan en hafif yapısal metalik malzeme olması sebebiyle otomotiv uygulamalarında kullanılmak üzere yüksek bir potansiyele sahiptir. Saf Mg, düşük mekanik özellikleri göz önüne alındığında bu uygulamalar için yetersizdir. Saf Mg'un mekanik dayanımını arttırmaya yönelik çalışmalar mevcuttur; bunlar çeşitli alaşım elementleri ilave ederek alaşımlandırma ve çeşitli malzeme türlerini takviye elemanı olarak kullanıp Mg matrisli kompozitler geliştirmektedir. Bu çalışmada seramik ve metalik olmak üzere iki farklı gruptaki takviye malzemelerinin Mg matrisli kompozitlerin mekanik özelliklerinde nasıl bir değişim meydana getirdiği incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Magnezyum Matrisli Kompozitler, Takviye Fazı, Mekanik Özellikler.

### Abstract

The rapid depletion of fossil fuels and increase of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) emissions every day made it necessary to work towards reducing fuel consumption in the automotive industry. An alternative way, in addition to new engine technologies and better aerodynamic designs, to improve the fuel consumption is manufacturing of auto parts using lighter materials. As it is well known, vehicle weight and fuel consumption are proportional to each other. In this regard, Mg has a high potential to be used in automotive industry because of the fact that it is the lightest metallic structural material available with a density of only 1.74 g/cm<sup>3</sup> at room temperature. Pure Mg is not suitable for these applications due to its insufficient mechanical properties. There are many studies available in the literature related to the improvement of mechanical strength of pure Mg. These studies mainly involve alloying pure Mg with different elements and development of Mg

matrix composites reinforced with various type of materials. The present study deals with the effect of ceramic and metallic reinforcement materials on the mechanical properties of Mg matrix composites.

**Keywords:** Magnesium Matrix Composite, Reinforcement Phase, Mechanical Properties.

### 1. Giriş

Mg endüstride demir ve alüminyumdan sonra en çok kullanılan yapısal metalik malzemedir. Mg 'un demir ve alüminyuma göre çok daha az kullanılmasının nedeni korozyon direnci, elastisite modülü, mukavemeti, yüksek sıcaklıktaki mekanik özellikleri, sürünme direnci ve sünekliğinin yetersiz olmasıdır. Mg 'un performansını önemli ölçüde etkileyen bu dezavantajlarına karşı sahip olduğu bir takım avantajları da vardır. Örneğin yoğunluğu, 1.738 g/cm<sup>3</sup>, demir (7.87 g/cm<sup>3</sup>) ve alüminyumunkine göre (2.7 g/cm<sup>3</sup>) sırasıyla yaklaşık %78 ve %35 daha azdır. Bu nedenle, özellikle düşük ağırlığın kritik bir parametre olduğu otomotiv ve havacılık gibi uygulamalarda Mg kullanımı oldukça cazip hale gelmektedir. Bir otomobilin yakıt tüketimi %60 oranında araç ağırlığına bağlıdır ve araç ağırlığındaki %10'luk bir azalma kabaca %5'lik bir yakıt tasarrufu sağlamaktadır. Yakıt tüketiminin azaltılması beraberinde CO<sub>2</sub> salınımlarının düşürülmesini ve mevcut petrol rezervlerinin daha verimli kullanılmasını getirecektir. Mg ve Mg alaşımları yüksek özgül dayanıma ve yüksek sönümlenme kapasitesine sahiptirler. Korozyon dirençleri basit önlemlerle (yüksek saflık ya da alaşım elementleri ilavesi) istenilen seviyelere getirilebilir. Kolay ulaşılabilir ve geri dönüştürülebilir olması da Mg ve alaşımlarının başka bir avantajıdır. Bütün bu pozitif özellikleri nedeniyle Mg ve alaşımları otomobil ve havacılık dışında da pek çok uygulama alanı bulmuştur. Nükleer uygulamalar, savunma sanayi, uzay, metalurjik prosesler (çeliğin korozyondan korunması, çelik üretiminde desülfürasyon, alaşım elementi, indirgeyici vb.), kamera, cep telefonu ve taşınabilir bilgisayar kasalarının imalatı, çeşitli ev eşyalarının imalatı ve biyomalzeme uygulamaları akla ilk gelen örneklerdir [1-3]. Mg ve alaşımlarının mevcut pek çok kullanım alanı olsa da düşük yoğunlukları ve yüksek özgül dayanımları nedeniyle esas talep otomotiv endüstrisinden gelmektedir. Mg ve alaşımlarının yük taşımayan otomotiv parçaları için mekanik özellikleri yeterli iken, güç aktarma organları gibi çalışma şartlarında yüksek

sıcaklık (150-200°C) ve gerilimlere (50-70 MPa) maruz kalan parçaların imalatında kullanımları gerek oda sıcaklığı gerekse yüksek sıcaklıkta gösterdikleri yetersiz mekanik özellikler nedeniyle uygun değildir [4]. Bu çalışmanın amacı, Mg'un düşük mekanik özelliklerinin geliştirilmesi için kullanılan farklı takviye malzemelerinin Mg bazlı kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini ortaya koymaktır. Öncelikle kısaca alaşımlama yöntemi ile otomotiv endüstrisinin gerektirdiği mekanik özelliklerin ekonomik bir şekilde sağlanamadığı vurgulanmış, sonrasında takviye malzemeleri seramik ve metalik olarak iki farklı grupta sınıflandırılmış ve bu malzemelerin üretilen kompozitlerin mekanik özelliklerini nasıl etkilediği karşılaştırmalı olarak anlatılmıştır. Son olarak da gelecekteki çalışmaların hangi yönde olacağı üzerine bir değerlendirme yapılmış ve yazarların önerileri belirtilmiştir.

## 2. Magnezyum Alaşımları

Saf Mg'un kullanımı metalurjik proseslerle sınırlıdır. 44 GPa gibi düşük bir elastik modüle sahip olan saf Mg'un Çizelge 1'den de görüleceği üzere oda sıcaklığındaki mekanik özellikleri çeşitli yüklere maruz kalan yapısal ve fonksiyonel uygulamalar için yeterli değildir ve üretim-proses yöntemine son derece duyarlıdır [5]. Bu yüzden mekanik özelliklerin yanı sıra korozyon özelliklerini de iyileştirmek için 20. yüzyıldan başlayarak günümüzde de halen devam eden araştırmalar neticesinde çeşitli Mg alaşımları geliştirilmiştir [6]. Mg alaşımları da diğer metalik alaşımlar gibi döküm ya da yoğruk halde kullanılabilirler. Mg'un çok iyi bir dökülebilirliğe sahip olması, ince ve karmaşık kesitlerin kolayca elde edilebilmesi ve döküm yönteminin ekonomik olması gibi nedenlerle Mg alaşımlarının büyük çoğunluğu basınçlı döküm yöntemi ile üretilirken yoğruk alaşımların payı %5'ten daha azdır [5]. Mg ve Mg alaşımlarının mekanik özellikleri uygulanan üretim ya da şekillendirme yöntemine göre değişiklik göstermektedir. Çizelge 2 basınçlı ve kum kalıba döküm yöntemiyle üretilmiş Mg alaşımlarının oda sıcaklığındaki mekanik özelliklerini özetlemektedir [5]. Bu çizelgeden görüleceği üzere Mg alaşımlarının mukavemeti alüminyum alaşımlarınınkinden biraz daha düşük olmakla birlikte genelde çoğu alaşım için özgül dayanımları daha yüksek olabilmektedir. Otomotiv uygulamaları için, Mg alaşımlarının oda sıcaklığındaki mekanik özelliklerinin (elastik modül, akma dayanımı, çekme dayanımı ve

süneklik) artırılması gerekmektedir. Bunun yanında mekanik özelliklerini yüksek sıcaklık şartlarında da muhafaza edebilmelidirler. Yani yüksek sıcaklık dayanımları ve elastik modülleri de yüksek olmalıdır. Aynı zamanda çalışma sıcaklığında karşılaşılabilecek gerilim değerlerinde sürünme dirençlerinin ve de korozyon dayanımlarının iyi olması gerekir [7]. Ne yazık ki çoğu alaşımın sürünme direnci çok düşüktür ve dayanımları da artan sıcaklıkla büyük oranda azalmaktadır. Yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini iyileştirmek için sürünmeye dirençli yeni alaşımlar geliştirilmiş olsa da bu alaşımlarda kullanılan alaşım elementlerinin (gümüş, stronsiyum, skandiyum, nadir toprak elementleri gibi) pahalı olması nedeniyle henüz ticari bir uygulamada kullanılmamışlardır. Özetle, otomotiv uygulamaları için Mg'un mekanik özellikleri alaşımlama yöntemi ile istenen performanslara düşük maliyetli olarak getirilememiştir.

## 3. Magnezyum Matrisli Kompozitler

Alaşımlama yöntemiyle Mg'un yüksek sıcaklık mekanik özellikleri ya istenilen seviyelere getirilememiş ya da getirildiğinde maliyetler çok artmıştır. Bu yüzden alternatif olarak kompozit malzeme yaklaşımı ortaya atılmıştır. Mg matrisli kompozitler için bugüne kadar yapılan çalışmalarda iki çeşit takviye malzemesi göze çarpmaktadır bunlardan birincisi ve aynı zamanda en yaygın kullanılanı seramikler ikincisi ise metal ya da intermetaliklerdir [8]. Seramikler yoğunluklarının düşük; dayanım, sertlik, elastik modül, termal kararlılık gibi özelliklerinin ise yüksek olması nedeniyle tercih edilmektedirler. Fakat seramiklerin düşük ıslanabilirlik, düşük süneklik gibi bazı özellikleri de takviye malzemesi olarak kullanımlarını kısıtlamaktadır [8]. Günümüze kadar Mg ve Mg alaşımlarının düşük mekanik özelliklerini artırmak için partikül ya da elyaf şeklinde SiC, TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, B<sub>4</sub>C ve TiB<sub>2</sub> gibi seramikler kullanılmıştır [8]. Matris ve takviye fazının etkileşiminde büyük ölçüde etkili olan matris ve takviye fazının türü, boyutu, dağılımı, karakteristik özelliği mikroyapıyı ve arayüzeyi dolayısıyla da kompozit malzemenin mekanik özelliklerini belirlemede temel etkindir [9]. Aşağıda takviye fazının türü, miktarı ve boyutu gibi parametrelerin, üretilen Mg matrisli kompozitin mekanik özellikleri üzerinde nasıl etki ettiği literatürde yapılmış olan çalışmalardan örnekler verilerek gösterilmiştir.

Çizelge 1. Saf Mg'un oda sıcaklığındaki mekanik özellikleri [5].

Üretim/Proses Yöntemi	Akma Mukavemeti (çekme) (MPa)	Akma Mukavemeti (basma) (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Süneklik (%)	Sertlik (Brinell) HB
Kum Döküm	21	21	90	2-6	30
Ekstrüzyon	69-105	34-55	165-205	5-8	35
Haddelenmiş Levha	115-140	105-115	180-220	2-10	45-47
Tavlanmış Levha	90-105	69-83	160-195	3-15	40-41

Çizelge 2. Mg döküm alaşımlarının mekanik özellikleri [5].

Alaşım	Akma Mukavemeti (MPa)	Çekme Mukavemeti (MPa)	Süneklik(%)	Sertlik (Brinell) (HB)
Basınçlı Döküm				
AE42	145	230	11	60
AM50	125	230	15	60
AS21	120	220	13	55
AS41	140	240	15	60
AZ91	160	250	17	70
Kum Kalıba Döküm				
AZ63A-T6	130	275	5	73
AZ81A-T4	83	275	15	55
AZ91C	145	275	6	66
AZ91E-T6	145	275	6	66
AZ92A	150	275	3	84

### 3.1. Seramik Takviyeli Magnezyum Matrisli Kompozitler

Wong [10] ve ark. toz metalürjisi (TM) yöntemiyle %98.5 saflıkta ve 60-300 µm boyut aralığında Mg tozların matris fazı olarak kullanıldığı ve 50 nm boyutundaki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün de takviye fazı olarak kullanıldığı kompozit numuneler üretmiş ve ikincil işlem olarak da 350°C'de ekstrüzyona tabi tutmuşlardır. Elde edilen numunelerin mekanik özellikleri Çizelge 3'de verilmiştir. Buna göre partikül Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> takviye edilmiş Mg bazlı kompozitlerin akma, çekme ve mikrosertliklerinde bir artış gözlenmiştir. Matrise göre daha sert olan nanopartiküllerin matris içerisinde dağılması ve bu sert fazlar sebebiyle matristeki lokal deformasyonların önüne geçilmesi mikrosertlikteki artışın muhtemel sebeplerindendir. Mukavemet değerlerindeki en yüksek artışın (% 0.2 akma mukavemetinde %33 ve çekme mukavemetinde %27) hacimce (V) %1.0 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> takviyeli kompozitte olduğu saptanmıştır.

Goh [11] ve ark. döküm yöntemi ile %99.9 saflıktaki Mg'un matris fazı olarak kullanıldığı ve 36 nm boyutundaki MgO'in takviye fazı olarak kullanıldığı kompozit numuneler üretmiş ve ikincil işlem olarak da 350°C'de ekstrüzyon işlemi uygulamışlardır. Mg/MgO nanokompozitlerin saf Mg'a göre makrosertlik, % 0.2 akma mukavemeti ve çekme mukavemeti değerlerinde bir artış sünekliklerinde ise belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir.

Hui [12] ve ark. AZ91 alaşımının matris fazı olarak kullanıldığı ve 50 nm boyutundaki SiC'ün de takviye fazı olarak kullanıldığı kompozit numuneleri, ultrasonik yöntemle takviye fazının dağıtılmasını sağlayarak döküm yöntemiyle üretmişlerdir. Kütlece (Wt) %0.1, %0.3, %0.5 oranlarında SiC takviyesinde bulunmuş ve en yüksek derecedeki mekanik dayanım değerlerinin %0.5 SiC ilavesinde olduğu görülmüştür. Değerlerdeki bu artışın mekanizmaları tane küçülmesi, Orowan sertleşmesi ve pekleşme olarak belirtilmiştir.

Tun [13] ve ark. TM yöntemiyle %98.5 saflıkta ve 60-300 µm boyutlarındaki Mg tozun matris fazı olarak kullanıldığı ve 30-50 nm boyutundaki Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün ise takviye fazı olarak kullanıldığı kompozit numuneler üretmişler ve ikincil işlem olarak 350°C'de ekstrüzyon işlemini kullanmışlardır. Çekme testi sonucu Mg/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanokompozitlerinin % 0.2

akma mukavemetinde, çekme mukavemetinde ve sünekliklerinde saf Mg'a göre üstün özellikler gösterdiği ve artan takviye oranıyla kompozitte olan mekanik iyileşmenin de arttığı tespit edilmiştir.

Hassan [14] ve ark. TM yöntemiyle %98.5 saflıkta ve 60-300 µm boyutlarında Mg tozunun matris fazı olarak kullanıldığı ve 29-68 nm boyutunda ve %99.5 saflığındaki ZrO<sub>2</sub>'in takviye fazı olarak kullanıldığı kompozit numuneler üretmişler ve ikincil işlem olarak da 250°C'de ekstrüzyona maruz bırakmışlardır. Bu çalışma sonucunda kompozitlerin mekanik özelliklerindeki iyileşmenin belirli bir takviye oranından sonra azaldığı görülmektedir. Bu düşüşün muhtemel sebepleri takviye malzemesinin topaklanması ve üniform bir şekilde dağılmamasıdır. Çizelge 3'de görüldüğü üzere Mg/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mg/ZrO<sub>2</sub> nanokompozitlerde artan takviye oranıyla süneklik değerlerinde de bir artış söz konusudur. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> partiküllerinin çapraz kayma sistemlerini aktif etmeye yatkın olması bu artışın muhtemel nedenidir. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (177 GPa), ZrO<sub>2</sub> (175 GPa) ve Mg (44.7 GPa) elastik modülleri arasındaki fark ve partikül takviyesi ile artan dislokasyon yoğunluğu mekanik özelliklerdeki artışın artan takviye oranıyla paralellik göstermesinin sebeplerindendir.

Hassan [15] ve ark. TM yöntemiyle %98.5 saflıkta ve 60-300 µm boyutlarında Mg tozlarının matris fazı olarak kullanıldığı ve sırasıyla 50 nm, 29 nm ve 29-68 nm boyutlarındaki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>'in takviye fazları olarak kullanıldığı kompozit numuneler üretmiş ve ikincil işlem olarak da 250°C'de ekstrüzyon işlemi uygulamışlardır. Sonrasında yapılan sertlik ölçümleri ve çekme testleri sonucu tüm takviye türlerinde saf Mg'a göre sertlik, %0.2 akma mukavemeti ve çekme mukavemeti değerlerinde bir artış gözlemlenmiş ve aynı takviye oranlarında en yüksek artışın Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> takviyeli kompozitte olduğu belirlenmiştir. Bu artışların muhtemel sebepleri a) matris içerisinde daha sert olan takviye fazlarının bulunması b) tane yapılarının gittikçe küçülmesi ve buna bağlı olarak tane sınırlarının artması. c) yük transferinin matris ile takviye fazı arasında yüksek olması şeklinde açıklanmıştır. Mekanik özelliklerdeki artışın en yüksek oranda Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesinde görülmesi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile Mg'un ara yüzey uyumluluğunun diğer iki takviye fazına göre daha iyi olduğunu göstermektedir.



Çizelge 3. Seramik takviyeli magnezyum matrisli kompozitlerin mekanik değerleri.

Üretilen kompozit	Takviye oranı hacim(V) kütle (Wt)	%0.2 Akma Muk. (MPa)	Çekme Muk. (MPa)	Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	Süneklik (%)	Üretim Yöntemi	Kaynak
Mg/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%0.3 (V)	119±7	175±8	1.741	-	TM	[10]
Mg/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%0.6 (V)	130±5	180±7	1.742	-	TM	[10]
Mg/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%1.0 (V)	154±5	213±12	1.748	-	TM	[10]
Mg/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%1.5 (V)	148±10	209±7	1.756	-	TM	[10]
Mg/MgO	%0.5 (V)	151±3	233±5	1.748	8±1	Döküm	[11]
Mg/MgO	%0.75 (V)	158±5	213±4	1.751	3±2	Döküm	[11]
Mg/MgO	%1.0 (V)	169±8	223±8	1.755	3±1	Döküm	[11]
AZ91/SiC	%0.5 (Wt)	124	216	-	6.6	Döküm	[12]
Mg/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%0.17 (V)	144±2	214±4	1.73	8.0±3	TM	[13]
Mg/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%0.7 (V)	157±10	244±1	1.76	8.6±1	TM	[13]
Mg/ZrO <sub>2</sub>	%0.22 (V)	140±3	160±8	1.7436	6.4±1.5	TM	[14]
Mg/ZrO <sub>2</sub>	%0.66 (V)	163±3	202±6	1.7599	11.4±0.9	TM	[14]
Mg/ZrO <sub>2</sub>	%0.1.10 (V)	146±1	199±5	1.7829	10.8±1.3	TM	[14]
Mg/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%0.1.10 (V)	194±5	250±3	-	6.9±1.0	TM	[15]
Mg/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%0.1.10 (V)	153±3	195±2	-	9.1±0.2	TM	[15]
Mg/ZrO <sub>2</sub>	%0.1.10 (V)	146±1	199±5	-	10.8±1.3	TM	[15]
Mg/ Ti	%5.6 (Wt)	158±6	226±6	-	-	Döküm	[16]
Mg/Ti+B <sub>4</sub> C	%5.6+0.5 (Wt)	156±9	228±12	-	-	Döküm	[16]
Mg/Ti+B <sub>4</sub> C	%5.6+1.5 (Wt)	180±5	238±6	-	-	Döküm	[16]
Mg/Ti+B <sub>4</sub> C	%5.6+2.5 (Wt)	215±9	260±8	-	-	Döküm	[16]
Mg/B <sub>4</sub> C	%0.35 (V)	127±6	202±6	1.742	-	Döküm	[17]
Mg/B <sub>4</sub> C	%1.04 (V)	137±5	215±8	1.748	-	Döküm	[17]
Mg/B <sub>4</sub> C	%1.74 (V)	160±2	240±5	1.753	-	Döküm	[17]
Mg/B <sub>4</sub> C	%0.22 (V)	110±15	159±14	-	-	TM	[18]
Mg/B <sub>4</sub> C	%0.66 (V)	120±05	164±0.6	-	-	TM	[18]
Mg/B <sub>4</sub> C	%1.11 (V)	82±11	119±17	-	-	TM	[18]
AZ91D	-	76±2	212±2	-	7.5±0.5	Döküm	[19]
AZ91D/SiC	%15 (V)	122±3	195±2	-	0.9±0.1	Döküm	[19]
AZ91/SiC	%1 (V)	85±5	220±8	-	7.5±0.5	Döküm	[20]
AZ91/SiC	%1.5 (V)	124±4	210±5	-	4±0.5	Döküm	[21]
AZ91/SiC	%0.5 (V)	116±5	201±4	-	6±0.5	Döküm	[21]
AZ61/SiC	%5 (V)	210	315	-	9	Döküm	[22]
AZ61/SiC	%10 (V)	225	320	-	3	Döküm	[22]
AZ61/SiC	%15 (V)	245	335	-	2.5	Döküm	[22]
AZ61/SiC	%20 (V)	285	350	-	1.5	Döküm	[22]
AZ61/SiC	%25 (V)	320	365	-	1.0	Döküm	[22]
Mg/(TiB <sub>2</sub> +TiC)	%3.9 (V)	95±2	298±2	1.93	2.4±0.4	-	[23]

### 3.2. Metal Takviyeli Magnezyum Matrisli Kompozitler

Wong [24] ve ark. TM yöntemiyle 60-300 µm boyutlarında Mg tozu ve yaklaşık 50 nm boyutunda bakır (Cu) takviye fazı kullanarak Mg matrisli kompozit numuneler üretmiş ve daha sonra 350°C'de ekstrüzyon işlemi uygulamışlardır. Bu prosesle üretilen numunelerin mekanik özellikleri Çizelge 4'de verilmiştir. Yapılan çalışma incelendiğinde artan takviye oranıyla birlikte artan sertlik değerleri elde edildiği görülmüştür. Sertlikteki artış matris içeriğinde saf Mg'a göre daha sert olan Cu ve Mg<sub>2</sub>Cu intermetaliklerinin bulunması ve bu sert fazların matristeki lokal deformasyonların önüne geçmesine atfedilmiştir. Çekme testleri sonucu % 0.2 akma mukavemetinde ve çekme mukavemetinde iyileşmeler olduğu gözlemlenmiş ve en iyi sonuçların hacimce %0.6 oranında Cu eklenerek elde edildiği gözlemlenmiştir. Pekleşme, tane boyutundaki küçülme, Orwan sertleşmesi, Cu ve Mg<sub>2</sub>Cu nun yüksek elastik modüllere sahip olması bu durumun muhtemel sebeplerindedir. Ayrıca %0.6 dan sonra değerlerdeki

düşüşün sebebi olarak da Cu partiküllerinin numune hazırlanması esnasında iyi karıştırılmaması ve topaklanmaların oluşması olduğu düşünülmektedir. Hassan [25] ve ark. TM yöntemiyle %99.9 saflıktaki Mg'un matris fazı olarak kullanıldığı ve yaklaşık 29±19 µm boyutundaki ve %99 saflıktaki nikelin (Ni) takviye fazı olarak kullanıldığı kompozit numuneler üretmişler ve sonrasında da 350-400°C'de ekstrüzyon işlemi uygulamışlardır. Ni'in elastik modülünün (199.9GPa) Mg'a (44.3 Gpa) göre yüksek olması, takviye fazının uniform dağılması ve matris içerisinde Mg<sub>2</sub>Ni intermetalik fazının oluşmasından dolayı takviye oranı arttıkça kompozitin elastik modülü önemli oranda artmıştır. Ayrıca yapılan testler sonucu ağırlıkça (Wt) %7.3 ve %14.0 Ni takviyesi durumunda %0.2 akma mukavemetinin ve çekme mukavemetinin saf Mg'a göre önemli ölçüde arttığı saptanmıştır; fakat %24.9 oranında takviye fazı eklendiğinde mukavemet değerlerinin azalmaya başladığı belirlenmiştir. Mukavemet artışı Ni partiküllerinin üniform dağılımı, Mg<sub>2</sub>Ni partiküllerinin oluşumu ve Mg matrisi ile

takviye fazı arasındaki yük aktarımının iyi olmasına bağlanmıştır. Süneklik açısından incelendiğinde ise artan takviye oranıyla süneklik değerlerinde keskin düşüşlerin olduğu saptanmıştır bu düşüşün sebebinin üretim esnasında oluşan ve oldukça gevrek olan intermetalik Mg<sub>2</sub>Ni fazı olabileceği düşünülmektedir.

Zhong [26] ve ark. TM yöntemiyle %98.5 saflıkta ve 60-300 µm boyut aralığındaki Mg'un matris fazı olarak kullanıldığı ve yaklaşık 18 nm boyutundaki alüminyumun (Al) takviye fazı olarak kullanıldığı kompozit numuneler üretmişler sonrasında da 350°C'de ekstrüzyon işlemine tabi tutmuşlardır. Yapılan sertlik ölçümleri sonucu artan takviye oranıyla kompozitlerin sertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Bunun sebebinin takviye fazı olan Al'nin (Mg 36.6 HV, Al 44.4 HV) daha sert olması ve tane boyutlarının

gittikçe azalması olabileceği düşünülmektedir. Oda sıcaklığında yapılan testler sonucu artan takviye oranıyla birlikte %0.2 akma mukavemetinin ve çekme mukavemetinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu artışın muhtemel nedeni olarak Orowan sertleşmesi, tane boyutu küçülmesi gibi mekanizmalar ortaya atılmıştır.

Mg bazlı kompozit üretiminde kullanılan diğer bir metalik malzeme grubu saf titanyum (Ti) [27] ile Ti6Al4V [28] ve TiNi [29] alaşımlarıdır. Seramik ve diğer metalik takviye malzemelerinden farklı olarak Ti ve alaşımları Mg bazlı kompozitlerin mekanik özelliklerini süneklikten fazla ödün vermeden artırmışlardır, Çizelge 4. Hatta hacimce %10'a kadar ilave edilmeleri durumunda sünekliğin arttığı gözlenmiştir. Fakat mekanik dayanç değerleri seramik takviyeli kompozitler ile kıyaslandığında daha düşüktür.

Çizelge 4. Metal takviyeli magnezyum matrisli kompozitlerin mekanik değerleri

Üretilen kompozit	Takviye oranı hacim(V) kütle (Wt)	%0.2 Akma Muk. (MPa)	Çekme Muk. (MPa)	Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	Süneklik (%)	Üretim Yöntemi	Kaynak
Mg/Cu	%0.3 (V)	188±13	218±11	1.758	-	TM	[24]
Mg/Cu	%0.6 (V)	237±24	286±8	1.776	-	TM	[24]
Mg/Cu	%1.0 (V)	194±17	221±17	1.809	-	TM	[24]
Mg/Ni	%7.3 (Wt)	337±15	370±14	1.904	4.8±1.4	TM	[25]
Mg/Ni	%14.0 (Wt)	420±27	463±4	2.067	1.4±0.1	TM	[25]
Mg/Ni	%24.9 (Wt)	-	313±29	2.383	0.7±0.1	TM	[25]
Mg/Al	%0.38 (Wt)	181±14	221±15	1.738	-	TM	[26]
Mg/Al	%0.76 (Wt)	218±16	271±11	1.746	-	TM	[26]
Mg/Al	%1.16 (Wt)	202±7	261±10	1.751	-	TM	[26]
Mg/Ti	%1 (Wt)	180	221	-	16.1	TM	[27]
Mg/Ti	%3 (Wt)	184	224	-	14.9	TM	[27]
Mg/Ti	%5 (Wt)	179	218	-	15.5	TM	[27]
AM60B/Ti6Al4V	%1.5 (V)	78	245	-	13	Döküm	[28]
AM60B/Ti6Al4V	%2.5 (V)	80	249	-	14	Döküm	[28]
AM60B/Ti6Al4V	%5 (V)	83	247	-	9	Döküm	[28]
Mg/TiNi	%10 (V)	87	239 (Basma)	-	17.4	TM	[29]
Mg/TiNi	%20 (V)	100	275 (Basma)	-	12.6	TM	[29]
Mg/TiNi	%30 (V)	113	307 (Basma)	-	10.2	TM	[29]

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Seramik takviye elemanları ile güçlendirilmiş Mg bazlı kompozitler her ne kadar yüksek elastik modül ve akma mukavemetlerine sahip olsalar da süneklik değerleri düşüktür. Çizelge 3'ten görüleceği üzere az miktarda ilave edildiklerinde süneklikte fazla bir düşüşe neden olmasalar da fazla miktarda kullanıldıklarında süneklik kritik değerlere düşmektedir. Bu kompozitlerin kırılma yüzeyleri incelendiğinde kırılma tipinin gevrek kırılma olduğu görülmüştür. Süneklikteki düşüşün nedeni Mg ve seramik takviye malzemesi arayüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan kırılma bileşik ya da fazlara atfedilmiştir. Bir diğer neden arayüzeyde oluşan gözeneklerdir [30]. Döküm ile üretim esnasında sıvı Mg'un seramik malzemeleri ıslatabilirliğinin düşük olması sebebiyle bu gözeneklerin oluşması kaçınılmazdır. Gözenek oluşumu sadece sünekliği düşürmekle kalmayıp aynı zamanda elastik modül, dayanç, tokluk vb. diğer mekanik özellikleri de olumsuz yönde etkilemektedir. Mg ve seramik takviye malzemelerinin kristal yapısı, atomlararası bağları ve termal genleşme katsayısı genellikle birbirinden çok farklı olduğundan sağlam bir

arayüzey elde etmek güç görünmektedir. Seramik malzemelerin yukarıda belirtilen olumsuz özelliklerinden dolayı, alternatif olarak Mg ile benzer fiziksel özelliklere sahip metalik malzemelerin takviye amaçlı kullanılması gündeme gelmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi matris ve takviye fazı arasındaki ıslanabilirlik kompozitin mekanik özelliklerini belirlemede temel parametrelerdendir. Metallerin genel olarak sıvı Mg ile olan ıslanabilirlik kabiliyeti seramiklere göre daha iyidir. Bu sebeple Mg matrisle oranla daha yüksek erime noktası, dayanım ve elastisite modülüne sahip olan ve seramik takviye fazlarına göre daha sünek, Mg'la ıslanabilirlik açısından daha uyumlu olan boyutları birkaç mikrometre ya da nanometre civarındaki Cu, Ni gibi metal tozları kullanılmıştır. Fakat bu metal tozların yoğunluklarının (Cu 8.96 gr/cm<sup>3</sup>, Ni 8.9 gr/cm<sup>3</sup>) yüksek olması üretilen kompozit malzemelerin ağırlıklarında meydana getireceği artıştan dolayı Mg'un hafiflik avantajını yitirmesine neden olmaktadır. Ayrıca Mg matrisle olan yoğunluk farkı üretim esnasında da homojen karışım elde edilmesindeki zorluklar gibi bazı aksaklıklara sebep olmaktadır [8]. Bu noktada Ti ve alaşımları diğer

metalik takviye malzemelerine belirgin bir üstünlük sağlamaktadırlar. Hem yoğunlukları daha azdır hem de kompozitin sünekliliğini hacimce %30'lara varan oranlarda ilave edildiklerinde bile çok fazla düşürmemektedirler. Birbirleri ile kimyasal reaksiyona girmeyen seramik ve metalik takviye malzemelerinin birarada kullanılacağı hibrid kompozitlerin üretilmesi durumunda ideal mekanik özelliklerin sağlanabilmesi mümkün gözükmemektedir. Seramikler kompozitin oda sıcaklığı ve yüksek sıcaklık mukavemeti ile elastik modülünü artırırken metaller de süneklilikteki düşüşü sınırlayıcı bir etki gösterecektir.

## Kaynaklar

- [1] Friedrich, H. and Schumann, S., Research for a "New Age Of Magnesium" in the automotive industry, *J. Mater. Process. Tech.* vol. 117, 276-281, 2001.
- [2] Mordike, B.L. and Ebert, T., Magnesium properties-applications potential, *Mater. Sci. Eng. A.* vol. 302, 37-45, 2001.
- [3] Froes, F.H., Eliezer, D. and Aghion, E., Magnesium technology, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 603-620, 2006.
- [4] Pekguleryuz, M.O. and Kaya, A., Creep resistant magnesium alloys for powertrain applications, *Adv. Eng. Mater.* vol. 5, 866-878, 2003.
- [5] Westengen, H. and Aune, T.K., Magnesium technology, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 145-203, 2006.
- [6] Mordike, B.L. and Lukac, P., Magnesium technology, Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 63-109, 2006.
- [7] Dey, A. and Pandey, K.M., Magnesium metal matrix composites - a review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* vol. 42, 58-67, 2015.
- [8] Ye, H.Z. and Liu, X.Y., Review of recent studies in magnesium matrix composites, *J. Mater. Sci.* vol. 39, 6153 - 6171, 2004.
- [9] Casati, R. and Vedani, M., Metal matrix composites reinforced by nano particles-a review, *Metals (Basel)*, vol. 4, 65-83, 2014.
- [10] Wong, W.L.E. and Gupta, M., Improving overall mechanical performance of magnesium using nano alumina reinforcement and energy efficient microwave assisted processing route, *Adv. Eng. Mater.* vol. 9(10), 902-909, 2007.
- [11] Goh, C.S., Gupta, M., Wei, J. and Lee, L.C., Characterization of high performance Mg/MgO nanocomposites. *J. Compos. Mater.* vol. 41(19), 2325-2335, 2007.
- [12] Lim, S.C.V., Gupta, M. and Lu, L., Processing, microstructure, and properties of Mg-SiC composites synthesised using fluxless casting process, *Mater. Sci. Tech. Ser.* vol.17(7), 823-832, 2001.
- [13] Tun, K.S. and Gupta, M., Improving mechanical properties of magnesium using nano-yttria reinforcement and microwave assisted powder metallurgy method, *Compos. Sci. Technol.* vol. 67(13), 2657-2664, 2007.
- [14] Hassan, S.F., Tan, M.J. and Gupta, M., Development of nano-ZrO<sub>2</sub> reinforced magnesium nanocomposites with significantly improved ductility, *Mater. Sci. Tech. Ser.* vol. 23(11), 1309-1312, 2007.
- [15] Hassan, S.F. and Gupta, M., Effect of different types of nano-size oxide particulates on microstructural and mechanical properties of elemental Mg, *J. Mater. Sci.* vol. 41, 2229-2236, 2006.
- [16] Sankaranarayanan, S., Sabat, R.K., Jayalakshmi, S., Suwas, S. and Gupta, M., Microstructural evolution and mechanical properties of Mg composites containing nano-B<sub>4</sub>C hybridized micro-Ti particulates, *Mater. Chem. Phys.* vol. 143, 1178-1190, 2014.
- [17] Sankaranarayanan, S., Sabat, R.K., Jayalakshmi, S., Suwas, S. and Gupta, M., Effect of nanoscale boron carbide particle addition on the microstructural evolution and mechanical response of pure magnesium, *Mater. Des.*, vol. 56, 428-436, 2014.
- [18] Habibi, M.K., Hamouda, A.S. and Gupta, M., Hybridizing boron carbide (B<sub>4</sub>C) particles with aluminum (Al) to enhance the mechanical response of magnesium based nano-composites, *J. Alloys Compd.* vol. 550, 83-93, 2013.
- [19] Poddar, P., Srivastava, V.C., De, P.K. and Sahoo, K.L., Processing and mechanical properties of SiC reinforced cast magnesium matrix composites by stir casting process, *Mater. Sci. Eng. A.* vol. 460-461, 357-364, 2007.
- [20] Nie, K.B., Wang, X.J., Hu, X.S., Xu, L., Wu, K. and Zheng, M.Y., Microstructure and mechanical properties of SiC nanoparticles reinforced magnesium matrix composites fabricated by ultrasonic vibration, *Mater. Sci. Eng. A.* vol. 528, 5278-5282, 2011.
- [21] Liao, W., Ye, B., Zhang, L., Zhou, H., Guo, W., Wang, Q. and Li, W., Microstructure evolution and mechanical properties of SiC nanoparticles reinforced magnesium matrix composite processed by cyclic closed-die forging, *Mater. Sci. Eng. A.* vol. 642, 49-56, 2015.
- [22] Fan, J., Zhang, H., Dong, H., Xu, B., Zhang, Z. and Shi, L., Effects of processing technologies on mechanical properties of sic particulate reinforced magnesium matrix composites, *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.* vol. 29, 769-772, 2014.
- [23] Xiuqing, Z., Haowei, W., Lihua, L., Xinying, T. and Naiheng, M., The mechanical properties of magnesium matrix composites reinforced with (TiB<sub>2</sub>+TiC) ceramic particulates, *Mater. Lett.* vol. 59, 2105-2109, 2005.
- [24] Wong, W.L.E. and Gupta, M., Development of Mg/Cu nanocomposites using microwave assisted rapid sintering. *Compos. Sci. Technol.* vol. 67, 1541-1552, 2007.
- [25] Hassan, S.F. and Gupta, M., Development of high strength magnesium based composites using elemental nickel particulates as reinforcement. *J. Mater. Sci.* vol. 37, 2467-2474, 2002.
- [26] Zhong, X.L., Wong, W.L.E. and Gupta, M., Enhancing strength and ductility of magnesium by integrating it with aluminum nanoparticles, *Acta. Mater.* vol. 55, 6338-6344, 2007.
- [27] Umeda, J., Kawakami, M., Kondoh, K., Ayman, E. and Imai, H., Microstructure and mechanical properties of titanium particulate reinforced magnesium composite materials. *Mater. Chem. Phys.* vol. 123, 649-657, 2010.
- [28] Ye, H.Z. and Liu X.Y., Microstructure and tensile properties of Ti6Al14V/AM60B magnesium matrix composite, *J. Alloy. Compd.* vol. 402, 162-169, 2005.

- [29] Aydogmus, T., Processing of interpenetrating Mg–TiNi composites by spark plasma sintering, *Mater. Sci. Eng. A*. vol. 624, 261–270, 2015.
- [30] Xi, Y.L., Chai, D.L., Zhang, W.X. and Zhou, J.E., Titanium alloy reinforced magnesium matrix composite with improved mechanical properties, *Scripta Mater.* vol. 54, 19-23, 2006.

# EFFECTS OF T5 AND T6 HEAT TREATMENTS ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF Zn-15Al-3Cu ALLOY

## T5 VE T6 ISIL İŞLEMLERİNİN Zn-15Al-3Cu ALAŞIMININ YAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

Ali Paşa Hekimoğlu<sup>a</sup>, Temel Savaşkan<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü 53100 Rize e-posta:ali.hekimoglu@erdogan.edu.tr

<sup>b</sup> Bursa Orhangazi University, Makine Mühendisliği Bölümü 16310 Yıldırım, Bursa, e-posta: temel.savaskan@bou.edu.tr

### Özet

Zn-15Al-3Cu alaşımı kokil döküm yöntemiyle üretildi. Üretilen alaşım boyutsal kararlılık elde etmek için T5, sertlik ve mukavemet değerlerini artırmak amacıyla da T6 ısıt işlemlerine tabi tutuldu. Alaşımın yapısal ve mekanik özellikleri hem dökülmüş hem de ısıt işlem görmüş durumlarda incelendi. Alaşımın dökülmüş durumdaki iç yapısının lamel yapılı  $\beta$  dendritleri ile dendritler arası bölgede yer alan çinko ( $\eta$ ), alüminyumca zengin  $\alpha$  ve bakırca zengin  $\epsilon$  parçacıklarından oluştuğu görüldü. T5 ısıt işleminin alaşımın dendritik yapısını etkilemediği, T6 ısıt işleminin ise lamel yapılı  $\beta$  dendritlerinin yerini  $\alpha$  ve  $\eta$  fazlarının almasına ve  $\epsilon$  fazının şekil ve boyut bakımından değişmesine yol açtığı gözlemlendi. T5 ısıt işlemi alaşımın boyunda uzamaya, sertlik, çekme mukavemeti ve kopma uzaması değerlerinde azalmaya yol açarken; T6 ısıt işleminin sertlik ve çekme mukavemeti değerlerinde önemli ölçüde artışa sebep olduğu belirlendi. Uygulanan ısıt işlemlerin incelenen alaşımın mekanik özelliklerine etkileri yapısal değişimlere dayandırılarak açıklandı.

**Anahtar kelimeler:** Zn-15Al-3Cu alaşımı, T5 ve T6 ısıt işlemleri, İçyapı, Boyutsal kararsızlık, Mekanik özellikler

### Abstract

Zn-15Al-3Cu alloy was produced by permanent mold casting. It was subjected to T5 and T6 heat treatments to obtain dimensional stability and increase its hardness and tensile strength, respectively. Microstructure and mechanical properties of the alloy were studied in both as-cast and heat-treated conditions. In the as-cast condition the alloy had a microstructure consisting of lamellar  $\beta$  dendrites, interdendritic eutectic zinc, aluminium-rich  $\alpha$  and copper-rich  $\epsilon$  particles. T5 heat treatment had no significant effect on the dendritic microstructure of the alloy, but T6 heat treatment replaced the  $\beta$  dendrites by  $\alpha$  and  $\eta$  phases, and broken down the  $\epsilon$  particles. T5 heat treatment caused an increase in the length of the alloy, but decreased its hardness, tensile strength, and percent elongation. However, T6 heat treatment increased both the hardness and tensile strength of the alloy without causing a considerable length change. The effects of T5 and T6 heat treatments on mechanical properties of the alloy were discussed in terms of microstructural changes.

**Keywords:** Zn-15Al-3Cu alloy, T5 and T6 heat treatments, Microstructure, Dimensional instability, Mechanical properties

### 1. Giriş

Çinko esaslı ticari alaşımlar ilk önce 1920'li yılların sonunda Zamak 2, 3, 5 ve 7 adlar altında üretilerek piyasaya sürülmüştür [1-4]. Üretim ve şekillendirilmesi kolay ve ekonomik olan bu alaşımlar yeterli mukavemet ve aşınma dirençleri sayesinde pek çok mühendislik uygulamasında başarıyla kullanılmıştır [1-4]. İkinci Dünya Savaşı sırasında karşılaşılan yatak malzemesi sorununu gidermek amacıyla Almanya'da Zamak alaşımlarından daha yüksek oranlarda alüminyum içeren çinko esaslı alaşımlar üzerine yoğun araştırmalar yapılmıştır [1-5]. Bu çalışmalar sonucunda ALZEN 305 (Zn-30Al-5Cu) ve ALZEN 501 (Zn-50Al-1Cu) adlı ticari alaşımlar geliştirilmiştir [4-6]. Çinko esaslı alaşımlar üzerinde yapılan çalışmalar savaş sonrası dönemde de sürdürülmüş ve 1970'li yıllarda ZA-8, ZA-12 ve ZA-27 adlı alaşımlar geliştirilmiştir [2, 4, 5]. Bu alaşımlar sırasıyla %8, %12 ve %27 oranlarında alüminyum içermektedir [2, 4, 5].

Yapılan inceleme ve değerlendirmeler sonucunda çinko esaslı alaşımların beyaz metal, bronz, pirinç ve dökme demir gibi geleneksel yatak malzemelerine göre bir takım üstünlüklere sahip oldukları görülmüştür [1-8]. Bu üstünlüklerin başında söz konusu alaşımların üretimlerinin kolay ve ekonomik olması, yüksek aşınma direnci ve özgül mukavemete (mukavemet/yoğunluk) sahip olmaları, iyi yüzey kalitesi elde etmeye elverişli olmaları, sert parçacıkları içine alma özelliğine sahip olmaları, yetersiz yağlama durumunda bile ideal tribolojik davranış sergilemeleri ve titreşim sönümleme kapasitelerinin yüksek olması gelmektedir [4-8]. Ancak alüminyum ve bakır içeren çinko esaslı alaşımların bazı dezavantajlara sahip oldukları da gözlemlenmiştir [7-10]. Bu dezavantajların başında söz konusu alaşımların dökülmüş durumda boyutsal kararsızlık sergilemeleri, mekanik özelliklerinin sıcaklığa duyarlı olması ve özellikle mukavemet değerlerinin bazı uygulamalar için yeterli olmaması gelmektedir [7, 8, 10]. Boyutsal kararsızlık problemi, döküm sırasında oluşan yarı kararlı (metastabil) fazların alaşımların kullanımı sırasında kararlı fazlara dönüşmesinden kaynaklanmaktadır [8, 9]. Yapılan çalışmalar sonucunda bu alaşımlara ısıt işlem uygulamak veya uygun alaşım elementi katmak suretiyle hem mekanik özelliklerin iyileştirilebileceği hem de boyutsal kararsızlık probleminin büyük ölçüde giderilebileceği görülmüştür [6, 7, 9, 11]. Bakır oranının %1'i aşması durumunda meydana gelen boyutsal



kararsızlık problemi döküm sonucunda oluşan metastabil  $\epsilon$  fazının kullanım sırasında dörtlü faz reaksiyonu ( $\alpha + \epsilon \rightarrow T' + \eta$ ) ile kararlı  $T'$  ve  $\eta$  fazlarına dönüşmesinden kaynaklanmaktadır [12-14]. Bu dönüşüm sonucunda söz konusu alaşımlarda % 4'e varan oranlarda hacimsel büyüme meydana gelebilmektedir [8,12-14]. Çinko esaslı alaşımların içyapılarını kararlı hale getirmek için uygulanan ısıtma işlemlerinin başında stabilizasyon olarak da adlandırılan T5 ısıtma işlemi gelmektedir [1, 3, 4, 9]. Bu işlem, alaşımların 100-200°C arasındaki sıcaklıklarda uygun bir süre tavlantılarına (yaşlandırma) sonucunda gerçekleştirilmektedir. Ancak alaşımların içyapılarının kararlı hale gelmesini sağlayan bu işlem sertlik ve mukavemet değerlerinin düşmesine yol açtığı bilinmektedir [1, 3, 4, 11, 12]. Diğer taraftan yapılan bazı çalışmalar alüminyum ve bakır içeren çinko esaslı alaşımların sertlik ve mukavemet değerlerinin T6 ısıtma işlemi ile artırılabilirliğini göstermiştir [9, 15, 16]. Çinko esaslı alaşımlar üzerinde son yıllarda yapılan çalışmalar sonucunda üçlü Zn-15Al-3Cu alaşımı ve dörtlü Zn-15Al-3Cu esaslı yeni alaşımlar geliştirilmiştir [17-19]. Ancak T5 ve T6 ısıtma işlemlerinin bu alaşımın yapısal, boyutsal ve mekanik özelliklerine etkilerinin yeterince incelenmediği göze çarpmaktadır. Bu nedenlerden dolayı bu çalışmada T5 ve T6 ısıtma işlemlerinin Zn-15Al-3Cu alaşımının yapısal, boyutsal ve mekanik özelliklerine etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

## 2. Deneysel çalışma

Zn-15Al-3Cu alaşımı kokil döküm yöntemiyle üretildi. Alaşımın üretiminde ticari saflıkta alüminyum (%99,70), yüksek saflıkta çinko (%99,9) ve alüminyum-bakır (Al-50Cu) alaşımı kullanıldı. Alaşımın üretilmesi için belirlenen miktarlardaki alaşım elementleri bir elektrikli pota fırını içerisinde ergitilerek karıştırıldı. Sıvı durumdaki alaşım yaklaşık 600°C döküm sıcaklığından oda sıcaklığında tutulan 45 x 60 x 190 mm boyutlarındaki bir çelik kalıba (kokil) dökülerek katılaştırıldı. Üretilen alaşımın kimyasal bileşimi atomik absorpsiyon yöntemiyle belirlendi. Alaşımın yapısal incelemeleri için alınan numuneler standart metalografi yöntemleriyle hazırlandı ve % 2'lik Nital içerisinde dağıldı. Hazırlanan numuneler önce ışık mikroskopunda daha sonra da taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelendi ve yapısal görüntüler (mikrograf) elde edildi. Ayrıca, bu alaşımın içyapısında bulunan fazların kimyasal bileşim oranları enerji dispersif spektroskopisi (EDS) yöntemiyle belirlendi.

Numunelerin boyutlarının ölçülmesinde  $\pm 0,001$  mm hassasiyetine sahip bir dijital mikrometre kullanıldı. Sertlik ölçümleri Rockwell F yöntemi uygulanarak gerçekleştirildi ve her bir numunenin sertliği 5 ölçümün ortalaması alınarak belirlendi. Çekme deneylerinde ise talaşlı imalat yöntemiyle 8 x 40 TS 138 standartlarına uygun olarak hazırlanan numuneler kullanıldı. Üretilen numuneler  $6,25 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ortalama deformasyon hızında deney tabi tutuldu. Her bir durum için 4 adet çekme deneyi yapıldı ve elde edilen sonuçların ortalaması alınarak alaşımların çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri belirlendi. T5 ısıtma işlemi dökülmüş durumdaki alaşımların 150 °C sıcaklıkta 50 saatlik bir süre, T6 ısıtma işlemi ise 340 °C sıcaklıkta 36 saat süreli çözündürme aşamasından sonra su verilen alaşımın 180 °C sıcaklıkta yaklaşık olarak 5

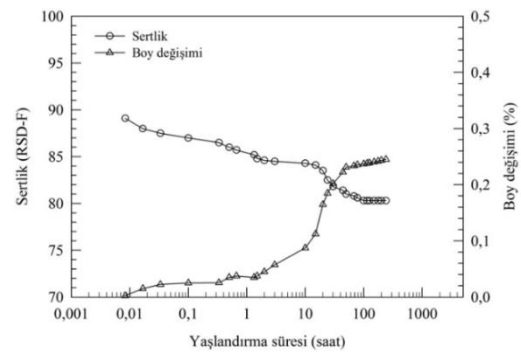
dakikalık bir süre yapay yaşlandırılmalarıyla gerçekleştirildi. Belirtilen yaşlandırma süreleri, alaşımların sertlik ve boyutlarının söz konusu ısıtma işlem koşullarında 240 saatlik (10 gün) yaşlandırma süresi boyunca belirli aralıklarla ölçülmesi sonucunda elde edilen sertlik-yaşlandırma süresi ve boyut değişimi-yaşlandırma süresi eğrilerinden yararlanılarak belirlendi, Şekil 1 ve 2. Sertlik ve boyut değişimlerinin ölçümü için sırasıyla 15 x 10 mm ve 8 x 45 mm boyutlarındaki silindirik numuneler kullanıldı.

## 3. Bulgular

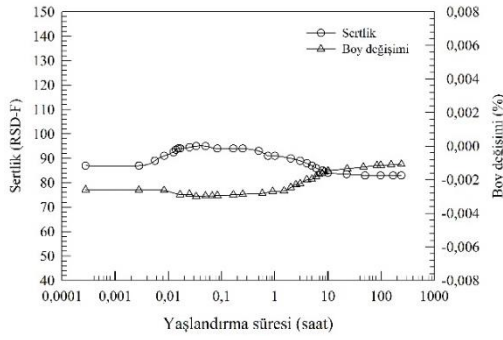
Bu çalışma kapsamında üretilen Zn-15Al-3Cu alaşımının kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir. Bu alaşımın dökülmüş durumdaki içyapısının lamelli  $\beta$  dendritleri ile alüminyumca zengin  $\alpha$ , çinkoca zengin  $\eta$  ve bakırca zengin  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_4$ ) fazından oluştuğu gözlemlendi, Şekil 3. T5 ve T6 ısıtma işlemleri için en uygun yaşlandırma süresini belirlemek amacıyla yapılan deneyler sırasında söz konusu alaşımın sertlik ve boyunda meydana gelen değişimleri gösteren eğriler sırasıyla Şekil 1 ve 2'de verilmiştir. Bu eğriler T5 ısıtma işlemi sırasında söz konusu alaşımın sertliğinin yaklaşık olarak % 10 oranında azalırken, boyunun % 0,24 oranında arttığını ve bu büyüklüklerin yaklaşık 50 saatlik bir süre sonunda hemen hemen sabit değerlere ulaştığını göstermektedir, Şekil 1. T6 işleminin yaşlandırma aşamasının yaklaşık beşinci dakikasında alaşımın sertliğinin yaklaşık olarak % 5 oranında artarak en yüksek değerine ulaştığı gözlemlenmiştir, Şekil 2. Zn-15Al-3Cu alaşımının T5 ve T6 ısıtma işlemleri görmüş numunelerinden SEM ile elde edilen içyapı görüntüleri sırasıyla Şekil 4 ve 5'te verilmiştir. Bu görüntüler, T5 ısıtma işlemi sonunda söz konusu alaşımın dendritik yapısının değişmediğini, T6 ısıtma işlemi sonunda ise lamel yapılı  $\beta$  dendritlerinin yerini  $\alpha$  ve  $\eta$  fazlarının aldığını ve  $\epsilon$  fazının şeklinin değişip boyutunun küçüldüğünü göstermektedir.

Tablo 1. Zn-15Al-3Cu alaşımının kimyasal bileşimi

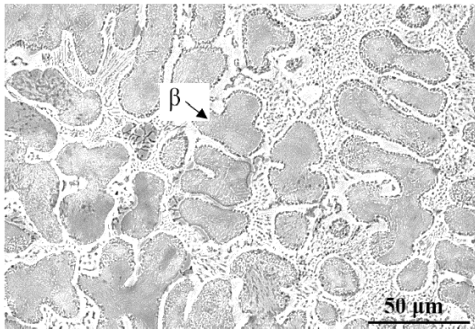
Alaşım	Kimyasal bileşim oranı (% ağırlık)		
	Zn	Al	Cu
Zn-15Al-3Cu	81,9	15,2	2,9



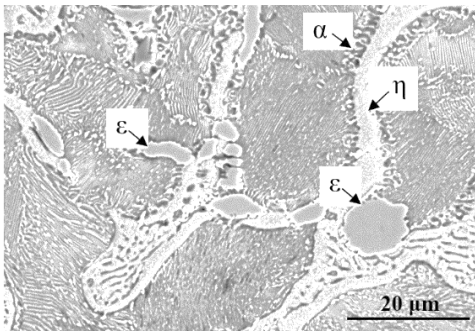
Şekil 1. T5 ısıtma işlemi sırasında Zn-15Al-3Cu alaşımının sertlik ve boyunda meydana gelen değişimleri gösteren eğriler



Şekil 2. T6 ısıl işleminin yaşlandırma aşamasında Zn-15Al-3Cu alaşımının sertlik ve boyunda meydana gelen değişimleri gösteren eğriler

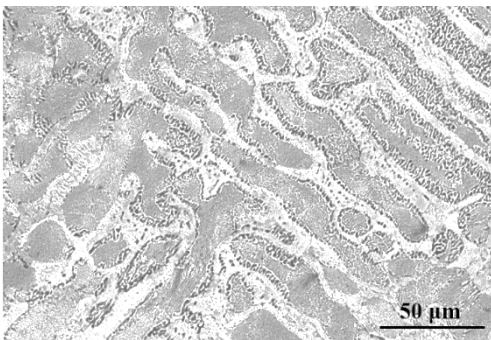


(a)

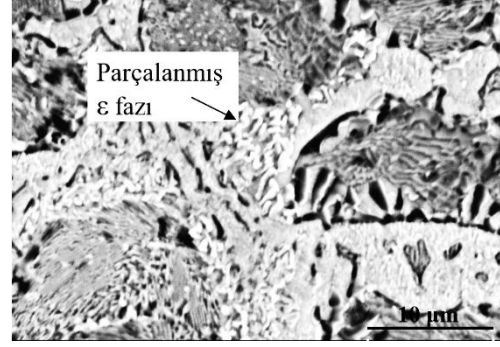


(b)

Şekil 3. Zn-15Al-3Cu alaşımının dökülmüş durumdaki iç yapısının (a) düşük ve (b) yüksek büyültmeli SEM görüntüleri

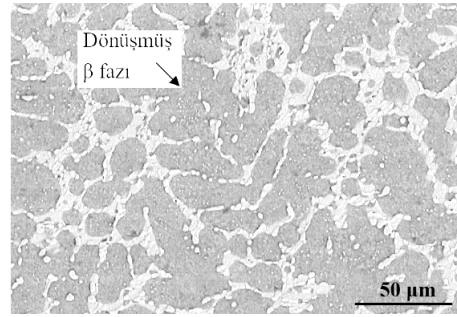


(a)

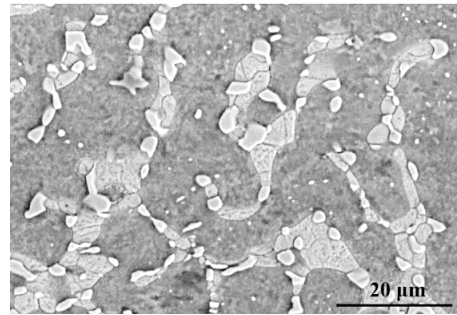


(b)

Şekil 4. Zn15Al-3Cu alaşımının T5 ısıl işlemine tabi tutulmuş numunesinin iç yapısından elde edilen (a) düşük ve (b) yüksek büyültmeli SEM görüntüleri



(a)



(b)

Şekil 5. Zn15Al-3Cu alaşımının T6 ısıl işlemine tabi tutulmuş numunesinin iç yapısını gösteren (a) düşük ve (b) yüksek büyültmeli SEM görüntüleri

Zn-15Al-3Cu alaşımının dökülmüş ve ısıl işlem görmüş durumlardaki sertlik, çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri Tablo 2'de verilmiştir. Bu tablo T5 ısıl işleminin söz konusu alaşımın sertlik, çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerini azaltırken, T6 işleminin sertlik ve çekme dayanımını artırdığını göstermektedir.

Tablo 2. Zn-15Al-3Cu alaşımının dökülmüş ve ısıl işlem görmüş durumlardaki sertlik, çekme dayanımı ve kopma uzaması değerleri

Alaşım	Sertlik (RSD-F)	Çekme dayanımı	Kopma uzaması
--------	--------------------	-------------------	------------------

		(MPa)	(%)
Zn-15Al-3Cu*	90	304	3,1
Zn-15Al-3Cu**	81	235	0,9
Zn-15Al-3Cu***	96	406	2,9

\* Dökülmüş, \*\* T5 ısıtma işlemi görmüş, \*\*\* T6 ısıtma işlemi görmüş

#### 4. İrdeleme

Dökülmüş durumdaki üçlü Zn-15Al-3Cu alaşımının içyapısının lamel yapılı  $\beta$  dendritleri ile alüminyumca zengin  $\alpha$ , çinkoca zengin  $\eta$  ve bakırca zengin  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_4$ ) fazından oluştuğu görüldü, Şekil 3a ve b. Yapılan EDS analizleri bakırın bu alaşımların matrisini oluşturan  $\beta$  fazı içerisinde en yüksek çözünme oranının % 2-3 dolayında olduğunu göstermiştir. Bu duruma göre % 3 oranında bakır içeren Zn-15Al-3Cu alaşımında gözlenen  $\epsilon$  ( $\text{CuZn}_4$ ) fazının  $\beta$  fazı içerisinde çözünemeyen fazlalık bakırın çinko ile reaksiyonu girmesi sonucunda oluştuğu söylenebilir [20-22]. Zn-15Al-3Cu alaşımına uygulanan T5 ısıtma işleminin bu alaşımın metalografik yapısında belirgin bir değişime yol açmadığı, ancak  $\epsilon$  parçacıklarının parçalanarak boyutlarının azalmasına neden olduğu görüldü, Şekil 4b. Bakır içeren çinko esaslı üçlü alaşımlar üzerinde daha önceden yapılan çalışmalar sonucunda da benzer sonuçlar elde edilmiş ve bu sonuçlar ısıtma işlemi sırasında meydana gelen faz dönüşümlerine göre açıklanmıştır [9, 23-25]. Şöyle ki, T5 ısıtma işlemi kritik dönüşüm sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta uygulandığından bu işlem sırasında yalnız metastabil  $\epsilon$  fazı dönüşüme uğrayarak kısmen parçalanmaktadır. T6 ısıtma işleminin lamel yapılı  $\beta$  fazının ortadan kalkarak bunun yerini  $\alpha$  ve  $\eta$  fazlarının almasına yol açtığı görüldü, Şekil 5. Bu durum işlem sırasında elde edilen aşırı doymuş  $\beta$  katı çözeltisinin yaşlandırma sırasında  $\alpha$  ve  $\eta$  fazlarına dönüşmesinden kaynaklanmaktadır [9, 15, 24, 31].

Zn-15Al-3Cu alaşımının sertlik, çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerinin uygulanan T5 ısıtma işlemi sonunda azaldıkları görüldü, Tablo 2. Gözlenen bu değişim, döküm sırasındaki denge dışı soğumadan kaynaklanan artık gerilmelerin T5 ısıtma işlemi sırasında azalmasından ve  $\epsilon$  fazının kısmen parçalanmasından kaynaklanmış olabilir.  $\epsilon$  fazının parçalanarak keskin köşeli ince parçacıklara dönüşmesi kopma uzamasının düşmesinde rol oynamış olabilir [26]. T6 ısıtma işleminin alaşımın sertlik ve çekme dayanımı değerlerini önemli ölçüde artırırken, kopma uzaması değerini fazla etkilemediği görüldü, Tablo 2. Bu durum aşırı doymuş  $\beta$  katı çözeltisinin yaşlanma davranışı ile açıklanabilir. Aşırı doymuş katı çözeltilerin yaşlandırılmaları sırasında ikinci faz parçacıklarının çökeldiği bilinmektedir [27 - 29]. Bu parçacıkların çökmesi sırasında oluşan bağdaşıklık veya uyumluluk gerilmeleri  $\beta$  fazının kafes yapısının çarpılmasına ve dolayısıyla alaşımın sertlik ve çekme mukavemetinin artmasına neden olmaktadır [27 - 29]. T6 ısıtma işlemi sırasında alaşımın boyunda meydana gelen azalma ise, dönüşüm ürünlerinden biri olan  $\eta$  fazının birim hücrelerinin hacminin  $\beta$  fazından söz konusu değerinden daha küçük olmasından kaynaklanmış olabilir [30 - 34].

#### 5. Sonuçlar

- I. Zn-15Al-3Cu alaşımının içyapısı  $\beta$  dendritleri ile bunları çevreleyen çinkoca zengin  $\eta$ ,  $\alpha$  ve  $\epsilon$  fazlarından oluşmaktadır.
- II. Zn-15Al-3Cu alaşımına uygulanan T5 ısıtma işlemi alaşımın dendritik yapısını etkilememekte, ancak  $\epsilon$  fazının parçalanarak boyutunun küçülmesine yol açmaktadır.
- III. T5 ısıtma işlemi Zn-15Al-3Cu alaşımında boyutsal kararlılık sağlamakta ancak bu alaşımın sertlik, çekme dayanımı ve kopma uzaması değerlerinin azaltılmasına neden olmaktadır.
- IV. T6 ısıtma işlemi Zn-15Al-3Cu alaşımının içyapısındaki lamel yapılı  $\beta$  dendritlerinin yerini  $\alpha$  ve  $\eta$  fazlarının almasına ve  $\epsilon$  fazının hem şeklinin değişmesine hem de boyutunun azalmasına yol açmaktadır.
- V. T6 ısıtma işlemi Zn-15Al-3Cu alaşımının kopma uzaması değerini fazla etkilemeden sertlik ve çekme dayanımı değerlerini önemli ölçüde artırmaktadır.

#### Teşekkür

Bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi tarafından desteklenmiştir. (Kod No: 2008.112.03.2).

#### 6. Kaynaklar

- [1] Savaşkan, T., The Structure and Properties of Zinc-Aluminium Based Bearings Alloys, PhD Thesis, University of Aston Birmingham, 1980.
- [2] Goodwin, F.E. and Ponikvar, A.L., Engineering Properties of Zinc Alloys, International Lead Zinc Research Organization, Third Edition, USA, 1989.
- [3] Gervais, E., Barnhurst, R.J. and Loong, C.A., An Analysis of Selected Properties of ZA Alloys, JOM-J. MIN. MET. MAT. S., 37(11), 43-47, 1985.
- [4] Skenazi, A.F., Pelerin, J., Coutsouradis, D., Magnus, B. and Meeus, M., Some Recent Developments in the Improvement of the Mechanical Properties of Zinc Foundry Alloys, Metallwissenschaft und Technik, 37 (9), 898-902, 1983.
- [5] Gervais, E., Levert, H. and Bess, M., The Development of a Family of Zinc-Based Foundry Alloys, American Foundrymen's Society Transaction, 88, 183-194, 1980.
- [6] Lee, P.P., Savaşkan, T. and Laufer, E., Wear Resistance and Microstructure of Zn-Al-Si and Zn-Al-Cu Alloys, Wear, 117, 79-89, 1987.
- [7] Prasad, B.K., Effects of Silicon Addition and Test Parameters on Sliding Wear Characteristics of Zinc-Based Alloy Containing 37,5% Aluminium, Mater. Trans., JIM., 38(8), 701-706, 1997.

- [8] Savaşkan, T. and Alemdağ Y., Effects of Pressure and Sliding Speed on the Friction and Wear Properties of Al-40Zn-3Cu-2Si Alloy: A Comparative Study with SAE 65 Bronze, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 496, 517-523, 2008.
- [9] Savaşkan, T. and Murphy, S., Mechanical Properties and Lubricated Wear of Zn-25 Al Based Alloys, *Wear*, 116, 221-224, 1987.
- [10] Zhu, Y., Yan, B. and Huang, W., Bearing Wear Resistance of Monotectoid Zn-Al Based Alloy (ZA-35), *J. Mater. Sci. Technol.*, 11, 109-113, 1995.
- [11] Calayag, T. and Ferres, D., High-Performance, High-Aluminum Zinc Alloys for Low-Speed Bearings and Bushings, *SAE Annual Conference*, Paper No 820643, 2241-2251, 1983.
- [12] Köster, W. and Moeller, K., On the Synthesis and Constitution of Zinc-Copper-Aluminum Alloys. II. The Correlation of CuAl with the Ternary Crystalline Phase, *Z. Metallkd.*, 33, 284-288, 1941.
- [13] Köster, W., On the Synthesis and Constitution of Alloys of Brass. III. Review of the Equilibrium in Copper-Aluminum-Zinc System, *Z. Metallkd.*, 33, 289-296, 1941.
- [14] Köster, W. and Moeller, K., The Constitution and Volume Changes of Zn-Cu-Al Alloys. V. The Division of the Ternary Phases at Low Temperatures, *Z. Metallkd.*, 34, 206-207, 1942.
- [15] Prasad, B.J., Influence of Heat Treatment Parameters on the Lubricated Sliding Wear Behaviour of a Zinc Based Alloy, *Wear*, 257 (2004) 1137-1144.
- [16] Jovanović, M.T., Bobić, I., Djurić, B., Grohovac, N. ve Ilić, N., Microstructural and Sliding Wear Behaviour of a Heat-Treated Zinc-Based Alloy, *Tribology Letters*, 25 (2007) 173-184.
- [17] Savaşkan, T. and Hekimoğlu, A.P., Effect of quench-ageing treatment on the microstructure and properties of Zn-15Al-3Cu alloy, *Int. J. Mater. Res.* 106, 481-487, 2015.
- [18] Hekimoğlu, A.P. and Savaşkan, T., Structure and mechanical properties of Zn-(5-25) Al alloys, *Int. J. Mater. Res.* 1084-1089, 105, 2014.
- [19] Savaşkan, T. and Hekimoğlu, A.P., Microstructure and Mechanical Properties of Zn-15Al-Based Ternary and Quaternary Alloys, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 603, 52-57, 2014.
- [20] Savaşkan, T., Hekimoğlu, A.P. and Pürçek, G., Effect of Copper Content on the Mechanical and Sliding Wear Properties of Monotectoid-Based Zinc-Aluminium-Copper Alloys, *Tribol. Int.*, 37, 45-50, 2004.
- [21] Savaşkan, T., Pürçek, G. and Hekimoğlu, AP., Effect of Copper Content on the Mechanical and Tribological Properties of ZnAl27-Based Alloys, *Tribol. Lett.*, 15(3), 257-263, 2003.
- [22] Savaşkan, T., Bican, O. and Alemdağ, Y., Developing Aluminium-Zinc-Based a New Alloy for Tribological Applications, *J. Mat. Sci.*, 44, 1969-1976, 2009.
- [23] Savaşkan, T. and Bican, O., Effects of Silicon Content on the Microstructural Features and Mechanical and Sliding Wear Properties of Zn-40Al-2Cu-(0-5)Si Alloys, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, 404, 259-269, 2005.
- [24] Prasad, B.K., The Effect of Heat Treatment on Sliding Wear Behaviour of a Zinc- Based Alloy Containing Nickel and Silicon, *Tribol. Lett.*, 15(3), 333-341, (2003).
- [25] Prasad, B.J., Influence of Heat Treatment Parameters on the Lubricated Sliding Wear Behaviour of a Zinc Based Alloy, *Wear*, 257, 1137-1144, 2004.
- [26] Bobic, B., Mitrovic, S., Babic, M., Vencel, A. and Bobic, I., Corrosion Behavior of the As-Cast and Heat-Treated ZA27 Alloy, *Tribology in Industry*, 33 (2011) 87-93.
- [27] Avner S.H., *Introduction to Physical Metallurgy*. Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1974.
- [28] Ashby M.F. and Jones D.R.H., *Engineering Materials*. Pergamon Press, Oxford, 1983.
- [29] Callister W.D., *Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, New York, 2007.
- [30] Zhu, Y.H., General Rule of Phase Decomposition in Zn-Al Based Alloys (II)-On Effects of External Stresses on Phase Transformation, *Mater. Trans.*, 11, 3083-3097, 2004.
- [31] Savaşkan, T. and Murphy, S., Decomposition of Zn-Al Alloys on Quench-Aging, *Mater. Sci. Technol.*, 6, 695-703, 1990.
- [32] Zhu, Y.H., Lee, W.B., Yeung, C.F. and Yue, T.M., EBSD of Zn-Rich Phases in Zn-Al-Based Alloys, *Mater. Charact.*, 46, 19-23, 2001.
- [33] To, S., Zhu, Y.H., Lee, W.B. and Liu, X.M., Dynamic Electropulsing Induced Phase Transformations in a Furnace Cooled Zn-Al Based Alloy (ZA22), *Mater. Trans.*, 51, 1997-2004, 2010.
- [34] Murphy, S., The Structure of the T'-Phase in the System Al-Cu-Zn, *Met. Sci.* 9, 163-168, 1975



# THE SPECTRAL LIGHT TRANSMITTANCE OF OPHTHALMIC OPTICAL LENSES

## OFTALMİK OPTİK LENSlerin SPEKTRAL IŞIK GEÇİRGENLİKLERİ

Tuba ÖZDEMİR<sup>a</sup>, Firdevs Banu ÖZDEMİR<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Bartın Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikleri Bölümü, 74100, Bartın, Türkiye  
E-posta: tozdemir@bartin.edu.tr

<sup>b</sup>Beykent Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikleri Bölümü, 34520, İstanbul, Türkiye  
E-posta: fbanuozdemir@beykent.edu.tr

### Özet

Bu çalışma, göz refraksiyon kusurlarının düzeltilmesinde kullanılan oftalmik optik lenslerin, elektromanyetik spektrumun görünür ışık (Visible) ve ultraviyole radyasyon (UVR) bölgesini kapsayan aralıkta ışık geçirgenlik özellikleri hakkında bilgi vermektedir. Oftalmik optik lenslerin fiziksel özellikleri belirlenerek ışık geçirgenlik analizleri UV-vis spektrofotometre cihazı ile incelenmiştir. Bunun yanında, gözün optik yapısı incelenerek geometrik optik ve görme optiği gibi temel konuları oluşturan oftalmik optik lenslerin genel özellikleri, lens seçeneklerinde dikkat edilmesi gereken noktalar göz sağlığı ve görme olayı ile birlikte çalışmada açıklanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Optik, Oftalmik, Lens, Diyoptri, Geçirgenlik

### Abstract

This study was carried out to provide information about light transmittance properties of prescription ophthalmic optical lenses used in the correction of refraction errors in visible light (Vis) and ultraviolet radiation (UVR) regions. The light transmittance analysis of ophthalmic optical lenses that is investigated the physical characteristics were examined by UV-vis spectrophotometer device. Through investigation of the eye's optical structure, general characteristics of optical lenses, comprising necessary basic topics such as geometrical optics and visual optics, as well as the situations to be regarded about lens options, are explained in close connection with eye health and eye vision.

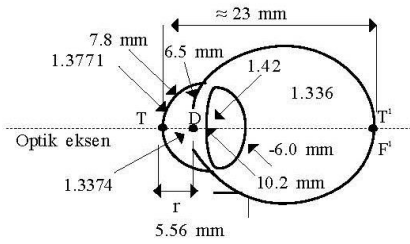
**Keywords:** Optics, Ophthalmic, Lens, Diopter, Transmittance

### 1. Giriş

Sağlık alanında kullanılan oftalmik optik lensler "gözlük camları", "kontakt lensler", "intraoküler lensler", "filtre" ve "az görme gereçleri" dir.

Göz, görüntü algılama yeteneğine sahip olan hassas ve fonksiyonel bir organımızdır. Göz kornea, kristal lens, iris ve retinadan oluşur. Kornea ve kristal lensin her ikisi de yakınsak yapıdadır. Dış ortamdaki gelen ışınlar retina üzerinde toplanır, oluşan görüntü beyine iletilir ve işlevsellik kazanır [1]. Gözün toplam kırıcılığı ortalama olarak +62.00 diyoptridir (D) ve bu kırıcılığın yaklaşık %70' ini kornea oluşturur. Korneanın ön yüzü +48.80 D ve arka yüzü ise -5.80 D' lik kırma gücüne sahiptir. Toplamda ise kornea +43.00 D' lik kırma gücüyle gözün en önemli kırıcı ortamıdır. Lensin toplam kırma gücü ortalama +19.00 D' dir [2]. Şekil 1' de verildiği gibi, gözün korneası, 7.80 mm iç eğrilik yarıçaplı, 6.50 mm dış eğrilik yarıçaplı ve 1.3771 indeks değerli küresel bölümden oluşur. Lensin iç ve dış yüzeyleri sırasıyla 10.20 mm ve -6.00 mm eğrilik yarıçaplı bikonveks özelliğe sahiptir. Lensin iç yapısı tabakalıdır ve indeksi merkezde daha fazla olup değeri 1.42' dir. Gözün aköz ve vitröz hücrelerin refraktif indeksleri sırasıyla 1.3374 ve 1.336' dır [3]. Görme olayı geometrik optik açıdan ışığın geometrik davranışını, ortamdaki hızı, dalga boyu ve frekansı, saçılımı, yayılımı, difraksiyonu, absorpsiyonu, polarizasyonu, dalga cephelerini, basit dalga özelliklerini noktasal kaynaklar ile açıklamaktadır. Bunun yanında geometrik optik, elektromanyetik radyasyon, reflektans, abbe değeri, ışık diyagramları, refraktif kusurlar, optik eksen, odak noktası, diyoptrik güç, sferik ve silindirik lensler, konveks/konkav lensler ve türevlerinin terminolojisi, prizma-prizmatik camlar ve Prentice kuralı hakkında önemli bilgiler sunar. Görme optiği açısından gözlük lensleri ve düzeltmeleri, emetropi, ametropi, miyopi, hipermetropi, eksen üzerinde astigmatizma, astigmatik sistemler, vertex güçler, aberasyonlar, görme keskinliği diğer konular arasındadır [4-9].



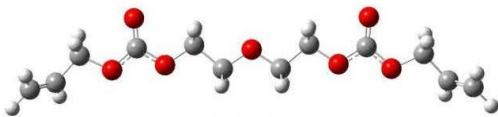


Şekil 1. Gözün fiziksel parametreleri [3]

Yanlış aydınlatılan ortamlarda uzun süre kalmak göz yorgunluğuna, göz kuruluğuna ve baş ağrısına neden olmaktadır. Bu yüzden, hastanın kullanacağı oftalmik optik lenslerin ışık geçirgenliklerinin ve yansımalarının incelenmesi göz sağlığının korunması açısından önemlidir. UVR (Ultraviyole Radyasyon) ve HEV (Yüksek Enerjili Görünür Işık)'e maruz kalma ile gözün zarar alma riski coğrafik bölge, yükseklik, günün bazı zamanları, konum, ilaç tedavileri gibi birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Ulusal Hava Servisi (NWS) tarafından geliştirilen UV-İndeks çalışması ultraviyole radyasyonun zararlı ışınları hakkında bilgi vermektedir. Gözün ultraviyole radyasyondan etkilenmesi ile ortaya çıkan birçok etkisi mevcuttur. Bunlar; photokeratitis, konjunktivit, yaş ile ilişkili katarakt, pterijum, göz etrafındaki deri kanseri, korneal dejeneratif değişiklikleri gibi çeşitli göz hastalıklarıdır [10-12].

Oftalmik optik lensler, organik ve mineral camlar olarak ikiye ayrılmaktadır. Günümüz teknolojisinde refraksiyon kusurlarını düzeltmek için kullanılan lenslerin %90' ından çoğu organik lensdir. Organik lensler, kendi içerisinde, CR-39 lens (Şekil 2), yüksek kırıcılık indeksli organik lens, polikarbonat ve triveks lens olarak sınıflandırılır [8]. Göz sağlığında kullanılan optik camlar üretim sürecinde ilk üretim blank lens, ön yüzeyin işlenmesi ile yarı-bitmiş lens, ön ve arka yüzeyin numaralandırılmasıyla tam-bitmiş lens ve son adım kaplama teknolojisi olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Blank lens, iki yüzeyi işlenmemiş lensdir. Yarı-bitmiş lens, arka yüzeyi bitmemiş lensdir. Ön yüzünün temel eğrilik değeri var. Bitmiş lens, lensin ön ve arka yüzünün optik yüzeyi, optik gücü reçeteye uygun olarak tamamlanmıştır.

Cam üretimi yapılmayan ülkelerde, optik lensler, optik cam fabrikalarına yarı-işlenmiş lens halinde girmektedir. Çeşitli cam fabrikalarında yarı-işlenmiş ürün, işlendikten ve çeşitli multi-kaplama işlemleri uygulandıktan sonra optik mağazalara dağıtılmaktadır.



Şekil 2. CR-39 monomeri

Lens materyalleri diethylene glycol bis (allylcarbonate) reçineler, polikarbonat reçineler, poli(metil metakrilat) reçineler, polistiren reçineler olarak çalışmalarda gruplandırılır. Oftalmik lenslerin üretiminde çeşitli dökme metotları ile çalışılmaktadır [13-15]. Mineral gözlük camları, crown cam, borosilikat cam, flint cam ve ağır flint cam şeklinde sınıflara ayrılır. Mineral camın ana maddesi olan kum (silisyum)' dan üretilir. İçeriğinde %60-%70 oranında silisyum oksit  $SiO_2$  bulunur. Bileşimin geri kalanında alüminum oksit ( $Al_2O_3$ ), demir oksit ( $Fe_2O_3$ ), titanyum dioksit ( $TiO_2$ ), kalsiyum oksit ( $CaO$ ), magnezyum oksit ( $MgO$ ), sodyum oksit ( $Na_2O$ ), potasyum oksit ( $K_2O$ ), sülfür trioksit ( $SO_3$ ) ve baryum oksit ( $BaO$ ) bulunur.

Kaplama teknolojisi, optik camların fiziksel özelliklerini iyileştiren diğer bir çalışma konusudur. Optik lens üzerine tek tabakalı ve çok tabakalı kaplamalar yapılabilmektedir. Bu kaplamalar antirefle kaplama, sertlik kaplaması, su itici kaplama, ayna kaplama, renk kaplama, fotokromik kaplama ve buhar önleyici kaplama olmak üzere yedi grupta sınıflandırılır [16-17].

Organik lensler için yaygın olarak kullanılan minimum ve maksimum indeks aralığı 1.50 -1.74 ve mineral camlar için 1.50-1.90 aralığındadır. Yaygın olarak kullanılan oftalmik optik lensler 1.50, 1.53, 1.56, 1.57, 1.58, 1.59, 1.60, 1.61, 1.67, 1.74 indeksli üretilmiş olan lenslerdir.

Bu çalışmada, göz refraksiyon (kıırma) kusurlarının düzeltilmesinde kullanılan oftalmik optik lenslerin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir, ışık geçirgenlikleri analiz edilmiştir ve sonuçlar geometrik optik ve görme optiği konuları ile bağlantılı olarak açıklanmıştır.

### 3. Metot

Lensin diyoptrik gücü, lensin geometrik ve fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Işık geçirgenlik ölçümlerinde, pozitif (+) ve negatif (-) güçlü sferik lensler ile çalışılmıştır. 1.50 indeksli sferik +0.00 D, +1.00 D, +2.00 D, +3.00 D, +4.00 D, +5.00 D; 1.56 indeksli sferik +0.00 D ve +1.00 D; 1.50, 1.56 ve 1.57 indeksli sferik -1.00 D numaralı anti-refle kaplı organik lenslerin ışık geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır. UV-vis spektrofotometre cihazında ölçümler üç kez art arda alınarak gerçekleştirilmiştir. Tablo 1' de verilen monofokal ve multifokal organik lenslerin fiziksel özellikleri incelenmiştir. Tablo 2' de görüldüğü gibi, fiziksel ölçümlerde lenslerin çapı (R), temel eğrilikleri (BC), dioptrileri (D), sagittal derinlikleri (S), plano-konveks, plano-konkav, bi-konveks, bi-konkav, meniskus lensleri içeren yüzeyleri, sferik yüzeyleri (SPH), sferosilindirik yüzeyleri, kenar kalınlıkları (ET), optik merkezleri (OC), odak noktaları (F) ve kırılma indisleri (n) çalışılmıştır.

### 3.1. Optik Fizik

Günümüzde göz bozuklukları, kullandığımız elektronik, bilgisayar gibi teknolojiler olmak üzere birçok nedene bağlı olarak artmaktadır. Refraktif kusurların ve göz kaymalarının düzeltilmesinde sferik, silindirik, sferosilindirik ve prizmatik lensler kullanılmaktadır. Bu lensler kendi aralarında organik, mineral, tek odaklı, çok odaklı ve (-), (+) güçlü diyoptrili olmak üzere sınıflandırılır.

Sferik lensler, kendi içerisinde sferik konveks ve sferik konkav olarak gruplandırılmaktadır. Sferik konveks lensler, taban tabana prizma sistemi ile üretilen, pozitif (+) diyoptrik gücü olan yakınsak lenslerdir. Lensin merkezi daha kalındır, ince kenarlı lenslerdir ve gelen ışığı içe doğru kırdıkları için konverjan özellik gösterirler, hipermetropi ve presbiyopi refraksiyon kusurlarının düzeltilmesinde kullanılırlar. Sferik konkav lensler, tepe tepeye prizma sistemi ile üretilen, negatif (-) diyoptrik gücü olan iraksak lenslerdir. Lensin merkezi daha incedir, kalın kenarlıdır ve gelen ışığı dışa doğru kırdıkları için diverjan özellik gösterirler, miyopi refraksiyon kusurunun düzeltilmesinde kullanılırlar. Silindirik lenslerin tek bir yönde belirgin diyoptrik bir gücü ve aks değeri vardır. Bir oftalmik lens iki yüzeye sahiptir. Lensin toplam diyoptrik gücü, yüzeylerin diyoptrik gücünün toplamına eşittir. Lensin diyoptrik gücü,  $1 (D) = 1/f (m)$  odak uzaklığıyla ters orantılı olarak değişir. Silindirik lensler, astigmatizma kusurunun düzeltilmesinde kullanılır. Sferosilindirik lensler ise küre ile silindir kesitinin birleşiminden oluşmaktadır. Ayrıca her iki meridyende de lensin kırma gücü vardır. Sferosilindirik lensler sferik güç, silindirik güç ve lensin aksı ile açıklanır. Şekil 3' de verildiği gibi, sferik lens her meridyende aynı diyoptrik gücü (D) ve sfero-silindirik bir lens farklı meridyenlerde farklı diyoptrik gücü açıklamaktadır.



Şekil 3. 30° silindirin aksı ve meridyenlerde diyoptrik güç değerleri

Tablo 2. Oftalmik lenslerin fiziksel parametreleri

Refraktif indeks (n)	1.50	1.53	1.56	1.57
Diyoptri	(-) 1.00 D; (+) 0.00 D	(-) 0.50 D; (+) 0.00 D	(-) 1.00 D; (+) 0.00 D	(-) 1.00 D; (+) 0.00 D
Çap (R)	70 mm	70 mm	70 mm	70 mm
Merkez kalınlık	1.8 mm	1.8 mm	1.75 mm	2.05 mm
Kenar kalınlık	2.6 mm	2.3 mm	2.5 mm	3 mm
Kaplama	AR Kaplama	Krizal Kaplama	AR Kaplama	AR Kaplama
Lens Türü	Organik	Trievks	Organik	Organik

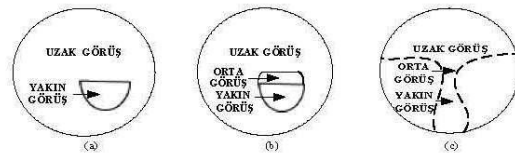
  

Refraktif indeks (n)	1.50	1.58	1.59	1.60
Diyoptri	(-) 4.00 D; (+) 0.00 D	(-)1.00 D; (+) 0.00 D	(-)1.00 D; (+) 0.00 D	(-) 0.50 D; (+) 0.00 D
Çap (R)	65 mm	70 mm	70 mm	75 mm
Merkez kalınlık	1.2 mm	1.7 mm	1.7 mm	1.8 mm
Kenar kalınlık	4.4 mm	2.7 mm	2.55 mm	2.3 mm
Kaplama	Kaplanasız	AR Kaplama	AR Kaplama	AR Kaplama
Lens Türü	Organik	Organik	Polikarbonat	Organik

Refraktif indeks (n)	1.50	1.61	1.67	1.74
Diyoptri	(-) 2.75 D; (-) 0.75 D	(-) 2.25 D; (+) 0.00 D	(-) 6.00 D; (+) 0.00 D	(-) 5.00 D; (+) 0.00 D
Çap (R)	70 mm	75 mm	80 mm	75 mm
Merkez kalınlık	1.5 mm	1.3 mm	1.1 mm	1.05 mm
Kenar kalınlık	3.95 mm	3.3 mm	6.5 mm	3.9 mm
Kaplama	AR Kaplama	AR Kaplama	Krizal Kaplama	Krizal Kaplama
Lens Türü	Organik	Organik	Organik	Organik

Miyopi, hipermetropi, astigmatizma ve presbiyopi, tek bir refraksiyon kusuru olması durumunda, tek görüşlü lenslerle düzeltilir. Tek görüşlü lens (monofokal/tek odaklı lens) sferik veya sferosilindirik bir lensdir. Multifokal, çok görüşlü bir lensdir ve bifokal, trifokal, progresif lens olarak Şekil 4' te açıklanmıştır.



Şekil 4. a) Bifokal lens b) Trifokal lens c) Progresif lens

Tablo 1. Monofokal ve multifokal lensler

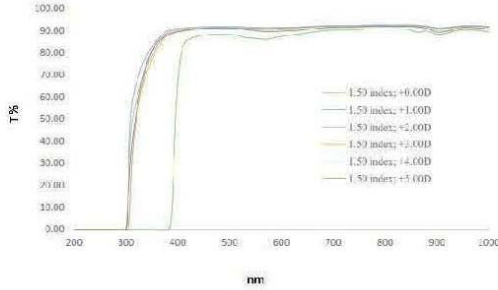
L e n s l e r	Monofokal		Multifokal		Prizmatik
	Organik	Mineral	Bifokal	Progresif	

Görünür ışık ve morötesi ( $3.10^{14}$  Hz -  $3.10^{16}$  Hz) aralığı elektronik spektroskopi bölgesi olarak adlandırılır, çünkü değerlik elektronlarının enerjileri arasındaki fark kadar enerji içerir. Değerlik elektronun uyarılması molekülde elektronların hareket etmesini ve dipol momentinin değişmesini açıklar. Ultraviyole ve görünür ışık, elektromanyetik spektrumun küçük bir aralığında yer alır.

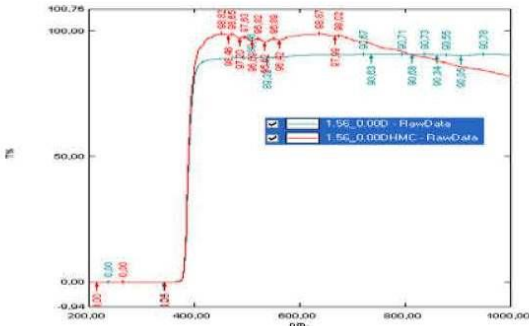


Lens materyallerinin UVR (UVA (315 nm-380 nm), UV-B (280 nm-315 nm), UV-C (100 nm-280 nm)), Görünür ışık (380 nm-780 nm), IR (IRA (780 nm-1400 nm)) bölgesinde ışık geçirgenlik analizleri Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7' de grafiksel olarak verilmiştir.

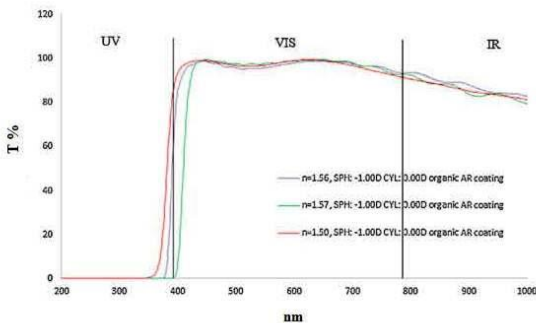
Elektronik spektroskopi, ultraviyole ve görünür ışık aralığında, kalitatif ve kantitatif analizlerde ve yapı tayininde sıklıkla kullanılır. Spektroskopi ölçüm cihazında çift ışın demetleri birbirlerinden ayrı biçimde silikon fotodiyot detektöre ulaşır. Detektörler arasındaki akım farkı absorpsiyonu veya geçirgenliği belirlemek için kullanılır. Oftalmik optik lenslerin ışık geçirgenlik ölçümleri, UV-1800 model Shimadzu spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır. Deneysel ölçümlerde genel olarak 200nm-1000nm aralığında dalga boyu taraması yapılarak spektrum mod kullanılmıştır [18, 21].



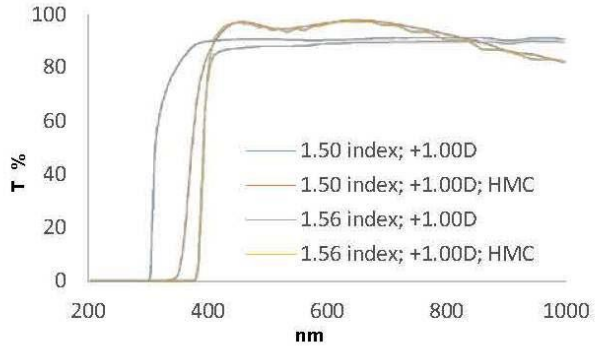
Şekil 5. Çeşitli diyoptrilerde kaplamasız 1.50 indeksli organik lenslerin ışık geçirgenlik analizi



Şekil 6. Kaplamalı ve kaplamasız 1.56 indeksli organik lenslerin ışık geçirgenlik analizi



Şekil 7. 1.50, 1.56, 1.57 indekslerde, (-) diyoptrilli lenslerin ışık geçirgenlikleri [21]



Şekil 8. Kaplamalı ve kaplamasız 1.50 ve 1.56 indeksli organik lenslerin ışık geçirgenlik analizi

#### 4. Sonuçlar

Bu çalışmada ışığın optik lens üzerinde etkisi incelenmiştir ve oftalmik lens materyallerinin fiziksel ve optik özelliklerini belirlemek için ışık geçirgenlik analizi yapılmıştır. Fiziksel ölçümlerde lenslerin diyoptrik güç değerleri, çapları, merkez kalınlıkları, kenar kalınlıkları ve indisleri verilmiştir. Çalışmanın sonucunda, oftalmik lense gelen ışığın görünür bölge aralığında yaklaşık olarak %5-%10 oranında yansıdığı görülmüştür. Görünür ışık bölgesinde yansıma oranının az ve ışık geçirgenlik değerinin yüksek olması lenslerin sağlıklı kullanımı açısından önemlidir.

Tablo 3. Lenslerin diyoptrilerinin okunması

Sferik Lens (-1.00D; 0.00D)	Silindirik Lens (0.00D; +2.00D)
Sferosilindirik Lens (-2.75D;-0.75D)	Progresif Lens (+1.50D; Add: +1.75D)
Prizmatik Lens (3ΔD)	

Tablo 3' de sferik, silindirik, sferosilindirik, progresif ve prizmatik lenslerin diyoptrik güçleri manuel fokometre ile okunmuştur. Şekil 5' de verilen kaplamasız 1.50 indeksli sferik organik lensler incelendiğinde diyoptrisi yüksek olan lenslerin merkez kalınlığı değiştiği için ışık geçirgenlik değerlerinin görünür bölgede yüksek olduğu görülmüştür. Kaplamalı ve kaplamasız 1.56 indeksli organik lensin ışık geçirgenlik grafiği Şekil 6' da verilmiştir ve görünür bölgede (400nm-780nm) 1.56 indeksli kaplamalı ve kaplamasız organik camların en yüksek ortalama geçirgenlik değerleri sırasıyla % 98.87 ve % 90.71 olarak ölçülmüştür. Ayrıca, 1.50, 1.56 ve 1.57 indeksli anti-refle kaplı sferik organik lenslerin ışık geçirgenlik analizleri incelenmiştir. 1.50 ve 1.56 indeksli anti-refle kaplamalı optik lenslerin UV-A (315 nm-380 nm) aralığında zararlı ışığı geçirdiği, 1.57 indeksli sferik lensin ise UV-A aralığında ışığı geçirmediği Şekil 7' de görülmektedir. Kaplamalı ve kaplamasız 1.50 ve 1.56 indeksli sferik organik lenslerin ışık geçirgenlik analizleri karşılaştırıldığında, HMC kaplamalı lenslerin görünür bölgede ışık geçirgenlik değerlerinin yüksek olduğu Şekil 8' de görülmektedir. Sonuç olarak, oftalmik lenslerin kaplama özelliğinin, indeks değerinin ve merkez kalınlığının ışık geçirgenlik, yansıma, absorpsiyon ve moleküler spektroskopisi çalışmalarında önemli olduğu açıklanmıştır [21].

## 5. Tartışma

Optik, ışığın davranışını, ışığın özelliklerini ve madde ile etkileşimini incelemektedir. Ayrıca, optik çalışmalarda elektromagnetik spektrumun geniş aralığında çalışılan ışık ölçüm çalışmaları, tüm oftalmik camların özelliklerini belirme de önemlidir. Elektromanyetik spektrumdaki bu görünür ışık, gözün refraksiyon kusurlarının belirlenmesinde, göz hastalıklarını tespit etmek amacıyla ve göz tedavilerinin uygulanmasında kullanılmaktadır.

TS EN 165, TS 5560 EN 166, TS EN 167, TS 5558 EN 168, TS EN 169, TS EN 170, TS 8435 EN 171, TS EN 172, TS EN 172/A1, TS EN 172/A2, TS EN 174, TS 6860 EN 175, TS EN 207, TS EN 208, TS EN 379+A1, TS EN 1731, TS EN 1836 +A1, TS EN ISO 8980-4, TS 5560 EN 166, TS EN ISO 12870, TS EN ISO 7998, TS EN 1938, TS EN 13178, TS EN ISO 8624, TS EN ISO 9456, TS ISO 9211-1, TS EN ISO 11380, TS EN ISO 11381, TS EN 14458 göz ve göz korumasına ilişkin verilen optik standartlardır. Bu standartlara uygun oftalmik lenslerin kullanılması ve göz sağlığı açısından incelenmesi gereklidir. Bu çalışma ile oftalmik optik lensler göz sağlığı açısından değerlendirilmiştir, ultraviyole radyasyon ve görünür bölge aralığında ışık geçirgenlik analizleri yapılmıştır. Ultraviyole radyasyon bölgesinde ışık geçirgenlik değerinin %0, görünür bölge aralığında %85 ve üzeri olan oftalmik optik lenslerin tercih edilmesinin göz sağlığı ve göz standartları açısından uygun olduğu bu çalışmada görülmüştür. Bu çalışma, Bartın Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 2013.1.83. proje numaralı araştırma projesi ile desteklenmiştir [21].

## 6. Kaynaklar

- [1] Artal P. The role of eye optics in the quality of vision. Points de Vue, International Review of Ophthalmic Optics. vol. 65, 37-44, 2011.
- [2] Acaroğlu G, Akar S, Akata F, Ardagil Akçakaya A, Aydın Akova Y, Akyol A et al. Basic eye diseases. Aydın O'Dwer P, Aydın Akova Y, editör. 1. Baskı. Ankara. 103, 2011.
- [3] Artal P. Optics of the eye and its impact in vision: a tutorial. Advanced in Optics and Photonics. vol. 6, 3, 340-367, 2014.
- [4] Keating MP. Geometric, physical and visual optics. 2<sup>st</sup> ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1-613, 2002.
- [5] Hecht E. Optics. 4<sup>st</sup> ed. San Francisco London : Addison-WesleyAddison Wesley, 1-698, 2002.
- [6] Meister D, Sheedy JE. Introduction to Ophthalmic Optics. 6<sup>st</sup> ed. San Diego, CA 92131, 35-37, 2008.
- [7] Özer A, Visual optics and refraction, 1. Baskı. İstanbul: Tüm Optik ve Optometrik Meslekler Birliği Derneği, 1-237, 2004.
- [8] McCleary, D.S, The Optician Training Manual, Simple Steps to Becoming a Great Optician, Santa Rosa Publishing, 2008.
- [9] Gücükoğlu, A. Refractive surgery]. Klinik gelişim, vol. 25, 2, 1-6, 2012.
- [10] aoa.org [Internet]. St. Louis: American Optometric Association-1, Inc; c2015 [updated 2015; cited 2014 August 22]. Available from: <http://www.aoa.org/patients-and-public/caring-for-your-vision/uv-protection?sso=y>
- [11] aoa.org [Internet]. St. Louis: American Optometric Association-2, Inc; c2015 [updated 2015; cited 2014 August 22]. Available from: <http://www.aao.org/eyecare/tmp/sunglasses.cfm>
- [12] allaboutvision.com [Internet]. San Diego, California: Ultraviolet (UV) Radiation and Your Eyes, Inc; c2015 [updated June 2015; cited 2014 August 22]. Available from: <http://www.allaboutvision.com/sunglasses/spf.htm>.
- [13] Patents/US20030195323. [Internet]. Polyurethane resin composition for optical lenses and impact strength synthetic resin lenses [cited 2014 August 25]. Available:<http://www.google.com/patents/US20030195323>.
- [14] Patents/US4528351 [Internet]. Plastic lens [cited 2014 August 25]. Available: <http://www.google.com.ar/patents/US4528351>.
- [15] Patents/US4594288 [Internet]. Optical lenses having a scratch-resistant coating [cited 2014 August 25]. Available:<http://www.google.com.ar/patents/US4594288>.
- [16] Büyükyıldız HZ. Spectacle lenses, lens materials and personalized spectacle lenses. Turk J Ophthalmol vol. 41,1, 26-34, 2011.
- [17]Büyükyıldız HZ. Coatings and tints of spectacle lenses. Turk J Ophthalmol, vol. 42, 5, 359-69, 2012.
- [18] Köksal, F., Köseoğlu, R. Spektroskopisi ve Lazerlere Giriş. 1. Basım. Ankara: Nobel Yayın Dağıtım; 2010.
- [19] Gündüz T. Instrumental analysis. 1. Baskı. Ankara, p.285, 2007.
- [20] Shimadzu Spectrophotometer, UV-1800 Instruction Manual Operation Guide, 206-97042A, 2008.
- [21]Ozdemir, T., Saglam, A., Ozdemir, F.B., Keskiner, A.Ü. The evaluation of spectral transmittance of optical eye-lenses, Optik - International Journal for Light and Electron Optics, Volume 127, Issue 4, , 2062-2068, 2016.

# INVESTIGATION OF BARTIN PROVINCE DRINKING WATER TREATMENT PLANT WASTE SLUDGE' EFFECT ON FLY ASH ADDED BRICK PROPERTIES

## BARTIN İLİ İÇME SUYU ARITMA TESİSİ ATIK ÇAMURUNUN UÇUCU KÜL KATKILI TUĞLA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Gülfem BİNAL<sup>a</sup>, Ertuğrul ERDOĞMUŞ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye  
E-posta: gbinal@bartin.edu.tr

<sup>b</sup> Bartın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Bartın, Türkiye,  
E-posta: eerdogmus@ bartin.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada Seyitömer termik santrali uçucu külü, Bartın ili içme suyu arıtma tesisi atık çamuru ve tuğla kili kullanılarak çeşitli tuğla karışımları hazırlanmış ve teknik özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada farklı oranlarda uçucu kül – kil karışımları hazırlanarak kullanılabilir optimum uçucu kül miktarı %15 olarak belirlenmiştir. İkinci aşamada kil – arıtma çamuru - %15 uçucu kül içeren karışımlar hazırlanmıştır. Numunelerin fiziksel ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Hazırlanan numunelerin hiçbirinde referans tuğlada elde edilen dayanım değerine ulaşamamakla birlikte %15 uçucu kül ile farklı miktarlarda içme suyu arıtma çamuru kullanılarak uygun nitelikte tuğla üretilebilmektedir.

**Anahtar kelimeler:** Arıtma çamuru, Uçucu kül, Tuğla

### Abstract

In this study, various brick mixtures were prepared by using Seyitömer thermal power plant fly ash, Bartın Province drinking water treatment plant sludge and brick clay. Their technical characteristics were investigated. Study consists of two stages. In the first stage, different ratios of fly ash - clay mixtures were prepared and optimum amount of fly ash was determined as 15 wt.%. In the second stage mixtures containing clay - sewage sludge - 15 wt. % fly ash were prepared. Physical and mechanical properties of the specimens were determined. Prepared samples have not reached compressive strength values obtained in the reference brick. However, appropriately qualified bricks can be produced by using different amounts of sewage sludge and 15 wt.% fly ash.

**Keywords:** Waste sludge, Fly ash, Brick

### 1. Giriş

Ülkemiz nüfusunun her geçen gün artması inşaat yapı malzemelerine duyulan ihtiyacı da artırmaktadır. Seramik sanayiinde kullanılan hammaddelerin edilebilirlik açısından karşılaşılabilecek zorluklar düşünüldüğünde, alternatif başlangıç malzemesi kullanımına yönelik çalışmalar hız kazanmaktadır.

Tuğla üretiminde uçucu kül ve arıtma çamurlarının alternatif hammadde olarak kullanılması üzerine çeşitli çalışmalar bulunmaktadır.

Termik santrallerde öğütülmüş kömürün yüksek sıcaklıklarda yakılması sonucu baca gazlarıyla sürüklenen çok ince partiküllerden oluşan endüstriyel atıklara uçucu kül" denilmektedir. Uçucu küller içi boşluklu ve boşluksuz camsı küresel şekilli, süngerimsi mineral parçacıklar ve yanmamış taneciklerden meydana gelir. Kimyasal yapılarında ise temel element olarak Si, Al, Ca, Fe ve S bulunur [1,2]. Tuğla üretiminde uçucu kül kullanımının basma mukavemetini ve dona dayanımı arttırdığını gösteren çalışmalar mevcuttur [3-5].

Koukouzas ve arkadaşları [6], yaptıkları çalışmada ağırlıkça %20'ye kadar değişen oranlarda uçucu kül içeren kil-kül karışımlarını ekstrüzyon yöntemiyle şekillendirmiş ve 1050 °C'de pişirmişlerdir. Elde edilen numunelerin su emme ve mukavemet değerlerini uçucu kül miktarının bir fonksiyonu olarak değerlendirmişlerdir. Kil yerine düşük miktarda uçucu kül kullanımının mekanik özellikleri bozmadığını, ancak yüksek miktarlarda kullanımın porozite artışına neden olduğundan mukavemeti düşürdüğünü belirtmişlerdir.

İçme suyu ve atık sulara fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma işlemleri uygulanması sonucunda çökebilir veya yüzebilir hale getirilen katı maddeler çamur olarak tarif edilebilmektedir. Arıtılan suyun niteliği ve uygulanan arıtma işlemleri; arıtma çamurlarının özelliklerini değiştirmektedir. Yüksek miktarlarda organik madde, besin maddeleri, patojen mikroorganizmalar ve çok miktarda su içerdiklerinden arıtılmaları gerekmektedir. [7].

Su arıtma çamurunun mineralojik bileşimi kilin mineralojik bileşimine oldukça yakındır. Bu durum arıtma çamurunun tuğla üretiminde kullanılabilirliğini göstermektedir [8]. Bu çamurların yüksek sıcaklıkta pişen seramik bir malzeme içinde kullanımı ile ağır metaller pişmiş matris içerisinde hareketsiz kalacak, organik maddeler oksitlenecek ve patojenler yok edilebilecektir [9,10].

Weng ve arkadaşları [11] yaptıkları çalışmada Tayvan endüstriyel atık su arıtma tesisi çamurunu ağırlıkça %10- %40 arasında değişen oranlarda kil ile karıştırıp 800°C, 920 °C, 960 °C ve 1000 °C sıcaklıklarda pişirerek tuğla üretmişlerdir. En iyi sonucu ağırlıkça %10 atık çamur katkılı 880 °C ve 960 °C sıcaklık aralığında pişen tuğlalar vermiştir.



Bu çalışmada ekonomik değeri olmayan endüstriyel atıklardan, Seyitömer Termik Santrali uçucu külü ve Bartın İli içme suyu arıtma tesisi atık çamuru kullanılmıştır. Atıkların çevre kirliliğini önlemek ve atıkları ekonomiye kazandırmak amacıyla seramik bir ürün olan tuğla bünyesinde alternatif hammadde olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır.

## 2. Deneysel Uygulamalar

Deneylerde kullanılan tuğla kili Bartın İlinde bulunan bir Tuğla üreticisinden, uçucu kül numuneleri Seyitömer Termik Santralinden, atık çamur Bartın İli İçme Suyu Arıtma tesisinden alınmıştır. Kil ve atık malzemeler tuğla üretimi için kurutulmuş, tane boyutu 100 µm'den küçük olacak şekilde öğütülmüş ve elenmiştir.

Kullanılan kil ve atıkların kimyasal bileşimi XRF analizi ile belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 1'de gösterilmiştir

**Çizelge 1.** Kil, uçucu kül ve arıtma çamurunun kimyasal kompozisyonu (ağırlıkça %)

	Tuğla Kili	Uçucu Kül	Arıtma Çamuru
SiO <sub>2</sub>	61.6	52.02	45.75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.7	20.69	20.38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.80	12.55	6.89
CaO	2.16	3.23	5.16
MgO	2.3	4.23	1.39
Na <sub>2</sub> O	----	0.25	----
K <sub>2</sub> O	2.36	2.46	----
TiO <sub>2</sub>	----	0.66	----
Kızdırma Kaybı	7.20	2.73	20.43

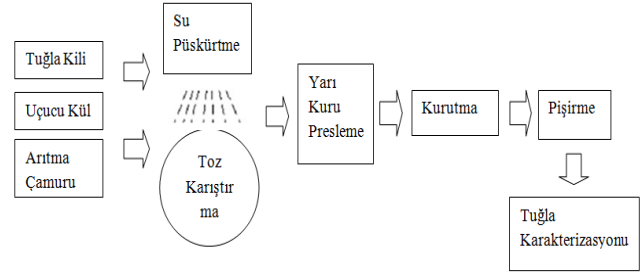
Çizelge 2'de belirtilen oranlara göre tartımları yapılan hammaddeler homojen bir bileşim elde edilebilmesi için 30 dakika süreyle mekanik olarak karıştırılmıştır. Kuru karıştırmadan sonra toplam ağırlığın yaklaşık %15'i kadar su yarı kuru kalıplanmış tuğla numunelerinin üretilebilmesi için toz karışımın üzerine püskürtülmüştür (Şekil 1). Yarı kuru karışımlar hidrolik preste 40MPa basınçla, 20 mm çapında, 10mm uzunluğunda sıkıştırılarak pelet halinde şekillendirilmiştir. Şekillendirilen numuneler etüvde önce 40 °C' de 12 saat sonra 110 °C' de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan numuneler laboratuvar tipi elektrikli fırında 600 °C' ye 2,5 °C/dk ısıtma hızıyla, 950 °C' ye 10 °C/dk ısıtma hızıyla çıkılarak 950 °C' de 2 saat bekletilmek suretiyle pişirilmiştir.

Pişmiş numunelerin bulk yoğunluk, görünür porozite ve su emme değerleri ASTM C20 standardına göre Arşimet yöntemi ile mekanik mukavemetleri basınç testi uygulanarak ölçülmüştür.

**Çizelge 2.** Kullanılan hammaddelerden hazırlanmış tuğla karışımları

Karışım Kodu	Uçucu Kül (% ağı.)	Arıtma Çamuru (% ağı.)	Tuğla Kili (% ağı.)
STD	----	----	100
K1	5	----	95
K2	10	----	90
K3	15	----	85
K4	20	----	80
K5	25	----	75
T1	15	5	80

T2	15	10	75
T3	15	15	70
T4	15	20	65



**Şekil 1.** Üretim Süreci İle İlgili Akım Şeması

## 3. Sonuçlar ve Değerlendirme

XRF analiz sonuçlarına göre (Çizelge 1) tuğla kili yüksek miktarda silikanın yanı sıra alümina, demir oksit, kalsiyum oksit, magnezyum oksit ve potasyum oksit içermektedir. İçme suyu arıtma çamurunun da potasyum oksit haricinde tuğla kiline benzer kimyasal bileşime sahip olduğu görülmektedir. Uçucu kül ise yüksek miktarda silika, alümina ve demir oksit içermektedir.

Çalışmanın ilk aşamasında tuğla üretiminde kullanılanılabilecek optimum uçucu kül miktarı saptanmıştır. İkinci aşmada ise optimum uçucu kül içeren tuğla karışımına artan oranlarda içme suyu arıtma çamuru ilavesinin ürün özellikleri üzerine etkisi ve kullanım sınırlarının tespitine yönelik çalışmalar yapılmıştır.

Kil- Uçucu kül karışımlarında ağırlıkça %15'e kadar uçucu kül katkı oranı su emme değerlerini düşürmüştür (Şekil 2), %20 ve üzeri oranlarda ise su emmede artışa sebep olmuştur. Şekil 3 incelendiğinde kül içeren numunelerde görünür porozite değerlerinde %15 uçucu kül katkı oranına kadar azalma görülmektedir. Porozitenin azalması su emmeye düşürmektedir. Termik santral uçucu külleri, yüksek miktarda Si-Al içerikli camsı bileşen bulunduran çok ince taneciklerden meydana gelmektedir [2,4]. Tuğla pişiriminde sıcaklığın etkisiyle uçucu küldeki camsı bileşen ergitici görevi görmektedir. Ayrıca külde bulunan Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramik bünyelerde sıklıkla kullanılan ergiticilerdendir. Seramik bünyenin pişmesi sürecinde, alkali ve toprak alkali oksitler ile Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ile birlikte cam fazı oluşturarak sinterleme sıcaklığını düşürmektedir. Pişme sırasında eriyerek erimeyen maddeler arasındaki boşlukları doldururlar ve böylece bünyenin mukavemetini artırırlar [12,13].

Şekil 5 incelendiğinde en yüksek basınç dayanım değerinin referans tuğlaya ait olduğu görülmektedir. Kül ilave edilen numunelerin basınç dayanımları referansa göre düşüktür. %15 uçucu kül içeriğine kadar kül içeren numunelerin basınç dayanımlarının arttığı görülmektedir. Uçucu külde bulunan ergiticiler sayesinde oluşan camsı fazın artması sonucu porozitenin azalması basınç dayanımını arttırmaktadır.

%20 ve %25 uçucu kül içeren numunelerde porozite ve su emme değerlerindeki artışın kül yapısında fazla miktarda bulunan yanmamış karbon ve uçucu bileşenlerin sinterleşme sırasında bünyeyi terk ederken boşluklar oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca

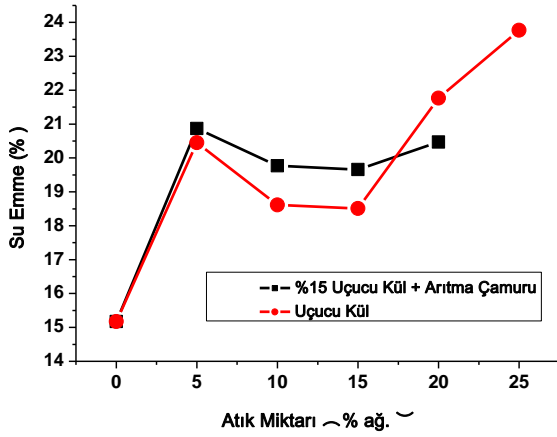
sıcaklığın etkisiyle oluşan camsı faz kil miktarının düşüşüyle azalacağından gözenekler yeterince doldurulamamaktadır [14]. Porozitenin artması bu örneklerin basınç dayanımını düşürmüştür.

Elde edilen bu değerlere göre optimum bileşimin %15 uçucu kül katkı oranı olduğu sonucuna varılmış ve çalışmanın ikinci aşaması %15 kül içereğiyle gerçekleştirilmiştir.

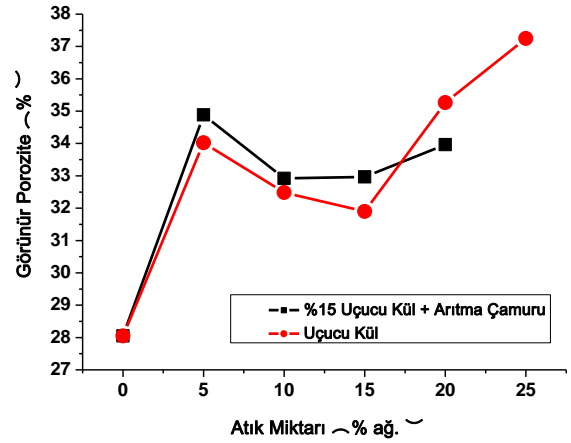
Aritma çamurları kullanılarak yapılan önceki çalışmalar çamurunun mineralojik bileşiminin kilin mineralojik bileşimine oldukça yakın olduğunu göstermektedir [8,15]. Çizelge 1'de verilen kimyasal analiz sonuçları da bu durumu desteklemektedir. Çamurda kızdırma kaybı %20,43 olarak saptanmıştır. Bu durum organik ve karbonat içerikli maddelerin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Çok fazla çamur kullanımı, pişirim esnasında gaz çıkışına sebep olan bu maddeler nedeniyle nihai ürünün gözenek miktarının artmasına yol açabileceğinden çamur kullanımı %20 ile sınırlandırılmıştır.

Kil – Uçucu kül – Aritma çamuru karışımlarında elde edilen tüm deneysel veriler referans tuğladan düşük çıkmıştır. Katkılı karışımlar kendi aralarında incelendiğinde %5 ve %20 çamur ilavesi görünür porozite ve su emme değerlerini arttırmış, %10 ve %15 çamur ilavesi ise görünür porozite ve su emme değerlerini düşürmüştür. Çamur ilavesi ile bulk yoğunluk değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.

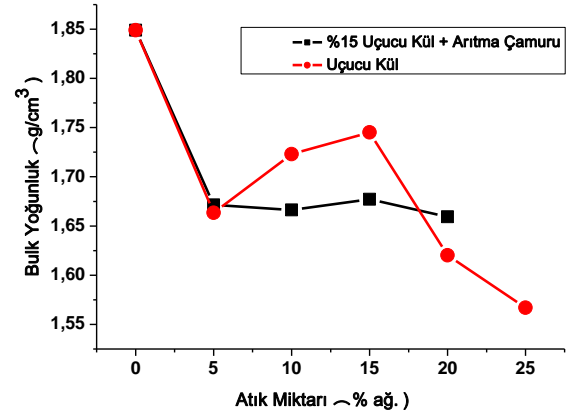
Katkılı karışımların basınç dayanımı incelendiğinde %15'e kadar çamur ilavesinin dayanımı arttırdığı görülmektedir. %20 oranında ise dayanım düşmektedir. Aritma çamuru içerisinde alkali oksitlerin bulunmaması sonucu gözeneklerin kapatılmasını sağlayacak yeterli camsı faz oluşmamaktadır.



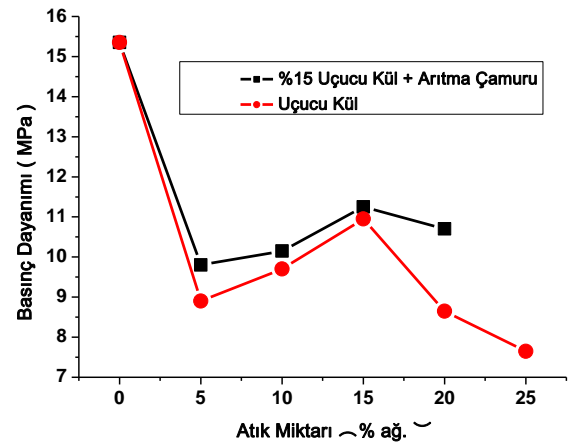
Şekil 2. Atık miktarına bağlı olarak su emme değerlerindeki değişim



Şekil 3. Atık miktarına bağlı olarak görünür porozite değerlerindeki değişim



Şekil 4. Atık miktarına bağlı olarak bulk yoğunluk değerlerindeki değişim



Şekil 5. Atık miktarına bağlı olarak basınç dayanımı değerlerindeki değişim

#### 4. Genel Sonuçlar

Çalışma sonucunda elde edilen bulgulara göre:

- %15 oranında uçucu kül ilavesine kadar uçucu kül içerisinde bulunan ergiticilerin katkısıyla görünür porozite ve su emme değerlerinin azaldığı, bulk yoğunluk ve basınç dayanımı değerlerinin arttığı görülmüştür.
- %20 ve %25 uçucu kül içeriğinin basınç dayanımını azaltmasından ötürü optimum kül içeriğinin %15 olduğu anlaşılmıştır.
- %15 uçucu kül ile birlikte farklı kombinasyonlarda içme suyu arıtma çamuru kullanılarak uygun nitelikte tuğla üretilebileceği görülmüştür.

Ülkemizin yüksek tonajlı atıkları olan termik santral uçucu külü ve içme suyu arıtma tesisi çamurunun tuğla üretiminde kullanılması ile:

- Bu atıkların depolanarak bertaraf edilmesi nedeniyle oluşan çevre kirliliğinin önüne geçilecek,
- Rezervleri azalan doğal hammaddelere olan ihtiyaç düşecek
- Atık malzemelerin geri dönüşümü ile ülke ekonomisine katkı sağlanacaktır.

#### Kaynaklar

- [1] Bentli, İ., Uyanık, A.O., Demir, U., Şahbaz, O. ve Çelik, M.S., Seyitömer Termik Santrali Uçucu Küllerinin Tuğla Katkı Hammaddesi Olarak Kullanımı, Türkiye 19. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Fuarı. /MCET2005, İzmir, Türkiye, 09-12 Haziran 2005.
- [2] Hüseyin Yılmaz ARUNTAŞ, Uçucu Küllerin İnşaat Sektöründe Potansiyel Kullanımı, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 21, No 1, 193-203, 2006.
- [3] Safiuddin, Md., Jumaat, M. Z., Salam, M. A., Islam, M. S. and Hashim, R., Utilization of Solid Wastes in Construction Materials, International Journal of the Physical Sciences Vol. 5(13), pp. 1952-1963, 2010.
- [4] Lingling, X., Wei, G., Tao, W. and Nanru, Y., Study on Fired Bricks with Replacing Clay by Fly Ash in High Volume Ratio. Construction and Building Materials, 19: 243-247, 2005.
- [5] Cicek, T. and Tanriverdi, M., Lime Based Steam Autoclaved Fly Ash Bricks. Construction and Building Materials, 21: 1295-1300, 2007.
- [6] Koukoulas, N., Ketikidis, C., Itskos, G., Spiliotis, X., Karayannis, V. and Papapolymerou, G., Synthesis of CFB-Coal Fly Ash Clay Bricks and Their Characterisation, Waste Biomass Valor, 2:87-94, 2011
- [7] Yıldız, Ş., Yılmaz, E. ve Ölmez, E., Eysel Nitelikli Arıtma Çamurlarının Stabilizasyonla Bertaraf Alternatifleri: İstanbul Örneği, TÜRKAY 2009 Türkiye'de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu, İstanbul, 1 – 8, 2009.
- [8] Badr El-Din Ezzat Hegazy, Hanan Ahmed Fouad and Ahmed Mohammed Hassanain, Incorporation of Water Sludge, Silica Fume, and Rice Husk Ash in Brick Making, Advances in Environmental Research, Vol. 1, No. 1, 83-96, 2012.
- [9] Lin, D.F. and Weng, C.H., Use of Sewage Sludge Ash as Brick Material, J. Environ. Eng. 127(10), October issue, 922-927, 2001.
- [10] Trauner, E.J., Sludge ash bricks fired to above and below ash vitrifying temperature. J. Environ. Eng. 119 (3), 506-519, 1991.
- [11] Chih-Huang Weng, Deng-Fong Lin and Pen-Chi Chiang, Utilization of Sludge as Brick Materials, Advances in Environmental Research 7, 679-685, 2003.
- [12] Grimshaw, R. W., The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials. Ernest Benn Limited, London, 1024 s, 1971.
- [13] Baccour, H., Medhioub, M., Jamoussi, F. And Mhiri, T., "Densification behaviour of a red firing Tunisian Triassic clay", Am. Jour. Appl. Sci., 5, 263-269, 2008.
- [14] Öztürk, A.Ç., Tuğla Üretiminde Termik Santral Atığı Puzolanik Uçucu Küllerin Değerlendirilmesi Üzerine Bir Araştırma, Doktora Tezi, Mimar Sinan Üniversitesi, 2001.
- [15] Liew, A. G., Idris, A., Wong, C. H. K., Samad, A. A., Noor, M. J. M. M. and Baki, A. M., Incorporation of Sewage Sludge in Clay Brick and Its Characterization, Waste Management & Research, 22: 226-233, 2004

# ENHANCED DYE SENSITIZED PHOTOCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION BASED ON COBALT SULFIDE/CARBON NANOTUBE NANOCOMPOSITE

Imren Hatay Patir, Emre Aslan and Ilker Akin  
Department of Chemistry, Selcuk University, Konya, Turkey  
E-mail: ilker0997@gmail.com - emreaslan89@gmail.com

## Abstract

CoS/CNT nanocomposite was prepared based on hydrothermal method and it was used as the catalyst in the presence of triethanolamine (TEOA) and Eosin-Y (EY) as an electron donor and photosensitizer, respectively, for the dye sensitized hydrogen evolution. CoS/CNT was more efficient than that of CoS nanoparticles about five times. CoS/CNT nanocomposite and CoS nanoparticle have been produced hydrogen  $48 \mu\text{mol h}^{-1}$  and  $9 \mu\text{mol h}^{-1}$ , respectively.

**Keywords:** CoS/CNT, nanomaterial,  $\text{H}_2$  evolution, Photocatalytic

## 1. Introduction

Providing sustainable energy in an affordable and environment-friendly manner is one of the challenges for the scientific community. Photocatalytic production of  $\text{H}_2$  by water splitting gives a promising solution to growing demands for clean and sustainable energy. Much effort has been devoted to exploring highly active and inexpensive photocatalysts for hydrogen evolution including metal oxides [1], hydroxides [2], and chalcogenides [3-5]. Furthermore, dye-sensitized photocatalysts have attracted much attention due to their ability to utilize solar energy more completely for  $\text{H}_2$  generation [6-9]. In the dye-sensitized photocatalytic system, the dye molecules harvest solar energy and then transfer the electrons in the excited states to the photocatalysts. The electrons are consumed by reducing the protons in water to  $\text{H}_2$  in the interface between the photocatalyst and the electrolyte. Finally, the sensitizer is regenerated by the sacrificial reagent. Recently, many studies have demonstrated that the combination of plasmonic metal nanostructures with a semiconductor can greatly enhance the photocatalytic activity for water reduction [10]. Due to the special structures and extraordinary mechanical and unique electronic properties, carbon nanotubes (CNTs) have the potential to extend the photoresponse range of  $\text{TiO}_2$  to visible-light region by modification of bandgap and/or sensitization and increase the photoactivity of (photo)catalysts by contribution to high surface area and inhibition of electron-hole recombination [11]. Our previous study has proven that the nanocomposite of CoS and multi-walled carbon nanotubes (CoS/CNT) shows great electrochemical activity toward the hydrogen evolution reaction at the liquid/liquid interface [re bizim yayın]. In this study, CoS/CNT nanocomposite has been selected as the catalyst because of the good electrocatalytic activity. TEOA and EY were used as an

sacrificial electron donor and sensitizer in the photocatalytic hydrogen evolution.

## 2. Experimental Section

**2.1. Materials:** All chemicals were of analytical grade and used without further purification. Diethylene glycol (DEG), hydrochloric acid (HCl, 37%), ethanol and thioacetamide (TAA) were obtained from Merck. CNT (Carbon content >95%; O.D. x L 6-9 nm x 5  $\mu\text{m}$ ),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and triethanolamine (TEOA) were obtained from TCI. Ultra-pure water was used throughout the experimental process.

**2.2. Synthesis of CoS NPs:** As a typical synthesis process, 0.59 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.37 g thioacetamide (TAA) were added to a given amount of distilled water and diethylene glycol (DEG), which dispersed to form a homogen solution by strongly stirring. DEG role as both reaction medium and dispersion medium can efficiently adsorb and stabilize the surface of the particles and favor producing monodispersed CoS crystals with good dispersivity [12]. Then, the dark blue solution was loaded into a 100 mL three-neck round-bottom flask and was heated under a nitrogen atmosphere at  $140^\circ \text{C}$  for 24 h. The black solid product was allowed to cool to room temperature, washed with ethanol and deionized water several times to remove the unreacted substances. The obtained products were dried at  $70^\circ \text{C}$  for 24 h.

**2.3. Preparation of CoS/CNT nanocomposite materials:** 0.1 g CNTs were dispersed in 15 mL deionized water by homogenizer for 15 min. Then; 0.59 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 0.37 g thioacetamide (TAA) were added to a given amount of distilled water and diethylene glycol, which dispersed to form a homogeny solution by strongly stirring was added to this solution. The obtained solution was transferred into a 100 mL three-neck round-bottom flask and was heated under a  $\text{N}_2$  atmosphere at  $140^\circ \text{C}$  for 24 h. The black solid product was allowed to cool to room temperature, washed with ethanol and deionized water several times to remove the unreacted substances. These products were dried at  $70^\circ \text{C}$  for 24 h.

**2.4. Materials characterizations and analysis:** X-ray diffraction (XRD) patterns of CoS, CNT and CoS/CNT were performed using a Bruker D8 Advance diffractometer with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). The surface state

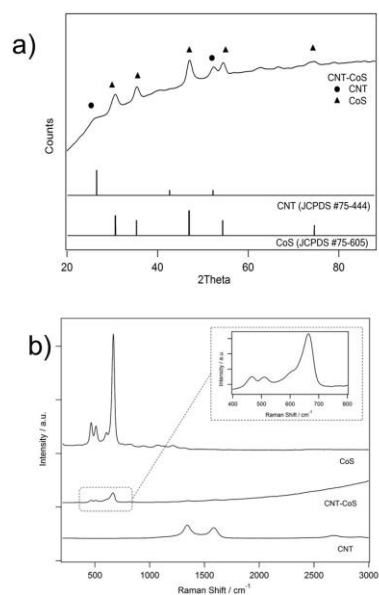
and structure of the prepared nanocomposite was investigated using scanning electron microscope EVO-LS 10 (Carl Zeiss, Germany). The elemental content over the requested region of the prepared nanocomposite and structures were determined by an EDX analyzer. The Raman spectroscopy measurements were performed with a Renishaw-inVia spectrometer combined with 514 nm laser at room temperature. Thermogravimetric analysis (TGA) of catalysts (5-20 mg) were performed on a Setaram thermal gravimetric analyzer (France) at temperature range of 25-1200 °C with 20 °C min<sup>-1</sup> heating ramp under N<sub>2</sub> atmosphere (gas flow rate: 20 mL min<sup>-1</sup>). The surface morphology and structure of the prepared CoS NPs and CoS/CNT nanocomposite were investigated using high resolution transmission electron microscope (JEOL JEM 2100F HRTEM). Solar Light 300™ solar simulator ( $\lambda > 420$  nm) was used as the visible light source. The headspace gas phase were examined by the gas chromatography (Shimadzu, GC 2010 Plus; column, RESTEK molecular sieve 5A porous layer open tubular capillary column 30 m 0.53 mmID 50  $\mu$ m df; column temperature, 323 K; detector, thermal conductivity detector (TCD); Ar as a carrier gas). The amount of hydrogen was calculated by calibration using standard samples of H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>.

**2.1. Photocatalytic Hydrogen Evolution:** Photocatalytic experiments were carried out in the quartz glass flask with the total volume 135 mL. Light experiments have been carried out under solar simulator (Solar Light-XPS 300™) at room temperature (25±2 °C). EY and TEOA solutions were prepared in the ultra-pure water. These solutions were bubbled with nitrogen to remove oxygen in solutions and taken into the anaerobic glove box. The solution containing TEOA, EY and nanomaterials were integrated into the photocatalytic reaction cell. This cell sealed tightly with a rubber septum and sonicated to disperse. After the sonication process, the photocatalytic HER was begun under the visible light. During the reaction time, the aqueous mixture (TEOA, EY and nanomaterials) was stirred vigorously. Finally, the amount of evolved hydrogen in the headspace was measured by gas chromatography.

### 3. Results and Discussion

**2.1. Characterization of CoS/CNT nanocomposite:** CoS NPs and CoS/CNT nanocomposites were synthesized by modifying the applied method by Wang et al. [13] and Kai et al. [14] for the synthesis of flowerlike CoS microspheres and cobalt sulfide on reduced graphene oxide (rGO/CoS), respectively. The resulting CoS NPs and CoS/CNT nanocomposite materials were characterized by X-Ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, thermal gravimetric analysis (TGA), transmission electron microscopy (TEM) and particle size analyzer. The peaks at 30.63, 35.30, 46.93, 54.44 and 74.67° 2 $\theta$  were assigned to the (100), (101),

(102), (110) and (202) planes of the crystalline structure of CoS [15]. The XRD peak of the synthesized CoS NPs was found to be weak in intensity. On the other hand, three diffraction peaks were observed in the XRD spectra of CNT. The strongest diffraction peak at 25.87° can be shown as the (002) reflexion of the hexagonal graphite structure [16,17]. The other characteristic peaks of graphite at 2 $\theta$  of about 43.05° and 53.56° are associated with (101) and (004) diffractions of graphite, respectively. The XRD data are shown in figure 1 (a) confirmed the formation of CoS/CNT nanocomposite structure.



**Figure 1. (a)** XRD spectra of CoS/CNT nanocomposite, **(b)** Raman spectra of CNT, CoS and CoS/CNT nanocomposite

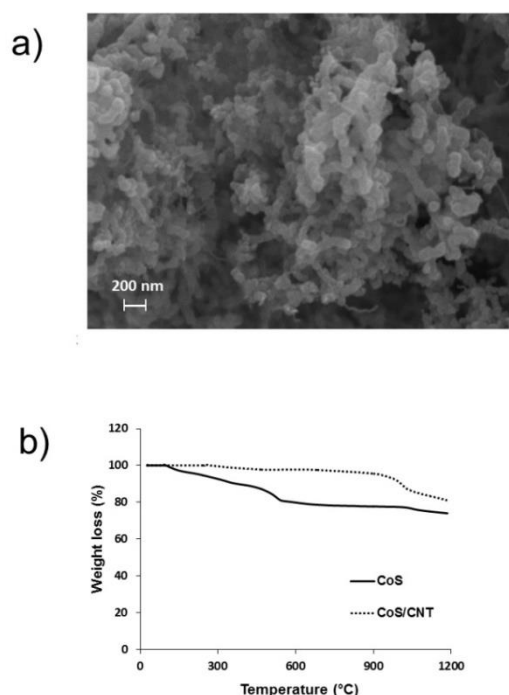
The Raman spectra (taken with the 514 nm) of CNT, CoS NPs and CoS/CNT nanocomposite are given in the figure 1(b). Two Raman peaks are observed in the CNT at 1350 and 1587 cm<sup>-1</sup>; which are D-band (disordered carbon induced) and G-band (graphite carbon related), respectively; because of sp<sup>2</sup> hybridization in carbon. D band is associated with structural disorder of CNT, which originates from the flaws with the inclusion of disordered materials, weak graphitization, modified carbon and the amorphous carbon on the side wall of nanotubes [18-20]. The intensity ratios of the D to G band (ID/IG) are 1.23 and 0.85 for CNT and CoS/CNT nanocomposite, respectively. It is generally known that the ID/IG ratio showed the graphitization of carbon based materials and also the defect density [21]. The flaws on the surface of the CNT as suggested by the larger ID/IG ratio, could allow the deposition of CoS NPs [22]. The decrease in the G band intensity should be attributed to the supporting of CoS nanoparticles on the carbon surface, which may be induced by the interaction between S and C (CNT or graphene) [23-27]. CoS/CNT nanocomposite is showed



five Raman peaks at 465, 510, 608, 664, and 1350  $\text{cm}^{-1}$ ; the first four shows the Raman characteristics of CoS NPs, while the last one shows the C=C bond of CNT. The first four peaks are expressed as to Eg, F2g, and A1g modes of CoS NPs, respectively [28,29]. The first four peaks don't shift and their intensities decreased after the nanocomposite formation.

**Figure 2. (a)** SEM images as-prepared CoS/CNT nanocomposite, **(b)** TGA analysis curves of CoS and CoS/CNT nanocomposite

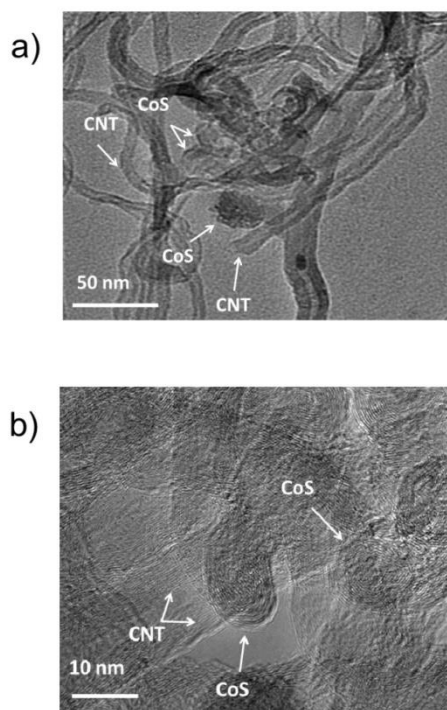
Figure 2(a) shown the characterization of the surface structures of the CoS/CNT compounds. Herein, the CoS is network looking, clustered and well dispersed on the CNT.



The atom ratio of Co and S in the CoS NPs was 48.05:51.95, which matched their stoichiometry quite well as reported by Ge and Li [30]. Figure 2(b) shows the TGA graphs of the CoS NPs and CoS/CNT nanocomposite. The samples were heated from 25 °C to 1200 °C at a rate of 20 °C  $\text{min}^{-1}$  under  $\text{N}_2$  atmosphere (gas flow rate: 20  $\text{mL min}^{-1}$ ). The TGA of CoS NPs shows weight loss in four stages. The CoS is thermally unsteady and shows a weight loss (5.5 wt %) below 190 °C, which is ascribed to the removal of the adsorbed water and/or alcohol. Then, the weight loss (6.5 wt %) approximately between 190 °C and 400 °C is assigned to the vaporization of the intercalated water molecules. The third weight loss (11.2 wt %) between 400-825°C may be due to the removal of sulfur from already formed cobalt sulfide phases [31]. The fourth one (3.1 wt %) arises at approximately 820-1125 °C, which are attributed to the oxidation of CoS to  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [32]. Additionally there are two stages of weight loss for

CoS/CNT nanocomposites. The first one appears at approximately 25-800°C, and signifies the combustion of CNT. The second weight loss takes place at approximately 20° C, which can likely be indicated to the oxidation of CoS to  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [33].

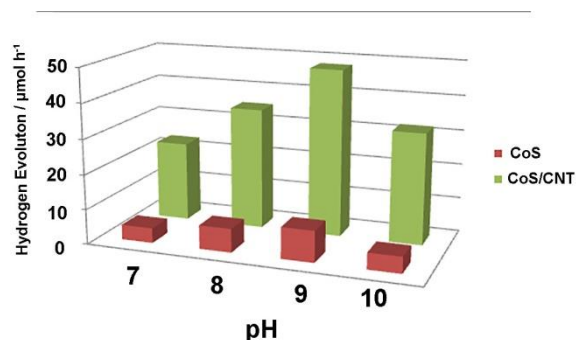
Figure 3(a-b) show TEM and HRTEM images of CoS/CNT catalysts. The presence of the CNT support affects the distribution of CoS NPs [34]. CoS NPs are prone to agglomeration; it is also evident from the particle size distribution analysis. The representative TEM images indicate that CoS/CNT catalysts appeared to have very little agglomeration of the CoS particles on CNT support. The figure 3(a-b) show the structure of CoS NPs on CNT support has an irregular shape. However, there is no change in the crystal structure of CoS NPs on CNT from the XRD results as shown in the figure 1(a). The lattice spaces of CoS nanoparticles on CNT very little changed from 0.24 to 0.22 nm. This change is known to arise from different factors such as reaction medium, reactive effect, annealing temperature, the type of support material, reaction time and aggregate formation etc.[35]. This structure change is related to the formation on the support (CNT) structure and shown in the HRTEM image.



**Figure 3. TEM (a) and HRTEM (b) images of CoS/CNT nanocomposite**

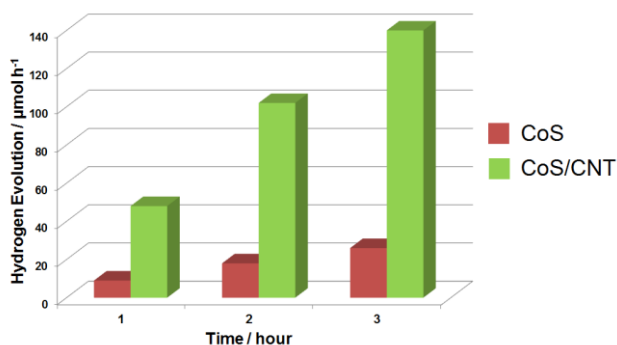
**2.1. Photocatalytic Hydrogen Evolution:** The photocatalytic hydrogen evolution activities of CoS/CNT nanocomposite was investigated by using EY dye and TEOA as the photosensitizer and electron donor, respectively, under visible light irradiation ( $\lambda \geq 420\text{nm}$ ). For

the studied system, hydrogen evolution was not observed without any one of the components (eosin Y, TEOA and CoS/CNT). Firstly, the effect of pH on the hydrogen evolution reaction (HER) was optimized by using CoS nanoparticles at various pH conditions ranging from 7.0 to 10.0 (figure 4). The optimum pH was found out to be 9, which is in accordance with our previous works [36,37].



**Figure 4.** Effect of pH on the photocatalytic H<sub>2</sub> evolution activity from the system comprising CoS and CoS/CNT nanomaterials (10 mg), EY (3.25x10<sup>-4</sup> M), and TEOA an electron donor (0.33 M) in H<sub>2</sub>O over 1 h irradiation.

As shown in figure 5, the HER was studied with time from 1 h to 3 h using TEOA, EY and CoS/CNT nanocomposite at pH 9 in water under visible light irradiation.

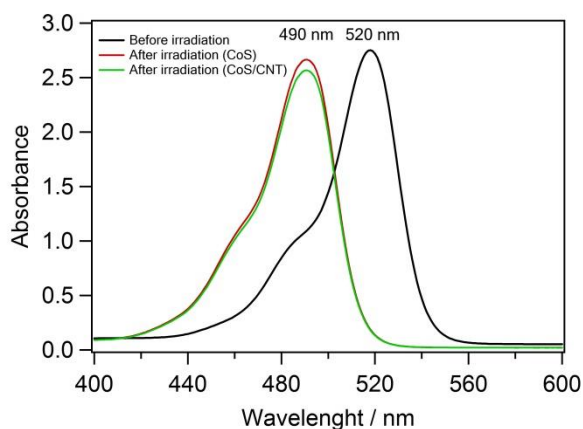


**Figure 5.** Photocatalytic hydrogen production of CoS and CoS/CNT nanomaterials (10 mg, EY (3.25x10<sup>-4</sup> M) and TEOA (0.33 M) in 20 ml H<sub>2</sub>O at pH=9).

The amount of hydrogen was measured by the gas chromatographic analysis of 1 ml aliquots taken from the head space of the reaction vials. The HER rate of CoS and CoS/CNT nanomaterials was found to be 9 µmolh<sup>-1</sup> and 48 µmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, respectively. After 3 h visible light irradiation, the amount of produced hydrogen with CoS and CoS/CNT was 2600 µmolg<sup>-1</sup> and 13800 µmolg<sup>-1</sup>, respectively. According to these results, the rate of hydrogen evolution for nanomaterials changes in the order of CoS > CoS/CNT. It may be possible that semiconducting nanowires [38], nanofibers [39,40,41] and nanotubes [41] are used to enhance charge transport in different energy

applications such as photovoltaic devices and hydrogen evolution reactions.

CoS and CoS/CNT nanomaterials exhibit also more photostability during three hours in the photocatalytic hydrogen evolution reaction. The photostability difference of CXTS nanofibers may be assigned to the degradation behaviors of EY dye, which can be further investigated by UV-vis spectroscopy. As shown in figure 6, the characteristic absorption peak of EY at 520 nm shifts to about 490 nm with the decreasing peak intensity after visible light irradiation, which can be attributed to the degradation of EY [42,43]. This shift can be also attributed to that some bromides of EY were removed and fluorescein-like species might be formed [44,45].



**Figure 6.** UV-vis absorption spectra of the solutions before and after photocatalytic hydrogen evolution.

## 4. Conclusion

Herein, the chalcogenide semiconductor nanomaterials are prepared by using the modified hydrothermal process followed. Characterization results indicate that the all fabricated nanomaterials confirm that they are pure and excellent morphology. These nanomaterials can play role of the catalyst for EY dye sensitized photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation. The hydrogen evolution rate of nanofibers changes in the order of CoS/CNT > CoS, which could be assigned to the 1-D materials could enhance charge transport in the hydrogen evolution reaction. Such highly abundant and inexpensive materials present new opportunities for a variety of applications in the fields of energy conversion and storage.

## References

- [1] C. T. K. Thaminimulla, T. Takata, M. Hara, J. N. Kondo and K. J. Domen, *Catalysts*, 2000, 196, 362–365.
- [2] J. G. Yu and J. R. Ran, *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4, 1364–1371.

- [3] M. Tabata, K. Maeda, T. Ishihara, T. Minegishi, T. Takata and K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 11215–11220.
- [4] L. Zhang, B. Z. Tian, F. Chen and J. L. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, 37, 17060–17067.
- [5] W. Zhang and R. Xu, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, 37, 17899–17909.
- [6] T. Jia, M. M. J. Li, L. Ye, S. Wiseman, G. Liu, J. Qu, K. Nakagawa and S. C. E. Tsang, *Chem. Commun.*, 2015, 51, 13496–13499.
- [7] Z. Mou, Y. Dong, S. Li, Y. Du, X. Wang, P. Yang and S. Wang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, 36, 8885–8893.
- [8] C. Kong, S. Min and G. Lu, *ACS Catal.*, 2014, 4, 2763–2769.
- [9] Y. Li, M. Guo, S. Peng, G. Lu and S. Li, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, 34, 5629–5636.
- [10] S. C. Warren and E. Thimsen, *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 5133–5146.
- [11] K. Dai, X. Zhang, K. Fan, P. Zeng, and T. Peng, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2014 (2014), Article ID 694073, 8 pages
- [12] C. Feldmann, C. Metzmacher, *J. Mater. Chem.* 2001, 11, 2603–2606
- [13] Q. Wang, L. Jiao, H. Du, W. Peng, Y. Han, D. Song, Y. Si, Y. Wang, H. Yuan, *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 285–568.
- [14] K. Dai, D. Li, L. Lu, Q. Liu, J. Lv, G. Zhu, *RSC Adv.* 2014, 4, 29216–29222.
- [15] X. Fang, T. Song, R. Liu, B. Sun, *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 20238–20245.
- [16] I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, *Carbon* 2005, 43, 3124–3131.
- [17] T.A. Saleh *Applied Surface Science* 2011, 257, 7746–7751.
- [18] T.A. Saleh *Applied Surface Science* 2011, 257, 7746–7751.
- [19] F. Tuinstra, J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 1970, 53, 1126–1130.
- [20] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Phys. Rep.* 2005, 409, 47–99.
- [21] A.M. Rao, E. Richer, S. Bandow, B. Chase, P.C. Eklund, K.A. Williams, S. Fang, K.R. Subbaswamy, M. Menon, A. Rhess, R.E. Smalley, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Science* 1997, 275, 187–191.
- [22] W. Lin, K.S. Moon, S. Zhang, Y. Ding, J. Shang, M. Chen, C.P. Wong, *ACS Nano* 2010, 4, 1716–1722.
- [23] W.S. Tseng, C.Y. Tseng, C.T. Kuo, *Nanoscale Res. Lett.* 2009, 4, 234–239.
- [24] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, *Nano Lett.* 2010, 10, 751–758.
- [25] S. Dannefaer, A. Pu, V. Avalos, D. Kerr, *Phys. B Condens. Matter* 2001, 308e310, 569–572.
- [26] H.X. Xu, X.B. Wang, Y.F. Zhang, S.Y. Liu, *Chem. Mater.* 2006, 18, 2929–2934.
- [27] Y. Lin, B. Zhou, K.A.S. Fernando, P. Liu, L.F. Allard, Y.P. Sun, *Macromolecules* 2003, 36, 7199–7204.
- [28] V.G. Hadjiev, M.N. Lliev, I.V. Vergilov, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1988, 21, L199.
- [29] C. Chen, Z. Shih, Z. Yang, H. Chang, *Journal of Power Sources* 2012, 215, 43–47.
- [30] J. Ge, Y. Li, *Materials Sciences and Applications* 2011, 2, 1307–1312.
- [31] N. Kumar, N. Raman, A. Z. Sundaresan, *Anorg. Allg. Chem.* 2014, 640, 1069–1074.
- [32] B. Qiu, X. Zhao D. Xia, *J. Alloys Compd.* 2013, 579, 372–376.
- [33] B. Qu, Y. Chen, M. Zhang, L. Hu, D. Lei, B. Lu, Q. Li, Y. Wang, L. Chen, T. Wang, *Nanoscale* 2012, 4, 7810–7816.
- [34] Z.D. Meng, L. Zhu, K. Ullah, S. Ye, W.C. Oh, *Appl. Surf. Sci.* 2013, 286, 261–268.
- [35] V.G. Hadjiev, M.N. Lliev, I.V. Vergilov, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1988, 21, L199.
- [36] M.K. Gonce, M. Dogru, E. Aslan, F. Ozel, I. Hatay Patir, M. Kus, M. Ersoz, *RSC Adv.*, 2015, 5, 94025–94028
- [37] M. K. Gonce, E. Aslan, F. Ozel and I. Hatay Patir, *ChemSusChem*, DOI: 10.1002/cssc.201501661
- [38] Z. Wu, J.B. Neaton, J.C. Grossman, *Nano Lett.*, 2009, 9, 2418–2422.
- [39] V. Thavasi, G. Singha, S. Ramakrishna, *Energy Environ. Sci.*, 2008, 1, 205–221.
- [40] S. K. Choi, S. Kim, J. Ryu, S. K. Lim and H. Park, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2012, 11, 1437.
- [41] T. J. Macdonald, D. D. Tune, M. R. Dewi, C. T. Gibson, J. G. Shapter, T. Nann, *ChemSusChem* 2015, 8, 3396.
- [42] P. Kush, K. Deori, A. Kumar and S. Deka, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 8098–8106.
- [43] X. Zhang, Z. Jin, Y. Li, S. Li and G. Lu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2009, 333, 285–293.
- [44] R. Abe, K. Hara, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 137, 2000, 63–69.
- [45] K. Kimura, T. Miwa, M. Imamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1970, 43, 1329–1336.

# CHARACTERISTICS OF CERAMIC COATING FABRICATED BY MICRO ARC OXIDATION ON ALUMINIZED STAINLESS STEEL

Cengizhan Taşlıçay, Yakup Yürektürk, Faiz Muhaffel and Murat Baydoğan\*

Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey, E-mail: taslicay@itu.edu.tr, yurekturk@itu.edu.tr, muhaffel@itu.edu.tr,

\*baydogan@itu.edu.tr

## Abstract

In the present study, micro arc oxidation (MAO) process was applied to generate ceramic coating on aluminized stainless steel (316Ti). In other words, hot dipping of aluminum on 316Ti substrate was followed by MAO process to form an oxide layer on the surface. The aluminizing treatment was performed for 5 min at 800 °C. Latter, aluminized 316Ti sample oxidized in a silicate-based electrolyte. The microstructural features of the layers were then investigated by optical microscopy (OP), and scanning electron microscopy (SEM) surveys and phases were identified by X-ray diffraction (XRD) analysis. In addition to microstructural and phase analyses, micro-Vickers hardness of the layers was examined. The results showed that the coating formed by sequential application of hot dipping and MAO treatments, was consisted of three layers named as Fe-Al intermetallics, Al and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers and microhardness of MAO layer was measured as 946±62 HV<sub>0.025</sub>.

**Keywords:** Stainless steel, aluminizing, micro arc oxidation, ceramic coating.

## 1. Introduction

Micro arc oxidation (MAO) process is a relatively new surface modification technique in order to fabricate metallurgically bonded ceramic coatings on light metals including Al, Mg, Ti, etc. and their alloys. In general, it is considered to be inexpensive and simple surface modification technique. There are industrial applications of MAO technique such as automotive, aerospace, medicine, etc. [1].

The service life of metallic components can be improved against wear and corrosion failures by MAO coatings. Although steel is used in many application fields, its performances in bearing corrosion and wear are not favorable [2]. Recently, few researchers reported that MAO technique can be carried out to steel substrates. However, adhesion is important between the steel and ceramic coating [3].

Many conventional surface techniques such as arc spraying [4], hot-dip aluminum (HDA) [5], and plasma sputtering aluminum [6] are used to fabricate Al layers on steel to act as anodic barrier layers [7]. During hot-dip aluminum process, aluminizing in aluminum melt is used to fabricate a thin layer of aluminum on the surface of steel substrate for improving the material performance of steels, especially in friction – wear applications.

In the current study, ceramic coating was generated by combination of HDA and MAO methods. In this paper, the

effects of combined surface modification technology during aluminizing and micro arc oxidation on the microstructure of a 316Ti stainless steel are explained. In addition, microhardness and elemental distribution of the formed coating are discussed.

## 2. Materials and methods

Samples with the dimensions of 20 mm × 7 mm (D × T) in circular shape cut from extruded circular bars of commercial 316Ti stainless steel (C:0.02, Si:0.40, Mn:1.50, S:0.008, P:0.014, Cr:17.0, Ni:12.10, Mo:2.0, Ti:0.47, Fe: balance, mass%) were used as substrates for this process. For combined surface modification process, the substrates were ground using SiC abrasive papers up to grits of 120, 240 and 400. These substrates were ultrasonically washed with acetone, and completely dried in air at room temperature. The steel substrates were first degreased in phosphoric acid solution at room temperature for 10 min in order to destroy oxide layer on surfaces.

The stainless steel crucible was filled with aluminum wires and heated to the temperatures between 800 and 850 °C using a resistance furnace. The steel substrates were fixed by a hook and a stainless steel wire to a crane system and were immersed in the molten aluminum bath. Commercial grade pure aluminum with a purity of 99.6% was used as the molten aluminum bath. They were subtracted to the melt after 5 min of exposure.

The MAO instrumentation contained an electrochemical cell composed of a pulsed bipolar power supply, a stainless steel electrolyte container, an air pump for mixer the electrolyte, and a cooling unit. The aluminized 316Ti stainless steel specimens and the stainless steel container were used as anode and cathode, respectively. The electrolyte solution used for MAO was composed of an aqueous solution of 15 g/l sodium aluminate (NaAlO<sub>2</sub>, Alfa Aesar) and 2 g/l potassium hydroxide (KOH, Aldrich). The electrolyte solution temperature was kept below 22 °C by a cooling system on the purpose of regulating the chemical reaction rate on the surface of the samples. MAO process was performed for 5 min at 20 °C. After the MAO process samples were cleaned ultrasonically in acetone and distilled water and dried in air.

A scanning electron microscope (SEM, Hitachi TM-1000) was utilized for investigating the surface and cross-sectional morphology of the ceramic coatings. In order to determine phase structures of the samples at different conditions, X-ray diffractometry (XRD, GBC MMA) analysis in 2θ range from 20° to 80° using Cu Kα radiation was conducted. An optical microscope (OM, Leica) was used to determine the thickness of the layers formed after HDA and MAO processes.

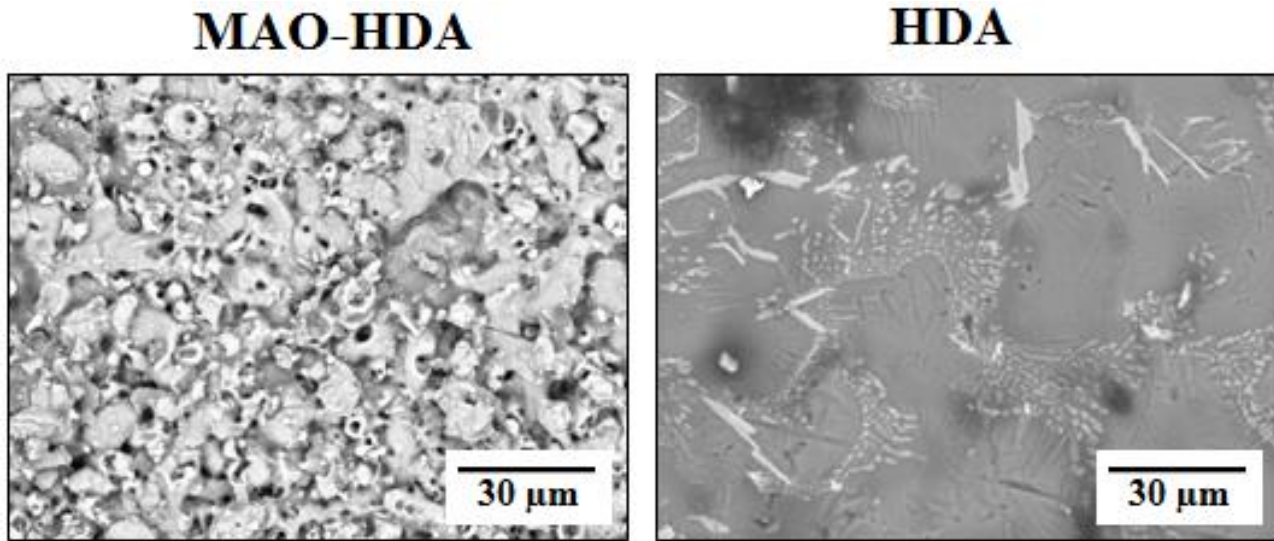


Figure 1: SEM micrographs of the HDA and MAO-HAD surfaces.

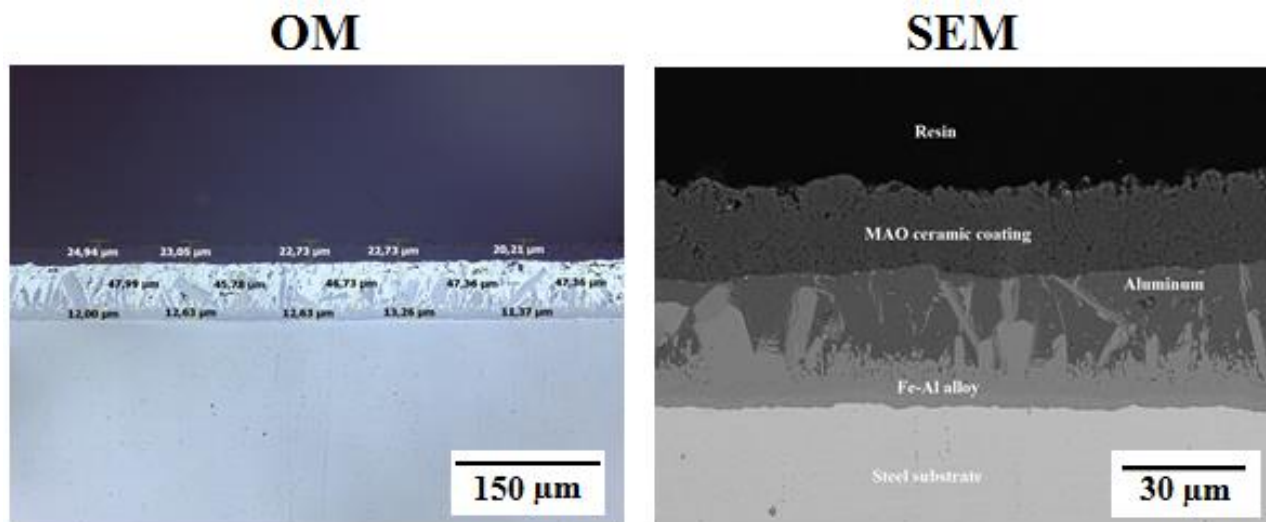


Figure 2: Cross-sectional of the OM and SEM micrographs of the MAO coating after hot-dipping treatment (HDA).

The micro hardness of the oxide layers was investigated on the cross-sections for the samples by using a Vickers Micro-hardness tester (Shimadzu) using a standard Vickers indenter, under a load of 25 g.

### 3. Results and discussion

Fig. 1 shows the morphology of HAD and MAO+HAD surfaces. At the MAO process, a lot of pores are distributed uniformly on the surface. Around the crater, some crater structure appears which composed of the oxides, discharge channels and pellets. In the channels, molten oxides are fabricated and they react in short-term with electrolyte. The oxides are solidified swiftly and some floccules are also stored around discharge zones.

Cross-sectional OM and SEM micrographs of coating after HAD and MAO processes are depicted in Fig. 2. The ceramic coatings are multilayer structures and contain three layers from substrate to surface: FeAl alloy layer, Al layer and  $Al_2O_3$  layer. The intermetallic reaction of Fe and Al elements form to the FeAl layer. The ceramic coating at the surface is very loose, while it is very relatively dense near Al layer. Fig 3 shows that sort of Al layer have already been oxidized and some discrete Al particles exist near the  $Al_2O_3$  / FeAl interface.



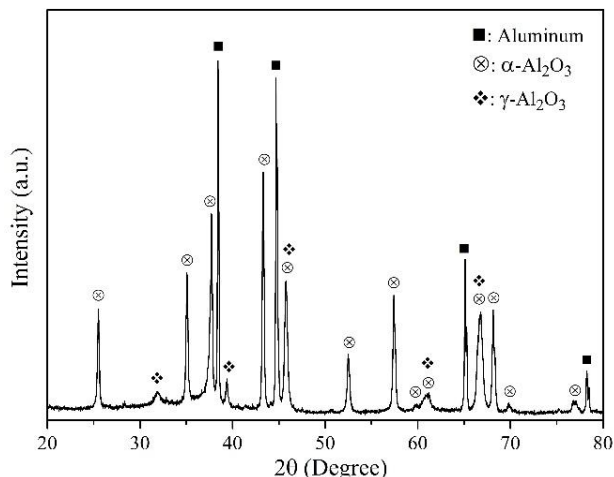


Figure 3: XRD spectrum of the coating formed sequential application of HDA and MAO processes.

XRD pattern for phase structures of MAO coating after HAD is given in Fig 3. The original steel is consisted of  $\alpha$  and  $\gamma$  phases. After aluminizing at 800 °C for 5 min, molten aluminum in the stainless steel crucible has reacted with iron and other alloying elements. When treated for 5 min, the ceramic coating is very slim and many pores are existed. Therefore, X-rays can reach the Al layer and diffuse discharge holes within coatings. The ceramic coating of MAO coatings after HDA consists of aluminum,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases. Molten oxides are solidified to transform  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and other phases, when the samples contact with the electrolyte. In response to this, the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase in the internal layer is conveniently transformed to  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8]. Moreover, the parts of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases can also transformed into  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during micro-arc discharging and sparking.

The indentation hardness of 316Ti steel substrate, HDA, and MAO layers were calculated as 306±7, 43±1, and 946±62 HV<sub>0.025</sub>, respectively.

#### 4. Conclusion

While MAO treatment of HAD sample, the Al layer becomes slim and is transformed into ceramic coating. The FeAl layer starts to participate in the MAO process when the Al layer is completely consumed. The ceramic coating grows quietly and some micro cracks are appeared at the FeAl / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface. MAO ceramic coating has high hardness because of the phases on the surface.

#### References

[1] Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., and Dowey S.J., Plasma electrolysis for surface engineering, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 122, pp. 73-93, 15 December 1999.

[2] Wang L., and Nie X., Silicon effects on formation of EPO oxide coatings on aluminum alloys, *Thin Solid Films*, Vol. 494, pp. 211 – 218, Issues 1–2, 3 January 2006.

[3] Wu Z., Xia Y., Li G., and Xu, F., Structure and mechanical properties of ceramic coatings fabricated by plasma electrolytic oxidation on aluminized steel, *Applied Surface Science*, Volume 253, pp. 8398-8403, Issue 20, 15 August 2007.

[4] Weichao G., Dejiu S., Yulin Wang, Guangliang C., Wenran F., Guling Z., Songhua F., Chizi L., and Size Y., Deposition of duplex Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/aluminum coatings on steel using a combined technique of arc spraying and plasma electrolytic oxidation, *Applied Surface Science*, Vol. 252, pp. 2927 – 2932, Issue 8, 15 February 2006.

[5] Wei-Chao G., Guo-Hua L., Huan C., Guang-Liang C., Wen-Ran F., Gu-Ling Z., and Si-Ze Y., Preparation of ceramic coatings on inner surface of steel tubes using a combined technique of hot-dipping and plasma electrolytic oxidation, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 430, Pages 308-312, Issues 1–2, 14 March 2007.

[6] Efremov A.P., Composite coating for protecting carbon steel from stress corrosion failure, *Protection of Metals*, Vol. 25, pp. 176 – 180, Issues 2, November 1989.

[7] Tongbo W., Fengyuan Y., Jun T., Characterization and wear and corrosion resistance of micro arc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 389, pp. 169 – 176, 2005.

[8] Wenbin X., Zhiwei D., Ruyi C., Tonghe Z., Growth regularity of ceramic coatings formed by micro arc oxidation on Al–Cu–Mg alloy, *Thin Solid Films*, Vol. 372, pp. 114-117. Issues 1–2, 1 September 2000.

# SOL-GEL SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF Nb-DOPED $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ NANOPOWDERS

Cengiz Bagci<sup>a</sup>, Oncu Akyildiz<sup>a</sup>, Hanefi Cinici<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Hitit University, Department of Metallurgical and Materials Engineering, 19030, Corum, Turkey

<sup>b</sup>Gazi University, Department of Metallurgy and Materials Engineering, 06500, Ankara, Turkey  
cengizbagci@hitit.edu.tr

## Abstract

In current study a series of  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  nano powders which have different amount of carbon or metal dopant were synthesized by sol-gel method using  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  precursors. After 10 hours calcination at 600 °C, all the samples were characterized with XRD and SEM analysis. Results show that larger amounts of carbon and/or Nb dopant promotes formation of phase pure, nanoscale spherical lithium iron phosphate particles.

**Keywords:**  $\text{LiFePO}_4$ , sol-gel synthesis

## 1. Introduction

In last decade lithium iron phosphate (LFP) has been the focus of researches as cathode material in rechargeable lithium ion batteries due to environmentally friendly and thermally stable, and very good electrochemical performance. Energy storage devices for portable electric vehicles and electronic devices require high performance rechargeable batteries. Among the various rechargeable batteries, the lithium-ion battery has been most intensively studied for its outstanding energy and power density performance. As well as above distinctions, other outstanding properties of low cost due to abundance in raw materials, less toxicity, relatively high theoretical specific capacity make LFP an most promising cathode in lithium batteries. However, poor electrochemical performance and low electrical conductivity of LFP give rise to poor rate capability at low temperatures [1-4].

To synthesize LFP, a number of methods such as solid state synthesis, carbothermal reduction, hydrothermal, mechanochemical activation and sol-gel have been utilized as solution and solid state. Sol-gel method had an advantage over other methods in terms of precise stoichiometry control, high purity, uniform structure, relatively low temperature set up and very small size. [5-17]. Powders prepared by sol-gel synthesis have more micro-pores and higher capacity and higher conductivity than those by solid-state synthesis. [18,19].

Carbon source such as sucrose and citric acid can be directly added the slurry to create an electrical conductivity by coating particles during sol-gel synthesis. Carbon also contributes to uniform formation of particles with a relatively small size by decreasing the possible agglomeration of particles. The thickness of carbon coating should be controlled due to its inhibition of the electrolyte permittivity and lithium ion diffusion. Additionally, metal dopants can also be added to the slurry to increase electrochemical performance and modify the structure of LFP powders [1]. Metal dopants like Al, Cr, Zr, Mg, Er, Ti, Nb, etc. enhances the electronic conductivity, by reducing particle growth, and allowing ease lithium diffusion

because they make the Li-O bound weak and slightly distorts the crystalline structure of LFP depending on its atomic radius [20-24]. Sol-gel enables the suitable addition of the carbon source and metal dopant due to its processing in the form of solution. Preparation of the powders having relatively fine particle size, better purity, uniformity and crystallinity results in enhanced characteristics and electrochemical performance of synthesized LFP.

As mentioned above, carbon coating and metal doping are two important parameters to improve the electrochemical performance of LFP. The aim of this study is to characterize LFP/C nano-composite powders that are produced by mixing the main precursors with different portions of carbon and niobium which was used as metal dopant by using mechanochemical activation method.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

A series of LFP samples were prepared using the following starting materials. Lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\geq 99.99$  wt% trace metal basis) and iron oxalate dihydrate ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99.9$  wt% trace metal basis) ( $\geq 99.9$  wt% trace metal basis) were obtained from Sigma Aldrich Corp. and ammonium dihydrogenphosphate ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $\geq 99.9$  wt% trace metal basis) were obtained from Merck Corp.). Additionally,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\geq 99.9$  wt% trace metal basis) and citric acid ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 99% trace metal basis) were obtained from Sigma Aldrich Corp. and used as a doping metal and carbon source, respectively.

### 2.2. Sol-gel synthesis of LFP

To prepare laboratory grade LFP (10 g batch), the stoichiometric amounts of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  and citric acid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (exactly  $n_{\text{CA}}/n_{\text{M}}=1/3$ ) were dissolved in distilled water at ambient temperature. Dissolved solution was then stirred at 80 °C for 12 h using a stir bar with a magnetic stir plate to complete dissolution. Following this homogeneous mixing, the sol was dried in a vacuum furnace by keeping it at 80 °C for 12 h. Samples shown in Table 1 were prepared by following the same route. These sols were calcined at 600 °C for 10 h in an atmosphere-controlled tube furnace under a high purity (99.99%) argon flow of 5  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

Table 1 The compositions of both  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  samples for sol-gel synthesizing

Samples	Citric Acid (wt%)	Niobium (wt%)
S00	0	0
S03	0	3
S50	5	0
S53	5	3

### 2.3. Characterization

To determine calcination temperature, differential thermal analysis and simultaneous thermogravimetric (DTA/TG) measurement was conducted on a precursor phase to LFP. The sample was placed in ceramic pans and then heated the temperature ranges from ambient to 1000 °C at a heating rate of 5 °C/min. The furnace was then cooled down to room temperature after reaching at desired temperature.

Sol-gel synthesized LFP samples were characterized by X-ray diffraction in **PANalytical - EMPYREAN** diffractometer equipped with a  $\text{CuK}\alpha$  source ( $\lambda = 15406 \text{ nm}$ ). Tests were performed at 40 kV, 30 mA, and the Bragg angle ( $2\theta$ ) varied from 10° to 70° with a step size of 0.02, and at a scan rate of 1°/min. Whole pattern fitting and manual matching was carried out and the phases were determined using Jade 9 software.

To examine the particle size and morphology of synthesized LFP samples, scanning electron microscopy (SEM) of all LFP samples were conducted in a JEOL JSM 6060LV. Powder samples were coated with ~5 nm of an Au/Pd alloy to enhance the imaging quality. By using an accelerating voltage of 20 kV in high vacuum mode and secondary electron imaging were done at different magnifications.

### 3. Result and Discussion

The DTA/TG plots for the gel precursor obtained by following the given sol-gel route are shown in Fig. 1. A total weight-loss of about 75 wt% was observed in temperature range of room temperature to ~600°C. The weight loss were about 45 wt%, 20 wt% and 10 wt% at 20-100°C, 100-260°C, and 260-600°C, respectively. These correspond to the releasing of surface humidity, losing of the lattice water in oxalate and the decomposition of ammonium dihydrogen phosphate. An exothermic peak which was found at approximately 545 °C in the corresponding DTA plot exhibits the onset of crystallization of LFP.

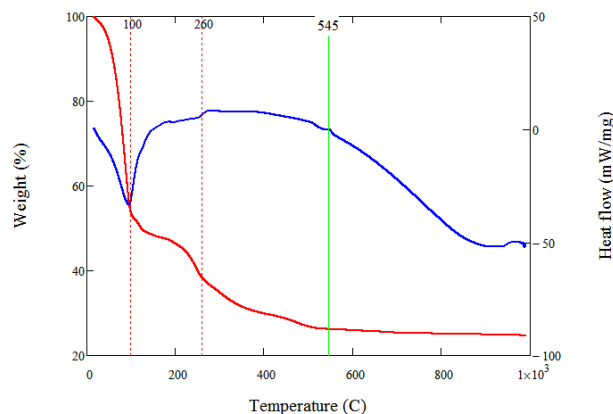


Fig. 1 DTA/TG study of mixed slurry of precursor sample by sol-gel before calcination.

Fig. 2 shows the XRD diffraction patterns of all sol-gel synthesized and subsequently calcined samples. All patterns were assigned to typical diffraction peaks corresponding to monoclinic ( $P2_1/c$ )  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ . However, the varying amount of impurities were detected in all samples. Peak intensities increased from the sample S00 through the sample S53. This can be attributed to increasing carbon and niobium content and consisted with the similar research by Shin et al. [25]. They reported that metal dopant effects on the more intensive LFP formation and thus electrochemical performance.

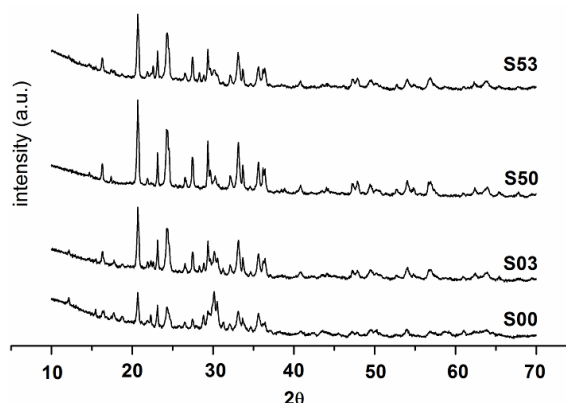


Fig. 2 XRD pattern of mechanochemically activated and subsequently calcined samples at 600 °C for 10 h.

Consistent with XRD spectra, SEM micrographs of these four samples reveal the existence of crystalline particles. Sample S00 (Fig 3a) include coarse particles because any carbon or metal dopant did not included in this sample. While increasing amount of the carbon and metal dopant from the sample S00 (Fig. 3a) to the sample S53 (Fig. 3d), the microstructure includes finer globular particles due to the effect of carbon and niobium as explained above. Finally, sample S53 having higher amount of carbon and niobium in total cover agglomeration of small particles (~200 nm).

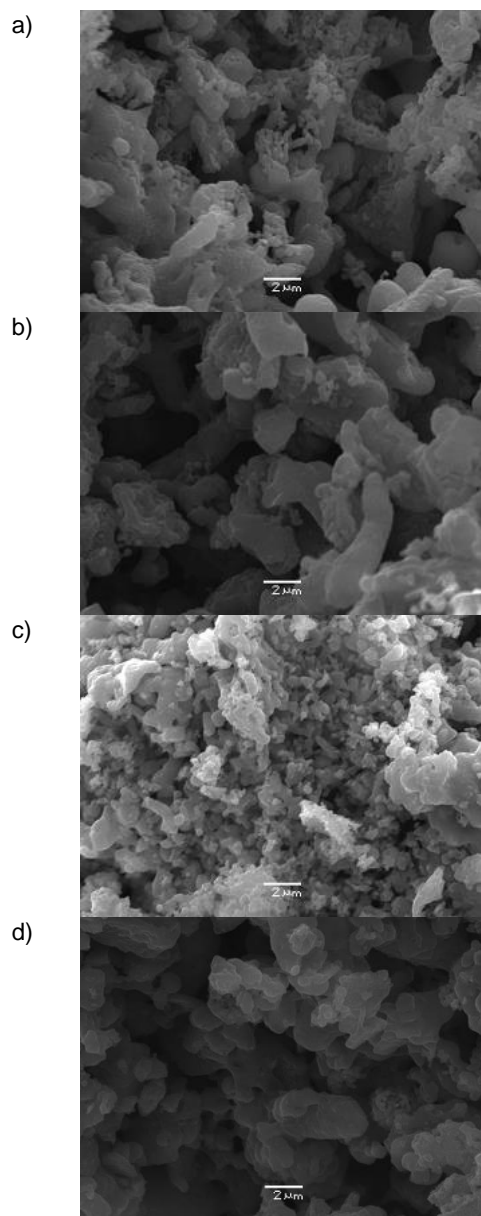


Fig. 3 SEM micrographs of sol-gel synthesized  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ; a) S00, b) S03, c) S50, d) S53

#### 4. Conclusion

Electrochemical performance depends on the synthesized LFP. Improved electrochemical performance is expected from high purity structure having the uniform and finer particles. This study shows that the sol-gel synthesis enables easy control of parameters to obtain desired LFP structures with high chemical homogeneity and fine particle size ranging from sub-micron size to nano-size. Increasing amount of carbon and dopant element in precursor observed to promote the formation of LFP.

#### 5. References

[1] Toprakci, O., Toprakci, H.A.K., Ji, L., Zhang, X. "Fabrication and Electrochemical Characteristics of

$\text{LiFePO}_4$  Powders for Lithium-Ion Batteries," *Kona Powder and Particle Journal*, 28, 50-72, 2010.

[2] Park, S. B., Park, C. K., Hwang, J. T., Cho, W. T., & Jang, H., "Anisotropic Lithium ion Migration in  $\text{LiFePO}_4$ ," *Metals and Materials International* 17(6), 1017–1020, 2011.

[3] Suo, L., Han W., Lu X., Gu L., Hu Y.S., Li H., Chen D., Chen L., Tsukimoto S. and Ikuhara Y., "Highly ordered staging structural interface between  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{FePO}_4$ ," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14, 5363-5367, 2012.

[4] Manikandan, P., Periasamy, P., and R. Jagannathan, R., "Sol-gel synthesis and impedance characteristics of networked nanocrystalline olivine cathode for Li-ion full cells" *J. Mater. Chem. A*, 1, 15397-15405, 2013,

[5] Ma, J., Li B., Du. H., Xu C., Kang F., "Inorganic-based sol-gel synthesis of nano-structured  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composite materials for lithium ion batteries", *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16, 1353-1362, 2012.

[6] Liu Y., Cao C., Li J., "Enhanced electrochemical performance of carbon nanospheres- $\text{LiFePO}_4$  composite by PEG based sol-gel synthesis", *Electrochimica Acta*, 55, 3921-3926, 2010.

[7] Beninati, S., Damen L., Mastragostino, M. , "Fast sol-gel synthesis of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  for high power lithium-ion batteries for hybrid electric vehicle application", *Journal of Power Sources*, 194, 1094-1098, 2009.

[8] Kim, J.K., Choi C.V., Chauhan G.S., Ahn J.H., Hwang G.C, Choi J.B., Ahn H.J., "Enhancement of electrochemical performance of lithium iron phosphate by controlled sol-gel synthesis", *Electrochimica Acta*, 53, 8258-8264, 2008.

[9] Gabrisch, R, Wilcox J. And Doeff M.M., "TEM study of fracturing in spherical and plate-like  $\text{LiFePO}_4$  particles" *Electrochemical Solid State Letters*, 11 (3), A25-A29, 2008.

[10] Sundarayya, Y., Swamy K., Sunandana C.S, "Oxalate based non-aqueous sol-gel synthesis of phase pure sub-micron  $\text{LiFePO}_4$ ", *Materials Research Bulletin*, 42, pp.1942-1948, 2007.

[11] Xu, Z., Xu L., Lai Q., Ji X., "A PEG assisted sol-gel synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  as cathodic material for lithium ion cells", *Materials Research Bulletin*, 42, 883-891, 2007.

[12] Sanchez M.A.E., Brito G.E.S., Fantini M.C.A., Goya G.F., Mates J.R., "Synthesis and characterization of  $\text{LiFePO}_4$  prepared by sol-gel technique", *Solid State Ionics*, 177,497-500, 2006.

[13] Gao, M., Liu, N, Li, Z., Wang, W., Li, C., Zhang, H., Chen, Y., Yu, Z., Huang, Y., "A gelatin-based sol-gel procedure to synthesize the  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  nanocomposite for lithium ion batteries", *Solid State Ionics*, 258,8-12, 2014.

[14] Zhong, S., Wu, L., Liu, J., "Sol-gel synthesis and electrochemical properties of  $9\text{LiFePO}_4 \cdot \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  composite cathode material for lithium ion batteries" *Electrochimica Acta*, 53, 8258-8264, 2008.

[15] Hsu, K. F., Tsay, S.Y. and Hwang, B.J., "Synthesis and characterization of nano-sized  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials prepared by a citric acid-based sol-gel route" *J. Mater. Chem.*, 14, 2690–2695, 2004.

[16] Yu, F., Zhang, J., Yang, Y., Songa, G., "Porous microspherical aggregates of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  nanocomposites: A novel and simple template-free concept and synthesis via sol-gel-spray drying method" *Journal of Power Sources* 195, 6873–6878.

- [17] Kokal, I. Ramanujachary, K.V., Notten, P.H.L. Hintzen, H.T., "Sol-gel synthesis and lithium ion conduction properties of garnet-type  $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ " *Materials Research Bulletin* 47, 1932–1935, 2012.
- [18] Hsu, K. F., Tsay, S. Y. and Hwang, B. J., "Physical and electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4$ /carbon composite synthesized at various pyrolysis periods", *Journal of Power Sources*, 146, 529-533-, 2005.
- [19] Dominko, R., Goupil, J. M., Bele, M., Gaberscek, M., Remskar, M., Hanzel, D. and Jamnik, J. (2005): Impact of  $\text{LiFePO}_4$ /C composites porosity on their electrochemical performance", *Journal of The Electrochemical Society*, 152(5), A858-863, 2005.
- [20] Li, C., Hua, N., Wang, C., Kang X., "Effect of  $\text{Mn}^{2+}$ -doping in  $\text{LiFePO}_4$  and the Low Temperature Electrochemical Performances," *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 1897–1900, 2011.
- [21] Shin, H.C., Park, S.B., Jang, H., Chung, K.Y., Cho, W.I., Kim, C.S., Cho, B.W., "Rate Performance and Structural Change of Cr-doped  $\text{LiFePO}_4$ /C During Cycling," *Electrochimica Acta*, 53, 7946–7951, 2008.
- [22] Park, C.K., Park S.B., Park C.H., Shin, H.C., Cho, W.I., and Jang, H., "The Root Cause of the Rate Performance Improvement After Metal Doping: A Case Study of  $\text{LiFePO}_4$ ," *Bull. Korean Chem. Soc*, 32(3), 921-926, 2011.
- [23] Morales, J., Trócoli, R., Rodríguez-Castellón, E., Franger, S., Santos-Peña, J., "Effect of C and Au Additives Produced by Simple Coaters on the Surface and the Electrochemical Properties of Nanosized  $\text{LiFePO}_4$ ," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 63, 29–35, 2009.
- [24] Ma, Z., Shao, G., Wang, G., Zhang, Y., & Du, J., "Effects of Nb-doped on the structure and electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4$ /C composites," *Journal of Solid State Chemistry*, 210(1), 232–237, 2014.
- [25] Shin, H.C., Park, S.B., Jang, H., Chung, K.Y., Cho, W.I., Kim, C.S., Cho, B.W., "Rate Performance and Structural Change of Cr-doped  $\text{LiFePO}_4$ /C During Cycling," *Electrochimica Acta*, 53, 7946–7951, 2008.



## USAGE OF DIFFERENT BORATES IN TRANSPARENT WALL TILE GLAZES

### ŞEFFAF DUVAR KAROSU SIRLARINDA FARKLI BOR KAYNAKLARININ KULLANIMI

Zahide BAYER ÖZTÜRK

Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye  
E-posta: z.ozturk@nevsehir.edu.tr

#### Özet

Bor oksit, seramik sırların hazırlanmasında önemli bir yere sahip olup, silisyum oksitten sonra en önemli ağ yapıcı oksittir. Düşük termal genişleme katsayısı, yüksek kimyasal dayanım ve sır yüzeyine kattığı pürüzsüz görünüm bor oksidin önemli yararlarındandır. Borik asit, duvar karosu şeffaf sırlarında %1-7 oranında kullanılır ve pahalı hammaddelerden biridir. Bu çalışmada şeffaf sır bileşiminde kullanılan borik asit yerine, kolemanit, üleksit ve tinal kullanılmıştır. Bu amaçla %3, %6,5 ve %11,5 olmak üzere bor kaynaklarının borik asit yerine ilave edildiği toplamda on adet sır bileşimi hazırlanmış ve duvar karolarına uygulanmıştır. Endüstriyel pişirim sonrası yüzey özelliklerini kıyaslamak için şeffaf sırlı karolar Harkort ve otoklav testlerine tabii tutulmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Bor oksit, sır, kolemanit, üleksit, tinal

#### Abstract

Boric oxide has an important place in preparing ceramic glaze and is the second most important network-former after silica. Lower thermal expansion coefficient; higher chemical and mechanical durability; good glaze appearance are some of the benefits of boric oxide. Boric acid is generally used in 1-7% in transparent wall tile glaze production and one of the expensive raw materials. In this study, colemanite, ulexite and tinal are used instead of boric acid in transparent glaze composition. To achieve this aim, ten different frit compositions with 0 wt.%, 3 wt.%, 6.5 wt.% and 11.5 wt.% colemanite, ulexite and tinal instead of boric acid are prepared and applied on wall tiles. For comparison of the surface properties after firing transparent glazed tiles are characterized by Harkort and Autoclave tests.

**Keywords:** Boric oxide, glaze, colemanite, ulexite, tinal

#### 1. Giriş

Seramik karo kaplamalar, yüksek aşınma direnci, yüksek yüzey sertliği, kimyasal direnci ve estetik görünümü gibi gelişmiş özellikleri ile inşaat uygulamalarında önemli bir yere sahiptir. Seramik karo kaplamaların pişirilmesi boyunca farklı fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar oluşur. Bu nedenle, yüzeyin kalitesi ve oluşumu büyük oranda sır hammaddelerinin kimyasal bileşimine ve pişirim koşullarına bağlıdır [1]. Bir element olarak bor, çeşitli bileşikler yapabileceği, vitrifikasyon sıcaklığını düşürme gibi

özellikleri ile vazgeçilmez endüstriyel hammaddelerden biridir [2]. Ayrıca, seramik sırlarda bor oksit, sır görünümünü iyileştirmek, sıra kimyasal ve mekanik direnç kazandırmak ve termal genişleme katsayısının azaltılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır [3]. Literatürde, seramik sır bileşimlerinde bor minerallerinin zenginleştirilmesinden üretilen atıkların ve borik asit, kolemanit ve üleksit gibi bor minerallerinin kullanımına ilişkin bazı çalışmalar mevcuttur.

Karasu ve Gerede [4]'nin yaptığı çalışmada Etibor Kırka Borax firmasından temin edilen konsantrasyon atıkları yer karosu sır bileşimine ilave edilmiş olup, ağırlıkça %13,5 oranına kadar sır yüzeyinde herhangi bir hata oluşturmadığını tespit etmişlerdir. Gomez-Tena ve ark. [5] ise yeni sentetik bor hammaddesi kullanarak frite ihtiyaç duymadan seramik sır gelişimini inceledikleri çalışmalarında ilave edilen sentetik bor hammaddesinin estetik görünüm ve teknik özelliklerde gelişme sağladığını belirtmiştir. Bayer Ozturk [6-7] çalışmalarında bor hammaddelerinden kolemanit ve üleksitin bor oksit yerine kullanımını incelemiştir. Çalışma sonucunda kolemanitin ve üleksitin ergime sıcaklıklarını düşürdüğünü, kolemanitin termal genişleme katsayısını arttırdığını tespit etmiştir.

Mazure ve Levitsky [8] fritsiz sırlarda ağırlıkça %3-6 oranında kolemanit ilavesinin etkisini incelemiştir. Deneyler sonucunda, sıvı faz oluşum sıcaklığının 1150°C'den 1000°C'ye ulaştığını tespit etmişlerdir. Borik asit duvar karosu sır üretiminde ağırlıkça %1-7 oranında kullanılmaktadır ve tabii boratlardan (kolemanit, üleksit vb.) hidroklorik asit ve sülfirik asit ile reaksiyonlar sonucunda elde edilen rafine borat olması nedeniyle pahalı sır hammaddelerindedir.

Bu çalışmada borik asit yerine kolemanit ve üleksit hammaddeleri dışında tinal ilavesinin de şeffaf duvar karosu şeffaf frit bileşiminde borik asit yerine kullanımı incelenmiştir. Borik asit yerine bu tabii boratların kullanımı ile hem tabii boratların sentezlenmesi sırasında açığa çıkan zehirli/zehirsiz konsantrasyon atıkları oluşmayacak hem de standardı bozmadan elde edilen çatlaksız yüzey ile üretim maliyeti düşürülecektir.

#### 2. Deneysel Çalışmalar

Frit ve sır hazırlamada kullanılan hammaddeler (kaolin, alümina, silis kumu, çinko oksit, dolomit, kalsit, potasyum karbonat, potasyum feldispat) Yurtbay Seramik A.Ş.(İnönü/Eskişehir)'den, kolemanit, üleksit ve tinal ise Eti Maden'den temin edilmiştir. Hammaddelerin kimyasal bileşimi Çizelge 1'dedir. Yurtbay Seramik firmasında kullanılan şeffaf frit standart olarak kabul edilmiştir. Kolemanit, üleksit ve tinal şeffaf frit bileşimine ağırlıkça %3-11,5 oranında ilave edilerek standart ile birlikte on frit bileşimi oluşturulmuştur (Çizelge 2). Tartılan frit

hammadeleri homojen karıştırıldıktan alümina krozelere boşaltıldıktan sonra elektrik fırında (Protherm PLF 160/7) Şekil 1'de verilen maksimum 1450°C'de 1 saatlik pişirme rejimine tabi tutulmuştur. Elde edilen şeffaf fritler, sır hazırlamak amacıyla katı miktarı ağırlıkça %92 frit, %8 kaolen ve sır akışkanlığını düzenlemek amacıyla %0,1 karboksi metil selüloz (CMC), %0,3 sodyum tripolifosfat (STPP) ilave edilerek bilyalı

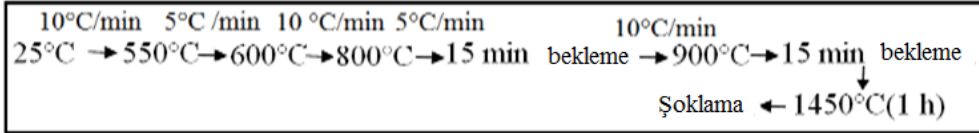
değirmende 10 dakika yaş öğütmeye tabi tutulmuştur. Hazırlanan sır bileşimleri engop ile kaplanmış önceden bisküvi pişirimi yapılmış duvar karolarına uygulanmıştır. Sırlanan karolar, 1120°C/31 dak. endüstriyel hızlı pişirim tünel fırınında sinterlenmiştir. Pişirim sonrası sırlı numunelere Yurtbay Seramik'in standart harkort ve otoklav testleri yapılmıştır.

Çizelge 1. Kullanılan hammaddelerin kimyasal analiz sonuçları (% ağı.)

Hammaddeler	K.K	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	ZnO	SrO	B2O3
Borik asit	44.00	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	56
Alümina	1.00	0.30	98.21	0.08	-	0.40	-	-	-	-	-	-	-
Silis kumu	0.20	97.89	0.95	0.25	0.31	0.05	0.03	0.10	0.22	-	-	-	-
Çinko oksit	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
Kalsit	42.35	0.70	0.46	0.04	-	56.45	-	-	-	-	-	-	-
Potasyum karbonat	32.00	-	-	-	-	-	-	-	68.00	-	-	-	-
Dolomit	44.63	0.57	-	0.23	-	37.51	16.80	0.09	-	0.17	-	-	-
Potasyum feldispat	32.00	-	-	-	-	-	-	-	68.0	-	-	-	-
Kolemanit	24.84	4.77	0.13	0.03	-	26.15	2.23	0.11	0.01	-	-	0.65	40,53
Üleksit	33,10	2,44	0,02	0,01	-	13,52	1,29	5,39	0,01	-	-	0,41	40,05
Tinkal	43,57	5,10	0,10	0,13	-	6,96	7,95	9,65	0,19	-	-	0,67	26,18
Kaolin	12.44	48.09	36.37	1.09	0.17	0.06	0.28	0.12	1.37	-	-	-	-

Çizelge 2. Standart ve geliştirilen frit reçetelerinde değişen hammaddelerle bileşimlerin kodları

Frit(%ağı.)	Borik asit	Kolemanit	Üleksit	Tinkal
Std	6.5	0	-	-
K1	3.5	3	-	-
K2	0	6.5	-	-
K3	0	11.5	-	-
U1	3,5	-	3	-
U2	0	-	6.5	-
U3	0	-	11.5	-
T1	3,5	-	-	3
T2	0	-	-	6.5
T3	0	-	-	11.5



Şekil 1. Fritlere uygulanan pişirme rejimi

Çizelge 3. Çalışılan fritlerin oksitçe bileşimi

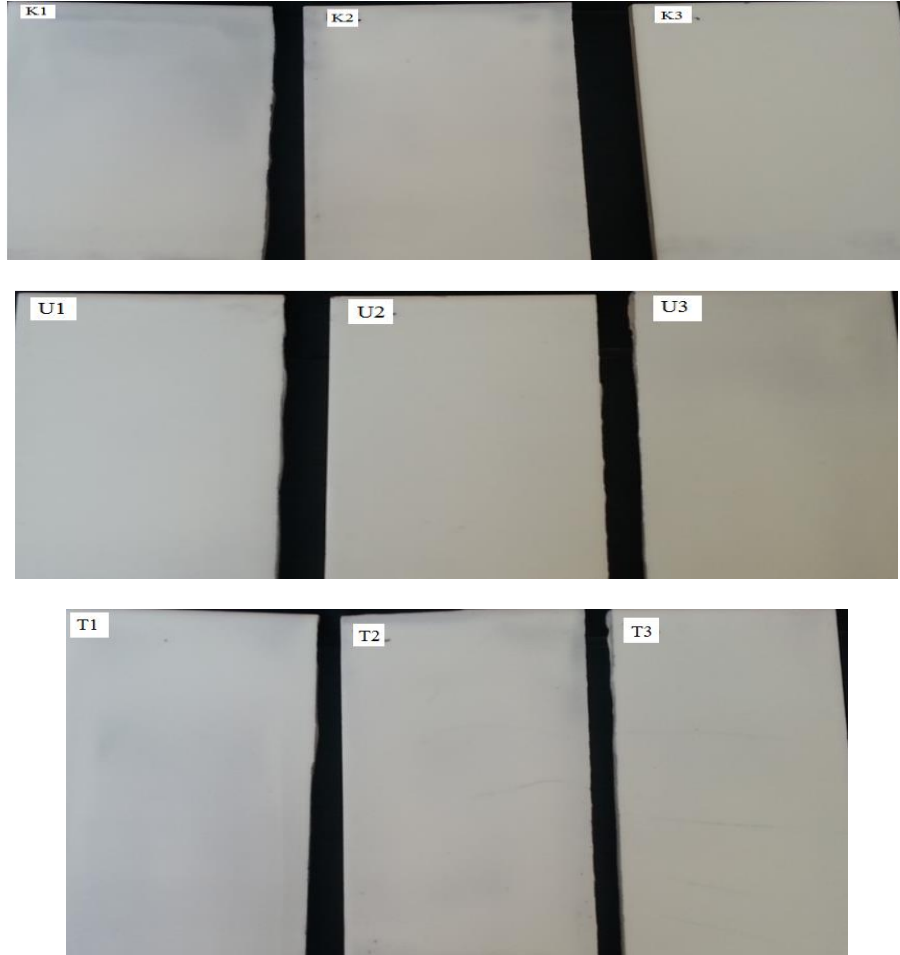
Oksit	Std	K1	K2	K3	U1	U2	U3	T1	T2	T3
Na <sub>2</sub> O	0,04	0,05	0,05	0,06	0,20	0,39	0,66	0,38	0,67	1,15
K <sub>2</sub> O	11,66	10,29	10,29	10,29	11,66	11,66	11,66	10,30	10,30	10,31
MgO	0,01	1,42	1,50	1,61	0,05	0,09	0,16	1,63	1,87	2,27
CaO	10,97	13,41	14,33	15,63	11,40	11,91	12,64	12,87	13,08	13,43

SiO <sub>2</sub>	42,26	42,41	42,57	42,81	42,34	42,42	42,54	42,45	42,59	42,85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,42	3,43	3,44	3,44	3,42	3,42	3,42	3,43	3,43	3,44
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,64	3,17	2,63	4,66	3,16	2,60	4,00	2,59	1,70	3,00

### 3. Deney Sonuçları

Çalışılan fritlerin oksit bileşimi Çizelge 3'dedir. Kolemanit, üleksit ve tinkalin borik aside kıyasla kimyasal bileşimlerindeki yüksek CaO, MgO ve Na<sub>2</sub>O içeriği ile bu ilaveleri içeren fritlerinde alkali-toprak alkali oksit içeriği yüksektir. Bayer Oztürk'ün [6-7] çalışmalarında şeffaf sıra ilave edilen kolemanit ilavesi ile standarda kıyasla ergime sıcaklıklarının 1250°C'den 1208°C'ye, üleksit ilaveli fritlerde bu sıcaklığın 1186°C'ye, sinterleme sıcaklıklarının ise standart, kolemanitli ve üleksitli numuneler için sırasıyla, 906°C'den 882°C ve 896°C'ye düştüğü tespit edilmiştir. Üleksit ve kolemanitli fritlerde alkali miktarının borik aside göre fazla olması nedeniyle bu sıcaklıklar standarttan daha düşüktür.

Pişirim sonrası sırlı numunelerin hiçbirinde çatlak-delik gibi hatalara rastlanmamıştır. Standart test yöntemlerinden Harkort testi ile sırlı numuneler 100, 125, 150 ve 175°C sıcaklık değerlerinde ısıl şoka tabi tutulmuş ve bu sıcaklıklarda tüm numunelerde çatlak oluşumu gözlenmemiştir. Ayrıca karolar, otoklav testine (6 atm/6 saat) tabi tutulmuştur. Kolemanit, üleksitin %3-11,5 olarak ilave edildiği numunelerde ve tinkal ile borik asidin beraber kullanıldığı T1 numunelerinde herhangi bir çatlak oluşumu gözlenmezken, tinkalin ağırlıkça %6,5 ve 11,5 ilave edildiği numunelerde yüzeyde çatlak oluşumu gözlenmiştir. Sırlı yüzeylerin otoklav sonrası görüntüleri Şekil 2'dedir. Yüzeydeki çatlakların nedeni tinkalin düşük B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğindedir.



Şekil 2. Sırlı numunelerin otoklav testi sonucu yüzey görüntüleri

### 4. Genel Sonuçlar

Borik aside alternatif olarak şeffaf frit reçetelerinde kullanılan tabi boratlardan kolemanit ve üleksitin ilavesi ile harkort ve otoklav testinde sırlı yüzeylerde herhangi bir çatlak gözlenmezken, tinkalin %6,5 ve 11,5 oranında ilave edildiği numunelerde çatlak oluşmuştur. Bu koşullarda

borik asit ile tinkalin beraber kullanımı veya üleksit ve kolemanitin borik asit yerine kullanımı ile hem standartlara uygun yüzeyler elde edilmiş olacaktır hem de üretim maliyetlerinde düşüş sağlanacaktır.

## Kaynaklar

- [1]. N.F. Zhernovaya, Yu.V. Burchakova, F.E. Zhernovoi,
- [2]. E.V. Miroshnikov, "Low-melting non-frit glazes for construction and artistic ceramics" *Glass Ceram.* 70, 104, 2013.
- [3]. 2.[http://www.enerji.gov.tr/yayinlar\\_raporlar/sektor\\_raporu\\_ETI\\_MADEN\\_2d1.pdf](http://www.enerji.gov.tr/yayinlar_raporlar/sektor_raporu_ETI_MADEN_2d1.pdf).
- [4]. [http://www.borax.com/docs/euf\\_pdfs/](http://www.borax.com/docs/euf_pdfs/)
- [5]. [euf-borates-boratesinglazesandenamels.pdf](http://www.borax.com/docs/euf_pdfs/euf-borates-boratesinglazesandenamels.pdf).
- [6]. B. Karasu, E. Gerede, "Firitleştirilmiş Boraks Konsantre Atığının Yer Karosu. Sırlarının Özelliklerine Etkisi" I. International Boron Symposium, Fulltext Book, 198 (2002).
- [8]. M.P. Gomez-Tena, A. Moreno, E. Bou, S. Cook,
- [9]. M. Galindo, M.J. Vicente, "Use of a new borate raw material for glaze formulation" *Qualicer*, 1 (2010).
- [10]. Z.Bayer Ozturk, " Thermal Behavior of Transparent Wall Tile Glazes Containing Ulexite", *Journal of Australian Ceramic Society*, 51, 69 – 74, 2015
- [11]. Z.Bayer Ozturk, "Usage of Colemanite in Transparent Wall Tile Glazes", *Acta Physica Polonica A*, 127, 1079-1082, 2015.
- [12]. N.V. Mazura, I.A. Levitskii, "Use of colemanite for improving the quality of unfritted glazes" *Glass and Ceramics* 65,19, 2008.

# TiC COATING OF GGG70 CAST IRON BY PACK CEMENTATION METHOD AND INVESTIGATION OF COATING LAYER MICROSTRUCTURE

## GGG70 DÖKME DEMİR YÜZEYİNİN KUTU SEMENTASYON TEKNİĞİ İLE TiC KAPLANARAK KAPLAMA TABAKASI MİKROYAPISININ İNCELENMESİ

Bülent KURT<sup>a</sup>, Khangardas ASGAROV<sup>b</sup>, Barış GÜNAY<sup>a</sup>, Bilal DEMİREL<sup>c</sup>  
<sup>a</sup>Nevşehir Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, TÜRKİYE E-posta: bkurt@nevsehir.edu.tr,  
<sup>b</sup>Bartın Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bartın, TÜRKİYE, E-posta: askerov56@mail.ru  
<sup>c</sup>Erciyes Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kayseri TÜRKİYE, E-posta: bilaldemirel@erciyes.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, GGG70 küresel grafitli dökme demir, kutu sementasyon tekniği kullanılarak 900, 1000 and 1100 °C sıcaklıklarında 3 saat sürede TiC kaplanmıştır. Kaplama işlemi sonrasında karbür tabakası optik mikroskop ile incelenmiştir. Böylece dökme demir yüzeyinde meydana gelen kaplama tabakası kalınlıkları ölçülmüştür. Kaplama tabakasının sertliğinin belirlenmesinde mikrosertlik ölçümleri kullanılmıştır. Böylece, küresel grafitli dökme demir yüzeyinde daha sert ve aşınmaya karşı daha mukavim bir karbür tabakası oluşturulmaya çalışılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** TRD, TiC kaplama, GGG70, Dökme demir

### Abstract

In this study, GGG70 nodular cast iron surface was coated with TiC by pack cementation at 900, 1000 and 1100 °C for 3 h. Then, the coated specimens were characterized by optic microscopy (OM), Microhardness measurements were used to determine the hardness of the coating layer. Thus, more hard and more abrasion resistant carbide layer on GGG70 cast iron surface were tried to more tool life.

**Keywords:** TRD, TiC coating, GGG70, Cast iron

### 1. Giriş

Aşınma ve korozyondan dolayı dünyada her yıl önemli kayıplar olmaktadır. Sürtünerek çalışan makine elemanlarında belirli bir süre sonra ve ortaya çıkan aşınma problemlerini azaltmak için sert karbür kaplamalar yaygın olarak kullanılmaktadır [1-3]. Küresel grafitli dökme demirler, diğer dökme demir ve çeliklere göre avantajları nedeniyle, kullanım alanları ve üretim miktarları her geçen gün biraz daha artmakta olup, en yaygın kullanım alanı otomotiv ve mimari uygulamalarıdır. Örneğin, krank milleri, ön teker destek kolları, direksiyon bağlantıları, fren diskleri, motor bağlantı rotaları, güç iletim bağlantıları ve manifoldları için yüksek güvenlik valfleri sayılabilir. Küresel grafitli dökme demir boru endüstrisi, diğer en büyük kullanım alanını teşkil etmektedir. Ayrıca, madencilik ve metalurji sektöründe, kırıcı gövdelerde, sıcak hadde merdanesi, kalıp, ergitme ve curuf potalarında da kullanılmaktadır [4,5]. Bu sebepten küresel grafitli dökme

demirler, çeliğin mekanik özelliklerine ve dökme demirin üretim özelliklerine sahip bir malzeme grubu olarak tanımlanmıştır [6].

Kullanım alanları itibariyle önemli bir yere sahip bu malzemelerde meydana gelen aşınma problemlerini ortadan kaldırmak amacıyla, kısaca TRD (Thermo Reactive Diffusion) veya TD (Toyota Diffusion Process) diye adlandırılan kaplama yöntemi katı ortamda gerçekleştirildiğinde literatürde aynı zamanda kutu sementasyon tekniği olarak da yer almıştır [7-12].

Kutu sementasyon tekniği ile yapılan kaplamalarda çelik altlıktaki karbon veya azot yüksek sıcaklıkta (800–1250°C) yüzeye difüze olarak titanyum, vanadyum, niobyum, tantalum, krom, molibden ya da tungsten gibi kuvvetli karbür ve nitrür yapıcı refrakter geçiş metalleri ile birleşerek çelik yüzeyinde yoğun ve ana metale sıkı bir şekilde bağlanmış kaplama tabakası oluşturur. Geleneksel metotların aksine oluşan kaplama tabakası altlık yüzeyinde gelişir.

Yapmış olduğumuz bu çalışmada GGG 70 küresel grafitli dökme demir yüzeyi kutu sementasyon tekniği kullanılarak farklı sıcaklık ve sürelerde krom vanadium karbür TiC kaplanmış ve kaplama işlemi sonrasında kaplama tabakası mikroyapısı ve mikrosertlik incelemeleri yapılmıştır.

### 2. Deneysel Çalışmalar

Deneylerde % GGG 70 küresel grafitli dökme demir altlık malzeme olarak ve 50 mikron boyutuna öğütülmüş ferro Ti tozu (Tablo 1) kaplama malzemesi olarak kullanılmıştır. Kaplama işlemi öncesinde kaplama tozu içerisinde belirli oranlarda Alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve Amonyum klorür (NH<sub>4</sub>Cl) katılmıştır.

**Tablo 1.** Kaplama Tozları Kimyasal Bileşimleri

Kaplama Tozu	% Bileşim						
	Fe	C	Ti	Si	P	V	Al
Ferro Ti	Kalan	6-8	56	2-4	0.03	-	-

Kaplama işlemi öncesinde kesilen numunelerin tüm yüzeyleri en son 1200 mesh' lik zımparayla parlatılmıştır. Parlatılan numuneler kutu sementasyon işlemi öncesi alkol

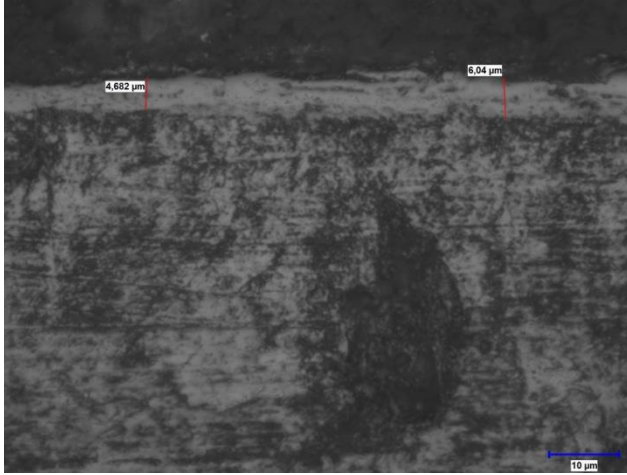


ile temizlenmiştir. Kaplama işlemi için belirli oranlarda ferro tozu, alümina ve amonyum klorür hassas terazi ile tartılarak karıştırılmıştır. Her deney için aynı gramaja sahip toz karışımı kullanılmıştır. Kutu sementasyon işlemi, paslanmaz çelikten imal edilen potalar ve yüksek sıcaklık fırını kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplama parametreleri olarak 900, 1000 ve 1100 °C sıcaklık ve 3 saat süre parametreleri kullanılmıştır. Kaplama işlemi sonrasında bir yüzeyi parlatılan ve dağlanan numunelerin kaplama tabakası kesiti optik mikroskopi ve mikrosertlik analizleri kullanılarak incelenmiştir.

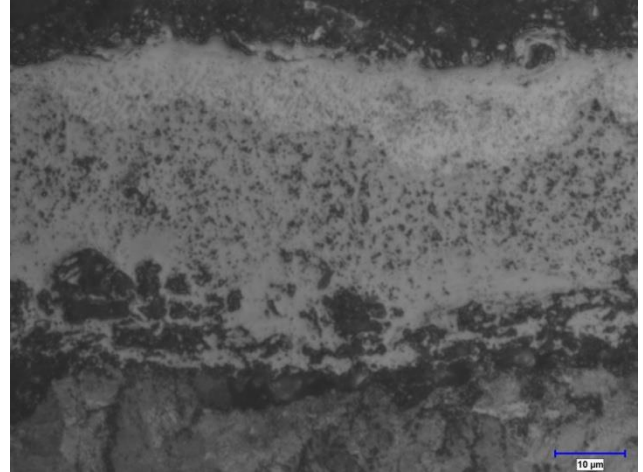
### 3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

Şekil 1'de 900, 1000 ve 1100 °C'lik sıcaklıklarda 3 saat süre ile işleme tabi tutulan numunelerden alınan optik fotoğraflar görülmektedir. 900 °C sıcaklıkta yapılan kaplama işleminde 5 mikron, 1000 °C sıcaklıkta yapılan kaplama işleminde 12 mikron, 1100 °C sıcaklıkta yapılan kaplama işleminde 24 mikron kaplama tabakası elde edilmiştir.

900 °C sıcaklıkta yapılan deneyde kaplama tabakasının yeni oluşmaya başladığı, 1000 °C sıcaklıkta yapılan kaplama işleminde kaplama tabakasıyla birlikte malzemenin içine doğru, matris fazda dağılmış şekilde bir karbür oluşumu meydana gelmiştir. 1100 °C sıcaklıkta ise karbür oluşumunun tam bir tabaka şeklinde meydana geldiği görülmektedir. 1100 °C'de meydana gelen yaklaşık 24 mikronluk karbür tabakası oluşumunun artan sıcaklıkla birlikte difüzyon hızının arttığı ve karbür oluşumu için gerekli karbon kaynağının malzemenin matris fazında grafit halinde yeteri kadar bulunmasından dolayı meydana geldiği açıkça görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 1. 900, 1000 ve 1100 °C'lik sıcaklıklarda 3 saat sürede TiC kaplanan numunenin optik fotoğrafları

Tablo 2'de Kaplama tabakası yüzeyinden alınan mikrosertlik değerleri görülmektedir. Yapılan ölçümlerden maksimum mikrosertlik değeri 2218 HV olarak gerçekleşmiştir. Buna karşılık matrisin mikrosertlik değeri 288 HV'dir.

Tablo 2. TiC kaplanan GGG70 numunelerin mikrosertlik değerleri

Numene No	Kaplama Tabakası Yüzeyi Ortalama Değerleri (HV)	Mikrosertlik
1	900 °C	1320
2	1000 °C	1987
3	1100 °C	2218

### 4. Referanslar

[1]. Aghaie-Khafri M, Fazlalipour F. Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2008; 69: 2465– 2470.

[2]. Chen FS, Lee PY, Yeh MC. Thermal reactive deposition coating of chromium carbide on die steel in a

fluidized bed furnace. *Materials Chemistry and Physics* 1998; 53: 19-27.

[3]. Fan XS, Yang ZG, Zhang C, Zhang YD, Che HQ. Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique. *Surface & Coatings Technology* 2010; 205: 641–646.

[4] Stefanescu, D. M., *Classification and Basic Metallurgy of Cast Iron*, Metals Handbook, 10th Edition, ASM International, USA, pp.3-55, 1990.

[5] Özel, A., GGG 40-80 Sınıfı Küresel Grafitli Dökme Demirlerde Östemplenme Isıl İşleminin Darbe Direnci ve Geçiş Sıcaklığına Darbe Etkisinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1994.

[6] Akray İ., Küresel Grafitli Dökme Demirlere Uygulanan Yüzey İşlemlerinin Aşınma Direncine Etkisinin İncelenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, s. 1, 2007.

[7]. Wei CY, Chen FS. Thermoreactive deposition/diffusion coating of chromium carbide by contact-free method. *Materials Chemistry and Physics* 2005; 91: 192–199.

[8]. Naiming LIN, Faqin XIE, Tao ZHONG, Xiangqing WU, Wei TIAN. Influence of adding various rare earths on microstructures and corrosion resistance of chromizing coatings prepared via pack cementation on P110 steel. *Journal of Rare Earths*, Volume 28, 2010, Pages 301-304.

[9]. S.A. Tsipas, H. Omar, F.H. Perez, D.N. Tsipas Boroaluminide coatings on ferritic–martensitic steel deposited by low-temperature pack cementation. *Surface and Coatings Technology*, Volume 202, Issue 14, 15 April 2008, Pages 3263-3271.

[10]. D. Chaliampalias, G. Vourlias, E. Pavlidou, S. Skolianos, K. Chrissafis, G. Stergioudis. Comparative examination of the microstructure and high temperature oxidation performance of NiCrBSi flame sprayed and pack cementation coatings. *Applied Surface Science*, Volume 255, Issue 6, 1 January 2009, Pages 3605-3612.

[11]. Yue-bo ZHOU, Hong-yu CHEN, Hai-jun ZHANG, Yong-dong WANG. Oxidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dispersion chromizing coating by pack-cementation at 800 °C. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 18, Issue 3, June 2008, Pages 598-602.

[12]. Q. Pang, G.H. Wu, D.L. Sun, Z.Y. Xiu, L.T. Jiang. A dual-layer Ce–Cr/Al oxidation resistant coating for 3D open-cell nickel based foams by a two-step pack cementation. *Materials Science and Engineering: A*, Volume 568, 15 April 2013, Pages 228-238.

## ATHMOSFERIC CORROSION BEHAVIOUR OF BORONIZED GRAY CAST IRON IN SIMULATED MEDIA

### BORLANMIŞ GRİ DÖKME DEMİRİN SİMULE ORTAMDA ATMOSFERİK KOROZYON DAVRANIŞI

Hanbey HAZAR<sup>a</sup>, Uğur ÖZTÜRK<sup>b</sup>,.....

<sup>a</sup> Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi, Elazığ, Türkiye, E-posta: hanbeyhazar@hotmail.com

<sup>b</sup> Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi, Elazığ, Türkiye, E-posta: ugurozturk@msn.com

#### ÖZET

Bu çalışma ile gri dökme demir numuneler 950 °C/ 4 saat boyunca borlanmış ve yüzeyde korozyona dayanıklı anti-korozif bariyer bir tabaka elde edilmiştir. Elde edilen numuneler %10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit çözeltisine daldırılarak 6 saat boyunca kuvvetli asidik ortam içerisinde korozyona maruz bırakılmıştır. Yapılan deney sonunda numunede, yüzde kütle kaybı ve tabaka incilmesi ölçülerek normal dökme demirle karşılaştırılmıştır. Deney sonunda numuneler SEM, EDAX, optik mikroskop altında incelenmiştir. Sonuç olarak borlanmış dökme demirin korozyona karşı dayanımının normal dökme demirden 12 kat fazla olduğu ve borlanmış tabakada ki incelme oranının ise en fazla %20 olarak gerçekleştiği ve altlık olan dökme demire ulaşamadığı anlaşılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Borlama, korozyon, dökme demir, SEM,EDAX

#### Abstract

In this study, gray cast iron samples were boronized at 950 °C for 4 hours and an anti-corrosive barrier layer, which was resistant to the corrosion, was obtained on the surface. The boronized and unboronized samples were submerged into 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> acid solution and exposed to the corrosion in strong acidic media for 6 hours. At the end of acid treatment, mass loss in percentage and layer thinning of both samples were measured and compared. The samples were then examined by using SEM, EDAX, and optical microscope. It was observed that corrosion resistance of boronized cast iron was 12 times more than unboronized one. Thinning rate on the boronized layer was maximum 20% and the acidic media did not reach to the cast iron substrate. This is attributed to the high standard electrode potential and low tendency of electrochemical reaction of boride layer.

**Keywords:** Boronizing, gray cast iron, coating, corrosion

#### 1.GİRİŞ

Demir esaslı malzemeler düşük maliyetli ve kolay üretilebilir malzemeler olup savunma, havacılık, demiryolları, otomotiv sanayi, boru hatları gibi ülkeler için stratejik olan pek çok sanayi kolunun temel hammaddesidir[1] Dökme demirler kendi aralarında geniş bir klasmana sahiptir. Bu klasman içerisinde yer alan gri dökme demirler, saf karbon taneciklerinin alaşım matrisinin içerisinde düzensiz bir şekilde dağıldığı, demir-karbon-

silisyum esaslı ve az miktarda da diğer elementlerin yer aldığı dökme demir çeşididir ve eşdeğer sertlik değerine sahip dökme demir çeşitlerine göre işlenebilirliği daha kolaydır[2]. Bu özelliklerinin yanı sıra standart elektrot potansiyelleri düşük olmasından (-0.440 mV) ve elektrokimyasal reaksiyonlara eğilimleri yüksek olmasından dolayı korozyona karşı dirençleri düşüktür. Bu nedenle uzun dönem korozyon dayanım özellikleri ise zayıf olup, özellikle deniz suyu, tatlı su, atmosferik ortam ve toprak altında kısa sürede korozyona maruz kalabilmektedir[3].

Korozyon genel olarak malzeme ve çevresi arasında, kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda meydana gelen yapısal bozunmalar olarak tanımlanmaktadır. Korozyon şiddeti her malzeme çeşidi için farklı olup çevresel birçok faktöre bağlıdır. Bu etkenlerin çoğunluğu meteorolojik, hava kimyası, mevsimsel olaylar gibi çevre orijinli olup, bazıları ise insan kaynaklı sebeplerdir. Fosil esaslı yakıtların ve diğer organik maddelerin yanma reaksiyonları sonucunda oluşan kükürt oksitler, azot oksitler, hidroklorik asit, karbondioksit, hidrokarbonlar ve partikül maddelerde korozyon mekanizmasını kimyasal olarak tetiklemektedir. Bu maddelerin malzeme yüzeylerinde ıslak veya kuru birikim süreçleri neticesinde kimyasal ve fiziksel reaksiyonlar oluşmakta olup korozyon meydana getirmekte ve malzeme yüzeylerinde kimyasal bozunmalar ve aşınmalar meydana gelmektedir[4].

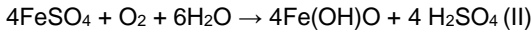
Malzemeleri korozyona karşı korumak için yüzey modifikasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler sayesinde malzeme iç yapısını korurken dış yüzeyde aşınmaya, sürtünmeye ve korozyona karşı dayanımı artmaktadır[5]. Dökme demir malzemelerde korozyonu önlemek için kullanılacak yöntemlerden biriside yüzeyin kimyasal reaksiyonlara karşı elektrokimyasal eğilimi zayıf olan malzemeler ile metalik olarak kaplanmasıdır[6]. Metalik kaplama, metal altlık ile çevresi arasında fiziksel bariyer oluşturarak yüzey koruma yöntemidir. Metalik kaplamalar birçok farklı yöntem kullanılarak uygulanabilmektedir. Bu yöntemlerden biriside borlama yöntemidir. Borlama, bor atomlarının yüksek sıcaklık altında, atomik kütle farkından dolayı malzeme yüzeyden içeri doğru difüze olduğu ve ferrobörür tabakanın oluştuğu termokimyasal bir yüzey kaplama yöntemidir. İşlem sıcaklığı 700-1000 °C arasında olup işlem süresi 1-10 saat arasında değişebilmektedir ve altlık yüzeye kutu, pasta, sıvı ve gaz ortamlarında uygulanabilmektedir[7]. Börür tabakalar, geleneksel kaplama tabakalarına göre yüksek

korozyon direnci, erozyon direnci, yüksek yorulma ömrü, servis performansı ve aşırı yüksek sertlik değeri gibi birçok avantajlara sahiptir[8,9].

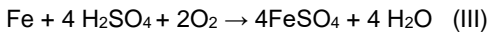
Metal kökenli malzemelerde en çok karşılaşılan korozyon çeşitlerinden biriside atmosferik korozyondur. Metaller atmosferle ve su veya nemle etkileşime girdiklerinde klor ve kükürtdioksitlerin varlığı ile korozyon süreci başlamakta ve korozyon ürünleri olan oksitler hidroksitler ve oksihidroksitler oluşmaktadır. Atmosferik korozyon su ile ilgili bir süreç olup elektrokimyasal bir mekanizmaya sahiptir. Kimyasal reaksiyon boyunca sadece kütle transferi olmamakta bununla birlikte metal (elektron iletkeni) ara yüzeyinde ve elektrolit (iyonik iletken) arasında elektron ve iyon yüklü partiküllerin de alışverişi gerçekleşmektedir[10-11]. Demir ve çelik, atmosfer içinde bulunan oksijen ve rutubetin etkisi ile korozyona uğrayarak pası oluşturur. Fiziksel olarak yumuşak ve geçirgen bir yapıda olan pas, diğer metallerde olduğu gibi demiri korozyondan koruyucu bir kabuk özelliği göstermez. Aksine, metal yüzeyinde su buharının yoğunlaşması ve kükürt oksitlerinin absorpsiyonu için uygun bir ortam oluşturur. Bu korozyon tipinde hava içerisindeki katı partiküller metal malzeme yüzeyine yapışarak pürüzlü ve engebeli bir yüzey oluştururlar. Oluşan bu morfoloji sayesinde yüzeyde sıvı toplayan küçük çaplı havuzcuklar meydana gelir. Sıvı dolu bu havuzcuklar korozyon reaksiyonunun başlangıcını kolaylaştırır ve daha sonra oluşacak zincirleme korozyon reaksiyonlarına zemin hazırlar. Bu reaksiyonlar ise şöyle gelişmektedir; Demir (Fe), kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>) gibi bileşenlerle doğrudan reaksiyona giren bir metal olup reaksiyon ürünü demir sülfatı (FeSO<sub>4</sub>) oluşturur.



Metal yüzeyinde oluşan demir sülfat ise su ve su buharını absorbe etmek için uygun bir ortam oluşturur. Böylece ikinci bir reaksiyonun oluşmasına zemin hazırlar. Meydana gelen bu reaksiyon sonunda ise reaksiyon ürünü olarak sülfürik asit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortaya çıkar.



Reaksiyon ürünü olan sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ise demir (Fe) ile yeniden reaksiyona girer.



Böylece yürüyen zincirleme reaksiyon sonucu demir sürekli olarak korozyona uğrar. Pasa çevrilir ve metal kütle kaybı yaşar bu olay korozif kütle kaybı diye adlandırılabilir.

Bu faktörler göz önüne alındığında korozyon mukavemeti düşük olan dökme demir malzemeyi korozyona karşı korumak için kolay uygulanabilir, termal difüzyon yöntemine dayalı, yüzey yapışma mukavemeti yüksek olan yüksek sıcaklıklarda bile korozyon direncini koruyabilen katı ortam borlama yöntemi tercih edilmiştir. Böylece dökme demir yüzeyinde korozyona dirençli bariyer tabakası elde edilmiştir. Elde etmiş olduğumuz bu bariyer tabakanın korozyon direncini ve davranışını aynı zamanda da yüzey mikro yapısında meydana gelecek değişimleri görmek için numuneler kuvvetli asidik bir ortam olan %10

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit ortamında atmosferik korozyon simüle edilerek korozyon deneyine tabi tutulmuştur. Yapmış olduğumuz deney ile yukarıda anlatılan ifadeler pratiğe geçirilmiş ve kaplanmış ve kaplanmamış gri dökme demir numunelerin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit solüsyonu içerisindeki atmosferik korozyon dayanımları ölçülmüştür.

Bu çalışma neticesinde asidik ve atmosferik ortamda çalışan kritik öneme sahip makine ve teçhizatlara ait malzemelerin korozyon direncinin ve ekonomik ömürlerinin artırılması aynı zamanda atmosferik korozyondan kaynaklı ekonomik kayıpların önüne geçilmesinde borlama yönteminin uygulanabilirliği test edilmiştir.

## 2. Materyal Ve Metod

### 2.1. Materyal

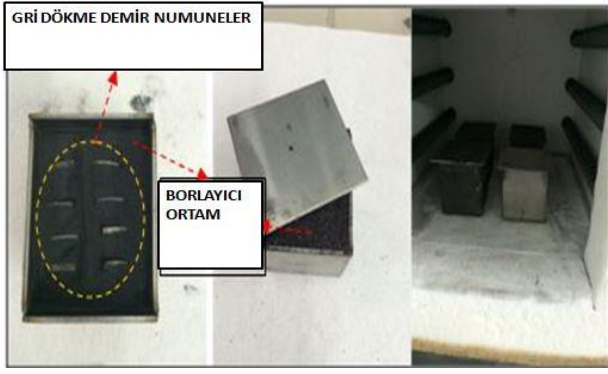
Borlama işlemi için 20x20x2 mm boyutlarında gri dökme demir numuneler hazırlanmıştır. Dökme demire ait kimyasal kompozisyon aşağıda Tablo 2.1.de görülmektedir. Borlama elemanı olarak ticari EKabor-2 tozu ve deoksidan malzeme olarak da ticari ürün olan Ekrit® kullanılmıştır. Borlama işlemi 1600 °C'ye çıkabilen PID kontrollü fırın içerisinde gerçekleştirilmiştir. Borlama yöntemi olarak katı ortam borlama yöntemi kullanılmıştır. Kaliteli bir borlama işlemi gerçekleştirmek için hazırlanan numunelerin yüzeyi etil alkolle temizlenerek olası kir ve pastan arındırılmıştır. Hazırlanan numuneler paslanmaz çelik kutu içerisindeki Ekabor-2 borlayıcı içerisine gömülerek üstü deoksidan Ekrit ile örtülmüş ve ağız kapatılarak fırın içerisine yerleştirilmiştir. Deney düzeneğine ait resim Şekil 2.1. de görülmektedir. Fırın içerisine yerleştirilen numune 25 °C'den 950 °C'ye kadar 3 saatte çıkarılmış ve 950 °C'de 4 saat bekletilmiştir. Borlama işlemi toplam 7 saat sürmüştür. İşlem sonrası numuneler fırın içerisinde soğutulmuş olup soğutma işlemi 8 saat sürmüştür. Borlama işlemine ait parametreler aşağıda Tablo 2.2.'de görülmektedir. Soğuyan numunelerin yüzeyi yumuşak zımpara kâğıdı ile yüzeyindeki kaba cürüflardan temizlenmiştir. Temizlenen numuneler 0,00001 gr hassasiyetteki hassas terazide tartılarak ilk ağırlıkları kayıt altına alınmıştır.

Tablo 2.1. Gri dökme demire ait kimyasal kompozisyon

Gri dökme demir	C	Si	Mn	S	P
(%)	3,00-3,25	1,85-2,10	0,40-0,70	0,12 max	0,25

Tablo 2.2. Borlama Parametreleri

İşlem	Borlama elemanı	Deoksidan	Sıcaklık	Süre
Ön ısıtma	EKabor@2	EKrit®	0-950 °C	3 saat
Borlama	EKabor@2	---	950 °C	4 saat
Soğuma	EKabor@2	---	950-25°C	8 saat

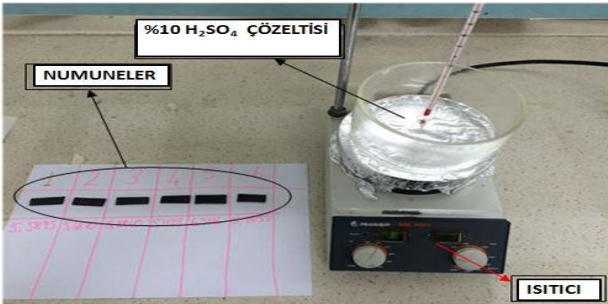


Şekil 2.1. Numune hazırlama ve fırında borlama işlemi

## 2.2. Korozyon Testi

Korozyon deneyi kuvvetli asidik bir çözelti olan %10 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde, 56 °C sabit sıcaklıkta dijital kontrollü ısıtıcı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Deney toplam 6 saat sürmüştür. Kıyaslama amacıyla borlanmış ve normal dökme demir numuneler aynı şartlar altında asidik çözelti içerisine daldırılarak aynı zaman periyodunda çözelti içerisinden çıkarılmış ve gerekli ölçümler yapılmıştır. 6 saat boyunca, saat başı her bir numune asidik ortamdan çıkarılarak hassas terazide ağırlık kaybı ölçülmüş ve kayıt altına alınmıştır. Son olarak 6.saatın sonunda borlanmış ve normal dökme demir numuneler çözelti içerisinden çıkarılarak yüzey analizleri yapılmıştır.

Korozyon testi ile malzemenin korozyon miktarı, numune yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler ve yüzeyde oluşan deformasyonlar görüntülenmiş ve kesitte korozyon nedeniyle meydana gelen incelleme ölçülmüştür. Deney düzeneğine ait resim Şekil 2.2.'de görülmektedir.



Şekil 2.2. Korozyon deney düzeneği

## 2.3.Yüzey İnceleme

Yüzey inceleme işlemleri için borlanmış dökme demir numune ve borlanmış korozyona uğratılmış dökme demir numuneler kullanılmıştır. Deneyler esnasında SHIMADZU marka DUH-W201S model optik mikroskop FEİ marka QUANTA FEG model SEM cihazları ve SEM cihazına bağlı EDAX cihazı kullanılmıştır.

Numuneler 5'er dakikalık periyotlar halinde sırasıyla 120-400-600-800-1000-1200-2000 grid ölçülerdeki zımpara kağıtlarıyla zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. Çuhalama işlemi gerçekleştirilerek, parlatılmış ve yüzey incelemeye hazır hale getirilmiştir. Numunelerin mikro yapı görüntülerini almak için ve metalografik inceleme

işlemlerini gerçekleştirmek için bakalite alınmış ve daha sonra % 2 HNO<sub>3</sub> çözeltisinde dağlama işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra numuneler optik mikroskop, SEM ve EDAX altında analize tabi tutulmuştur. Bu analizlerle yüzey morfolojisi incelenmiş, yüzeyde meydana gelen deformasyonlar ve mikro yapıda ortaya çıkan değişimler belirlenmiştir. Aynı zamanda kesitte meydana gelen incelleme ölçülmüştür.

## 3.Deney Sonuçları ve Değerlendirilmesi

### 3.1.Asidik Ortamda Korozif Kütle Kaybı

Deneylere ait ağırlık kayıplarını ve bu kayıplara ait yüzde ağırlık kayıp miktarlarını gösteren korozyon kinetik değerlerinin yer aldığı Tablo 3.1. aşağıda görülmektedir. Aşağıdaki grafik ve tablolardan da anlaşılacağı üzere bor ile kaplanmış olduğumuz gri dökme demirin asidik ortamdaki zamana bağlı korozyon dayanımı normal gri dökme demirden oldukça yüksek çıkmıştır. Gri dökme demir numunede zamana bağlı korozif kütle kaybını gösteren eğri lineer bir artış gösterirken borla kaplanmış olduğumuz gri dökme demirde ise bu eğri çok düşük seviyelerde ve yatay bir seyir izlemiştir. 6. saatin sonunda gri dökme demir numunede meydana gelen yüzde ağırlık kaybı yaklaşık olarak %60 iken, borla kaplanmış olduğumuz gri dökme demir numunede bu kayıp miktarı en fazla % 5 olarak gerçekleşmiştir. İki numune arasındaki yüzde ağırlık kaybı farkı yaklaşık olarak 12 kat şeklinde ortaya çıkmıştır.

Tablo 3.1. Kaplanmış ve kaplanmamış gri dökme demire ait korozif kütle kaybı miktarları

Gri Dökme Demir				
Süre (Saat)	M <sub>0</sub> (gr)	M <sub>1</sub> (gr)	M <sub>0</sub> -M <sub>1</sub> (gr)	Ağırlık kaybı (%)
1	3,2230	2,5034	0,7196	22
2	2,7498	1,9491	0,8007	29
3	2,7983	1,8356	0,9627	34
4	2,3565	1,3577	0,9988	42
5	2,3289	1,1523	1,1766	50
6	2,2737	0,9153	1,3584	59
Borlanmış Gri Dökme Demir				
1	5,5895	5,5836	0,0059	0,1
2	5,4670	5,4463	0,0207	0,4
3	5,3840	5,3025	0,0815	1,5
4	5,1123	5,0205	0,0920	2
5	5,2853	5,0360	0,2493	5
6	6,5116	6,2296	0,2820	5

M<sub>0</sub> = İlk ağırlık (gr)

M<sub>1</sub> = Son ağırlık (gr)

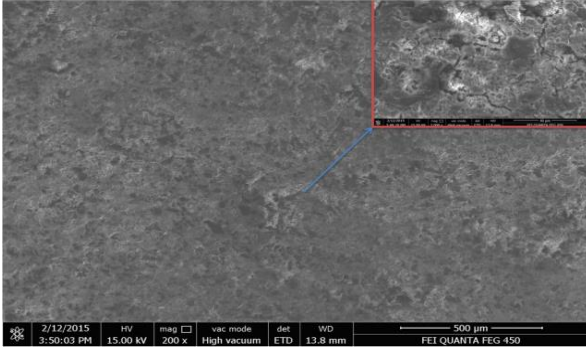
M<sub>1</sub> - M<sub>0</sub> =korozif kütle kaybı (gr)

### 3.2.Dökme Demire Ait Korozyon Davranışı

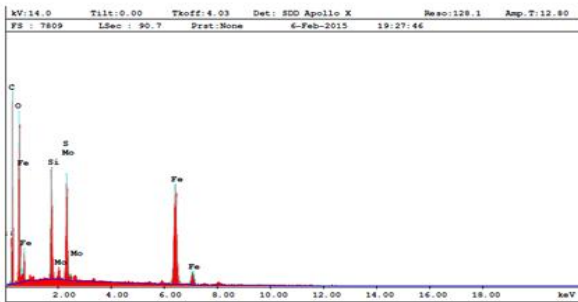
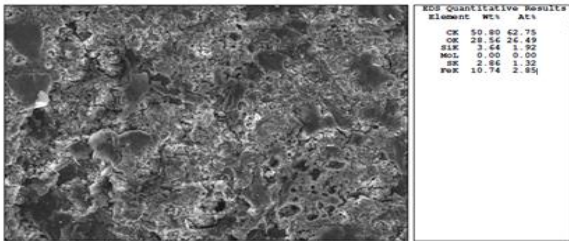
Metallerin asit solüsyonları içerisinde korozyonları tamamen elektrokimyasal bir reaksiyondan ibarettir. Demir metalinin korozyonu sırasında anodik (elektron veren-yükseltgenme) ve katodik (elektron alan- indirgenme) reaksiyonları birlikte gerçekleşmektedir. Asit çözeltilerindeki H<sup>+</sup>, metallerin yüzeyine yapışarak elektron alır ve H<sub>2</sub> gazına dönüşür. Anot yükseltgenmenin olduğu elektrot olduğu için, elektron kaybeden metal anoda dönüşür. Metal anodizasyonu ne kadar hızlı, elektrokimyasal reaksiyon ne kadar şiddetliyse, metalin



korozyon direnci de o kadar zayıf olmaktadır. Tablodan da anlaşılacağı üzere gri dökme demir numune çok hızlı bir şekilde kütle kaybına uğramış ve dolayısıyla metal anodizasyonu o kadar hızlı gerçekleşmiştir diyebiliriz. Şekil 3.1.'deki numuneye ait yüzey morfolojisi incelendiği zaman dökme demir numune yüzeyinde meydana gelen ve aşırı derecede deformasyona uğramış yapı dikkat çekmektedir. Bu durum dökme demirin 6. saat sonunda korozif ortamdan ne kadar etkilendiği ve zarar gördüğünü göstermektedir. Bu durumun demir esaslı malzemelerin elektrokimyasal reaksiyonlara eğiliminin yüksek olmasından ve kolay yükseltgenen bir malzeme olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir[4]. Şekil 3.2.'deki korozyona uğramış dökme demire ait EDAX analizinde dökme demirin yapısında mevcut elementlerin yanı sıra Oksijen (O) atomları ve sülfat(S) da dikkat çekmektedir. Korozyon sudan veya diğer ortamlardan malzeme yüzeyine oksijen difüzyonu ile gerçekleşmektedir[12]. Bu veriler korozyon reaksiyonlarında yüzey tarafından emilen ve reaksiyon sonucu yüzeyde oluşan korozyon ürünü demir sülfatı ( $FeSO_4$ ) işaret etmektedir.



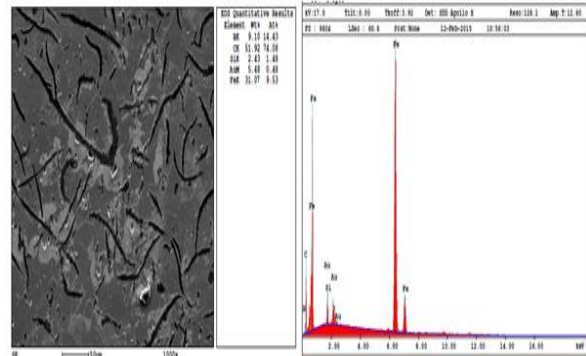
Şekil 3.1. Korozyona uğramış dökme demirin yüzeyinde meydana gelen deformasyon



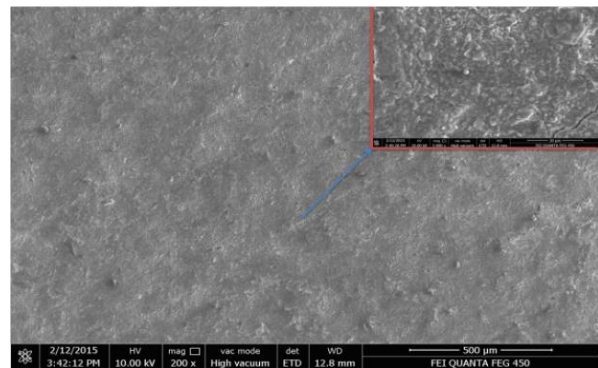
Şekil 3.2. Korozyona uğramış dökme demire ait EDAX analizi

### 3.3. Borlanmış Dökme Demirin Yüzeyine Ait Korozyon Davranışı

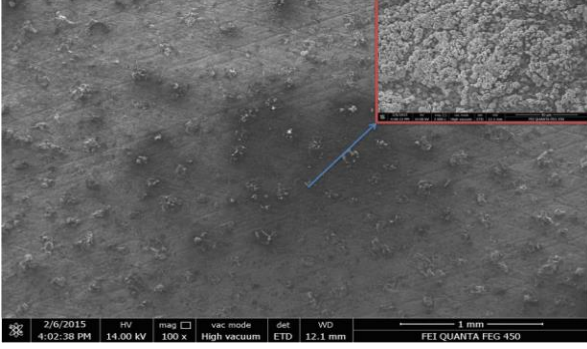
Şekil 3.3. de borlanmış dökme demire ait EDAX analizi görülmektedir. Demir borür tabakanın karakteristik elementleri olan B,C,Si ve Fe bu analizde ortaya çıkmıştır. Şekil 3.4 ise borlanmış korozyona uğramış ve Şekil 3.5. de borlanmış normal dökme demir numuneye ait SEM resimleri görülmektedir. Her iki SEM görüntüsünden de görüldüğü gibi 6 saat boyunca korozyon ortamında bırakılan numune ile normal numune arasında çok fazla bir değişimin olmadığı, yüzeyin genel olarak yapısını koruduğu anlaşılmaktadır. Asidik ortama maruz kalan borlanmış numunenin yüzey morfolojisinde dikkat çeken en önemli şey daha düzgün üniform ve daha az poroziteye sahip bir yüzey görüntüsüdür. Bunun sebebinin borlanmış numunede borlama sonrası yüzeyde kalan ve yüzey yapışma mukavemetleri yok denecek kadar az olan borlama ajanlarının ve bor bileşiklerinin asidik ortam vasıtasıyla yüzeyden süpürüldüğü ve yüzeyin bu katı partiküllerden temizlendiği şeklinde ifade edilebilir. Bilindiği üzere gözenekler ve inklüzyonlar (cüruf hataları) malzemelerin korozyon davranışlarında önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek gözeneklilik çözeltilerin penetrasyonlarını kolaylaştırmakta geniş inklüzyonlar ise lokal korozyonlara sebep olmaktadır [13]. Atik ve arkadaşları[14] yaptıkları çalışmada farklı kaplama yöntemleri ve farklı malzemeler üzerinde gerçekleştirdikleri korozyon deneyinde borlama uygulanan malzemelerde korozyondan kaynaklı hasarın borlanmış numunelerde minimum seviyede olduğunu tespit etmişlerdir.



Şekil 3.3. Borlanmış dökme demire ait EDAX analizi



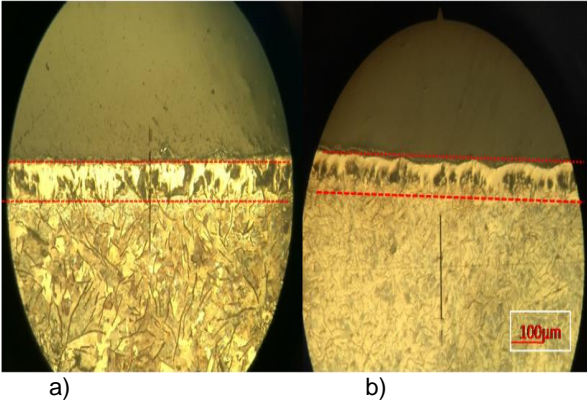
Şekil 3.4. Borlanmış korozyona uğramış numune (SEM) görüntüsü



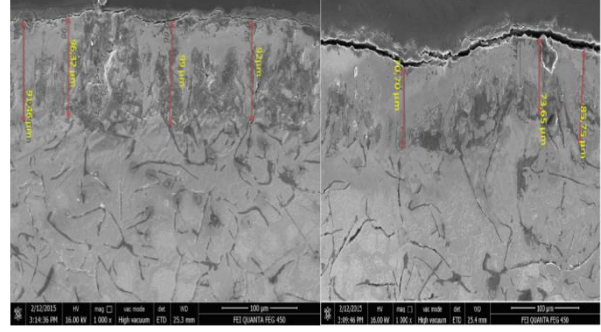
Şekil 3.5. Borlanmış normal numuneye ait SEM görüntüsü

### 3.3.Tabaka Kalınlığı

Şekil 3.6.a.-Şekil 3.6.b. Optik ve Şekil 3.7.a. ve Şekil 3.7.b. SEM görüntülerde borlanmış ve korozyona uğramış numunelere ait kesit resimleri görülmektedir. SEM ve optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde borlanmış normal numuneye ait ortalama kesit kalınlığı 94µm olarak ölçülmüş olup korozyona tabi tutulan aynı numunenin borür tabaka kalınlığı ise 76 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 3.8.de borlanmış numunede zamana bağlı tabaka kalınlığında meydana gelen incelleme miktarı görülmektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere ağır korozif şartlar altında borür tabakada meydana gelen incelleme miktarı 18 µm olup asit çözeltisi altlık tabaka olan dökme demire ulaşmadığından altlığa herhangi bir zarar verememiştir. Tabaka kalınlığındaki incelleme oranı ise % 20 olarak gerçekleşmiştir. Kaplama işlemi sayesinde altlık tabaka korozyona karşı korunmuştur.

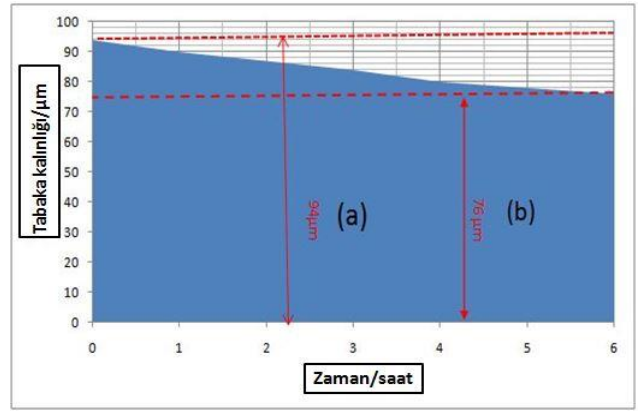


Şekil 3.6. a) Borlanmış normal numuneye ait optik görüntü b) Borlanmış korozyona uğramış numuneye ait optik görüntü



a) b)

Şekil 3.7. a) Borlanmış normal numuneye ait SEM görüntüsü. b) Borlanmış korozyona uğramış numuneye ait SEM görüntüsü



Şekil 3.8. Zamana göre borlanmış numunede meydana gelen tabaka incelleme

Korozyon metalin aktiflik derecesine bağlıdır ve periyodik cetvelde sağa doğru ilerledikçe metallerin aktifliği artmaktadır dolayısıyla kaplama yapılan bir metal ile kaplamasız bir metalin potansiyeli birbirinden farklıdır. Borla kaplanmış olduğumuz dökme demir numunenin yüzeyi FeB ve Fe<sub>2</sub>B fazlarından oluşan intermetalik bir kompozisyona sahip olup dökme demir malzemeye göre elektro kimyasal reaksiyonlara eğilimi daha düşüktür. Kaplamanın herhangi bir bölgesinde meydana gelecek bozulma veya delinme halinde bu bölgeler anot olacaktır ve korozyona uğrayacaktır.

Borlanmış yüzeyler 850 °C'ye kadar olan yüksek oksidasyon dirençleri nedeniyle, bir çok endüstriyel uygulama da ve özellikle seyreltik asit ve alkali ortamda çalışacak metallerin eroziv ve korozif dirençlerini, çalışma performanslarını ve ekonomik ömürlerini artırmak için kullanılmaktadır[15]. Deney sonucundan da anlaşılacağı üzere borür tabaka elektrokimyasal reaksiyonlara eğilimi minimum seviyededir. Bu kaplama tabakası sayesinde aynı zamanda asidik ortamın Fe metaline ulaşması engellendiği için anodizasyon hızı belirgin bir şekilde düşmüş ve korozyon direnci çok belirgin bir şekilde artmıştır ve yüzeyde mükemmel bir korozif bariyer tabakası oluşturmuştur. Demir esaslı malzemelere borlama işlemi yapılarak korozyon dirençlerinin arttığını gösteren

pek çok çalışma da yapmış olduğumuz sonuçları doğrulamaktadır[16].

#### 4.Sonuçlar

- Borlanmış dökme demirin yüzey özelliklerinin geliştirilmiş ve korozyona dayanıklı bir anti korozif bariyer yüzey elde edilmiştir.
- Ağır asidik ortam içerisinde bor ile kaplanmış numune normal dökme demir numuneye göre yüzde ağırlık kaybı bakımından 12 kat korozif mukavemet göstermiştir.
- Borla kaplanan dökme demir numunedeki kaplama tabakası 6 saat sonunda 94 mikrondan 76 mikrona inerek en fazla %20 oranında incelmeye göstermiştir. ve korozif medya dökme demir numuneye ulaşamamıştır.
- Sonuçlar ışığında borla kaplama uygulamasının dökme demir malzemelere başarı ile uygulanabileceği ve endüstriyel uygulamalarda başarılı sonuçlar göstereceği anlaşılmıştır.

#### KAYNAKLAR

- [1] Meric, C. Sahin, S. Backir, B. Koksal N.S. "Investigation of the boronizing effect on the abrasive wear behavior in cast irons" *Materials and Design* 27 751–757, 2006
- [2] Miha Pevec , Grega Oder , Iztok Potrc, Matjaz Šraml "Elevated temperature low cycle fatigue of grey cast iron used for automotive brake discs" *Engineering Failure Analysis* 42 221–230, 2014
- [3] F.L. LaQue, The corrosion resistance of ductile irons, *Corrosion* 14 485t– 492t,1958
- [4] Baedecker, Philip A. "Effects of acidic deposition on materials." *Acidic deposition: state of science and technology*, Vol. 3, Report 19 1990
- [5] V.R.S. Sá Brito , I.N. Bastos , H.R.M. Costa "Corrosion resistance and characterization of metallic coatings deposited by thermal spray on carbon steel" *Materials and Design* 41 282–288,2012
- [6] Zhe Liu , Yanchun Dong, Zhenhua Chu, Yong Yang, Yingzhen Li, Dianran Yan "Corrosion behavior of plasma sprayed ceramic and metallic coatings on carbon steel in simulated seawater" *Materials and Design* 52 630–637,2013
- [7] A.K. Sinha, Boriding, *J. Heat Treat.* 4 437–447,1991
- [8] G.K. Kariofillis, G.E. Kiourtsidis, D.N. Tsipas, *Surf. Coat. Technol.* 201 19, 2006
- [9] I. Campos, M. Palomar, A. Amador, R. Ganem, J. Martinez, *Surf. Coat. Technol.* 2012 438, 2006
- [10] C. Leygraf and T. Graedel, *Atmospheric Corrosion*, Wiley-Interscience, 2000 T. E. Graedel and C. Leygraf "scenarios for atmospheric corrosion in the 21th century" *The Electrochemical Society Interface • Winter* p24-30, 2001
- [11] L. Veleva and R.D. Kane, *Atmospheric Corrosion, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, Vol 13A, *ASM Handbook*, ASM International, p 196–209, 2003
- [12] R.E. Melchers, R. Jeffrey, The critical involvement of anaerobic bacterial activity in modelling the corrosion behaviour of mild steel in marine environments, *Electrochimica Acta* 54 80–85, 2008
- [13] J.H. Chang, J.M. Chou, R.I. Hsieh, J.L. Lee, Corrosion behaviour of vacuum induction-melted Ni-based alloy in sulphuric acid, *Corros. Sci.* 52 2323–2330, 2010
- [14] Enver Atık , Umut Yunker, Cevdet Meric, "The effects of conventional heat treatment and boronizing on abrasive wear and corrosion of SAE 1010, SAE 1040, D2 and 304 steels" *Tribology International* 36 155–161, 2003
- [15] W.J.G. Fichtl, "Saving Energy and Money by Boronizing," Paper presented at the meeting of the Japan Heat Treating Association, Tokyo, 25 Nov 1988; "Boronizing and Its Practical Applications," Paper presented at the 33rd Harterei-Kolloquium, Wiesbaden, 5-7 Oct 1977; *Heat Treat. Met.*, p 79-80,1983
- [16] Hongyu Wanga , Yufeng Zhaoa, Xiaoming Yuana, Kangmin Chenb, Ruihua Xuc "Effects of Boronizing Treatment on Corrosion Resistance of 65Mn Steel in two Acid Mediums" *Physics Procedia* 50 124 – 130, 2013

# WELDING OF 1.2210 AND ST37 STEEL COUPLE BY USING FRICTION HEAT PARAMETER TECHNIQUE AND INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURE PROPERTIES

## 1.2210 İLE ST37 ÇELİK ÇİFTİNİN SÜRTÜNME SICAKLIĞI PARAMETRESİ KULLANILARAK BİRLEŞTİRİLMESİ VE MİKROYAPI ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Ertuğrul ÇELİK<sup>1</sup>

<sup>a</sup> Tunceli Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü, TUNCELİ, TÜRKİYE, ecelik@tunceli.edu.tr, ertcelik@gmail.com

### Özet

Bu çalışmada sürtünme kaynağı ile %1.1 C'lu 1.2210 takım çeliği ile St 37 çelik çiftinin, sürtünme sıcaklığı parametresi kullanılarak birleştirme işlemi yapılmıştır. Kaynak işlemi ara bölge sürtünme sıcaklığı 700,775,850 ve 925 °C sıcaklıklarda yapılmıştır. Artan sürtünme sıcaklığı ile malzemelerdeki boyun bölgesi oluşumunun arttığı görülmüştür. Kaynak bölgesi mikro sertlik incelemeleri sonucunda, 1.2210 çeliği tarafında sertlik değerinin kaynak bölgesine 2 mm mesafeye kadar sabit kaldığı görülmüştür. Kaynak bölgesine yaklaşıldığında 800 Hv'ye kadar yükseldiği görülmüştür. St 37 çeliğinde sertlik değişimi görülmemiştir. Sürtünme sıcaklığı arttıkça kaynak ara bölgesi sertlik değerlerinde değişim görülmemiştir. 1.2210 ile St 37 çelik çifti sürtünme kaynağı sıcaklığı parametresi kullanılarak minimum boyun kısalması ile başarılı bir şekilde birleştirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Sürtünme kaynağı, Sürtünme sıcaklığı parametresi, Takım çeliği

### Abstract

In this study, the friction welding tool steel with 1.1% C 1.2210 - St 37 steel double, welding was done using by friction heat parameter. The welding process, frictional heat is performed in intermediate zones 700,775,850 and 925 °C. with friction increasing temperature, length of the neck region increased. as a result of micro hardness investigations of welding regions. hardness values of the 1.2210 side of the welding area remains constant for distances up to 2 mm. When getting close to welding zone it has been shown to be up to 800 HV. It wasn't seen hardness changes at the St37 side. As the friction heat increases, intermediate hardness of welding zone, wasn't changed. Using friction welding temperature parameter, 1.2210 and St 37 steel pair welded successfully with minimum neck shortening..

**Keywords:** friction welding, friction heat parameter, tool steel

### 1. Giriş

Sürtünme kaynağı katı hal birleştirme yöntemleri arasında bilinen bir yöntemdir. Bu yöntem ile farklı tipteki malzemelerin kaynağı kolaylıkla yapılabilir ve kaynak işlemi kolaylıkla otomasyon ile yapılabilir. Bu yöntem ayrıca yüksek enerji girdili olan ergitmeli kaynak yöntemlerine göre daha etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Ergitmeli kaynak yöntemlerine göre sürtünme kaynağının avantajları kısa zamanda yüksek üretim hızı, daha küçük ısı tesiri altında kalan bölge (ITAB)

meydana gelmesi ve daha ucuz olmamasıdır.[1-2] Sürtünme kaynağı işleminde malzemelerin birleştirilebilmesi için temel işlem değişkenleri gerekli olan sıcaklık ve basıncın sağlanmasıdır. Sıcaklık ve basıncın sağlanması için kullanılan parametreler sürtünme basıncı, sürtünme süresi, yığıma basıncı, yığıma süresi ve dönüş hızıdır. Birleştirilecek malzemeler üzerine etki edecek olan basınç ve zaman doğru olarak ayarlanırsa dönüş hızı birleştirme işlemi için çok büyük bir önemi yoktur. Genel olarak yüksek dönüş hızları sıcaklığa karşı hassas olan sertleşmiş çeliklerin kaynağında ısı girdisini azaltmak için kullanılmaktadır [3]. Kaynak parametreleri malzemenin ısıl direnç, plastik deformasyon özellikleri, rekristalizasyon özellikleri ve derinliğine sertleşme gibi malzeme özelliklerine göre dikkatlice ve yeterli seviyede seçilmelidir. [4]

Özellikle farklı malzemelerin birleştirilmesinde kaynak bölgesindeki sıcaklığın kontrol edilmesi çok önemlidir. Özellikle farklı malzemelerin kaynağında kaynak bölgesinde erime meydana gelmemelidir. Yüksek sıcaklık ile kaynak bölgesinde sert fazlar ve yüksek gerginlik meydana gelmektedir [5] Sürtünme süresi parametresine göre yapılan kaynaklı birleştirmelerde hız çeliği ve AISI 1040 malzemeler birleştirildiğinde malzemelerin çekme dayanımlarının sürtünme süresi ve sıcaklığı ile birlikte attığı ve belirli bir noktada en üst seviyeye ulaştığı görülmektedir. Fakat sürtünme süresi ve basıncının artırılmaya devam etmesi ile azaldığı görülmektedir.[6] Sürtünme kaynağı işlemi arasında sürtünme basıncı parametresi de önemli bir rol oynamaktadır. Et kalınlığı 0.5 mm dış çapı 12.5 mm olan bir malzemenin kaynağı 0.3 saniye sürtünme süresi 120 MPa sürtünme basıncı basınç altında yapılamamıştır. Fakat sürtünme basıncı 30 MPa, sürtünme süresi 0.4-1.2 saniye aralığındaki değerlerde olduğunda ise kaynak işlemi başarı ile yapılmıştır. Ayrıca kaynak işlemi esnasında sabit olan parça manyetik bir kavramaya bağlanarak yığıma işlemi başladığında, manyetik kavrama serbest kalarak birleşen malzemelerin her ikisi birden dönmekte ve frenleme etkisi yüzünden parçada meydana gelecek oluşan gerginlikler sonucu kaynak bölgesi kırılmaları da engellenmiştir.[7].

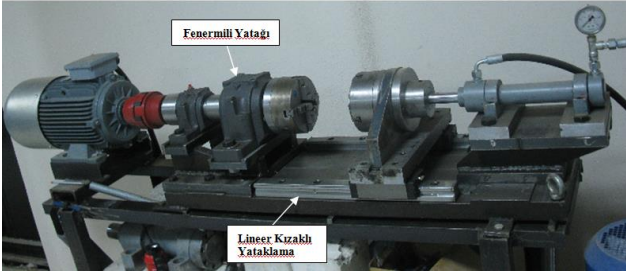
Yapılan literatür incelemeleri sonucunda literatürde sıcaklık parametresi ile ilgili olarak çalışmalar yapılmıştır bu çalışmalar sürtünme karıştırma kaynağında sıcaklık ölçümleri ve sıcaklık dağılımları ile ilgilidir. Yapılan çalışmalarda yazarlar sıcaklığın ölçümü için yeni bir yöntem önermiş fakat sıcaklık parametresi ile doğrudan ilişkili olarak çalışan bir sistem yapamamışlardır.[8-10].



Sürtünme kaynağı işleminde kaynak bölgesinin kontrolü için daha farklı bir parametreye ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sorunun çözümü için yeni bir kaynak parametresi olarak özellikle ara yüzeyler arasındaki sürtünme işlemi esnasında sıcaklık kontrolü ile kaynak kalitesi ve malzeme tasarrufu için önemli bir rol oynamaktadır. Geleneksel birleştirme parametrelerine göre bu parametre ile özellikle farklı malzemelerin birleştirme işlemlerinde daha kısa zamanda, optimum seviyede ve daha kaliteli birleştirme işleminin yapılmasını mümkün kılmaktadır. Bu nedenle sıcaklık kontrolü parametresi ile yapılan kaynak işlemi daha az malzeme kaybı ile daha kontrollü bir birleştirme yapılacağı için sürtünme kaynağında yeni bir yöntem olarak kullanılacaktır.

## 2. Deneysel Çalışmalar

Kaynak edilen malzemeler 10 mm çapında olup. %1.10 C'lu DIN 1.2210 takım çeliği ve St 37 çeliğidir. Deneylerde kullanılan malzemelerin kimyasal bileşimleri Tablo 1.'de gösterilmiştir. Kaynak işlemi 100 KN kapasiteli tamamen PLC kontrollü oldukça hassas bir şekilde çalışan özel yapım sürekli tahrikli bir sürtünme kaynak makinesi kullanılarak yapılmıştır. Şekil 1. Devir ayarı kontrol sistemi üzerinde bulunan bir inverter vasıtası ile yapılmaktadır. Sürtünme kuvveti ve yığılma işlemi hidrolik bir sistem üzerinden yapılabilmektedir. Hidrolik sistem üzerinde bulunan oransal vana ve basınç trasmitteri ile baskı kuvveti hassas bir şekilde ayarlanabilmektedir. makine üzerinde bulunan tüm birimler PLC üzerinden kontrol edilerek kaynak işlemi belirlenen parametrelere göre yapılmıştır. Kaynak işlemi makineye eklenen optik bir pirometre ve yapılan yazılım değişiklikleri ile kaynak bölgesi yüzey sıcaklığına bağlı olarak yapılmıştır.



Şekil 1. Sürtünme Kaynak Makinesi

Tablo 1. Kullanılan malzemelerin kimyasal içeriği

Malzeme	Soğuk İş Takım Çeliği	ST 37
DIN	1.2210	St 37
C (%)	1.10-1.25	≤ 0,17
Si (%)	0.15-0.30	
Mn (%)	0.20-0.40	≤ 1,4
P (%)	≤0.30	≤ 0,045

S (%)	≤0.30	
Cr (%)	0.50-0.80	
V(%)	0.07-0.12	
S (%)	---	≤ 0,045

Sürtünme basıncı ve sürtünme süresi arasındaki ilişki optimum seviyede ayarlanamaz ise malzeme kaybına ve meydana gelen aşırı ısınma ile kaynak bölgesinin metalurjik ve mekanik özelliklerinde istenmeyen yapıların oluşmasına neden olur. Sürtünme sıcaklığı parametresi kullanımının amacı optimum sürede birleştirme işleminin yapılabilmesidir. Bu parametre kullanılarak malzeme kayıpları daha az olacak ve ara yüzey sıcaklığına göre kaynak edilebilecektir. Bu sistemin başka bir avantajı ise, sürtünme basıncı ne olursa olsun birleştirilecek parçaların sıcaklığı istenilen seviyeye geldiği zaman kaynak işleminin yapılabilmesidir. Deneylerde kullanılan parametreler, sürtünme sıcaklığı sırası ile 700,775,850 ve 925 °C olarak kullanılmıştır. Sürtünme hızı 1500dev/dak, sürtünme basıncı 70 Mpa, yığılma basıncı 120 Mpa ve yığılma süresi 15 saniye olarak belirlenmiştir. Kaynak işlemi için kullanılan malzemeler 10 mm çapında ve 65 mm uzunluğundadır. Kaynak işleminden önce, malzemelerin yüzeyleri kaynak işleminin hatasız olarak yapılması için tormalanmış ve etil alkol kullanılarak temizlenmiştir.

Malzemeler metalografik olarak incelenmesi için METKON Forcipol parlatma cihazı ile farklı meshlerdeki su zımparaları ve 1 mikronluk elmas pasta kullanılarak incelemeye hazır hale getirildi. Malzemeler %2 Nital çözeltisi kullanılarak dağlandı. Mikro yapı görüntüleri için Nikon MA-100 ters metal mikroskobu ve NIS-ElementsD yazılımı kullanılmıştır.

Mikro sertlik deneyi 0,5 kg yük altında Mitutoyo HMv 112 Mikrosertlik ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Kaynak bölgesinin her iki tarafından 6 mm mesafeden başlayarak 1 mm aralıklar ile kaynak bölgesine 2 mm mesafe kalınca 0,5 mm aralıklar ve birleşme bölgesinin 0,1 mm yanından mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır

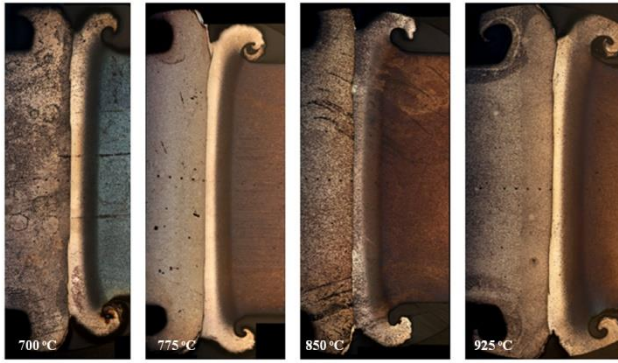
## 3. Sonuçlar ve Tartışma

Kaynak edilen parçaların makroyapı, mikroyapı ve mikrosertlik incelemeleri yapılmıştır. 1.2210 takım çeliği ile St37 malzeme çifti sürtünme kaynağı kullanılarak başarılı bir şekilde birleştirilmiştir.

### 3.1 Makroyapı İncelemeleri

Malzemelerin birleştirme sonrası makroyapı resimleri ve kesit resimleri Şekil 2.'de gösterilmiştir. Sürtünme sıcaklığı arttıkça malzemelerde oluşan boyun bölgesinin de arttığı görülmüştür. Ayrıca boyun bölgesinde meydana gelen malzeme yığılmasından dolayı sıcaklık arttıkça birleştirilen malzemelerin boylarında kısalma görülmüştür. St 37 çeliği 1.2210 takım çeliğine göre boyun bölgesinde daha fazla deforme olmuştur. Bu durum her dört kaynak sıcaklığı içinde aynıdır.

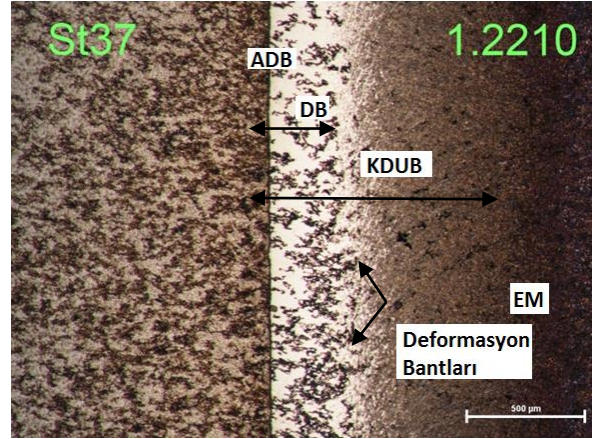




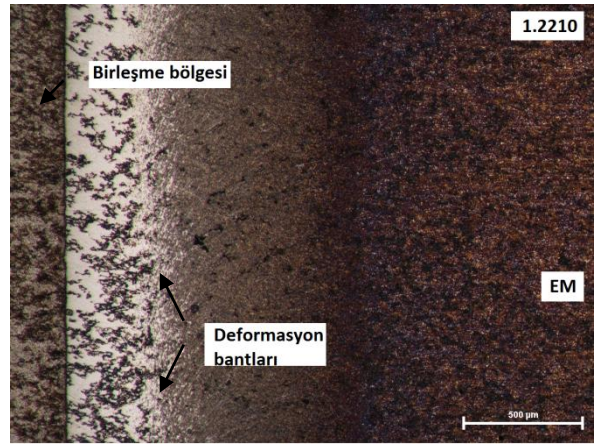
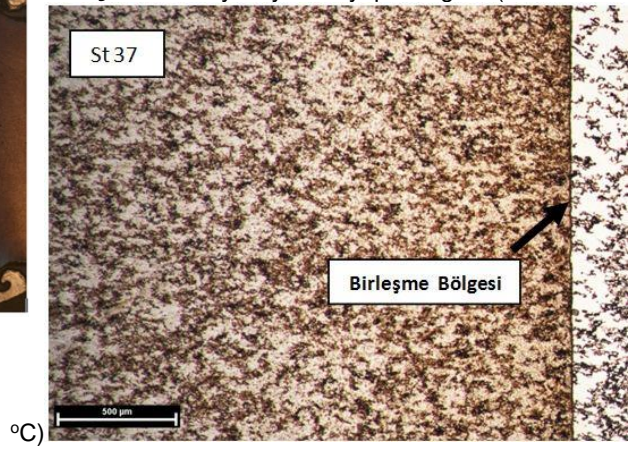
Şekil 2. Kaynak edilen malzemelerin kaynak işlemi sonrası birleşme ve arayüzey kesitleri.

### 3.2 Mikroyapı İncelemeleri

Şekil 3 'de kaynak edilen St 37 ve 1.2210 malzemelerinin 850 °C'deki kaynak bölgesi arayüzey fotoğrafı gösterilmiştir. Şekilden de anlaşılacağı gibi arayüzey de düzgün bir hat boyunca birleşmenin olduğu görülmektedir. Literatüre uygun dört farklı bölgenin varlığı görülmektedir. Bunlar; aşırı deformasyona uğramış bölge (ADB) birleşme çizgisinde, deformasyona uğramış bölge (DB), kısmen deformasyona uğramış bölge (KDUB) ve esas metal (EM) olarak görülmüştür. Kaynak işlemi yapılan her 4 numune içinde aynı sonuçlar geçerlidir



Şekil 3. Arayüzey mikroyapı fotoğrafı.(850

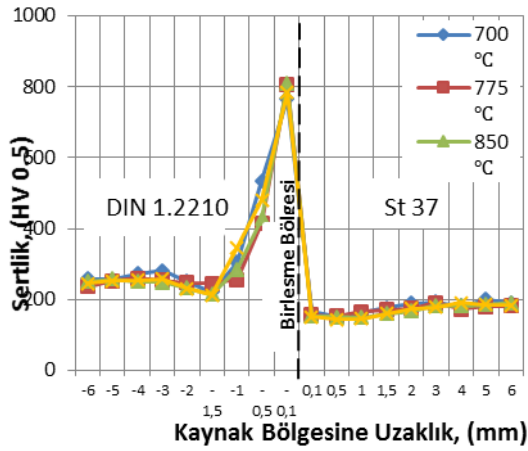


Şekil 4. Kaynak bölgesi St37 ve 1.2210 tarafı

Şekil 4. 'de birleştirilen malzemelerin genişletilmiş resimleri gösterilmiştir. St 37 tarafı incelendiğinde hiçbir mikro yapısal değişiklik olmadığı açıkça görülmektedir. fakat 1.2210 tarafında ise deformasyon bölgesinde (DB) 400 mikronluk bir yapı değişiminin olduğu esas metaldeki karbürlerin çözünerek martenzitik bir yapı oluşturduğu görülmektedir. ayrıca deformasyon bantlarının varlığı da söz konusudur. yaklaşık olarak 600 mikron boyunda deformasyon bantları oluşmuştur.

### 3.3. Mikrosertlik Ölçüm Sonuçları

Mikrosertlik ölçüm sonuçları Şekil 5.'de gösterilmiştir. St 37 tarafında dikkat çekecek oranda sertlik değişimi görülmemiştir. Ortalama sertlik değeri 195 vickers seviyesindedir. 1.2210 takım çeliği tarafı incelendiğinde ise içerdiği yüksek C oranından dolayı birleşme bölgesinden başlayarak deformasyon bölgesinde (DB) 800 HV değerine kadar yükselmiştir. kısmen deformasyona uğramış bölgede ise (KDUB) sertlik değeri 420-560 HV civarındadır. Birleşme bölgesinden 1,5 mm mesafeye kadar sertlik değerleri düzenli olarak azalmış ve 220 HV değerine kadar düşmüştür. Sürtünme sıcaklığının artması ile sertlik değerleri çok farklı olarak çıkmamış ve bu malzeme yaklaşık olarak aynı kalmıştır.



Şekil 5. Mikrosertlik ölçüm sonuçları

## 4. Öneriler

Sürtünme sıcaklığı parametresi kullanılarak malzemeler başarılı bir şekilde birleştirilmiştir.

En fazla boyun kısalması 925 °C'da yapılan kaynak işleminde görülmüştür.

Mikroyapısal değişimler 1.2210 tarafında görülmüştür. Malzemelerin mikrosertlik değerleri ST 37 tarafında değişime uğramamıştır yaklaşık olarak 190-200 HV civarında ölçülmüştür. 1.2210 tarafında ise C miktarının yüksek olması ve havada sertleşebilen bir malzeme olması nedeniyle mikrosertlik değeri 800 HV'ye kadar çıkmıştır.

Sürtünme sıcaklığı parametresinin sürtünme zamanı parametresi yerine başarılı bir şekilde kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

## Kaynaklar

[1] Wang KK., Friction welding, Weld Res Counc Bull, 204, (1975), Pp:1-21

[2] Maalekian M., Friction welding-critical assessment of literature. Sci Technol Weld Join, 12(8), 738-59, (2007),

[3] Elmer J.W., Kautz D.D., Fundamentals of friction welding, ASM Handbook, vol6, 10th adn, (1993), 150-152

[4] Mitelea I. ve Craciunescu C., Investigations on joining surface hardened steels by friction welding. Materials Testing 53 (1-2), 19-25, (2011).

[5] Mousavi A., Kelishami R., Experimental and numerical studies of the effect of process parameters in continuous Friction welding process. Material Science Forum 580-582, 335-338. (2008).

[6] Sahin M., Joining with friction welding of high-speed steel and medium-carbon steel, Journal of Material Processing Technology, 168, 202 (2005).

[7] Kimura, M., Ichihara, A., Kusaka, M., Kaizu, K., (2012). Joint properties and their improvement of AISI 310 S austenitic stainless steel thin walled circular pipe friction welded joint, Materials and Design, 38, 38-42, (2012).

[8] C. Hamilton, S. Dymek, A. Sommers, "Characteristic Temperature Curves for Aluminum Alloys during Friction Stir Welding", Vol. 89, 189s-194s, (September 2010)

[9] De Backer, J; Bolmsjö, G., "Thermoelectric method for temperature measurement in friction stir welding", Science and Technology of Welding & Joining Vol. 18, No. 7, pp 558-565, (October 2013)

[10] Y.H. Yau, A. Hussain, R.K. Lalwani, H.K. Chan, N. Hakimi, "Temperature distribution study during the friction stir welding process of Al2024-T3 aluminum alloy", International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, Volume 20, Issue 8, pp 779-787, (August 2013)

## EFFECT OF DIELECTRIC MEDIUM IN ELECTRO DISCHARGE MACHINING

### DİELEKTRİK ORTAMIN ELEKTRO EROZYON İLE İŞLEMeye ETKİSİ

Ali Kalyon

Karabük Üniversitesi, Karabük, Türkiye, alikalyon@karabuk.edu.tr

#### Özet

Elektro erozyon ile işleme (EEİ), geleneksel olmayan imalat yöntemleri arasında endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır. EEİ, elektriksel iletkenliğe sahip iş parçalarının işlenmesinde uygulanan ısı-elektriksel bir yöntemdir. EEİ'de kullanılan dielektrik ortam işleme performansını etkileyen en önemli unsurdur. Bu nedenle EEİ'de dielektrik ortam seçimi işleme performansını ve iş parçasının kalitesini etkilemektedir. Dielektrik ortam, EEİ'de kıvılcım oluşumunu ve erozyonla aşındırmanın gerçekleşmesini sağlamaktadır. EEİ'de kullanılan dielektrik ortamın, elektrotlar üzerinde toplanan yükün belirli bir süre tutulması, boşalımın dar bir kanalda hapsedilmesi, boşalım esansında açığa çıkan ısının hemen atılması, kısa devre oluşumunu engellemesi, elektrot aşınmasını önlemesi ve işleme bölgesinde oluşan işlem atıklarının uzaklaştırılması gibi birçok görevi vardır. Bu çalışmada EEİ'de dielektrik ortamların işlemeye olan etkisi üzerine bir derleme yapılmıştır. Bu kapsamda literatürde yapılan çalışmalar incelenmiş ve değerlendirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Elektro erozyon ile işleme, Dielektrik ortam, Su, Hidrokarbon, Metal tozu

#### Abstract

Electrical discharge machining (EDM) is widely used in the industry in nontraditional manufacturing methods. EDM is a method used in the processing of heat-electric electrically conductive workpieces. Dielectric medium is the most important factors affecting the processing performance. Therefore selecting the dielectric medium is effect the machining performance and the quality of the workpiece. Dielectric medium is used for the formation and realization of EDM spark erosion. The dielectric used in EDM has many tasks such as, keeping the electrical discharge on the electrode certain period of time, keeping the discharge in a narrow channel, disposing the heat released during the discharge immediately, preventing short circuits, preventing the electrode wear and removing of waste from machining region. In this study a review has been conducted on machining of dielectric medium in EDM. In this scope studies in the literature was examined and assessed.

**Keywords:** Electric discharge machining, Dielectric medium, Water, Hydrocarbons, Metal powder

#### 1. Giriş

EEİ, elektriksel iletkenliğe sahip iş parçasına yüksek frekanslı elektrik boşalımının kontrollu olarak uygulanması ile iş parçasından parçacıkların ergitilerek ve buharlaştırılarak koparılması ile gerçekleştirilen bir imalat

yöntemidir [1–3]. EEİ'de genellikle elektrot olarak bakır, pirinç, grafit gibi malzemeler kullanılmaktadır [4–7]. EEİ elektrik ileten tüm malzemelere uygulanabilmektedir.

EEİ'de elektrot ve işparçası arasında bulunan boşlukta dielektrik ortam bulunur. Dielektrik ortam elektrik boşalımının oluşması ve elektrik akımının dar bir alana hapsedilmesi için gereklidir. Ayrıca dielektrik ortam, taneciklerin ve açığa çıkan yüksek ısının işleme ortamından uzaklaştırılmasını sağlar. Dielektrik ortam elektrik iletmemeye özelliğine sahiptir. Elektrot ile iş parçası arasında gerilim uygulandığında, elektrot ile işparçası arasında en yakın alanda dielektrik elektrik direnci kırılır bu noktada akım geçişi başlar. Dielektrik ortam akım geçişinin dar bir alanda uygulanmasını sağlar. İyon bombardımanı sayesinde işparçası ve elektrot üzerinde yüksek sıcaklık oluşur. İyonlaşmış bölgeye yönelen dielektrik ortam, erimiş malzemeye temasıyla malzemenin bir kısmı tanecikler halinde koparak dielektrik ortamın içine karışır. Bu sayede bir miktar talaş kaldırılmış ve işparçası ile elektro arasındaki en yakın iki nokta işlemiş olur. [8-10].

EEİ metodu özellikle kalıpcılık alanında yoğun olarak kullanılmaktadır. EEİ tezgahlarının avantajları elektrot ile işparçası arasında kesme kuvvetinin oluşmaması, yüksek sertliğe sahip işparçalarının kolaylıkla işlenebilmesidir. Diğer tezgahlara göre çok yavaş malzeme kadırması, elektrot hazırlama ve elektrotta aşınmanın meydana gelmesi EEİ'nin dezavantajlarıdır [11-12]. Bu çalışmada EEİ'de kullanılan dielektrik ortamların işlemeye etkisi ve farklı dielektrik ortamlar kullanılarak yapılan deneysel çalışmalar değerlendirilmiştir.

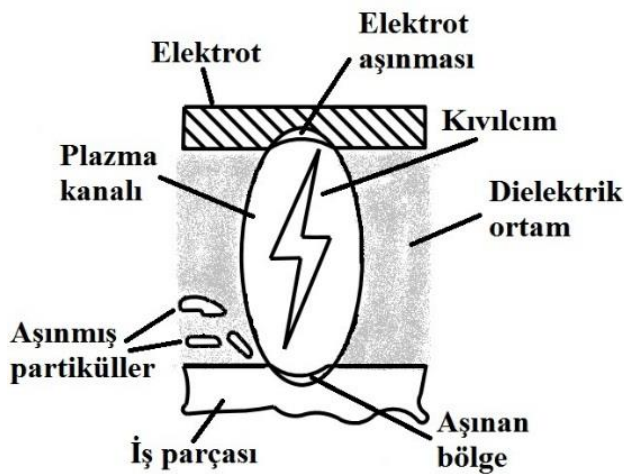
#### 2. Dielektrik ortam

EEİ'de kullanılan dielektrik ortamın başlıca görevi, kıvılcım oluşumunu başlatmak ve aşındırma işleminin gerçekleşmesini sağlamaktır [13]. Ayrıca dielektrik ortamın aşınan parçacıkların işleme bölgesinden uzaklaştırılması ve işleme sırasında ortaya çıkan ısının düşürülmesi sağlamak gibi diğer görevleri de vardır.

EEİ'de kullanılan dielektrik ortam işleme performansına etki etmektedir. Dielektrik ortam olarak kullanılan dielektrik sıvının fazla ısınması, sıvının bozulmasına, gaz ve diğer serbest elementlerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Artan ısıyla birlikte meydana çıkan gazlar, boşalım kanalında işlemeye olumsuz etki eden genişlemeye neden olmaktadır. Ayrıca artan ısı elektrotun hızlı aşınmasına neden olmaktadır. Bu durum talaş kaldırma hızının azalmasına neden olmaktadır. Karbon içeren gaz yağları ile işlemede açığa çıkan karbonlar elektrot ve iş parçası üzerinde birikerek kısa devrenin oluşmasına neden olmaktadır. Elektro erozyon ile işlemede kıvılcım boşalması sonrası dielektrik sıvının en kısa sürede iyonize olması dielektrik ortamda aranan özelliktir [14–16].



Dielektrik sıvısının akışkanlığı (vizkoz), boşalma kanal genişliğini etkilemektedir. Dielektrik sıvısının akışkanlığı yükseldikçe boşalım kanal yoğunluğu yükselmektedir. Boşalım kanalı daraldıkça talaş kaldırma hızı da yükselir. Bu nedenle kaba işlemlerde yüksek akışkanlığa sahip, bitirme işlemlerinde ise düşük akışkanlığa sahip dielektrik sıvılar kullanılmaktadır [15–16]. Ayrıca dielektrik sıvısının parlama noktasının düşük olması, sıvının kolayca buharlaşarak gaz oluşturmaya neden olur bu durum da işleme hızını düşürmektedir. İş parçasından çıkan talaş ve aşınmış katı parçacıkların, kıvılcım boşluğu boyunca hızlı bir şekilde çıkışını sağlamak için, kullanılan dielektrik sıvıların iyi bir püskürtme özelliğine sahip olması istenmektedir [17-18]. Şekil 1'de elektro EEI'nin çalışma prensibi gösterilmektedir.



Şekil 1. EEI'nin çalışma prensibi. [19]

EEI'de en çok kullanılan dielektrik sıvı çeşitleri hidrokarbon bileşikleridir ve sudur. Organik bileşik olan glükol ve etilenin farklı hacimsel oranlardaki sulu çözeltileri de kullanılmaktadır. Hidrokarbon bileşikler ham petrolün rafine edilmiş şekli olup, bunların içinde en çok bilineni gaz yağdır [20-21]. Suyun kullanımı, tel erozyon tezgahlarında ve karbon içermemesi nedeniyle ve de düşük vizkoziteye sahip olması nedeniyle dalma erozyon tezgahlarında tercih edilmektedir. Dielektrik sıvılar su, hidrokarbonlar olarak ayrılmaktadır. Su diğer dielektrik sıvılara göre daha iyi şekilde akar ve daha iyi soğutma sağlar. Elektrotta oluşan ısıyı, termal iletkenliği sebebiyle hızlı bir şekilde ortamdan uzaklaştırır. Suyun vizkozitesinin düşük olması, soğutma özelliğinin yüksek olması, yanıcı olmaması ve talaşın kesme ortamından hızlı bir şekilde uzaklaştırılması saf suyun dielektrik ortam olarak kullanılmasının tercih sebebidir. Saf su daha çok tel erozyon ile işlemede kullanılmaya uygundur. Dalma erozyon ile işlemede saf su kullanımı elektrotun çabuk aşınmasına neden olmaktadır.

Hidrokarbonlar yağlar ve gazyağları olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Dielektrik sıvı olarak en çok kullanılan, mineral yağlardır. Kullanılan yağın vizkozitesi önemlidir. Elektrot ve iş parçası arasındaki boşluklar çok dar olduğu için yüksek düşük vizkoziteli yağlar tercih edilmektedir. Akışkanın vizkozitesi işlenen yüzey pürüzlülüğünü etkilemektedir. Gazyağları düşük vizkoziteli sebebiyle, dielektrik sıvısı olarak kullanılmaktadırlar. Bir çok tezgahta

termal olumsuzlukları gidermek ve azaltmak için dielektrik sıvı soğutulmaktadır. Elektro erozyon işleminde seçilen dielektrik sıvısında yüksek parlama noktası, yeterli vizkozite, elektriksel boşalım etkinliğini, iyi oksidasyon direnci, minimum koku ve düşük maliyet istenmektedir [22-24].

EEI'de farklı dielektrik sıvılar ve dielektrik sıvı yerine farklı dielektrik ortam ve yöntemler kullanılarak işlemler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla saf su, gaz yağı, saf su ve mineral yağların belirli miktarlarda karışımları ile ve de dielektrik sıvısına metal tozlar ilave edilerek işlemler yapılmıştır. Bunlardan farklı olarak gaz ortamında EEI ve ultrasonik titreşimler kullanılarak EEI yapılmıştır.

### 3. Farklı dielektrik ortam kullanılarak yapılan çalışmalar

#### 3.1. Su ve hidrokarbon kullanılarak yapılan çalışmalar

Elektro erozyon ile işlemede yüksek elektrik direncine ve düşük vizkoziteye sahip mineral yağlar kullanılmaktadır. Gazyağı sıklıkla EEI'de kullanılmaktadır. Gaz yağının uzun süre kullanımı gaz yağının özelliğini kaybetmesine neden olmaktadır. Ayrıca gaz yağı hava kirliliğine sebep olmaktadır. Gaz yağı yüksek boşalım sıcaklıklarında bozunmaktadır ve bileşiminde bulunan karbon ayrışarak elektrot yüzeyine yapışmaktadır. Bu durum işlemeyi zorlaştırmaktadır [25-26].

EEI'de su, hidrokarbon yağlara alternatif olarak kullanılmaktadır. Bunun ön büyük sebebi hidrokarbon yağların kullanım esnasında sağlıklı ve güvenli bir çalışma ortamı sağlamamasıdır. Hidrokarbon yağlar (kerosen gibi) çalışma sırasında ayrışmaktadır. CO ve CH<sub>4</sub> gibi ortamda zararlı buharların oluşmasına neden olmaktadır. Su ise gaz yağına göre yaklaşık dört kat ısı iletkenliğe, düşük vizkoziteye ve yüksek akış oranına sahiptir. Ayrıca su uzun süreler kullanıldığında özelliğini kaybetmemektedir. Suyun bu özelliği yüksek işleme hızlarının elde edilmesini sağlamaktadır [25-26]. Bu sebeple deiyonize, saf su ve katkı dielektrik sıvıların kullanımı gündeme gelmiştir [8]. EEI'de su ve gaz yağı kullanılarak birçok uygulama gerçekleştirilmiştir.

Jeswani ve Basu yapmış oldukları çalışmalarında düşük karbonlu, yüksek karbonlu ve yüksek hız çeliğini saf su ve kerosen kullanarak bakır ve pirinç elektrotlarla işlemişlerdir. Yüksek vurum değerlerinin kullanıldığı çalışmalarda kerosene göre saf su ile gerçekleştirilen deneylerde daha düşük yüzey birikmesi ve daha düşük difüzyon derinliği olduğunu belirtmişlerdir. [18].

Jilani ve Pandey çalışmalarında saf su, musluk suyu, %25 saf su ve %75 musluk suyu karışımını dielektrik sıvı olarak kullanarak bakır ve pirinç elektrotlar ile düşük karbonlu çeliği işlemişlerdir. En iyi işleme değerini musluk suyunun kullanıldığı çalışmada elde etmişlerdir. Ayrıca bakır elektrotun negatif polirite olduğu durumda elektrot aşınmasının gerçekleşmediğini belirtmişlerdir [27].

Chen ve arkadaşları yapmış oldukları deneysel çalışmada Ti-6Al-4V alaşımını bakır elektrotlarla elektro erozyon tezgahında işlemişlerdir. Deney çalışmalarında dielektrik ortam olarak saf su ve kerosen kullanarak, dielektrik

sıvısının işlemeye olan etkisini incelemişlerdir. Su kullanılarak yapılan çalışmalarda oksitlenmenin oluştuğunu, kerosen ile yapılan çalışmalarda karbonun elektrotta birikmesiyle işlenebilirliğinin azaldığını belirtmişlerdir. Dielektrik sıvı olarak saf su ile işlemeye kerosene göre işlenebilirliğinin daha yüksek, elektrot aşınmasının daha düşük olduğunu belirtmişlerdir [28].

Ekmekçi ve arkadaşları deneysel çalışmalarında DIN 1.2379 çeliğini dalma erozyon tezgahında dielektrik sıvı olarak deiyonize su ve kerosen kullanarak işlemişlerdir. Elektrot olarak bakır ve grafit kullanmışlardır. EEİ sonrası işlenen yüzeyde oluşan beyaz tabakayı incelemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda her iki elektrot ve her iki dielektrik sıvı kullanımında işleme sonrası iş parçası yüzeyinde beyaz tabaka oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Karbon bazlı dielektrik sıvı kullanıldığında ergiyen metalin hızlı soğumasına bağlı olarak işlenen yüzeyde sementit ve martenzit oluştuğunu belirtmişlerdir. Deiyonize su ile işlemeye ise işlenen yüzeydeki kalıntı östenit miktarı ve mikro çatlak miktarının azaldığını belirtmişlerdir [29].

Bai ve Koo çalışmalarında Haynes 230 alaşımını saf su ve kerosen dielektrik sıvıları kullanarak dalma erozyon tezgahında işlemişlerdir. Al-Mo toz metal elektrotlar kullanmışlardır. İşlemlerinde elektrotlara negatif ve pozitif polarite uygulayarak gerçekleştirmişlerdir. Elektrotun negatif polariteye sahip olduğu işlemler sırasında oluşan metal oksitlerin kısa devreye yol açtığını belirtmişlerdir. En iyi performansın gaz yağının kullanıldığı ve elektrotun pozitif polariteye sahip olduğu durumlar olduğu açıklanmıştır [30].

Ekmekçi ve arkadaşları çalışmalarında DIN 1.2738 çeliğini deiyonize su kullanarak grafit elektrotlar kullanarak işlemişlerdir. İşleme sonrası malzemede oluşan kalıcı gerilmeyi araştırmışlardır. İşleme sonrası malzemede oluşan kalıcı gerilmenin derinliğe bağlı olarak arttığı ve kalıcı gerilmenin özellikle ısıdan etkilenen bölgelerde arttığını belirtmişlerdir. Kalıcı gerilmenin iş parçası cinsine ve dielektrik sıvıya bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir [31].

Kang ve Kim çalışmalarında elektro erozyon ile işlemeye kullanılan dielektrik sıvı cinsinin işleme performansına etkisini incelemişlerdir. Isıl işlem uygulanmış nikel super alaşımını kerosen ve deiyonize dielektrik sıvıları kullanarak işlemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda gaz yağı kullanılan deneysel çalışmalarda iş parçasında karbonlaşma ve tane sınırı boyunca çatlak ilerlemesi olduğu gözlemlenmiştir. Deiyonize su kullanılan çalışmalarda ise iş parçasında oksidasyon oluştuğu görülmüştür [32].

Curodeau ve arkadaşları çalışmalarında karbon polimer elektrot kullanarak elektro erozyon yöntemi ile P20 soğuk iş takım çeliğini işlemişlerdir. Dielektrik sıvısı olarak su kullanılan deneysel çalışmalarda gaz yağı kullanılan çalışmalara göre daha iyi yüzey kalitesi ve işleme hızı elde etmişlerdir [33].

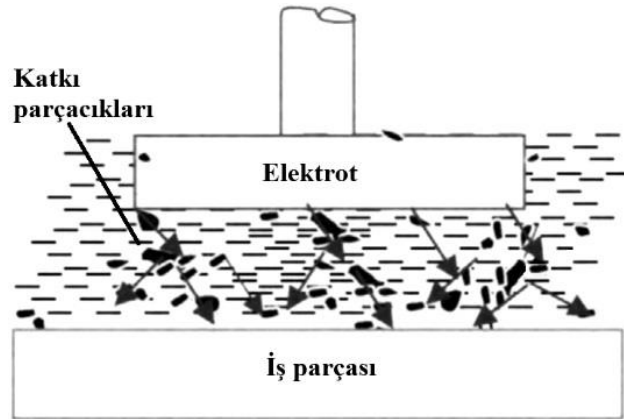
Nguyen ve arkadaşları çalışmalarında tungsten elektrot kullanarak SUS304 pazlanmaz çeliğini elektro erozyon tezgahında işlemişlerdir. Dielektrik sıvısı olarak düşük dirençli deiyonize su kullanmışlardır. Çalışmalarının sonucunda düşük ilerleme ve kısa voltaj durumlarının ideal işleme parametreleri olduğunu belirtmişlerdir [34].

Kruth ve arkadaşları deneysel çalışmalarında dielektrik sıvısı olarak deiyonize su ve madeni yağ, elektrot olarak bakır, alüminyum ve grafit kullanmışlardır. EEİ sonrası işlenen yüzeyde oluşan beyaz tabakayı incelemişlerdir. Deneysel çalışmalarının sonucunda dielektrik sıvısı olarak madeni yağ kullanıldığında, oluşan beyaz tabakanın diğer dielektrik ortama göre karbonca yaklaşık dört kat daha fazla zengin olduğunu belirtmişlerdir. Dielektrik olarak deiyonize su kullanıldığı zaman oluşan beyaz katmanda dekarbonisasyon olayı gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Deiyonize su kullanarak gerçekleştirilen EEİ'nin işlenen yüzeyde oluşan beyaz tabakanın azalmasına neden olduğunu belirtmişlerdir [35].

### 3.2. Katkılı dielektrik sıvıları ile yapılan çalışmalar

Dielektrik sıvılarına katkı maddeleri olarak hidrokarbonlar ve metal tozları eklenmektedir. Dielektrik sıvısına eklenen metal tozlarının sıvı tankının dibine çökmesinin engellenmesi için pervane ve pompadan oluşan bir sistem dielektrik sıvısını sürekli karıştırır. Metal tozları elektrot ile iş parçası arasında akımın iletilmesinde başlıca görevi üstlenir. Şekil 2'de metal tozu katkı dielektrik sıvısı kullanılarak EEİ gösterilmektedir.

Toz katkı dielektrik sıvısı ile işlemeye metal tozlar zincir şeklinde hareket eder. Böylece daha hızlı kıvılcım oluşur ve işleme hızı artar. Metal tozları iş parçası ile elektrot arasında oluşan plazma kanalının büyümesini ve genişlemesini sağlamaktadır. Ayrıca metal tozlar kıvılcım yoğunluğunu düşmesine ve işlenen yüzeyde iyi bir yüzey kalitesi elde edilmesini sağlamaktadır [36]. Literatürde dielektrik sıvılarına hidrokarbonlar ve metal tozları ilave edilerek birçok çalışma yapılmıştır.



Şekil 2. EEİ'de katkı dielektrik sıvı kullanımı. [37]

König ve Jörres çalışmalarında suya gliserin ilave ederek EEİ dielektrik sıvısı olarak kullanmışlardır. Yüksek ve uzun vuruş sürelerinde dielektrik sıvının iyi bir performans gösterdiğini belirtmişlerdir [38]. Diğer bir çalışma da suya üre ilave edilerek yapılmıştır. Saf titanyumu bakır elektrotla işlemişlerdir. Deneysel çalışmalarının sonucunda dielektrik sıvıdan çözünen nitrojenin iş parçası olan titanyuma taşınmasıyla aşınmaya dayanıklı sert bir TiN yüzeyi oluşturduğunu belirtmişlerdir [39].

Chow ve arkadaşları yapmış oldukları deney çalışmada Ti-6Al-4V malzemesini bakır elektrot kullanarak işlemişlerdir.



Çalışmalarında dielektrik sıvısı olarak saf su ve SiC tozu katkılı saf su kullanmışlardır. Saf su ile gerçekleştirdikleri deneylerinin sonucunda yüksek işleme hızı ve düşük elektrot aşınması elde etmişlerdir. SiC tozu eklenerek kullanılan saf su ile yapılan deneysel çalışmada ise yüksek iletkenlik elde etmişlerdir. Elektrot aşınmasının daha düşük olduğunu ve işlenen yüzeyde yüzey pürüzlülüğünün daha iyi olduğunu belirtmişlerdir [26].

Syed ve Palaniyandi çalışmalarında W300 çeliğini bakır elektrotlar ile işlemişlerdir. Çalışmalarında dielektrik sıvı olarak saf su ve alüminyum toz katkılı saf su kullanmışlardır. Alüminyum tozu ilave edilen saf su ile yapılan çalışmalarda sadece saf su kullanılarak yapılan çalışmalara göre daha yüksek işleme hızı, daha iyi yüz pürüzlülüğü elde etmişlerdir. Ayrıca işleme sonrası işlenen yüzeyde oluşan beyaz tabakanın daha az oluştuğunu belirtmişlerdir [40].

Uno ve arkadaşları çalışmalarında AIBC3 alaşımını bakır elektrotlarla içerisinde nikel ve grafit tozları katılmış kerosen dielektrik sıvısında işlemişlerdir. Deneysel çalışmalarının sonucunda dielektrik sıvı içerisindeki nikel yoğunluğuna bağlı olarak iş parçası yüzeyinde nikel tabakasının oluştuğunu belirtmişlerdir. Ayrıca SKD61 kalıp çeliğini karbon tozu ilave edilmiş dielektrik sıvısında titanyum elektrotlar ile işlemişlerdir. İşlenen yüzeyde sert titanyum karbür tabakası elde etmişlerdir [41].

Klocke ve arkadaşları çalışmalarında Oel Held IME 63 dielektrik sıvısına alüminyum ve silikon tozları ekleyerek Inconel 718 iş parçasını tungsten elektrotlar ile işlemişlerdir. En iyi işleme performansını alüminyum toz katkılı dielektrik sıvıda elde etmişlerdir. Silikon katkılı dielektrik sıvı ile işlemede işlenen bölgede beyaz katmanın altında gri katman oluştuğunu belirtmişlerdir [42].

Özerkan ve Çoğun çalışmalarında SAE 1040 çeliğini bakır elektrotlar ile kerosen dielektrik sıvısına ilave tozlar katarak işlemişlerdir. Dielektrik sıvı içerisinde  $H_3BO_3$  ve grafit tozları eklenmiştir. Grafit tozlu işlemlerde işleme aralığında oluşan toz köprülere daha çok boşalım kanalı oluşmasına neden olmuştur. Böylece daha iyi yüzey pürüzlülüğü elde edilmiştir.  $H_3BO_3$  tozunun kötü iletkenliğinden dolayı pürüzlülük parametrelerinde iyileşme sağlanamamıştır. Elektrot aşınma hızında her iki toz katkısı için artış görülmüştür. Ayrıca her iki tozla yapılan çalışmalarda, toz miktarının ve vurum süresinin artması beyaz katman kalınlığının artmasına neden olmuştur [43].

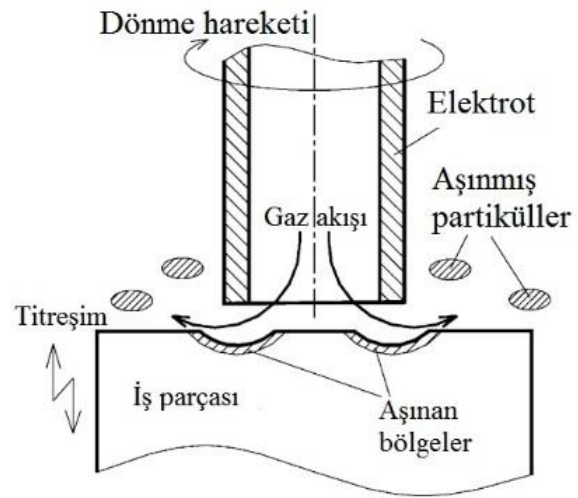
Yih-fong ve Fu-chen deneysel çalışmalarında alüminyum, krom, bakır ve silikon karbür tozlarını dielektrik sıvısı olarak kullandığı yağa ekleyerek SKD 11 çeliğini bakır elektrotlarla işlemişlerdir. Çalışmalarının sonunda dielektrik sıvıya eklenen partikül büyüklüğünün yüzey pürüzlülüğünü etkilediğini belirtmişlerdir. Küçük boyutlu partiküllerin daha iyi bir yüzey kalitesi elde edilmesini sağladığını ifade etmişlerdir. Buna karşın küçük partiküller yüzeyde daha kalın bir katman oluşmasına neden olurken büyük partiküllerin daha ince bir katman oluşmasına neden olduğunu açıklamışlardır. En iyi işleme performansını alüminyum partikül eklenmiş dielektrik yağda elde etmişlerdir [10].

Furutani ve arkadaşları çalışmalarında dielektrik yağın içerisinde titanyum tozları ilave ederek AISI 1049 çeliğini

bakır elektrot ile işlemişlerdir. Çalışmalarının sonucunda titanyumun dielektrik yağ içerisindeki karbon ile birleşerek yüzeyde TiC tabakası oluştuğunu belirtmişlerdir [44].

### 3.3. Dielektrik ortam olarak gaz kullanılarak yapılan çalışmalar

Elektro erozyon ile işlemede dielektrik ortam sıvısının kullanımı ortam kirliliğine yol açmaktadır. Özellikle hidrokarbon yağlar buna neden olmaktadır. Çalışma ortamına ve sağlığa zarar vermeyen temiz bir EEİ yapılabilmesi için araştırmalar yapılmaktadır. Gaz ortamında EEİ işleme buna alternatif olabilir fakat bu işleme metodu yeterli işleme performansı gösterememektedir [45]. Şekil 3'te dielektrik ortam olarak gaz kullanarak işleme gösterilmektedir.



Şekil 3. Dielektrik ortam olarak gaz kullanarak işleme. [46]

Dielektrik sıvı ortamının meydana getirdiği olumsuzlukları gidermek amacıyla dielektrik sıvı yerine boru tipi elektrot içinden üflenen yüksek hızdaki gaz ortamları kullanılarak çalışmalar yapılmıştır. Knieda ve arkadaşları boru şeklinde elektrot ile içerisinden hava ve oksijen püskürterek deneyler gerçekleştirmişlerdir. Deneylerinde ergimiş ve buharlaşmış malzemenin daha kısa sürede soğuduğunu, aşınan parçacıkların işleme ortamından daha hızlı uzaklaştırıldığını belirtmişlerdir. Oksijen miktarının artırılarak işleme hızının daha da arttığını, elektrotta gerçekleşen aşınma hızının gaz yağı kullanılan uygulamalardan daha düşük olduğunu belirtmişlerdir [47].

Dielektrik ortam olarak gaz kullanmanın en avantajlı yönü boşalım süresine bağlı kalmadan elektrotta neredeyse sıfıra yakın bir aşınma gerçekleşmesidir. Bu işlemin dezavantajı ise düşük işleme hızı ve işleme kararsızlığıdır. Bunu gidermek amacıyla aşınmayla oluşan parçacıkların, iş parçasına ultrasonic titreşimler uygulayarak işleme kısmından uzaklaştırılmasını amaçlayan çalışmalar yapılmıştır. Zhang ve arkadaşları çalışmalarında uygulanan titreşimin genliğindeki artışın, aşınma sonrası oluşan parçacıkların çalışma ortamından uzaklaşmasını kolaylaştırdığını ve işleme hızının arttığını belirtmişlerdir [46].

#### 4. Sonuçlar

Literatürde dielektrik ortamın EEI'ye etkisini araştıran çalışmalarda amaçlara bağlı olarak aşağıdaki çıkarımlar yapılmıştır.

- Suyun dielektrik ortam olarak kullanılması yüksek işleme hızları elde edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca suya katkı maddeleri ilave edilerek dielektrik ortamın performansı artırılabilir.
- Dielektrik ortam olarak saf su kullanımı iş parçalarında korozyon oluşumuna neden olmaktadır. Bu durum iş parçası yüzey pürüzlülüğünü olumsuz etkilemektedir.
- Hidrokarbon dielektrik sıvılarına ilave metal tozları kullanılması elektrot ile iş parçası arasında kıvılcım oluşumu hızlandırmakta ve işleme hızını arttırmaktadır.
- Dielektrik ortam olarak hidrokarbonların kullanımı çevreye ve insan sağlığına olumsuz etki etmektedir. Çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkileri olmayan farklı dielektrik ortamlar üzerinde araştırmalar yapılmaktadır.
- Dielektrik ortam olarak gaz kullanımı yeni bir teknolojidir. Diğer dielektrik ortamlarla rekabet edecek işleme verimliliğe sahip değildir. Bu tekniğin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır.

#### Kaynaklar

- [1] Ho, K. H. and Newman, S. T., State of the art electrical discharge machining (EDM), *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 43, 13, 1287–1300, 2003.
- [2] Tsai, K.M. and Wang, P.J., Predictions on surface finish in electrical discharge machining based upon neural network models, *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 41, 10, 1385–1403, 2001.
- [3] Çoşkun, İ. and Işık, M. F., Elektroerozyon Yöntemi ile Tornalama, *Politeknik Dergisi*, vol. 11, 4, 285-291, 2008.
- [4] Amorim, F. L. and Weingaertner, W. L., Die-sinking electrical discharge machining of a high-strength copper-based alloy for injection molds, *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.*, vol. 26, 2, 137–144, 2004.
- [5] Amorim, F. L. and Weingaertner, W. L., The behavior of graphite and copper electrodes on the finish die-sinking electrical discharge machining (EDM) of AISI P20 tool steel, *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.*, vol. 29, 4, 366–371, 2007.
- [6] Tzeng, Y. F. and Lee, C. Y., Effects of powder characteristics on electrodischarge machining efficiency, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 17, 8, 586–592, 2001.
- [7] Khan, A. A., Electrode wear and material removal rate during edm of aluminum and mild steel using copper and brass electrodes, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 39, 5–6, 482–487, 2007.
- [8] Mohd Abbas, N., Solomon, D. G. and Fuad Bahari M., A review on current research trends in electrical discharge machining (EDM), *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 47, 7–8, 1214–1228, 2007.
- [9] Singh, S., Maheshwari, S., and Pandey P. C., Some investigations into the electric discharge machining of hardened tool steel using different electrode materials," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 149, 1–3, 272–277, 2004.
- [10] Yih-fong, T. and Fu-chen, C., Investigation into some surface characteristics of electrical discharge machined SKD-11 using powder-suspension dielectric oil, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 170, 1–2, 385–391, 2005.
- [11] Özgedik, A. and Çoğun, C., Elektro erozyon ile işlemede işleme haznesine uygulanan titreşimlerin işleme performansına etkilerinin incelenmesi, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, vol. 2011, 3, 13–25, 2011.
- [12] Gülcan, O., Uslan, İ., Usta, Y., and Çoğun, C., Elektro erozyon ile işlemede cu-cr t/m elektrot kullanımının işleme performansına etkisi, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, vol. 30, 3, 381-394 2015.
- [13] Chen, Y. and Mahdivian, S., Analysis of electro-discharge machining process and its comparison with experiments, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 104, no. 1–2, pp. 150–157, 2000.
- [14] Singh, S. and Bhardwaj, A., Review to edm by using water and powder-mixed dielectric fluid, *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, vol. 10, 02, 199-230, 2011.
- [15] Schumacher, B. M., After 60 years of edm the discharge process remains still disputed, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 149, 1–3, 376–381, 2004.
- [16] Abu Zeid, O. A., On the effect of electrodischarge machining parameters on the fatigue life of AISI D6 tool steel, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 68, 1, 27–32, 1997.
- [17] Kao, C. C., Tao, J., and Shih, A. J., Near dry electrical discharge machining, *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, vol. 47, 15, 2273–2281, 2007.
- [18] Jeswani, M. L., Electrical discharge machining in distilled water, *Wear*, vol. 72, 1, 81–88, 1981.
- [19] Çaydaş, U., Ti6Al4V alaşımının elektro erozyon ve elektro kimyasal işleme yöntemleriyle işlenebilirliğinin araştırılması, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 30, Elazığ, 2008.
- [20] Chen, Y. and Mahdavian, S., Parametric study into erosion wear in a computer numerical controlled electro-discharge machining process, *Wear*, vol. 236, 1–2, 350–354, 1999.
- [21] Goh, C. L. and Ho, S. F., Contact dermatitis from dielectric fluids in electrodischarge machining, *Contact Dermatitis*, vol. 28, 3, 134–138, 1993.
- [22] Zhang, Y., Liu, Y., Ji, R., Cai, B., and Shen, Y., Sinking edm in water in oil emulsion, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 65, 5–8, 705–716, 2013.
- [23] Schulze, H. P., Wollenberg, G., Läuter, M., Storr, M., and Rehbein, W., Measurement equipment for investigation of the influence of viscosity of dielectric working fluids on spark erosion, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 10, 6, 985–993, 2003.
- [24] Lajis, M. A., The implementation of taguchi method on edm process of tungsten carbide, *Eur. J. Sci. Res.*, vol. 26, 4, 609–617, 2009.
- [25] Medellin, H. I., de Lange, D. F., Morales, J., and Flores, A., Experimental study on electrodischarge machining in water of d2 tool steel using two different

- electrode materials, Proc. Inst. Mech. Eng. Part B J. Eng. Manuf., vol. 223, 11, 1423–1430, 2009.
- [26] Chow, H.M., Yang, L.D., Lin, C.T., and Chen, Y.F., The use of sic powder in water as dielectric for micro-slit edm machining," J. Mater. Process. Technol., vol. 195, 1–3, 160–170, 2008.
- [27] Jilani, S. T. and Pandey, P. C., Experimetal investigations into the performance of water as dielectric in edm, Int. J. Mach. Tool Des. Res., vol. 24, 1, 31–43, 1984.
- [28] Chen, S. L., Yan, B. H., and Huang, F. Y., Influence of kerosene and distilled water as dielectrics on the electric discharge machining characteristics of Ti–6Al–4V," J. Mater. Process. Technol., vol. 87, no. 1–3, 107–111, 1999.
- [29] Ekmecki, B., Elkoca, O., and Erden, A., A comparative study on the surface integrity of plastic mold steel due to electric discharge machining, Metall. Mater. Trans. B, vol. 36, 117–124, 2005.
- [30] Bai, C. Y. and Koo, C. H., Effects of kerosene or distilled water as dielectric on electrical discharge alloying of superalloy haynes 230 with Al-Mo composite electrode, Surf. Coatings Technol., vol. 200, 12–13, 4127–4135, 2006.
- [31] Ekmecki, B., Elkoca, O., Tekkaya, A.E., and Erden, A., Residual stress state and hardness depth in electric discharge machining: de-ionized water as dielectric liquid," Mach. Sci. Technol., vol. 9, 1, 39–61, 2005.
- [32] Kang, S. H. and Kim, D. E., Effect of electrical discharge machining process on crack susceptibility of nickel based heat resistant alloy, Mater. Sci. Technol., vol. 21, 7, 817–823, 2005.
- [33] Curodeau, A., Marceau, L. F., Richard, M., and Lessard, J., New edm polishing and texturing process with conductive polymer electrodes, J. Mater. Process. Technol., vol. 159, 1, 17–26, 2005.
- [34] Nguyen M. D., Rahman M., and Wong Y. S., "Simultaneous micro-EDM and micro-ECM in low-resistivity deionized water," Int. J. Mach. Tools Manuf., vol. 54–55, pp. 55–65, Mar. 2012.
- [35] Kruth I. P., Stevens I., Froyen I., and Lauwers I., "Study of the white layer of a surface machined by die-sinking electro-discharge machining," CIRP Ann. - Manuf. Technol., vol. 44, no. 1, pp. 169–172, 1995.
- [36] Kansal, H. K., Singh, S., and Kumar, P., Technology and research developments in powder mixed electric discharge machining (PMEDM), J. Mater. Process. Technol., vol. 184, 1–3, 32–41, 2007.
- [37] Chakraborty, S., Dey, V., and Ghosh, S. K., A review on the use of dielectric fluids and their effects in electrical discharge machining characteristics, Precis. Eng., vol. 40, 1–6, 2015.
- [38] König, W. and Jörres, L., Aqueous solutions of organic compounds as dielectrics for edm sinking, CIRP Ann. Manuf. Technol., vol. 36, 1, 105–109, 1987.
- [39] Yan, B. H., Chung, T. H., and Yuan, H. F., The effect in edm of a dielectric of a urea solution in water on modifying the surface of titanium, Int. J. Mach. Tools Manuf., vol. 45, 2, 194–200, 2005.
- [40] Syed, K. H. and Palaniyandi, K., Performance of electrical discharge machining using aluminium powder suspended distilled water, Turkish J. Eng. Env. Sci., vol. 36, 195–207, 2012.
- [41] Uno, Y., "Surface modification of edmed surface with powder mixed fluid, 2nd interatinal Conf. Desing Prod. Dies Molds, 2001.
- [42] Klocke, F., Lung, D., Antonoglou, G., and Thomaidis, D., "The effects of powder suspended dielectrics on the thermal influenced zone by electrodischarge machining with small discharge energies, J. Mater. Process. Technol., vol. 149, 1–3, 191–197, 2004.
- [43] Özerkan, B. and Çoğun, C., Effect of powder mixed dielectric on machining performance in electric discharge machining (edm), G.U. Journal of Science, vol. 18, 2, 211–228, 2005.
- [44] Furutani, K., Sato, H., and Suzuki, M., Influence of electrical conditions on performance of electrical discharge machining with powder suspended in working oil for titanium carbide deposition process, Int. J. Adv. Manuf. Technol., vol. 40, 11–12, 1093–1101, 2008.
- [45] Leão, F. N. and Pashby, I. R., A review on the use of environmentally-friendly dielectric fluids in electrical discharge machining, J. Mater. Process. Technol., vol. 149, 1–3, 341–346, 2004.
- [46] Zhang, Q. H., Zhang, J. H., Ren, S. F., Deng, J. X. and Ai, X., Study on technology of ultrasonic vibration aided electrical discharge machining in gas, J. Mater. Process. Technol., vol. 149, 1–3, 640–644, 2004.
- [47] Kunieda, M., Yoshida, M. and Taniguchi, N., Electrical discharge machining in gas," CIRP Ann. - Manuf. Technol., vol. 46, 1, 143–146, 1997.

# INVESTIGATION OF CORROSION BEHAVIOUR OF SILIMANITE REFRACTORIES USING IN TABLEWARE GLASS FURNACES

## SOFRACAMI ÜRETİM FIRINLARINDA KULLANILAN SİLİMANİT REFRAKTERLERİN KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

İsmail ACAR, Yasemen KALPAKLI

Akçansa Çimento San.ve Tic.A.Ş., İstanbul, Türkiye, ismail.acar@akçansa.com.tr  
Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, kalpakli@yildiz.edu.tr

### Özet

Cam endüstrisi fırınlarında kullanılan refrakterlerin büyük çoğunluğunu ithal ürünler oluşturmaktadır. Refrakter maliyetleri de oldukça yüksek rakamlar oluşturmaktadır. Bu nedenle, farklı sıcaklıklara farklı sürelerle maruz kalan fırın çalışma bölgeleri için doğru refrakter seçimlerinin yapılması fırın kampanya ömrünü maksimum tutabilmek adına daha da önem kazanmaktadır. Bu çalışma ile, silimanit refrakterlerin cam fırınlarının hangi bölgelerinde kullanılabilir olduğu ve cüruf ataklarına karşı davranışları incelenmiş ve yorumlanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Silimanit, cüruf, XRD, SEM.

### Abstract

The tableware manufacturing furnaces refractories are mostly imported products. And also refractories costs are really high. Therefore, refractory selection for furnace sections, which are exposed to different temperature is becoming very important for furnaces lifetimes. In this study, investigated and interpreted that where can use in the glass furnaces, silimanite refractories and it's corrosion behaviour during the slag attacks.

**Keywords:** Silimanite, slag, XRD, SEM.

### 1. Giriş

Türkiye'de cam üretiminde kullanılan fırınlarında silimanit yapısına sahip refrakterlerin camın ergitilmesi esnasında uğradığı korozyon sonucu aşınmasına neden olan yapısal bileşenlerin SEM ve XRD analizlerinin karşılıklı yorumlanması sonucu belirlenmesi çalışmanın ana amacıdır. Böylece bu refrakterlerdeki korozyon direncini artırıcı gerek refrakter kompozisyonu ve gerekse de katılabilecek katkıların içeriğinin ve oranlarının belirlenmesi mümkün olacaktır. Ayrıca cam seramik sistemler için ergitme fırınlarına uygun refrakter seçimi bu sistemlerin korozyon mekanizmalarının incelenip belirlenmesiyle mümkündür [1-2].

Yapılan araştırmalar cam ergitme fırını refrakterlerinin tamamı ile ergitilmiş cam ile temasta bulunduğunu ve güçlü korozif saldırılara maruz kaldığını göstermektedir. Bu nedenle kullanıldıkları alanda yüksek korozyon direnci sağlamaları zorunludur.

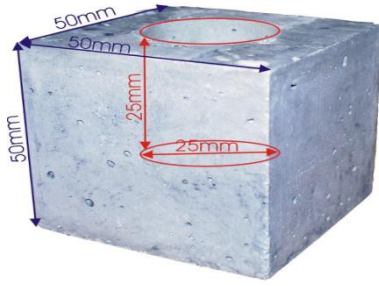
Cam ergitme tanklarında, korozif ortam, termal şok ve dayanıklı ve malzemenin sürünerek ilerleme davranışı nedeniyle zayıf termal iletkenliğe ve kontrol edilebilir termal genleşme katsayısına sahip uzun ömürlü refrakterlere ihtiyaç duyulur[3-4].

Cam seramik sistemler için ergitme fırınlarına uygun refrakter seçimi bu sistemlerin korozyon mekanizmalarının incelenip seçilen alana göre yorumlar getiren pek çok çalışma mevcuttur [5-6].

Literatürde yapılan çalışmalarda camın sinterlenmesi esnasında refrakterin uğradığı korozyon sonucu aşınmasına neden olan yapısal bileşenler SEM ve XRD analizlerinin karşılıklı yorumlanması sonucu belirlenmiştir.

### 2. Deneysel Çalışma

Deneysel çalışmada; Soda-kireç camı olarak bilinen sofracami ergitme fırınlarında yaygın olarak kullanılan % 40-70 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikli silimanit refrakterlerin cam harmanı eriyiğine karşı 3 ve 72 saatlik korozyon direnci karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Thermo ARL9900 tip XRF cihazı ile bileşimi belirlenen soda-kireç cam harmanı, TS EN ISO 21079-1 ve bu standart da atıf yapılan TS 4899 EN 993-16: (Yoğun şekillendirilmiş refrakter ürünler-Deney metodları-Kısım16) standardına uygun olarak (50mm\*50mm\*50mm ) hazırlanan refrakter potalarında cam endüstrisi fırınları işletme sıcaklığı olan 1550°C sıcaklıkta ergitilmiştir. Her iki reaksiyon süresi sonucu elde edilen cürufun yayılım alanları mm<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir. Ayrıca ısıl işlemi tamamlanmış refrakter numunelerden alınan boyuna kesit numune JSM-6335F model SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir. Camı fazın refrakter içerisine nüfuz ettiği bölge olan geçiş bölgesinden elde edilen görüntülerde EDS analizi ile belirtilen bölgelerin kimyasal bileşimleri belirlenerek cüruf nüfuzunun ispat ve açıklaması yapılmıştır. 3 saat ve 72 saat süreyle yapılan cüruf atak testleri ile silimanit refrakterin cam endüstrisi fırınlarında kullanılabilecek uygun sıcaklık bölgelerinin tespitine çalışılmıştır.



Şekil 2.1 Küp Refrakter Numunelerin Ölçüleri

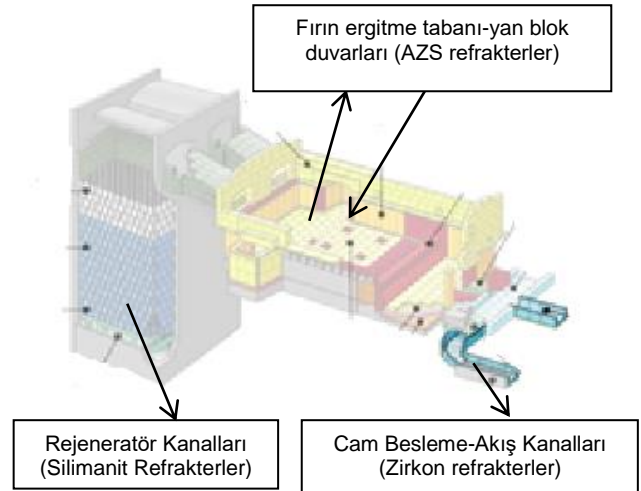
## 2.1 Refrakterlerin Cam Fırınlarında Kullanım Bölgeleri

Silimanit refrakterlerle birlikte aşağıda belirtilen refrakterler de soda-kireç camı fırınlarının çeşitli bölgelerinde kullanılmak üzere tercih edilen refrakterlerdir. Kullanılmakta olan bu refrakterler fırın içerisinde buldukları bölgelere özgü çeşitli korozif etki ve sıcaklıklara maruz kalmaktadırlar.

AZS(alümina-zirkon-silika) refrakterler; genel olarak fırın bölgesinin en sıcak alanı olan ve cam harmanının ergitildiği fırın tabanlarında ve yan duvarlarında tercih edilirler[1]. Yaklaşık 1500°C sıcaklıkların görüldüğü bu alanda ergimiş olan cam fazın hareketi sonucu oluşacak korozif etkilere dayanımları oldukça iyi olmasından dolayı, fırın kampanya ömrünü belirlemede etkili ve önemlidir. Bunun yanında yine ergimiş cam fazı hareketinin yoğun olduğu spout denilen cam makinalarına düzenli cam akışını sağlayan cam havuzları da bu refrakterlerden imal edilmektedirler[2].

Zirkon refrakterler; zirkon bileşiğinin yüksek ergime noktası, alümina refrakterlere oranla daha sağlam fiziksel özellik katması ve refrakter korozyon direncini ciddi ölçüde artırıcı özellik sağlamasından dolayı soda-kireç cam fırınlarında mekanik aşınma riski yüksek alanlarda tercih edilirler. Distrübütör denilen cam ergimiş camın afinyasyonunun gerçekleştiği çalışma havuzu tabanlarında, forhearth denilen ergimiş camı cam imalat makinalarına götüren cam kanallarında, imalat makinalarına cam damlasını ileten plunger denilen hareketli refrakter piston düzeneklerde kullanılmaktadırlar. Mekanik hareketten dolayı ilave olarak oluşabilecek korozif etkilerin olduğu tüm alanlarda Zirkon refrakterler ağırlıklı tercih edilmektedir. [7]

Silimanit refrakterler ise; yüksek alümina içerikli özellikleri ile, genel olarak rejeneratör denilen fırın yakma havasının ön ısıtılması amacıyla yapılan baca sistemi örgü tuğlaları olarak kullanılırlar. Dışarıdan alınan soğuk yakma havasının fırın içerisindeki atık ısı ile yeniden ısıtılması amacıyla oluşturulan bu sistemde, fırın içerisindeki sıcak gaz baca kanallarındaki bu örgü refrakter kanallarından geçerken bünyesindeki ısıyı refraktere bırakarak sistemi terk etmektedirler. Yeni giren taze hava ise bu kanallardan geçerken mevcut ısı ile ısınarak fırın içerisine girer, dolayısı ile ön ısıtılmış yakma havası kullanılarak enerji tasarrufu sağlanmış olmaktadır. Sıcak-soğuk etkileşiminin yüksek olduğu bu baca kanallarında silimanit refrakterler tercih edilmektedirler.[8]



Şekil 2.2 Silimanit, AZS ve Zirkon Refrakterlerin Cam Fırınlarında Kullanım Bölgeleri [9]

Silimanit refrakterler ergitme döküm veya sinterlenmiş silimanit şeklinde olabilirler. Uygun olması durumunda sinter silimanit tercih edilir çünkü maliyeti daha düşüktür. Genel olarak bu tip refrakterler daha düşük maksimum çalışma sıcaklığını ve izolasyon seviyesini gerektirirler de, daha yüksek uçucu seviyelerine ve çalışma basınçlarına direnç sağlarlar.[8]

## 2.2 Refrakter Numunelerin Hazırlanışı

Silimanit refrakterlerden TS EN ISO 21079-1 ve bu standart da atıf yapılan TS 4899 EN 993-16: (Yoğun şekillendirilmiş refrakter ürünler-Deney metotları-Kısım 16) standardında belirtildiği şekilde 50mm\*50mm\*50mm lik küpler şeklinde refrakter kesim makinası ile kesilerek, ortalarına 25mm derinlikli 25mm çapında potalar oluşturularak şekil 2.3' de görüldüğü şekilde potalar hazırlanmıştır.



Şekil 2.3 Curuf Atak Testleri İçin Hazırlanan Silimanit Refrakter Numuneleri

## 2.3 Deneyde Kullanılan Cüruf (cam harmanı) Bileşimi

Ana hammaddesi silis kumu ( $SiO_2$ ) olan harmanın kimyasal bileşim analizi Thermo ARL9900 model XRF cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu bileşim çizelge 2.1 de verilmektedir.



**Çizelge 2.1** Soda-Kireç Cam Harmanının Kimyasal Bileşimi

Kimyasal Bileşik	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.73
SiO <sub>2</sub>	63
Na <sub>2</sub> O	10
CaO	7.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.43
MgO	4.8
K <sub>2</sub> O	0.5
Na (Eq)	10.4
SO <sub>3</sub>	0.3
K.K.	0.0
Toplam	100

#### 2.4 Silimanit Refrakterlin Kimyasal Bileşimleri Ve Fiziksel Özellikleri

Numunelerin kimyasal bileşimleri ve ölçülen fiziksel özellikleri üretici firma kaynaklarından temin edilmiştir.

**Çizelge 2.2** Silimanit Refrakter Numunlerin Kimyasal Bileşimleri [10]

Kimyasal Bileşik	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62
SiO <sub>2</sub>	37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1
CaO , TiO <sub>2</sub>	0.0
K <sub>2</sub> O	0.0
ZrO <sub>2</sub>	0.0
Na <sub>2</sub> O	0.0
Toplam	100

**Çizelge 2.3** Silimanit Refrakter Numunlerin Fiziksel Özellikleri [10]

Fiziksel Özellik	Birim	Değer
Yığın yoğunluğu	kg/m <sup>3</sup>	2500
Görünür Porozite	%	15
Soğuk Kırılma Dayanımı	N/mm <sup>2</sup>	> 70
Yük Altında Refrakterlik	°C	1600
Termal Genleşme	% (°C)	0,50 (1000)
Isıl İletkenlik	[k] / kgK	1.7

#### 2.5 Curuf Atak Testi

Cam harmanı bileşimi ve miktarı seçiminde refrakter pota alanını optimum seviyede dolduracak ve cam kırığı oranı orijinal cam harmanı reçetesinde kullanılan %18-25 aralığına uygun olacak şekilde seçilmiştir. Hazırlanan cüruf numune, ilgili refrakter potalarına konularak 1550° de aşağıdaki süre ve sıcaklıklarda reaksiyona tabi tutulmuştur.

Hazırlanan Numune: 4g Cam Harman karışımı + 1g Cam Kırığı = 5 gram numune

##### 1.deneyde 1550°C ye;

- 20°C /dk ile 800°C sıcaklığa kadar çıkılmıştır
- 10°C/dk ile 800°C den 1550°C ye çıkılmıştır
- 1550°C de 3 saat beklenilmiş
- Son olarak fırın 20°C/dk ile oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

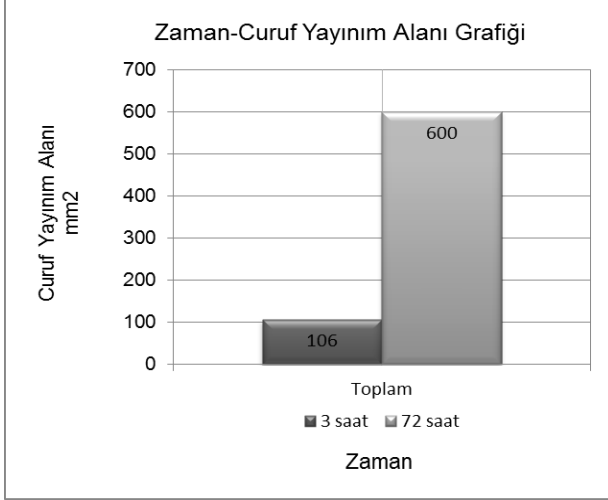
##### 2.deneyde 1550°C ye;

- 20°C /dk ile 800°C sıcaklığa kadar çıkılmıştır
- 10°C/dk ile 800°C den 1550°C ye çıkılmıştır
- 1550°C de 72 saat beklenilmiş
- Son olarak fırın 20°C/dk ile oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.

#### 2.6 Curuf Yayınım Alanları

Ergitme işlemi sonrasında silimanit refrakter numuneleri boyuna kesitle ikiye kesilerek cam harmanının ergimesi ile oluşan cam fazın refrakter içerisine yayınma yüzey alanları milimetrik kağıt ile hesaplanarak, 1550°C sabit sıcaklıktaki zamana karşı cüruf yayılma alanları çıkarılmıştır. Şekil 2.4 den de görüleceği üzere 3saat sonunda 106mm<sup>2</sup> olan

yayınım alanı 72 saat sonunda 600mm<sup>2</sup> ye yükselmiştir. Cam nüfuzu zamana bağlı olarak yüksek artış göstermiştir.



Şekil 2.4 Silimanit Refrakterin 1550° deki 3 saat ve 72 saat Sonundaki Cüruf Yayınım alanları

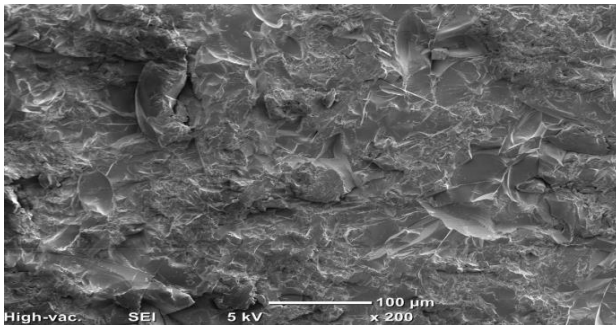


a) 72 saat'lik

b) 3 saat'lik

Şekil 2.5 Silimanit Refrakterin 1550°C de 3 saat ve 72 saat Sonundaki Boyuna Kesit Görüntüleri

## 2.7 Silimanit Refrakter numunelerin SEM Analizleri

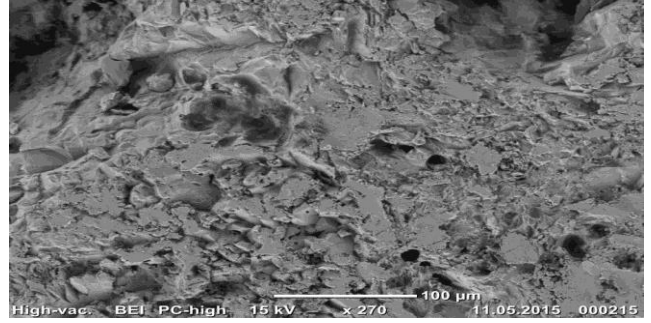


Şekil 2.6 Silimanit Refrakter 1550°C 3 Saat Sonundaki Cam-Refrakter Etkileşimi Geçiş Bölgesi Secondary Görüntüsü

Çizelge 2.4 Silimanit Refrakterin Cam-Refrakter Etkileşimi-Refrakter-Cam Bölgesi (geçiş bölgesi) EDS Analizi 3 Saat sonunda

Kimyasal Bileşik	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	54.54
SiO <sub>2</sub>	40.75
Na <sub>2</sub> O	3.47
CaO	0.77
FeO	0.29
Toplam	100

Çizelge 2.4 incelendiğinde 3 saat sonunda camsı fazın refraktere nüfuz etmeye başladığı SiO<sub>2</sub> miktarındaki artış ve refrakterin ana bileşeni olan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiği yüzdesinin azalışıyla doğrulanmaktadır.

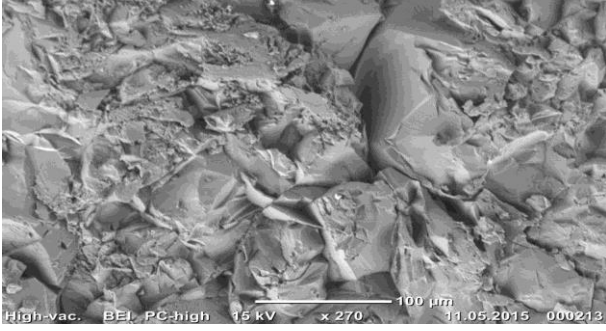


Şekil 2.7 Silimanit Refrakter 1550°C 72 Saat Sonundaki Cam-Refrakter Etkileşimi Refrakter Bölgesi Secondary Görüntüsü

Çizelge 2.5 Silimanit Refrakterin Cam-Refrakter Etkileşimi-Refrakter Bölgesi EDS Analizi 72 Saat sonunda

Kimyasal Bileşik	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72.92
SiO <sub>2</sub>	23.27
Na <sub>2</sub> O	1.49
CaO	0.81
MgO	0.9
Cl	0.46
Toplam	100

Çizelge 2.5 incelendiğinde Camın refraktere nüfuzunun olmadığı, bileşimin refrakter bileşimine uygun olduğu belirlenmiştir. EDS analiz sonuçlarındaki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazlalığı refrakter faz bileşimini ve varlığını doğrulamaktadır.

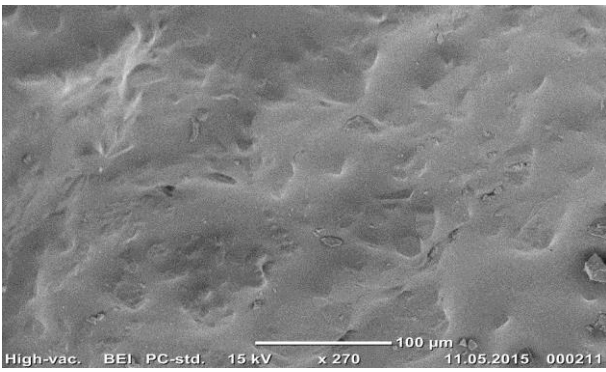


**Şekil 2.8** Silimanit Refrakter 1550°C 72 Saat Sonundaki Cam-Refrakter Etkileşimi Geçiş Bölgesi Secondary Görüntüsü

**Çizelge 2.6** Silimanit Refrakterin Cam-Refrakter Etkileşimi Geçiş Bölgesi EDS Analizi 72 Saat sonunda

Kimyasal Bileşik	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.41
SiO <sub>2</sub>	45.21
Na <sub>2</sub> O	5.49
CaO	1.31
MgO	2.23
Cl	1.34
Toplam	100

Şekil 2.8 ve Çizelge 2.6 birlikte incelendiğinde geçiş bölgesi kimyasal bileşiminde SiO<sub>2</sub> varlığının artışı camın refrakter içerisine nüfuz ettiğini göstermektedir.



**Şekil 2.9** Silimanit Refrakter 1550°C 72 Saat Sonundaki Cam-Refrakter Etkileşimi Cam Bölgesi Secondary Görüntüsü

**Çizelge 2.7** Silimanit Refrakterin Cam-Refrakter Etkileşimi-Cam Bölgesi EDS Analizi 72 Saat sonunda

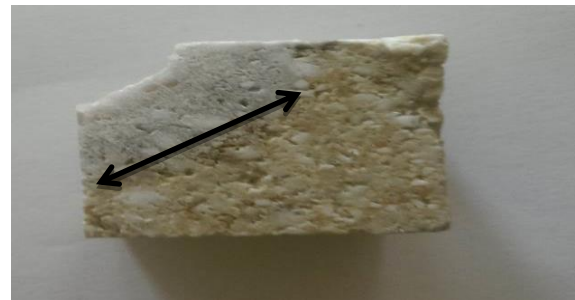
Kimyasal Bileşik	%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.48
SiO <sub>2</sub>	63.66
Na <sub>2</sub> O	20.79
CaO	3.85
MgO	2.92
FeO	0.30
Toplam	100

Çizelge 2.7 deki EDS sonuçları incelendiğinde SiO<sub>2</sub> bileşenindeki yüksek oran bu bölgede cam fazın yoğun olarak bulunduğunu göstermektedir.

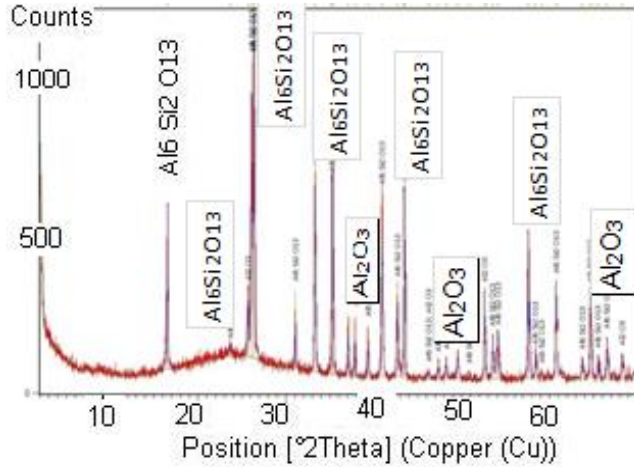
Silimanit refrakter numunesi içerisinde cam harmanının 3 saat ve 72 saatlik sürelerle ergitilmesi sonucunda oluşan SEM görüntüleri ve analiz edilen alanlara ait EDS sonuçları incelendiğinde; cam fazı penetrasyonunun zamana bağlı olarak refrakter içerisine doğru hızla arttığı görülmektedir. Özellikle cam-refrakter etkileşiminin yoğun gözlemlendiği geçiş bölgesine ait 3 saat ve 72 saatlik analiz numuneleri incelendiğinde; refrakterin ana bileşenlerinden olan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeriğinin 3 saat sonunda %54,54 iken, 72 saat sonunda aynı bölgeden alınan EDS analiz sonucunda %44,41 olarak belirlenmesi, zamana bağlı olarak cam nüfuzunun yani refrakter korozyonunun hızlandığını ispatlamaktadır. Ayrıca, camın kimyasal bileşiminde var olan SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O ve MgO bileşik miktarlarının 72 saat sonunda refrakter numunesi geçiş bölgesinde artmasının da yine bu bölgede camın daha yoğun bulunduğunu doğrulamaktadır.

## 2.8 Silimanit Refrakter Numunesi XRD analizleri

Curuf yayınının gerçekleştiği cam-refrakter arası geçiş bölgesi olarak tanımlanan alandan (Şekil 2.10 daki işaretli bölgeden) alınan örneklerde XRD analizi yapılmıştır.



**Şekil 2.10** XRD Analiz Numune Örneği



**Şekil 2.11** Silimanit Refrakter XRD Analiz  
72 saatlik Numune

Refrakter -cam etkileşiminin 72 saat sonunda daha belirgin ve yoğun olduğu yukarıdaki SEM ve EDS sonuçları ile ispatlanmıştır. Bu nedenle aynı numunedan alınan, Şekil 2.11'deki XRD analiz grafiği incelendiğinde ;  $Al_6Si_2O_{13}$  (mullite) bileşiği yoğun olarak tespit edilmiştir. Refrakter kimyasal bileşiminde yer alan  $SiO_2$  (silisyum dioksit) ve  $Al_2O_3$  (korundum) yapının cam harmanında mevcut olan  $SiO_2$  ile reaksiyonları ile oluşmuş olan mullite yapı varlığı bize camın refrakter içerisine büyük ölçüde nüfuz edebildiğini dolayısıyla camsı fazın korozif etkilerine karşı refrakter direncinin çok başarılı olmadığını göstermektedir. Refrakter ana bileşeni olan  $Al_2O_3$ ' ün de oldukça sınırlı piklerle görülmesi cam-refrakter geçiş bölgesinden alınan numune örneğinde refrakterlik özelliklerinin oldukça azaldığını, curuf eriyiğinin refrakter içerisine geniş alanda nüfuz ettiğini karşılıklı olarak doğrulamaktadır.

### 3.Sonuçlar ve Yorum

Cam ergitme fırınları genel olarak, kullanılan cam harmanı bileşimine uygun olacak şekilde, yaklaşık  $1550^\circ C$  operasyon sıcaklıklarında işletilmektedir. Bu nedenle fırın kampanya ömrünü asıl belirleyen etkenin değişen sıcaklık farkları ile beraber, daha çok refrakterlerin curuf ataklarına, reaksiyon gazlarına (alümina buharları..vs) gibi korozif etmenlere maruziyet süresinin olduğu tecrübe ve bilimsel çalışmalarla sabit görülmektedir.

Bu çalışmanın amacı,  $1550^\circ C$  de silimanit refrakterlerin 3 ve 72 saat süreyle curuf etkileşimlerinin karşılaştırılması olarak incelenmesi ve bu sayede cam fırınlarında, fırın ömrünü belirleyecek kritik bölgelere doğru refrakter seçimlerinin yapılması adına realist bir fikir oluşturmasıdır.  $1550^\circ C$  sıcaklıkta zaman parametresi ile cam eriyiğinin korozif etkisinin, refrakterde büyük artış gösterdiği belirlenmiştir.

Basit bir örnekleme ile ortalama 150 ton/gün kapasiteli bir sofracami fırınının montajındaki refrakter maliyeti yaklaşık olarak 7-8 milyon TL gibi büyük miktarlarda olduğu düşünülürse, seçilen refrakterin cam fırınlarındaki uygulama bölgesinin doğru belirlenmesinin hem ürün kalitesi hem de fırın kampanya ömrü açısından oldukça önemli ve ciddi bir konu olduğu açıktır.

Dolayısı ile; cam fırınları kampanya ömürlerinin en az 5 yıl olduğu düşünüldüğünde,  $1550^\circ C$  gibi yüksek operasyon sıcaklıklarında işletilen bu fırınların ergitme tabanları, yan duvarları ve cam kanallarında silimanit tip refrakterlerin çok verimli bir performansa sahip olamayacağı görülmektedir. Çünkü bu bölgeler, hem camsı fazın hareketi hem de gerçekleşen bir dizi reaksiyon sonucunda oluşan alümina buharları..vs ataklar sonucu ciddi korozif etkilere maruz kalmaktadır.

Yapılan çalışmadaki sonuçlar ise silimanit refrakterlerin bu ataklara karşı çok dirençli olamayacağını göstermektedir. Ayrıca korozif etkiler sonucunda fırın içerisinde oluşması muhtemel refrakter parçası kopmaları mamül de bir kalite problemi yani cam literatüründeki ismi ile cam hataları olarak ortaya çıkacağı unutulmamalıdır. Bu şekilde meydana gelecek refrakter kaynaklı cam hatalarının da yaklaşık tüm gün üretimini etkileyebilecek boyutta uzun süreli ve zararlı olacaktır. Ayrıca geri dönüşüm olarak, harman bileşiminde kullanılan %20 oranlarında cam kırığı ile işletilen cam fırınlarında, refrakter kaynaklı hata içeren cam kırığı geri dönüşüm malzemelerinin tekrar kullanılması, mevcut kalite sorunlarını mükerrer kılabileninden ciddi işletim problemleri ve enerji maliyetlerine yol açabileceği unutulmamalıdır.

Buna karşılık silimanit refrakterler, genellikle rejenatif tip dediğimiz ısı geri kazanımlı ve ön ısıtılmış hava ile yakılan cam fırınlarının, yaklaşık olarak  $1150^\circ C$  sıcaklığa maruz kalan rejeneratör denilen yakma havası ısıtma kanallarında örgü tuğlası olarak kullanılması uygun görülmektedir. Fırının bu bölgeleri yüksek sıcaklık, buhar fazı aşındırıcı etkileri..vs gibi zararlı etmenlerden nispeten daha uzak alanlar olmasından dolayı, silimanit refrakterlerin daha uzun süreli ve etkin kullanımı açısından bu noktalarda tercih edilmesi daha doğru olacaktır.

### KAYNAKLAR

- [1] I. Cabodi, M. Gaubil, C. Morand & B. Escaravage, ER 2001 SLX: very low exudation AZS product foglass furnace superstructures, Eur. J. Glass Sci. Technol. A, October 2008, 49 (5), 221-224.
- [2] H.M. Ondik, H.F. McMurdie, Phase Diagrams for Zirconium + Zirconia Systems, 1st edition, The American Ceramic Society, USA, 1998.
- [3] Li H, Cheng J, Tang L. Corrosion of electrocast AZS refractories by CAS glass-ceramics melting. *Journal of Non-Crystalline Solids* 2008;354:1418–23.
- [4] Sedlacek J, Jamnický M, Lokaj J. Microstructural analysis and properties of fused cast zirconia refractories corroded in lead glass. *Solid State Phenomena* 2003;90–91:253–8.
- [5] G.I. Va'zquez Carbajal, J.L. Rodríguez Galicia, J.C. Rendo'n A ´ngeles, J. López Cuevas, C.A. Gutiérrez Chavarri'a, Microstructure and mechanical behavior of alumina-zirconia-mullite refractory materials, *Ceramics International* 38 (2012) 1617–1625.
- [6] N. M. Rendtorff , N. E. Hipendingerac, A. N. Scianab and E. F. Agliettiab, Zirconia reinforcement of cement free

Alumina refractory castables by two routes, Procedia Materials Science 1 ( 2012 ) 403 – 409

[7] L.J.Manfredo, R.N. McNally, The corrosion resistance of high ZrO<sub>2</sub>-fusion-cast Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glass refractories in soda-lime glass,J. Mater.Sci.19(4)(1984)1272-1276)

[8] Duverre,G,Zanoli.A ve d.1997, Optimum refractories for oxy-fuel furnaces,Glass prod.Tech.Int.,p.37

[9] SEFPRO-Saint Gobain, (2009). Electrofused Refractories For Glass Furnaces, France

[10] S.I.G.M.A, (2009). Refractory Glues And Hardeners, Italy



# THE STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF AL<sub>x</sub>B<sub>4-x</sub>H<sub>2n</sub> (X=1-3, N=0-6) CLUSTERS

## AL<sub>x</sub>B<sub>4-x</sub>H<sub>2n</sub> (X=1-3, N=0-6) TOPAKLARININ YAPISAL VE ELEKTRONİK ÖZELLİKLERİ

İskender Muz<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Fen Bilgisi Öğretmenliği, 50300, Nevşehir, Türkiye  
E-posta: iskender.muz@nevsehir.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, Al<sub>x</sub>B<sub>4-x</sub>H<sub>2n</sub> (x=1-3, n=0-6) topaklarının yapısal ve elektronik özellikleri yoğunluk fonksiyonel teorisi ile incelendi. Herbir topağın en kararlı izomerleri olasılıklı arama yöntemi kullanılarak tarandı. Elde edilen en kararlı izomerlerin geometrileri, ortalama bağ uzunlukları, atom başına bağlanma enerjileri, iyonizasyon potansiyelleri ve HOMO-LUMO enerji farkları rapor edildi. Elde edilen sonuçlar literatürde uygun olan deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldı.

**Anahtar kelimeler:** Hidrojenli Alüminyum-Bor topakları, Olasılıklı arama yöntemi, Yapısal kararlılık, Yoğunluk fonksiyonel teorisi.

### Abstract

In this study, the structural and electronic properties of Al<sub>x</sub>B<sub>4-x</sub>H<sub>2n</sub> (x=1-3, n=0-6) clusters have been investigated with density functional theory. The most stable isomers of each cluster were investigated using the stochastic search method. The geometries, average bond lengths, binding energy per atom, ionization potentials and HOMO-LUMO energy gaps for the most stable isomers have been reported. The obtained results are compared with available experimental studies in the literature.

**Keywords:** Hydrogenated Aluminum-Boron clusters, Stochastic search method, Structural stability, Density functional theory.

### 1. Giriş

Alüminyum ve bor, IIIA grubunda bulunan benzer özelliklere sahip elementlerdir. Dahası alüminyum kimyasal olarak metal olmakla birlikte reaktivite özelliği sergilerken bor genellikle yarı-metal olmakla birlikte (bazen metalik olmayan) reaktivite özelliği sergilememektedir. Alüminyum ve bor atomları, bağlandıkları bileşikler ile çoklu bağ yapma özelliğine sahip oldukları için hidrojen ile farklı bileşikler oluşturabilmektedir. Dahası alüminyum ve bor atomları hafif kütleyle sahip oldukları için yüksek hidrojen depolama kapasiteleri ile öne çıkmaktadırlar [1-4]. Hidrojen depolamanın yanında malzeme kimyası, jet yakıtları, organometalik katalizörler, organik sentez çalışmaları gibi pekçok alanda önemli bir yere sahiptir. Bu önemle alüminyum ve bor hidritler şimdiye kadar yoğun bir şekilde çalışılmıştır [5-8].

Alüminyum ve bor hidritler ayrı ayrı yoğun çalışmalara konu olmasına rağmen hem alüminyum hem de bor atomu

ihativa eden hidrojenli bileşikler üzerine literatürde şimdiye kadar sınırlı sayıda çalışma rapor edilmiştir [9-11]. Dahası bu çalışmalar incelendiğinde hidrojenli alüminyum-bor topaklarının sistematik olarak incelenmediği görülmektedir. Bunun yanında topaklardaki alüminyum ve bor atomlarının yer değiştirmesi, hidrojen moleküllerinin sistematik artırılması sonrasında topağın yapısal kararlılığının nasıl değiştiği tam olarak bilinmemekle birlikte literatürde önemli bir eksiklik oluşturmaktadır.

Bu çalışmada öncelikli amaç, Al<sub>x</sub>B<sub>4-x</sub>H<sub>2n</sub> (x=1-3, n=0-6) topaklarında bor atomlarının yerini alüminyum atomlarının alması sonucunda topaklara eklenen hidrojen moleküllerinin topağın yapısal ve elektronik özelliklerini nasıl etkileyeceği araştırılacaktır. Bu sayede atomlar arası ortalama bağ uzunlukları, atom başına bağlanma enerjileri, iyonizasyon potansiyelleri, HOMO-LUMO enerji farkları rapor edilecektir. Dahası hidrojenli alüminyum-bor topaklarının olası tüm izomerlerinin bulunabilmesi için olasılıklı arama yöntemi kullanılacaktır [12]. Arama yöntemi sonrasında elde edilen en kararlı izomerlerin yapısal kararlılıkları araştırılacaktır.

### 2. Metot

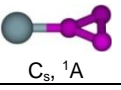
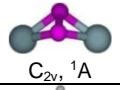
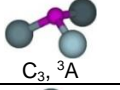
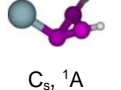
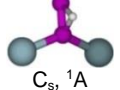
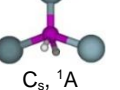
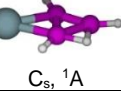
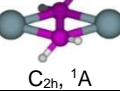
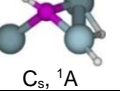
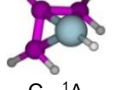
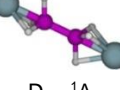
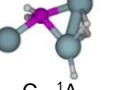
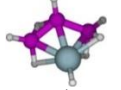


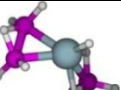
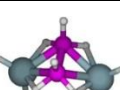
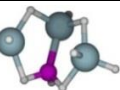
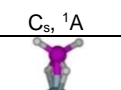
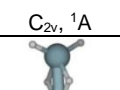
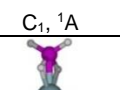
Al<sub>x</sub>B<sub>4-x</sub>H<sub>2n</sub> (x=1-3, n=0-6) topaklarının olası tüm izomerlerinin bulunabilmesi için olasılıklı arama metodu yoğunluk fonksiyonel teorisiyle birleştirilerek uygulandı. İlk olarak, olası izomerler B3LYP/6-31G teori seviyesinde optimize edilerek enerjilerine göre sıralandı. Daha sonra en kararlı izomer için B3LYP/6-311++G(d,p) teori seviyesinde yeniden optimizasyon ve frekans hesaplamaları gerçekleştirildi. Elektronik yapı hesaplamaları için Gaussian-09 programı [13] kullanıldı.

### 3. Sonuçlar

Bu çalışmada, Al<sub>x</sub>B<sub>4-x</sub>H<sub>2n</sub> (x=1-3, n=0-6) topaklarında bor atomlarının yerini alüminyum atomlarının alması sonucunda topağın yapısal ve elektronik özellikleri incelenir.

**Yapısal özellikler:** Tablo 1'de her bir topağın en kararlı izomerleri için geometrileri, elektronik seviyeleri ve nokta grup simetrisi görülmektedir. Bu çalışmada sunulan hidrojenli alüminyum-bor topaklarının en kararlı izomerleri için elektronik seviyeler Al<sub>3</sub>B topağı hariç (triplet, <sup>3</sup>A) tüm yapılarda singlet (<sup>1</sup>A) durumdadır. Bunun yanında neredeyse tüm yapılar C nokta grup simetrisine sahiptir.

**Tablo 1:**  $Al_xB_{4-x}H_{2n}$  ( $x=1-3, n=0-6$ ) topaklarının en kararlı izomerleri, elektronik durumları ve nokta grup simetrisi.

n	$AlB_3H_{2n}$	$Al_2B_2H_{2n}$	$Al_3BH_{2n}$
0	 $C_{3v}, ^1A$	 $C_{2v}, ^1A$	 $C_{3v}, ^3A$
1	 $C_{3v}, ^1A$	 $C_{3v}, ^1A$	 $C_{3v}, ^1A$
2	 $C_{3v}, ^1A$	 $C_{2h}, ^1A$	 $C_{3v}, ^1A$
3	 $C_{3v}, ^1A$	 $D_{3d}, ^1A$	 $C_{3v}, ^1A$
4	 $C_{1v}, ^1A$	 $C_{3v}, ^1A$	 $C_{1v}, ^1A$
5	 $C_{3v}, ^1A$	 $C_{2v}, ^1A$	 $C_{1v}, ^1A$
6	 $C_{3v}, ^1A$	 $C_{2v}, ^1A$	 $C_{2v}, ^1A$

Hidrojenli alüminyum-bor topaklarının geometrilerini kendi içinde ayrı ayrı inceleyecek olursak Tablo 1'e göre  $AlB_3H_{2n}$  topaklarında bor atomları genellikle birbirleriyle bağ yapmayı tercih etmektedir. Özellikle  $n=4$ ' e kadar ( $AlB_3H_8$  topağı) üçlü bağ yapmaya meyillidirler.  $n=4$ 'ten sonra ( $n=5-6$  durumlarında) ise üçlü bağın dağıldığı görülmektedir.  $AlB_3H_{2n}$  topaklarındaki bir bor atomunun yerini bir alüminyum atomunun alması ( $Al_2B_2H_{2n}$  topakları) sonrasında  $n=5$ 'e ( $Al_2B_2H_{10}$  topağı) kadar bor atomlarının birbirleri ile bağ yaptığı görülmektedir. Alüminyum atomları ise yapının dışında  $B_2$  dimeri şeklinde bağlanmaktadır.  $Al_2B_2H_{2n}$  topaklarındaki bir bor atomunun yerini bir alüminyum atomunun alması sonrasında ( $Al_3BH_{2n}$ ) bor atomu  $n=3$ 'e kadar yapının merkezi ya da merkezine yakın bir konumda yer almaktadır. Bu sonuçlara göre bor atomunun alüminyum atomundan daha fazla bağ yaptığı yani daha yüksek koordinasyona sahip olduğu görülmektedir. Öte yandan bir bor atomunun yerini bir alüminyum atomunun alması sonrasında  $n=6$  yapıları ( $AlB_3H_{12}$ ,  $Al_2B_2H_{12}$  ve  $Al_3BH_{12}$ ) haricinde genellikle yapısal değişimler görülebilmektedir.

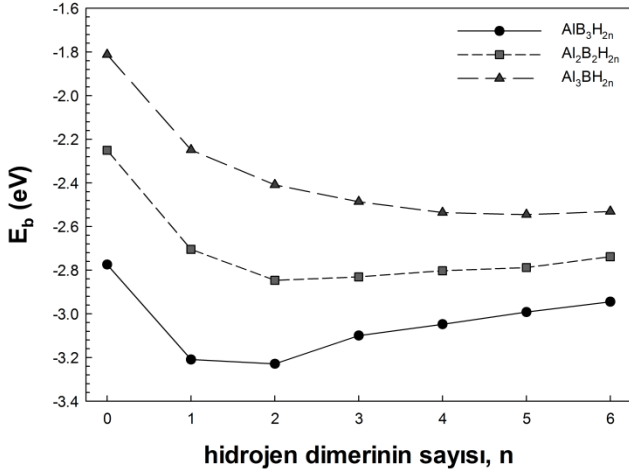
**Tablo 2:**  $Al_xB_{4-x}H_{2n}$  ( $x=1-3, n=0-6$ ) topaklarının en kararlı izomerleri için ortalama bağ uzunlukları.

Yapı	Ortalama Bağ Uzunluğu (Å)						
	Al-B	Al-Al	B-B	B-H <sub>t</sub>	B-H <sub>b</sub>	Al-H <sub>t</sub>	Al-H <sub>b</sub>
$AlB_3$	2,19	-	1,54	-	-	-	-
$Al_2B_2$	2,19	-	1,48	-	-	-	-
$Al_3B$	2,03	-	-	-	-	-	-
$AlB_3H_2$	2,15	-	1,50	1,18	-	-	-
$Al_2B_2H_2$	2,15	-	1,49	1,17	1,45	-	-
$Al_3BH_2$	2,17	-	-	1,24	-	-	-
$AlB_3H_4$	2,27	-	1,54	1,19	1,31	-	-
$Al_2B_2H_4$	2,14	-	1,58	1,22	-	-	-
$Al_3BH_4$	2,00	2,57	-	1,21	-	1,58	-
$AlB_3H_6$	2,10	-	1,64	1,19	1,26	1,57	1,85
$Al_2B_2H_6$	2,13	-	1,70	1,25	1,26	-	1,95
$Al_3BH_6$	2,14	2,40	-	1,23	-	1,58	1,78
$AlB_3H_8$	2,09	-	1,72	1,19	1,30	1,60	1,90
$Al_2B_2H_8$	2,14	-	1,82	1,22	1,27	1,61	1,87
$Al_3BH_8$	2,29	2,58	-	1,23	-	1,57	1,76
$AlB_3H_{10}$	2,18	-	1,65	1,19	1,28	1,56	1,92
$Al_2B_2H_{10}$	2,28	-	1,83	1,19	1,25	1,57	1,81
$Al_3BH_{10}$	2,34	2,66	-	1,20	1,23	1,57	1,79
$AlB_3H_{12}$	2,16	-	-	1,19	1,27	-	1,76
$Al_2B_2H_{12}$	2,17	2,62	-	1,19	1,27	1,57	1,75
$Al_3BH_{12}$	2,18	2,62	-	1,19	1,27	1,57	1,75
$AlB_3H_{12}^a$	2,14	-	-	1,19	1,28	-	-

<sup>a</sup>Ref. [14]

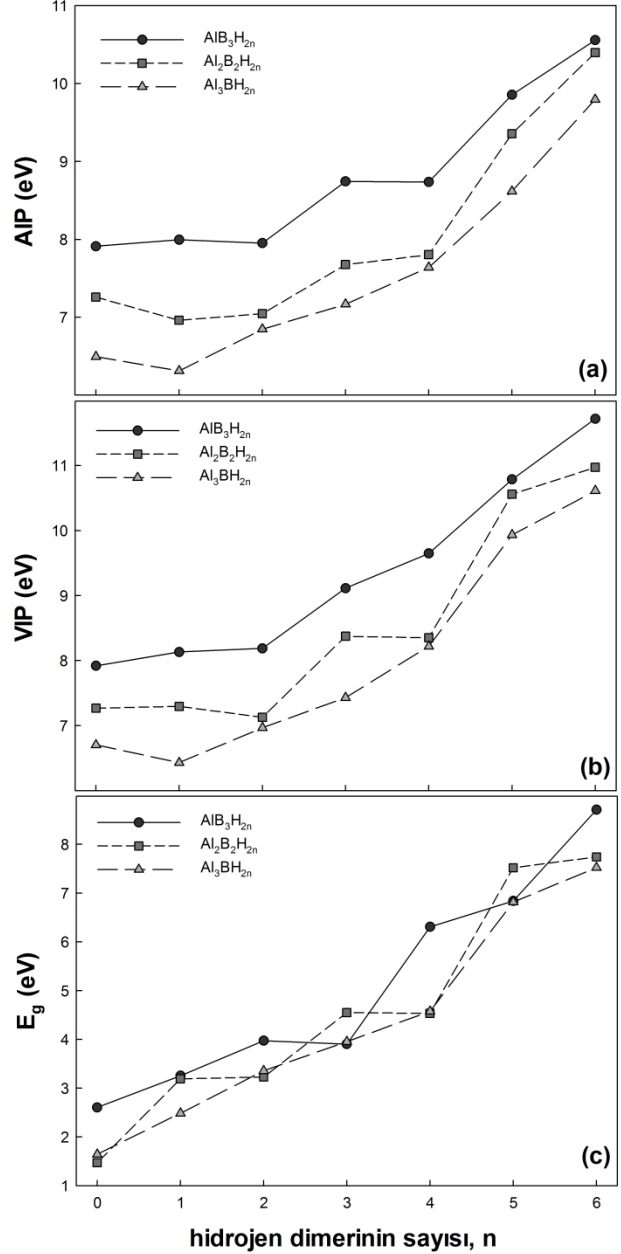
Bu çalışmada  $AlB_3H_{12}$  topağının en kararlı izomeri 1940 yılında Schlesinger ve arkadaşları tarafından ilk kez sentezlenmiştir. Alüminyum borhidür olarak tanımlanan bu bileşik şimdiye kadar pek çok çalışmaya konu olmuştur [14]. Hem teorik hem de deneysel çalışmalar ile kıyaslama yapabilmek için Tablo 2' de Al-B, Al-Al, B-B, B-H<sub>t</sub>, B-H<sub>b</sub>, Al-H<sub>t</sub>, Al-H<sub>b</sub>, ortalama bağ uzunlukları verilmektedir. H<sub>b</sub> ve H<sub>t</sub>; bor ya da alüminyum atomları ile sırasıyla köprü (H<sub>b</sub>) ve uç (H<sub>t</sub>) bağı yapan hidrojen atomlarını temsil etmektedir. Tablo 2'de ortalama bağ uzunlukları; Al-B için 2.00-2.29 Å, Al-Al için 2.40-2.66 Å, B-B için 1.48-1.83 Å, B-H<sub>t</sub> için 1.17-1.25 Å, B-H<sub>b</sub> için 1.26-1.45 Å, Al-H<sub>t</sub> için 1.56-1.61 Å ve Al-H<sub>b</sub> için 1.75-1.95 Å aralığında değiştiği görülmektedir. Buna göre  $Al_2B_2H_{2n}$  topaklarında B-B ortalama bağ uzunluğunda hidrojen moleküllerinin eklenmesi ile bir artış görülmesinin dışında diğer ortalama bağ uzunluklarında önemli bir değişiklik görülmemektedir. Bunun yanında Tablo 2'den alüminyum ve bor atomlarının hidrojen atomu ile yaptığı köprü bağlarının (Al-H<sub>b</sub> ya da B-H<sub>b</sub>), uç bağlarına (Al-H<sub>t</sub> ya da B-H<sub>t</sub>) kıyasla daha uzun olduğu görülmektedir. Bu durum köprü bağı etkileşimlerin uç bağı etkileşimlere göre daha zayıf olduğunu göstermektedir. Bunların yanında,  $AlB_3H_{12}$  bileşiği için bu çalışmada hesaplanan ve elektron difraksiyon yöntemi kullanılarak elde edilen deneysel sonuçlara göre Al-B bağ uzunluğu 2.16 Å (2.14 Å), B-H<sub>b</sub> bağ uzunluğu 1.27 Å (1.28 Å) ve B-H<sub>t</sub> bağ uzunluğu 1.19 Å (1.19 Å) oldukça iyi uyumludur [14]. Sonuç olarak bu çalışmada elde edilen teorik sonuçlar literatürde varolan deneysel çalışmalar ile yapısal anlamda mükemmel uyumludur.

**Elektronik özellikler:** Şekil 1'de  $Al_xB_{4-x}H_{2n}$  ( $x=1-3, n=0-6$ ) topaklarının hidrojen moleküllerinin fonksiyonu olarak atom başına düşen bağlanma enerjileri grafiği çizilmiştir.



Şekil 59: Al<sub>x</sub>B<sub>4-x</sub>H<sub>2n</sub> (x=1-3, n=0-6) topakları için atom başına bağlanma enerjileri.

Herhangi bir topağın bağlanma enerjisi yapısal kararlılığın bir ölçüsü olarak kabul edilir. Yapısal kararlılığını tespit etmek için atom başına bağlanma enerjileri hesaplanabilir. Şekil 1'e göre Al<sub>3</sub>BH<sub>2n</sub> topaklarına hidrojen moleküllerinin eklenmesi ile bağlanma enerjileri azaldıktan sonra sabit bir değerde kalmaktadır. Bununla birlikte Al<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>2n</sub> ve AlB<sub>3</sub>H<sub>2n</sub> topaklarında ise n=2 durumuna kadar azalma sonrasında n=3-6 aralığında Al<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>2n</sub> için az, AlB<sub>3</sub>H<sub>2n</sub> topaklarında ise nispeten biraz fazla artış görülmektedir. Al<sub>3</sub>BH<sub>2n</sub> topaklarında sürekli bir azalma, Al<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>2n</sub> ve AlB<sub>3</sub>H<sub>2n</sub> topaklarında ise belli bir değerden sonra artışın görülmesinin sebebi hidrojen atomlarının Al<sub>3</sub>BH<sub>2n</sub> topaklarına nispeten daha fazla sayıda bor atomu ihtiva eden Al<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>2n</sub> ve AlB<sub>3</sub>H<sub>2n</sub> topaklarındaki bor atomlarına daha sıkı bir şekilde bağlanması olabilir. Çünkü Al<sub>3</sub>BH<sub>2n</sub> topaklarında bulunan alüminyum atomlarına bor atomuna nazaran daha fazla hidrojen atomu bağlanmaktadır. Bu durum hidrojen atomunun bor atomuna nazaran alüminyum atomundan daha rahat koparılacağı sonucunu ortaya koyabilir. Bunun yanında Şekil 1'e göre bor atomlarının yerini alüminyum atomlarının alması sonrasında atom başına düşen bağlanma enerjileri yükselmektedir. Bu sonuçlar, sisteme eklenen ya da bor atomları ile yer değiştiren alüminyum atomlarının kararlılığı azalttığını net olarak göstermektedir.



Şekil 2: Al<sub>x</sub>B<sub>4-x</sub>H<sub>2n</sub> (x=1-3, n=0-6) topakları için (a-b) ionizasyon potansiyelleri (c) HOMO-LUMO enerji farkları.

Şekil 2(a-b)'de; ionizasyon potansiyelleri (AIP; adiatic ionizasyon potansiyeli ve VIP; vertical ionizasyon potansiyeli) ve Şekil 2(c)'de ise HOMO-LUMO (en yüksek dolu moleküler orbital-en düşük boş moleküler orbital) enerji farkları görülmektedir.

Şekil 2(a-b)'ye göre hidrojen moleküllerinin sayısı arttıkça her üç topak için (AlB<sub>3</sub>H<sub>2n</sub>, Al<sub>2</sub>B<sub>2</sub>H<sub>2n</sub> ve Al<sub>3</sub>BH<sub>2n</sub>) ionizasyon potansiyelleri (AIP ve VIP) genellikle artmaktadır. Bunun yanı sıra topaklarda bor atomlarının yerini alüminyum atomlarının alması ile ionizasyon potansiyellerinde azalma meydana gelmektedir. Bu sonuçlara göre topaklara hidrojen moleküllerinin eklenmesi ya da bor atomları ile alüminyum atomlarının yer değiştirmesi topağın kararlılığını arttırmaktadır. Şekil 2(c)'ye göre HOMO-LUMO enerji farkları artan hidrojen moleküllerinin sayısı ile genellikle artma eğilimi

göstermektedir. Bu durum hidrojen atomlarının topağın kararlılığı arttığı sonucunu desteklemektedir. HOMO-LUMO enerji farkları birbirlerine çok yakın değerlere sahiptir. Bu sebeple net bir sonuç olmasa da bor atomları ile alüminyum atomlarının yer değiştirmesi kısmen de olsa kararlılığın azaldığı sonucunu doğurabilir. Bu çalışmada sunulan verilerin bir kısmı önceki makalelerimiz olarak uluslararası dergilerde yayınlanmıştır [15-16].

#### 4. Tartışma

Bu bildiriye,  $Al_xB_{4-x}H_{2n}$  ( $x=1-3$ ,  $n=0-6$ ) topaklarında bor atomları ile alüminyum atomlarının yer değiştirmesi süreci sistematik olarak incelendi. Bu çalışmanın sonuçları kısaca;

- Hidrojen atomları alüminyum atomlarından daha çok bor atomlarına bağlanmayı tercih etmektedir.
- Bor atomu, alüminyum atomuna nazaran daha yüksek koordinasyon sayısına sahiptir.
- Hidrojen atomlarının bor ve alüminyum atomları ile yaptığı köprü ve uç bağları karşılaştırıldığında uç bağlarının köprü bağlarından daha kısa uzunluğa sahip olduğu görülmektedir. Bu ise köprü bağlarının uç bağlarına nazaran daha zayıf olduğu sonucunu doğurur.
- Hidrojen moleküllerinin topaklara sistematik olarak eklenmesi sistemin yapısal kararlılığı arttırmaktadır.
- Bor atomlarının yerini alüminyum atomlarının alması sonucunda sistemin yapısal kararlılığı azalmaktadır.

şeklinde özetlenebilir. Bu teorik çalışma sentezleme ve hidrojen depolama üzerine gerçekleştirilebilecek deneysel çalışmalara yol gösterici bir araç olabilir.

#### Kaynaklar

- [1] E. Fakioglu, Y. Yurum, T. Veziroglu, A review of hydrogen storage systems based on boron and its compounds, *Int. J. Hydrogen Energy* vol. 29, 1371-1376, 2004.
- [2] T. Ozturk, A. Demirbas, Boron compounds as hydrogen storage materials, *Energy Sources Part A-Recovery Util. Environ. Eff.* vol. 29, 1415-1423, 2007.
- [3] M. Maatallah, M. Guo, D. Cherqaoui, A. Jarid, J.F. Liebman, Aluminium clusters for molecular hydrogen storage and the corresponding alanes as fuel alternatives: a structural and energetic analysis, *Int. J. Hydrogen Energy* vol. 38, 5758-5767, 2013.
- [4] G. Moussa, R. Moury, U.B. Demirci, T. Sener, P. Miele, Boron-based hydrides for chemical hydrogen storage, *Int. J. Energy Res.* vol. 37, 825-842, 2013.
- [5] A. Downs, Recent advances in the chemistry of the Group 13 metals: hydride derivatives and compounds involving multiply bonded Group 13 metal atoms, *Coordination Chemistry Reviews* vol. 189, 59-100, 1999.
- [6] V. Barone, G. Dolcetti, F. Lelj, N. Russo, Transition-metal tetrahydroborate complexes as catalyst.1. non-empirical determination of static, dynamic, and chemical properties of the model compounds  $NaBH_4$  and  $AlH_2BH_4$ , *Inorganic Chemistry* vol. 20, 1687-1691, 1981.
- [7] A. Wayda, L. Schneemeyer, R. Opila, Low temperature deposition of zirconium and hafnium and boride films by thermal decomposition of the metal borohydrides ( $M[BH_4]_4$ ), *Applied Physics Letters* vol. 53, 361-363, 1988.
- [8] C. Paduani, M. M. Wu, M. Willis, P. Jena, Theoretical study of the stability and electronic structure of  $Al(BH_4)(n=1-4)$  and  $Al(BF_4)(n=1-4)$  and their hyperhalogen behavior, *Journal of Physical Chemistry A* vol. 115, 10237-10243, 2011.
- [9] G. Mains, C. Bock, M. Trachtman, J. Finley, K. Mcnamara, M. Fisher, et al., Theoretical structures of aluminum boron hydrides, *Journal of Physical Chemistry* vol. 94, 6996-7001, 1990.
- [10] T. Beach, S. Bauer, The structure of the hydrides of boron. VI.  $AlB_3H_{12}$ , *Journal of the American Chemical Society* vol. 62, 3440, 1940.
- [11] J. C. Zhao, D. A. Knight, G. M. Brown, C. Kim, S.-J. Hwang, J. W. Reiter, et al., Study of aluminoborane compound  $AlB_4H_{11}$  for hydrogen storage, *Journal of Physical Chemistry C* vol. 113, 2-11, 2009.
- [12] M. Saunders, Stochastic search for isomers on a quantum mechanical surface *Journal of Computational Chemistry*, vol. 25, 621-626, 2004.
- [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. Gaussian 09, Revision E.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [14] H. Schlesinger, R. Sanderson, A. Burg, Metallo borohydrides. I. Aluminum borohydride, *Journal of the American Chemical Society* vol. 62, 3421-3425, 1940.
- [15] I. Muz, O. Canko, M. Atis, E. K. Yildirim, Search for the global minimum structures of  $AlB_3H_{2n}$  ( $n=0-6$ ) clusters, *Journal of Computational Chemistry* vol. 36, 385-391, 2015.
- [16] I. Muz, M. Atis, Boron-doped hydrogenated  $Al_3$  clusters: A material for hydrogen storage, *Journal of Alloys and Compounds* vol. 667, 275-281, 2016.

# COATING OF NANO METAL PARTICLES IN ACRYLIC CROSS LINKED AGENTS ON TEXTILE SURFACE

## NANO METAL PARTİKÜLLERİN AKRİLİK ÇAPRAZ BAĞLAYICI İLE TEKSTİL YÜZEYLERİNE KAPLANMASI

Mustafa TUTAK, Özlem BİLGET

Erciyes Üniversitesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye, E-posta: mtutak@erciyes.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, polyester lifinden üretilmiş kumaşlara, akrilik çapraz bağlayıcı kullanarak nano metal partiküller yapıştırılmıştır. Metal formunda ve nano boyutta hazır olarak temin edilen gümüş ve çinko metal nano partiküller doğrudan kaplama yöntemi ile polyester kumaş yüzeyine uygulanmıştır. İşlemlenmiş kumaşların SEM, SEM/EDX ile nano metal partikül dağılım analizleri yapılmıştır. ASTM E2149-01 standardına göre kaplanmış kumaşların antibakteriyel aktiviteleri belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Polyester, kaplama, nano metal partikül, antibakteriyel aktivite

### Abstract

In this study, nano metal particles were fixed to polyester fabrics using acrylic cross linked agents. Silver and zinc particle, supplied in metal forms and nano-sized were applied to polyester fabric surface direct coating method. Treated fabrics were analyzed metal particle distribution according to the SEM, SEM/EDX technique. Antibacterial activity of coated fabrics were determined according to the ASTM E2149-01 standard.

**Keywords:** Polyester, coating, nano metal particle, antibacterial activity

### 1. Giriş

Tekstil ürünleri en başta giyim malzemeleri olmak üzere, ev tekstilleri, tıbbi tekstiller, tarım tekstillerine kadar birçok alanda kullanılmaktadır [1]. Doğal ve sentetik kaynaklardan elde edilen liflerden yapılan geleneksel tekstil kullanım yerinde gereken özelliklere bağlı olarak üretilmektedir. Tekstil yüzeylerine yapılan kaplama işlemleri ile yeni özelliklerin elde edilmesi amaçlanmaktadır [2-3]. Yapılan kaplamanın bağlayıcı maddesine göre elde edilen özelliğin kumaş üzerinde kalıcılığı değişmektedir [4-5].

Nanoteknoloji tekstil alanına lif ve katkı kimyasalları ile girmiştir ve bazı kullanım alanlarında önemli fonksiyonel özellikleri karışmaktadır [6-7]. Nano boyuta kullanılan kimyasal için ortaya aşırı yüzey alanından dolayı az miktarda kullanımında yüksek etki sağlaması avantajı olarak görülmektedir. Nano boyutta metal partiküllerin tekstil liflerine uygulanması ile ilgili farklı çalışmalar bulunmaktadır [8-10]. Sentetik tekstil liflerinin lif üretilmeden polimer eriyiği içerisine eklendikten sonra

çekilmesi ile yapılan katkı işlemleri olduğu gibi, lif üretildikten sonra kimyasal aplikasyon olarak yapılan uygulamalarda bulunmaktadır [11].

### 2. Deneysel Çalışma

Nano metal partiküller gümüş ve çinko parçacık boyutları 50 nm'den küçük olmak üzere Nanohorizon ve Aldrich firmalarından hazır olarak temin edilmiştir. Metal partiküller akrilik çapraz bağlayıcı içeren hazır pat ile polyester kumaşa aktarılmıştır [12]. Hazır par içeriği Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Kullanılan akrilik çapraz bağlayıcı içeriği

Madde	Ticari adı	Patta kullanılan miktar (g/kg)
Akrilik çapraz bağlayıcı	Orgal ES61	150
Emülgatör	Orgaprin Emu	1
Kıvamlaştırıcı	Orgaclear P460	14
Amonyak	(24%)	7
Su		828
CI Pigment Red 2	Orgaprin Red RV	10

Tablo 1'de verilen akrilik bağlayıcı pat içine gümüş ve çinko nano metaller üç farklı konsantrasyonda (% 1, 0.5, 0.2) eklenerek iyi bir şekilde karıştırıldıktan sonra el şablonu yöntemine göre kumaş yüzeyine kaplanmıştır. En son olarak kaplanmış kumaşlar 160 °C de 5 dakika süre ile kuru ısıda fiksaj yapılmıştır.

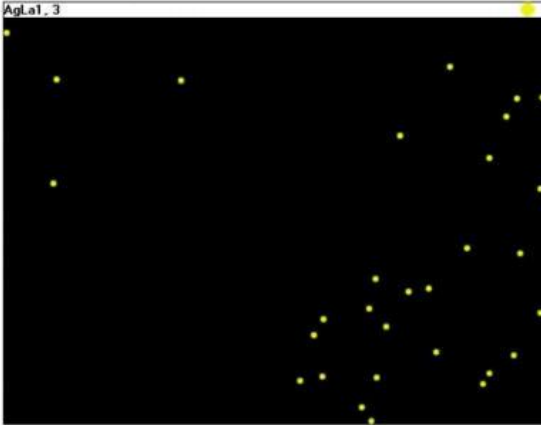
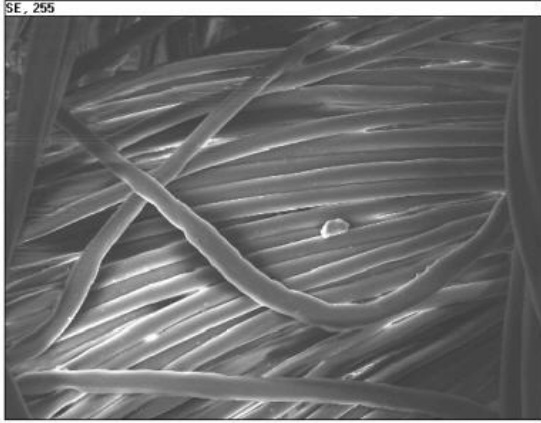
Antibakteriyel aktivite deneyleri *Escherichia coli* (EC) ve *Staphylococcus aureus* (SA) patojenik bakterileri kullanarak 2 saat süre ile hareketli ortamda test edilmiştir. Ortamda bulunan bakteri sayısı seri seyreltme yöntemi ile belirlenerek deney başlangıcına göre bakteri sayısı % düşüş olarak hesaplanmıştır.

Kaplama yapmak için kullanılan polyester kumaş saten örgü yapısında, 152 g/m<sup>2</sup> gramajda olup Boyteks Tekstil (Kayseri) firmasından temin edilmiştir.

### 3. Bulgular ve Tartışma

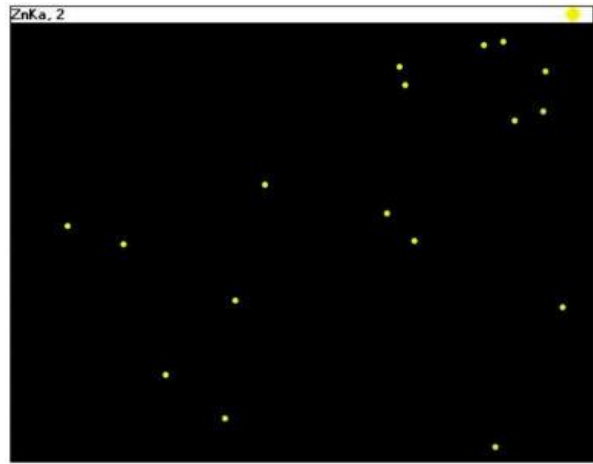
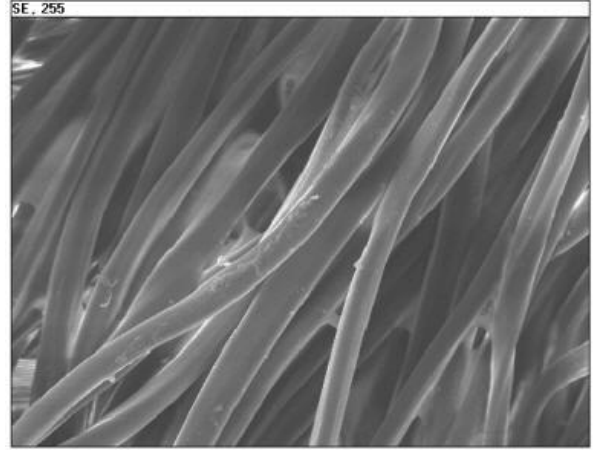
İşlemlenmiş kumaşlar elektron mikroskobu altında farklı büyütmeye seviyelerinde akrilik patın kaplama davranışı analiz edilmiştir. Ek olarak elektron mikroskobu görüntüsü içinde seçilen bölgeler EDX haritalama ile metal partiküllerin kumaş yüzeyinde dağılımı analiz edilmiştir.





Şekil 1. % 1 Gümüş uygulamalı kumaş (Yüzeyde elde edilen nano gümüş nokta sayısı 30)

Şekil 1'de akrilik çapraz bağlayıcı pat içine % 1 oranında gümüş nano metal partikül katılan kumaş elektron mikroskobu görüntüsü ve altında haritalama tekniği ile yüzeyde tespit edilen gümüş noktaları görülmektedir. Yaklaşık olarak 30 adet sayılan nokta adedi, tarama yapılan alanın küçüklüğü ile değerlendirildiğinde ( $0.4 \times 0.6 \text{ mm}^2$ ), daha geniş kumaş yüzeyinde çok daha fazla olacağı düşünülmektedir. Bu sonuç ile kaplanmış kumaşın nano partikül ile elde edilen fonksiyonel özelliğın yüksek seviyede elde edileceği şeklinde değerlendirilmektedir.



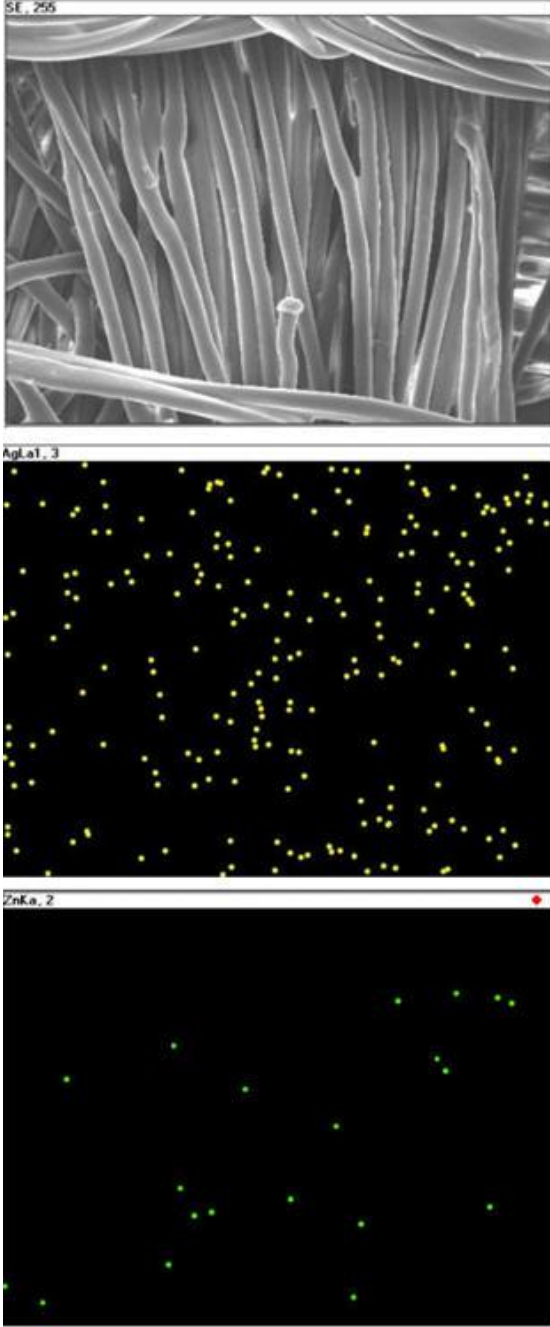
Şekil 2 % 1 Çinko uygulamalı kumaş (Yüzeyde elde edilen nano çinko nokta sayısı 17)

Şekil 2'de akrilik çapraz bağlayıcı içine katılmış nano çinko kaplama uygulaması elektron görüntüsü ve haritalama ile nano çinko metali dağılımı görülmektedir. Analizi yapılan  $0.4 \times 0.6 \text{ mm}^2$  alanda düğün dağılım elde edildiği ancak gümüş uygulamasına göre daha az sayıda nokta tespit edilmiştir.

Tablo 2. İşlemlenmiş kumaşlar için EC bakterisine karşı aktivite sonuçları

Nano metal	Uygulama Kons. (%)	Başlangıç bakteri sayısı	2 saat sonra bakteri sayısı	Düşüş %
Ag	1	$2.2 \times 10^7$	0	100
	0.5	$1.11 \times 10^7$	$1.5 \times 10^5$	98.6
	0.2	$2.83 \times 10^7$	$1.8 \times 10^6$	93.5
Zn	1	$3.16 \times 10^7$	$2.36 \times 10^7$	25
	0.5	$2.1 \times 10^7$	$2.3 \times 10^7$	0
	0.2	$2.5 \times 10^7$	$2.7 \times 10^7$	0
Ag/Zn	0.5	$1.33 \times 10^7$	$1.33 \times 10^6$	90

Tablo 2 farklı uygulama konsantrasyonlarında kaplanmış kumaşların EC bakterisine karşı etkinlikleri incelendiğinde, Gümüş nano metali ile kaplanmış kumaşın tüm konsantrasyonlarda etki göstermesine karşın çinko nano metalin sadece yüksek konsantrasyonda etkili olduğu görülmektedir. Literatüre göre uygun olan bu duruma göre gümüş çinkoya göre daha yüksek bakteri deaktivasyon özelliğine sahiptir.



Şekil 3 Gümüş/çinko nano metal karışımı uygulanmış kumaş (Yüzeyde elde edilen nano gümüş nokta sayısı 212, nano çinko nokta sayısı 20)

Şekli 3 uygulaması her iki nano metalin eşit oranda karıştırılması yapılan kaplama çalışmasını göstermektedir. Gümüş ve çinko nano metallerinin kumaş yüzeyinde düzgün dağılım elde edildiği göstermektedir.

Kaplama işlemi yapılmış kumaşların EC ve SA bakterilerine karşı aktivite sonuçları Tablo 2 ve 3'de görülmektedir.

Tablo 3. Kaplanmış kumaşların SA bakterisine karşı aktivite sonuçları

Nano metal	Uygulama Kons. (%)	Başlangıç bakteri sayısı	2 saat sonra bakteri sayısı	Düşüş %
Ag	1	$3.16 \cdot 10^7$	0	100
	0.5	$2.83 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^6$	99.4
	0.2	$1.1 \cdot 10^7$	$2.1 \cdot 10^6$	81.4
Zn	1	$1.33 \cdot 10^7$	$7 \cdot 10^6$	47.5
	0.5	$1.6 \cdot 10^7$	$1.9 \cdot 10^7$	0
	0.2	$1.1 \cdot 10^7$	$2.1 \cdot 10^7$	0
Ag/Zn	0.5	$1.1 \cdot 10^7$	$2.1 \cdot 10^6$	81.4

Tablo 3 kaplanmış kumaşların SA bakterisine karşı aktivite sonuçlarını göstermektedir. Gümüş nano metal her konsantrasyonda aktivite gösterirken çinko ise düşük konsantrasyonda etki göstermemiştir.

#### 4. Sonuç

Yapılan deneysel çalışma sonucuna göre, kumaş kaplama işlemlerinde kolay uygulama yöntemi ile birlikte nano metal partikülün kumaş yüzeyinde sıkı bir şekilde tutunacağı akrilik çapraz bağlayıcı maddenin kullanımının uygun olduğu görülmektedir. Çapraz bağlayıcı akrilik polimer içine katılan nano metal partiküle ve uygulandığı kumaş yüzeyine iyi bir şekilde yapışmaktadır. Antibakteriyel kaplanmış polyester kumaş geliştirmek için uygulama konsantrasyonu olarak gümüş nano partikül için % 0.2 ve çinko için % 0.5-1 aralığının uygun olduğu önerilebilir. Tekstil yüzeylerinden beklenen fonksiyonel özelliği kazandırmak için nano büyüklükteki kimyasallar akrilik çapraz bağlayıcı içeren maddeler ile kolay ve kalıcı olarak uygulamak mümkündür.

#### Teşekkür

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi tarafından FBA-2014-5291 kodlu proje ile desteklenmiştir. Yazarlar finansal desteklerinden dolayı BAB birimine teşekkür ederler.

#### Kaynaklar

1. Tobler, R., Handbook of Sustainable Textile Production Tekstil Üretim Yöntemleri, Woodhead Publishing, London 2011.
2. Pollini, M., Paladini, F., Licciulli, A., Silver-coated wool yarns with durable antibacterial properties; Journal of Applied Polymer Science; 125(3), 2239-2244.
3. Gawish, SM, Avcı, H, Ramadan, AM, Properties of Antibacterial Polypropylene/Nanometal Composite Fibers; Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition, 23(1-4), 43-61.
4. Palamutçu, S., Keskin, R., Devrent, N., Fonksiyonel Tekstiller II: Antimikrobiyal Tekstiller, Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi 2009, 3(3) 95-108.
5. Luther, W., International Strategy and Foresight Report on Nanoscience and Nanotechnology, March 2004
6. Wang, BL, Wang, JL, Ren, KF, Chitosan/poly (vinyl pyrrolidone) coatings improve the antibacterial properties of poly(ethylene terephthalate), Applied Surface Science 258(20), 7801-7808.

7. Radetic, M., 2013, Functionalization of textile materials with silver nanoparticles, *Journal of Materials Science*, 48(1), 95-107.  
Ureyen, ME, Dogan, A, Koparal, AS., Antibacterial functionalization of cotton and polyester fabrics with a finishing agent based on silver-doped calcium phosphate powders, *Textile Research Journal*, , 82(17), 1731-1742.
8. Teli, MD, Sheikh, J, Nanosilver containing grafted bamboo rayon as antibacterial material, *Fibers and Polymers*,, 23(10), 1280-1285.
9. Zhang, WZ, 1998, Preparation of antibacterial non-woven fabric with silver, *Rare Metal Materials and Engineering* , 27(1), 51-54.
10. Xu, H, Shi, X, Lv, YH, Mao, ZP, The preparation and antibacterial activity of polyester fabric loaded with silver nanoparticles, *Textile Research Journal*, 83(3), 321-326
11. Bilget, Ö, Nano Boyutta Gümüş/Çinko Katkılı Pigment Baskı Uygulanmış Kumaşların Antibakteriyel Özelliklerinin Araştırılması, *Erciyes Üniv. Fen Bilim. Ens. Yüksek Lisans tezi*, 2013.

# ELECTRODE PERFORMANCES OF ELECTROLESS CoB FILMS

## AKIMSIZ CoB FİLMLERİN ELEKTROT PERFORMANSLARI

Nilüfer KÜÇÜKDEVECİ<sup>a</sup>, Mustafa ANIK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Nevşehir, Türkiye, E-posta: niluferkucukdeveci@nevsehir.edu.tr

<sup>b</sup> Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Eskişehir, Türkiye, E-posta: manik@ogu.edu.tr

### Özet

Nikel esaslı şarj edilebilir pillerde negatif elektrot olarak kullanım potansiyellerini görmek amacıyla CoB alaşımları akımsız kaplama yöntemiyle CoB film halinde üretilmiştir. CoB elektrotların şarj/deşarj döngü karakteristikleri ve ısıtılmanın bu karakteristiklere etkisi araştırılmıştır.

550°C'de yapılan ısıtılma sırasında oluşan Co<sub>3</sub>B fazı CoB filmlerin elektrot performansını oldukça düşürmüştür. Deşarj süreci boyunca CoB film yüzeyinde Co(OH)<sub>2</sub> ve CoOOH bileşikler oluşmuştur. CoB filmlerinin aktifleştirilmesini takiben gerçekleşen şarj/deşarj sürecine büyük ölçüde kobaltın tersinir yükseltgenme/indirgenme reaksiyonunun baskın etkisi görülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** CoB, akımsız kaplama, şarj/deşarj, ısıtılma işlemi

### Abstract

CoB films were obtained by electroless plating method in order to investigate the potential usage of them as negative electrodes in nickel based rechargeable batteries. Charge/discharge cyclic characteristics of CoB electrodes and the effect of heat treatment on these characteristics were investigated.

The electrode performance of CoB film deteriorated significantly due to Co<sub>3</sub>B phase formation during the heat treatment at 550°C. Co(OH)<sub>2</sub> and CoOOH compounds formed on the electrode surface during discharge process. After the activation of CoB film electrodes the charge/discharge process was mainly controlled by oxidation/reduction reactions of cobalt.

**Keywords:** CoB, electroless plating, charge/discharge, heat treatment

### 1. Giriş

Kobaltın metalik yada farklı formlarının katkı elementi/bileşiği halinde kullanılmasının bir çok şarj edilebilir pillerin performansını arttırdığı bilinmektedir (2-4). Yapılan araştırmalarda enerji depolama için anot malzemesi olarak CoB alaşımları da önemli yer tutmaktadır (1, 6, 7, 10). Elektrot malzemeleri genellikle kimyasal çöktürme, mekanik alaşımlama ve ark ergitme gibi yöntemlerle metal tozu olarak üretilmektedir (7,10). Elektrotların toz olarak hazırlanmasındaki işlem sıkıntıları ve bağlayıcı kullanma mecburiyeti önemli dezavantajlar olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak elektrotların ince film halinde hazırlanması bu dezavantajların elimine edilmesini

sağlayabilmektedir. Co veya CoB filmleri akımsız kaplama tekniği ile farklı amaçlar için üretildiklerinden kaplama detaylarıyla ilgili yeterli bilgi literatürde mevcuttur (8, 9).

### 2. Deneysel Çalışmalar

CoB ince film alaşımlarının oluşturulması için 10x15x0,1mm boyutlarında nikel folyo alt katman olarak kullanılmıştır. Kaplama banyosunun kompozisyonu ve kaplama parametreleri Çizelge 1'de verilmektedir.

Çizelge 1. CoB Kaplama banyosu bileşenleri ve kaplama parametreleri

Kaplama Banyosu Bileşenleri ve Parametreleri	Miktar
CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0.1 M
Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.1 M
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NHBH <sub>3</sub>	0.1 M
Sıcaklık	55±1°C
pH	4.5
Süre	3 saat

Akımsız kaplama ile üretilen ince CoB film elektrotlara 350 °C ve 550°C'de ısıtılma uygulanmıştır. CoB filmlerin oksitlenmemesi için ısıtılma fırını argon ile süpürülmüş ve ısıtılma süresi boyunca vakum altına alınmıştır. Numuneler fırın içerisinde istenilen sıcaklıkta üç saat süre ile tutularak ısıtılma işlemi gerçekleştirilmiştir.

CoB film alaşımlarının faz yapısı Cu K $\alpha$  radyasyonu kullanılarak Bruker axs D8 model X-ışınları difraktometresiyle belirlenmiştir. Toz morfolojileri ve ince filmlerinin yüzey morfolojileri Zeiss Supratm 50VP Model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. İnce filmlerin yüzey morfolojileri Veeco Multimode V Model atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile de gözlemlenmiştir.

Şarj/deşarj çevrim deneyleri Parstat 2273 potansiyostatik/galvanostatik ünitesinde yapılmıştır. Referans elektrotu olarak Hg/HgO ve çözelti olarak 6M KOH kullanılmıştır. Şarj akım yoğunluğu 100 mA $g^{-1}$ 'dir ve şarj, gaz çıkışının şiddetlendiği potansiyele kadar yapılmıştır. Deşarj akım yoğunluğu 25 mA $g^{-1}$ 'dir ve deşarj, -0,72V $_{Hg/HgO}$  potansiyelinde kesilmiştir.

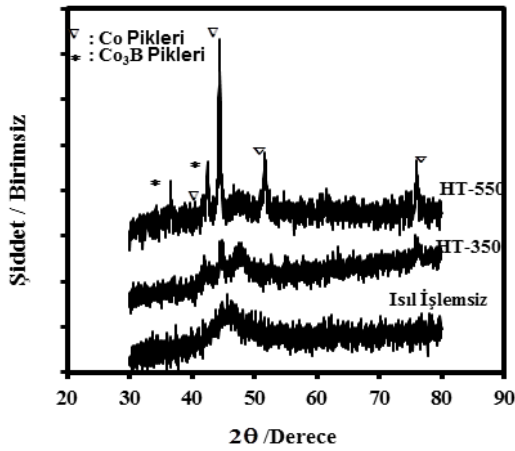
### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1. Isıtılmanın Yapısal ve Morfolojik Özelliklere Etkisi

CoB filmlerinin mikroyapıları X-ışını difraksiyonu ile incelenmiştir ve karşılaştırılarak Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1'de gösterilen CoB filmlerinin X ışını desenlerinde, ısıtılma işlemi yapılmamış CoB filminin 2 $\theta$  = 45°'de zayıf geniş bir pik verdiği

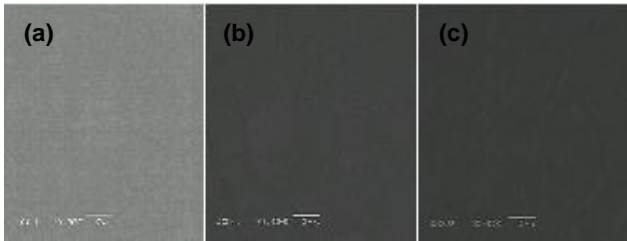
görülmektedir ve bu bize CoB film yapısının amorf/nanokristal olduğunu göstermektedir. 350°C'de ısıtılmış CoB filminin geniş pikin yanında kristalize kobalt pikleri görülmektedir. 550°C'de ısıtılmış CoB filminin X ışını deseninde keskin pikler görülmektedir. Isıtılmış sıcaklığının artmasıyla, piklerin şiddeti artmaktadır. 550°C'de ısıtılmış CoB filminin X ışını deseninde Co<sub>3</sub>B pikleri de gözlemlenmektedir.

Isıtılmamış, 350°C ve 550°C'de ısıtılmış CoB filmlerinin taramalı elektron mikroskop görüntüleri (SEM) sırasıyla Şekil 2 a, b ve c' de verilmektedir. Bu şekilde filmlerin yüzey morfolojileri çok net anlaşılmadığından filmlerin atomik kuvvet mikroskopu ile görüntüleri çekilmiş ve görüntüler sırasıyla Şekil 3 a, b ve c' de verilmiştir.

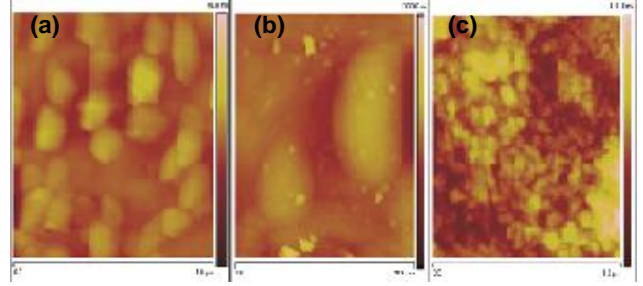


Şekil 1. Isıtılmış ile ısıtılmamış CoB filmlerin X-ışın desenleri.

Şekil 3' de atomik kuvvet mikroskopundan elde edilen görüntülerden tane boyutları ısıtılmamış film için 20 nm ve 350°C'de ısıtılmış film için 3,5 µm olarak ölçülmüştür. 550°C'de Co<sub>3</sub>B fazının oluşması nedeniyle (Şekil 1) yüzey morfolojisi (Şekil 3 c), ısıtılmamış (Şekil 3 a) ve 350°C'de (Şekil 3 b) ısıtılmış CoB filminin yüzey morfolojilerinden oldukça farklılık göstermektedir.



Şekil 2. (a) Isıtılmamış, (b) 350°C'de ve (c) 550°C'de ısıtılmış CoB film görüntüleri

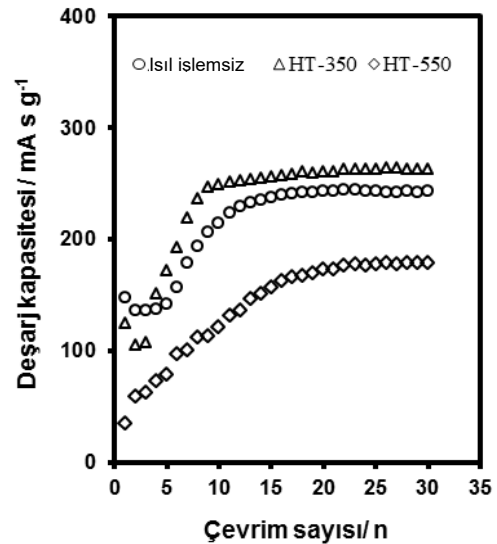


Şekil 3. (a) Isıtılmamış, (b) 350°C'de ve (c) 550°C'de ısıtılmış CoB filmlerinin AFM görüntüleri

### 3.2. Isıtılmanın CoB Film Çevrim Kararlılığına Etkisi

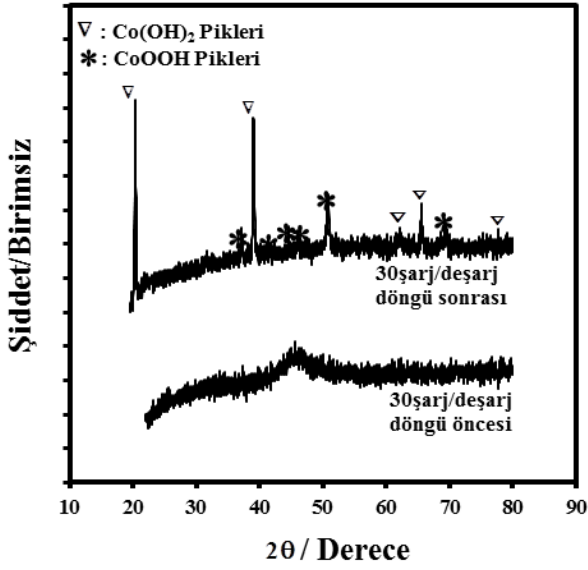
Isıtılmamış ve ısıtılmış CoB filmlerin şarj/deşarj sayılarına bağlı deşarj kapasitelerinin değişimleri Şekil 4' de gösterilmektedir. Isıtılmamış ve 350°C'de ısıtılmış CoB filmleri kararlı deşarj kapasitesine ulaşmak ve aktifleştirmek için en az 10 defa şarj/deşarj yapılmalıdır. Bu aktifleştirme işlemi 550°C ısıtılmış CoB film için daha uzundur. Isıtılmamış ve 350°C'de ısıtılmış CoB filmleri kararlı deşarj kapasiteleri sırasıyla 245 mAsg<sup>-1</sup> ve 265 mAsg<sup>-1</sup>'dir. 550°C ısıtılmış CoB filmin deşarj kapasitesinin oldukça düşük olduğu Şekil 4'de görülmektedir. Bu düşüş Şekil 4'de de görüldüğü gibi 550°C ısıtılmış CoB filminde oluşan Co<sub>3</sub>B fazının oluşumundan kaynaklanmaktadır.

Şekil 5'de ısıtılmamış CoB filminin 30 şarj/deşarj çevrimi sonrasındaki ve hiç şarj/deşarj olmamış halinin X ışın desenleri karşılaştırılmıştır. Isıtılmamış CoB filminde Co(OH)<sub>2</sub> ve CoOOH pikleri görülmektedir. CoB film şarj/deşarj döngüsü öncesi tamamen amorf yapıya sahipken şarj/deşarj döngüsü sonrasında yapıda Co(OH)<sub>2</sub> ve CoOOH bileşikleri oluşmaktadır.



Şekil 4. Isıtılmamış ve ısıtılmış CoB filmlerin şarj/deşarj çevrim sayısına bağlı olarak deşarj kapasitelerindeki değişim.





Şekil 5. Isıl işlemsiz CoB filminin 30 şarj/deşarj çevrim öncesi ve sonrası XRD desenlerinin karşılaştırılması

[5] Zhao, X., Ma, X., Shen, X., Co-based anode materials for alkaline rechargeable Ni/Co batteries Journal Material Chemistry, 22, 277-285, 2012.

[6] Tong DG, Wang D, Chu W, Sun JH, Wu P. Cobalt-boron amorphous alloy prepared in water/cetyl-trimethyl-ammonium bromide/n-hexagonal microemulsion as anode for alkaline secondary batteries. Electrochim Acta, 55(3), 2299-2305, (2010).

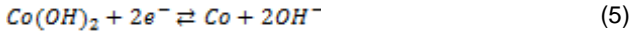
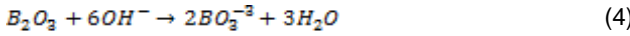
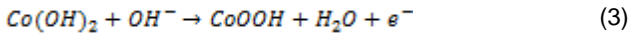
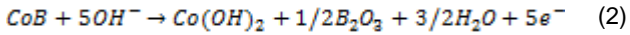
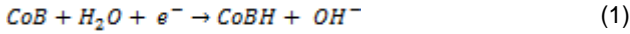
[7] Wang Y, Li L, Wang Y, Song D, Liu G, Han Y, Jiao L, Yuan H. Crystalline CoB: Solid state reactions synthesis and electrochemical properties. J Power Sources, 196(5), 5731-5736, (2011)

[8] Krishnan, P., Advani, S.G., Prasad, A.K., Thin-film CoB catalyst templates for the hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> solution for hydrogen generation, 86, 137-144, 2009.

[9] Sankara Narayanan, T.S.N., Stephan, A., Guruskanthan, S., Electroless Ni-Co-B ternary alloy deposits: preparation and characteristics, Surface and Coatings Technology 179, 56-62, 2004.

[10] Lu DS, Li WS, Jiang X, Tan CL, Zeng RH. Magnetic field assisted chemical reduction preparation of Co-B alloys as anode materials for alkaline secondary battery. J Alloy Compd., 485(1-2), 621-626, (2009).

Yukarıdaki sonuçlar doğrultusunda şarj/deşarj mekanizması aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanabilir.



## Sonuçlar

- CoB filmine 550°C'de yapılan ısıl işlem sırasında oluşan Co<sub>3</sub>B fazı elektrot performansını oldukça düşürmüştür
- CoB filminin yüzeyi üzerindedeşarj süreci boyunca Co(OH)<sub>2</sub> ve CoOOH bileşikleri oluşmuştur.
- CoB filminin ısıl işleme kristalleşmesine bağlı olarak yüzey daha katalitik olmuştur.

## Kaynaklar

[1] Haran, B.S. Popov, B.N., White R.E., Studies on Electroless Cobalt Coatings for Microencapsulation of Hydrogen Storage Alloys, J. Electrochem. Soc, 145, 300-307 1998.

[2] Dell, R. M., Batteries: fifty years of materials development, Solid State Ionics, 134(1-2), 139-158, 2000.

[3] Shuklaa, A.K., Venugopalanb, S., Hariprakashaa, B., Nickel-based rechargeable batteries, Journal of Power Sources, 100 (1-2), 125-148, 2001.

[4] Asano, Y., Komatsu, T., Murashiro K., Hoshino, K., Capacitance studies of cobalt compound nanowires prepared via electrodeposition, Journal of Power Sources 196 (11), 5215-5222, 2011.

# INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF VERMICULITE BASED BRICKS PRODUCED USING A CLAY BINDER

## KİL BAĞLAYICI KULLANILAN ÜRETİLEN VERMİKÜLİT ESASLI TUĞLALARIN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Serkan DAL<sup>a</sup>, Mücahit SÜTÇÜ<sup>b</sup>, M. Sabri GÖK<sup>c</sup>, Osman GENÇEL<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye,  
E-posta: serkandal@nevsehir.edu.tr

<sup>b</sup> İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye,  
E-posta: mucahit.sutcu@ikc.edu.tr

<sup>c</sup> Bartın Üniversitesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye,  
E-posta: msabrigok@bartin.edu.tr

<sup>d</sup> Bartın Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye,  
E-posta: ogencil@bartin.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, farklı sinterlenme sıcaklıklarında ve farklı oranlarda bağlayıcı kil kullanılmasıyla üretilen vermikülit esaslı tuğlaların özellikleri incelenmiştir. Vermikülit-bağlayıcı kil karışımları presleme yöntemiyle şekillendirilerek 900-1100°C aralığında sinterlenmiştir. Üretilen numunelerin, yoğunluk, gözenek oranı, basma dayanımı, ısı iletkenlik ve mikro yapı özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, karışımlarda artan sıcaklık ile bulk yoğunluğun 1.9 g/cm<sup>3</sup>'ten 2.34 g/cm<sup>3</sup>'e kadar arttığı gözlemlenmiştir. Bağlayıcı kil oranının ve sinterleme sıcaklığının artmasıyla ise gözenek oranlarında azalma görülmüştür. Bağlayıcı kil oranının artması numunelerin ısı iletkenlik ve basma dayanımı değerlerinin artmasına neden olmuştur. 900 ve 1100°C'de sinterlenmiş numunelerde bağlayıcı kil ilavesine bağlı olarak ısı iletim katsayıları 0,5-1,15 W/mK seviyelerinde ölçülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Vermikülit, bağlayıcı kil, bulk yoğunluk, ısı özellikler, mekanik dayanım.

### Abstract

In this study, the properties of the vermiculite-based refractory bricks produced with different sintering temperatures and using the binder clay in different ratios. Vermiculite-binder clay mixtures that shaped by pressing method were sintered at the temperatures between 900 and 1100°C. Bulk density, porosity, compressive strength, thermal conductivity and microstructure properties of produced samples were investigated. Consequently, the bulk density with increasing temperature increased from 1.9 to 2.34 g/cm<sup>3</sup>. The increase of clay binder ratios and sintering temperature decreased the porosity. Increase of binder clay in mixtures caused increase at thermal conductivity and compressive strength values of the samples. Thermal conductivities of samples sintered at 900 and 1100°C was measured between 0,5-1,15 W/mK depend on the binder clay.

**Keywords:** Vermiculite, binder clay, bulk density, thermal properties, mechanical strength.

### 1. Giriş

Refrakter malzemeler özellikleri farklı olan bileşenlerden oluşan ve yüksek sıcaklıklara ve zor çalışma şartlarına karşı kararlılığını koruyan, değişken sıcaklıklarda aşınma, darbe ve termal şok gibi zorlamalara dayanıklı seramik malzemelerdir [1, 2]. Vermikülit; genellikle biyotit ve flogopit gibi mika minerallerinin hidrotermal alterasyonu ile oluşmuş silikat mineraline verilen isimdir. Trioktahedral yapıya sahip olan bu mineralin hızlı ısıtma ile hacmi genişler ve yapraklara ayrılarak küçük kurtçuklar halinde yapıları oluşur. Yaygın olarak kullanılan vermikülit hafifliği ve üstün bazı özellikleri sayesinde yoğunluk azaltıcı, ısı yalıtkanlık ve yanmazlık sağlayıcı katkı malzemesi olarak farklı uygulamalarda tercih edilmektedir [3-6].

Genleştirilmiş vermikülit; düşük yoğunluk ve ısı iletkenliği, nispeten yüksek ergime noktası, kimyasal inertlik, dayanıklılık ve çevre güvenliği gibi sağladığı özellikler ile 1150°C'yi geçmeyen ısı yalıtım malzemelerinde bir dolgu malzemesi olarak kullanılabilir [7].

Bu çalışmada, genellikle 1100°C'den düşük sıcaklıklarda kullanılabilen inorganik bağlayıcı olarak kil ilaveli öğütülmüş vermikülit esaslı refrakter tuğla kompozisyonları çalışılmıştır. Bu amaçla hazırlanan karışımlarda farklı oranlardaki inorganik bağlayıcı refrakter kilin üretilen malzeme özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca hazırlanan karışımlar, üç farklı sıcaklıkta sinterlenerek pişme sıcaklığının malzeme özellikleri üzerindeki etkisi de incelenmiştir.

### 2. Materyal ve Yöntem

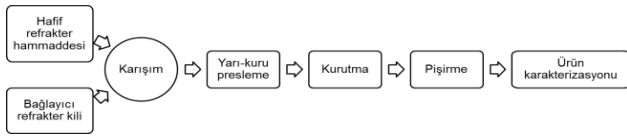
Çalışmada, vermikülit ve bağlayıcı kil hammaddeleri kullanılmış ve bağlayıcı kil hammaddesi Selko Ateş Tuğla A.Ş. (Bartın, Türkiye)'den, genleştirilmiş halde vermikülit ise Sivas-Karakoç madeni Demircilik işletmesinden temin edilmiştir. Hammaddelerin kimyasal kompozisyonları (x-ray floresans, XRF), ısı davranışları (termal gravimetrik analiz, TGA), partikül morfolojisi (taramalı elektron mikroskobu, SEM) ve mineral faz içerikleri (x-ışını kırınımı, XRD) ve partikül boyut dağılımı incelenmiştir.

Hazırlanan karışımların kompozisyonu Çizelge 1'de verilmektedir.

Çizelge.1 Hazırlanan karışımların kompozisyonu.

Vermikülit (%)	Bağlayıcı kil (%)
90	10
80	20
70	30
60	40
50	50

Numunelerin üretimi için Şekil 1'deki akış şeması izlenmiştir. Karışımlar önce kuru karıştırma yöntemiyle homojen olarak karıştırılmış, bağlayıcı kil oranındaki artışa bağlı olarak % 2-8 arasında karışımlara su püskürtülerek nemlendirilmesi sağlanmıştır. Nemli toz karışımları tekrar havanda karıştırılarak, hazırlanan karışımlar hidrolik preste 25 mm çapında metal peletleme kalıbı kullanılarak 50 MPa basınç altında preslenerek şekillendirilmiştir. Preslenen numuneler önce etüvde iki kademeli (40°C/12 saat ve 100°C/2saat) kurutma işlemine tabi tutularak numune içindeki nem uzaklaştırılmıştır. Sonra, laboratuvar tipi yüksek sıcaklık fırınında (Protherm PLF1200/15) 900, 1000 ve 1100°C sıcaklıklarda kademeli ısıtma rejimiyle (600°C'ye kadar 1°C/dk hızla yavaş, sonra istenen sıcaklığa kadar 5°C/dk hızlı) 2 saat süreyle sinterlenmiştir



Şekil.1 Refrakter tuğla üretimi için deneysel akış şeması.

Üretilen numunelerin, fiziksel (yoğunluk, gözenek oranı, boyutsal değişimi), termal (ısı iletkenlik), mekanik (basma dayanımı) ve mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Üretilen numunelerin yoğunluk ve gözenek miktarı Arşimet yöntemi kullanılarak suda kaynatma yöntemiyle ölçülmüştür [9]. Numunelerin ısı iletkenlik değerleri C-Therm marka TCi model ısı iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Üretilen numunelere basma dayanım testleri uygulanmıştır. Ayrıca, numunelerin mikroyapı analizleri taramalı elektron mikroskobu (LEO 1430 VP) ile gerçekleştirilmiştir.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1 Hammaddelerin Analizi

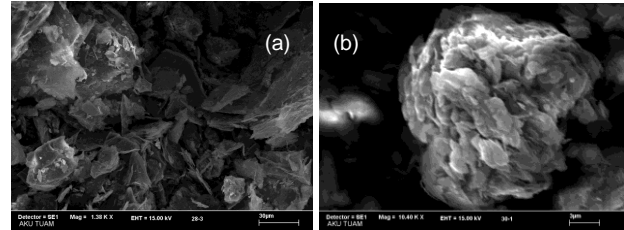
Vermikülit ve bağlayıcı kil hammaddelerinin kimyasal kompozisyonları (XRF analizi) Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge.2 Hammaddelerin kimyasal analizi (ağ.%).

	Vermikülit	Bağlayıcı kil
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,7	22,8
SiO <sub>2</sub>	36,9	57,5
FeO ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,2	4,75
MgO	16,4	0,98
CaO	3,54	0,35
K <sub>2</sub> O	2,64	2,6
Na <sub>2</sub> O	0,15	0,16
TiO <sub>2</sub>	2,18	0,9
Kızdırma kaybı	9,2	10,0

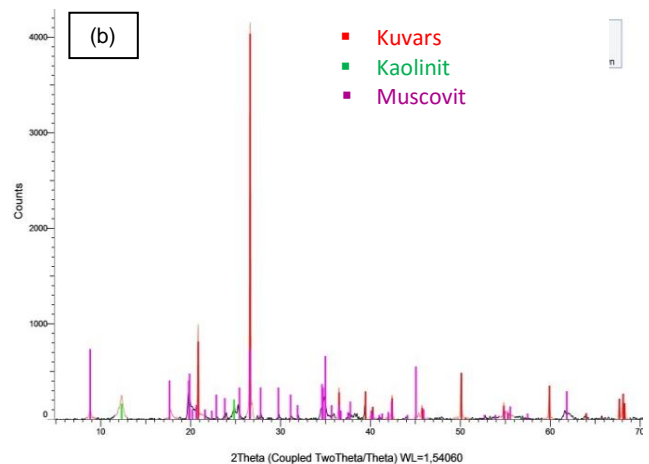
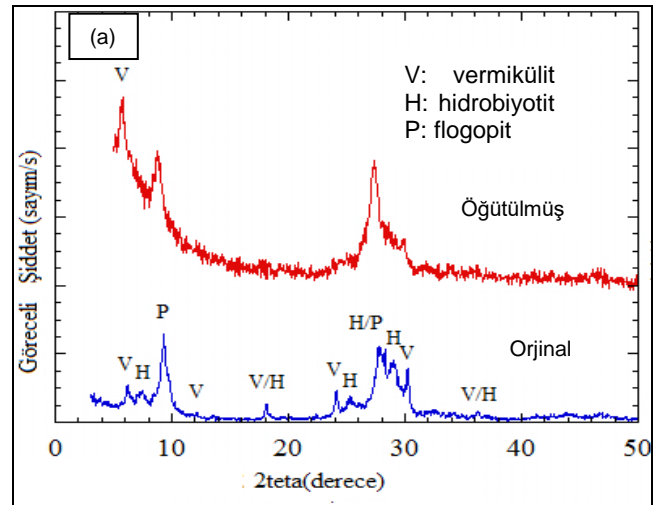
Kimyasal analize göre vermicülit'in yüksek oranda SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, FeO, alkali ve su içerikli bir bileşime sahip olduğu görülmektedir. Bağlayıcı kil ise demir oksitçe zengin olan alümina silikat yapısındadır.

Vermikülit ve bağlayıcı kil hammaddesinin tane boyutu elek analizi ile belirlenmiş ve çalışmada 100 mikron altı tozlar kullanılmıştır. Toz hammaddelerin SEM ile çekilmiş genel resimleri Şekil 2'de gösterilmektedir. Buna göre 100 mikronaltı tozların 10 mikrondan küçük partiküllerden oluştuğu görülmektedir.



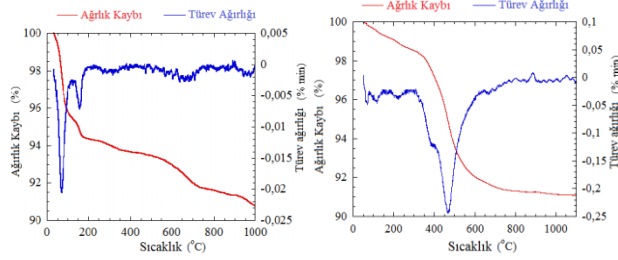
Şekil.2 (a) Vermikülit ve (b) bağlayıcı kilin SEM görüntüleri.

Mineralojik XRD faz analiz sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Şekil.3a'da vermicülit hammaddesinin XRD analiz sonuçları incelendiğinde vermicülit, hidrobiyotit ve flogopit kristal fazlarını içermektedir. Öğütme sonucunda kristalin yapının kısmen deformasyona uğradığı XRD deseninden görülmektedir. Şekil 3b'de bağlayıcı kil ise kuvars, muskovit ve kaolinit fazlarını içermektedir.



Şekil.3 (a) Vermikülit ve (b) bağlayıcı kilin XRD analizi.

Vermikülit ve bağlayıcı kil hammaddelerinin ısı gravimetrik analizi (TGA) sırasıyla Şekil.4a ve 4b'de gösterilmektedir.



Şekil.4 (a) Vermikülit ve (b) bağlayıcı kilin TGA eğrileri.

Vermikülitin TGA analizine göre, toplam olarak yaklaşık %9 oranında ağırlık kaybı gerçekleşmiştir. Bu kaybın yarısı 50-200°C aralığında gerçekleşmiş olup, fiziksel olarak absorplanan suyun uzaklaşmasından dolayı olduğu söylenebilir. Diğer kayıplar (300 ve 700°C civarı) kimyasal suyun uzaklaşmasıyla olmuştur. 900°C'de ise ekzotermik bir reaksiyon olduğu görülmekte olup faz dönüşümü gerçekleşmesi muhtemeldir. Bağlayıcı kilin TGA analizine göre, toplam olarak yaklaşık %9 oranında ağırlık kaybına uğramıştır. İlk olarak 50-350°C aralığında yaklaşık %2 oranında ağırlık kaybına uğrayan bağlayıcı kil, 350-550 °C sıcaklık aralığında kimyasal suyun uzaklaşmasından dolayı yaklaşık %5 oranında ağırlığını kaybetmiştir.

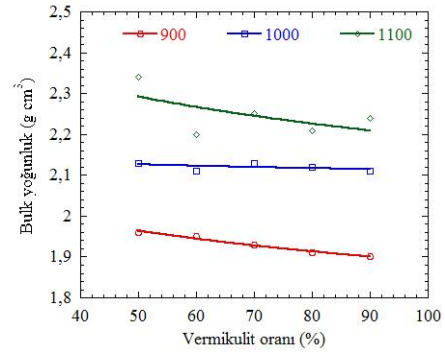
### 3.2 Üretilen Numunelerin Analizi

Üç farklı sıcaklıkta (900, 1000 ve 1100°C) sinterlenerek üretilen numunelerin bulk yoğunluk, gözenek oranı, özgül ağırlık gibi fiziksel özellikleri (Çizelge. 3) ile ısı iletim katsayısı, basma dayanımı, mikroyapısal özellikleri karakterize edilmiştir.

Çizelge. 3 Üretilen numunelerin fiziksel özellikleri.

Sıcaklık (°C)	Refrakter kil (%)	Bağlayıcı kil (%)	Bulk yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Gözenek (%)	Özgül ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )
900	90	10	1,9	32,7	2,82
	80	20	1,92	31,5	2,8
	70	30	1,93	30,7	2,78
	60	40	1,95	29,8	2,77
	50	50	1,96	29	2,76
1000	90	10	2,11	25,3	2,83
	80	20	2,12	24,2	2,8
	70	30	2,13	23,3	2,78
	60	40	2,11	23,9	2,78
	50	50	2,13	22,2	2,74
1100	90	10	2,24	18,2	2,74
	80	20	2,21	16,6	2,65
	70	30	2,25	13,4	2,6
	60	40	2,2	15,5	2,61
	50	50	2,34	9,4	2,58

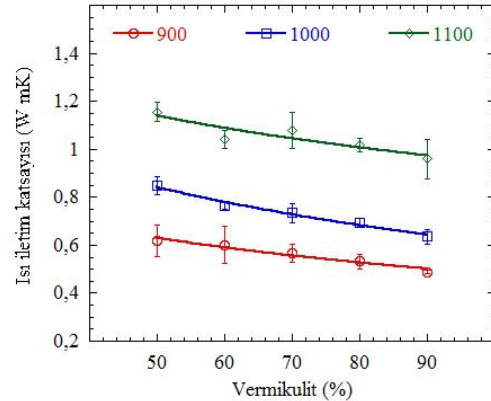
Üretilen numunelerde bağlayıcı kil oranının %10'dan %50'ye artırılması 900°C sıcaklıkta pişirilen numunelerin bulk yoğunluklarını 1.9 gr/cm<sup>3</sup>'den 1.96 gr/cm<sup>3</sup>'e yükseltirken, 1000 °C sıcaklıkta 2.11 gr/cm<sup>3</sup>'den 2.13 gr/cm<sup>3</sup>'e ve 1100 °C sıcaklıkta 2.24 gr/cm<sup>3</sup>'den 2.34 gr/cm<sup>3</sup>'e yükselttiği görülmektedir. Numunelerin kızdırma kaybı yaklaşık %6-8 aralığında gerçekleşmiştir. Şekil 5'de vermikülit-bağlayıcı kil oranına ve sıcaklığa bağlı olarak sinterlenmiş numunelerin bulk yoğunluk değişimi gösterilmektedir.



Şekil.5 Vermikülit-bağlayıcı kil oranına ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak numunelerin yoğunluk değişimi.

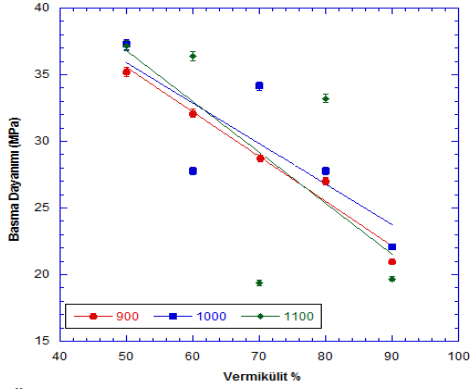
Pişirme sıcaklığındaki ve bağlayıcı kil oranındaki artışın seramik bünyedeki görünür gözenek oranını azalttığı görülmektedir. Ayrıca 1100°C sıcaklıklarda pişirilen numunelerin diğer sıcaklıklarda pişirilen numunelere göre daha yoğun yani daha az poroziteye sahip oldukları görülmektedir.

Üretilen numunelerin ölçülen ısı iletim katsayıları Şekil 6'da gösterilmiştir. 900 ve 1100°C'de sinterlenmiş numunelerde %50 bağlayıcı kil ilavesine bağlı olarak ısı iletim katsayıları 0,6-1,15 W/mK ve %10 bağlayıcı kil ilavesine bağlı olarak ısı iletim katsayıları 0,5-0,95 W/mK seviyelerinde ölçülmüştür. Bağlayıcı kil oranının artışı ile ısı iletim katsayısında artış meydana gelmiştir. Bunun sebebinin üretilen numunelerin yapısındaki bağlayıcı kilin yoğunlaşmayı arttırması ve böylelikle gözenek oranının azalmasıdır.



Şekil.6 Üretilen numunelerin ısı iletim katsayıları.

Üretilen numunelerin ölçülen basma dayanımları Şekil.7'de gösterilmiştir. Bağlayıcı kil oranının artması tüm sıcaklıklarda üretilen numunelerin basma dayanımında artışa neden olduğu görülmektedir. %70 vermikülit oranlarından sonra farklı sıcaklıklarda basma dayanım değerleri farklı davranışlar göstermektedir. Bunun sebebinin vitrifikasyon derecesinin artmasına bağlı olarak bağlayıcı kil miktarındaki artışın basma deneyi sırasında hatalara sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil.7 Üretilen numunelerin basma dayanımları.

#### 4.Sonuçlar

Yapılan çalışmada vermicülit ve bağlayıcı kil karışımlarından hazırlanan numuneler 900-1100°C aralığında sinterlenmiştir. Üretilen numunelerin, fiziksel, mekanik dayanım, ısı iletkenlik ve mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir;

- Bağlayıcı kil oranının artması ile pişme yoğunluklarının arttığı, bununla beraber gözeneklilik oranlarının azaldığı görülmüştür. Sıcaklık artışıyla da yoğunluk artmıştır.
- Isıl iletim katsayıları bağlayıcı kil oranının artmasıyla artmıştır. Sıcaklık artışıyla da gözenekliliğin azalmasına bağlı olarak ısı iletim katsayıları ortalama 0,5 W/mK'den 1,15 W/mK'e kadar artmıştır. En düşük ısı iletkenlik değeri 900°C'de pişirilen bağlayıcı kil oranı %10 olan numunede 0,49 W/mK olarak ölçülmüştür.
- Bağlayıcı kil oranının artması ile tüm sıcaklıklarda üretilen numunelerin basma dayanımında artışa neden olduğu görülmektedir.

Bu çalışma ile vermicülit esaslı tuğla üretiminde kullanılabilecek bağlayıcı kil oranının ve sinterleme sıcaklıklarının üretilen refrakter tuğlaların özellikleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda sinterleme ve yüksek kil bileşenleri yoğunlaşmaya neden olmaktadır. Elde edilen sonuçlar, vermicülit esaslı refrakter üretiminde 900°C ve daha düşük sıcaklık sinterlemesinin ve en fazla %10 bağlayıcı kil oranının kullanılmasının yüksek gözeneklilik ve düşük ısı iletim katsayılarına sahip malzemelerin üretimi için uygun olduğunu göstermiştir.

#### Teşekkür

Bu çalışma, Bartın Üniversitesi tarafından BAP-2012-2-64 numaralı proje ile desteklenmiştir. Bu çalışmanın gerçekleşmesinde maddi destek sağlayan Bartın Üniversitesi, BAP Birimi'ne ve ayrıca hammadde konusunda destek sağlayan Selko Ateş Tuğla A.Ş. (Bartın, Türkiye)'ye teşekkür ederiz.

#### Kaynaklar

- [1]. Schacht C A (2004), Refractories Handbook, Marcel Dekker, NY, p. 499.

- [2]. Carniglia S C, Barna G L (1992), Handbook of Industrial Refractories Technology, Noyes Publications, p.627.
- [3]. Mouzdahir Y E, Elmchaouri A, Mahboub R, Gil A, Korili S A (2009), Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment, *Powder Technology*, 189, 2-5
- [4]. Şahin M (2011), Genleştirilmiş Vermikülit Kullanılarak Üretilen Çelik Tel Takviyeli-Çimento Esaslı Kompozitlerin Yüksek Sıcaklık Dirençleri. Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, 88 s.
- [5]. Toksoy F (1997), Vermikülit: Mineraloji, Jeolojik Oluşum, Endüstriyel Kullanım ve Türkiye'deki Durumu, 2. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 16-17 Ekim, İzmir.
- [6]. F. Titladunayo and O. P. Fapetu. (2011). Selection of Appropriate Clay for Furnace Lining In a Pyrolysis Process. *Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences (JETEAS)* 2 (6): 938-945
- [7]. Suvorov S A and Skurikhin V V (2003), Vermiculite-A Promising Material for High-Temperature Heat Insulators, *Refractories and Industrial Ceramics*, 44, 3, 186-193.
- [8]. Belyakov A. V. ve Ivanov S. E. (2008). Advantage of heat insulation made of materials with natural porosity. *Refractories and Industrial Ceramics*, 49 (4): 300-303
- [9]. ASTM C 20 (2010). Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water.



# ABNORMAL GRAIN GROWTH IN DIFFUSION BONDING OF STEELS

Bülent KURT

Nevşehir Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,  
Nevşehir, TÜRKİYE, E-posta: bkurt@nevsehir.edu.tr

## Abstract

Duplex stainless steels were diffusion bonded to AISI 1010 plain carbon steel at 900, 1000 and 1100°C for 30 minutes. The interface regions of the bonded specimens were examined by optical microscopy.

This study showed that there happened an abnormal grain growth in the counterpart (AISI 1010 side) of the stainless steels at 900 °C, due to the so-called "ferritising" as a consequence of rapid chromium diffusion caused probably by the change in the interface kinetics.

**Keywords:** Precipitation, Diffusion Bonding, Duplex Stainless Steel

## Introduction

Much work has been carried out by researchers on the effects of diffusion bonding parameters such as temperature, surface roughness, time, grain size and the degree of superplasticity shown by an alloy on the bonding process using a variety of materials [1-4]. Research work has also focused on the effect of transformations during superplastic deformation on the diffusion bonding behaviour of the Ti-6Al-4V alloy [5]. However, previous research literature suggests that there has been no study reporting abnormal grain growth as a result of the diffusion of a constituent at a specific temperature.

This study, therefore, has focused on the effect of transformation temperature on the diffusion bonding behavior of duplex stainless steel.

## Experimental Procedure

Duplex stainless steel with a composition given in Table 1 were solution treated at 1100°C for 30 minutes and then water quenched. Samples 10 mm thick were cut from the bars and the surfaces were prepared for bonding by polishing on SiC paper to a 1200 grit finish. The samples were cleaned using alcohol. Stainless steel was diffusion bonded to an AISI 1010 plain carbon steel in order to study the diffusion of chromium and its affect on transformation behaviour and the bonding process. The experiments between AISI 1010 and stainless steels were carried out at using a bonding temperature of 900, 1000 and 1100°C for a hold time of 30 minutes.

## Tables

Table 1. Chemical Compositions of The Steels.

Element	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	C
Duplex	rest	25	4	1	0.8	0.16

The bonded specimens were cut in the middle and prepared for microscopic examination. Stainless steel sides were etched in 56 ml KOH+100 ml H<sub>2</sub>O solution electrolytically for 3 seconds at 3 volts and AISI 1010 sides were etched 2 % nital after polishing. The interface

regions of the bonded specimens were examined by optical microscopy.

## Results and Discussions

The DTA results suggest that the peaks in the temperature range of 800 and 940°C most probably correspond to the transformation temperatures of formation for  $\sigma$ -phase (especially for the duplex stainless steel), metal carbides, and the formation of secondary austenite within the steels. The negative transformation enthalpy values from the DTA traces and earlier research support this interpretation [6-9].

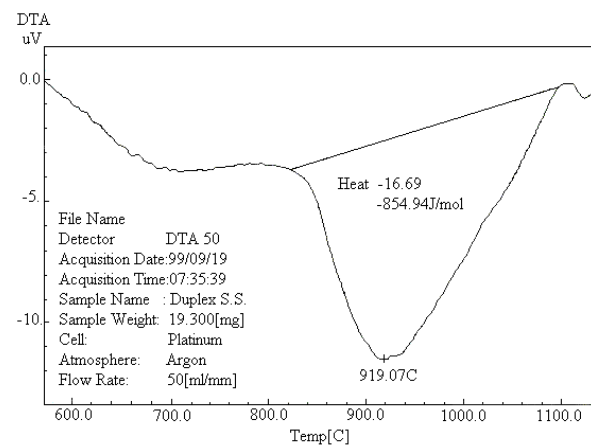


Figure 1. DTA traces of duplex stainless steel

Figure 1 shows DTA traces of duplex stainless steel. Therefore, it is suggested that this increase in diffusion distance may be attributed to the transformation phenomenon occurring in the duplex steel close to the bonding temperature of 900°C.

It is known that the activation energy for diffusion is determined by changes in crystalline structure [10], and since the formation of intermetallic compounds is expected at 900°C then the transformation enthalpy associated with changes in structure will directly influence the diffusion rate of Cr in the steel by influencing interface kinetics for diffusion.

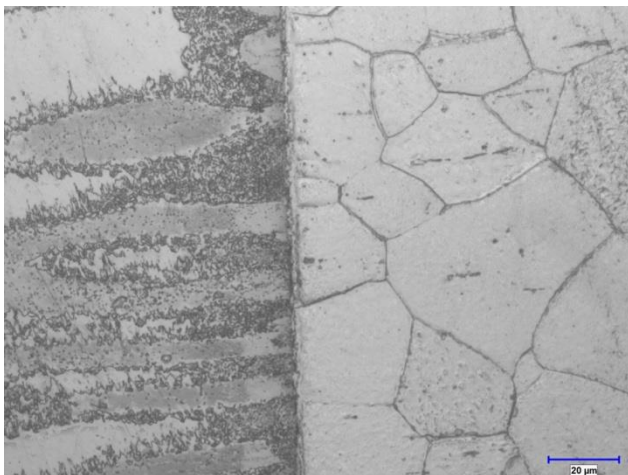
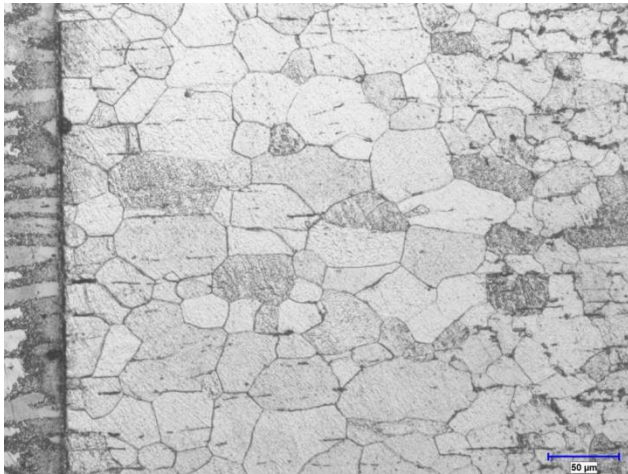


Figure 2. Bond interfaces of duplex stainless steel and AISI 1010 steel specimens

The grain coarsening determined by optical microscopy within the AISI 1010 steel close to the bond interface for both stainless steels is abnormal at lower temperatures such as 900 °C as shown in figure 2. Grain coarsening is more severe near the bond interface, see figure 2. This assumes that ferrite stabilizing is followed by grain coarsening or abnormal grain growth since the end of "ferritised region" is the border for grain-coarsened region. The reason for ferrite stabilization is thought to be Cr diffusion since Cr is a ferrite stabilizer. From the phase diagram of Fe–Cr, it is known that the addition of only 0.4 wt.% of Cr already stabilize ferrite in the temperature range of 780 °C - 790 °C [18]. From the micrographs it is clearly seen that the extent of ferrite stabilization and grain coarsening region in AISI 1010 side is approximately 250 micron (Figure 2).

### Conclusion

The effect of chromium on abnormal grain growth in diffusion bonding of plain carbon steel and stainless steel was presented in this article. This study showed that the grains in plain carbon steel side of the interface grew abnormally in an unexpected amount and at an unexpected bonding temperature (900 °C). This phenomenon was attributed to the randomness during the formation of intermetallics in the interface of stainless steel side and the Cr diffusion due to its ferrite stabilization

effect and consequently absence of second phase particles in plain steel carbon side.

### References

- [1] Komizo Y, Meahara Y. Solid State Bonding of Superplastic  $\delta/\gamma$  Duplex Stainless Steels with Similar and Dissimilar Ferrous Materials. *ISIJ Int.*, 1657: 139-146. 1988.
- [2] Yeh MS, Chuang TH. Low-pressure Diffusion Bonding of SAE 316 Stainless Steel by Inserting a Superplastic Interlayer. *Scripta Metall. Mater.*, 33:1277-1281, 1995.
- [3] Meahara Y, Komizo Y, Langdon TG. Principles Of Superplastic Diffusion Bonding. *Mater Sci Tech.*, 4: 669-674, 1988.
- [4] Kokawa H., Tsuzuki T., Kuwana T., Effect Of Initial Microstructure Of Intermediate Material Of Superplastic Diffusion Bonding Of Duplex Stainless-Steel, *ISIJ Int.*, 35:10. 1291-1297, 1995.
- [5] Islam M. F, Pilling J, Ridley N. Effect of Surface Finish and Sheet Thickness on Isostatic Diffusion Bonding of Superplastic Ti-6Al-4V. *Mater. Sci. Tech.* 13:1045-1050, 1997.
- [6] Nilsson J.O., Super Duplex Stainless Steels. *Mater. Sci. Tech.*, 8:685-699, 1992.
- [7] Smuk O, Jagodzinski Y, Tarasenko O, Smuk S, Hanninen H. Internal friction study of decomposition kinetics of SAF 2507 type duplex stainless steel *Scripta Mater.*, 40: 3:321-326. 1999.
- [8] Schwind M, Kallavist J, Nilsson JO, Agren J, Adren HO. Sigma Phase Precipitation in Stabilized Austenitic Stainless Steels. *Acta Mater.*, 48:2473-2481, 2000.
- [9] Havrankova J, Vrevsvtal J. *Proceed Conf CCP99, Atlanta, USA, American Physical Society. March, 20-26, 1999.*
- [10] Porter DA., Easterling KE. *Phase Transformations in Metal and Alloys, Chapman and Hall., p.73. 1993.*

# MICROSTRUCTURE INVESTIGATION OF MICRO ALLOY BORON ADDED 205 AUSTENITIC MANGANESE STEEL JOINED BY GAS-METAL ARC WELDING TECHNIQUE

## MİG MAG TEKNİĞİ İLE BİRLEŞTİRİLEN BOR KATKILI 205 MANGANLI ÇELİĞİN MİKROYAPI ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Cemal ÇARBOĞA\*, Bülent KURT<sup>a</sup>, Serkan DAL<sup>a</sup>, Bilge DEMİR<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye,  
E-posta: ccarboga@nevsehir.edu.tr, bkurt@nevsehir.edu.tr, serkandal@nevsehir.edu.tr

<sup>b</sup> Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Karabük, Türkiye, bdemir@karabuk.edu.tr

### Özet

Yüksek Manganlı çelikler yaygın olarak parçalayıcı çeneler ve kırıcı silindirler gibi aşınma dayanımı gerektiren alanlarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada, 205 Mn çeliği indüksiyon ocağında 1645 °C'de ergitilerek 1, 4, 23, 50, ve 76 ppm bor ilave edilmiş ve elde edilen döküm numuneler 12 mm kalınlığa kadar haddelenmiştir. Haddelenen numuneler MİG-MAG kaynak tekniği kullanılarak birleştirilmiştir. Böylece, mikro alaşım bor katkısının 205 östenitik manganlı çeliğinin kaynak edilebilirliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, kaynak bölgesinin mikroyapısı incelenmiş ve kaynak bölgesi kesitinden mikrosertlik analizleri alınarak sertlik profili çıkarılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** 205 östenitik manganlı çelik, Bor, Kaynak

### Abstract

205 austenitic manganese steel were widely used in the requiring wear resistance fields as shredder jaws and crusher rollers. In this study, 1, 4, 23, 50, and 76 ppm boron were added to 205 austenitic manganese steel in the induction furnace and then hot rolled to 12 mm thickness. The rolled specimens were joined by robotic Gas-Metal Arc Welding (GMAW) technique. Hence, the weldability of the micro alloy boron additions into the 205 austenitic manganese steel was investigated. For this purpose, the microstructures of the weld region were investigated and hardness profile achieved by being done micro-hardness analysis of the samples taken from the weld cross section.

**Keywords:** 205 austenitic manganese steel, Boron, Welding

### 1. Giriş

Boron, sertleşebilirlik özelliğinin yanı sıra son zamanlarda yaygın olarak malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirdiği de gözlenmiştir [1-3]. Mekanik özellikleri geliştirmek amacıyla literatürde genelde malzemelere 10 ila 40 ppm oranlarında bor ilave edilmektedir[4-6]. Malzeme içerisinde bor; arayer ya da yerelan çökeltisi olarak, bor nitür, bor karbür veya bor oksit olarak bulunduğu bilinmektedir[7-13].

Genelde bor düşük karbonlu çeliklere, orta karbonlu çeliklere ve düşük alaşımli çeliklere ilave edilmektedir[14].

Bu çalışmada 205 östenit manganlı çeliği seçilmiştir. 205 östenit manganlı çeliği genel olarak yüksek Manganlı çelikler olarak bilinir ve yaygın olarak parçalayıcı çeneler ve kırıcı silindirler gibi aşınma dayanımı gerektiren alanlarda kullanılmaktadır. Çelik sektöründe yaygın olarak kullanılan 205 östenit manganlı çeliği paslanmaz çelik sınıfında değerlendirilmektedir.

Bu çalışmada, 205 östenit manganlı çeliğine vakumsuz indüksiyon ocağında farklı oranlarda bor ilave edilen çelikler elle MIG MAG kaynak yöntemiyle tek pasoda birleştirilmiştir. Birleştirme sonrası kaynak bölgesi makro yapısı ayrıntılı olarak incelenmiş ve kaynak bölgesi kesitinden bir dizi mikrosertlik alınarak ana malzeme, ITAB ve kaynak metalini kapsayan kaynak kesiti mikrosertlik profili çıkarılmıştır.

### 2. Materyal ve Yöntem

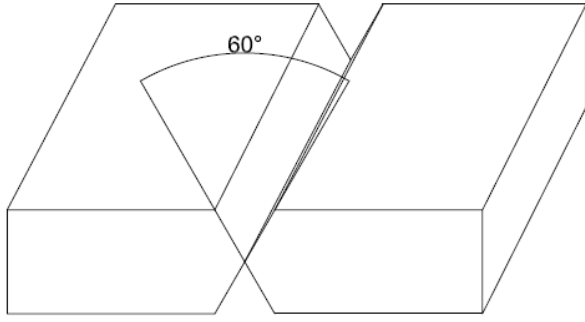
Bu çalışmada, 12 mm'lik kalınlığa sahip farklı oranlarda bor katkılı 205 östenit manganlı çeliği X kaynak ağızı açılarak ve MİG MAG kaynak tekniği ile elle tek pasoda birleştirilmiştir. Kullanılan numunelerin kimyasal bileşimleri Tablo 1'de görülmektedir.

Çizelge 1. Deneide kullanılan numunelerin kimyasal bileşimleri

Numune No	% Bileşim								
	C	Mn	Si	B (ppm)	Al	Ti	P ve S	Cr	Ni
1	0,24	15,19	0,79	Borsuz	0,121	0,025	0,03-0,014	15,82	1,16
2	0,23	15,55	0,71	1	0,105	0,024	0,03-0,012	16,21	1,18
3	0,23	14,95	0,76	4	0,011	0,016	0,03-0,015	16,38	1,16
4	0,22	15,78	0,76	23	0,071	0,014	0,03-0,015	16,43	1,15
5	0,22	15,60	0,75	50	0,048	0,011	0,03-0,016	16,46	1,16
6	0,24	15,16	0,83	76	0,040	0,008	0,03-0,014	16,42	1,17

Döküm işlemi sonrası haddeme ile 12 mm kalınlığında lama haline getirilen malzemeler 100x40x12 mm'lik boyutlarda kesilerek hazırlanmış ve daha sonra X kaynak ağızı açılmıştır. Hazırlanan parçalar şematik olarak Şekil 1'deki konuma getirilerek Tablo 2'deki şartlarda tek pasoda kaynak edilmiştir.





Şekil 1. Kaynak için hazırlanan parçaların şematik görünümü

Çizelge.2 Kaynak şartları.

Akım şiddeti (A)	Kullanılan Gaz	Marka-Yöntem	Tel Çıkma Hızı mm/saniye	Paso Sayısı
320	Argon-karbondioksit-oksijen	Lincoln Electric-Mig Mag	7	1

Kaynak işlemi gerçekleştirildikten sonra numuneler oda sıcaklığında kendi halinde açık havada soğutulmuştur. MIG MAG kaynak tekniği ile birleştirilen numunelerden, birleşme bölgesinin metalografik olarak incelenmesi amacıyla, kaynak bölgesi ve ısıdan etkilenen bölgeyi kapsayacak şekilde hassas kesme makinesiyle metalografik muayene numunesi çıkarıldı. İncelenecek yüzeyler 1 µm'lük elmas pastayla parlatıldı. Parlatılan yüzeyler mikroyapısal muayene için, % 50 Nital + % 50 saf su çözeltisinde 4 sn süre ile daldırma yöntemi kullanılarak 5 volt (potansiyel farkı) gerilimde elektrolitik dağlama işlemine tabi tutuldu. Dağlanan numunelerin mikroyapı incelemeleri optik mikroskop kullanılarak gerçekleştirildi. Kaynaklı metali ve ana malzeme arasındaki sertlik farklarını ortaya koymak amacıyla kaynak metali, ITAB ve ana malzemeyi de kapsayacak şekilde mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirildi.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1 Makroyapı Sonuçları

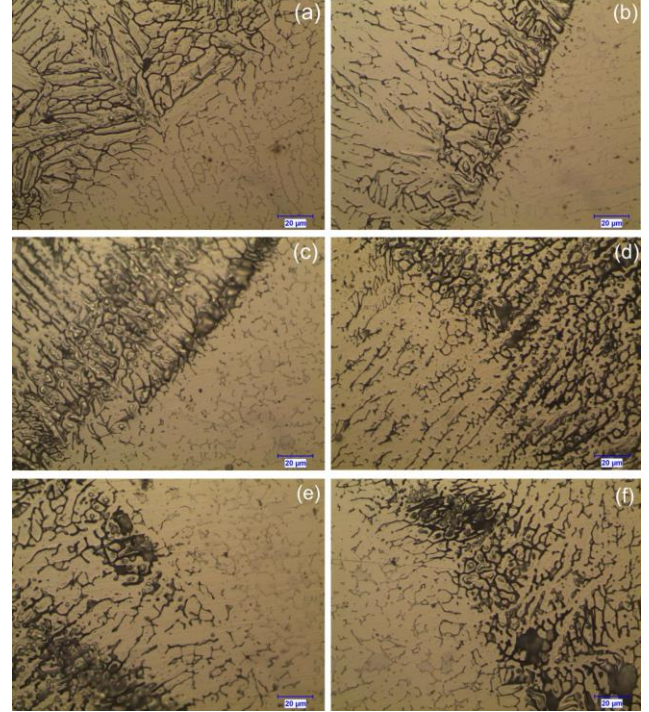
Birleştirilen numunelere ait kaynak dikişi kesitini gösteren fotoğraflar Şekil 2'de görülmektedir. Şekillerden, kaynak dikişlerinde makro olarak herhangi bir çatlakın oluşmadığı, fakat kaynak kökünde bir nufuziyet azlığının meydana geldiği tespit edilmiştir. Bunun sebebinin ise kullanılan elektrot çapının kalın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 2. Kaynak dikişi kesitinin makro görünümü

#### 3.2 Mikroyapı Sonuçları

Şekil 3'de sırasıyla 6 numunenin ITAB ve kaynak metallerinden alınan optik mikroyapı fotoğrafları görülmektedir.

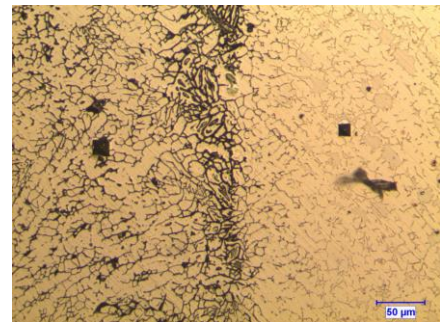


Şekil 3. ITAB Bölgesinin Optik Mikroyapı Fotoğrafları [a] Borsuz, b) 1 ppm, c) 4 ppm, d) 23 ppm, e) 50 ppm, f) 76 ppm]

Mikroyapı fotoğraflarından ITAB ve kaynak metali tane sınırlarında çökelti fazların meydana geldiği görülmektedir. Artan mikroalaşım bor içeriğiyle birlikte kaynak metali tane sınırlarında çökelti faz miktarlarında da artışın olduğu gözlemlenmiştir. Tüm numunelerde kaynak metali ve ITAB ostenit fazıdır.

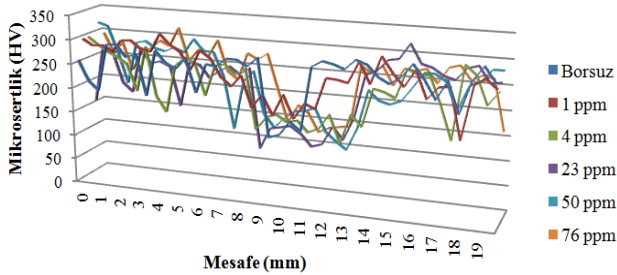
#### 3.3. Mikrosertlik Test Sonuçları

Mikroalaşım bor katkılı numunelerin bir çizgi halinde kaynak metali, ITAB ve ana malzemeden alınan mikrosertlik izi fotoğrafı Şekil 4'te, mikrosertlik profilleri ise Şekil 5'da görülmektedir. Mikroalaşım izi fotoğrafından kaynak metali ve ITAB bölgesinden alınan sertlik izlerinin boyutlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Kaynak Metali ve ITAB Bölgesi Sertlik İzi Optik Fotoğrafı

Yine mikrosertlik profillerinden özellikle kaynak metali ve ana malzeme ara bölgesinde mikrosertlik değerlerinde önemli bir düşüşün yaşandığı açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5. Kaynak Metali, ITAB ve Ana Malzeme Mikrosertlik Profili

#### 4.Sonuçlar

Mikroalaşım bor katkılı AISI 205 manganlı çeliği bazik tip bir elektrot ve elektrik ark kaynak tekniği kullanılarak tek paso halinde birleştirilmiştir ve aşağıdaki genel sonuçlara ulaşılmıştır.

1. Kaynak işlemi sonrası makro ve mikro hiçbir çatlak oluşumu gözlemlenmemiştir.
2. Azalan mikroalaşım bor içeriği ile birlikte kaynak metalinde martenzitten bey nitelik bir yapıya doğru eğilimi artmıştır.
3. En düşük bor içeriğinde ITAB bölgesinde tane irileşmesi tespit edilmiştir.
4. Mikrosertlik profillerinden kaynak metali ve ana malzeme arasında çok dikkat çekici bir fark gözlemlenmemiştir.
5. Tüm bu sonuçlardan, mikroalaşım bor katkılı çeliklerin bazik tip elektrotlarla sağlıklı bir şekilde birleştirilebileceği sonucu ortaya çıkmıştır.

#### Kaynaklar

- [1] Z. Taş, Relationship of microstructural–mechanical features in Nb-V alloyed boron steels, Erciyes University Journal of Science Institute, 160 (2006), 22:52.
- [2] L Meyer, C. Straburger, C. Schneider, Effect and present application of the microalloying elements Nb, V, Ti, Zr, and B in HSLA steels, HSLA steels: metallurgy and applications (1985), 29-45.
- [3] M. Cohen, S. S. Hansen, On the fundamentals of HSLA steels, HSLA steels: metallurgy and applications, (1985), 61-73.
- [4] R. Koyama, T. Tsukamoto, Boron-added steel, Simitomo Metals, 48 (1996), 195-197.
- [5] U. Masakatsu, Hardenability of low-carbon steel and boron, Research Review on Boron in Steels and Targets for Next Century, (1999), 78-86.
- [6] F. Tomoya, Hardenability improvement effect of the boron in TMCP, Research Review on Boron in Steels and Targets for Next Century, (1999), 68-72.

- [7] R. W. Fountain, J. Chipman, Solubility and precipitation of boron nitride in iron-boron alloys, Transactions of the metallurgical society of AIME, 224(1962), 599-605.
- [8] Y. Ohmori, The isothermal decomposition of an Fe-C-B austenite, Transactions ISIJ, 11 (1971), 339-348.
- [9] G. F. Melloy, P. P. Slimmon, P. P. Podgursky, Optimizing the boron effect. Metallurgical Transactions, 4 (1973), 2279-2289.
- [10] D. T. Lewellyn, W. T. Cook, Metallurgy of boron-treated low-alloy steel, Metals Technology, (1974), 517-529.
- [11] Y. N. Malinochka, G. Z. Koval'chuk, V. N. Yarmosh, Structure and properties of low-carbon steel alloyed with boron and copper, Translated from Metalovedenie Termicheskaya Obrabotka Metallov, 11 (1982), 10-14.
- [12] M. Paju, H. P. Hougardy, H. J. Grabke, Effects of boron alloying on the properties of a low-carbon low-alloying steel, Scandinavian Journal of Metallurgy, 18 (1989), 235-242.
- [13] K. A. Taylor, S. S. Hansen, The boron hardenability effect in thermomechanically processed, direct-quenched 0,2 Pct steels, Metallurgical Transactions, 21 (1990), 1697-1708.
- [14] C. Carboga, Effect of addition on microstructure and mechanical properties of low carbon steels, Gazi University The Institute of Science and Technology, (2010), 1-220.



# THE EFFECT OF MICRO ALLOY BORON ADDED ON MICROSTRUCTURE OF 304 STAINLESS STEEL

## 304 PASLANMAZ ÇELİĞİN MİKROYAPINA MİKROALAŞIM BOR İLAVESİNİN ETKİSİ

Cemal ÇARBOĞA\*, Bülent KURT<sup>a</sup>, Serkan DAL<sup>a</sup>,

<sup>a</sup>Nevsehir Hacı Bektas Veli University, Engineering and Architecture Faculty, Metallurgy and Materials Engineering, Nevsehir \*ccarboga@nevsehir.edu.tr,

### Özet

304 paslanmaz çelik yaygın olarak kimya, petrokimya, ev aletleri, endüstriyel mutfaklar, otomobil endüstrisi, yiyecek endüstrisi ve benzer alanlarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada, 304 paslanmaz çeliği 1640 °C'de ergitilerek içerisine 9, 13, 16, 22 ppm bor ilave edilmiştir. Döküm sonrası elde edilen farklı oranlardaki bor içeren 304 paslanmaz çeliği haddelenmiştir. Haddelenmiş numunelerin optik mikroskop ile mikroyapıları incelenmiştir. Ayrıca mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılarak tartışılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** 304 paslanmaz Çeliği, Borlu Çelik, Mikroyapı

### Abstract

304 Satainless steel were widely used in the chemistry, petrochemistry, household appliances, industrial kitchens, automotive industry, food industry and a variety of similar fields. In this study, 9, 13, 16, 22 ppm micro-alloy boron contents were added to 304 stainless steel in the induction furnace and then hot rolled to 12 mm thickness. The rolled specimens of the micro alloy boron additions into the 304 stainless steel was investigated. For this purpose, the microstructures were investigated and hardness profile achieved by being done micro-hardness analysis of the samples taken from the weld cross section.

**Keywords:** 304 stainless steel, Boron Steel, Microstructure

### 1. Giriş

Doğada yaklaşık 230 çeşit bor bileşiği (Tinkal, Üleksit, Kolemanit gibi) bulunmaktadır. Bu bileşikler yaklaşık 450'den fazla alanda kullanılmaktadır [1]. Yüzlerce farklı kullanım alanına sahip olan bor ve bor türevi ürünlerin endüstriyel anlamda yeni sayılabilecek uygulama alanlarından biri de çelik endüstrisidir[2]. Çelik endüstrisinde bor, alaşım elementi olarak katıldığı çeliğe yüksek oranda sertleşme kabiliyeti kazandırdığı belirtilmektedir [3,4].

Bor, genellikle demir esaslı malzemelerde yüzey sertleştirme işlemi yapmak amacıyla kullanılmaktadır. Borun alaşım elementi olarak kullanımı dünyada yaygınken, Türkiye'de çok fazla değildir. Borlu çeliklerin özelliklerini yapıdaki borun dağılımı ve diğer alaşım

elementleriyle etkileşimi belirlemektedir. Örneğin düşük alaşımli çeliklerde bor, östenit dönüşümünü yavaşlatarak sertleşme kabiliyetini artırmaktadır. Paslanmaz çeliklerde ise, ppm oranlarında bor kullanımının kaynak kabiliyetini, sürünme direncini ve taneler arası korozyon direncini artırarak sıcak yırtılmaları önlediği bilinmektedir [5,6]. Borlu çelikler, hızlı soğutulduğunda (hızla su vererek) tane içinde borun katı eriyik olarak bulunduğu durumlarda sertleşebilirlik üzerine en büyük etkiyi sergilemektedirler [7]. Isıl işlemlerin borlu çeliklerin akma ve çekme dayanımları önemli seviyede iyileştirdiği görülmektedir [8]. Borlu çeliklerde ısıl işlemler ile sürünme davranışını ve deformasyon özelliklerini iyileştirdiği de gözlenmiştir [9,10].

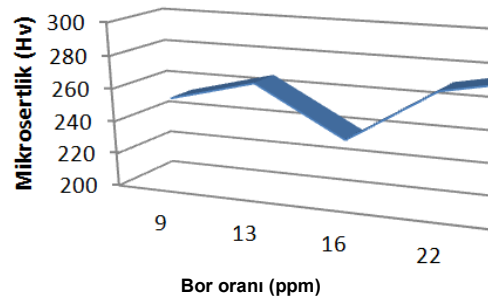
Bu çalışmada, yaygın kullanılan 304 paslanmaz çeliği kullanılmıştır. 304 paslanmaz çeliği genel olarak kimya, petrokimya, ev aletleri, endüstriyel mutfaklar, otomobil endüstrisi, yiyecek endüstrisi ve benzer alanlarda kullanılmaktadır. 304 paslanmaz çeliğine bor ilavesinde, borun oksijen ve azota ilgisinin yüksek olması nedeniyle, oksijenden korumak için 400 ppm alüminyum, azottan korumak için ise 400 ppm titanyum ilave edilmiştir. Elde edilen 9, 13, 16, 22 ppm bor içeren 4140 çeliği çeliği 2 pasoda haddelenmiştir. haddelenen numuneler optik mikroyapı inceleme ve mikrosertlik analizine tabi tutulmuştur.

### 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, indüksiyon ocağı kullanılarak 304 paslanmaz çeliği içerisine 1635 °C'de alüminyum, titanyum ve bor ilave edilmiştir. Döküm işlemi 950 °C'ye kadar ısıtılan 40x40 mm kalınlığındaki kare şekilli seramik kalıplara ergiyik dökülerek ve havada soğutularak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen 40x40 mm ebadındaki kare malzemeler, Avcılar Demir ve Çelik Çekme Sanayi fabrikasında 980 °C'de 30 dakika bekletildikten sonra 2 pasoda haddelenerek % 95 oranlarında deformasyon uygulanmıştır. İndüksiyon ocağının vakumsuz olması ve atmosfere açık olması nedeniyle literatürde boru oksijen ve azottan korumak için 400 ppm Al ve Ti ilave edilmiştir. Çizelge1. de döküm sonrasında elde edilen numunelerin kimyasal analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 1: Değişik oranlarda B katılan 304 paslanmaz çeliğinin % ağırlık olarak kimyasal analizleri.

No	Kimyasal Bileşim (% Ağırlıkça)						
	C	Mn	Si	B (ppm)	Al	Ti	P ve S
1	0,07	2,05	0,73	9	0,02	0,019	0,035-0,005
2	0,07	2,03	0,65	13	0,02	0,018	0,034-0,004
3	0,07	1,99	0,67	16	0,02	0,014	0,036-0,004
4	0,07	2	0,65	22	0,01	0,013	0,035-0,004



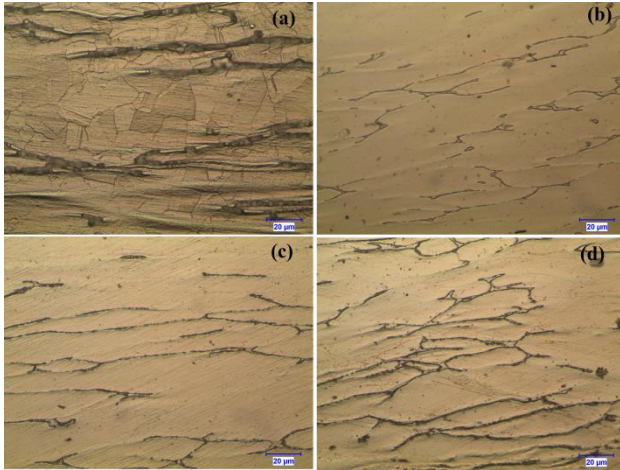
Şekil 2: Farklı oranda bor içeren AISI 304 çeliğinin mikrosertlik değerleri grafiği.

Mikroalaşım bor katkılı numunelerde alınan mikrosertlik analizleri sonucunda tüm numunelerde mikrosertlik değerlerinin arttığı görülmüştür (Şekil 2).

Haddeleme işlemi sonrasında kesilen numuneler Nevşehir Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Metalürji ve Malzeme Müh. Bölümü Laboratuvarları'nda metalografik olarak hazırlanan numuneler Nikon MA 100 mikroskopu ve Clemex görüntü analiz sistemi kullanılarak mikroyapı incemeye ve Future-Tech FM 700 mikrosertlik cihazı kullanılarak ise mikrosertlik analizine tabi tutulmuştur.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

Elde edilen optik mikroyapı fotoğraflarından, tüm numunelerin ostenitik mikroyapıya sahip olduğu görülmekle birlikte artan mikroalaşım bor içeriği ile birlikte tane görünümünün klasik ostenit tanesi görünümü yitirdiği açıkça görülmektedir.



Şekil 1. 304 paslanmaz çeliğe a) 9, b)13, c)16, d)22 ppm bor içeren numunenin mikroyapı fotoğrafları.

Aynı zamanda mikroyapı fotoğraflarından, artan bor içeriği ile birlikte çökelti de artmıştır.

### Kaynaklar

- [21] C. Carboğa, "Düşük karbonlu çeliklere bor ilavesinin mikroyapı ve mekanik özellikler üzerine etkisi," *Gazi Üniversitesi FBE*, 1-210, 2010.
- [22] Ü. Er, H. Gaşan, "Bazı borlu çeliklerin toprak işleme aletlerinin uç demirlerinde kullanımının laboratuvar koşullarında incelenmesi", 23. *Ulusal Tarımsal Mekanizasyon Kongresi Bildiriler Kitabı*, 232-230, 2006.
- [23] M. Ertürkmen, "Borlu çelikler", Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniv. FBE*, 15-42, 1987.
- [24] Y. Hayashi, T. Sugeno, "Nature of boron in Iron", *Acta Metalurgica*, 18, 693-697, 1970.
- [25] B. S. ÜNLÜ, S. S. YILMAZ, *Bor ve Borlamanın Kullanım Alanları*. Cilt:47 Sayı:552, 48-54.
- [26] C. ÇARBOĞA, "Türk Çelik Sektöründe Alaşım Elementi Olarak Borun Kullanımı," *International Iron & Steel Symposium*, 02-04 Nisan 2012, Karabük, Türkiye.
- [27] C. Çarboğa, B. İnem, C. S. İmer, "The Effect of Hardening Heat Treatment on AISI 1022 Steel Containing 15 and 26 ppm Boron", *Technology*, Vol. 4, No 3, 139-145, 2010, Karabük.
- [28] M. Naderi, M. Ketabchi, M. Abbasi, W. Bleck, "Analysis of microstructure and mechanical properties of different boron and non-boron alloyed steels after being hot stamped," *Procedia Engineering* 10, 460-465(2011).
- [29] C. Huai-zhou, C. Wei-qing, "Effect of Boron on Morphology of Inclusions in Tire Cord Steel," *Journal Of Iron And Steel Research, International.*, 19(4): 22-27(2012).
- [30] B. Ma, Y. Zhao, J. Ma, H. Guo, Q. Yang, "Formation of local nanocrystalline structure in a boron steel induced by electropulsing," *Journal of Alloys and Compounds* 549 77-81(2013).

## INVESTIGATION OF THE EFFECT OF COATING THICKNESS ON PHYSICAL PROPERTIES OF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (97/3) COATING

### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (97/3) KAPLAMA KALINLIĞININ KAPLAMANIN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Osman ASİ<sup>a</sup>, Önder YEŞİL<sup>a</sup>, Halil Murat ENGİNSOY<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Uşak Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Uşak, Türkiye, E-posta:osman.asi@usak.edu.tr

#### Özet

Bu çalışmada, Al 6082 altlık malzeme üzerine toz alev püskürtme yöntemi kullanılarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (97/3) seramik tozları kaplanmıştır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (97/3) kaplamalar %5 Ni-Al ara bağlayıcı ve ara bağlayıcı olmayan üzere farklı kalınlıklarda üretilmiştir. Üretilen numunelerin mikroyapısı optik ve SEM mikroskopu yardımıyla incelenmiştir. Kaplama mikroyapısının; kaplama kalınlığı, ara bağlayıcı ve ara bağlayıcı olmayan olmasına bağlı değişimi incelenmiştir. Kaplanmış numunelerin kaplama kalınlığına bağlı olarak porozite, yüzey pürüzlülük, elektriksel direnç ve mikrosertlik değerlerinin değişimi incelenmiştir. Sonuç olarak; kaplama kalınlığı arttıkça porozite, yüzey pürüzlülük, elektriksel direnç değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Ancak kaplama kalınlığı arttıkça mikrosertlik değerleri düşmüştür.

**Anahtar kelimeler:**Toz alev püskürtme, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (97/3) kaplama, Mikroyapı, Porozite, Elektriksel Direnç.

#### Abstract

In this study, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (97/3) ceramic powders were deposited on to the Al 6082 substrate by using powder flame spraying method. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (97/3) coatings were produced in different thicknesses with Ni-5wt. % Al bond coat and without Ni-5wt. % Al bond coat. Microstructure of the produced specimens were examined by using optical and scanning electron microscopy. The variation of microstructure of the produced specimens were investigated depending on the coating thickness, with bond coat and without bond coat. Porosity, surface roughness, electrical resistance and microhardness values variations of coated specimens were investigated depending on the coating thickness. As a result; It was determined that Porosity, surface roughness, electrical resistance values were increased with the increasing of coating thickness. However, microhardness values were decreased with the increasing of the coating thickness.

**Keywords:**Powder flame spraying, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (97/3) coating, Microstructure, porosity, Electrical Resistance.

#### 1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Isıl püskürtme yöntemleri kullanılan enerji kaynağı ve püskürtmenin yapıldığı ortama göre farklı gruplara ayrılmaktadır. Kaplanacak olan altlık malzeme yüzeyine bir taşıyıcı (plazma arkı, gaz, elektrik arkı v.b.) ile püskürtülecek olan kaplama malzemesinin bir enerji kaynağı ile ergitilerek katı, yarı eriyik, eriyik ya da buhar

fazında püskürtülmesi sonucunda yapılan kaplama ailesinin genel adıdır [1]. Toz alev püskürtme metodu bu ailenin ilk üyesidir. Farklı kaynaklarda sanayide 1917-1941 yıllarında kullanılmaya başlandığı ileri sürülmektedir[1,2]. Toz alev püskürtme metodu ekonomik olması ve uygulama kolaylığından dolayı endüstride kendine önemli bir yer edinmiştir.

Toz alev püskürtme yönteminde Oksi-asetilen kaynağı düzeneğine benzer bir düzenek kullanılmaktadır. Tozların ergitilmesi için gerekli olan ısı enerjisi asetilen gazının oksijen ile yakılmasından elde edilir. Alev sıcaklığı 3000-3300 °C aralığındadır. Kaplama işlemi, püskürtme tabancasının çıkışındaki alev içerisine belirli debide toz beslemesi yapılarak ve alev içerisinde ergiyen parçacıkların basınçlı hava ile altlık malzeme yüzeyine püskürtülmesi ile gerçekleştirilmektedir [3].

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sıcaklıklarda yapısal kararlılık, yüksek kimyasal direnç ve yüksek sertliğinden dolayı tercih sebebidir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozları kesici takım imalatı, ısı ve aşınma direnci kazandırılmak istenen durumlarda, kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> endüstrideki genel kullanımının yaygınlığı sebebiyle alev püskürtme yönteminde tercih edilirliliği yüksek bir malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır [2].

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamalar yüksek sıcaklıklarda dahi sahip oldukları yüksek aşınma direnci, yalıtım özellikleri, korozyon direnci sebebiyle endüstride tercih edilmektedir. Saf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamanın, kaplama prosesinde kaplama içerisinde ergimemiş partiküller, yüksek kaplama kalınlıklarda tabakalar arası ayrılma ve yüksek porozite değerleri gibi bazı olumsuzluklar ile karşılaşılabilir. Bu olumsuzlukları gidermek maksadı ile belirli oranlarda karıştırılmış kompozit tozlar kullanılmaktadır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile TiO<sub>2</sub> belirli oranlarda karıştırılması ile kaplamaların porozite ve korozyon direnci iyileştirilebilmektedir [4]. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamalar -150 °C ve +200 °C arasındaki sıcaklıklarda yapılan araştırmalarda iyi bir ısı yalıtımı özelliği sağladığı belirlenmiştir [5]. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub> kaplamalarda, TiO<sub>2</sub> oranı arttıkça kaplamanın mikrosertliği düşüş göstermektedir. Ancak bu durum yüksek sıcaklıklarda aşınma direnci istenen uygulamalarda kullanılmasına engel teşkil etmemektedir [6]. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompozit kaplamaların saf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamalara nazaran daha iyi erozyon aşınma direncine sahip olduğunu ileri sürülmektedir [7].

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (87/13) kaplamaların nano boyutta yapılandırılması ile klasik Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (87/13) kaplamadan yüzey pürüzlülüğünün 2 kat daha az, sürtünme katsayısı ve abrazyon aşınma miktarı düşük ve sertliği daha yüksek kaplamalar üretilmektedir [8]. Kaplama yöntemi ve

parametreleri, kaplama tozlar aynı olsa dahi kaplamaların özelliklerinde önemli rol oynamaktadır. Atmosferik plazma püskürtme APS) ve yüksek hızlı oksijen-yakıt HVOF) yöntemiyle yapılmış  $Al_2O_3-TiO_2$  (87/13) kaplamaların özellikleri incelenmiştir. Yapılan incelemede HVOF yönteminin APS yönteminden daha yüksek özellikler sergileyen kaplamalar üretilmesini sağladığı tespit edilmiştir [9].  $Al_2O_3$  ısı yalıtım malzemesi olarak yalıtım uygulamalarında kullanılmaktadır[10].

Nikel alaşımları (NiAl, NiCr, NiCrAlY, NiCoCrAlY) ısı püskürtme yöntemlerinde ara bağlayıcı olarak yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Kaplama tozu ile altlık malzemenin ısı genleşme katsayıları arasındaki farkın az olduğu durumlarda soğuma esnasında artık gerilmeler düşük seviyede kalacağından; iyi bir yapışma sergileyen, düşük porozite ve yüzey pürüzlülüğüne sahip kaplama elde etmek mümkündür. Altlık ve kaplama malzemesinin ısı genleşme katsayıları arasındaki fark fazla ise ara bağlayıcı kullanmak gerekir. Sert malzemeler kaplama malzemesi olarak kullanılırken biraz daha yumuşak, tok ve ısı genleşme katsayısı altlık ile kaplama malzemesi arasında olan malzemeler ara bağlayıcı olarak tercih edilmektedir[1].

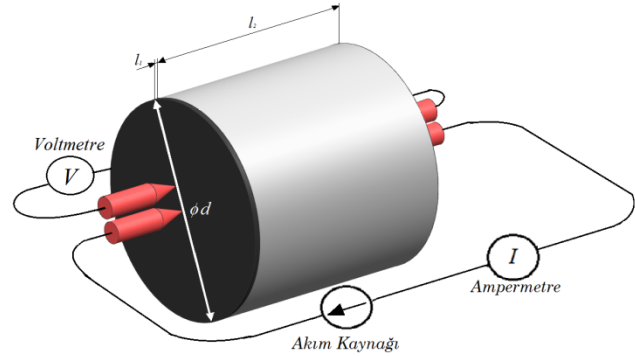
## 2. Materyal ve Yöntem

Al 6082 malzemeden imal edilmiş silindirik çubuklardan kesilen numuneler tornada çap  $\Phi$  20 mm ve boy 20 mm olacak şekilde işlenmiştir. İşlenen numunelerin kaplanacak yüzeyleri kumlama yapılarak pürüzlendirilmiş ve yabancı maddelerden temizlenmiştir. Kumlanan numunelerin yüzey pürüzlülüğü zımparalama cihazı ile istenen düzeye getirilmiştir.  $Al_2O_3-TiO_2$  (97/3) tozlarının şekli ve büyüklükler SEM yardımıyla incelenmiştir. Altlık numune,  $Al_2O_3-TiO_2$  (97/3) tozları ve  $Al_2O_3-TiO_2$  (97/3) kaplama görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir. Arzu edilen kaplama parametrelerine göre ayarlanmış püskürtme düzeneği ile kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Toz alev püskürtme yöntemi kaplama parametreleri Tablo 1'de verilmiştir. Kaplanmış numunelerin yüzeyleri kaplama işleminden sonra yabancı maddelerden arındırma maksadı ile temizlenmiştir.

Tablo 1. Toz alev püskürtme parametreleri

Püskürtme Parametreleri	Ni - Al (95/5) ara bağlayıcı	$Al_2O_3 - TiO_2$ (97/3) Toz
Oksijen Basıncı (bar)	4	4
Asetilen Basıncı (bar)	0.7	0,7
Hava Basıncı (bar)	2	4
Püskürtme Mesafesi (mm)	200	90
Toz Debisi (g/dak.)	80	15
Tane Büyüklüğü ( $\mu$ m)	45-106	5-20

Kaplanmış numunelerin elektriksel dirençlerinin ölçümü için dört nokta metodu kullanılmıştır. Numune üzerinde dört farklı noktaya ölçüm uçları bağlanmış ve karşılıklı ikili noktalardan Akım ve gerilim ölçümleri alınmıştır. Her bir numuneden beş kez ölçüm alınmıştır. Dört nokta ölçüm metodu ölçü aletleri ve akım kaynağının iç dirençleri ve kontak hatalarını ortadan kaldırmak maksadı ile tercih edildi. Şekil 2' de dört nokta ölçüm metoduna ait uygulama şeması verilmiştir. Altlık numunelerin direnç ölçümleri kaplama işleminden önce yapılmıştır. Ayrıca ölçüm devresinde doğru akım kaynakları kullanılmıştır.



Şekil 2. Dört nokta ölçüm metodu uygulama şeması.

Avometreler yardımıyla gerilim ve akım değerleri ölçüldükten sonra aşağıda verilen denklem (1) yardımıyla kaplamaların elektriksel dirençleri hesaplanmıştır.

$$R_{\text{kaplama}} = \frac{V}{I} - R_{\text{altlık}} \quad (1)$$

Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri TR200 yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı (profilmetre) ile yapılmıştır. Cihaz 160  $\mu$ m ölçüm aralığında 4 mN'luk bir kuvvet ile 2  $\mu$ m uç radyuslu uç kullanarak ölçüm yapmaktadır. Yüzey pürüzlülüğü ölçümü ile kaplama karakteristiği hakkında bilgi sahibi olunabilir. Tane boyutu büyük olan kaplama tozlarının tam olarak ergimeden püskürtülmesi sonucu elde edilen kaplamalar genel olarak yüksek pürüzlülük değerleri göstermektedir. Kaplamaların sertlikleri HMV-2T Vickers mikrosertlik ölçüm cihazı ile 15 s süre ile 200 g yük uygulanarak yapılmıştır. Her bir numune için beş farklı ölçüm alınmış ve ölçümlerin aritmetik ortalaması mikrosertlik değeri olarak hesaplanmıştır.

SEM (LEO 1430 VP) ve EDX incelemeleri yapılarak kaplamaların mikroyapıları ve altlık malzemeye bağlanma durumları hakkında bilgi edinilmiştir. Yüzeğe bağlanma durumlarını inceleyebilmek maksadı ile boyuna kaplama numuneleri üretilmiştir. SEM numunelerinin incelenen yüzeyleri ince bir karbon tabakası ile kaplanarak SEM mikroskobunda görüntü alınabilecek şekilde hazırlandı. Optik mikroskop yardımıyla incelenen alın numunelerine ait görüntüler, görüntü analiz programı (CLEMEX) yardımıyla incelenmiş ve numunelere ait porozite değerleri ölçülmüştür. Her bir numunenin on farklı bölgesine ait % porozite değerleri ölçülmüş ve ortalama porozite değerleri belirlenmiştir. Alın numuneleri 0,3 mm; 0,5 mm ve 1 mm olmak üzere üç farklı kalınlıkta üretilmiştir. Ni-Al (95/5) ara bağlayıcısız olan numuneler kalınlığına göre sırasıyla A, B, C grubu; Ni-Al (95/5) ara bağlayıcılı numuneler kalınlığına

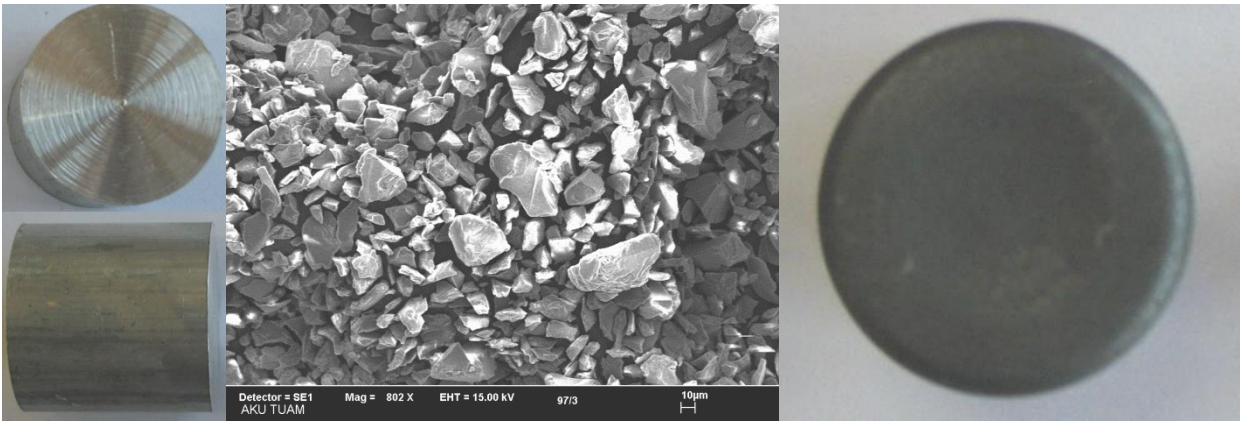


göre sırasıyla D, E, F grubu olarak isimlendirilmiştir. Ara bağlayıcının kalınlık değeri  $100 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$  'dir.

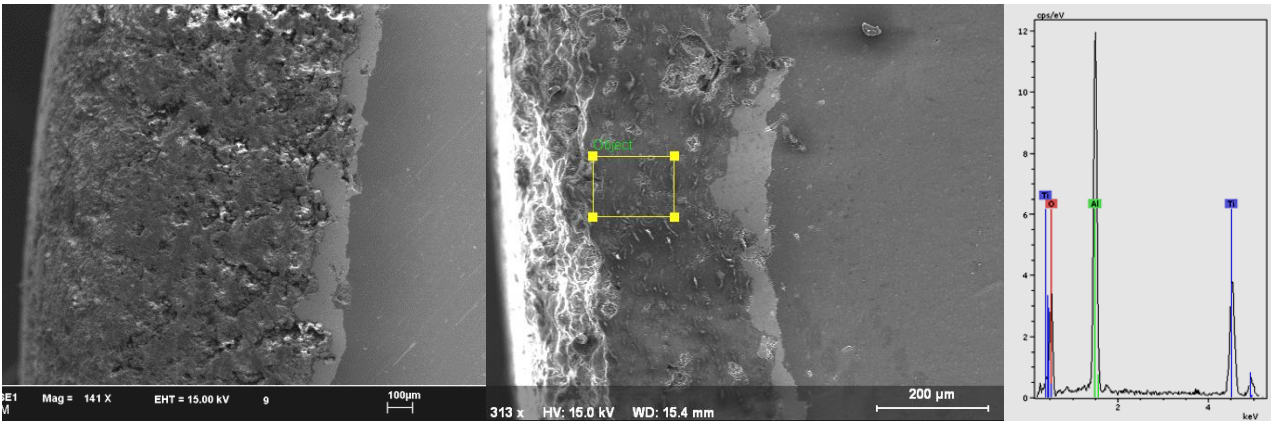
### 3. Bulgular ve Tartışma

Şekil 3'de üretilmiş olan F grubu bir boyuna numuneye ait kaplama mikrofrafisi verilmiştir. SEM görüntüsünde püskürtme esnasında tam olarak ergimemiş toz parçacıkları, porozite durumu ve soğuma kaynaklı mikroçatlaklar ve yüzeydeki pürüzler görülmektedir [5]. SEM görüntüsünde ara bağlayıcının sorunsuz bir şekilde kaplamanın altlık malzemeye bağlanmasını sağladığı görülmektedir. Bölgesel olarak kalınlık artışına bağlı olarak soğuma kaynaklı termal gerilmelerden dolayı kaplamanın ara bağlayıcıyı altlık malzemeden ayırdığı görülmüştür. A grubu numunelerde lokal olarak ayrılmalar görülmesine

karşın kalınlık artışına bağlı olarak B ve C grubu numunelerde kaplama ve altlık bağlanma yüzeyinde ayrılmalar olduğu tespit edilmiştir. Ara bağlayıcılı olan D, E, F grubu numunelerde sadece F grubu numunelerde lokal olarak ayrılmalar gözlenmiştir. Yapılan EDX incelemelerinde herhangi bir yabancı elemente rastlanmamıştır. Porozite değerleri kaplama kalınlığı arttıkça, atılacak paso sayısı arttığından dolayı kümülatif olarak artmaktadır. Ara bağlayıcılı D, E, F grubu numunelerde porozite değerlerinin nispeten daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Al 6082 altlık malzemenin sertliği  $114 \text{HV}_{0.2}$  olarak ölçülmüştür. Tablo 2'de kalınlığa artışına bağlı olarak numunelere ait mikrosertlik, püzülülük, porozite ve elektriksel direnç değerleri gruplara göre verilmiştir.



Şekil 1. (a) Al 6082 Altlık numune görünümü. (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (97/3) tozlarının SEM mikrofrafisi. (c) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (97/3) kaplanmış alın numunesinin üst görünüşü.

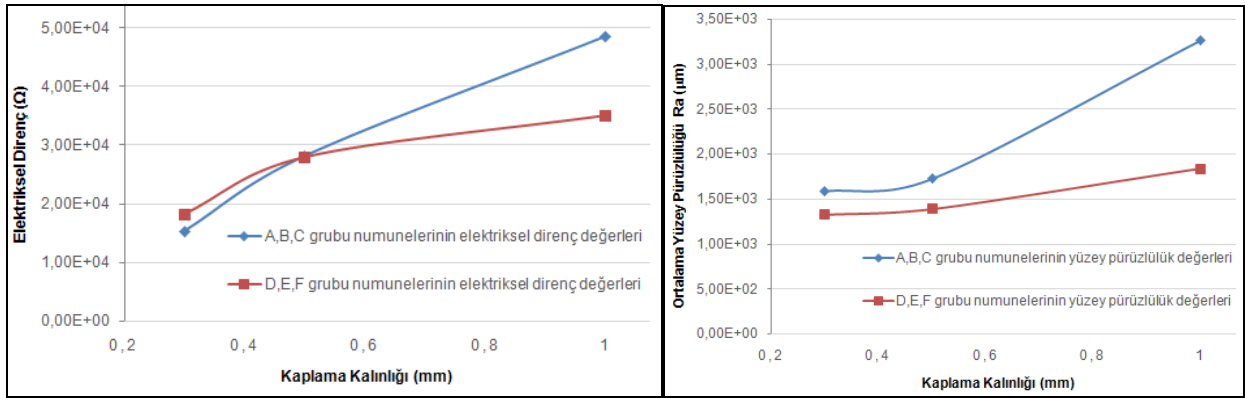


Şekil 3. (a) F grubu kaplamaya ait SEM mikrofrafisi. (b) F grubu numuneye ait EDX görüntüsü. (c) F grubu numuneye ait EDX grafiği.



Tablo 2. Kaplamanın mikrosertlik, yüzey pürüzlülüğü, porozite ve elektriksel direnç değerlerinin kalınlığa göre değişimi

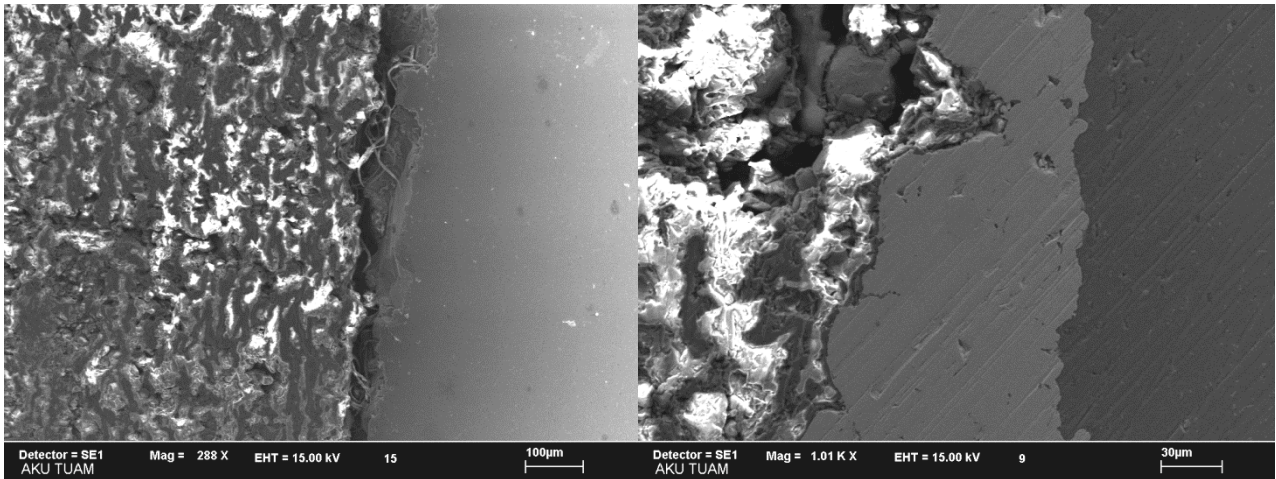
Kaplama Tipi	Grup	Kaplama Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )	Mikrosertlik ( $\text{HV}_{0,2}$ )	Ortalama Pürüzlülüğü ( $\mu\text{m}$ )	Yüzey Ra (%)	Porozite (%)	Electrical Resistance R ( $\Omega$ )
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (97/3)	A	300 $\pm$ 25	845	1589		17	0,015366
	B	500 $\pm$ 25	654	1727		18	0,028133
	C	1000 $\pm$ 25	561	3263		20	0,04853
Ni-Al ara bağlayıcı $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (97/3)	D	300 $\pm$ 25	895	1325		13	0,018206
	E	500 $\pm$ 25	685	1394		15	0,027939
	F	1000 $\pm$ 25	577	1836		16	0,035079



(a)

(b)

Şekil 4. (a) Kaplama kalınlığına bağlı olarak numunelerin elektriksel direnç değerlerinin değişim grafiği. (b) Kaplama kalınlığına bağlı olarak numunelerin yüzey pürüzlülük değerlerinin değişim grafiği.



Şekil 5. Sırasıyla 1 mm kalınlığa sahip C ve F grubu boyuna kaplanmış numunelerin dik kesitine ait SEM görüntüleri.

Kaplanmış numunelerin elektriksel direnç değerleri kaplama kalınlığı artışına bağlı olarak değişimi Şekil 4(a)'da verilmiştir. Ancak artış değerleri (1)'deki denklemdeki gibi lineer değildir. 0,3 mm kalınlıklı A,D grubu numunelerde ara bağlayıcıdan kaynaklı olarak D

grubu numunelerin elektriksel dirençleri nispeten daha yüksek çıkmıştır. 0,5 mm kalınlıklı B,E grup numuneleri bir birine yakın elektriksel direnç değerleri sergilemişlerdir. Buna sebep olarak; ara bağlayıcısız B grubu numunelerdeki porozite ve kaplamadaki lokal ayrılmalar

gösterilebilir. 1 mm kalınlıklı C,F grubu numunelerinde C grubu numunelerin elektriksel direnç değerleri F grubuna nazaran çok daha yüksek çıkmıştır. C grubu numunelerde görülen kaplama katmanlarındaki porozite miktarının artması ve ayrılmalar, elektriksel direnç değerlerinin yüksek çıkmasına neden olmuştur. Şekil 4(b)'de kalınlığa bağlı olarak pürüzlülük değerlerinin değişimi verilmiştir. Elektriksel ölçümler yapılırken avometredeki değerler salınım göstermektedir. Yüzey pürüzlülüğü yüksek olan numunelerde salınım miktarı aralığının daha yüksek olduğu görülmüştür.

Şekil 5'de C ve F grubu numunelerin dik kesitine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüldüğü üzere ara bağlayıcısız kaplamaların soğuması esnasında altlık yüzeyinden ayrılmalar gerçekleşmiştir. Kalınlık arttıkça bölgesel ayrılmalar katman olarak ayrılmalar şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Ara bağlayıcılı kaplamalarda bu duruma rastlanmamıştır.

#### 4. Sonuçlar ve Öneriler

Toz alev püskürtme yöntemi kullanılarak  $Al_2O_3-TiO_2$  (97/3) seramik tozlar, Ni-Al (95/5) ara bağlayıcılı ve bağlayıcısız olarak üretilen numunelerin mikroyapı ve fiziksel özellikleri incelenmiş olup, belirtilen kanıtlara ulaşılmıştır;

(1) Ni-Al (95/5) ara bağlayıcılı numunelerin, bağlayıcısızlara nazaran altlık malzemeye çok daha iyi bir yapışma sergilediği tespit edilmiştir. Zira A,B,C grubu numunelerde kalınlık artışına bağlı olarak kaplamanın altlık malzemeden ayrılma eğiliminin arttığı görülmüştür. Yüzey pürüzlülüğü değerleri kümülatif olarak kaplama kalınlığı artışına bağlı olarak artmıştır. Aynı kalınlık değerlerine sahip numunelerde ara bağlayıcılı numunelerin pürüzlülük değerleri ara bağlayıcısızlara göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

(2) Elektriksel direnç değerleri kaplama kalınlığı artışına bağlı olarak artış göstermiştir. Ancak artışın lineer olmadığı görülmüştür. Bu duruma porozite karakteristiklerinin neden olduğu düşünülmektedir. A,D grubu numunelerde elektriksel direnç değerleri, ara bağlayıcıdan dolayı D grubu numunelerde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Kalınlığa artışına bağlı olarak kaplamaların altlık yüzeyinden ayrılmasından dolayı ara bağlayıcısız numunelerin elektriksel dirençlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü değerlerinin elektriksel ölçümler esnasında ölçü aletinin salınımlı değerler göstermesine sebep olduğu görülmüştür.

(3) Mikrosertlik değişiminin kaplama kalınlığıyla olan etkileşimi ise kalınlık arttıkça mikrosertlik değerlerini azalmasına neden olduğu görülmüştür.

#### Teşekkür

**Bu çalışma Uşak Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: 2012 /TP001**

#### Kaynaklar

- [1] Pawlowski L.,The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. John Wiley&Sons Ltd, Chichester, 2008.
- [2] Trommer R.M. and Bergmann C.P.,Falme Spray Technology. Springer, London, 2015.
- [3] Bach F.W.,Laarmann A. And Wenz T., Modern Surface Technology. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2004.
- [4] Wanga, Y., et al., Microstructure, spallation and corrosion of plasma sprayed  $Al_2O_3-13\% TiO_2$  coatings, Corrosion Science, vol. 51, 2924–2931, 2009.
- [5] Heimann, R. B., et al., Measurement of the thermal conductivity of cold gas dynamically sprayed alumina-reinforced aluminum coatings between  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  and  $+200\text{ }^\circ\text{C}$ . New test method and experimental results, Surface&CoatingsTechnology, vol. 242, 141-145, 2014.
- [6] Girolamo, G.D., et al., Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed alumina-based coatings, Ceramics International, vol. 40, 12861–12867, 2014.
- [7] Yang, K., et al., Study on erosion–wear behavior and mechanism of plasma-sprayed alumina-based coatings by a novel slurry injection method, Tribology International, vol. 93, 29-35, 2015.
- [8] Żórawski, W., et al., Microstructure and tribological properties of nanostructured and conventional plasma sprayed alumina–titania coatings, Surface&Coatings Technology, vol. 268, 190-197, 2015.
- [9] Utu, I.D., et al., Properties of the thermally sprayed  $Al_2O_3-TiO_2$  coatings deposited on titanium substrate, Int. Journal of Refractory Metal sand Hard Materials, vol 51, 118-123, 2015.
- [10]Comite, A., et al., Thermal barrier coatings based on alumina microparticles, Progress in Organic Coatings, vol. 78, 124-132, 2015.

# COMPOSITE SURFACE COATING WITH DYNAMIC CASTING

## DİNAMİK DÖKÜM İLE KOMPOZİT YÜZEY KAPLAMA

Serdar Osman YILMAZ<sup>a</sup>, Mustafa ÖZKAYA<sup>b</sup>, İbrahim Savaş DALMIŞ<sup>c</sup>

<sup>a,b,c</sup>Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye, <sup>a</sup>oyilmaz@nku.edu.tr, <sup>b</sup>mozkaya@nku.edu.tr, <sup>c</sup>idalmis@nku.edu.tr

### Özet

Dinamik döküm yöntemi ile karbürlerin, döküm esnasında kalıp yüzeyine toplanması ile kaplama yapıldı. Kaplamada kullanılan karbür tozları bilyeli değirmende öğütülerek titreşimli elek yardımıyla sınıflandırıldı. Ebat ve miktarın etkisi incelenmek üzere, hazırlanan karbürler 150-2000µm arasında farklı ebatlarda ve 3-20 gr arasındaki miktarlarda kullanıldı. Matris malzemesi olarak küresel grafitli dökme demir kullanıldı. Döküm esnasında kalıp içinde dinamik döküm ile 0,135 MPa lık basınç oluşturuldu. Kalıp malzemesi olarak reçineli kum kalıp tercih edildi. Elde edilen numuneler kesilerek optik mikroskop altında incelendiğinde karbür tozlarının numune yüzeyinde 300-1600 µm arasında bir kaplama tabakası oluşturduğu gözlemlendi.

**Anahtar kelimeler:** Kaplama, kompozit, döküm

### Abstract

Coating was made by collecting the powder of carbide use dynamic casting. Powders that were used for coating has been grounded using ball grinder and has been classified using vibrating sieve. These carbide powders used in order to search the effect of different size and weight. Ductile cast iron has been used as matrix material. 0,135 MPa pressure has been generated at mold. Mold material is chosen as resin sand. When obtained samples are sliced and analyzed under optical microscope, powders of carbide are observed to form a coating of 300-1600 µm thickness on the sample surface.

**Keywords:** Coating, Composite, casting

### 1. Giriş

Her kompozit malzeme içerisinde matris ve takviye olmak üzere iki farklı bileşen bulunur. Bu bileşenler birbirinden farklı özelliklere sahiptir. Bir kompozit malzeme her iki bileşene ait özelliklerin birleşimi ile daha iyi özellikteki kombinasyonlarının elde edildiği çok fazlı bir malzeme olarak düşünülebilir [1]. Elde edilen özellikler kısmi olabileceği gibi elde edilen kompozitin tümüne yayılmış halde de bulunabilir. Yüzey kaplama yöntemi ile elde edilen kompozitlerde, kompozit malzemenin yüzeyi ile iç kısmında farklı özellikler elde edilir [2].

Çalışmada takviye olarak ferrokrom, matris olarak küresel grafitli dökme demir kullanılmıştır. Küresel grafitli dökme demir döküm kabiliyeti, işlenebilirliği ve mekanik

özelliklerinin iyi olması gibi özelliklere sahip olmasından dolayı, takım tezgahları yatakları kam milleri, piston ve silindir gibi yerlerde kullanılır. Ancak bununla birlikte zor hizmet şartlarında aşınma performansı sınırlıdır. Bu problem yüzey özelliklerini modifiye ederek domine edilebilir. [3]

Yapılan çalışmada üretim esnasında kompozit bir yüzey elde edilmesi amaçlanmıştır. Farklı boyutlarda hazırlanmış karbür taneleri döküm esnasında numune yüzeyine toplanarak kompozit bir yüzey tabakası oluşturması hedeflenmiştir.

### 2. Deneysel Çalışma

Deneyde kullanılan karbür tozlarının hazırlanması için yaklaşık olarak 5 cm çapında alınan  $M_7C_3$  karbür taneleri çeneli kırıcı yardımı ile 1-2 cm çapına kadar düşürülmüştür. Çeneli kırıcıdan çıkan taneler bilyeli değirmen vasıtası ile mikron mertebesine kadar küçültülmüş ve titreşimli elek vasıtası ile sınıflandırılarak 3,7,12,20 gr ağırlıklarında tartılmış ve tablo 1'de verildiği gibi hazırlanmıştır.

Tablo 1. Takviye Boyutları

Num. no	Takviye miktarı (gr)	Takviye boyutu (µm)
S11	3	<150
S12	3	150-250
S13	3	250-500
S14	3	1000-2000
S21	7	<150
S22	7	150-250
S23	7	250-500
S24	7	1000-2000
S31	12	<150
S32	12	150-250
S33	12	250-500
S34	12	1000-2000
S41	20	<150
S22	20	150-250
S43	20	250-500
S44	20	1000-2000

Numunenin modeli solidworks katı modelleme programı kullanılarak çizildikten sonra ahşap model hazırlandı. Reçineli kum kullanılarak, model yardımı ile kalıp

oluşturuldu. Hazırlanan  $M_7C_3$  karbür tozları kalıp içerisine konuldu ve döküm gerçekleştirildi.

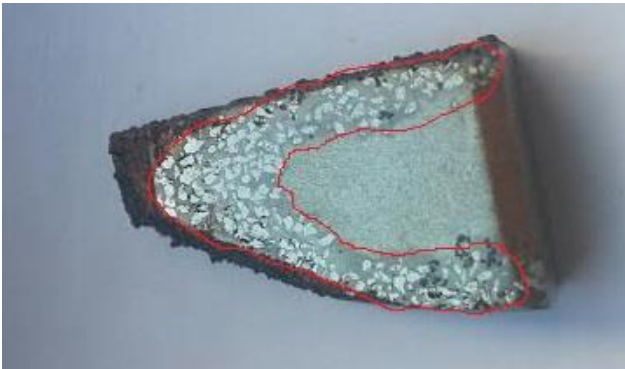
Döküm sonrasında elde edilen parçalardan (Resim 1) metalografi için uygun numuneler kesilerek hazırlandı. Kesilen numuneler parlatma cihazı ile parlatıldıktan sonra %2 nitrik asit ( $HNO_3$ ) %98 metil alkol ( $CH_3OH$ ) karışımı ile dağlandıktan sonra LEICA DM 750M marka mikroskop ile optik mikroskop fotoğrafları ve ZEISS EVO LS10 marka cihazda taramalı elektron mikroskop ile mikroyapı incelendi. Numunelerin sertlik analizleri QNESS Q10 M mikrosertlik cihazında 0.5 kg yük altında yapılmıştır.



Resim 1. Döküm Sonrası Numuneler

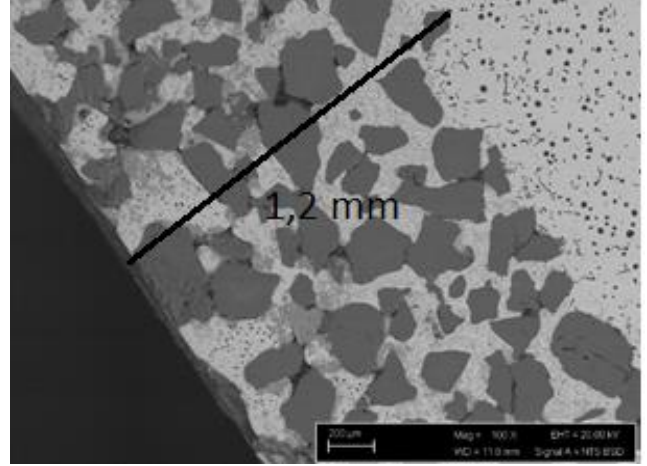
### 3. Sonuçlar

Yapılan çalışmada elde edilen sonuçlar ile numune yüzeyinde kompozit yapı oluştuğu tespit edilmiştir (Resim 2). Şekilde gösterilen işaretli bölge ile gösterilen yüzey  $M_7C_3$  takviyeli kompozit kaplamanın varlığını işaret etmektedir. Karbür tozları yalnızca numune ucunda değil yüzeye üretim esnasında homojen olarak dağılmıştır.



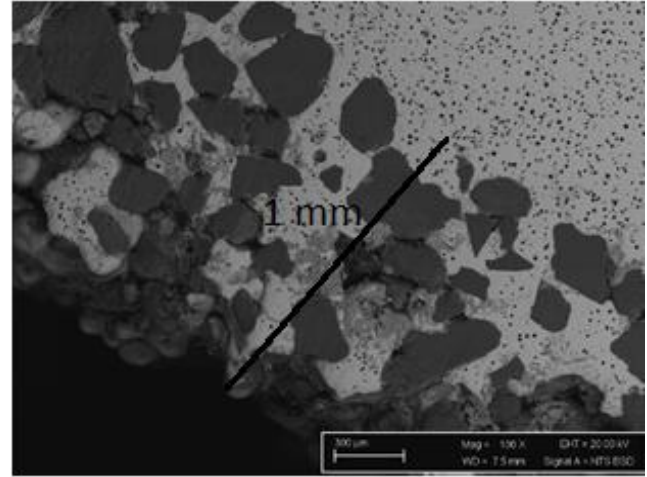
Resim 2. Numune kesit fotoğrafı

Kaplama kalınlıkları SEM görüntülerinde görüldüğü gibi farklılık göstermektedir. S33 kodlu numunede kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 1200  $\mu m$  olduğu SEM görüntüsünde (Resim 3) görülmektedir.

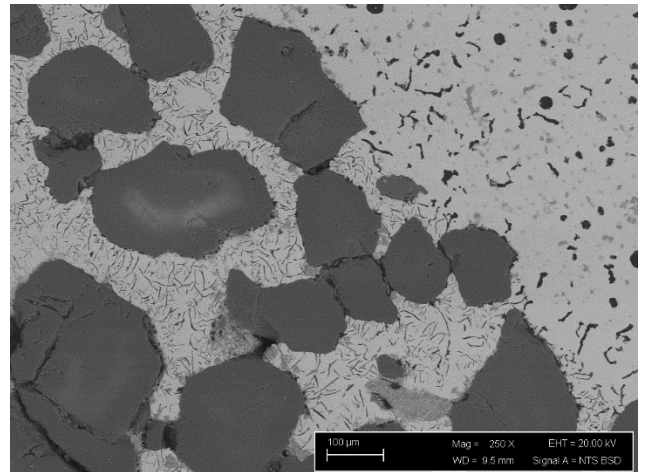


Resim 3. S33 kodlu numunenin SEM görüntüsü

S24 kodlu numuneden alınan SEM görüntüsünde (Resim 4) yüzeyde oluşan kaplama kalınlığı yaklaşık olarak 1000  $\mu m$  olduğu görülmektedir.



Resim 4. S24 kodlu numunenin SEM görüntüsü



Resim 5. S33 kodlu numunenin SEM görüntüsü

Ana malzeme olarak küre grafitli dökme demir kullanıldı. Mikroyapı görüntülerinden ana yapının küre grafitli dökme demir olduğu görülmektedir. Ancak, Resim 5' de görüldüğü üzere takviye olan kısımda grafitler lamel şeklindedir.  $M_7C_3$

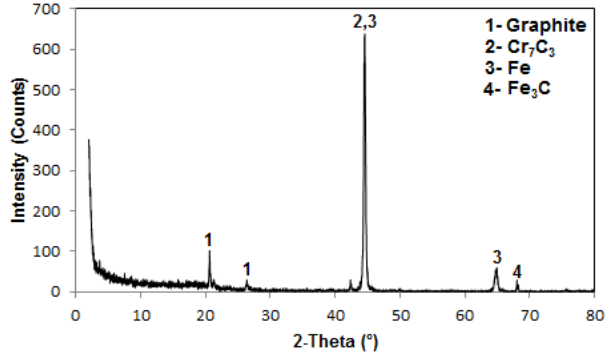


karbürlerin eriyiğın soğumasını hızlandırarak grafitlerin küreselleşmesini engellemiştir [4]. Bazı numunelerin mikrosertlik analizleri Tablo 2.de gösterilmiştir. Elde edilen değerlere bakıldığında en büyük değerlerin ölçüldüğü noktalar grafit taneleri orta değerlerin olduğu noktalar  $M_7C_3$  karbür taneleri en düşük değerlerin ölçüldüğü noktalar ise matris malzemesi olan küresel grafitli dökme demir olduğu söylenebilir.[5]

Tablo 2 Mikrosertlik analizi

Numunelerin Mikrosertlik Analizi (HV)		
S24	S33	S42
272	222	234
242	280	290
290	201	452
351	222	627
639	255	906
695	359	1904
974	398	834
1080	393	639
1447	1560	1939
750	1842	1785
843	222	1300

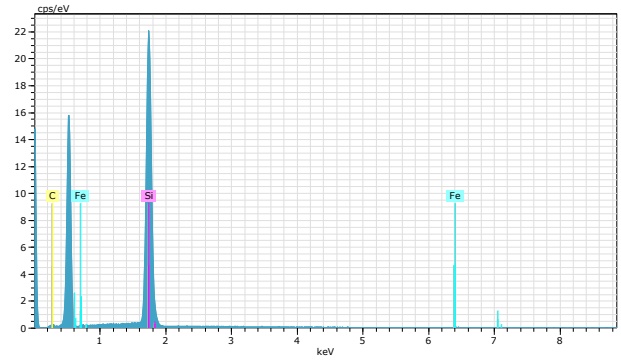
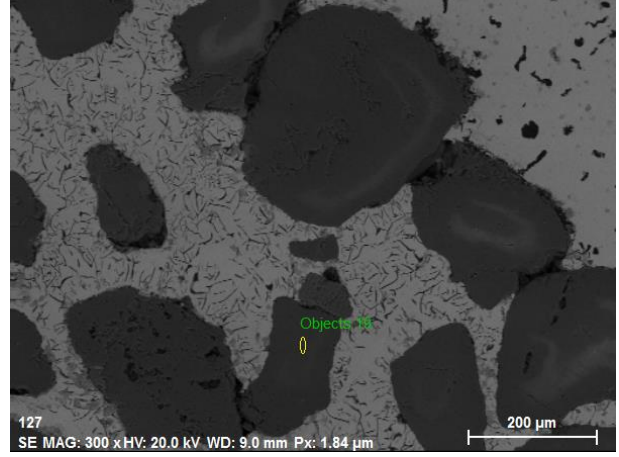
S24 kodlu numunelerinin XRD sonucu şekil 1' de gösterilmiştir. ...



Şekil 1. S24 numunesinin XRD sonucu

XRD sonucu bize yapıda bulunan takviyenin  $M_7C_3$  karbürü olduğunu ve ayrıca grafitin serbest olarak bulunduğunu göstermektedir.

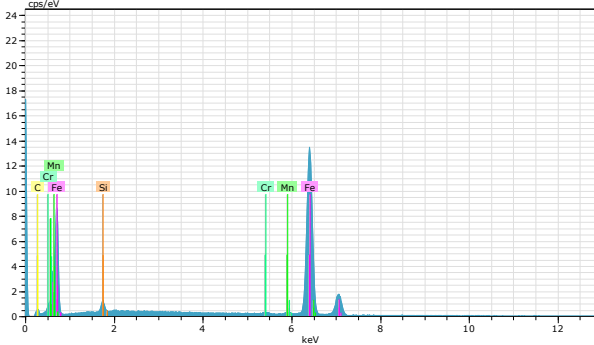
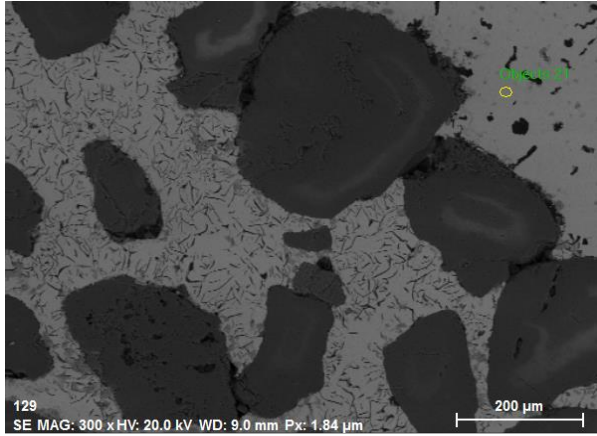
Yüzeyden EDS analizleri alınmıştır (Şekil 2) EDS analizleri takviye ve matristen alınarak XRD sonuçları ile uyumu karşılaştırılmıştır. Bu sonuçların uyum içinde olduğu, kaplama yüzeyinde grafit oluşumunun yanında harici olarak katılan karbür takviyelerinin de bulunduğu görülmektedir.



	Wt %	Wt %	at %	Wt %
Si 14	27.29	72.65	54.28	1.19
C 6	9.71	25.85	45.16	2.11
Fe 26	0.56	1.49	0.56	0.06

Şekil 2.  $M_7C_3$  Karbür EDS Analiz Sonuçları





	Wt %	Wt %	at %	Wt %
Fe 26	86.82	90.67	72,26	2.34
C 6	6.30	6.58	24.39	1.32
Si 14	1.36	1.42	2.24	0.09
Mn 25	0.75	0.78	0.64	0.06
Cr 24	0.53	0.55	0.47	0.05

Şekil 3. Matris EDS Analiz Sonuçları

### 3. Genel Sonuçlar

1- Çalışmada dinamik döküm ile tarım aletinin kompozit olarak üretilebilirliği görülmüş oldu.

2- Tarım aleti olarak kullanılan kazıcı uçlar küresel grafitli dökme demir matrisli ve M7C3 takviyeli kompozit olarak üretildi.

2- Numune yüzeyinde oluşan kompozit kalınlığı ortalama 1000-1200 µm kalınlığındadır.

3- M7C3 karbür tozlarının bulunduğu kısımlarda karbür tanecikleri matrisin soğuma hızını artırarak matrisde bulunan grafitlerin küreselleşmesini engellemiştir.

**Bilgi:** Bu çalışma, Mustafa ÖZKAYA'nın devam etmekte olan yüksek lisans tezinden türetilmiştir.

### Kaynaklar

- [1] Callister, W.D. and Rethwisch, D. G.. Metarial science and engineeing, 8th edition, John Wiley & sons 2011.
- [2] Lin, X, Liu, C, Xiao, H, Fabrication of Al-Si-Mg functionally graded materials tube reinforced with in situ Si/Mg<sub>2</sub>Si particles by centrifugal casting, Composites:Part B, Vol.45, 8-21, 2013

[3] Jeshvaghani, R.A., Jaberzadeh, M., Zohdi, H. and Shamanian, M.. Microstructural study and wear behavior of ductile iron surface alloyed by inconel 617, Metarial and Desing. Vol. 54, 491-497, 2014.

[4] Peng, Y.C, Jin, H.J. Li and G.L. Influence of cooling rate on the microstructure and properties of a new wear resistant carbidic austempered ductile iron (CADI), Materials Characterization. Vol 72, 53-58, 2012

[5] Rajan, T. P D, Pillai, R. M., Pai, B. C., Characterization of centrifugal cast functionally graded aluminum-silicon carbide matrix composites, Metarial Characterization, Vol. 61, 923-928, 2010

# INCREMENTAL FORMING OF INCLINED SURFACES FOR AA 5754

## AA 5754 SAC MALZEMESİ İÇİN EĞİMLİ YÜZEYLERİN ARTIŞLI ŞEKİLLENDİRİLMESİ

Göloğlu, C.<sup>a</sup> ve Bulut, C.<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Karabük Üniversitesi, 78050 Karabük, E-posta: cgologlu@karabuk.edu.tr

<sup>b</sup>Silivri Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi, 34570 Silivri/İstanbul E-posta: cevdetbulut@hotmail.com

### ABSTRACT

Incremental Forming (IF) is used for responding customers' sheet forming requests which are special and in less quantities. In this paper, a prototype sheet metal part with an inclined wall at 40° and various surface depths between 7-10 mm is formed by using IF. Forming analysis is made for the sheet metal model by ANSYS/LS-Dyna and Forming Limit Diagram (FLD) is obtained for learning its formability properties. The theoretical results and the results obtained from the experiments formed by Taguchi experiment design are compared. Four different factors (ball diameter, coating, vertical feed, and lubrication) and three levels are used in the experiments. The effective factor and levels are determined and verification experiments are conducted.

**Key words:** Incremental forming, Taguchi Experiment Design, AA 5754.

### ÖZET

Müşterilerin artan özel ve az sayıdaki sac şekillendirme taleplerini daha ucuza mal edebilmek amacıyla Artışlı Şekillendirme (AŞ) kullanılmaktadır. Bu makalede AŞ yöntemi ile duvar eğim açısı 40° olan 7 ile 15 mm arasında değişik derinliğe sahip bir eğimli yüzey şekillendirilmiştir. ANSYS/LS-Dyna programı ile ilgili ürün modelinin şekillendirme analizi yapılmış, Şekillendirme Sınır Diyagramı (ŞSD) grafiği kullanılarak sac malzemenin şekillendirme özelliği hakkında ön bilgi edinilmiştir. Taguchi deney tasarımına göre belirlenen deneysel çalışmalar yapılarak, teorik ve uygulama sonuçları karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışmalar için dört farklı parametre (bilye çapı, kaplama, dikey ilerleme ve yağlama) ve üçer adet seviye değerleri belirlenmiştir. Deneyler sonucunda en etkin parametre ve seviyeler saptanmıştır ve doğrulama deneyleri için üçer adet deney yapılmıştır.

**Anahtar Sözcükler:** Artışlı Şekillendirme, Taguchi Deney Tasarımı, AA 5754.

### 1. GİRİŞ

Artışlı Şekillendirme az miktarda üretim sayısına imkân vermesi ve az sayıda üretim için yeni üretim kurgularını edinme zorunluluğunu ortadan kaldırmasıyla ön plana çıkmaktadır. Bu araştırmada artışlı şekillendirme için bir Bilgisayarlı Sayısal Denetimli (BSD) dik işleme merkezi, bir kalıp, yapılacak şeklin negatif ya da pozitif şablonu, bütün

şekillendirme süreci boyunca levhayı doğru pozisyonda tutmak için bir levha tutucu ve levhayı şekillendirmek için iş miline takılmış uygun bir zımba (susta) yeterlidir [1]. Levhanın altındaki kalıbın varlığı parça geometrisi ve boyutsal dayanıklılığın başarısını sağlamak için çok önemlidir. Kullanılacak metal kalıp için pahalı bir materyal kullanmak gerekli değildir, BSD makinesinde artışlı sac şekillendirme uygun kalıp malzemeleri olarak çelikler, polimerler, termoset reçineler, sert ağaçlar vb. malzemeler olabilir [2].

Bu çalışmada prototip bir fotoğraf makinası ön kapağının AA 5754 malzemesinden artışlı şekillendirilmesi Taguchi deney tasarım yöntemi kullanılarak yapılmış, ANSYS/LS-Dyna yazılımı ile sonular kıyaslanmıştır.

### 1.1. Deney Malzemesi

Artışlı şekillendirme yöntemiyle şekillendirilmesi hedeflenen AA 5754 malzeme 1 mm lik sac levhadan 235×235 boyutlarında kesilerek hazırlanmıştır. Şekillendirme esnasında sac malzeme üzerindeki noktaların yer değiştirmesini ölçmek için sac parçalarının üzerine şekillendirilecek parçanın boyutlarını saracak şekilde 120×120 mm ebatlarında ve 2 mm çapında dairelerle desenler oluşturulmuştur. Deney malzemesinin kimyasal bileşimi Çizelge 1'de, fiziksel özellikleri Çizelge 2'de verilmiştir. Malzemenin şekillendirilmesi esnasında eniyilenim parametre değerlerini belirlemek için Taguchi L<sub>9</sub> dikey dizinine göre dört farklı parametre ve üç seviye belirlenmiştir (Çizelge 3).

Çizelge 1 Alüminyum sac metalin kimyasal özellikleri

	Al	Si	Fe	Mn	Mg	Cu	Ti	Zn	Cr
A5754 Balance	0,11	0,32	0,37	2,72	0,041	0,014	0,013	0,068	

Çizelge 2 AA 5754 malzeme mekanik özellikleri

Yoğunluk [kg/m <sup>3</sup> ]	2643
Young's modülü [GPa]	70,23
Poisson's oranı [NUXY]	0,33
Tangent modülü [MPa]	416
Akma gerilmesi [MPa]	104

Çizelge 3 Parametreler ve seviyeleri

L <sub>9</sub>	Seviye 1	Seviye 2	Seviye 3
Bilye çapı [mm] - A	8	10	12
Kaplama - B	TiAlN	TiN	CrN
Dikey ilerleme [mm] - C	0,3	0,5	0,7
Yağlama - D	Gres yağı	Bor yağı	Makine yağı

### 1.2. Bilya çapı

Artışlı şekillendirmede bilye çaplarının şekillendirme üzerindeki etkilerini araştırmak ve şekillendirme için en ideal çapı bulabilmek için bilye çapı olarak 8, 10 ve 12 mm'lik çaplarda bilyeler kullanılmıştır.

### 1.3. İlerleme

Modeller için SolidCAM programında farklı takım yolları denenerek, en uygun takım yolunun sabit Z olduğuna karar verildikten sonra 1 mm den başlayıp 0,1 mm ye kadar dikey ilerleme değerleri denenmiştir. Bu denemelerin G kodları üretildikten sonra düzenlenerek ANSYS programına aktarılmıştır. Modelin analizi ANSYS/LS-DYNA da yapılmıştır. LSPREPOST ta ŞSD grafikleri çıkarılarak yorumlanmıştır. Şekillendirme esnasında şeklin yüzeyinin düzgün çıkması ve numunede yırtılmaları asgariye indirmek için 0,3 , 0,5 ve 0,7mm değişik dikey ilerleme parametreleri kullanılmasına karar verilmiştir.

### 1.4. Kaplama

Susta takımlar farklı özellikleri nedenlerinden dolayı değişik kaplamalarla (TiAlN, TiN, CrN) kaplanması gereği duyulmuştur [3].

### 1.5. Yağlama

Yağlamanın artışlı şekillendirmeye etkisinin araştırılması ve sac plaka ile zımba arasındaki sürtünmeyi en aza indirmek için yağlayıcı olarak makine yağı olarak BSD tezgahların kızaklarının yağlanması kullanılan WAYLUB kızak yağı, BSD tezgahlarında soğutma sıvısı olarak kullanılan bor yağı emülsiyonu ve gres yağı kullanılmıştır.

## 2. DENEYLER İÇİN BİLGİSAYAR DESTEKLİ İMALAT TEZGAH KODLARININ ÜRETİLMESİ

Deney numuneleri seçilen parametre değerlerine göre SolidWorks programı ile modellenerek imalat için gerekli makine kodları SolidCAM programında çıkartılmış FANUC-OM son işlemci dönüşümleri gerçekleştirilmiştir. Sacın düzgün şekillenebilmesi için diğer takım yolları denenerek ideal takım yolunun sabit Z olduğuna karar verilmiştir. Kodlar üretilirken Çizelge 4'deki bilye çapı ve dikey ilerleme dikkate alınıp sabit Z takım yolu kullanılarak üretilmiştir [4].

Çizelge 4 Taguchi yöntemine göre L<sub>9</sub> dikey dizin deney parametre değerleri

Deney No	Bilye Çapı [mm]		Dikey ilerleme [mm] C	Yağlama D
	A	B		
D1	8	TiAlN	0,3	Gres
D2	8	TiN	0,5	Bor yağı
D3	8	CrN	0,7	Makine yağı
D4	10	TiAlN	0,5	Makine yağı
D5	10	TiN	0,7	Gres
D6	10	CrN	0,3	Bor yağı
D7	12	TiAlN	0,7	Bor yağı
D8	12	TiN	0,3	Makine yağı
D9	12	CrN	0,5	Gres

### 2.1 Susta Takımın Hazırlanması

Susta takım olarak 12 mm çapında ve 120 mm uzunluğunda indüksiyonlu paslanmaz çelik çubuklar alın yüzeyleri BSD torna tezgâhında işlenip, bilyelerin tam eksene monte edilebilmesi için alın yüzeyine punta delikleri açılmıştır. Daha sonra bilyeler mil üzerine kaynatılarak TİTANİT [2] firmasının tesislerinde her çap için üç değişik kaplama yapılması suretiyle toplam dokuz adet susta takım hazırlanmıştır (Şekil 1).



Şekil 1 Örnek kaplamalı susta takım.

### 2.2. Takım Tutucu

Hazırlanan susta takımların BSD dik işleme merkezine bağlanabilmesi için deneyin yapılacağı tezgâh dikkate alınarak BT40 takım tutucu ölçüleri temel alınıp özel bir takım tutucu hazırlanmıştır (Şekil 2). Bu takım tutucu da susta takımın dikey eksende hareketini sağlamak için LME serisi rulmanlar kullanılmıştır. Takım tutucu içerisine; BSD tezgâha gelen yükleri sönmölemek için 700 kN'luk yay yerleştirilmiştir.



Şekil 2. BT 40 takım tutucu.

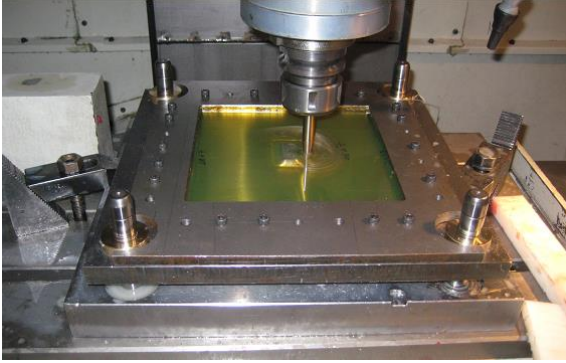
### 2.3 Şekillendirme Kalıbı

Deney için, kalıp seti SolidWorks programında tasarımı yapıldıktan sonra; plakalar halindeki malzemeden 350×350 ebatlarında kesilmiştir. Erkek kalıp alt plaka üzerine civatalar ile monte edilmesi için üç adet M10 vida çekilmiştir. Kalıp elemanlarından plaka ve baskı plakası arasına sac malzemenin yerleştirilmesi için bu plakaların iç kısımları 200×200 boyutlarında boşaltılmıştır. Üst plaka, baskı plakası, destek kalıp ve dört adet

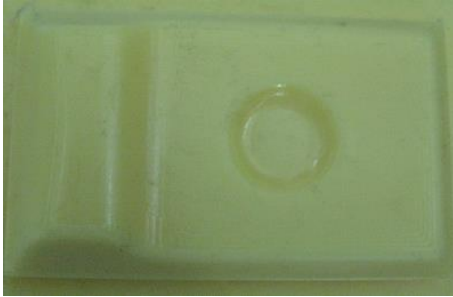
sütundan oluşan bir düzeneğe hazırlanmıştır. Sac malzeme bakı plakası ile üst plaka arasına civatalar ile sabitlenmiştir. Susta takım kodları takip ederek aşağı indikçe plakalar arasında sabitlenmiş olan sac da sütunlar yardımıyla dikey ilerleme kadar incek şekilde tasarlanmıştır (Şekil 3).

#### 2.4. Destek Kalıbı

Yapılan analizlerde dikey ilerlemenin azalmasıyla şekillendirme derinliğinin arttığı ve yırtılmaların olmadığı görülmüştür. Ancak bazı kısımlarda sac kalınlığının azalması tespit edilmiştir. Parçadaki kalınlık ve gerilme değerleri ölçülmüştür. Bu değerlere göre şeklin duvar açıları değiştirilerek ideal şekillendirme derinliği elde edilmiştir. Şekil 0.'de serbest yüzeylerden oluşan destek kalıbı görülmektedir.



Şekil 3 Deneysel ortamda kullanılan kalıp seti.



Şekil 0. Fotoğraf makinesi kapağı destek kalıbı

#### 3. DENEYİN YAPILIŞI

Deneysel TAKSAN TMC 550 V BSD dik işleme merkezinde yapılmıştır. Seçilen parametrelere göre deneyin yapılabilmesi için; kalıp tezgah tablasına bağlanmadan önce üç adet M10 civata ile destek kalıp, kalıp alt tablasına monte edilmiştir. İşlenen destek kalıbı, kalıp setine monte edildikten sonra komparatör ile paralellığı sağlanıp üzerinde bitirme talaşı ile işlenmiştir. Kalıp üzerindeki civataların tümü gevşetilip bir köşedeki civatalar çıkarılarak sacın sürülerek kalıba bağlanması sağlanmıştır. Sac malzeme, şekillenecek parçanın uzun tarafı hadde yönüne dik olacak şekilde kalıba yerleştirilmiştir. Civatalar iyice sıkılarak sacın kayması engellenmiştir. İlk olarak gres yağlı deneyler yapılmıştır. İkinci olarak makine yağı kullanıldıktan sonra soğutma sıvısıyla da üç adet deney yapıldıktan sonra destek kalıbı için aynı işlemler yapılmıştır. Sac malzeme kalıba bağlanırken haddeleme yönü

tafinde işlenecek parçanın en uzun tarafı haddeleme yönüne dik olacak şekilde yerleştirildikten sonra sıkılmıştır. Eğer işlemler haddeleme yönüne paralel olursa başarısızlıkla sonuçlanacağı öngörülmüştür [6].

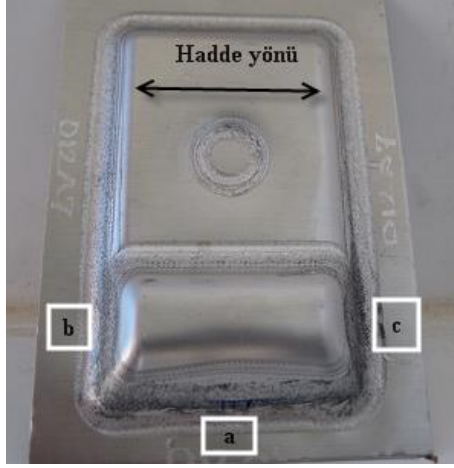
#### 4. DENEYLER VE TARTIŞMA

Denyede üzerinde çalışma yapılan parka 7-15 mm derinliğinde olan fotoğraf makinesi ön kapağı modelinin LS-DYNA programı ile analizi yapıldıktan sonra deneysel çalışmaları da yapılarak araştırmalar iki yaklaşım ile değerlendirilmiştir. AA 5754 malzemenin artışı şekillendirmede serbest yüzeylere sahip parçaların şekillenme davranışlarını incelenmiştir. Serbest yüzeylere sahip parçalarda gerilmelerin daha fazla olmasından dolayı yırtılmaların daha erken oluşması kaçınılmazdır [4-5].

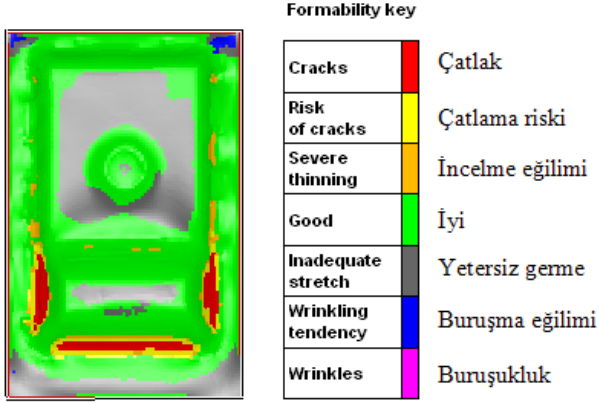
Eğimli yüzeylere sahip fotoğraf makinesi parçasının Deney No D7'ye göre analizi yapılmıştır. Deneyde (D7) bilye çapı 12 mm, dikey ilerleme 0,7 mm, parça derinliği 15 mm dir. Gerçek deneyde ise aynı parametrelere ek olarak ve yağlayıcı olarak ta BDİ tezgâhlarda kullanılan soğutma sıvısı (bor yağı), kullanılmıştır. Tüm deneylerin yapımında iş mili devir sayısı 800 dev/dak ve takım ilerlemesi 1000 mm/dak olarak korunmuştur. Simülasyon için bu parametrelerin seçilmesindeki amaç; bilye çapı ve dikey ilerlemenin maksimum olmasından dolayı parça üzerinde oluşabilecek maksimum yırtılma ve gerilmelerin bu parametrelerle oluşabileceği varsayılmıştır. Seçilen bu parametrelerle yapılan analizde Şekil 5'de a, b, c ile gösterilen kısımlarda yırtılmalar oluşmuştur. Şekil 6'da kırmızı renkli kısımlar parça üzerindeki yırtılmaları, sarı renkler yırtılma riski olan kısımları ifade etmektedir. Simülasyon programı ile yapılan deneyler ile gerçek deneyler kıyaslandığında aynı yerlerden yırtılmaların olduğu görülmektedir. Bu parçanın yapımı sırasında hadde yönüne dik kısımlarda ki gerilme hadde yönündeki kısımdan daha fazla olmasına rağmen hadde yönünde olan kısım da daha fazla yırtılma görülmektedir. Yırtılmanın olduğu yerler için gerilmenin etkili olmasıyla birlikte hadde yönünün de etkisinin olduğunu söylenebilmektedir.

Fotoğraf makinesi kapağına ait ŞSD grafiği incelendiğinde sınır çizgisi üzerinde bulunan kırmızı renkli işaretler parça üzerindeki yırtılmalar görülebilmektedir (Şekil 7). Kırmızı, sarı, turuncu ve yeşil renklerle gösterilen bölgeler de kırmızı renkli bölge çatlakların oluştuğunu, sarı renkli bölge çatlakların oluşabileceği riskli bölgeyi, yeşil bölge iyi bir şekillendirmenin olabileceğini ve turuncu bölge ise malzemede incelmeye eğiliminde olan kısımları ifade etmektedir.



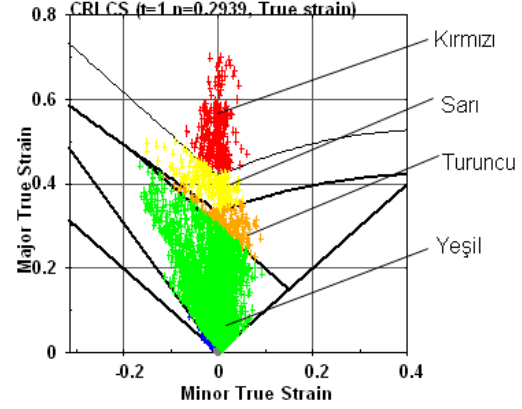


Şekil 5. D7 için fotoğraf makinesi duvar kalınlıklarının ölçüm yerleri

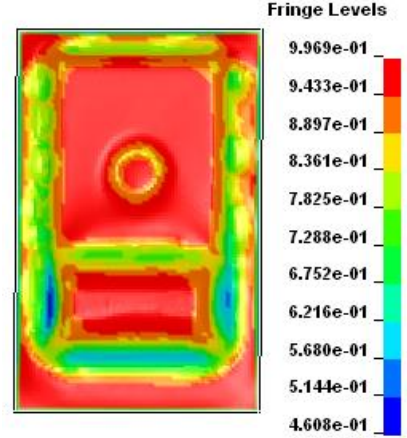


Şekil 6. Fotoğraf makinesi D7 deneyinin LS-DYNA ile analizi

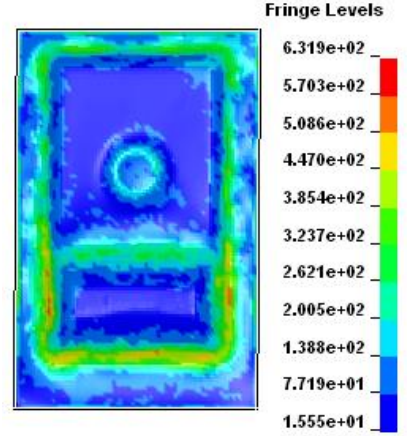
LS-PREPOST programı kullanılarak fotoğraf makinesi kapağına ait parça kalınlık dağılımı Şekil 8'de Şekil görülmektedir. Benzeşim sonrası parçadaki asgari kalınlık değeri 0,46 mm olarak ölçülmüştür. Şekil 9'da parça üzerindeki Von-Misses gerilme dağılımı da kullanılarak parçadaki hataların nerelerde oluşabileceği hakkında ön bilgi edinilebilir. Benzeşim programı ile yapılan deneyde parça üzerindeki minimum kalınlık yerleri tespit edilmiştir ve bu yer referans alınarak parça üzerine taşınmış ve bu noktalardan dört adet okuma yapılmıştır (Çizelge 5). Tüm deney parçaları için aynı işlem tekrarlanmıştır.



Şekil 7. Fotoğraf makinesi FD7 deneyi ŞSD grafiği.



Şekil 8. Fotoğraf makinesi FD7 deneyi kalınlık dağılımı.



Şekil 9. Fotoğraf makinesi FD7 deneyi Von Mises gerilme dağılımı.

Fotoğraf makinesi kapağı deney parçalarında Şekil 5'de a ile gösterilen yer yırtılmaldan dolayı bu noktalardan ölçüm yapılamamıştır. Bu noktadan yapılan ölçümler Taguchi deneyi tasarımını etkileyeceğinden, parametreler yan yüzeylere (Şekil 5 b ve c) göre belirlenmiştir. Taguchi deney tasarımı yöntemine göre yapılan değerlendirme neticesinde şekillendirme üzerindeki etkileri görülmüştür. ANOVA analizi sonucunda fotoğraf makinesi kapağının şekillenmesinde en etkili parametreler sırayla %42,7 ile dikey ilerleme, %40,8 yağlama, %14,8 kaplama, %1,7 bilye çapı olarak tespit edilmiştir (Çizelge 6).



Çizelge 5 Fotoğraf makinesi tüm deneylerin kalınlık ölçümleri

Deney No	Bilye çapı [mm]	Kaplama	Dikey adım [mm]	Yağlama	Okuma [mm]	1Okuma [mm]	2Okuma [mm]	3Okuma [mm]	4Ortalama [mm]
D1	8	TIAIN	0,3	Gres	0,52	0,5	0,5	0,46	0,50
D2	8	TIN	0,5	Boryağı	0,41	0,46	0,44	0,49	0,45
D3	8	CrN	0,7	Makina yağı	0,55	0,57	0,62	0,58	0,58
D4	10	TIAIN	0,5	Makina yağı	0,55	0,63	0,5	0,59	0,57
D5	10	TIN	0,7	Gres	0,54	0,56	0,51	0,5	0,53
D6	10	CrN	0,3	Boryağı	0,45	0,46	0,42	0,4	0,43
D7	12	TIAIN	0,7	Boryağı	0,53	0,5	0,51	0,53	0,52
D8	12	TIN	0,3	Makina yağı	0,45	0,5	0,48	0,46	0,47
D9	12	CrN	0,5	Gres	0,5	0,48	0,49	0,51	0,50
D10	12	-	0,7	-	0,61	0,61	0,55	0,55	0,58

Çizelge 6 Şekillenmeye etki eden parametrelerin yüzdeleri

Parametreler	%
Bilye çapı [mm] - A	1,7
Kaplama - B	14,8
Dikey ilerleme [mm] - C	42,7
Yağlama - D	40,8

Fotoğraf makinesi kapağı deney değerlendirme sonuçlarından alınan verilere göre en ideal parametrelerin seviyeleri  $A_2B_1C_3D_3$  olarak belirlenmiş ve doğrulama deneyleri yapılmıştır. Doğrulama deneyleri için benzeşim yapılarak gerçek deneyler ile kıyaslanmıştır.

Bor yağı soğutma sıvısıyla yapılan tüm deneylerde yırtılmalar oluşmuş ve parça yüzeyleri de pürüzlü olmuştur. Gres yağı ve makine yağı kullanılarak yapılan deneylerde sadece bilye çapı 12 mm ve dikey ilerleme 0,5 mm olan değerlerle yapılan deney parçasının arka kısmında küçük çapta bir yırtılma meydana gelmiştir. Yırtılmanın olduğu kısım hadde yönüne paraleldir. Gres yağı ve makine yağı kullanılarak yapılan diğer deneylerde herhangi bir yırtılma gözlemlenmemiştir. Yüzey pürüzlülüğü soğutma sıvısı kullanılarak yapılan deneylere göre çok daha düzgündür. Soğutma sıvısı ile yapılan deneylerde yırtılma; dikey adım küçük olduğunda sadece arka kısımda (hadde yönüne paralel), dikey adım arttığında arka ve yanal kısımlarda da görülmektedir. Yukarıdaki yüzey pürüzlülük ifadeleri, herhangi bir cihazla ölçülmeyip sadece gözle değerlendirilmiştir.

Çizelge 7 Fotoğraf makinesi kapağı doğrulama deneyleri ölçümleri

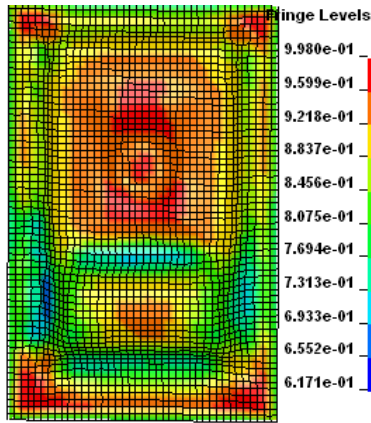
Deney No	Bilye çapı	Kaplama	Dikey adım	Yağlama	Okuma (mm)	1Okuma (mm)	2Okuma (mm)	3Okuma (mm)	4Ortalama (mm)
Doğrulama Deney1	10	TIAIN	0,7	Makine yağı	0,63	0,60	0,58	0,60	0,60
Doğrulama Deney2	10	TIAIN	0,7	Makine yağı	0,59	0,57	0,59	0,60	0,59
Doğrulama Deney3	10	TIAIN	0,7	Makine yağı	0,59	0,57	0,59	0,61	0,59
Benzeşim Deney1	10	LS-DYNA	Deneyi		0,60	0,60	0,64	0,64	0,62

#### 4.1. Fotoğraf Makinesi Kapağı Doğrulama Deneyleri

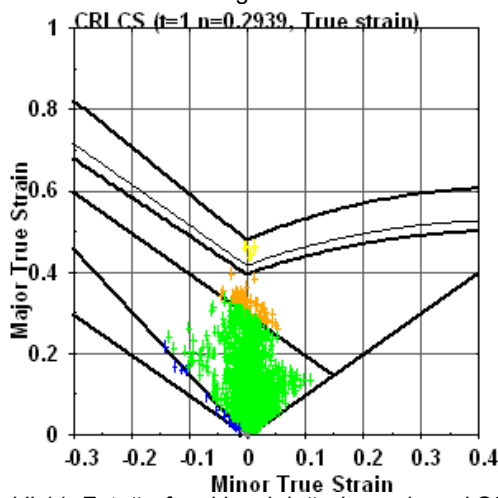
Elde edilen ideal parametrelerle doğrulama deneyleri için üç adet deney yapılmıştır. Bu deneylerin üç tanesinde sac plaka ilk deneylerle aynı şartlarda kalıba yerleştirilmiştir. Tüm deneyler aynı parametrelerle yapılmıştır. Deney esnasında bilyeli takımın devri 800 dev/dak ve takım ilerlemesi ise 1000 mm/dak olarak alınmış ve bu değerler tüm deneylerde korunmuştur.

Fotoğraf makinesi kapağının (a) kenarından yapılan her deney için dört adet okuma yapılmıştır. Dört deneyde ölçülen değerlerin ortalaması alındığında sac kalınlığı 0,59 mm olarak bulunmuştur (Çizelge 7). Şekil 10'da ideal parametreler ile yapılan benzeşimde parça kalınlık dağılımı görülmektedir. Parça üzerinde incelenen en fazla olduğu yerlerde gerilmelerin de azami olduğu kısımlardır. Ancak gerçek deneylerde hadde yönünde incelmeler daha fazla olmaktadır.

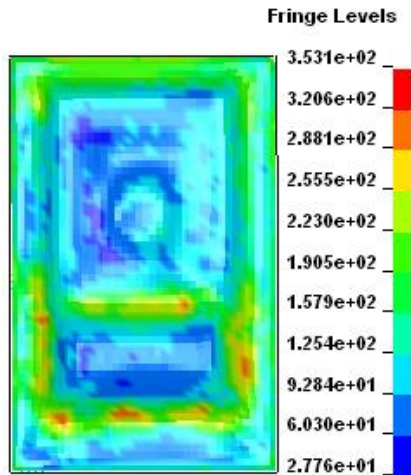
Doğrulama deney parametrelerine göre LS-DYNA de analizi yapılan fotoğraf makinesi kapağının Şekil 11'deki ŞSD incelendiğinde kritik bölgedeki sarı işaretlerin varlığı malzemenin duvar kalınlıklarında incelmelerin meydana geldiğini bu incelenen neticesinde çatlakların oluşabileceğini göstermektedir. Şekil 12'de gerilme dağılımı da incelendiğinde gerilmenin fazla olduğu yerlerde duvar kalınlıklarının minimum olduğunu da görebiliriz.



Şekil 10. Fotoğraf makinesi doğrulama deneyi kalınlık dağılımı.



Şekil 11. Fotoğraf makinesi doğrulama deneyi ŞSD grafiği



Şekil 12. Fotoğraf makinesi doğrulama deneyi Von Mises gerilme dağılımı



Şekil 13. Fotoğraf makinesi doğrulama deneyi uygulaması

## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada AA 5754 alaşımının artışı şekillendirme işlemi ile farklı eğimlere sahip yüzeyler üzerinde şekillenme davranışları incelenmiştir. Örnek prototip parçaya ait teorik ve deneysel çalışmalar yapılarak karşılaştırılmıştır. Deneylerin yapılabilmesi için literatür araştırmaları yapılarak, etkin parametre değerleri olarak ilerleme, yağlama ve bilye çapı ortak olarak kullanılan parametreler olarak seçilmiştir. Ayrıca literatürde pek rastlanılmayan bilye kaplamasının da etkin kullanılacak parametre olarak kullanılması kararlaştırılmıştır. Yapılan analizde en fazla incelleme uzun kenarda olduğundan dolayı, uygulama neticesinde ortaya çıkacak sonuca, hadde yönü etkisini azaltmak amacıyla sac plaka kalıba, parçanın uzun kenarı hadde yönüne dik olacak şekilde yerleştirilmiştir. Yapılan deneyler ışığında aşağıdaki bulgulara ulaşılmıştır;

- Önceki araştırmalarda kaplamaların etkisi pek incelenmediği için farklı sürtünme katsayılarına sahip üç farklı kaplama ile şekillendirme yapılmıştır. CrN, TiN, TiAlN kaplamalarında en düşük sürtünme katsayısına sahip olan TiAlN kaplamanın şekillendirme üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür.
- Deneylerde gres yağı, bor yağı ve makine yağı kullanılmıştır. Bu üç yağlama arasından bor yağının elverişli olmadığı ancak makine yağı ve gres yağı arasında ciddi bir fark oluşmadığı görülmüştür. Bor yağı kullanılarak yapılan deneylerde yırtılmalar meydana gelmiş ve parça yüzeyleri pürüzlü çıkmıştır.
- Taguchi yöntemine göre deney sonuçları değerlendirilmiş, şekillendirilmeye uğrayan 1 mm AA 5754 sacın şekillendirme sonucunda duvar kalınlıkları fotoğraf makinesi kapağında 0,57 mm olarak bulunmuştur. En ideal parametrelerle doğrulama deneyleri yapılmıştır. Doğrulama deney parçalarından alınan ölçülere incelendiğinde fotoğraf makinesi kapağı duvar kalınlığı 0,60 mm bulunmuştur. Bu da hedeflenen bir durumdur.
- Farklı şekillere sahip parçaların ideal bir şekilde takım yollarının oluşturulabilmesi için kullanılan BDİ programı takım yolu stratejisinin iyi olması

gerekmektedir. Bu çalışmada en etkin parametrenin yağlama olduğu saptanmıştır.

- Artışlı şekillendirmede kullanılan AA 5754 malzeme endüstride kullanılan diğer AL alaşımlarına (AA1050 vb.) daha sert bir malzeme olduğu için şekillendirme esnasında sac plaka üzerinden bir miktar talaş kaldırılmaktadır (ütüleme gerçekleşmektedir). Bu durumu önlemek için takım ile destek parçası arasında takım yolu oluşturulurken ondalık değerinde boşluk bırakılmalıdır. Boşluk fazla olduğu takdirde parça düzlemselliğinde sapmalar meydana gelmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] Göloğlu, C., Bulut, C., Forming of AA5754 Rectangular Cup through Incremental Forming Process, IMS'2008, 6th International Symposium on Intelligent and Manufacturing Systems, Features, Strategies and Innovation, Sakarya, Turkey, October 14-16, 376-385, 2008.
- [2] Ceretti, E., Giardini, C., Attanasio, A., Experimental and simulative results in sheet incremental forming on CNC machines, Journal of Materials Processing Technology, 152, 176–18, 2004.
- [3] TİTANİT Ultra Sert Kaplamalar Merkezi, <http://www.titanit.com.tr> (Erişim: Mart 2016).
- [4] Bulut, C., Artışlı Şekillendirme ile AA 5754 Sacın Biçimlendirilmesi ve Teorik Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük Üniversitesi, 2008.
- [5] Pohlak, M., Majak, J. and Küttner, R., Manufacturability and limitations in incremental sheet forming, Proc. Estonian Acad. Sci. Eng., 13, 2, 129–139, 2007.
- [6] Göloğlu, C., Bulut, C., Sac Metal Şekillendirme Pozitif Artışlı Şekillendirme Uygulaması İçin Bir Teorik Çalışma, Proceedings of 12th International Materials Symposium (IMPS'2008), 1068-1075, October 15-17, Denizli, Türkiye, 2008.

# THE WELDING OF TRIP STEEL WITH DIFFERENT Al CONTENTS BY MIG-MAG WELDING TECHNIQUE AND ITS MICROSTRUCTURE INVESTIGATION

## FARKLI ORANLARDA Al İÇEREN TRIP ÇELİĞİNİN MİG-MAG KAYNAK TEKNİĞİ İLE KAYNAĞI VE MİKROYAPISININ İNCELENMESİ

Cemal ÇARBOĞA<sup>a</sup>, Bülent KURT<sup>a</sup>, Serkan DAL<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Metalürji ve Malz. Mühendisliği Böl., Nevşehir, Türkiye.  
E-posta: ccarboğa@nevşehir.edu.tr, bkurt@nevşehir.edu.tr, serkandal@nevşehir.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, tipik TRIP (Transformation Induced Plasticity) çeliğinin mevcut alüminyum miktarı değiştirilerek vakumsuz indüksiyon ocağında farklı Al içeriğine sahip TRIP çeliği üretimi gerçekleştirilmiştir. Tipik TRIP çeliği % ağırlıkça 0,2 C, 1,7 Mn, 1,5 Si içermektedir. Üretimi gerçekleştirilen TRIP çeliğinin Al oranı 0,4 – 0,8 - 1,4 oranlarında değiştirilmiştir. Daha sonra, MİG-MAG kaynak tekniği kullanılarak birleştirilmiştir. Böylece, farklı oranda Al içeren TRIP çeliğinin kaynak edilebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, kaynak bölgesinin mikroyapısı incelenmiş ve kaynak bölgesi kesitinden mikrosertlik analizleri alınarak sertlik profili çıkarılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** TRIP Çeliği, Kaynak, Mikroyapı

### Abstract

In this study, TRIP (Transformation Induced Plasticity) steel production with different Al content carried out by adding Al in TRIP steel with using non-vacuum induction furnace. Typical TRIP steel contains 0.2 wt % C, 1.7 Mn 1.5 Si. Al content of the steel was changed to 0,4 – 0,8 - 1,4 ratios. After then, the rolled specimens were joined by robotic Gas-Metal Arc Welding (GMAW) technique. Hence, the weldability of the different Al content into the TRIP was investigated. For this purpose, the microstructures of the weld region were investigated and hardness profile achieved by being done micro-hardness analysis of the samples taken from the weld cross section.

**Keywords:** TRIP Steel, Welding, Microstructure

### 1. Giriş

Özellikle otomotiv uygulamaları için 1970'li yıllardan beri yüksek dayanıma sahip ve şekillendirilebilir çelikler üzerine oldukça yoğun olarak çalışmalar yapılmaktadır. Neticede geliştirilen yüksek dayanımlı ve şekillendirilebilir çelikler otomobil, parça ağırlığının azaltılması ve çarpışmanın söndürülmesi özelliği ile yolcularının güvenliğini sağlamaları açısından son derece önemli bir fonksiyona sahiptirler [1-6].

TRIP çelikleri HSLA çeliklerinin yeni bir çeşididir[7]. TRIP çeliklerinin plastik davranışları ; Çift-fazlı ve TRIP-özellikli çeliklerde, martensit oluşumu ile ilişkilendirilen, ferrit martensit arayüzeyine yakın ferrit bölgelerindeki serbest dislokasyonlar ve gerilim alanları vardır [2]. Ülkemizde otomotiv sanayisinde kullanılan bir çelik olmasına rağmen TRIP çelikleri bir çelikte olduğu gibi henüz ülkemizde

üretilmemektedir. Bunu sağlayabilmek yolunda yapılan çalışmalara destek sağlamak ve teknik bilgi dağarcına katkıda bulunmak için bu çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada TRIP çeliklerin Al oranlarını değiştirerek farklı Al içerikli TRIP çelikleri üretilmiştir. TRIP çelikleri otomotiv endüstrisinin ihtiyaçlarını karşılamak için geliştirilmiş ileri yüksek mukavemetli çeliklerin en yeni türüdür.

Bu çalışmada, farklı Al içerikli TRIP çelikleri robotik MIG MAG kaynak yöntemiyle tek pasoda birleştirilmiştir. Birleştirme sonrası kaynak bölgesi makro yapısı ayrıntılı olarak incelenmiş ve kaynak bölgesi kesitinden bir dizi mikrosertlik alınarak ana malzeme, ITAB ve kaynak metalini kapsayan kaynak kesiti mikrosertlik profili çıkarılmıştır.

### 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, 5 mm'lik kalınlığa sahip farklı Al içerikli TRIP çelikleri robotik MİG MAG kaynak tekniği ile tek pasoda birleştirilmiştir. Kullanılan numunelerin kimyasal bileşimleri Çizelge 1'de görülmektedir.



Şekil 1.MIG-MAG Kaynak Tekniği

Çizelge 1. Deneyde kullanılan numunelerin kimyasal bileşimleri

Numune No	% Bileşim							
	C	Mn	Si	B (ppm)	Al	Ti	P ve S	Fe
21	0,13	1,83	0,29	0,0008	<b>0,33</b>	0,0055	0,018-0,012	97,11
22	0,10	1,87	0,32	0,0007	<b>0,83</b>	0,0065	0,018-0,014	96,64
23	0,11	1,90	0,33	0,0009	<b>1,42</b>	0,0082	0,018-0,014	96,96



Döküm işlemi sonrası haddeleme ile 5 mm kalınlığında lama haline getirilen malzemeler 115x65x4 mm'lik boyutlarda kesilerek hazırlanmış ve Çizelge 2'deki şartlarda tek pasoda kaynak edilmiştir.

Çizelge.2 Kaynak şartları.

Akım şiddeti	Kullanılan Gaz	Marka-Yöntem	Tel Çıkma Hızı	Paso Sayısı
(A)			mm/saniye	
110	karbondioksit	Magmaweld-Mig Mag	8	1

Kaynak işlemi gerçekleştirildikten sonra numuneler oda sıcaklığında kendi halinde açık havada soğutulmuştur. MIG MAG kaynak tekniği ile birleştirilen numunelerden, birleşme bölgesinin metalografik olarak incelenmesi amacıyla, kaynak bölgesi ve ısıdan etkilenen bölgeyi kapsayacak şekilde hassas kesme makinesiyle metalografik muayene numunesi çıkarıldı. İncelenecek yüzeyler 1 µm'lük elmas pastayla parlatıldı. Parlatılan yüzeyler mikroyapısal muayene için, % 3'lük Nital çözeltisinde 6 sn süre ile daldırma yöntemi kullanılarak dağlama işlemine tabi tutuldu. Dağlanan numunelerin mikroyapı incelemeleri optik mikroskop kullanılarak gerçekleştirildi. Kaynak metali ve ana malzeme arasındaki sertlik farklarını ortaya koymak amacıyla kaynak metali, ITAB ve ana malzemeyi de kapsayacak şekilde mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirildi.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1 Makroyapı Sonuçları

Birleştirilen numunelere ait kaynak dikişi ve kaynak kesitini gösteren fotoğraflar Şekil 3'de görülmektedir. Fotoğraflardan, kaynak dikişlerinde tam nüfuziyet sağlandığı ve kaynak dikişi görünümünde ise son derece düzenli ve homojen bir kaynak formunun meydana geldiği görülmektedir. Kaynak metali kesitinden ve aynı zamanda optik mikroyapı incelemelerinden yaklaşık 5 mm'lik bir ITAB bölgesinin meydana geldiği görülmüştür.

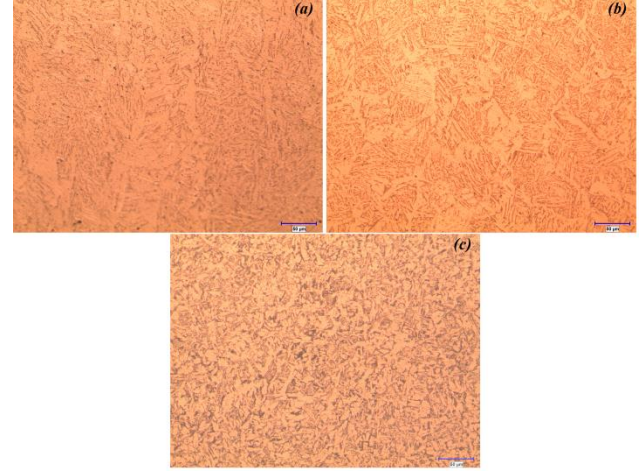


Şekil 3. Kaynak dikişi ve kesitinin makro görünümü.

#### 3.2 Mikroyapı Sonuçları

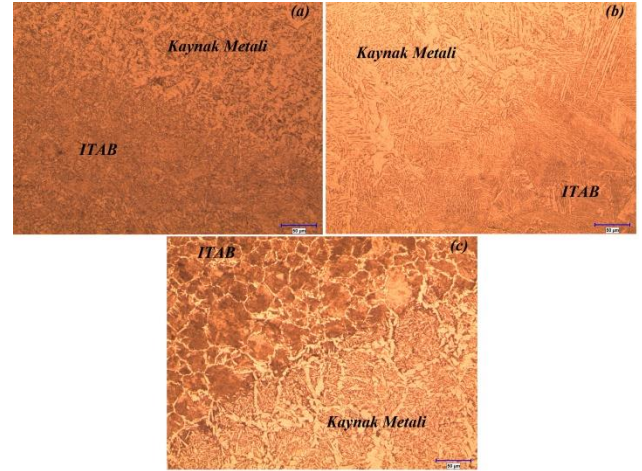
Şekil 4'de sırasıyla TRİP çeliğine Al oranı 0,4 – 0,8 - 1,4 oranlarında ilave edilmiş numunenin kaynak metali mikroyapıları görülmektedir. Kaynak metali mikroyapısı

genellikle beynitik yapı oluşumunun meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 4. Kaynak Metali Optik Mikroyapı Fotoğrafları a) 0,4 Al, b) 0,8 Al ppm, c) 1,4 Al ppm.

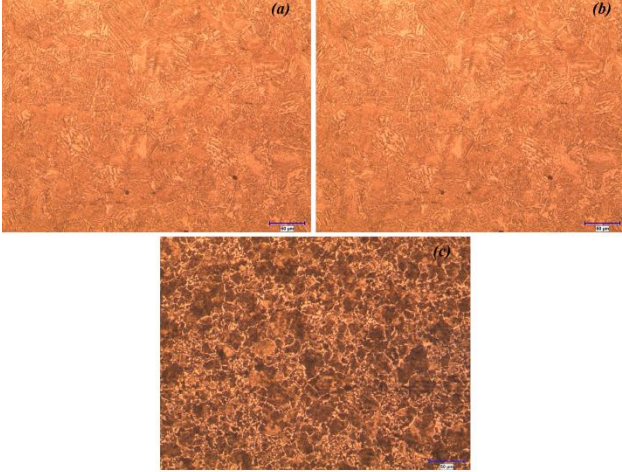
Farklı oranlarda Al içeren numunelerin kaynak metali ve ITAB ara bölgeden alınan optik mikroyapı fotoğrafları Şekil 5'de görülmektedir. 21 ve 22 nolu numunelerde yapı genellikle beynit iken 23 nolu numunede ferrit+perlit yapı oluşumu meydana gelmiştir.



Şekil 5. Kaynak Metali-ITAB Ara Bölgesinin Optik Mikroyapı Fotoğrafları [a)%0,4 Al, b) %0,8 Al, c) %1,4 Al]

MIG-MAG kaynak tekniği kullanılarak birleştirilen numunelerin ITAB bölgesinden alınan optik mikroyapı fotoğraflarından (Şekil 6) oluşan yapının martenzit ve beynit ağırlıklı olduğu gözlemlenmekle birlikte artan mikroalaşım Al oranına bağlı olarak mikroyapı genellikle ferrit+perlit şeklinde meydana gelmiştir.

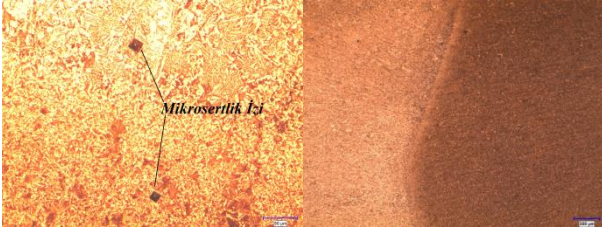




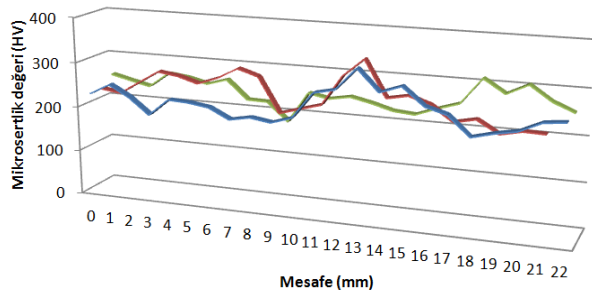
Şekil 6. ITAB Bölgesinin Optik Mikroyapı Fotoğrafları  
[a)%0,4 Al, b) %0,8 Al, c) %1,4 Al]

### 3.3. Mikrosertlik Test Sonuçları

Farklı oranlarda Al içerikli TRIP çelikleri numunelerin bir çizgi halinde kaynak metali, ITAB ve ana malzemeden alınan mikrosertlik izi fotoğrafı Şekil 7'de, mikrosertlik profilleri ise Şekil 8'de görülmektedir. Mikrosertlik izi fotoğrafından kaynak metali ve ITAB bölgesinden alınan sertlik izlerinin boyutlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Yine mikrosertlik profillerinden kaynak metali mikrosertliğinin ITAB bölgesine nazaran daha düşük çıktığı ve artan Al oranlarıyla mikrosertlik değerlerinde kayda değer bir değişime sebep olmadığı görülmektedir.



Şekil 7. Kaynak Metali ve ITAB Bölgesi Sertlik İzi Optik Fotoğrafi



Şekil 8. Kaynak Metali, ITAB ve Ana Malzeme Mikrosertlik Profili.

## 4. Sonuçlar

Farklı oranlarda Al içerikli TRIP çelikleri robotik MIG-MAG kaynak tekniği kullanılarak birleştirilmiş ve Al oranının TRIP çeliğinin kaynak edilebilirliği üzerindeki etkileri

araştırılmıştır. Kaynak metali ve ITAB üzerine yoğunlaşılacak çalışmada şu sonuçlara ulaşılmıştır.

6. Tüm numunelerde çok iyi nüfuziyetli ve mikro çatlak oluşumunun gözlenmediği kaynak dikişleri elde edilmiştir.
7. Artan Al oranının bağlı olarak kaynak metali tane sınırlarında ötektik bileşik oluşumu meydana gelmiştir.
8. 21 ve 22 numunelerde ITAB gölgesi genellikle beyaz iken 23 nolu numunede genellikle martenzit fazından meydana gelmiştir.
9. Al artışının kaynak bölgesi mikrosertlik profili üzerine çok önemli bir etkisi olmamıştır.

## Kaynaklar

- [1] B Demir, PhD thesis, 2003, "An Investigation Of Producability Of Dual-Phase Steel At The Continuous Annealing Line Of Ereğli Iron And Steel Plant" Gazi University,
- [2] ArcelorMittal, "How Will We Achieve: Safe Sustainable Steel?", Corporate Responsibility Report, 2008
- [3] Y. Sakuma, D. K. Matlock and G. Krauss, "Intercritically annealed and isothermally transformed 0.15 Pct C steels containing 1.2 Pct Si-1.5 Pct Mn and 4 Pct Ni: Part I. transformation, microstructure, and room-temperature mechanical properties", *Metallurgical Transactions A* April 1992, Volume 23, Issue 4, pp 1221-1232
- [4] P. J. Jacques, E. Girault, PH. Harlet and F. Delannay, "The Developments of Cold-rolled TRIP-assisted Multiphase Steels. Low Silicon TRIP-assisted Multiphase Steels", *ISIJ International*, Vol. 41 2001, No. 9, pp. 1061-1067
- [5] Etienne girault "Comparison Of The Effect Of Si And Al On The Tensile Behaviour Of Multiphase Trip-Assisted Steel", *Scripta Metal.* 44 year : 2001, pg: 885-892
- [6] P. J. Jacques, e. Girault,1) ph. Harlet2) and F. Delannay, "The Developments of Cold-rolled TRIP-assisted Multiphase Steels. Low Silicon TRIP-assisted Multiphase Steels", *ISIJ International*, Vol. 41 2001, No. 9, pp. 1061-1067
- [7] Burak ILDIR<sup>1</sup>, Ercan ERDEN<sup>1</sup>, Cemal ÇARBOĞA<sup>2</sup> ve Bilge DEMİR<sup>1</sup> TRIP ÇELİĞİ ÜRETİLEBİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ *7<sup>th</sup> International Advanced Technologies Symposium (IATS'13), 30 October-1 November 2013, Istanbul, Turkey*
- [8] Fatih HAYAT, TRIP Çeliklerinin Otomotiv Endüstrisinde kullanımının İncelenmesi, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ. Cilt 25, No 4, 701-712, 2010

# THE THERMAL CONDUCTIVITY OF HEAT-TREATED WOOD MANUFACTURED BY THERMOWOOD METHOD

Hamiyet ŞAHİN KOL<sup>a</sup> and Sema AYSAL KESKİN<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Karabük University, Karabuk, Turkey, E-mail: hsahinkol@karabuk.edu.tr

<sup>b</sup> Karabük University, Karabuk, Turkey, E-mail: semaaysal@karabuk.edu.tr

## Abstract

Thermal conductivity values for heat-treated spruce (*Picea abies*), pine (*Pinus sylvestris*) and ash (*Fraxinus americana*) wood species were measured for radial direction and compared with those for untreated ones. The samples were heat-treated at the temperatures of 190°C and 212°C for two periods of time: 1.5-2 hours, respectively. The thermal conductivity test was performed with a quick thermal conductivity meter based on the ASTM C1113-99 (2004) hot-wire method, and measurements were carried out at the room temperature of 20°C. The results show that the heat treatment caused an important decrease on thermal conductivity of wood compared to untreated wood and the thermal conductivity decreased with increasing heat treatment temperature. The highest thermal conductivity was recorded for untreated wood samples. Compared with untreated wood samples, the thermal conductivity on radial direction of heat treated spruce, pine and ash wood at temperature 190 °C decreased with 5,6%, 2,2% and 9,8% respectively and the thermal conductivity values decreased 10,9%, 11,1% and 15% for spruce, pine and ash wood respectively compared to untreated samples at temperature 212 °C. These values have a specific importance to determine where the wood products need to thermal insulating qualities.

**Keywords:** Spruce; pine; ash; thermal conductivity; radial direction.

## 1. Introduction

The usage of wood and wood products in buildings requires the energy design of wood frame buildings and the evaluation of their energy performance which is related to thermal properties of wood products [1].

Heat treated wood has a growing usage in indoor application such as flooring paneling, kitchen furnishing and interiors for bathroom and saunas [2]. Wood properties such as chemical, physical and mechanical significantly changes by heat treatment and this alteration affects the usage of finish product [3,4,5,6].

Thermal conductivity is a very important parameter in determining the processing conditions during wood based composites manufacture and characterizing building material [7] and also it is related to wood structure like it's other properties [8]. Thermal properties of wood are important for some applications such as fuel conversion, building construction, refrigeration, automobile applications, and cooperage [9,10].

The energy transfer from molecule to molecule and the thermal agitation of the molecules on the application of heat energy are characterized by the thermal conductivity

of material [11]. It is a well-known fact the thermal conductivity of wood material is affected from wood species, moisture content, grain direction, direction of heat flow, density, extractives, defects and temperature [12,7,13,14,15]. Therefore, it is important to measure thermal conductivity of appropriate moisture level wood samples with the current experimental methods. It is important that to know thermal conductivity in a larger range of moisture contents for kiln drying operations, hot-pressing of wood based composites, thermal degradation, and other processes that are used a temperature change [8].

This paper presents the importance of thermal conductivity for indoor application to predict the thermal insulation of heat treated wood and how the thermal conductivity properties for different wood species change with temperature.

## 2. Materials and Methods

In this study, heat-treated Spruce (*Picea abies*), Pine (*Pinus sylvestris*) and Ash (*Fraxinus Americana*) wood species were provided from Nova ThermoWood, Gerede, Turkey. The reason of selection of these species was the commercial importance of them in the Turkish market and the other factors were related to the density and anatomical features of wood. Timbers (approximately 25 mm thickness, 130 mm width, and 1500 mm long) were subject to heat treatment using two different temperatures. Heat treatment was carried out under exact conditions under steam in Nova ThermoWood in Gerede, Turkey. Two different heating temperatures 190°C and 212°C were used for 1,5 and 2 hours respectively. The heat treatment was applied according to the method described in the Finnish ThermoWood Handbook. At first, the temperature of the kiln was raised near to 100°C. When the temperature inside the wood had risen to near the same temperature, the raising of the kiln temperature was carefully continued to the actual treating temperature and held constant through target temperature time. After the heat-treatment phase, the temperature was lowered to 80 to 90°C using water spray system.

To determine the thermal conductivity values at different heat-treatment temperature, samples prepared in radial directions. The samples with dimensions of 20x50x100 mm<sup>3</sup> were cut from heat-treated and untreated planks. Treated and untreated samples were conditioned in a climate controlled room at 65% RH and 20°C until the constant weight.

Thermal conductivity measurements were made using a QTM 500 device (Kyoto Electronics Manufacturing, Japan) (Figure 1). The quick thermal conductivity meter based on the ASTM C1113-99 [18] hot-wire method was used. Variac (power supply) was used to supply constant electrical current to the resistance. A PD-11 box probe sensor (constantan heater wire and chromel-alumel

thermocouple) was used. Measurement range was 0.0116 to 6 W/mK. Measurement precision was 5 percent of reading value per reference plate. Reproducibility was 3 percent of reading value per reference plate. The measurement range of the instrument has covered temperatures from -1000C to 1.0000C (external bath or electric furnace for temperature other than room). Measuring time was standard (100 to 120 s) [19]. The thermal conductivities were measured at 20°C and the determination of variation between treated and untreated samples was calculated according to equation 1.



Figure 2. QTM-500 Thermal Conductivity Test device

Variation (%), V, was calculated according to eq. (1).

$$V = \frac{U-T}{U} * 100 \tag{1}$$

V: Variation (%); U: Value of Untreated Sample; T: Value of Heat-Treated Sample

### 3. Results and Discussion

The results showed that with increasing temperature, the thermal conductivity was decreased for each wood species. Furthermore, the thermal conductivity was decreased when the moisture content was increased for each wood species but it was observed that there is linear relation between density and thermal conductivity (Table 1).

Table 1 Values of heat treated samples and decrease ratio of thermal conductivity

Wood	Density (g/cm <sup>3</sup> )	MC (%)	Thermal conductivity (W/mK)	Std. Deviation	TC Decrease (%)	
Spruce	190	4,7	,107	,007	5,6	
	212	,398	3,7	,101	,003	10,9
	Control	,425	10,1	,114	,013	
Pine	190	,442	4,5	,116	,009	2,2
	212	,414	3,0	,105	,011	11,1
	Control	,459	9,3	,118	,013	
Ash	190	,658	3,7	,148	,005	9,8
	212	,648	2,8	,140	,005	15,0
	Control	,660	6,5	,164	,023	

Kol and Sefil [19] reported that the thermal conductivity value of heat treated fir wood by thermowood method at temperature 212 C compared with untreated one had 9% of reduction Niemz et al. [12] achieved the similar result such as 10,2 % of reduction for the heat treated ash wood samples (by using the Vacuum-press dewatering method Opel therm as a heat treatment method) when the compared with untreated samples.

Olarescu et. al. [16] studied with heat treated spruce and lime wood and they used HFM 436/6/1 lambda equipment to measure the thermal conductivity. The temperature difference between hot and cold plates was 30°C. According to their results, heat treated spruce wood panels had 13% lower values of lambda besides for heat treated lime wood panels had 6% lower values of lambda by comparing untreated wood panels. In this study it is found that the heat treated spruce wood had %10,9 lower values when compared with untreated wood at 212°C but at the temperature 190°C, the heat treated spruce wood had % 5,6 lower values comparing with the untreated samples.

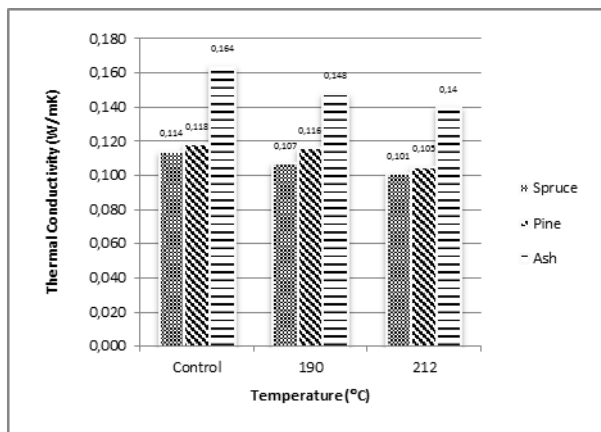


Figure 3. Variation of Thermal Conductivity Depending on the Temperature

Korkut et al. [17] used heat treated cherry wood at temperature 212°C for 1,5 and 2,5 hours. To determine the thermal conductivity of samples they applied the ASTM C1113-99 hot-wire method at the room temperature of 20°C and obtained 29,43 % and 29,67% decreasing for 1,5 and 2,5 hours respectively, compared the treated samples with the untreated ones. With the using same method, we found that 10,9%, 11,1% and 15% decreasing for spruce, pine and ash wood respectively. It's also seen in figure 2 the highest thermal conductivity values are in ash wood for all temperature.

#### 4. Conclusion

The results indicate that the thermal conductivity of all heat-treated samples decreased compared with the control (untreated) samples and the thermal conductivity generally decreases with increasing heat treatment temperature. The thermal conductivity of heat-treated ash wood was higher than that of heat-treated pine and spruce wood. The thermal conductivity behavior of spruce, pine and ash wood according to heat treating temperature was relatively similar. However, more decrease has been observed on thermal conductivity of ash in high temperature 212 °C. The thermal conductivity of heat treated spruce, pine and ash wood at 212°C was reduced by 10,9, 11,1 and 15%, respectively, when compared with untreated wood samples. Because of its good thermal insulation, heat-treated wood is pretty preferable material for applications where the insulation is required such as saunas, outer doors, cladding, and windows. The thermal conductivity decreases according to heat treatment temperature and this is demonstrated that the treatment level could be determined to create a product where it is desired to use.

#### References

[1] Tenwolde, A.; McNatt, J. D.; Krahn, L. 1988, Thermal Properties of Wood and Wood Panel Products for Use in Buildings; UDA Forest Service: Madison, WI.  
 [2] Viitaniemi, P. 2000, New properties for thermally-treated wood. Indust Horizons. March, 9.  
 [3] Viitaniemi, P. 1997, ThermoWood – Modified wood for improved performance. In: Proceedings of wood the ecological material the 4th Euro-wood symposium.

Stockholm, Sweden. Sep 22-23 1997, Tratek Rapport. 9709084. pp. 67-69.  
 [4] Santos, J.A. (2000): Mechanical behavior of Eucalyptus wood modified by heat. Wood Sci. Technol., 34, 39-43.  
 [5] Cao, Y., Lu, J., Huang, R., & Jiang, J. 2012, Increased dimensional stability of Chinese fir through steam-heat treatment. European Journal of Wood and Wood Products, 70(4), 441-444.  
 [6] Shi, J. L., Kocaefe, D., & Zhang, J. 2007, Mechanical behaviour of Quebec wood species heat-treated using ThermoWood process. Holz als Roh-und Werkstoff, 65(4), 255-259.  
 [7] Thoemen, H., Walther, T. and Wiegmann, A., 2008, 3D simulation of macroscopic heat and mass transfer properties from the microstructure of wood fibre networks. Science Direct, Composites Science and Technology, 68, 608-616.  
 [8] Gu, Hong-mei, and Audrey Zink-Sharp. 2005, "Geometric model for softwood transverse thermal conductivity. Part I." Wood and fiber science. Vol. 37 (4), 699-711.  
 [9] Ward, R J. 1960, A dynamic method for determining specific heat and thermal conductivity of wood based materials as a function of temperature. Thesis, State University Collage of Forestry at Syracuse University. Syracuse, NY.  
 [10] Kamke F A, Zylkowski SC, 1989, Effects of wood based panel characteristics on thermal conductivity. Forest Products Journal 39 (5): 19-24.  
 [11] Sanyal, S. N., Jain, V. K., Dubey, Y. M., & Verma, P. C. 1991. A preliminary note on relationship between dielectric properties and thermal conductivity of wood. Journal of Indian Academy of Wood Science, 22(2), 45-49.  
 [12] Niemz, P., Sonderegger, W. and Hering, W. 2010, Thermal conductivity of Norway spruce and European beech in the anatomical directions. Annals of Warsaw University of Life Sciences–SGGW, Forestry and Wood Technology, 72(72), 66-72.  
 [13] Şahin Kol, H. 2009(a), "Thermal and dielectric properties of pine wood in the transverse direction", BioResources, 4(4), 1663-1669.  
 [14] Şahin Kol, H. 2009(b), "The Transverse Thermal Conductivity Coefficients of Some Hardwood Species Grown in Turkey", Forest Products Journal, 59(10), 58–63.  
 [15] Simpson, W. and A. TenWolde, 2003, Physical properties and moisture relations of wood. In: Wood Handbook: Wood an Engineering Material. General Technical Report GTR-FPL-113. USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, Wisconsin. pp. 3–2.  
 [16] Olarescu C.M., Campean, M. and Coşereanu, C., 2015, Thermal conductivity of solid wood panels made from heat-treated spruce and lime wood strips, Pro Ligno, 11(4).  
 [17] Korkut, S, Aytın, A, Taşdemir, Ç, Gurau, L, 2013, The transverse thermal conductivity coefficients of wild cherry wood heat-treated using the thermowood method. Proligno, 9 (4), 679-683.  
 [18] American Society for Testing and Materials. ASTM. 2009, Standard Test Method for Thermal Conductivity of Refractories by Hot Wire (Platinum Resistance

Thermometer Technique). ASTM C 1113/M 1113-09. 2009, United States.

- [19] Kol, H. Ş., and Sefil, Y. 2011, The thermal conductivity of fir and beech wood heat treated at 170, 180, 190, 200, and 212 C. *Journal of Applied Polymer Science*, 121(4), 2473-2480.



# THE WELDING OF TRIP STEEL WITH DIFFERENT Si CONTENTS BY MIG-MAG WELDING TECHNIQUE AND ITS MICROSTRUCTURE INVESTIGATION

## FARKLI ORANLARDA Si İÇEREN TRIP ÇELİĞİNİN MİG-MAG KAYNAK TEKNİĞİ İLE KAYNAĞI VE MİKROYAPISININ İNCELENMESİ

Cemal ÇARBOĞA<sup>a</sup>, Bülent KURT<sup>a</sup>, Serkan DAL<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye,  
E-posta: ccarboga@nevsehir.edu.tr, bkurt@nevsehir.edu.tr, serkandal@nevsehir.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, tipik TRIP (Transformation Induced Plasticity) çeliğinin mevcut silisyum miktarı değiştirilerek vakumsuz indüksiyon ocağında farklı Si içeriğine sahip TRIP çeliği üretimi gerçekleştirilmiştir. Tipik TRIP çeliği % ağırlıkça 0,2 C, 1,7 Mn, 1,5 Si içermektedir. Üretimi gerçekleştirilen TRIP çeliğinin Si oranı 0,6 – 1,15 - 1,7 oranlarında değiştirilmiştir. Daha sonra, MİG-MAG kaynak tekniği kullanılarak birleştirilmiştir. Böylece, farklı oranda Si içeren TRIP çeliğinin kaynak edilebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla, kaynak bölgesinin mikroyapısı incelenmiş ve kaynak bölgesi kesitinden mikrosertlik analizleri alınarak sertlik profili çıkarılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** TRIP Çeliği, Kaynak, Mikroyapı

### Abstract

In this study, TRIP (Transformation Induced Plasticity) steel production with different Si content carried out by adding Si in TRIP steel with using non-vacuum induction furnace. Typical TRIP steel contains 0.2 wt % C, 1.7 Mn 1.5 Si. Al content of the steel was changed to 0,6 – 1,15 - 1,7 ratios. After then, the rolled specimens were joined by robotic Gas-Metal Arc Welding (GMAW) technique. Hence, the weldability of the different Si content into the TRIP was investigated. For this purpose, the microstructures of the weld region were investigated and hardness profile achieved by being done micro-hardness analysis of the samples taken from the weld cross section.

**Keywords:** TRIP Steel, Welding, Microstructure

### 1. Giriş

Özellikle otomotiv uygulamaları için 1970'li yıllardan beri yüksek dayanıma sahip ve şekillendirilebilir çelikler üzerine oldukça yoğun olarak çalışmalar yapılmaktadır. Neticede geliştirilen yüksek dayanımlı ve şekillendirilebilir çelikler otomobil, parça ağırlığının azaltılması ve çarpışmanın söndürülmesi özelliği ile yolcularının güvenliğini sağlamaları açısından son derece önemli bir fonksiyona sahiptirler [1-6].

TRIP çelikleri HSLA çeliklerinin yeni bir çeşididir[7]. TRIP çeliklerinin plastik davranışları; Çift-fazlı ve TRIP-özellikli çeliklerde, martensit oluşumu ile ilişkilendirilen, ferrit martensit arayüzeyine yakın ferrit bölgelerindeki serbest dislokasyonlar ve gerilim alanları vardır [2]. Ülkemizde otomotiv sanayisinde kullanılan bir çelik olmasına rağmen TRIP çelikleri bir çelikte olduğu gibi henüz ülkemizde üretilmemektedir. Bunu sağlayabilmek yolunda yapılan

çalışmalara destek sağlamak ve teknik bilgi dağarcına katkıda bulunmak için bu çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada TRIP çeliklerin Si oranlarını değiştirilerek farklı Si içerikli TRIP çelikleri üretilmiştir. TRIP çelikleri otomotiv endüstrisinin ihtiyaçlarını karşılamak için geliştirilmiş ileri yüksek mukavemetli çeliklerin en yeni türüdür.

Bu çalışmada, farklı Si içerikli TRIP çelikleri robotik MIG MAG kaynak yöntemiyle tek pasoda birleştirilmiştir. Birleştirme sonrası kaynak bölgesi makro yapısı ayrıntılı olarak incelenmiş ve kaynak bölgesi kesitinden bir dizi mikrosertlik alınarak ana malzeme, ITAB ve kaynak metalini kapsayan kaynak kesiti mikrosertlik profili çıkarılmıştır.

### 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, 5 mm'lik kalınlığa sahip farklı oranlarda silisyum katkılı TRIP çeliği resimde de görüldüğü (Şekil 1) gibi MİG MAG kaynak tekniği ile tek pasoda birleştirilmiştir. Kullanılan numunelerin kimyasal bileşimleri Çizelge 1'de görülmektedir.



Şekil 1. MIG-MAG Kaynak Tekniği

Çizelge 1. Denede kullanılan numunelerin kimyasal bileşimleri.

No	% Bileşim						
	C	Mn	Si	B (ppm)	Al	Ti	Fe
11	0,14	1,62	0,62	0,0007	0,078	0,0025	97,28
12	0,13	1,60	1,15	0,0008	0,076	0,0035	96,8
13	0,13	1,59	1,70	0,0009	0,62	0,0032	96,2

Döküm işlemi sonrası haddelene ile 5 mm kalınlığında lama haline getirilen malzemeler 115x65x5 mm'lik boyutlarda kesilerek hazırlanmış ve hazırlanan parçalar Çizelge 2'deki şartlarda tek pasoda kaynak edilmiştir.

Çizelge.2 Kaynak şartları.

Akım şiddeti (A)	Kullanılan Gaz	Yöntem	Tel Çıkma Hızı mm/saniye	Paso Sayısı
110	CO <sub>2</sub>	MIG-MAG	8	1

Kaynak işlemi gerçekleştirildikten sonra numuneler oda sıcaklığında kendi halinde açık havada soğutulmuştur. MIG MAG kaynak tekniği ile birleştirilen numunelerden, birleşme bölgesinin metalografik olarak incelenmesi amacıyla, kaynak bölgesi ve ısıdan etkilenen bölgeyi kapsayacak şekilde hassas kesme makinesiyle metalografik muayene numunesi çıkarıldı. İncelenecek yüzeyler 1 µm'luk elmas pastayla parlatıldı. Parlatılan yüzeyler mikroyapısal muayene için, % 3'lük Nital çözeltilisinde 6 sn süre ile daldırma yöntemi kullanılarak dağlama işlemine tabi tutuldu. Dağlanan numunelerin mikroyapı incelemeleri optik mikroskop kullanılarak gerçekleştirildi. Kaynak metalini ve ana malzeme arasındaki sertlik farklarını ortaya koymak amacıyla kaynak metalini, ITAB ve ana malzemeyi de kapsayacak şekilde mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirildi.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1 Makroyapı Sonuçları

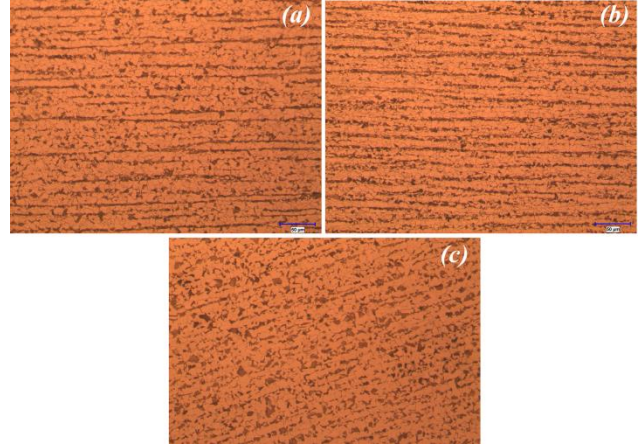
Birleştirilen numunelere ait kaynak dikişi gösteren fotoğraflar Şekil 2'de görülmektedir. Fotoğraflardan, kaynak dikişlerinde tam nüfuziyet sağlandığı ve kaynak dikişi görünümünde ise son derece düzenli ve homojen bir kaynak formunun meydana geldiği görülmektedir. Kaynak metalini kesitinden ve aynı zamanda optik mikroyapı incelemelerinden yaklaşık 5 mm'lik bir ITAB bölgesinin meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 2. Kaynak dikişi makro görünümü.

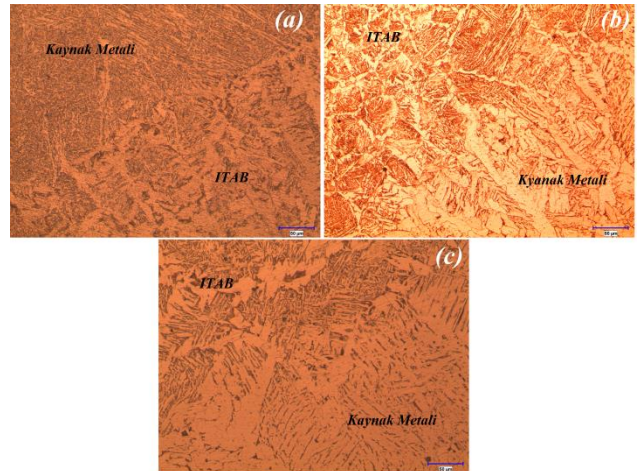
#### 3.2 Mikroyapı Sonuçları

Şekil 3'te sırasıyla 0,62-1,15-1,70 oranlarında Si ilave edilmiş numunenin mikroyapıları görülmektedir.



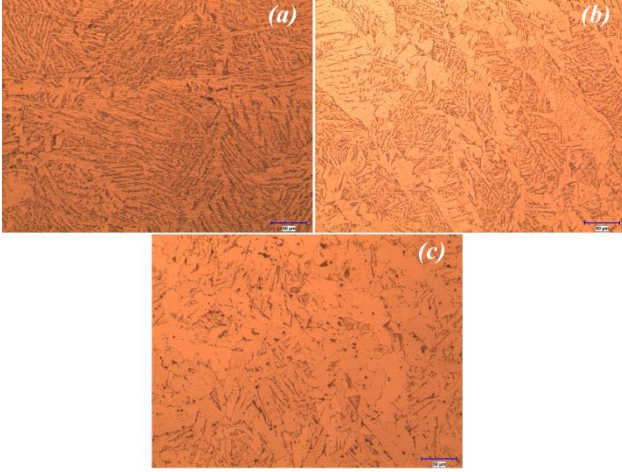
Şekil 3. Kullanılan numunelerin Optik Mikroyapı Fotoğrafları [a] %0,62 Si, b) %1,15 Si, c) %1,70 Si]

0,62-1,15-1,70 oranlarında Si ilave edilmiş numunelerin kaynak metalini ve ITAB ara bölgeden alınan optik mikroyapı fotoğrafları Şekil 4'te görülmektedir. Tüm numunelerde geçiş, kaynak metalinden ITAB'a doğru kısmen delta ferrit iğneleri ile birlikte beynitik oluşumla gerçekleşmiştir. Bu durumun, sınır bölgesinde kaynak metalini iç kısımlarına kıyasla nispeten daha yüksek soğuma hızından dolayı meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4. Kaynak Metalini-ITAB Ara Bölgesinin Optik Mikroyapı Fotoğrafları [a] %0,62 Si, b) %1,15 Si, c) %1,70 Si]

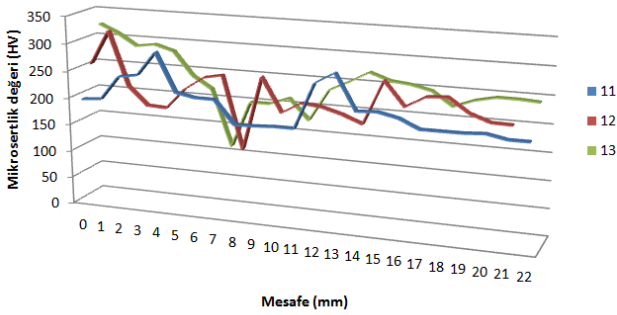
Kaynak metalini mikroyapısı genellikle ferrit tanesi içerisinde dağılmış sementit partiküllerinden meydana gelmiştir.



Şekil 5. Kaynak Metali Optik Mikroyapı Fotoğrafları [a] %0,62 Si, b) %1,15 Si, c) %1,70 Si]

### 3.3. Mikrosertlik Test Sonuçları

Farklı oranlarda Si'li TRIP çeliği numunelerin bir çizgi halinde kaynak metali, ITAB ve ana malzemeden alınan mikrosertlik profilleri Şekil 6'de görülmektedir.



Şekil 6. Kaynak Metali, ITAB ve Ana Malzeme Mikrosertlik Profili.

## 4. Sonuçlar

Farklı oranlarda Si'li TRIP çeliği robotik MIG-MAG kaynak tekniği kullanılarak birleştirilmiş ve Si'nin TRIP çeliğinin kaynak edilebilirliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Kaynak metali ve ITAB üzerine yoğunlaşılacak çalışmada şu sonuçlara ulaşılmıştır.

Tüm numunelerde çok iyi nüfuziyetli ve mikro çatlak oluşumunun gözlenmediği kaynak dikişleri elde edilmiştir.

Tüm numunelerde ITAB gölgesi genellikle martenzit fazından meydana gelmiştir.

Si oranının kaynak bölgesi mikrosertlik profili üzerine çok önemli bir etkisi olmamıştır.

## Kaynaklar

- [1] Z. Taş, Relationship of microstructural–mechanical features in Nb-V alloyed boron steels, Erciyes University Journal of Science Institute, 160 (2006), 22:52.
- [2] L Meyer, C. Straburger, C. Schneider, Effect and present application of the microalloying elements Nb, V, Ti, Zr, and B in HSLA steels, HSLA steels: metallurgy and applications (1985), 29-45.
- [3] M. Cohen, S. S. Hansen, On the fundamentals of HSLA steels, HSLA steels: metallurgy and applications, (1985), 61-73.
- [4] R. Koyama, T. Tsukamoto, Boron-added steel, Simitomo Metals, 48 (1996), 195-197.
- [5] U. Masakatsu, Hardenability of low-carbon steel and boron, Research Review on Boron in Steels and Targets for Next Century, (1999), 78-86.
- [6] F. Tomoya, Hardenability improvement effect of the boron in TMCP, Research Review on Boron in Steels and Targets for Next Century, (1999), 68-72.
- [7] R. W. Fountain, J. Chipman, Solubility and precipitation of boron nitride in iron-boron alloys, Transactions of the metallurgical society of AIME, 224(1962), 599-605.
- [8] Y. Ohmori, The isothermal decomposition of an Fe-C-B austenite, Transactions ISIJ, 11 (1971), 339-348.
- [9] G. F. Melloy, P. P. Slimmon, P. P. Podgursky, Optimizing the boron effect. Metallurgical Transactions, 4 (1973), 2279-2289.
- [10] D. T. Lewellyn, W. T. Cook, Metallurgy of boron-treated low-alloy steel, Metals Technology, (1974), 517-529.
- [11] Y. N. Malinochka, G. Z. Koval'chuk, V. N. Yarmosh, Structure and properties of low-carbon steel alloyed with boron and copper, Translated from Metallovedenie Termicheskaya Obrabotka Metallov, 11 (1982), 10-14.
- [12] M. Paju, H. P. Hougardy, H. J. Grabke, Effects of boron alloying on the properties of a low-carbon low-alloying steel, Scandinavian Journal of Metallurgy, 18 (1989), 235-242.
- [13] K. A. Taylor, S. S. Hansen, The boron hardenability effect in thermomechanically processed, direct-quenched 0,2 Pct steels, Metallurgical Transactions, 21 (1990), 1697-1708.
- [14] C. Carboga, Effect of addition on microstructure and mechanical properties of low carbon steels, Gazi University The Institute of Science and Technology, (2010), 1-220.



# BULK PROPERTY CHANGES DUE TO NEUTRON IRRADIATION IN URANIUM DIOXIDE

Seçkin D. Günay

Yıldız Technical University, Department of Physics, Faculty of Science, Esenler, Istanbul, Turkey, E-mail: sgunay@yildiz.edu.tr

## Abstract

Neutron irradiation in nuclear reactors change the physical properties of the nuclear fuel. One of the primary effects is the change in the lattice parameter. In this study, neutron irradiation effects are investigated. Lattice parameter change is calculated with the ingrowth of Frenkel defects by molecular dynamics simulation. After equilibrium, isolated oxygen Frenkel pairs are created due to neutron irradiation and they are located in the channels of <110> direction of the crystal which are called as the obstruction type oxygen Frenkel Pairs. Lattice parameter increases with the number of obstruction type oxygen defects. Radial distribution function is also altered with the ingrowth of obstruction type oxygen defects.

**Keywords:** Neutron irradiation, fission, uranium dioxide, lattice parameter, Frenkel pair.

## 1. Introduction

Nuclear fuels are exposed to neutron irradiation in nuclear reactors. Uranium dioxide, plutonium dioxide or mixed oxide fuels (MOX) can be considered among these fuels. Like the other damaging particles as alpha particles or heavy ions, neutron irradiation also changes the physical properties of the material. Lattice parameter, volume, density and even phase change (complete amorphization) is considered among these bulk properties.

Ingrowth of defects, lattice swelling and recovery behavior of uranium dioxide by neutron irradiation is investigated by Nakea et al [1, 2]. As the irradiation dose is increased lattice parameter change is observed up to a saturation value. In this study, ingrowth of defects is investigated by molecular dynamics simulation method. As the defects are increased lattice parameter changes up to a saturation point which is in agreement with the experimental value of the Nakea et al. [1].

## 2. Results and Discussions

Classical molecular dynamics method is used to model the irradiated uranium dioxide crystal structure with neutrons. Initial structures just after the irradiation are prepared by modifying the coordinates of the oxygen sublattice gradually: increasing the oxygen Frenkel pair concentration and run from the initial structure. This procedure is explained in detail in a previous study [3]. It was shown that neutron irradiation only changes the oxygen sublattice [3], consequently uranium ion coordinates were not changed to model the irradiation effects of neutrons. Total simulation time is 100 ps, first 30 ps is for the equilibration process. Data is accumulated for 70ps. Physical properties and number of defects are calculated during this period. Semi-empirical potential of Yakub [4] is used for interactions between ions.

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = A_{ij}e^{-r_{ij}/\rho_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + D_{ij}\left(e^{-2\beta_{ij}(r_{ij}-r_{ij}^0)} - 2e^{-2\beta_{ij}(r_{ij}-r_{ij}^0)}\right) \quad (1)$$

This potential has two parts; Buckingham and Morse type. Potential parameters are given in detail by Yakub et al. [4]. Each supercell contains 500 uranium and 1000 oxygen ions for 5x5x5 simulation box. Number of ions in each defected cells are same in all supercells because only Frenkel pair defect concentrations are changed. Ewald summation technique is used to calculate long range coulomb interactions. The simulation time step is 0.001ps. Constant particle, pressure and temperature (NPT) is used for all runs.

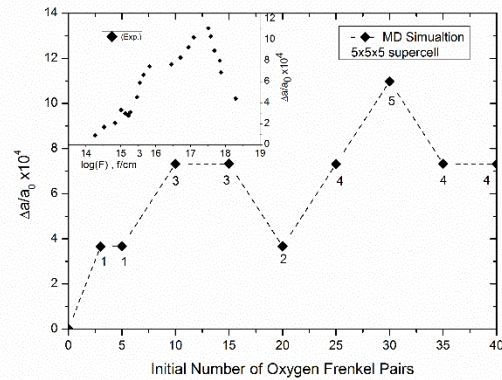


Figure 1. Comparison of change in the lattice parameter with fission dose (inset) and oxygen IFPs.

In Figure 1, lattice parameter change versus initial number of oxygen Frenkel pairs are compared with lattice parameter change versus the irradiation dose. Stages of the ingrowth behavior of lattice are obtained in agreement with experimental data of Nakea et al. [1]. Saturation point data is also calculated accurately when compared to the experimental data,  $11.09 \times 10^{-4}$ . After the equilibration process, number of obstruction type oxygen Frenkel pairs are also calculated and they are given below the data points in Figure 1.

From these data, volume increment per obstruction Frenkel pair can be found,

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \left( \frac{\Delta v_f}{3n_{cell}V_0} \right) N_F \quad (2)$$

with the above given equation.  $\Delta v_f$  is  $13.53 \text{ \AA}^3$  which is also in agreement with the experimental value,  $13.8 \text{ \AA}^3$ .

dioxide, The Journal of Chemical Physics vol.127, 094508, 2007.

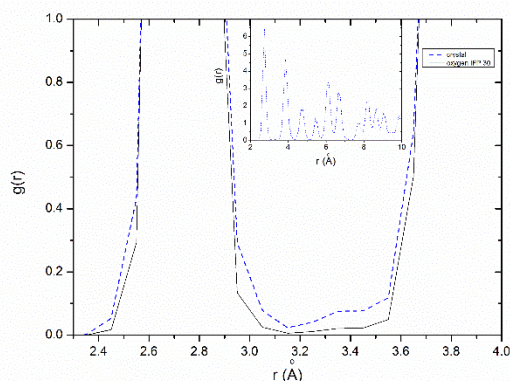


Figure 2. Oxygen – oxygen radial distribution function of both crystal and Frenkel pair defected supercells of uranium dioxide.

Radial distribution function of the defected and the crystal structure of the uranium dioxide is plotted in Figure 2. Oxygen defects enhance the oxygen – oxygen distribution function, especially the space between the ions at their normal sites are the mostly effected parts which means that there are oxygens in the channels.

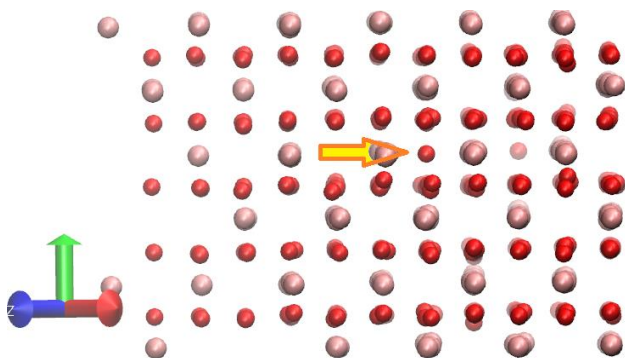


Figure 3. <110> view of Frenkel pair defected  $UO_2$  supercell. Small part of the supercell is shown. Obstruction type oxygen defect is indicated with an arrow.

In Figure 3, obstruction type oxygen Frenkel pair is shown with an arrow. Indicated oxygen ion (also the other obstruction type oxygen ions in the supercell) alter the radial distribution function as it is shown in Figure 2

## References

- [1] Nakae, N., Harada, A., Kirihara, T., and Nasu, S., Irradiation induced lattice defects in  $UO_2$ , Journal of Nuclear Materials vol. 71, 314–319, 1978.
- [2] Nakae, N., Iwata, Y., and Kirihara, T., Thermal recovery of defects in neutron irradiated  $UO_2$ , Journal of Nuclear Materials vol. 80, 314–322, 1979.
- [3] Günay, S.D., Swelling Mechanisms of  $UO_2$  Lattices with Defect Ingrowths, PLoS ONE vol. 10, e0134500, 2015.
- [4] Yakub, E., Ronchi, C., and Staicu, D. (2007). Molecular dynamics simulation of premelting and melting phase transitions in stoichiometric uranium



# A NOVEL APPLICATION OF EXPANDED POLYSTYRENE (EPS) FOAM AS ROOF COVERING MATERIAL

<sup>a</sup>B.Demirel and <sup>b</sup>N.Atay

<sup>a</sup>Erciyes University, Material Science and Engineering, Kayseri, Turkey

<sup>b</sup>Yazlar Brick and Tile Company Co. Bartin, Turkey

bilaldemirel@erciyes.edu.tr

## Abstract

In this study, a new roof covering material to be able to be used in the construction and building technology was carried out. A new and lighter tile made of expanded polystyrene (EPS) foam was produced in order to decrease the building cost and to eliminate the disadvantages of using heavy tiles in building roofs. Application of classic tiles in buildings has a remarkable effect in increment of the building cost. Advantages of the tile made of EPS foam in comparison with other classical roof covering materials were explained. Production steps and final product mechanical test results of EPS foam tile are discussed in terms of applicability as roof covering material. In conclusion, it is seen that this novel material can be used securely and easily in buildings as a roof covering material

**Keywords:** EPS foam, lightweight, insulation, tile

## 1. Introduction

In recent years, production of light and quality tiles need to be produced for the brick and tile industries because building industry feel the need for light construction materials. Tiles are desired to have low density and water-proof properties. In this study, the mechanical and physical performance of the tile made of EPS foam was studied. This novel tile is also a heat insulation material because of containing EPS foam. As the energy sources reduce rapidly across the world, both alternative energies are continuing to be investigated and the existing energy sources to be saved while consuming it. There is an obvious and indisputable need for the increase in energy efficiency in buildings [1]. In developed countries, for the efficient energy saving, insulation in buildings is considered big importance, also new policies and standards related to the insulation are continuously renewed.

It is possible to make a remarkable savings in energy consumption by applying various heat insulation methods in the lights of these regulations and standards. Given that around %41 of the annually total consumed energy was used in heating of houses and buildings, the 33 percent in industry, the 20 percent in transportation, the 5 percent in agriculture and the rest in the other area, the savings in buildings is gaining great importance, [2].

EPS foam is rigid and tough, closed-cell foam. It is usually white and made of pre-expanded polystyrene beads. Familiar uses include moulded sheets for building insulation and packing material ("peanuts") for cushioning fragile items inside boxes. Sheets are commonly packaged as rigid panels, which are also known as "bead-board".

Thermal resistivity is usually about 28 m·K/w. Some EPS foam boards have a flame spread of less than 25 and a smoke-developed index of less than 450, which means they can be used without a fire barrier (but require a 15 minute thermal barrier) according to US building codes [3]. The growing use of EPS foam in construction is insulating concrete forms. The density range is about 16–640 kg/m<sup>3</sup> [4]. The most common processing method is thermal cutting with hot wires [5].

EPS foam is one of the materials supplying best thermal insulation around the world [6]. The fact that EPS foam production is not energy intensive process and that EPS foam is economical material with its superior technical properties and efficient mechanical strength are the reasons of EPS foam to be preferred. The fact that the displacement of pentane, which expands EPS beads, with air takes place quickly, keeps product performance constant during its service life. There are no changes in thickness, heat conductivity and other properties of EPS foam. At the moulding stage that is the last process in the production of EPS foam, EPS beads are combined firmly with each other [7]. The success of this application can be seen of the honeycomb view of the beads on the product surface. EPS foam can be produced with the desirable density, does not cause any material waste and extra cost increment because its properties can be modified by density as required. EPS foam densities for practical civil applications range between 11 and 30 kg/m<sup>3</sup>. For other applications like insulation higher densities are more efficient [8]. EPS foam panels used in insulation both are quite light and can also be produced on the completed composite forms by plastering with chemical mixtures. EPS foam is an environmentally friendly and largely of recyclable material in every respect, does not give any harm to ozonosphere, not cause climate change, not require energy consuming production. EPS foam in panel, pipe or preformed parts are intensely used in the heat and sound insulation of buildings and in the packaging industry. There are many different application areas of EPS foam such as wall material in buildings, insulation material in refrigerators, reinforcing material for grounds, life buoy material in ships and versatile material in all applications where lightness, strength, easy-shaping, easy applicability and low heat conductivity are important.

## 1. EXPERIMENTAL

In this study, EPS and plaster that is composed of mainly silica sand and chemical compounds that are binder were used. Experiments were carried out in the laboratories of Yazlar Brick and Tile Company Co. in Bartin/TURKEY. Product used in this study consists of two semi-finished product. Firstly, the design of EPS foam tile was drafted by CAD programs. The first semi-product prepared by cutting EPS foam blocks through CNC to the drafted design,

which are produced in injection moulding machine, was then fully completed by plastering with a special mortar. The EPS foam tiles which were produced were subjected to mechanical strength, water absorption, freeze-thaw resistance, thermal conductivity tests in accordance with the following methods.

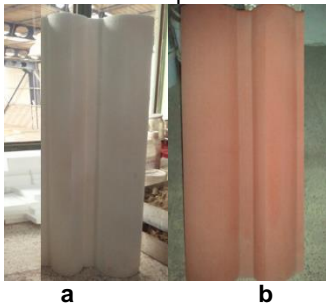
**EPS Foam Block**

EPS is a thermoplastic, closed-cell, porous, foam, typically white coloured and thermal insulator material and produced from petrol. In the production of EPS foam, the gas used to expand polystyrene beads and to form foamy material is pentane. Pentane relocates with air in a short time during and after production following the formation of a large number of pores in the polystyrene beads. The static air is thus entrapped within the tiny closed porous cells in the EPS foam blocks. The 98% of the EPS foam material is static and dry air which is known to be most economical, environmentally-friendly and perfect thermal insulation material. The EPS foam panels having superior and economical thermal insulation properties were obtained by this way.

**Special mortar used as a protective plaster**

This plaster is a special mortar mainly composed of silica sand and is prepared with chemical compounds that bond silica sand to EPS foam. The formulation of special mortar used in this study is as in table 1. (Some of the chemical compounds used are given with their trademark.)

Quantities, sequences, mixing times and speeds of the materials added into the mortar are very important. The plaster prepared should be stored for 24 hours before being plastered onto the semi-product.



**Figure 1.** EPS foam tiles studied on with a) no plaster b) plaster

**Production Method of EPS foam Tile**

At the beginning of the EPS foam tile production, PS (polystyrene) tiny beads used to be raw materials were firstly subjected to heating process. Polystyrene beads were blown by using vapour through the blowing machine. Meanwhile, pentane was relocated with air and the polystyrene density of 30 kg/m<sup>3</sup> was reached substantially in this stage where polystyrene granules become bead. PS beads were then stored for between 6 and 12 hours in special stores to remove the pentane gas remained in the EPS structure and to allow air relocation. Following this stage, there are two different production methods of EPS foam with no plaster. These are direct and indirect methods. In the direct method, EPS beads coming from the stores are injected into the tile mould by using injection

moulding machine. With this method, product is ready to be plastered with chemical mortar. As for the indirect method, expanded polystyrene beads are firstly injected into the block mould to produce EPS foam blocks in the dimension of 50x100x400 cm., and this produced EPS foam blocks followed by drying were then cut to the required design by using CNC machine which is equipped with hot filament heated through electrical current and were then stored for plastering with mortar. The surface of the bare EPS foam tiles produced by one of the methods as mentioned above were plastered with the chemical mortar whose content are given above, in order to increase the product life and to protect against external factors. While plastering the bare EPS foam tile with the mortar, all surfaces of the tile were plastered with mortar. And all the tiles plastered were then left to dry for 16 hours in order chemical mortar to adhere well to the surface of the EPS foam. Production flow chart of EPS foam tile studied on is given in figure 2.

**There are three stages in the production of EPS foam tile**

**1. Production of EPS foam block:**

- 1a. Raw Polystyrene was purchased from PETKIM Petrochemical Co.
- 1b. Expanding: Polystyrene beads were expanded through the vapour colons with the density of 28-30 kg/m<sup>3</sup>
- 1c. The EPS beads expanded were stored for 16 hours
- 1d. EPS foam blocks were produced by injection moulding machine
- 1f. EPS foam blocks were cut to the tile design by using the CNC machine supported with AUTOCAD

**Table 1.** The formulation of special mortar

Silica sand	Hard Acrylic	Flexible Acrylic	Texanol	Densipol	Calgon
5000 g.	500 g.	400 g	250 g.	150 g.	150 g.
Biapol	Titan	Chemipol	Red Iron oxide	Bermacol	
250 g.	250 g.	200 g.	100 g.	100 g.	

**2. Preperation of Mortar:**

- 2a. Mortar whose content is given above was prepared mixing 10-12 minerals and chemicals
- 2b. This mixture was stirred by a mixer in a proper cycle
- 2c. The mortar was retained for plastering

**3. Production of EPS FOAM tile:**

- 3a. Two semi-product were incorporated as final product by pouring the prepared mortar onto the bare EPS foam tiles
- 3b. EPS foam tiles with plaster was left to dry in open air

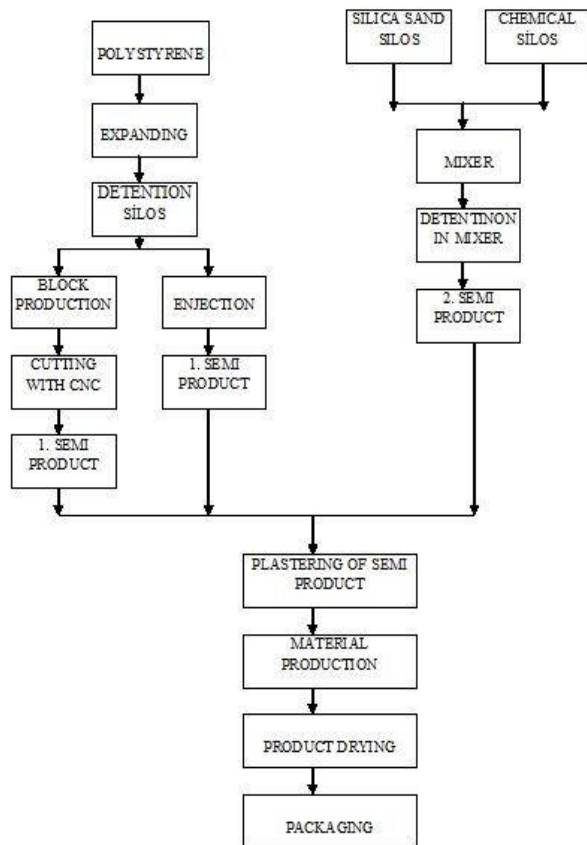


Figure 2. Production flow chart of EPS foam tile studied on

Table 2. Specifications of EPS foam tile

Length (cm)	60
Width (cm)	30
Average weight (kg)	1.5

**Experimental studies on EPS foam material:**

**Determination of long term water absorption of EPS foam:**

Experiments were carried out according to EN 12087: 2002. The test was carried out at room temperature (23±2) °C and relative humidity (50±5) %. The results obtained are given in table 3. According to the results, EPS foam material absorbs averagely 2.71% of water in full immersion test. As for partial immersion test, this value is averagely 0.21 kg/m<sup>2</sup>. As can be seen from table 3, the water absorption of EPS foam is low. Although water absorption decreases as density increases, fusion is the most important factor influencing the moisture resistance of EPS foam. Good fusion reduces the amount of water absorption. For 9 –12 years of service, equilibrium values of 8-9 % volume have been found in EPS foam fills below the ground water table [8]. These are very good values and therefore EPS foam can be used securely as a roof covering material in buildings.

Table 3. Long term water absorption test results of EPS foam

	Water Absorption	
	Partial Immersion (Wlp , kg/m <sup>2</sup> )	full immersion (in volume) (Wlt , %)
	0,23	2,43
	0,24	3,15
	0,21	2,56
Mean Value	0.23	2.71

**Classification of reaction to fire of EPS foam:**

The test was carried out according to EN ISO 11925-2- A. The samples were conditioned according to EN 13238 (4.3.c). Fire exposure time is 5 s. The test results are given in table 4.

Table 4. Classification of reaction to fire test results

Exposure to flame from side	Vertical			Horizontal		
	1	2	3	1	2	3
Samples	1	2	3	1	2	3
Ignition on sample	NO	NO	NO	NO	NO	NO
Flame spread	NO	NO	NO	NO	NO	NO
Ignition of filter paper	NO	NO	NO	NO	NO	NO
Observation	No flaming droplets during test					

EPS foam is combustible and should not be exposed to open flame or other ignition sources. Carbon monoxide, carbon dioxide, water and soot are the combustion products. To prevent fire spread, fire-retardants can be added into EPS foam [9]. The melting temperature of polystyrene is 150 °C [10]. As can be seen from table 4, EPS foam tile can be used securely in buildings. Both in vertical and in horizontal position, no ignition and flame spread have been observed on the samples.

**Determination of thermal conductivity of EPS foam:**

Experiments were carried out according to EN 12667/EN 12939. Thermal conductivity and resistance values of the building materials are measured using heat flow meter. The test was carried out at room temperature (23±2) °C and relative humidity (50±5) %. The sample density and thickness used in the test are 16 kg/m<sup>3</sup> and 5 cm respectively. The results obtained are given in table 5.

**Table 5.** Thermal conductivity and thermal resistance test results

	Thermal conductivity coefficient W/(m.K)	Thermal resistance (m <sup>2</sup> .K/W)
	0.036592	1.3969
	0.036569	1.3926
	0.036599	1.3966
<b>Mean value</b>	0.036586	1.3954

Approximately 98% air and 2% polystyrene are two substances that form EPS foam [11]. The air entrapped within the EPS foam is a poor heat conductor, therefore, making EPS foam excellent for heat insulation. Thermal resistance value of EPS foam is much higher than that of most materials and increases with the density and reaches its maximum around a foam density of 35kg/m<sup>3</sup> [8]. The thermal resistance value tends to decrease with temperature increase. The amount of moisture absorption is another factor that will affect the thermal resistance of EPS foam [12]. The results achieved showed that EPS foam can be used as a tile in roof due to its excellent thermal resistance property which is averagely 1.3954 (m<sup>2</sup>.K/W).

**Weight of EPS foam tile**

Ten EPS foam tile samples were weighted and average values were given in table 6. EPS foam tile having weight of averagely 1.77 g. is too light to compare with the standard tile made of material based on soil. In this form, the new product makes contribute to the reduction of building weight and also provides easy of use in both transportation and installation works. For a surface of 1 m<sup>2</sup>, the new tile gives a load of 11.5 g. whereas the classic tile made of concrete or soil gives an extra load of 55 kg. In other words, this EPS foam tile is too lighter to compare with standard tile. The weight rate of both tiles is roughly 4800.

**Freeze-Thaw of EPS FOAM tile**

The freeze-thaw test was carried out according to TS EN 491-AC. In the test, 10 EPS foam tile samples were immersed into the water at 20 °C for 24 hours. In the following day, the EPS foam tiles saturated with water were stored in the freezer at -18°C for 24 hours. This process was repeated for 20 times. At the end of 20

cycles, no crack and no deformation were observed on the EPS foam tiles. In this form, it is clear that EPS foam tile can be used as a roof material in buildings under the different seasonal conditions without being any deformation.

**Mechanical strength of the EPS foam tile:**

At any load, the mechanical strength increases with the increasing density. The bead size has no important effect on the compressibility of cut specimens [13]. There is no defined shear rupture for EPS foam under compression [6]. Mechanical strength test of the EPS foam tile were made with 10 samples. The samples were subjected to the different loads. The maximum load values at failure belonging to these samples are given in table 7. In this test, any crack did not occur on the samples. The samples were positioned on the instrument with special apparatus designed to the EPS foam tiles for compression test (figure 3). Crushing on the samples was occurred when the loads given in table 7 were applied and then that loads were recorded to be maximum load value to which the EPS foam tiles are able to withstand. According to the results obtained, it seems that EPS foam tile can withstand to the load of averagely 150.8 kg. Therefore, this product can be used as a roof covering material even under the extreme winter conditions that snow loads are too much because roofs are generally designed so as to hold the load of averagely 150 kg/m<sup>2</sup>.



**Figure 3.** Mechanical strength test and apparatus used

**Table 6.** Weight values of EPS foam tile samples

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Average
Load (kg)	120	164	155	146	160	153	143	155	146	166	150.8

**Table 7.** Maximum load values of EPS foam tile samples at failure

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Average
Weight (g)	1.700	1.778	1.843	1.750	1.710	1.750	1.810	1.770	1.745	1.844	1.770

**Watertight test of EPS foam tile:**

Firstly, a wooden deep frame, whose dimensions are as that of EPS Foam tile, was made. Chemical plaster was applied around the EPS foam tile placed onto the wooden frame. A small amount of water to fill up a level of 3 cm was put into the frame and stored for at least 24 hours. No leakage seemed through the EPS foam tiles.

**Water absorption of the EPS foam tiles:**

In the water absorption test, the EPS foam tile samples were immersed into the water batch and stored at 20 °C for 24 hours. The wet weights of the EPS foam tiles being saturated with water were measured and water absorption values were hence calculated. The values obtained through this test are given in table 8. On average, a value of water absorption of 13% was achieved with the samples tested. This amount did not cause any failure on the samples and this novel EPS foam tile can be therefore used securely.

**Table 8.** Weight and water absorption values of EPS foam tile samples

Sample	Dry weight (kg)	Wet weight (kg)	Water absorption (g)	Water absorption (%)
1	1.700	1950	250	14,706
2	1.778	1988	210	11,811
3	1843	2093	250	13,565
4	1.750	1960	210	12,000
5	1.710	1930	220	12,865
6	1.750	1991	241	13,771
7	1.810	2046	236	13,039
8	1.770	2051	281	15,876
9	1.745	1991	246	14,097
10	1.844	2075	231	12,527
<b>Mean value</b>	<b>1.770</b>	<b>2.008</b>	<b>238</b>	<b>13.000</b>

**Acoustic transmittance of the EPS foam tiles:**

In this subject, Huntsman declared that EPS foam effectively reduces the transmission of airborne sound through partitioned walls, ceilings and floors when used in combination with other building materials [14]. Acoustic test was carried out by means of a box, whose acoustic isolation is well ensured, but which allows sound taking off through its only one face. Through a transmitter replaced into the box, a sound of 97.4 dB was generated and the sound coming out of the box was recorded by a receiver. With sound resistance property is not mainly important factor for the tiles but supposed to have good sound insulator property. According to the values obtained, the EPS foam tiles with plaster absorbed the sound in the rate of 26% but this rate is 12.5% for the bare tiles. As can be seen from table 9, the plaster applied onto the EPS foam tile reduced the sound transmittance largely. Therefore, it

is thought that making of further studies on plaster will be useful for more sound insulation.

**Table 9.** Acoustic transmittance values of EPS foam tile samples

Test nu	Plastered	Not plastered
	Max	Max
1	76,4	88,7
2	67,9	86,7
3	69,5	91,1
4	76,0	87,4
5	76,1	76,9
6	76,4	82,4
7	69,1	86,4
8	67,4	83,4
9	71,1	86,7
10	68,3	81,7
<b>Mean value</b>	<b>71,82</b>	<b>85,14</b>

**Conclusion and Suggestions:**

In this study, an EPS foam tile was produced. This novel tile is a thermal insulator due to consisting of polystyrene and air. EPS foam was thought to be able to use as a tile because of its both thermal insulation properties, lightness, cheap and easy of production. Then feasibility study was carried out regarding this issue. In the study, the physical and mechanical properties of EPS foam tiles with and without plaster were obtained. In conclusion, it was decided that EPS foam could be used as a roof covering material provided that it is plastered with a proper plastering mortar.

Considering the production cost and time of this novel tile, production costs are lower, and production time is shorter than the other existing methods. Since the product is made of EPS foam, this novel tile not only protects building from environmental effects but also isolates the upper surface of buildings. This novel tile is an environmentally friendly material because it does not both give any harm to atmosphere and cause any risk after completing the service life.

**Further Studies to do:**

Making sound transmission properties better enhances the preferability of this novel EPS foam tile over the other roof cover materials. In addition, more reducing water absorption capacity is important in terms of product quality.

**Acknowledgment:**

I acknowledge Mr. Halil Yaz who is head of Yazlar Brick and Tile Company Co. for his valuable support and permission for us to work in his company with the production and testing of tiles. I would like to specially thank Mr. Mustafa Nane for his generous and sincere support during our laboratory experiments.

**References:**

- [1] [http://www.lowex.info/lowex\\_summary.html](http://www.lowex.info/lowex_summary.html) (accessed June 2011)
- [2] Eric M. Yapı Fiziği ve Malzemesi, Literatür Yayınları, 367, 1994
- [3] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polystyrene> (accessed June 2011)
- [4] Goodier K. Making and using an expandable plastic.



New Scientist (06.22.1961) 240:706

[5]

<http://www.ceresana.com/en/insight/products/plastics/expandable-polystyrene> (accessed June 2011)

1.1. [6]

<http://www.softoria.com/institute/geofoam/material.html> (accessed June 2011)

[7] Huntsman. Huntsman Expandable Polystyrene Grade 54. Technical Bulletin 1999; 1:4-4

[8] van Dorp T. Expanded Polystyrene Foam as Light Fill and Foundation Material in Road Structures. International Congress on Expanded Polystyrene, Italy, 1988.

[9] Sun M. Engineering Behaviour of Geofoam (Expanded Polystyrene) and Lateral Pressure Reduction in

Substructures, Master Thesis, Syracuse University, 1997.

[10] Mandal J. Geofoam in Civil Engineering. The Indian Textile Journal 1995; 11:76-77.

[11] BASF Corp. Styropor Technical Information. Technical Information 1997.

[12] Negusse D. Properties and Applications of Geofoam. Society of the Plastic Industry 1997

[13] BASF Corp. Physical Properties of Expanded Styropor. Technical Ex-change Meeting 1968.

[14] Huntsman Corporation. Performance Characteristics. Technical Bulletin 1999; 7:7-6.

## EFFECT OF BINDER CLAY ADDITIONS ON THE SINTERING PROPERTIES OF FIRECLAY REFRACTORY BRICKS

### ŞAMOT REFRAKTER TUĞLALARIN SİNERLENME ÖZELLİKLERİNE BAĞLAYICI KİL İLAVESİNİN ETKİSİ

Serkan DAL<sup>a</sup>, Mücahit SÜTÇÜ<sup>b</sup>, M. Sabri GÖK<sup>c</sup>, Osman GENÇEL<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye,  
E-posta: serkandal@nevsehir.edu.tr

<sup>b</sup> İzmir Kâtip Çelebi Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye,  
E-posta: mucahit.sutcu@ikc.edu.tr

<sup>c</sup> Bartın Üniversitesi, Makina Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye,  
E-posta: msabrigok@bartin.edu.tr

<sup>d</sup> Bartın Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye,  
E-posta: ogencel@bartin.edu.tr

#### Özet

Bu çalışma, şamot türü refrakter tuğlaların farklı sinterlenme sıcaklıklarında farklı oranlarda bağlayıcı olarak kullanılan kilin üretilen refrakterlerin özelliklerine olan etkisini kapsamaktadır. Hammaddelerin fiziksel, kimyasal ve ısıl karakterizasyonu yapılmıştır. Refrakter kili-bağlayıcı kil karışımları presleme yöntemiyle şekillendirilerek 900-1100°C aralığında sinterlenmiştir. Üretilen numunelerin, yoğunluk, gözenek oranı, basma dayanımı, ısıl iletkenlik ve mikroyapı özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak, karışımlarda artan sıcaklık ile bulk yoğunluğun 1.72 g/cm<sup>3</sup>'ten 2.03 g/cm<sup>3</sup>'e kadar arttığı gözlenmiştir. Bağlayıcı kil oranının ve sinterleme sıcaklığının artmasıyla ise gözenek oranlarında azalma görülmüştür. Bağlayıcı kil oranının artması numunelerin ısıl iletkenlik değerlerinde fazla bir değişime neden olmamıştır. 900 ve 1000°C'de sinterlenmiş numuneler bağlayıcı kil ilavesine bağlı olarak ısıl iletim katsayıları 0,78-0.83 W/mK seviyelerinde ölçülmüştür.

**Anahtar kelimeler:** Şamot refrakter tuğla, bağlayıcı kil, bulk yoğunluk, ısıl özellikler, mekanik dayanım.

#### Abstract

This study covers the effects on the characteristics of the produced refractories of different sintering temperatures and the clay used as a binder in different ratios in the production of fireclay refractory bricks. The physical, chemical, and thermal characterization of raw materials was carried out. Refractory clay-binder clay mixtures that shaped by pressing method were sintered at the temperatures between 900-1100°C. Bulk density, porosity, compressive strength, thermal conductivity and microstructure properties of produced samples were investigated. Consequently, the bulk density with increasing temperature increased from 1.72 to 2.03 g/cm<sup>3</sup>. The increase of clay binder ratios and sintering temperature decreased the porosity. Increase of binder clay in mixtures did not cause any change in thermal conductivity value of the samples. Thermal conductivity coefficient of samples sintered at 900 and 1000°C was measured between 0,78-0.83 W/mK depend on the binder clay.

**Keywords:** Fireclay refractory brick, binder clay, bulk density, thermal properties, mechanical strength.

#### 1. Giriş

Refrakter malzemeler özellikleri farklı olan bileşenlerden oluşan ve yüksek sıcaklıklara ve zor çalışma şartlarına karşı kararlılığını koruyan, değişken sıcaklıklarda aşınma, darbe ve termal şok gibi zorlamalara dayanıklı seramik malzemelerdir. Şamot tuğlalar %30-55 arası Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %38-45 SiO<sub>2</sub> içeren alumina silikat yapıda olup, ısıya dayanımı ve termal şoka direnci yüksek, ısı iletimi düşük refrakter bir malzemedir. Şamot refrakterler yüksek yada düşük yoğunluklu olmasına bağlı olarak günümüzde endüstride en yaygın kullanılan refrakter grubudur. Yüksek yoğunluklu şamot yüksek sıcaklıkların kullanıldığı tesislerde, ısıl işlem ve tav fırınlarında, metalürjik ergitme fırınlarında, metallerin ve camların ertilmesi için pota malzemesi olarak kullanılırken, düşük yoğunluğa ve yüksek gözenek oranına sahip malzemeler endüstriyel uygulamalarda ısı yalıtımı için en yaygın kullanılan hafif izolasyon tuğlalarını oluşturmaktadır [1, 2].

Şamot tuğla üretiminde refrakterlik özelliği olan kil türleri kullanılır. Refrakter killer, sinterlenme sürecinde kimyasal bağlı su içeriğini ve plastiklik özelliğini kaybederek 950-1350°C sinterleme sıcaklığı aralığında yoğunlaşarak yüksek mukavemet kazanırlar [3]. Sinterleme sürecinde kili oluşturan kristal fazlar (kaolinit, muskovit, kuvars vd.) yüksek sıcaklık reaksiyonu ile yeni kristal fazlara (mullit, kuvars, kristobalit vd.) dönüşerek seramik bünyede dayanımı sağlar [1-4].

Djangan vd. [5], refrakter tuğla üretimi için belirli oranlarda kil ve şamot karışımlarını şekillendirilmiş ve 1200–1350°C'de sinterlemiştir. Üretilen numunelerin mikroyapı incelemelerinde mullite fazı ve kuvars taneleri ile bu fazların çevresinde hapsolmuş büyük gözeneklere sahip heterojen bir mikroyapı gözlenmiştir. Genel olarak küresel formda porozite şamot içeriği ile artmıştır.

Mekanik dayanım seramik bünyenin yüksek sıcaklıktaki davranışı ile kontrol edilmekte olup, bünyelerde yüksek porozite oranlarının oluşması mekanik dayanımı düşürmektedir. Ayrıca, büyük tane arayüzeylerindeki ısıl gerilmelerden dolayı oluşan büyük gözenekler ve lokal

çatlaklar, mekanik dayanımı azaltan kritik kusurlara neden olmaktadır [5, 6].

Bu çalışmada, genellikle 1250°C'den düşük sıcaklıklarda kullanılacak bağlayıcı kil ve şamot esaslı refrakter kil kompozisyonları çalışılmıştır. Bu amaçla hazırlanan karışımlarda farklı oranlardaki bağlayıcı refrakter kilinin malzeme özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiş ve karışımlar için en uygun bağlayıcı kil oranı belirlenmiştir. Hazırlanan karışımlar, üç farklı sıcaklıkta sinterlenerek pişme sıcaklığının malzeme özellikleri üzerindeki etkisi de incelenmiştir.

## 2. Materyal ve Yöntem

Çalışmada, refrakter kili ve bağlayıcı kil hammaddeleri kullanılmış ve bu hammaddeler izolasyon refrakteri üreticisi Selko Ateş Tuğla A.Ş. (Bartın, Türkiye) firmasından temin edilmiştir. Hammaddelerin kimyasal kompozisyonları (x-ray flüoresans, XRF), ısıl davranışları (termal gravimetrik analiz, TGA), partikül morfolojisi (taramalı elektron mikroskobu, SEM) ve mineral faz içerikleri (x-ışını kırınımı, XRD) ve partikül boyut dağılımı incelenmiştir.

Hazırlanan karışımlardan üretilen numunelerin farklı sinterleme sıcaklıklarında farklı oranlardaki bağlayıcı kilin refrakter malzeme özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Hazırlanan karışımların kompozisyonu Çizelge 1'de verilmektedir.

Çizelge.1 Hazırlanan karışımların kompozisyonu.

Refrakter kili (%)	Bağlayıcı kil (%)
90	10
85	15
80	20
75	25
70	30

Numunelerin üretimi için Şekil 1'deki akış şeması izlenmiştir. Karışımlar önce kuru karıştırma yöntemiyle homojen olarak karıştırılmış, bağlayıcı kil oranındaki artışa bağlı olarak % 2-8 arasında karışımlara su püskürtülerek nemlendirilmesi sağlanmıştır. Nemli toz karışımları tekrar havanda karıştırılarak, hazırlanan karışımlar hidrolik preste 25 mm çapında metal pelet kalıbı kullanılarak 50 MPa basınç altında preslenerek şekillendirilmiştir. Preslenen numuneler önce etüvde iki kademeli (40°C/12 saat ve 100°C/2saat) kurutma işlemine tabi tutularak numune içindeki nem uzaklaştırılmıştır. Sonra, laboratuvar tipi yüksek sıcaklık fırınında (Protherm PLF1200/15) 900, 1000 ve 1100°C sıcaklıklarda kademeli ısıtma rejimiyle (600°C'ye kadar 1°C/dk hızla yavaş, sonra istenen sıcaklığa kadar 5°C/dk hızlı) 2 saat süreyle sinterlenmiştir.



Şekil.1 Refrakter tuğla üretimi için deneysel akış şeması.

Üretilen numunelerin, fiziksel (yoğunluk, gözenek oranı, boyutsal değişimi), termal (ısı iletkenlik), mekanik (basma

dayanımı) ve mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Üretilen numunelerin yoğunluk ve gözenek miktarı Arşimet yöntemi kullanılarak suda kaynatma yöntemiyle ölçülmüştür [7]. Bu metot refrakterlerin bulk yoğunluk, görünür gözenek, su emme, görünür spesifik yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin incelenmesini kapsar [7]. Numunelerin ısıl iletkenlik değerleri C-Therm marka TCi model ısıl iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Üretilen numunelere basma dayanım testleri uygulanmıştır. Ayrıca, numunelerin mikroyapı analizleri taramalı elektron mikroskobu (LEO 1430 VP) ile gerçekleştirilmiştir.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

### 3.1 Hammaddelerin Analizi

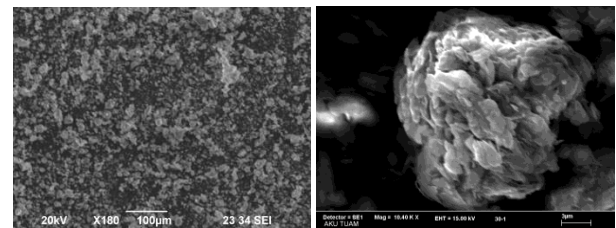
Refrakter kili ve bağlayıcı kil hammaddelerinin kimyasal kompozisyonları (XRF analizi) Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge.2 Hammaddelerin kimyasal analizi (ağ.%).

	Refrakter kili	Bağlayıcı kil
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,4	22,8
SiO <sub>2</sub>	48,9	57,5
FeO ve Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,89	4,75
MgO	0,51	0,98
CaO	0,43	0,35
K <sub>2</sub> O	0,45	2,6
Na <sub>2</sub> O	0,1	0,16
TiO <sub>2</sub>	0,9	0,9
Kızdırma kaybı	14,4	10,0

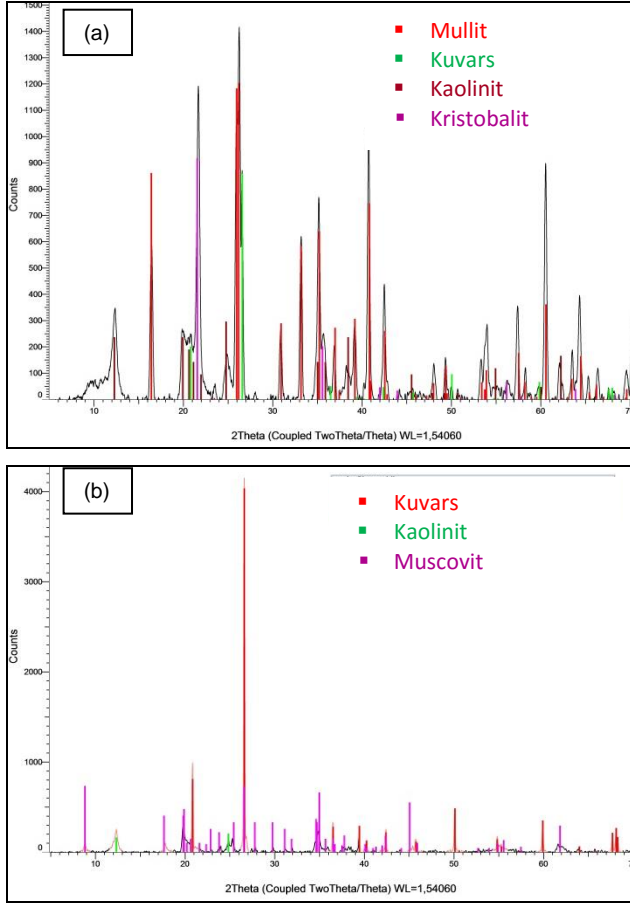
Kimyasal analize göre refrakter kili Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ve su içeriğinin yüksek olduğu, bağlayıcı kilin ise silis ve demir oksitçe zengin olan alümina silikat bileşenlerince oluştuğu görülmektedir.

Refrakter kili ve bağlayıcı kil hammaddesinin tane boyutu elek analizi ile belirlenmiş ve çalışmada 100 mikron altı tozlar kullanılmıştır. Toz hammaddelerin SEM ile çekilmiş genel resimleri Şekil 2'de gösterilmektedir. Buna göre 100 mikronaltı tozların 10 mikrondan küçük partiküllerden oluştuğu görülmektedir.



Şekil.2 (a) Refrakter kili ve (b) bağlayıcı kilin SEM görüntüleri.

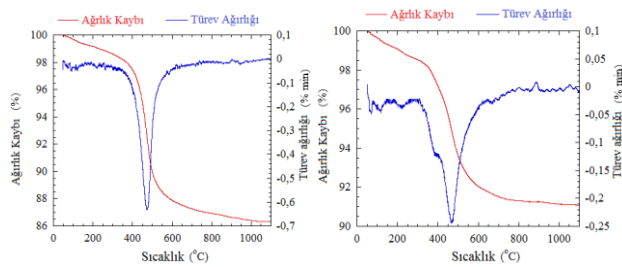
Hammaddelerin mineralojik faz analizi (XRD) sırasıyla Şekil 3a ve 3b'de gösterilmektedir.



Şekil.3 (a) Refrakter kil ve (b) bağlayıcı kilin XRD analizi.

Şekil.3a'da refrakter kilin XRD analiz sonuçları incelendiğinde yapısında mullit, kuvars, kaolinit ve kristobalit kristal fazlarının bulunduğunu göstermektedir. Şekil 3b'de bağlayıcı kil ise kuvars, muscovit ve kaolinit fazlarını içermektedir.

Refrakter kil ve bağlayıcı kil hammaddelerinin ısı gravimetrik analizi (TGA) sırasıyla Şekil.4a ve 4b'de gösterilmektedir.



Şekil.4 (a) Refrakter kili ve (b) bağlayıcı kilin TGA eğrileri.

Refrakter kil hammaddesinin TGA analizinde, toplam ağırlık kaybının yaklaşık %14 olduğunu görülmektedir. İlk olarak 50-400°C aralığında %2 oranında ağırlık kaybı yaşanırken en yüksek ağırlık kaybının 400-600 °C aralığında yaklaşık %10 oranında olduğunu görmekteyiz. Bu ağırlık kaybı sebebi, bünyede bulunan kimyasal suyun buharlaşmasındandır. Bağlayıcı kilin TGA analizine göre, toplam olarak yaklaşık %9 oranında ağırlık kaybına uğramıştır. İlk olarak 50-350°C aralığında yaklaşık %2

oranında ağırlık kaybına uğrayan bağlayıcı kil, 350-550 °C sıcaklık aralığında kimyasal suyun uzaklaşmasından dolayı yaklaşık %5 oranında ağırlığını kaybetmiştir.

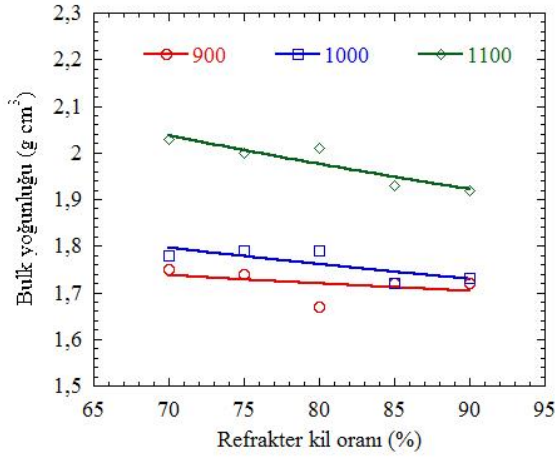
### 3.2 Üretilen Numunelerin Analizi

Üç farklı sıcaklıkta (900, 1000 ve 1100°C) sinterlenerek üretilen numunelerin bulk yoğunluk, gözenek oranı, özgül ağırlık gibi fiziksel özellikleri (Çizelge. 3) ile ısı iletim katsayısı, basma dayanımı, mikroyapısal özellikleri karakterize edilmiştir.

Çizelge. 3 Üretilen numunelerin fiziksel özellikleri.

Sıcaklık (°C)	Refrakter kil (%)	Bağlayıcı kil (%)	Bulk yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Gözenek (%)	Özgül ağırlık (g/cm <sup>3</sup> )
900	90	10	1,72	35,7	2,67
	85	15	1,72	36,1	2,69
	80	20	1,67	36,3	2,62
	75	25	1,74	35,1	2,67
1000	70	30	1,75	35,4	2,72
	90	10	1,73	35,7	2,69
	85	15	1,72	36,4	2,71
	80	20	1,79	33,8	2,71
1100	75	25	1,79	33,8	2,7
	70	30	1,78	34	2,69
	90	10	1,92	28,7	2,69
	85	15	1,93	28	2,69
1100	80	20	2,01	25,7	2,7
	75	25	2	25,6	2,69
70	30	2,03	24,5	2,69	

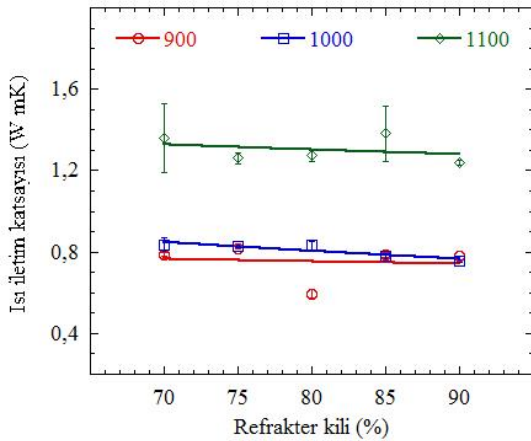
Üretilen numunelerde bağlayıcı kil oranının %10'dan %30'a çıkması 900°C sıcaklıkta pişirilen numunelerin bulk yoğunluklarını 1.72 g/cm<sup>3</sup>'den 1.75 g/cm<sup>3</sup>'e yükseltirken, 1000°C sıcaklıkta 1.73 g/cm<sup>3</sup>'den 1.78 g/cm<sup>3</sup>'e ve 1100°C sıcaklıkta 1.92 g/cm<sup>3</sup>'den 2.03 g/cm<sup>3</sup>'e yükselttiği görülmektedir. Numunelerin kızdırma kaybı yaklaşık %11-12 aralığında gerçekleşmiştir. Şekil 5'de refrakter kil-bağlayıcı kil oranına ve sıcaklığa bağlı olarak sinterlenmiş numunelerin bulk yoğunluk değişimi gösterilmektedir.



**Şekil.5** Refrakter kil-bağlayıcı kil oranına ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak numunelerin yoğunluk değişimi.

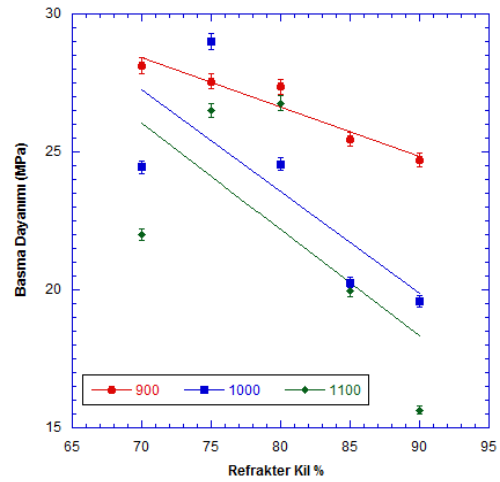
Pişirme sıcaklığındaki ve bağlayıcı kil oranındaki artışın yapıdaki görünür gözenek oranını azalttığı görülmektedir. Ayrıca 1100°C sıcaklıklarda pişirilen numunelerin diğer sıcaklıklarda pişirilen numunelere göre daha yoğun yani daha az poroziteye sahip oldukları görülmektedir.

Üretilen numunelerin ölçülen ısı iletim katsayıları Şekil 6'da gösterilmiştir. Bağlayıcı kil oranının artışı ile ısı iletim katsayısında az bir artış meydana gelmiştir. Bunun sebebinin üretilen numunelerin yapısındaki gözenek oranının azalmasıdır.



**Şekil.6** Üretilen numunelerin ısı iletim katsayıları.

Üretilen numunelerin ölçülen basma dayanımları Şekil.7'de gösterilmiştir. Bağlayıcı kil oranının %25'e kadar artması tüm sıcaklıklarda üretilen numunelerin basma dayanımında artışa neden olduğu görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının 900'den 1100°C'e artması ile basma dayanımının azalma eğiliminde olduğu görülmüştür. En yüksek değerlerin 900°C'de elde edildiği ve %30 bağlayıcı kil ilaveli numunelerde sıcaklıktaki artışın basma dayanım değerlerini azalttığı görülmektedir. Bu durum, numune bünyelerinde yüksek sıcaklıktan dolayı bağlayıcı kildeki bileşenlerin vitrifikasyonu ile açıklanabilir.



**Şekil.7** Üretilen numunelerin basma dayanımları.

## 4.Sonuçlar

Yapılan çalışmada şamot esaslı refrakter kili ve bağlayıcı kil karışımlarından hazırlanan numuneler 900-1100°C aralığında sinterlenmiştir. Üretilen numunelerin, fiziksel, mekanik dayanım, ısı iletim katsayısı ve mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir;

- Bağlayıcı kil oranının artması ile yoğunlukların kısmen arttığı, bununla beraber gözeneklilik oranlarının azaldığı görülmüştür. Sıcaklık artışıyla da yoğunluk artmıştır.
- Isı iletim katsayılarını bağlayıcı kil oranının artmasıyla hemen hemen aynı kalmıştır. Sıcaklık artışıyla gözenekliliğin azalmasına bağlı olarak ısı iletim katsayıları ortalama 0,7 W/mK'den 1,4 W/mK'e kadar artmıştır. En düşük ısı iletim katsayısı değeri 900°C'de pişirilen bağlayıcı kil oranı %20 olan numunede 0,594 W/mK olarak ölçülmüştür.
- Basma dayanımı değerleri genellikle gözenek miktarı arttıkça azalmıştır. Ayrıca artan pişme sıcaklıkları ile bu değer belirli bir bağlayıcı kil oranından sonra azalmaktadır.

Bu çalışma ile şamot esaslı refrakter tuğla üretiminde kullanılabilecek bağlayıcı kil oranının ve sinterleme sıcaklıklarının üretilen refrakter tuğlaların özellikleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir.

## Teşekkür

Bu çalışma, Bartın Üniversitesi tarafından BAP-2012-2-64 numaralı proje ile desteklenmiştir. Bu çalışmanın gerçekleşmesinde maddi destek sağlayan Bartın Üniversitesi, BAP Birimi'ne ve ayrıca hammadde konusunda destek sağlayan Selko Ateş Tuğla A.Ş. (Bartın, Türkiye)'ye teşekkür ederiz.

## Kaynaklar

9. Schacht C A (2004), Refractories Handbook, Marcel Dekker, NY, p. 499.



10. Carniglia S C, Barna G L (1992), Handbook of Industrial Refractories Technology, Noyes Publications, p.627.
11. I. F. Titiladunayo and O. P. Fapetu. (2011). Selection of Appropriate Clay for Furnace Lining In a Pyrolysis Process. Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences (JETEAS) 2 (6): 938-945
12. Pivinskii Yu E (1998), New Refractory Concretes and Binding Systems: Basic Trends Of Development, Production, and Use of Refractories in the XXIst Century. Part I. Trends of Development, Binding Systems, Research, Refractories and industrial Ceramics, 39, 1-2.
13. Djangang C N, Elimbi A, Melo U C, Lecomte G L, Nkoumbou C, Soro J, Bonnet J P, Blanchart P, Njopwouo D (2008). Sintering of clay-chamotte ceramic composites for refractory bricks, *Ceramics International*, 34 1207–1213.
14. Belyakov A. V. ve Ivanov S. E. (2008). Advantage of heat insulation made of materials with natural porosity. *Refractories and Industrial Ceramics*, 49 (4): 300-303
15. ASTM C 20-00 (2010). Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water.

# THE COMPACT PRESSURE EFFECT OF POROUS NITI COATING ON COCRMO PM ALLOY SURFACE BY SHS PROCESS

<sup>a</sup>Bulent Kurt, <sup>b</sup>Ilyas Somunkiran, <sup>b</sup>Soner Buytoz, <sup>c</sup>Khangardas ASGAROV

<sup>a</sup>Nevsehir Hacı Bektaş Veli University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Nevsehir/Turkey

<sup>b</sup>Firat University, Faculty of Technology, Department of Metallurgy and Materials Engineering, 23119 Elazığ/ Turkey

<sup>c</sup>Bartın University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgy and Materials Engineering, Bartın/Turkey  
E-Mail: bkurt@nevsehir.edu.tr;

## Abstract

In this study, porous NiTi alloy was coated on CoCrMo powder alloy in order to produce a new coated material. The samples were produced by powder metallurgy (PM) process. The effects of compacting pressure on the microstructure and microhardness of the coating interface were investigated. With this aim, NiTi and CoCrMo mix powders were compacted as coating layer and substrate material, respectively. NiTi layer was synthesized by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) and so porous NiTi layer on CoCrMo substrate material was occurred. Then, the specimen was sintered at 1100 °C into argon atmosphere. Microstructural analyses including metallographic examination and microhardness measurements were performed.

**Keywords:** Porous NiTi, CoCrMo alloy, coating, microstructure, PM.

## 1. Introduction

Nickel-titanium (NiTi) alloy is emerging as a material of great interest for biomedical applications. The attractiveness of NiTi is mainly attributable to its unique properties, such as shape memory effect and superelasticity [1]. It has been increasingly applied to medical and dental appliances due to its high corrosion resistance, good biocompatibility and good wear properties for using in joint replacement [2, 3]. This alloy also has many attractive properties for engineering applications, such as pseudo-elasticity and good cavitation resistivity, in addition to their more well-known shape memory properties [4].

Recently porous TiNi shape memory alloys (SMAs) have drawn great interest in various fields such as implantology. As compared with bulk NiTi alloy, the mechanical properties of porous NiTi alloy can be easily adjusted to match those of replaced bones by obtaining different porosity and pore-size through controlling the synthesis conditions. Moreover, the porous structure of the alloy permits bones tissue ingrowths, body fluid transmission, which allows the firm fixation of the implants due to the perfect "bond" between the bone tissue and the implants [5].

Cobalt-base alloys may be generally described as non magnetic, wear, corrosion and heat-resistant (high strength even at elevated temperature). Many properties of the alloys originate from the crystallographic nature of cobalt, the solid-solution-strengthening effect of chromium and molybdenum, the formation of extremely hard carbides and the corrosion resistance imparted by chromium [6].

In the literature there have been a lot of researches on porous TiNi material. The majority studies have focused on heat treatment [7], fabrication methods [8-10], morphologic characterisation [11,12], compression behaviors [13,14] microstructure [15] and influence of porosity [16]. No study has been found on porous TiNi alloy coating. In a previous study, we use the method of powder metallurgy and the porous NiTi and CoCrMo alloy SHS couple and we have achieved successful results in the search results of surface analysis [17]. Our previous study formed the basis of this study. Also, the reason for choosing porous NiTi alloy in the coating of biocompatibility CoCrMo alloy is to benefit from advantages of porous NiTi alloy on coating technology such as adjustable mechanical properties, reduced weight and increased biocompatibility. From this point, porous NiTi has been chosen for coating of CoCrMo powder alloy surface in the present study. The effects of compacting pressure on the microstructure and microhardness of the coating interface were investigated.

## 2. Experimental procedure

In this study, the mixture of pure Ti (44 µm) and Ni (44 µm) powders for fabricating the porous NiTi alloy, and the mixture of 67.5 % Co, 27.5 % Cr and 5 % Mo powders were used. Ni and Ti powders with 51 at. % Ni were blended in a rotating mixer for 24 h. Also, Co, Cr and Mo powders were mixed for 1 h in a rotating mixer. NiTi and CoCrMo powder mixtures were compacted together into a mold with a diameter of  $\phi$ 14 mm as two different layers. In this process, first CoCrMo substrate material was poured into the mold and was compacted by using a low pressure of about 3.25 MPa. Then, NiTi mix powder was poured into the same mold and was compacted at three different pressures, 50, 100 and 150 MPa.

NiTi and CoCrMo compact couple was preheated up to 300 °C by induction heating before combustion synthesis process. The preheated compact was ignited at NiTi side by tungsten electrode in a chamber under the protection of pure argon. Combustion wave could self-propagate along the NiTi section of the compact in a very short time. From this process, the CoCrMo side of compacted specimen was not affected. But, the CoCrMo side of the interface (between porous NiTi coating layer and CoCrMo base material) was sintered with the effect of combustion heat. Then, porous NiTi and CoCrMo couple was sintered at 1100 °C for 1 h in pure argon atmosphere.

Metallographic examination of the interface involved preparing transverse sections through the specimen by grinding and polishing to 1 µm diamond paste followed by etching in a solution of 5 ml HNO<sub>3</sub>, 200 ml HCl and 65 g

FeCl<sub>2</sub>. The examination of the interfaces of the specimens involved scanning electron microscopy (SEM), and changes in the composition of interface were investigated using the energy dispersive x-ray (EDX). Microhardness measurements were carried out by a Leica microhardness tester under a load of 10 g for 10 second.

### 3.Results and Discussions

The macrographs for the compacted specimens at the compact pressures of 50 MPa, 100 MPa and 150 MPa are shown in Figure 1. From the Figure 1, a crack is seen in the specimen compacted at the 50 MPa. The crack occurred in CoCrMo side as a result of partly the directional propagation of the flame. Imposing ignition forces running bending or tension in two opposite directions and partly the weak strength of CoCrMo compact due to low compacting pressure as can be seen clearly in the figure. This situation did not occur in the other specimens, see Figure 1. Because of the failing due to the crack at the lowest compact pressure specimen, this specimen was exempted from the examination.



Figure 1. The macrographs of the specimens.

The interface micrographs for the specimens being coated with porous NiTi for 100 MPa and 150 MPa compact pressures are shown in Figure 2 and 3. From the micrographs, it can be seen that porous NiTi layers have a thickness about of 3 - 4 mm (Figure 2-a and 3-a). After the combustion, combustion channels of approximately 100 μm in widths (Figure 2-a and 3-a) occurred. Combustion channels in NiTi coating layer aligned perpendicular to CoCrMo powder substrate curving in the proximity of the interface. This indicates that combustion pressure acts perpendicularly on the interface creating a secondary compacting pressure on CoCrMo substrate together with partial sintering effect of combustion temperature. This can contribute to bonding in the interface. At the compact pressure of 100 MPa, micropores are seen in CoCrMo substrate of the interface (Figure 2-b). In micrographs, three different regions are seen: fully NiTi region, mixed region and CoCrMo region. The EDX results of plotted points from these regions (Fig. 2-b) also prove these regions (Table 1). The probable phases at these points, which are TiNi, TiCo, Ti Co<sub>2</sub> intermetallics and α Co, ε Co, σ phases, were determined by ternary phase diagrams considering EDX data [18].

Figure 3b shows the interface of compacted specimen at the pressure of 150 MPa. It is also clear from Figs 2 and 3 that the mixed region is narrower in the specimen compacted at 150 MPa.

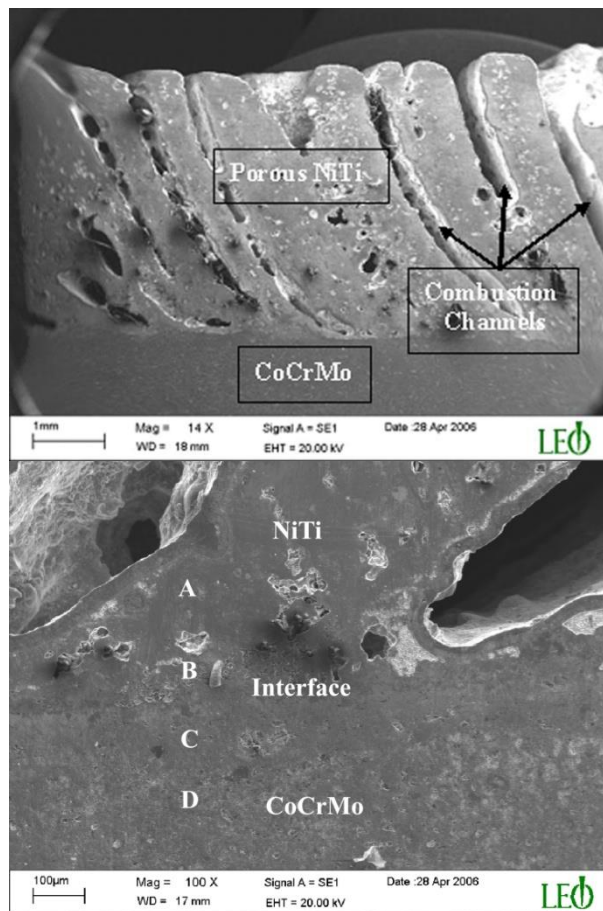


Figure 2. SEM micrographs of the interfaces of the specimen compacted for 100 MPa.

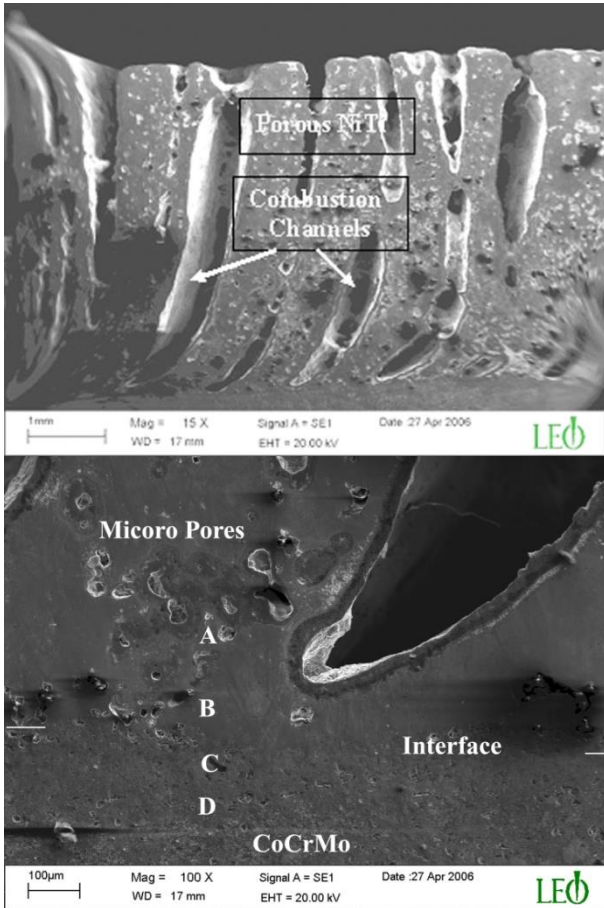


Figure 3. SEM micrographs of the interfaces of the specimen compacted for 150 MPa.

The microhardness measurements taken across the interface for the coated specimens are shown in Figure 4. As can be seen from the figure, in general, the hardness values decreased towards CoCrMo PM alloy side and increased in the interface. These high microhardness results in the interface are related to intermetallic formations.

Table 1. EDX results in plotted points in interface of porous NiTi coating layer and CoCrMo powder alloy substrate material for compacting pressures of 100 and 150 MPa

EDX Points for 100 MPa	Elements (At %)					Probable phases
	Ni	Ti	Co	Cr	Mo	
Point A	38.92	42.21	16.32	2.22	0.34	TiNi+ TiCo
Point B	13.57	19.14	47.24	15.08	4.97	TiNi+Ti Co <sub>2</sub>
Point C	2.00	7.46	66.51	23.36	0.66	α Co
Point D	2.22	0.90	69.34	27.43	0.12	α Co

EDX Points for 150 MPa	Elements (At %)					Probable phases
	Ni	Ti	Co	Cr	Mo	
Point A	3.42	8.04	46.73	37.11	4.71	ε Co + σ
Point B	1.84	13.83	72.20	12.13	-	α Co+Ti Co <sub>2</sub>
Point C	51.31	47.82	0.41	0.46	-	NiTi
Point D	53.17	45.44	0.95	0.44	-	NiTi

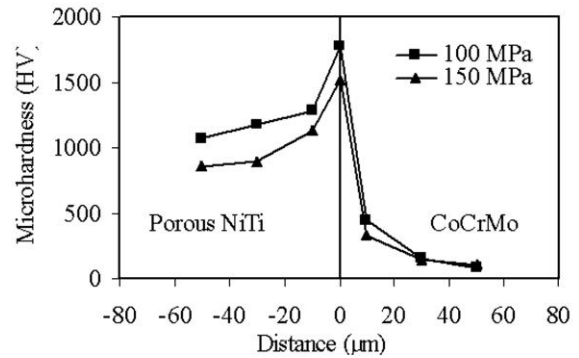


Figure 4. Hardness distribution across the interface.

#### 4. Conclusions

In this study, porous NiTi alloy was coated on CoCrMo PM alloy in order to produce a new biomaterial couple. The effect of compact pressure degree of powders and two dissimilar material interfaces were investigated and the following results were obtained. Macrocrack was detected at the specimen which compacted with a low pressure of 50 MPa. A clear interface was achieved for high compacting pressure of 150 MPa. From the present study, it can be said that porous NiTi alloy can be coated on CoCrMo powder alloy surface by SHS process.

#### 5. References

- [1] P. Shi, F. Geng and F.T. Cheng, Preparation of Titania-Hydroxyapatite Coating on NiTi Via A Low-Temperature Route, *Materials Letters*, 60 (2006) 1996-1999.
- [2] Y.W. Gu, B.Y. Tay, C.S. Lim and M.S. Yong, Biomimetic Deposition of Apatite Coating on Surface-Modified NiTi Alloy, *Biomaterials*, 26 (2005) 6916-6923.
- [3] N.Q. Zhao, H.C. Man, Z.D. Cui and X.J. Yang, Structure and Wear Properties of Laser Gas Nitrided NiTi Surface, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2006) 4879-4884.
- [4] J.A. Paro, T.E. Gustafsson and J. Koskinen, Drilling of X2crni 19 11 Stainless Steel with Hiped NiTi Coating, *Journal of Materials Processing Technology*, 150 (2004) 309-316.
- [5] S.L. Zhu, X.J. Yang, D.H. Fu, L.Y. Zhang, C.Y. Li And Z.D. Cui, Stress-Strain Behavior of Porous NiTi Alloys Prepared by Powders Sintering, *Materials Science and Engineering A*, 408 (2005) 264-268.
- [6] M. Robert, Cobalt-Base Alloys used in Bone Surgery, *Injury Int. J. Care Injured* 31 (2000) 18-21.
- [7] C.L. Chu, J.C. Chung And P.K. Chu, Effects of Heat Treatment on Characteristics of Porous Ni-Rich NiTi SMA

Prepared by SHS Technique, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 16 (2006) 49-53.

[8] C.L. Chu, C.Y. Chung, P.H. Lin and S.D. Wang, Fabrication and Properties of Porous NiTi Shape Memory Alloys for Heavy Load-Bearing Medical Applications, *Journal of Materials Processing Technology*, 169 (2005) 103-107.

[9] H.C. Man, S. Zhang, F.T. Cheng and X. Guo, Laser Fabrication of Porous Surface Layer on NiTi Shape Memory Alloy, *Materials Science and Engineering: A* 404 (2005) 173-178.

[10] C.L. Chu, C.Y. Chung, P.H. Lin and S.D. Wang, Fabrication of Porous NiTi Shape Memory Alloy for Hard Tissue Implants by Combustion Synthesis, *Materials Science and Engineering A*: 366 (2004) 114-119.

[11] O. Prymak, D. Bogdanski, M. Köller, S.A. Eesenwein, G. Muhr, F. Beckmann, T. Donath, M. Assad and M. Epple, Morphological Characterization and In Vitro Biocompatibility Of A Porous Nickel–Titanium Alloy, *Biomaterials* 26 (2005) 5801-5807.

[12] Y.H. Li, L.J. Rong and Y.Y. Li, Pore Characteristics of Porous NiTi Alloy Fabricated by Combustion Synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, 325 (2001) 259-262.

[13] Y. Zhao, M. Taya, Y. Kang and A. Kawasaki, Compression Behavior of Porous NiTi Shape Memory Alloy, *Acta Materialia*, 53 (2005) 337-343.

[14] Y.H. Li, L.J. Rong and Y.Y. Li, Compressive Property of Porous NiTi Alloy Synthesized by Combustion Synthesis, *Journal of Alloys and Compounds* 345 (2002) 271-274.

[15] B. Yuan, C.Y. Chung and M. Zhu, Microstructure and Martensitic Transformation Behavior of Porous NiTi Shape Memory Alloy Prepared by Hot Isostatic Pressing Processing, *Materials Science and Engineering A*: 382 (2004) 181-187.

[16] Y.H. Li, G.B. Rao, L.J. Rong and Y.Y. Li, The Influence of Porosity on Corrosion Characteristics of Porous NiTi Alloy in Simulated Body Fluid, *Materials Letters* 57, (2002) 448-451.

[17] B. Kurt and I. Somunkiran, The Microstructure of Porous NiTi Alloy Coating on CoCrMo Powder Alloy Surface by SHS Process, *Powder Metallurgy*, (2008) Volume 51, p.254-256.

[18] H. Baker, Ternary Alloy Phase Diagrams, *ASM Metals Handbook*, Vol. 3, (1993), 349.



# THE MICROSTRUCTURE INVESTIGATION OF DIFFERENT BORON ADDED TRIP STEEL JOINED WITH MIG-MAG WELDING TECHNIQUE

## MİG-MAG KAYNAK TEKNİĞİ İLE BİRLEŞTİRİLEN FARKLI BOR İÇERİĞİNE SAHİP TRIP ÇELİĞİNİN MİKROYAPISININ İNCELENMESİ

Cemal ÇARBOĞA<sup>a</sup>, Bülent KURT<sup>a</sup>, Serkan DAL<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye, E-posta: ccarboga@nevsehir.edu.tr, bkurt@nevsehir.edu.tr, serkandal@nevsehir.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, TRIP (Transformation Induced Plasticity) çeliği farklı oranlarda mikro alaşım bor katkısı yapılarak vakumsuz indüksiyon ocağında mikro alaşım borlu TRIP çeliği üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen TRIP çeliğine 60 ve 120 ppm oranlarında bor eklenmiştir. Üretilen mikroalaşım borlu TRIP çelikleri yaklaşık % 250-350 oranında sıcak deformasyon işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra, MİG-MAG kaynak tekniği kullanılarak birleştirilmiştir. Böylece, farklı oranda mikroalaşım B katkısının TRIP çeliğinin kaynak edilebilirliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, kaynak bölgesinin mikroyapısı incelenmiş ve kaynak bölgesi kesitinden mikrosertlik analizleri alınarak sertlik profili çıkarılmıştır

**Anahtar kelimeler:** TRIP Çeliği, Bor, Mikroyapı, Döküm

### Abstract

In this study, TRIP (Transformation Induced Plasticity) steel production with different B content carried out by adding ferro boron in typical TRIP steel with using non-vacuum induction furnace. Boron content of the steel was changed to 60 and 120 ppm ratios. Produced TRIP steels were subjected to hot deformation rate of about 250-300%. After then, the rolled specimens were joined by robotic Gas-Metal Arc Welding (GMAW) technique. Hence, the weldability of the different B content into the TRIP was investigated. For this purpose, the microstructures of the weld region were investigated and hardness profile achieved by being done micro-hardness analysis of the samples taken from the weld cross section.

**Keywords:** TRIP Steel, Boron, Microstructure, Casting.

### 1. Giriş

Borun, sertleşebilirlik özelliğinin yanı sıra son zamanlarda yaygın olarak malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirdiği de gözlenmiştir [1-3]. Mekanik özellikleri geliştirmek amacıyla literatürde genelde malzemelere 10 ila 40 ppm oranlarında bor ilave edilmektedir[4-6]. Malzeme içerisinde bor; arayer ya da yeralan çökeltisi olarak, bor nitrür, bor karbür veya bor oksit olarak bulunduğu bilinmektedir[7-13].

Genelde bor düşük karbonlu çeliklere, orta karbonlu çeliklere ve düşük alaşımlı çeliklere ilave edilmektedir. Bu çalışmada TRIP çeliğine farklı oranlarda bor ilave edilmiştir. TRIP çeliği genel olarak otomotiv endüstrisinin

ihtiyaçlarını karşılamak için geliştirilmiş ileri yüksek mukavemetli çeliklerin en yeni türüdür[8].

Bu çalışmada, TRIP çeliğine vakumsuz indüksiyon ocağında farklı oranlarda bor ilave edilen çelikler robotik MIG MAG kaynak yöntemiyle tek pasoda birleştirilmiştir. Birleştirme sonrası kaynak bölgesi makro yapısı ayrıntılı olarak incelenmiş ve kaynak bölgesi kesitinden bir dizi mikrosertlik alınarak ana malzeme, ITAB ve kaynak metalini kapsayan kaynak kesiti mikrosertlik profili çıkarılmıştır.

### 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, 5 mm'lik kalınlığa sahip farklı oranlarda bor katkılı TRIP çeliği robotik MİG MAG kaynak tekniği ile tek pasoda birleştirilmiştir. Kullanılan numunelerin kimyasal bileşimleri Çizelge 1'de görülmektedir.

Döküm işlemi sonrası haddeleme ile 4-5 mm kalınlığında lama haline getirilen malzemeler 115x65x5 mm'lik boyutlarda kesilerek hazırlanmış ve Çizelge 2'deki şartlarda tek pasoda kaynak edilmiştir.

**Çizelge 1.** Deneyde kullanılan numunelerin kimyasal bileşimleri

Numune No	% Bileşim							
	C	Mn	Si	B	Al	Ti	P ve S	Fe
51	0,11	1,58	0,96	0,0005	0,18	0,024	0,019-0,011	96,91
52	0,15	1,60	0,99	0,0061	0,12	0,019	0,019-0,010	96,84
53	0,15	1,55	1,00	0,012	0,09	0,014	0,019-0,010	96,95

**Çizelge.2** Kaynak şartları.

Akım şiddeti (A)	Kullanılan Gaz	Yöntem	Tel Çıkma Hızı mm/saniye	Paso Sayısı
110	karbondioksit	MIG-MAG	8	1

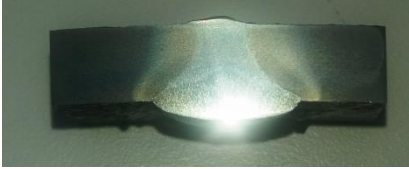
Kaynak işlemi gerçekleştirildikten sonra numuneler oda sıcaklığında kendi halinde açık havada soğutulmuştur. MİG MAG kaynak tekniği ile birleştirilen numunelerden, birleşme bölgesinin metalografik olarak incelenmesi amacıyla, kaynak bölgesi ve ısıdan etkilenen bölgeyi kapsayacak şekilde hassas kesme makinesiyle metalografik muayene numunesi çıkarıldı. İncelenecek

yüzeyler 1  $\mu\text{m}$ 'luk elmas pastayla parlatıldı. Parlatılan yüzeyler mikroyapısal muayene için, % 3'lük Nital çözeltisinde 6 sn süre ile daldırma yöntemi kullanılarak dağlama işlemine tabi tutuldu. Dağlanan numunelerin mikroyapı incelemeleri optik mikroskop kullanılarak gerçekleştirildi. Kaynak metali ve ana malzeme arasındaki sertlik farklarını ortaya koymak amacıyla kaynak metali, ITAB ve ana malzemeyi de kapsayacak şekilde mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirildi.

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1 Makroyapı Sonuçları

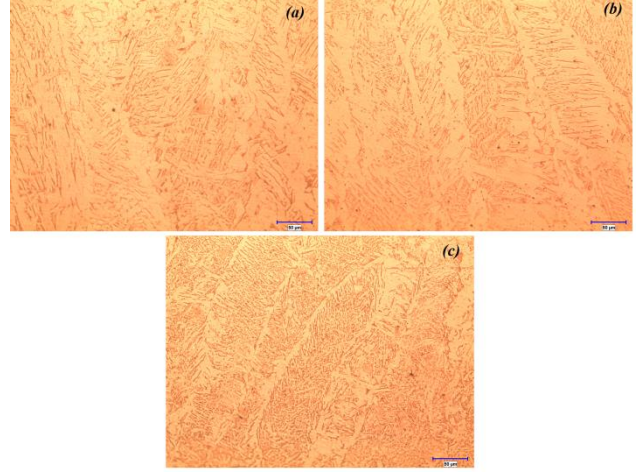
Birleştirilen numunelere ait kaynak dikişi ve kaynak kesitini gösteren fotoğraflar Şekil 3'de görülmektedir. Fotoğraflardan, kaynak dikişlerinde tam nüfuziyet sağlandığı ve kaynak dikişi görünümünde ise son derece düzenli ve homojen bir kaynak formunun meydana geldiği görülmektedir. Kaynak metali kesitinden ve aynı zamanda optik mikroyapı incelemelerinden yaklaşık 5 mm'lik bir ITAB bölgesinin meydana geldiği görülmüştür.



Şekil 3. Kaynak dikişi ve kesitinin makro görünümü.

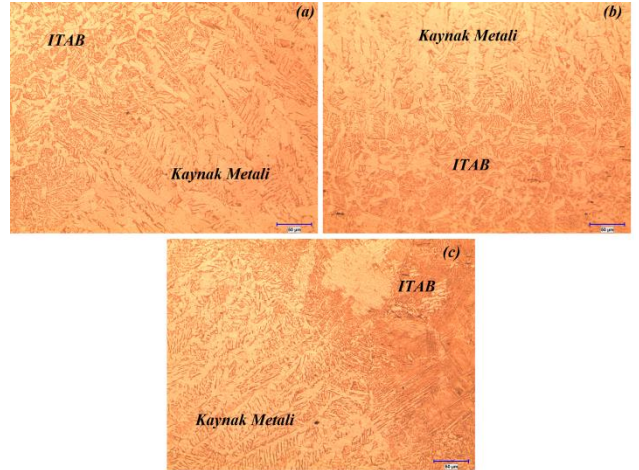
#### 3.2 Mikroyapı Sonuçları

Şekil 4'de sırasıyla borsuz, 61 ve 120 ppm bor ilave edilmiş numunenin kaynak metali mikroyapıları görülmektedir. Kaynak metali mikroyapısı genellikle ferrit tanesi içerisinde dağılmış sementit partiküllerinden meydana gelmiştir. 120 ppm bor oranına kadar kaynak metali mikroyapısında çok önemli bir değişim olmamakla birlikte borsuz ve 61 ppm bor oranlarında tane sınırlarında ötektik bir bileşiğin oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4. Kaynak Metali Optik Mikroyapı Fotoğrafları [a) borsuz, b) 61 ppm, c) 120 ppm]

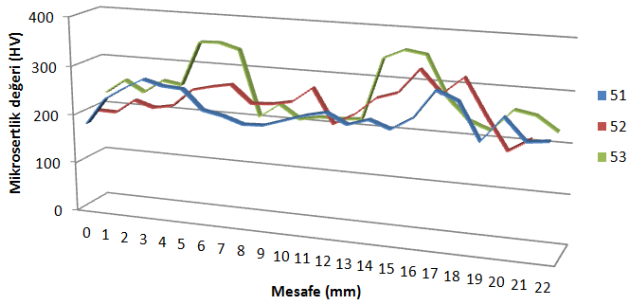
Borsuz ve mikroalaşım bor katkılı numunelerin kaynak metali ve ITAB ara bölgeden alınan optik mikroyapı fotoğrafları Şekil 5'de görülmektedir. Tüm numunelerde geçiş, kaynak metalinden ITAB'a doğru beynitik bir oluşum gerçekleşmiştir. Bu durumun, sınır bölgesinde kaynak metali iç kısımlarına kıyasla nispeten daha yüksek soğuma hızından dolayı meydana geldiği düşünülmektedir.



Şekil 5. Kaynak Metali-ITAB Ara Bölgesinin Optik Mikroyapı Fotoğrafları [a) Borsuz, b) 62 ppm, c) 120 ppm]

#### 3.3. Mikrosertlik Test Sonuçları

Mikroalaşım bor katkılı numunelerin bir çizgi halinde kaynak metali, ITAB ve ana malzemeden alınan mikrosertlik profilleri ise Şekil 7'de, görülmektedir. Mikrosertlik izi fotoğrafından kaynak metali ve ITAB bölgesinden alınan sertlik değerlerinden borlu numunelerde borsuz numuneye kıyasla özellikle ITAB bölgesinde çıktığı görülmektedir.



Şekil 7. Kaynak Metali, ITAB ve Ana Malzeme Mikrosertlik Profili.

#### 4.Sonuçlar

Mikroalaşım bor katkılı TRIP çeliği robotik MIG-MAG kaynak tekniği kullanılarak birleştirilmiş ve mikroalaşım bor oranının TRIP çeliğinin kaynak edilebilirliği üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Kaynak metali ve ITAB üzerine yoğunlaşılacak çalışmada şu sonuçlara ulaşılmıştır.

10. Tüm numunelerde çok iyi nüfuziyetli ve mikro çatlak oluşumunun gözlenmediği kaynak dikişileri elde edilmiştir.
11. Artan mikroalaşım bor oranının bağlı olarak kaynak metali tane sınırlarında ötektik bileşik meydana gelmiştir.
12. Borlu numunelerde ITAB gölgesi genellikle beynit fazından meydana gelmiştir.

#### Kaynaklar

- [1] Z. Taş, Relationship of microstructural–mechanical features in Nb-V alloyed boron steels, Erciyes University Journal of Science Institute, 160 (2006), 22:52.
- [2] L Meyer, C. Straburger, C. Schneider, Effect and present application of the microalloying elements Nb, V, Ti, Zr, and B in HSLA steels, HSLA steels: metallurgy and applications (1985), 29-45.
- [3] M. Cohen, S. S. Hansen, On the fundamentals of HSLA steels, HSLA steels: metallurgy and applications, (1985), 61-73.
- [4] R. Koyama, T. Tsukamoto, Boron-added steel, Simitomo Metals, 48 (1996), 195-197.
- [5] U. Masakatsu, Hardenability of low-carbon steel and boron, Research Review on Boron in Steels and Targets for Next Century, (1999), 78-86.
- [6] F. Tomoya, Hardenability improvement effect of the boron in TMCP, Research Review on Boron in Steels and Targets for Next Century, (1999), 68-72.
- [7] R. W. Fountain, J. Chipman, Solubility and precipitation of boron nitride in iron-boron alloys, Transactions of the metallurgical society of AIME, 224(1962), 599-605.
- [8] Y. Ohmori, The isothermal decomposition of an Fe-C-B austenite, Transactions ISIJ, 11 (1971), 339-348.
- [9] G. F. Melloy, P. P. Slimmon, P. P. Podgursky, Optimizing the boron effect. Metallurgical Transactions, 4 (1973), 2279-2289.

- [10] D. T. Lewellyn, W. T. Cook, Metallurgy of boron-treated low-alloy steel, Metals Technology, (1974), 517-529.
- [11] Y. N. Malinochka, G. Z. Koval'chuk, V. N. Yarmosh, Structure and properties of low-carbon steel alloyed with boron and copper, Translated from Metallovedenie Termicheskaya Obrabotka Metallov, 11 (1982), 10-14.
- [12] M. Paju, H. P. Hougardy, H. J. Grabke, Effects of boron alloying on the properties of a low-carbon low-alloying steel, Scandinavian Journal of Metallurgy, 18 (1989), 235-242.
- [13] K. A. Taylor, S. S. Hansen, The boron hardenability effect in thermomechanically processed, direct-quenched 0,2 Pct steels, Metallurgical Transactions, 21 (1990), 1697-1708.
- [14] C. Carboga, Effect of addition on microstructure and mechanical properties of low carbon steels, Gazi University The Institute of Science and Technology, (2010), 1-220.

# EFFECT OF LATTICE DEFECT DENSITY ON THE IMPACT PROPERTIES OF API X70 PIPELINE STEEL

Semih ENGÜN<sup>a</sup>, Servet TURAN<sup>b</sup>, Oğuz GÜNDÜZ<sup>c</sup>, Orhan UZUN<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Bülent Ecevit University, Zonguldak, Turkey, E-mail: semihengun@beun.edu.tr

<sup>b</sup>Anadolu University, Eskişehir, Turkey, E-mail: sturan@anadolu.edu.tr

<sup>c</sup>Ereğli Iron & Steel Works Co., Zonguldak, Turkey, E-mail: ogunduz@erdemir.com.tr

## Abstract

A quantitative phase analysis and mechanical properties of thermomechanically rolled X70 pipeline steels were investigated. Two different X70 samples that were coiled at different temperatures were characterized by SEM-EBSD technique. EBSD pattern quality map was post-processed and amount of microstructural constituents were quantified. Charpy impact and Drop Weight Tear Test (DWTT) absorbed energy for toughness were measured. The results of experiments showed that, the amount of microstructural constituents is varying with cooling rate. Moreover, it was seen that there is a tremendous difference on impact properties depending on those microstructural constituent ratio.

**Keywords:** X70 Pipeline, EBSD, Band Contrast (BC), Toughness

## 1. Introduction

Since the world's crude oil and natural gas require long distance transportation from reservoirs to refineries or end users, high-pressure durable pipelines are used. Moreover, due to pipelines laid through insecure regions, they are required to endure large external blows [1]. For this reason, pipeline steels must have both high strength-toughness and cost saving with reduced wall thickness [2].

Amount of microstructural constituents play significant role on the microstructure-property relationship of HSLA steels. Since ferrite and austenite have different crystal structures, it is easy to differentiate those two phases by using electron backscatter diffraction (EBSD), X-ray and neutron diffraction techniques [3]. However, it is almost impossible to differentiate microstructural constituents like ferrite, bainite and martensite that have the same crystal structure. On the other hand, those microstructural constituents have different lattice distortion, so have different dislocation densities.

EBSD technique provides very strong data for distinguishing types and amount of phases in steels beside grain/sub-grain measurements, grain boundary characteristics, texture analysis and crystallographic orientation by using crystallographic information [4, 5]

Kikuchi pattern quality maps that acquired during automated EBSD analysis at any chosen area depends on lattice defects and dislocation density of materials. As the dislocation density increases, quality of patterns decrease [6, 7]. For this reason from the highest to the lowest lattice

defects martensite, bainite and ferrite are sequenced, respectively [4, 7, 8]. This is also proved by micro and nano hardness tests [4].

Many authors have carried out EBSD analysis in order to distinguish microstructural constituents. They focused on both band contrast and band slope (BS) techniques [7]. Wilson et al. [5] tried to identify ferrite and martensite in two different steel using pattern quality map. While ferrite and martensite were distinguished easily in Fe-0.12C-3.28 alloy because there was a bimodal distribution between BC values while there was no obvious difference between the phases in HSLA-100 steel. Zhu et al. [3] compared EBSD and transmission electron microscopy (TEM) techniques in order to identify and distinguish ferrite, bainite and martensite by using grain unit mode which makes more sensitive discrimination rather than pixel mode. According to Kang et al. [9], EBSD technique by using band contrast, is the most useful method rather than light microscope, dilatometry analysis in order to measure martensite fraction of dual phase (DP) steel. They also compared BC and BS techniques for detection and quantification volume fraction of martensite in DP steel. It was concluded that BS showed better phase contrast than the conventional BS technique [8].

Although microstructural constituents in DP steels were distinguished by using BC and BS in these investigations, there is no clear quantitative criteria for distinguishing phases in HSLA steels due to difficulty of determining threshold BC values.

The goal of the present work is to identify the structure-property-process relationship in thermomechanically rolled API X70 pipeline steel by determining microstructural constituents according to lattice defect density. In accordance with this purpose constituents were sorted according to lattice defect density as low, medium and high lattice defects. Moreover, effect of coiling temperature on the generation of those constituents and relation with impact properties were discussed.

## 2. Experimental Procedure

Two different API X70 samples coiled at different temperatures, produced by Ereğli Iron and Steel Works company, with the composition given in Table 2. Samples were thermomechanically rolled at the temperatures of 875 °C (sample x) and 816 °C (sample y) and coiled at 462 °C (sample x) and 514 °C (sample y).



Table 2 Chemical composition of the X70 steel (wt%)

	Fe	C	Si	P	Ti	Mn	Ni	Nb	Mo
x	97.1	0.07	0.17	0.02	0.02	1.6	0.2	0.09	0.24
y	97.1	0.07	0.16	0.01	0.01	1.6	0	0.09	0.18

For EBSD mapping, the specimens were first mechanically polished with standard metallographic procedure. Mechanical polishing was finished by colloidal silica. After sample was thinned about 300 μm and punched at a 3mm diameter, electropolishing was applied by digitally controlled automatic electropolisher for TEM samples (Struers Tenupol-5).

The EBSD measurements were carried out in a field emission type SEM (Zeiss Supra 50-VP) equipped with Oxford Instruments HKL system for recording and indexing of EBSD patterns. Patterns were obtained under the 25 kV accelerating voltage, with 17.5 mm working distance and 120 μm aperture size.

### 3. Results and Discussions

Role of the microstructural constituents on the impact properties in X70 pipeline steels were examined in the two specimens coiled at different temperatures.

The investigations showed that microstructural constituents of X70 pipeline are varied depending on the coiling temperature and cooling rate. In Figure 4 and 2, high, medium and low lattice defect regions are shown black, red and grey colors, respectively. While the content of low-lattice (grey color) defect density is established as 52.91% in the sample x, it is 63.65% in the sample y. However, the contents of medium and high-lattice defects decreased to 36.04% and 0.31% (. Similarly, higher temperature coiled sample y has much higher low lattice defect density.

Table 4 shows impact properties of two different steels. It is clearly seen that there is a noticeable difference in the Charpy impact and DWTT properties of those two specimens because the amount of the low defect density increased with higher coiling and lower rolling temperature.

Table 3) in sample y, respectively. All in all, lower temperature rolled sample y, has higher low-lattice defect density regions. Similarly, higher temperature coiled sample y has much higher low lattice defect density.

Table 4 shows impact properties of two different steels. It is clearly seen that there is a noticeable difference in the Charpy impact and DWTT properties of those two specimens because the amount of the low defect density increased with higher coiling and lower rolling temperature.

Table 3: Fraction of the structural constituents in X70 pipeline steel by means of two different coiling temperatures.

Lattice Defect Density Fraction (%)	Sample	
	x	y
Low	52.91	63.65
Medium	46.5	36.04
High	0.59	0.31

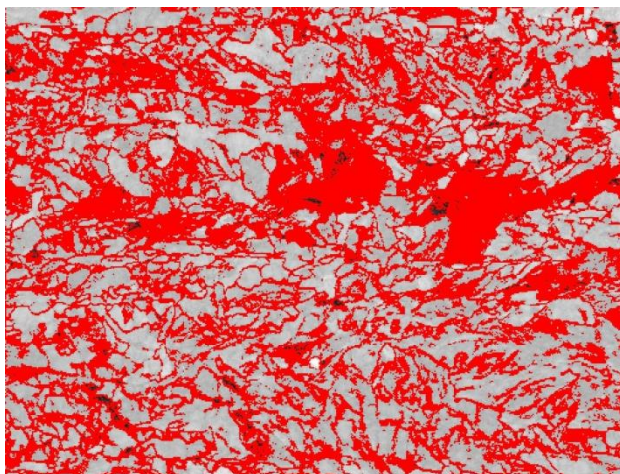


Figure 4: Band contrast map of sample x

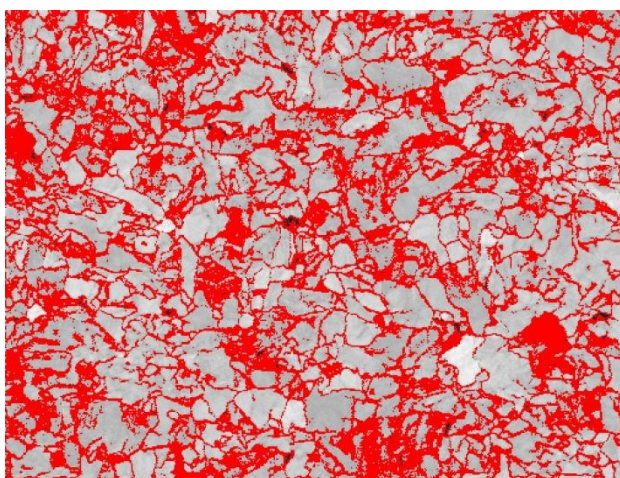


Figure 5: Band contrast map of sample y

Table 4: Mechanical Properties

Sample	Charpy Impact Test (-20°C) (J)	DWTT Test (-20°C) (%)
x	65	30
y	299	94

### 4. Conclusion

This study provided a quantification of microstructural constituents depending on two different coiling temperatures in API grade X70 pipeline steel by using EBSD technique. This was achieved by measuring lattice defect density on the basis of pattern quality maps were



obtained from EBSD scan. BC values show no bimodal distribution in HSLA steels. Therefore, calculation of different phases cannot be used. For this reason, determination of lattice defect density divided into three types at certain threshold values and labelled as low, medium and high lattice defect. Results showed a fairly good agreement that EBSD pattern quality map show the highest band contrast in the sample y coiled at 514 °C. Therefore, sample y has lower defect density than sample x coiled at 462°C. This results reflected on the impact properties. Lowest defect density sample (y) has 360 % higher Charpy impact resistance than the other sample (x). Similarly, DWTT of sample increased 213 % increase in drop wear test (DWTT) of sample y that has 10.74 % more low-lattice defect density.

## Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge Anadolu University Scientific Research Projects Commission for the financial support by under the contract number: 1404F233.

## References

1. Qi, L., et al., *Microstructure evolution of grade X100 pipeline under plastic deformation condition*. Advances in Materials Science and Engineering, **2010**.
2. Tekin, E., *API Standardı Petrol ve Dogalgaz Boruları Çeliklerine Genel Bir Bakış*. 2012.
3. Zhu, K., D. Barbier, and T. Lung, *Characterization and quantification methods of complex BCC matrix microstructures in advanced high strength steels*. Journal of Materials Science, 2013. **48**(1): p. 413-423.
4. Wu, J., et al., *Image Quality Analysis: A New Method of Characterizing Microstructures*. ISIJ International, 2005. **45**(2): p. 254--262.
5. Wilson, A.W., J.D. Madison, and G. Spanos, *Determining phase volume fraction in steels by electron backscattered diffraction*. Scripta Materialia, 2001. **45**(12): p. 1335--1340.
6. Petrov, R., et al., *Microstructure and texture of a lightly deformed TRIP-assisted steel characterized by means of the EBSD technique*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **447**(1--2): p. 285--297.
7. Ryde, L., *Application of EBSD to analysis of microstructures in commercial steels*. Materials Science and Technology, 2006. **22**(11): p. 1297-1306.
8. Kang, J.-Y., S.-J. Park, and M.-B. Moon, *Phase Analysis on Dual-Phase Steel Using Band Slope of EBSD Pattern*. Microscopy and Microanalysis, 2013. **19**(Supplement S5): p. 13--16.
9. Kang, J.-Y., et al., *Phase Analysis of Steels by Grain-averaged EBSD Functions*. ISIJ International, 2011. **51**(1): p. 130--136.

# EFFECT OF ADDITION OF BORON ON MICROSTRUCTURE OF AISI 8620 (21CrNi5) CEMENTATION STEEL

## 8620 SEMENTASYON ÇELİĞİNE (21CrNi5) DEĞİŞİK ORANLARDA BOR İLAVESİNİN MİKROYAPIYA ETKİSİ

Cemal ÇARBOĞA

Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Engineering and Architecture Faculty, Metallurgy and Materials Engineering, Nevşehir ccarboga@nevsehir.edu.tr

### Özet

Sementasyon çeliklerden yaygın olarak zorlamalı parçalar, dişliler, miller, pistonlar ve pimlerde kullanılan 8620 çeliği (21NiCr5) 1640 °C'de ergitilerek 9, 44 ve 58 ppm bor ilave edilmiştir. Döküm sonrası elde edilen 29, 44 ve 58 ppm bor içeren 8620 çeliği (21NiCr52) haddelenmiştir. Haddelenmiş numunelerin optik mikroskop ile mikroyapıları incelenmiştir. Ayrıca mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırılarak tartışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** 8620 Çeliği, Borlu Çelik, Mikroyapı

### Abstract

AISI 8620 (21CrNi5) steel from cementation steels has the many area such as forced parts, gears, shafts, pistons and pins. In this study, AISI 8620 (21CrNi5) steel was melted at 1635 °C and was added 29, 44 and 58 ppm boron. After the casting process, the boron free and boron added steels were rolled. The rolled specimens were examined by optical microscopy. Also, micro-hardness analysis of the samples taken different regions and the results were compared with the literature.

**Keywords:** 8620 Steel, Boron Steel, Microstructure

### 1. Giriş

Doğada yaklaşık 230 çeşit bor bileşiği (Tinkal, Üleksit, Kolemanit gibi) bulunmaktadır. Bu bileşikler yaklaşık 450'den fazla alanda kullanılmaktadır [1]. Yüzlerce farklı kullanım alanına sahip olan bor ve bor türevi ürünlerin endüstriyel anlamda yeni sayılabilecek uygulama alanlarından biri de çelik endüstrisidir[2]. Çelik endüstrisinde bor, alaşım elementi olarak katıldığı çeliğe yüksek oranda sertleşme kabiliyeti kazandırdığı belirtilmektedir [3,4].

Bor, genellikle demir esaslı malzemelerde yüzey sertleştirme işlemi yapmak amacıyla kullanılmaktadır. Borun alaşım elementi olarak kullanımı dünyada yaygınken, Türkiye'de çok fazla değildir. Borlu çeliklerin özelliklerini yapıdaki borun dağılımı ve diğer alaşım elementleriyle etkileşimi belirlemektedir. Örneğin düşük alaşımlı çeliklerde bor, östenit dönüşümünü yavaşlatarak sertleşme kabiliyetini artırmaktadır. Paslanmaz çeliklerde ise, ppm oranlarında bor kullanımının kaynak kabiliyetini, sürünme direncini ve taneler arası korozyon direncini artırarak sıcak yırtılmaları önlediği bilinmektedir [5,6]. Borlu çelikler, hızlı soğutulduğunda (hızla su vererek) tane içinde borun katı eriyik olarak bulunduğu durumlarda

sertleşebilirlik üzerine en büyük etkiyi sergilemektedirler [7]. Isıl işlemlerin borlu çeliklerin akma ve çekme dayanımları önemli seviyede iyileştirdiği görülmektedir [8]. Borlu çeliklerde ısıl işlemler ile sürünme davranışını ve deformasyon özelliklerini iyileştirdiği de gözlenmiştir [9,10].

Bu çalışmada, yaygın kullanılan 8620 çeliği (21CrNi5) çeliği kullanılmıştır. 8620 çeliği (21CrNi5) çeliği genel olarak otomobil-inşaat-ziraat makine parçaları, takım tezgâhları, uçak parçaları, akslar, krank milleri ve dişlilerde kullanılmaktadır. 8620 çeliğine bor ilavesinde, borun oksijen ve azota ilgisinin yüksek olması nedeniyle, oksijenden korumak için 400 ppm alüminyum, azottan korumak için ise 400 ppm titanyum ilave edilmiştir. Elde edilen borsuz, 29, 44 ve 32 ppm bor içeren 8620 çeliği 2 pasoda haddelenmiş ve numuneler optik mikroyapı inceleme ve mikrosertlik analizine tabi tutulmuştur.

### 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, indüksiyon ocağı kullanılarak 8620 çeliği çeliği içerisine 1635 °C'de alüminyum, titanyum ve bor ilave edilmiştir. Döküm işlemi 950 °C'ye kadar ısıtılan 40x40 mm kalınlığındaki kare şekilli seramik kalıplara ergiyik dökülerek ve havada soğutularak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen 40x40 mm ebadındaki kare malzemeler, Avcılar Demir ve Çelik Çekme Sanayi fabrikasında 980 °C'de 30 dakika bekletildikten sonra 2 pasoda haddelenerek % 95 oranlarında deformasyon uygulanmıştır. İndüksiyon ocağının vakumsuz olması ve atmosfere açık olması nedeniyle literatürde boru oksijen ve azottan korumak için 400 ppm Al ve Ti ilave edilmiştir. Çizelge1. de döküm sonrasında elde edilen numunelerin kimyasal analiz sonuçları görülmektedir.

Çizelge 1:Değişik oranlarda B katılan 8620 (21CrNi5) çeliğinin % ağırlık olarak kimyasal analizleri.

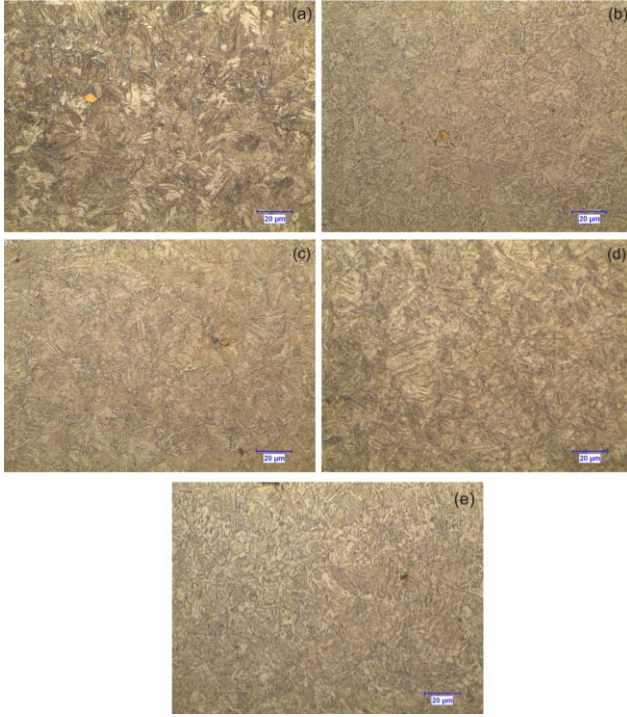
Numune No	% Kimyasal Bileşim								
	C	Cr	Ni	Mn	Si	B (ppm)	Al	Ti	P ve S
1	0,23	0,63	0,49	0,86	0,20	3	0,090	0,035	0,013-0,008
2	0,22	0,63	0,49	0,83	0,19	14	0,087	0,029	0,012-0,007
3	0,22	0,63	0,49	0,82	0,19	30	0,082	0,027	0,013-0,008
4	0,23	0,62	0,49	0,79	0,18	44	0,066	0,022	0,012-0,006
5	0,22	0,63	0,49	0,75	0,16	58	0,037	0,014	0,012-0,006

Haddelene işlemi sonrasında kesilen numuneler Nevşehir Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Metalürji ve Malzeme Müh. Bölümü Laboratuvarları'nda metalografik olarak hazırlanan numuneler Nikon MA 100 mikroskobu ve Clemex görüntü analiz sistemi kullanılarak mikroyapı incelemeye ve Future-

Tech FM 700 mikrosertlik cihazı kullanılarak ise mikrosertlik analizine tabi tutulmuştur.

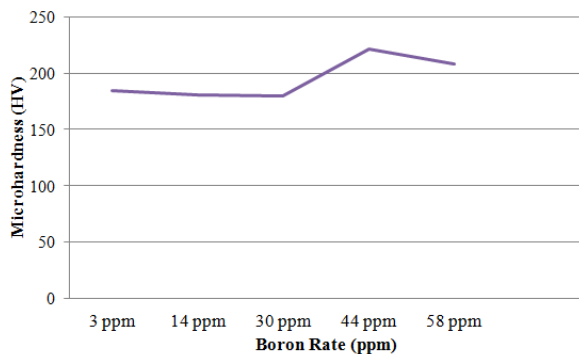
### 3. Sonuçlar ve Tartışma

Elde edilen optik mikroyapı fotoğraflarından, tüm numunelerde martenzit ve beynit karışımı bir mikroyapı oluşumunun meydana geldiği görülmektedir. Yine de 58 ppm bor içeren numunede diğer numunelere kıyasla martenzit daha çok beynit oluşumu meydana gelmiştir.



Şekil 1. Borsuz, 14, 30, 44 ve 58 ppm bor içeren numunenin sonrası mikroyapısı

Tüm numunelerde tam nufuziyet sağlanmış ve mikroyapıda herhangi bir çatlak ve gözenek oluşumu meydana gelmemiştir.



Şekil 2:Farklı oranda bor içeren 8620 çeliğinin mikrosertlik değerleri grafiği.

Mikroalaşım bor katkılı numunelerde alınan mikrosertlik analizleri sonucunda optimum değerde olan numunede mikrosertlik değerlerinin arttığı görülmüştür. Artan bor

oranı ile 44 ppm bor katkısının mikrosertlik değerini arttığı görülmektedir (Şekil 2).

### 4.Sonuçlar

Farklı oranda bor ilave edilmiş 8620 çeliği (21CrNi5) çeliğinde;

- Bor oranı (44 ppm) ile birlikte mikrosertlik değerleri de artmış, fakat 58 ppm'de mikrosertlik değerleri düşmüştür.
- Tüm numunelerde belirlenen kaynak parametrelerinde tam nufuziyet sağlanmıştır.
- Tüm numunelerde martenzit ve beynitlik yapı meydana gelmiştir.

### Kaynaklar

- [31]C. Carboga, Düşük karbonlu çeliklere bor ilavesinin mikroyapı ve mekanik özellikler üzerine etkisi, *Gazi Üniversitesi FBE*, pp.1-210, 2010.
- [32]Ü. Er, H. Gaşan, Bazı borlu çeliklerin toprak işleme aletlerinin uç demirlerinde kullanımının laboratuvar koşullarında incelenmesi, *23. Ulusal Tarımsal Mekanizasyon Kongresi Bildiriler Kitabı*, pp. 232-230, 2006.
- [33]M. Ertürkmen, Borlu çelikler, *Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniv. FBE*, pp.15-42, 1987.
- [34]Y. Hayashi, T. Sugeno, Nature of boron in Iron, *Acta Metalurgica*, 18, pp. 693-697, 1970.
- [35]R. Koyama, T. Tsukamoto, Boron-Added steel, *Simitomo Metals*, 48, pp.195-197, 1996.
- [36]B. S. ÜNLÜ, S. S. Yılmaz, *Bor ve Borlamanın Kullanım Alanları*, 47 552, pp. 48-54.
- [37]C. Çarboğa, Türk Çelik Sektöründe Alaşım Elementi Olarak Borun Kullanımı, *International Iron & Steel Symposium*, 2012.
- [38]C. Çarboğa, B. İnem, C. S. İmer, The Effect of Hardening Heat Treatment on AISI 1022 Steel Containing 15 and 26 ppm Boron, *Technology*, 4, 3, pp. 139-145, 2010.
- [39]M. Naderi, M. Ketabchi, M. Abbasi, W. Bleck, Analysis of microstructure and mechanical properties of different boron and non-boron alloyed steels after being hot stamped, *Procedia Engineering* 10, pp. 460-465, 2011.
- [40]C. Huai-zhou, C. Wei-qing, Effect of Boron on Morphology of Inclusions in Tire Cord Steel, *Journal Of Iron And Steel Research, International*, 19, (4), pp. 22-27, 2012.
- [41] M. Bingdong, Z. Yuguang, M. Jun, G. Haichao, Y. Qing, Formation of local nanocrystalline structure in a boron steel induced by electropulsing, *Journal of Alloys and Compounds*, 549, pp. 77-81, 2013.

# THE USE OF PEANUT OIL METHYL ESTER IN DIESEL ENGINE AND COMPARISON OF EMISSION VALUES WITH D-2 FUEL

## FISTIK YAĞI METİL ESTERİNİN DİZEL BİR MOTORDA KULLANIMI VE D-2 YAKITLA EMİSYON DEĞERLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI

Hanbey HAZAR<sup>a</sup>, Uğur ÖZTÜRK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi, Elazığ, Türkiye, E-posta: hanbeyhazar@hotmail.com

<sup>b</sup> Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi, Elazığ, Türkiye, E-posta: ugurozturk@msn.com

### ÖZET

Bu çalışmada yer fıstığı yağından alkali katalizli transesterifikasyon yöntemi uygulanarak Fıstık Yağı Metil Esteri (FYME) üretilmiştir. Üretilen biyodizel yakıt (FYME-100) ve standart dizel yakıt (D-2), 4 silindirli doğal emişli, direkt enjeksiyonlu dizel bir motorda farklı yükler altında test edilerek CO, HC, İS, NOx emisyonları kıyaslanmıştır. Testler neticesinde FYME-100 yakıtının emisyon değerlerinin D-2 yakıtına göre daha düşük sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. CO, HC, İS emisyon değerlerinde önemli oranda düşüş sergilediği görülürken, NOx emisyon değerlerinde artış olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyodizel, FYME-100, D-2, Emisyon, motor

### ABSTRACT

In this paper peanut oil methyl ester (POME) is produced from peanut oil using by alkaly catalyzed transesterification method. Produced Biodiesel fuel (POME-100) and standart diesel fuel (D-2) are tested in a 4 cylinder, naturally aspirated, direct injection diesel engine under different loads to determine CO, HC, PM, NOx emissions. As a result of the tests, emission values of POME-100 gave lower results than D-2 fuel. While CO, HC and PM emissions exhibited a significant decreases it has been found that an increase in NOx emissions.

Key words: Biodiesel, POME-100, D-2, Emission, Engine

### 1.GİRİŞ

Sonlu bir enerji kaynağı olan fosil yakıtlara alternatif arayışları büyük bir ivmeyle devam etmektedir. Bu noktada en çok tercih edilen yakıtlardan biriside biyodizel yakıtlardır. Biyodizel üretiminin kolay olması ve acil durum yakıtı olarak kullanılabilmesi, yenilenebilir ve temiz bir enerji kaynağı olması nedeniyle gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler için oldukça büyük önem arz etmektedir. Hatta bazı ülkelerde petrodizel ile birlikte kullanılmasını devlet desteklemekte ve vergi muafiyetleri gibi finansal kolaylıklar sağlanmaktadır. Biyodizel yakıtların temel hammaddesi bitkisel kökenli yağlı tohumlar olabileceği gibi, hayvansal yağlar, deniz kökenli canlıların yağları, yosunlar, algler ve kullanılmış atık yağlarda olabilmektedir.

Yerfıstığı içerdiği yağ, protein, karbonhidrat, mineral madde ve vitaminler bakımından zengin oluşu, çerez ve diğer şekillerde tüketilebilmesi dolayısıyla insanlar için değerli bir besin kaynağıdır. Üretimin fazla yapıldığı

ülkelerde özellikle yağ üretiminde kullanılan yer fıstığı, fıstık ezmesi, fıstık şekeri, kavruarak kuruyemiş olarak tüketilmektedir. Ayrıca yağı alınmış küspe hayvan yemi olarak kullanılmakla beraber çeşitli gıdalara eklenecek insan gıdası olarak da değerlendirilebilmektedir. Yer fıstığının bazı kimyasal özellikleri aşağıda Tablo 1.1.' de yer almaktadır[1].

Tablo 1.1. Yer fıstığına ait fizikokimyasal özellikler[1].

YER FISTIĞI			
İçerik	(%)	Yağ Asitleri Bileşimi	(%)
Yağ	49,83	Palmitik	11,28
Protein	27,25	Stearik	3,18
Kül	2,14	Oleik	52,46
Su	3,71	Linoleik	31,29
		Behenik	0,95
		Lignoserik	0,84

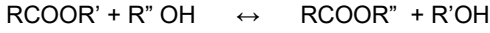
Normal şartlarda bitkisel kökenli yağlar tek başlarına yakıt olarak kullanılabilmektedir. Fakat sahip oldukları yüksek viskozite ve yoğunlukları nedeniyle direkt enjeksiyonlu motorlarda yapışma ve zayıf atomizasyon nedeniyle yanma problemleri meydana getirdiğinden dolayı efektif olarak kullanılamamaktadır[2]. Bu noktada bitkisel yağlar biyodizel haline dönüştürülerek bu olumsuzluklar ortadan kaldırılabilmektedir.

Biyodizel temel olarak her türlü biyolojik kökenli yağlardan bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile (metanol veya etanol) reaksiyon sonucunda oluşan ve yakıt olarak kullanılan yağ asidi metil esterleri olarak ifade edilir. Biyodizel üretiminde karşılaşılan en büyük sıkıntı sahip oldukları yüksek viskoziteden kaynaklanmaktadır. Viskozitenin azaltılması için ısı ve kimyasal olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır. Isıl yöntemde bitkisel yağın sıcaklığı ön ısıtma ile artırılarak viskozite düşürülmektedir. Kimyasal yöntemlerde ise seyreltme, piroliz, mikroemülsiyon oluşturma ve transesterifikasyon metotları kullanılmaktadır [3,4].

Günümüzde biyodizel üretiminde en çok tercih edilen yöntemlerden biriside transesterifikasyon yöntemidir. Bu yöntemle bitkisel yağların monohidrik bir alkolle (metanol,

etanol), katalizör (asidik, bazik katalizörler ve enzimler) varlığında esas ürün olarak yağ asidi esterleri ve gliserin vererek yeniden esterleştirilmesi işlemidir. Reaksiyon ürünü olarak biyodizel elde edilir. Bir tür esterin başka tür bir estere dönüştürülmesi işlemi olarak da ifade edilebilir. Burada ifade edilen ester ise başka bir molekülle bağ yapabilen bir hidrokarbon zinciridir[5].

Transesterifikasyon reaksiyonunun genel denklemi şu şekildedir:



(Ester) + (Alkol) (katalizör) (Ester) + (Alkol)

Alkol olarak genellikle metanol ve etanol kullanılmaktadır. Eğer yukarıdaki reaksiyonda metanol kullanılırsa bu işleme metoliz denir. Polar olması, en kısa zincirli alkol olması, trigliseritlerle kolay reaksiyon vermesi sebebiyle metanol kullanımı daha yaygındır[6]. Biyodizelin oluşum reaksiyonu Yağ Asidi Metil Esterleri(YAME) biyodizel olarak bilinirler ve iyi bir alternatif dizel yakıtıdır [7].

Biyodizel mevcut dizel motorlarda büyük çaplı bir modifikasyona ihtiyaç duyulmaksızın kullanılabilir. Biyodizel ham petrolden üretilen motorine eşdeğer özelliklere sahip olduğundan doğrudan (%100) veya motorin ile karışımları halinde kullanılabilir. Bu çalışmada yer fıstığı yağından alkali katalizli transesterifikasyon yöntemi uygulanarak Fıstık Yağı Metil Esteri (FYME) üretilmiş olup 4 silindirli, doğal emişli, direkt enjeksiyonlu bir motorda deney yakıtı olarak kullanılmış olup standart dizel yakıt (D-2) ile emisyon sonuçları karşılaştırılmıştır.

## 2. Materyal Ve Metod

### 2.1. Biyodizel Üretimi

Biyodizel üretiminde dikkat edilmesi gereken önemli parametrelerden biriside kullanılan yağın serbest yağ asit derecesidir. Serbest yağ asitliği (SYA) gliserine bağlı olmadan yağ içerisinde serbest halde bulunan yağ asitleridir. %5'in üzerinde SYA derecesine sahip yağlarda reaksiyon verimi düşük olduğundan ekstra ön kimyasal işlemlere tutulması gerekmektedir. Biyodizel üretimine geçmeden önce bitkisel yağın SYA derecesinin tayin edilmesi üretilecek biyodizel yakıtın üretim verimi hakkında önemli bir parametredir ve mutlaka ölçülerek biyodizel üretimine geçilmesi gerekir. Bu çalışmada da kullanılan yer fıstığı yağının SYA derecesi ölçülmüştür.

#### 2.1.1. SYA Ölçümü

Serbest yağ asitleri %' si yağda NaOH çözeltisi ile nötrale edilen serbest yağ asitlerinin moleküler ağırlığına bağlı olarak hesaplanan kütesidir. Bu çalışmada ki SYA değeri ölçümleri TSE 1605 ve Referans Metod: A.O.C.S. Official Metod Ca 5a-40 standartlarına göre yapılmıştır.

$$\text{Serbest yağ asitleri (S.Y.A) \%} = \frac{V \times N \times M}{m \times 10}$$

denklemi ile hesaplanmıştır

**V** = Sarf edilen NaOH' in hacmi (ml)

**N** = NaOH' in normalitesi

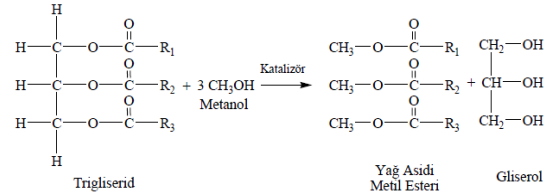
**m** = Tartılan numune miktarı ( gram )

**M** = Asitliği hesaplanacak yağ asidinin molekül ağırlığı.

Yapılan titrasyon işlemi neticesinde yer fıstığı yağının SYA değeri % 5 olarak ölçülmüştür.

### 2.1.2. Transesterifikasyon Yöntemi

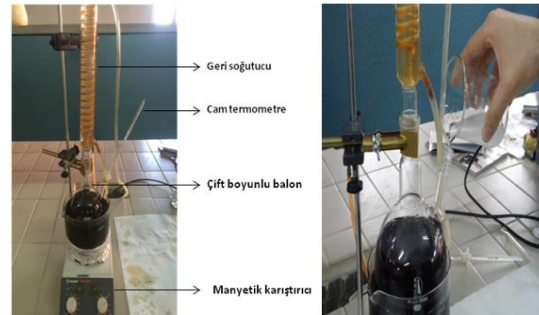
Transesterifikasyon reaksiyonu genel denklemi aşağıda Şekil 2.1. de gösterildiği gibidir. Transesterifikasyon reaksiyonlarında alkolün yağa molar stokiometrik oranı 3:1 dir. Ancak reaksiyon sıcaklığı alkolün kaynama noktasından yüksek olduğu durumlarda, alkol buharlaşmasıyla madde kaybı olacağından, alkolün fazlası ortama eklenir.



Şekil 2.1. Transesterifikasyon reaksiyonu

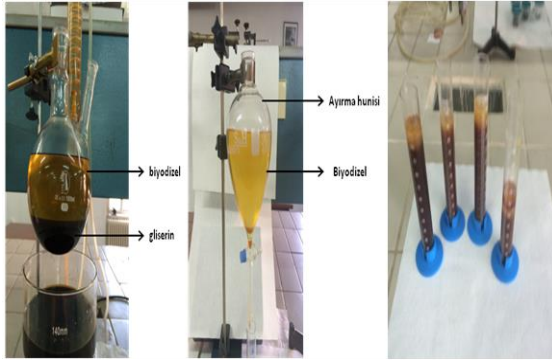
Deney için yağ/alkol stokiometrik olarak 6:1 (v/v) belirlenmiştir. Katalizör olarak kullanacağımız 200 ml'lik baz katalizör metoksit çözeltisi (metil alkol + NaOH) için kütesel olarak reaksiyona sokulan yağın (1000 ml için) % 1,25'i ağırlığında NaOH kullanılmıştır. 1000 ml yer fıstığı yağı iki boyunlu balon içerisine aktarılarak manyetik karıştırıcıda 400 d/d'da 55 °C de karıştırılmıştır. Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi hazırladığımız 200 ml' lik metoksit çözeltisi (metil alkol + NaOH) çift boyunlu balon içerisindeki yağın üzerine yavaş yavaş aktarılmıştır.

Sıcaklık cam termometre vasıtasıyla kontrol altında tutularak 55 °C'de sabitlenmiştir. Reaksiyon 400 dv/dk'da 75 dk. sürmüştür. Şekil 2.3.'de görüldüğü gibi süre sonunda gliserin/biyodizel faz ayrışması net bir şekilde görülmüştür. Reaksiyon sonunda karışım ayırma hunisine alınarak faz ayrışması bitmesi için 5 saat beklenmiştir. Süre sonunda altta gliserin, üstte ise berrak biyodizel fazı görülmüştür. Gliserin fazı ayırma hunisinden kontrollü musluk vasıtasıyla alınarak biyodizel elde edilmiştir. Elde edilen biyodizel yıkama işlemine tabi tutularak filtrasyon işlemi uygulanmış ve FYME-100 elde edilmiştir.



Şekil 2.2. Metoksit aktarımı





Şekil 2.3. Reaksiyon sonu faz ayrımı ve biyodizel oluşumu ve gliserin

### 3.Emisyon Ölçümleri

Elde etmiş olduğumuz FYME-100 yakıtı ve D-2 yakıtı emisyon ölçümlerini gerçekleştirmek üzere deney motorumuzda çalıştırılmıştır. Deney motoruna ait teknik özellikler aşağıda Tablo 3.1. de görülmektedir.

Tablo 3.1. Deney motoruna ait teknik özellikler

Uretici		AKSA
Model		A4CRX18
Silindir ve Tasarım		4 SILINDIRLI SIRALI TIP
Hava Emme		DÖĞAL EMIŞLI
Maksimum Stand by Güç		16,50 kW / 22 BG (1500 d/dk)
Toplam Silindir Hacmi	L	1,80
Çap ve Stroke	mm	80x 90
Sıkıştırma Oranı		18.0:1
Norminal Devir	d/dk	1500
Governor Tipi		MEKANİK
Yağ Kapasitesi	L	5,00
Su Kapasitesi	L	9,00
Emilen Hava Debisi	m <sup>3</sup> /dk	2,00
Radyatör Hava Debisi	m <sup>3</sup> /dk	120,00
Egzoz Gaz Debisi	m <sup>3</sup> /dk	5,80
Egzoz Gaz Sıcaklığı	C°	425,00
Elektrik Sistemi		12 V d.c.
Yakıt Tüketimi (%100 yükte)	L/sa	4,10

Deney motorumuza ait egzoz emisyon ölçümleri BOSCH marka BEA-350 model emisyon cihazı ile yapılmış olup ölçüm aralığı ve hassasiyetini gösterir Tablo 3.2. aşağıda verilmiştir.

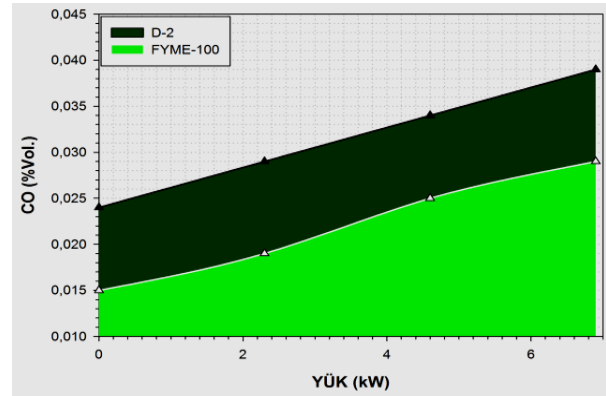
Tablo 3.2. Emisyon cihazına ait teknik özellikler

Bileşenler	Ölçüm Aralığı	Hassasiyet
CO	0.00 – 10.00 % V.	0.001 % V.
CO <sub>2</sub>	0.00 – 18.00 % V.	0.01 % V.
HC	0 – 9.999 ppm V.	1 ppm V.
O <sub>2</sub>	0.00 – 22.00 % V.	0.01 % V.
Lambda	0.500 – 9.999	0.001
NO	0 – 5000 ppm V.	≤ 1 ppm V.

Deneyle esnasında motora yüklemeler, jeneratörün çıkışına elektriksel direnç yükleri bağlanması vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir. 3 Farklı fren yüklemesi yapılmıştır. Motor ilk başta boşta çalıştırılarak ölçümler alınmış, daha sonra ise 2,3 kW, 4,6 kW, 6,9 kW olmak üzere kademeli olarak fren yük değerleri artırılmıştır. Her fren yük değeri altında motorun egzoz emisyon değerleri ölçülerek kayıt altına alınmıştır.

### 3.1. CO Emisyonu

FYME-100 ve D-2 yakıtı ait CO emisyon ölçümleri Şekil 3.1. deki grafikte görülmektedir.



Şekil 3.1. CO Emisyon değerleri

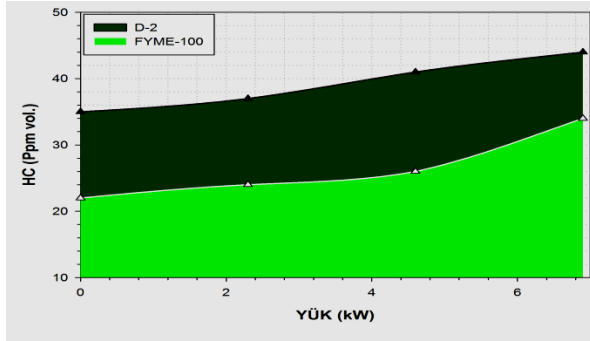
Dizel motorlarda oluşan egzoz gaz emisyonlarından karbon monoksit (CO) emisyonu, hava yakıt karışım oranı, oksijen miktarı ve motor sıcaklığı gibi parametrelere bağlı bir emisyon çeşididir. CO, moleküler yapısında oksijen içermeyen petrol kökenli yakıtların eksik yanması sonucunda meydana gelir [8].

FYME yakıt ve D-2 yakıtı ait CO emisyon değerleri incelendiğinde tüm yük değerleri altında FYME-100 yakıtı D-2 yakıtı göre daha düşük CO emisyon değeri sergilemiştir. Yük değeri arttıkça CO emisyon değeri her iki yakıt içinde lineer bir artış değeri sergilemiştir. En düşük CO değeri boşta çalışan yük değerinde FYME-100 yakıt için 0,015 (% vol.) olarak ölçülmüştür. Tüm yük değerleri altında FYME-100 ait CO emisyonunun değerlerinin D-2 yakıtı göre düşük çıktığı görülmüştür. Bu düşüş değerleri sırasıyla motor boşta iken % 37, 1. yük değeri altında % 35, 2. yük değeri altında % 27 ve 3. yük değeri altında ise %36'lık bir azalma şeklinde gerçekleşmiştir.

Dizel bir motorun CO emisyonu yakıtın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Ester esaslı yakıtların D-2 ile kıyaslandığında ortaya çıkan en temel fark yakıtın kalori değeri, oksijen içeriği ve setan sayısıdır. Ester esaslı yakıtlar dizel yakıtı göre ortalama olarak %12 daha fazla oksijen içerirler. Yanma esnasında bu oksijen molekülleri yanmanın verimini artırarak tam yanma gerçekleştirirler. Böylece yakıtta mevcut olan C molekülleri yanma işlemine katılırlar. Okside olan C elementi CO<sub>2</sub> olarak dışarı salınırlar. Ve böylece CO emisyonunun azalmasına sebep olurlar [9].

### 3.2.HC Emisyonu

FYME-100 ve D-2 yakıtı için HC emisyon ölçümleri Şekil 3.2. deki grafikte görülmektedir.



Şekil 3.2.HC emisyon değerleri

Yakıtın bir kısmı motordan yanmadan çıktığında egzozda yanmamış HC olarak görülür. Şekil 3.2'deki grafik incelendiğinde deney yakıtlarında yükün artmasıyla birlikte genel olarak HC emisyonu artmıştır. En düşük HC emisyon değerleri FYME-100 biyodizelde ortaya çıkmıştır.

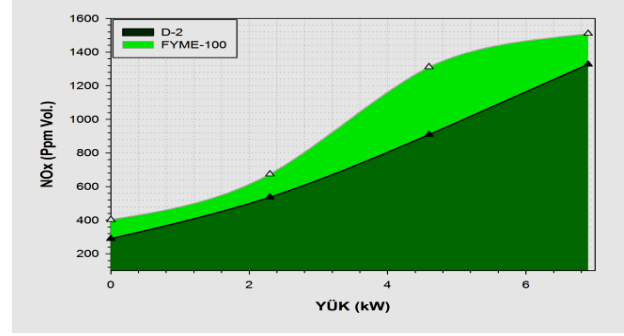
Farklı yük değerleri altında FYME-100 yakıtın HC emisyon değerleri D-2 yakıt ile mukayese edilirse; motorun boşta çalıştığı anda D-2 ve FYME-100 yakıtının ürettiği HC değerleri sırasıyla 35 ve 22 ppm(vol) dür. FYME-100 için D-2 yakıtı göre HC düşüş oranı %38 olarak gerçekleşmiştir. Bu değerler motorun 1. yük değeri için sırasıyla 37ve 24 ppm(vol.) olup düşüş oranı % 35 olarak gerçekleşmiştir. Motorun 2. yük değeri altında ürettiği HC değerleri sırasıyla 41 ve 26 ppm(vol.) olup D-2 ye göre düşüş oranı %37 olarak gerçekleşmiştir. Motorun 3. yük değeri altında ise üretilen HC değerleri sırasıyla 44 ve 34 ppm(vol.) olup D-2 ye göre düşüş oranı % 23 olarak gerçekleşmiştir.

Grafikten de görüldüğü gibi FYME-100'e ait HC emisyonları, dizele nazaran belirgin bir düşüş sergilemiştir. Bilindiği gibi oksijen yakıcı bir gazdır. Biyodizeldeki zengin oksijen miktarının varlığı, yanmamış veya eksik yanmış HC'ları yanmaya katmıştır. Bunun yanında setan sayısı tutuşma işleminde önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek setan sayısı kısa tutuşma gecikmesi sağlayarak yakıtın daha iyi yanmasına olanak sağlamıştır diyebiliriz. Literatür incelendiğinde de benzer sonuçlar elde edildiği görülebilir [10].

### 3.3. NOx Emisyonu

Azot ve oksijen gazlarının değişik moleküllerinin birleşmesi ile NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vb. gibi çeşitli gazlar ortaya çıkar ki bunların hepsine birden "Azot oksitler" denir ve NOx olarak ifade edilir. Egzoz gazları içindeki NOx gazlarının % 95'i NO (azotoksit)'tir. NO atmosferdeki oksijen ile birleşerek NO<sub>2</sub> meydana getirir[11].

Aşağıda şekil 3.3.'deki grafik incelendiğinde yükün artmasıyla birlikte NOx emisyonu artmıştır. En yüksek NOx emisyon değerleri FYME-100 biyodizel yakıtına aittir.



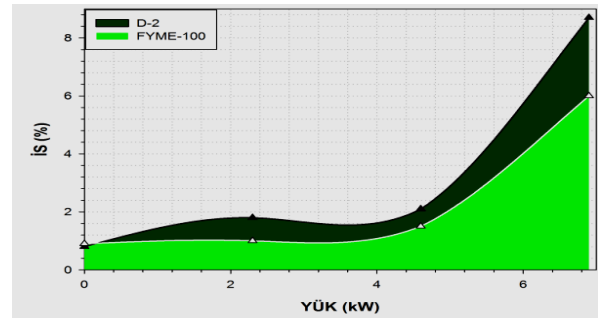
Şekil 3.3. NOx emisyon değerleri

Farklı yük değerleri altında FYME yakıtın NOx emisyon değerleri D-2 yakıtı göre mukayese edilirse; motorun boşta çalıştığı anda D-2 ve FYME-100 yakıtının ürettiği NOx değerleri sırasıyla 290, 403 ppm(vol.) dür. FYME-100 için D-2 yakıtı göre NOx artış oranı %39 olarak gerçekleşmiştir. Bu değerler motorun 1. yük değeri için sırasıyla 537, ve 674 ppm(vol.) dür. 1. yük değeri için D-2 ye göre artış oranı %25 olarak gerçekleşmiştir. Motorun 2. yük değeri altında ürettiği NOx değerleri sırasıyla 909 ve 1312 ppm(vol.) dür. D-2 ye göre artış oranı % 44 olarak gerçekleşmiştir. Motorun 3. yük değeri altında üretilen NOx değerleri ise sırasıyla 1327 ve 1510 ppm(vol.) olup D-2 ye göre artış oranı ise % 13 olarak gerçekleşmiştir.

NOx oluşumu üzerinde en önemli faktör, yüksek sıcaklık altında O<sub>2</sub>'nin N ile kolayca reaksiyona girmesidir. Yükün artışıyla birlikte hava/yakıt karışım oranı artması ve yanma odasının ortalama gaz sıcaklığının artışı, sıcaklığa karşı hassas olan NOx oluşum mekanizmasını tetiklemiş ve NOx miktarını artırmıştır şeklinde ifade edilebilir [12-14].

### 3.4. İS Emisyonu

İs emisyonu çoğunlukla dizel motorlarda oluşan bir emisyon türüdür ve kirlenici bileşenlerin oluşumu yanma olayına bağlıdır. Aşağıdaki şekil 3.4. deki grafikte FYME-100 ve D-2 yakıtına ait farklı yüklerdeki is emisyon değerleri görülmektedir.



Şekil 3.4. İS emisyon değerleri

Şekil 3.4. den de görüldüğü gibi her iki yakıt içinde yükün artmasıyla birlikte is emisyonu artmıştır. En düşük is emisyon değerleri FYME-100 biyodizel yakıtında görülmüştür.

Farklı yük değerleri altında FYME-100 yakıtın is emisyon değerleri D-2 yakıtı göre mukayese edilirse; motorun boşta çalıştığı anda D-2 ve FYME-100 yakıtının ürettiği

oldukları is değerleri sırasıyla % 0,8 ve 0,9 dur. Motorun 1. yük değeri altında yakıtların ürettiği is değerleri sırasıyla % 1,8 ve 1 dir. 1. yük değeri için D-2 ye göre düşüş oranı %45 olarak gerçekleşmiştir. Motorun 2. yük değeri altında ürettiği is değerleri sırasıyla % 2,1 ve 1,5'dir. D-2'ye göre düşüş oranı % 25 olarak gerçekleşmiştir. Motorun 3. yük değeri altında üretilen İS değerleri ise sırasıyla % 8,7 ve 6 olup D-2 ye göre düşüş oranı ise %31 olarak gerçekleşmiştir. Meydana gelen bu düşüşlerin biyodizel yakıtlarda, normal dizele göre daha az olan C varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum benzer çalışmalarda da ifade edilmiştir[15].

#### 4.Sonuçlar

Yapılan deneyler sonucunda FYME-100 biyodizelin D-2 yakıtı nazaran oldukça çevre dostu bir yakıt olduğu anlaşılmış olup motorun stabil çalışmasında herhangi bir sorun çıkarmadığı anlaşılmıştır. Her iki yakıtı emisyon değerleri açısından objektif kıyaslamak için saf FYME-100 yakıtı özellikle seçilmiş olup ortaya çıkan emisyon oranlarındaki bariz fark göz önüne serilmiştir. Ekonomik olarak düşünüldüğünde FYME-100 yakıtı D-2 yakıtı ile çok daha düşük oranlarda da karıştırılarak kullanılacağı ve böylece çevre dostu ekonomik yakıtlar elde edilebileceği anlaşılmıştır.

#### Kaynaklar

- [1] Özdemir, F, Gölükçü, M, Topuz, A, Yer Fıstığının( Arachis Hypogaea) Bazı Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri ve Fıstık Kavurmada Mikro Dalga Uygulamasının Yağ Asitleri Bileşimi Üzerine Olan Etkisi *Gıda* 28 (1): 39-45, 2003
- [2] Ma, F., Hanna MA. Biodiesel production: a review. *Bioresour Tech.*;70:1-15, 1999
- [3] Alibaş,K. ve Ulusoy, Y., Bitkilerin Yağların Dizel Motorlarında Yakıt Olarak Kullanım Olanakları, *Tarımsal Mekanizasyon 16. Ulusal Kongresi*, Bursa, 147-156, 1995
- [4] Krawczyk, T., Biodiesel-Alternative Fuel Makes Inroads but Hurdles Remain, *Inform*, vol. 7(8),pp.800-815, 1996
- [5] Fernando S, Karra P, Hernandez R, Jha SK. Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality. *Energy*; 32: 844-51,2007
- [6] Shailendra, S., Agarwal, AK. Sanjeev, G., Biodiesel development from rice bran oil Transesterification process optimization and fuel characterization , 49, 1248-1257, 2008
- [7] Srivastava, A. and Prasad,R., Triglycerides-based Diesel Fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.4, pp.111-133, 2000
- [8] Agarwal,K., Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines *Progress in Energy and Combustion Science* 33, 233–271,2007
- [9] Puhana, S. Vedaraman, N. Ram, BVB. Sankarnarayanan, G. Jeychandra, K., Mahua oil (Madhuca Indica seed oil) methyl ester as biodiesel-preparation and emission characteristics. *Biomass Bioenergy*, 28, 87–93, 2005
- [10] Sukumar Puhana, N. Vedaramana, Boppana V.B. Rama, G. Sankarnarayanan, K. Jeychandra, Mahua oil (Madhuca Indica seed oil) methyl ester as biodiesel-preparation and emission characteristics *Biomass and Bioenergy* 28, 87–93, 2005
- [11] Demir, B., Küçük Ölçekli Bir Biyodizel Sisteminin Oluşturulması, Elde Edilen Pamuk Yağı Metil Esterin Motor Performans Testleri, Enerjetik ve Ekserjetik Değerlendirilmesi *Doktora Tezi*, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İzmir 2009
- [12] Ozsezen, AN. Canakci, M. Turkan, A. Sayin, C., Performance and combustion characteristics of a DI diesel engine fueled with waste palm oil and canola oil methyl esters. *Fuel* 88:629–36. 2009
- [13] Labeckas, G. Slavinskas, S., The effect of rapeseed oil methyl ester on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions". *Energ Convers Manage* 47, 1954–67, 2006
- [14] Zhu L, Zhang W, Liu W, Huang Z., Experimental study on particulate and NOx emissions of a diesel engine fueled with ultra low sulfur diesel, RME-diesel blends and PME-diesel blends. *Sci Total Environ* 408, 1050–8, 2010
- [15] Baiju, B. Naik, M.K. Das, L.M., A comparative evaluation of compression ignition engine characteristics using methyl and ethyl esters of Karanja oil *Renewable Energy* 34, 1616–162,2009

# MICROSTRUCTURE INVESTIGATION OF MICRO ALLOY BORON ADDED 304 STAINLESS STEEL JOINED BY GAS-METAL ARC WELDING TECHNIQUE

## MİG MAG TEKNİĞİ İLE BİRLEŞTİRİLEN BOR KATKILI 304 PASLANMAZ ÇELİĞİN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Cemal ÇARBOĞA\*, Bülent KURT<sup>a</sup>, Serkan DAL<sup>a</sup>, Bilge DEMİR<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye,

E-posta: ccarboga@nevsehir.edu.tr, bkurt@nevsehir.edu.tr, serkandal@nevsehir.edu.tr

<sup>b</sup> Karabük Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Karabük, Türkiye, bdemir@karabuk.edu.tr

### Özet

304 paslanmaz çelikler yaygın olarak kimya, petrokimya, ev aletleri, endüstriyel mutfaklar, otomotiv yan sanayi, gıda sanayin ve buna benzer çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada, indüksiyon ocağında ergitilen 304 paslanmaz çeliğe 9, 13, 16, 22, 48, 63 ve 120 ppm oranlarında bor ilave edilmiş ve 12 mm kalınlığına kadar haddelenmiştir. MİG MAG tekniğiyle ile kaynatılan 304 paslanmaz çeliğinin kaynak edilebilirliği araştırılmıştır. Kullanım yerleri itibariyle büyük bir önem arz eden kaynak edilebilirlik bu malzemeler için son derece önemlidir. Bu amaçla, 304 paslanmaz borlu çelikler MİG-MAG kaynak tekniği ile birleştirilmiş ve kaynaklı bağlantının mikroyapı ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** 304 paslanmaz, Borlu Çelik, Kaynak.

### Abstract

304 Satainless steel were widely used in the chemistry, petrochemistry, household appliances, industrial kitchens, automotive industry, food industry and a variety of similar fields. In this study, 9, 13, 16, 22, 48, 63 and 120 ppm boron were added to 304 stainless steel by using induction furnace and then hot rolled to 12 mm thickness. The rolled specimens were joined by robotic Gas-Metal Arc Welding (GMAW) technique. Hence, the weldability of the micro alloy boron additions into the 304 stainless steel was investigated. For this purpose, the microstructures of the weld region were investigated and hardness profile achieved by being done micro-hardness analysis of the samples taken from the weld cross section.

**Keywords:** 304 stainless steel, Boron, Welding

### 1. Giriş

Borun, sertleşebilirlik özelliğinin yanı sıra son zamanlarda yaygın olarak malzemelerin mekanik özelliklerini geliştirdiği de gözlenmiştir [1-3]. Mekanik özellikleri geliştirmek amacıyla literatürde genelde malzemelere 10 ila 40 ppm oranlarında bor ilave edilmektedir[4-6]. Malzeme içerisinde bor; arayer ya da yeralan çökeltisi olarak, bor nitrür, bor karbür veya bor oksit olarak bulunduğu bilinmektedir[7-13].

Genelde bor düşük karbonlu çeliklere, orta karbonlu çeliklere ve düşük alaşımlı çeliklere ilave edilmektedir[14]. Bu çalışmada çelik sektöründe yaygın olarak kullanılan 304 paslanmaz çeliği seçilmiştir ve 304 paslanmaz çeliği

özellikle gıda, mutfak, mutfak eşyaları, ev eşyaları, otomotiv ve tıp endüstrisinde ve evye üretiminde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, 304 paslanmaz çeliğine vakumsuz indüksiyon ocağında farklı oranlarda bor ilave edilen çelikler robotik MIG MAG kaynak yöntemiyle tek pasoda birleştirilmiştir. Birleştirme sonrası kaynak bölgesi makro yapısı ayrıntılı olarak incelenmiş ve kaynak bölgesi kesitinden bir dizi mikrosertlik alınarak ana malzeme, ITAB ve kaynak metalini kapsayan kaynak kesiti mikrosertlik profili çıkarılmıştır.

### 2. Materyal ve Yöntem

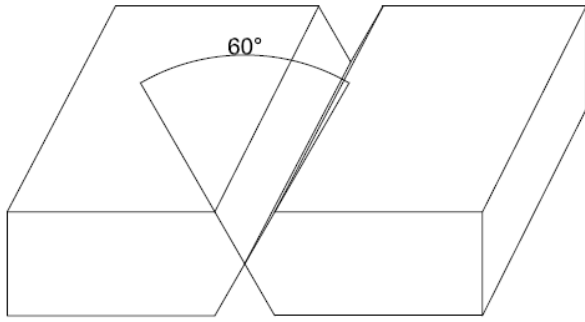
Bu çalışmada, 10 mm'lik kalınlığa sahip farklı oranlarda bor katkılı 304 paslanmaz çeliği V kaynak açığı açılarak ve MİG MAG kaynak tekniği ile elle tek pasoda birleştirilmiştir. Kullanılan numunelerin kimyasal bileşimleri çizelge 1'de görülmektedir.

Çizelge 1. Deneide kullanılan numunelerin kimyasal bileşimleri.

Numune No	C	% Bileşim							
		Mn	Si	B (ppm)	Al	Ti	P ve S	Cr	Ni
1	0,068	2,054	0,732	9	0,0207	0,0193	0,035-0,005	18,123	8,75
2	0,067	2,032	0,647	13	0,0176	0,0175	0,034-0,004	18,151	8,84
3	0,069	1,992	0,671	16	0,0155	0,0144	0,036-0,005	18,162	8,89
4	0,068	2,001	0,646	22	0,0122	0,0126	0,035-0,004	18,171	8,87
5	0,070	1,973	0,645	48	0,0114	0,0095	0,035-0,004	18,152	8,90
6	0,070	1,963	0,625	63	0,0081	0,0067	0,036-0,005	18,143	8,89
7	0,070	1,943	0,634	120	0,0068	0,0041	0,036-0,005	18,123	8,89

Döküm işlemi sonrası haddeme ile 10 mm kalınlığında lama haline getirilen malzemeler 100x40x10 mm'lik boyutlarda kesilerek hazırlanmış ve daha sonra V kaynak açığı açılmıştır. Hazırlanan parçalar şematik olarak Şekil 1'deki konuma getirilerek Tablo 2'deki şartlarda tek pasoda kaynak edilmiştir.





Şekil 1. Kaynak için hazırlanan parçaların şematik görünümü

Çizelge.2 Kaynak şartları.

Akım şiddeti (A)	Kullanılan Gaz	Marka-Yöntem	Tel Çıkma Hızı mm/saniye	Paso Sayısı
320	Argon-karbondiyoksit-oksijen	Lincoln Electric-Mig Mag	7	1

Kaynak işlemi gerçekleştirildikten sonra numuneler oda sıcaklığında kendi halinde açık havada soğutulmuştur. MIG MAG kaynak tekniği ile birleştirilen numunelerden, birleşme bölgesinin metalografik olarak incelenmesi amacıyla, kaynak bölgesi ve ısıdan etkilenen bölgeyi kapsayacak şekilde hassas kesme makinesiyle metalografik muayene numunesi çıkarıldı. İncelenecek yüzeyler 1 µm'luk elmas pastayla parlatıldı. Parlatılan yüzeyler mikroyapısal muayene için, % 50 Nital + % 50 saf su çözeltisinde 4 sn süre ile daldırma yöntemi kullanılarak 5 volt (potansiyel farkı) gerilimde elektrolitik dağlama işlemine tabi tutuldu. Dağlanan numunelerin mikroyapı incelemeleri optik mikroskop kullanılarak gerçekleştirildi. Kaynaklı metali ve ana malzeme arasındaki sertlik farklarını ortaya koymak amacıyla kaynak metali, ITAB ve ana malzemeyi de kapsayacak şekilde mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirildi.

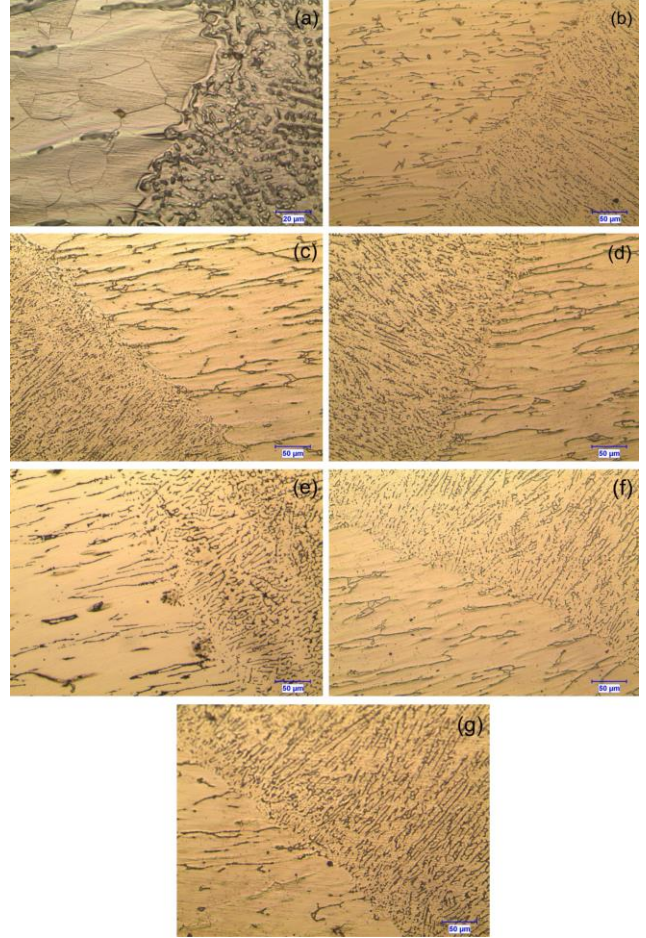
### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1 Makroyapı Sonuçları

Birleştirilen numunelere ait kaynak dikişi kesiti şekillerinden, kaynak dikişlerinde makro olarak herhangi bir çatlak oluşmadığı, fakat kaynak kökünde bir nüfuziyet azlığının meydana geldiği tespit edilmiştir. Bunun sebebinin ise kullanılan elektrot çapının kalın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### 3.2 Mikroyapı Sonuçları

Şekil 2'de sırasıyla 7 numunenin kaynak metali ve ITAB ara bölgeden alınan optik mikroyapı fotoğrafları görülmektedir. Ana malzeme tamamen ostenitik yapıdan kaynak metali ise ostenitik yapı içerisinde dağılmış karbürlerden meydana gelmiştir.



Şekil 2. ITAB Bölgesinin Optik Mikroyapı Fotoğrafları [a) 9 ppm, b) 13 ppm, c) 16 ppm, d) 22 ppm, e) 48 ppm, f) 63 ppm, g) 120 ppm].

Artan mikroalaşım bor içeriği ile mikroyapıda önemli bir değişim olmamıştır. Aynı zamanda artan bor içeriği ostenitik paslanmaz çeliğin kaynak edilebilirliği üzerinde olumsuz bir etkiye sebep olmamıştır.

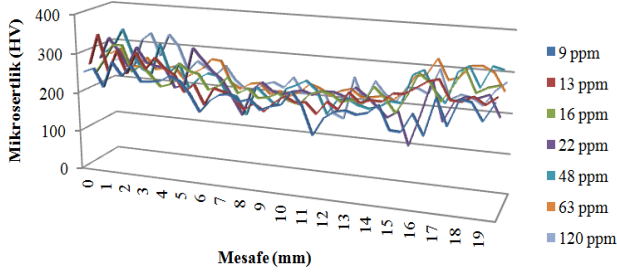
#### 3.3. Mikrosertlik Test Sonuçları

Mikroalaşım bor katkılı numunelerin bir çizgi halinde kaynak metali, ITAB ve ana malzemeden alınan mikrosertlik izi fotoğrafı Şekil 3'te, mikrosertlik profilleri ise Şekil 4'da görülmektedir. Mikroasertlik izi fotoğrafından kaynak metali ve ITAB bölgesinden alınan sertlik izlerinin boyutlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Yine mikrosertlik profillerinden sadece ITAB geçiş bölgesinde çok az bir düşüşün meydana geldiği görülmektedir.





Şekil 3. Kaynak Metali ve ITAB Bölgesi Sertlik İzi Optik Fotoğrafi



Şekil 4. Kaynak Metali, ITAB ve Ana Malzeme Mikrosertlik Profili

#### 4.Sonuçlar

Mikroalaşım bor katkı 304 paslanmaz çeliği bazik tip bir elektrot ve elektrik ark kaynak tekniği kullanılarak tek paso halinde birleştirilmiştir ve aşağıdaki genel sonuçlara ulaşılmıştır.

13. Kaynak işlemi sonrası makro ve mikro hiçbir çatlak oluşumu gözlemlenmemiştir.
14. Tüm numunelerde ana malzeme ostenit kaynak metali ise ostenit matris içerisinde çok ince dağılmış karbürlerden meydana gelmiştir.
15. Mikrosertlik profillerinden kaynak metali ve ana malzeme arasında çok dikkat çekici bir fark gözlemlenmemiştir.

#### Kaynaklar

- [1] Taş Z. Relationship of microstructural–mechanical features in Nb-V alloyed boron steels. Erciyes University Journal of Science Institute 2006;22:52-160.
- [2] Meyer L, Straburger C, Schneider C. Effect and present application of the microalloying elements Nb, V, Ti, Zr, and B in HSLA steels. HSLA steels: metallurgy and applications 1985;29-45.
- [3] Cohen M, Hansen S S. On the fundamentals of HSLA steels. HSLA steels: metallurgy and applications 1985;61-73.
- [4] Koyama R, Tsukamoto T. Boron-added steel. Simitomo Metals 1996;48:195-197.
- [5] Masakatsu U. Hardenability of low-carbon steel and boron. Research Review on Boron in Steels and Targets for Next Century. 1999;78-86.

- [6] Tomoya F. Hardenability improvement effect of the boron in TMCP. Research Review on Boron in Steels and Targets for Next Century 1999;68-72.
- [7] Fountain R W, Chipman J. Solubility and precipitation of boron nitride in iron-boron alloys. Transactions of the metallurgical society of AIME 1962;224:599-605.
- [8] Ohmori Y. The isothermal decomposition of an Fe-C-B austenite. Transactions ISIJ 1971;11:339-348.
- [9] Melloy GF, Slimmon PP, Podgursky PP. Optimizing the boron effect. Metallurgical Transactions 1973;4:2279-2289.
- [10] Lewellyn DT, Cook WT. Metallurgy of boron-treated low-alloy steel. Metals Technology 1974;5:517-529.
- [11] Malinochka YN, Koval'chuk GZ, Yarmosh VN. Structure and properties of low-carbon steel alloyed with boron and copper. Translated from Metallovedenie Termicheskaya Obrabotka Metallov 1982;11:10-14.
- [12] Paju M, Hougardy HP, Grabke HJ. Effects of boron alloying on the properties of a low-carbon low-alloying steel. Scandinavian Journal of Metallurgy 1989;18:235-242.
- [13] Taylor KA, Hansen SS. The boron hardenability effect in thermomechanically processed, direct-quenched 0,2 Pct steels. Metallurgical Transactions 1990;21:1697-1708.
- [14] Carboga C. Effect of addition on microstructure and mechanical properties of low carbon steels. Gazi University The Institute of Science and Technology 2010; 1-220.

# INFLUENCE OF Bi<sup>3+</sup> ADDITION ON LUMINESCENT INTENSITY OF SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Bilal DEMİREL

Erciyes University Faculty of Engineering Department of Materials Science and Engineering Kayseri, Turkey  
E-posta: bilaldemirel@erciyes.edu.tr

## ABSTRACT

In this study, effect of bismuth addition on the optical properties of SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was investigated. Pure and Bi<sup>3+</sup> doped SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> materials were prepared by a solution combustion synthesis method. The synthesized materials were characterized by using the powder XRD, FTIR and SEM. The photoluminescence properties of Bi<sup>3+</sup> doped SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> materials were investigated using spectrofluorometer at room temperature. The emission and excitation bands of SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup> was observed at 301 and 235 nm, respectively. The dependence of the emission intensity on the Bi<sup>3+</sup> concentration for SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup> was investigated.

**Keywords:** SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Bi<sup>3+</sup>, luminescence, optical properties, solution combustion.

## 1. Introduction

Luminescent materials are widely used in a wide selection of fields with a number of different purposes such as in laser media, semiconductor lasers, flash lamps, plasma display panels and field emission displays. To this end, inorganic borates and Bi<sup>3+</sup> ions have been used for many years as photoluminescence host and doping materials respectively [1–6]. Photoluminescence properties depend strongly on the nature of the host lattice [7]. The most chemically stable valence of bismuth is 3+, and it corresponds to electronic configuration that consists only of complete electronic shells. The most intense absorption band centered at 360 nm is due to the 1S<sub>0</sub>-3P<sub>1</sub> intra-configuration transition from 6s shell to 7p shell, because the band centered at the same wavelength is attributed to this transition in Bi<sup>3+</sup> ion doped to RbCl crystal [8].

In recent times, studying the effect of structure on the photoluminescence of Bi<sup>3+</sup> was investigated in various host materials with different structure (Table 1). The hosts have different structures, and the emission of Bi<sup>3+</sup> in these hosts is located at characteristically different positions due to the electro-negativity of the ligands [9].

Table 1. The spectroscopic properties of some Bi<sup>3+</sup> doped inorganic hosts at room temperature [7].

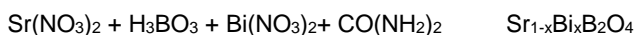
Host	$\lambda_{exc}$	$\lambda_{ems}$	Ref.
LiCaBO <sub>3</sub>	304	378	29
CaSO <sub>4</sub>	354	378	32
CaO	365	391	31
CaHfO <sub>3</sub>	308	382	22
CaZrO <sub>3</sub>	312	391	30
SrB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	235	305	This study

The photoluminescent properties of the Bi<sup>3+</sup> ion (6s<sup>2</sup> 6p<sup>3</sup> electron configuration) are strongly dependant on the host crystal structure replacing in. Usually they are described by the 1S<sub>0</sub>-3P<sub>0,1,2</sub> transitions which originate from the 6s<sup>2</sup> 6sp inter configurational transition. Thus, defining the origine of the luminescence of Bi<sup>3+</sup> ion is very complex and it has remained unclear although there have been many previous discussions on this distinctive luminescent centre [10].

In the present work, pure and SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup> materials with different mol ratios of Bi<sup>3+</sup> were prepared by a solution combustion synthesis method. The synthesized materials were characterized by using the powder XRD, FTIR, SEM. After synthesis and characterization of the phosphors, the photoluminescence properties of the synthesized materials were studied using a spectrofluorometer.

## 2. Experimental

Chemical synthesis reaction was conducted according to the following reaction;



Bi<sup>3+</sup> doped SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> materials were prepared by a solution combustion synthesis method followed by heating of the precursor combustion ash at 900 °C in air. The stoichiometric composition of Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Uparc), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Panreac Quimica cod.141015), CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (Alfa Easar) were dissolved in a minimum amount of distilled water and placed in a porcelain container.

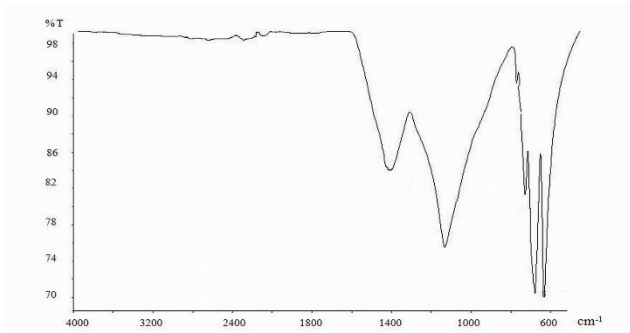


Figure 1. The x-ray diffraction pattern of SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup> (0.025 mol)

The mole ratios of Bi<sup>3+</sup>(x) in Sr<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub> are 0.5, 1, 1.5, 2.0 and 2.5, respectively. The precursor solutions were introduced into a muffle furnace (SFL Seven Furnaces Limited) and maintained at 500° C for 20 min. Initially, the solutions boiled and underwent dehydration, followed by decomposition with the evolution of large amounts of gases (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and H<sub>2</sub>O). The precursor powders were removed from the furnace, and then the voluminous and foamy combustion ashes were easily milled to obtain a precursor powder of Sr<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. The milled powder were then placed in an alumina crucible and heated in a muffle furnace (SFL Seven Furnaces Limited) for 2 h at 900 °C in air. Pure SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was synthesized by the same method without using Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Alfa Easar).

Structural characterization was analysed by X-ray diffraction (XRD; Bruker AXS D8) spectra with a CuKα line of 1.5406 Å. The Fourier transform infrared spectra between 500 and 1500 cm<sup>-1</sup> were measured at room temperature with a Perkin Elmer Spectrum 400 FTIR spectrometer.

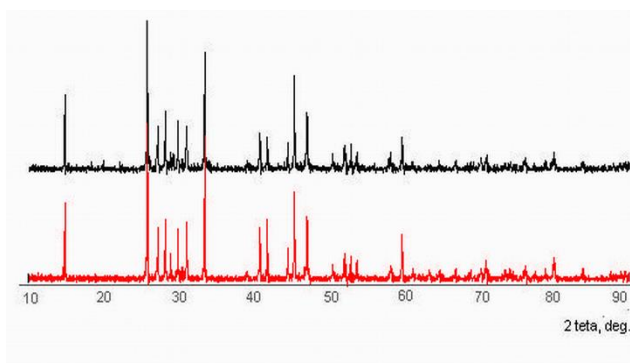
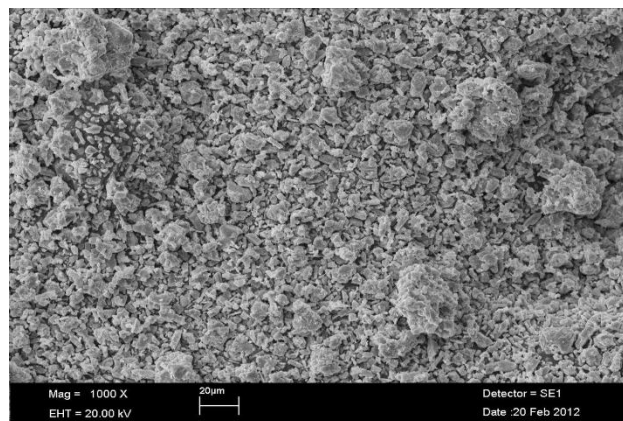
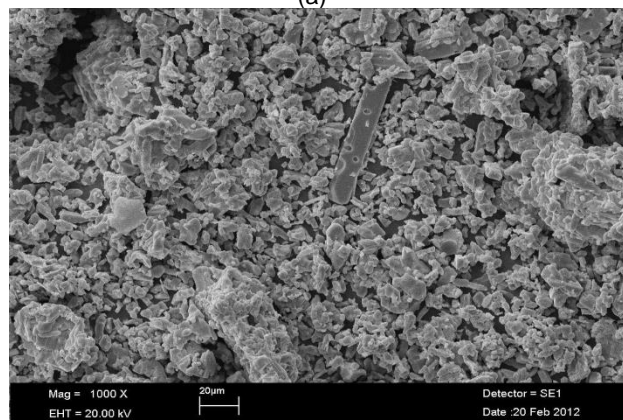


Figure 2. Infrared absorption spectra of SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Bi<sup>3+</sup> (0.025 mol)

All the luminescence characteristics of these phosphors were investigated at room temperature with a Scinco FluoroMate FS-2 spectrofluorometer equipped with a 150W Xe-arc lamp.



(a)



(b)

Figure 3. SEM images of a) pure and b) %2.5 Bi<sup>3+</sup> doped SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

### 3. Result And Discussion

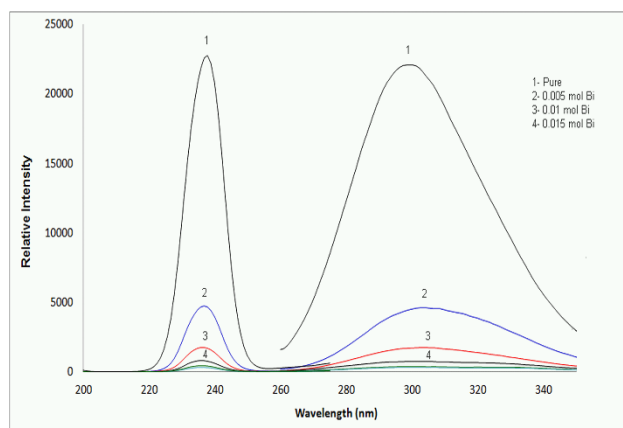


Figure 4. Photoluminescence spectra of Sr<sub>0.995</sub>Bi<sub>0.005</sub>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at room temperature



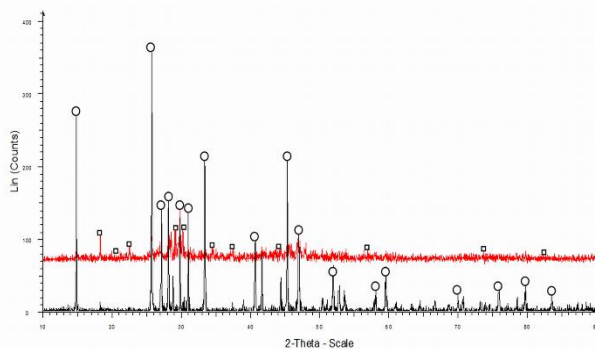


Figure 5. Photoluminescence spectra of  $\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{B}_2\text{O}_4$ : ( $x = 0.005, 0.01, 0.015, 0.02$  mol) at room temperature ( $\lambda_{\text{em}} = 301$  nm,  $\lambda_{\text{ex}} = 235$  nm)

#### 4. Conclusion

The x-ray diffraction patterns of  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ :  $\text{Bi}^{3+}$  (0.025 mol) are shown in Fig. 1. The XRD pattern of the synthesized material is in agreement with standard  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  (JCPDS Card No:15-0779).  $\text{BiO}$ ,  $\text{SrO}$ , and  $\text{B}_2\text{O}_3$  phases in the XRD spectra are not also observed. The infrared absorption spectra of  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ :  $\text{Bi}^{3+}$  (0.025 mol) are shown in Fig. 2. The strong absorption band at  $726.8\text{ cm}^{-1}$  can sufficiently account for the existence of the  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$  group. The frequency range from  $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to the characteristics for the B–O stretching in the  $\text{BO}_3$ -3 unit, which is a component of the  $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$  ring. Other stronger absorption bands of this compound can also be attributed to the stretching vibration of the extraring B–O bonds or the intraring B–O bonds [4, 11].

A number of spectroscopy studies of  $\text{Bi}^{3+}$  ions with the  $6s^2$  electronic configuration were carried out due to its phosphorescence properties [12,13].  $1S_0$  is the ground state of the free ion of  $\text{Bi}^{3+}$  and  $3P_0, 3P_1, 3P_2$  are the triplet levels of the  $6s\ 6p$  excited states. On the other hand, the  $1P_1$  is the singlet state of this configuration. The  $1S_0\text{--}3P_1$  transition and the  $1S_0\text{--}3P_2$  transition are allowed due to spin-orbit coupling and coupling to asymmetrical phonon modes, respectively whereas the lowest energy  $1S_0\text{--}3P_0$  transition is strongly forbidden. In addition, the  $1S_0\text{--}1P_1$  is a transition that is allowed as electric dipole transition. The transition that is seen at room temperature is generally from the  $3P_1\text{--}1S_0$ , while  $3P_0\text{--}1S_0$  emission which is forbidden can be encountered at low temperatures [14].

In this study, the emission and excitation spectra of the synthesized material  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  with different  $\text{Bi}^{3+}$  doping concentrations were analysed at room temperature. As seen in Fig. 5, with different  $\text{Bi}^{3+}$  doping concentration, the shapes and positions of the excitation and emission bands have exhibited no obvious changes. It was also observed a peak in the emission spectrum of pure  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  under excitation with 235 nm. The excitation and emission band of the material studied on [ $\text{SrB}_2\text{O}_4$ :  $\text{Bi}^{3+}$  (0.025 mol)] was observed at 235 nm and 301 nm, respectively (Fig. 5) and their respective transitions are given to be  $1S_0\text{--}3P_1$  and  $3P_1\text{--}1S_0$ , respectively. Considering the literature published until today, it is seen that  $\text{Bi}^{3+}$  in inorganic host will absorb

in the 200–300 nm range and emit in the 350–450 nm range [15]. In addition, there is no splitting or multiple bands in the excitation and emission spectra. As compared with the ionic sizes,  $\text{Bi}^{3+}$  ions in this synthesized compound are supposed to occupy the  $\text{Sr}^{2+}$  sites and not  $\text{B}^{3+}$  sites. Because  $\text{Bi}^{3+}$  ions in  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  crystal have predominantly 3+ valence state and replace  $\text{Sr}^{2+}$  ions in the crystal lattice and ionic radius of the  $\text{Bi}^{3+}$  ion (131 pm) is close to octahedral  $\text{Sr}^{2+}$  radius (132 pm) [16]. On the other hand, with increasing  $\text{Bi}^{3+}$  content  $x$ , the intensity of the emission band of  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ :  $\text{Bi}^{3+}$  phosphor decreased below 500.

Based on the above observations, pure  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  has its characteristic phosphorescence property. However, addition of the  $\text{Bi}^{3+}$  ions into the  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  decreased the radiation intensity of the  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ . With the increasing percentage of the  $\text{Bi}^{3+}$  ions, the emission intensity of the  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  decreased. The decrease in the emission intensities of the  $\text{Bi}^{3+}$  ions can be due to two different reasons. First reason is that defect centers occurring in the host crystal because of the  $\text{Bi}^{3+}$  ions can increase the emission intensity. The second reason is that trap centers that are emerging with the addition can decrease the emission intensity by acting as extinction center.

#### 5. References

- [1] Leskela M, Koskentalo T, Blasse G. Luminescence Properties of  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  in  $\text{SrB}_6\text{O}_{10}$  and  $\text{Sr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_6\text{O}_{10}$ , J. Solid State Chem. 1985; 59:272–279.
- [2] Shen C, Hao Z. Energy Transfer Phenomena in  $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}:\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Tb}^{3+}$ , J. Lumin. 1988; 40&41:663–664.
- [3] Pekgözlü et al. The Luminescence of  $\text{Pb}^{2+}$  in  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (M:Ca, Sr), Inorg. Mat. 2008; 44:1151–1154.
- [4] Onodera A, Liu X, Kyokane D, Kura K, Machida K. Pressure-Induced Amorphization of  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ , J. Phys.Chem. Solids 1999; 60: 1737–1743.
- [5] Zhiwu P, Qiang S, Yongsheng C, Jiyu Z. Investigation on the Luminescence Properties of  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{M}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_4$  (M = Ca, Sr, Ba; Ln = La, Gd, Y), Mat. Res. Bull. 1991; 26:1059–1065.
- [6] Folkerts H F, Blasse G. Luminescence of  $\text{Pb}^{2+}$  in Several Calcium Borates, J. Mater. Chem. 1995; 5:273–276.
- [7] Pekgozlu I, Karabulut H. Synthesis and Photoluminescence of  $\text{Pb}^{2+}$  Doped  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ , Inorganic Materials 2009; 45:61-64.
- [8] Radhakrishna S, Setty, R S S. Bismuth centers in alkali halides, Phys. Rev. B. 1976; 14: 969-976.
- [9] C P Joshi, S V Moharil. Luminescence of  $\text{Pb}^{2+}$  in some aluminates prepared by combustion synthesis, Phys. Stat. Sol.(b) 2000; 220: 985-989.

[10] Fujimoto Y. New Infrared Luminescence from Bi-doped Glasses Advances in Solid-State Lasers: Development and Applications, 2010; 25-44.

[11] Rulmont A, Almou M. Vibrational Spectra of Metaborates with Infinite Chain Structure:LiBO<sub>2</sub>, CaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Spectrochimica Acta 1989; 45A: 603–610.

[12] G Blasse. The influence of crystal structure on the luminescence of tantalates and niobates, Progr. Solid State Chem.1988;18; 72-79.

[13]. J A Duffy, M D Ingram. J. Chem. Phys. 52 (1970) 3752.

[14]. A A Setlur, A M Srivastava. The nature of Bi<sup>3+</sup> luminescence in garnet hosts, Opt. Mater. 2006; 29: 410-415.

[15]. G. BLASSE, ET AL. THE LUMINESCENCE OF TM<sup>2+</sup> IN STRONTIUM TETRABORATE, J. PHYS. CHEM. SOLIDS 1994; 62: 55-59.

[16]. Web sayfası, <http://www.webelements.com>, Erişim Şub2016



# PHOTOCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION BY TiO<sub>2</sub>/CoS NANOMATERIAL

Ilker Akin\*, Emre Aslan and Imren Hatay Patir  
Selcuk University, Konya, Turkey E-mail: ilker0997@gmail.com

## Abstract

In this study triethanolamine (TEOA) used as a electron donor, Eosin-Y (EY) used as a photosensitizer and TiO<sub>2</sub>/CoS used as a metal-based co-catalyst. TiO<sub>2</sub>/CoS nanomaterial was synthesized by modifying the applied method by Wang et al. [1]. The prepared metal-based co-catalyst was characterized by X-Ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, thermal gravimetric analysis (TGA) and particle size analyzer. Photoexcitation of the EY adsorbed onto the semiconductor causes to the injection of electrons into the conduction band of the TiO<sub>2</sub>/CoS. The electrons are consumed by the reduction of water to produce H<sub>2</sub>. The oxidized EY molecules are subsequently reduced and then regenerated by accepting electrons from the TEOA as an electron donor. It is known that EY degradation with time in this system. But thanks to the TiO<sub>2</sub>/CoS nanoparticles used in H<sub>2</sub> production continues to be stable.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>/CoS, Nanomaterial, Renewable Energy Sources, Hydrogen Evolution

## 1. Introduction

Photocatalytic hydrogen evolution is one of the most promising strategies for the widespread use of the sustainable and free solar energy to develop clean and renewable energy sources [2]. Since Fujishima and Honda [3] reported photo-electrochemical water splitting on a TiO<sub>2</sub> electrode in 1972, this process has been explored extensively and has been shown promising in the production of H<sub>2</sub> from solar energy [4]. Over the past decades, hydrogen has been considered as a promising clean energy carrier of the future [5]. However, around 95% of the H<sub>2</sub> consumed in modern industry is still produced from fossil fuels by steam reforming processes [6-9]. To develop a practical H<sub>2</sub> production process based on photocatalytic water splitting, efficient utilization of the solar spectrum is a key issue. Therefore, visible-light driven water splitting becomes a focus of the research activity in the field [10-12]. TiO<sub>2</sub> is a well-known photocatalyst and has been the most extensively studied photocatalyst over the last few decades because of its low cost, nontoxicity, and high chemical stability [12-14]. Numerous efforts, such as dye sensitization [15], metallic and nonmetallic ion doping [16,17], semiconductor combination [18-20] and co-catalyst loading, with noble metals, metal oxides or metal sulfides [21-23], have been made to enhance the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> in visible light. These techniques have been shown to be effective even in general to photo catalysts. None noble metal co-catalyst exploration therefore becomes an interesting research topic. In our previous work, a TiO<sub>2</sub> catalyst modified by CoS showed superior photocatalytic hydrogen production activity.

As a co-catalyst, NiS [24] and CuS [25] have been introduced to modify TiO<sub>2</sub>, and exhibited important

improvement. Recently CoS is found as an efficient catalyst for tri-iodide reduction reaction and is proved to be useful in replacing the expensive Pt electrode in dye sensitized solar cells [26,27]. In this work, we report a TiO<sub>2</sub>/CoS nanomaterial photocatalyst. The photocatalytic H<sub>2</sub> production from TEOA solution was carried out under a 300 W Xe lamp. We found that CoS significantly enhances the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> and shows a stable performance.

## 2. Experimental

### Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub>/CoS

0.1 g TiO<sub>2</sub> was dispersed in 15 mL deionized water by homogenizer for 15 min. Then; preparation of the other solution which 0.59 g CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O and 0.37 g thioacetamide (TAA) were added to a given amount of distilled water and diethylene glycol, which dispersed to form a homogeny solution by strongly stirring, was added to this solution. The obtained solution was transferred into a 100 mL three-neck round-bottom flask and was heated under a N<sub>2</sub> atmosphere at 150° C for 24 h. The black solid product was allowed to cool to room temperature, washed with ethanol and deionized water several times to remove the unreacted substances. These products were dried at 70° C for 24 h.

### Material Characterizations and Analysis

X-ray diffraction (XRD) patterns of TiO<sub>2</sub>/CoS was performed using a Bruker D8 Advance diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ). The surface state and structure of the prepared nanocomposite was investigated using scanning electron microscope EVO-LS 10 (Carl Zeiss, Germany). The elemental content over the requested region of the prepared nanocomposite and structures were determined by an EDX analyzer. The Raman spectroscopy measurements were performed with a Renishaw-in Via spectrometer combined with 514 nm laser at room temperature. The headspace gas phase were examined by the gas chromatography (Shimadzu, GC 2010 Plus) using argon as the carrier gas and thermal conductivity detector. The amount of hydrogen was calculated by calibration using standard samples of H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>.

### Photocatalytic Hydrogen Evolution

The photocatalytic hydrogen evolution experiments were performed in a 135 mL sealed tightly with a rubber septum Pyrex flask in the anaerobic glovebox system. Commercially available Eosin Y dye and triethanolamine were used for photosensitizer and electron donor, respectively. Triethanolamine (0.33 M) and Eosin Y (0.33 mM) solution (total volume of solution 20 ml) were prepared in the other flasks and bubbled with nitrogen to remove oxygen, then took in the glove-box. Firstly, TiO<sub>2</sub>/CoS was taken Pyrex flask and then, both electron donor solution (TEOA) and Eosin Y (EY) were added the flask in the glovebox. Before the photocatalytic experiments, the mixing solution with triethanolamine, Eosin Y and TiO<sub>2</sub>/CoS were sonicated about 10 minutes to

homogenize the solution. After this procedure, well-dispersed mixture was stirred spiritedly under the visible light source at  $25 \pm 2$  °C temperature. Headspace gas was analyzed hourly to determine amount of produced hydrogen with gas chromatograph.

### 3. Result and Discussion

#### Characterization of Material

TiO<sub>2</sub>/CoS nano material was synthesized by modifying the applied method by Wang et al. [28] and Dai et al. [29]. The resulting TiO<sub>2</sub>/CoS nano material was characterised by X-Ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), raman spectroscopy and particle size analyzer. XRD patterns of TiO<sub>2</sub>/CoS nano material is shown in Fig. (1). The peaks at 35.05, 46.06, 53.88 and 74.9° 2θ were assigned to the (101), (102), (110) and (202) planes of the crystallize structure of CoS [30]. The XRD peak of the synthesized CoS NPs was found to be weak in intensity.

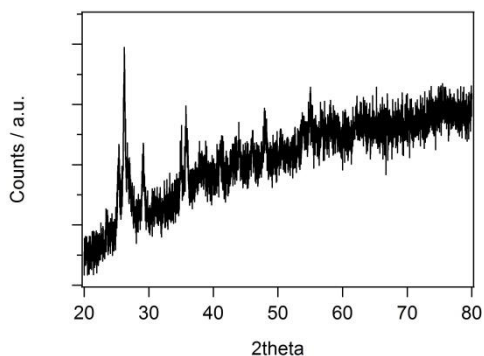


Fig. 1. XRD spectra of TiO<sub>2</sub>/CoS nanomaterial

On the other hand, others diffraction peaks were observed in the XRD spectra of TiO<sub>2</sub>. The other characteristic peaks of TiO<sub>2</sub> at 2θ of about 25.38°, 26.67°, 48.07° and 55.00 are associated with (101), (105), (200) and (211) diffractions of TiO<sub>2</sub>, respectively [31]. The XRD data shown in Fig.1 (a) confirmed the formation of TiO<sub>2</sub>/CoS nanomaterial structure.

Fig. 2(a) shown in the characterization of the surface structures and morphology of the TiO<sub>2</sub>/CoS compounds. Zhang et al. are stated that NPs which are a well dispersed could ensure more active places for the reactants than aggregated particles [32].

Table 1. EDX data of TiO<sub>2</sub>/CoS nanomaterial

Element	Series	Atom, C (at.%)
Titanium	K-series	30.0
Cobalt	K-series	0.86
Sulfur	K-series	2.35
Oxygen	K-series	66.79

EDX spectrum of TiO<sub>2</sub>/CoS nanocomposite was shown in the Fig. 2(b), which confirms that the structures consist of Ti, Co metals and O, S non-metals. The atom ratio of Ti, Co and S, O in the TiO<sub>2</sub>/CoS nanomaterial was 30.00; 0.86; 2.35; 66.79 indicated in Table 1, respectively.

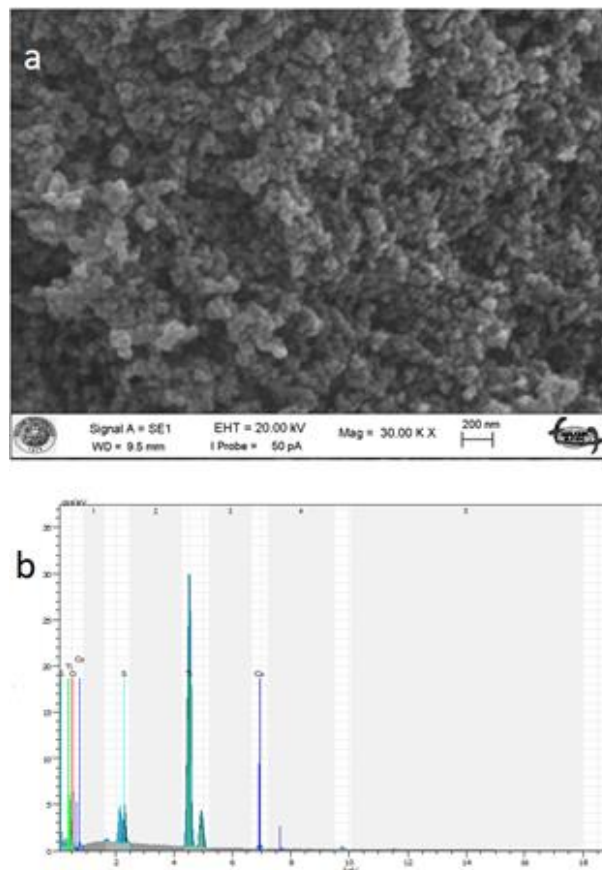


Fig. 2. (a) SEM image of TiO<sub>2</sub>/CoS nanomaterial, (b) EDX spectra of TiO<sub>2</sub>/CoS nanomaterial

The Raman spectra (taken with the 514 nm) of TiO<sub>2</sub>/CoS nanocomposite is given in the Fig. 2. TiO<sub>2</sub>/CoS nanocomposite is showed five Raman peaks at 145, 198, 399, 516 and 664 cm<sup>-1</sup>; the first three shows the Raman characteristics of TiO<sub>2</sub> NPs, while the last two shows the Raman characteristics of CoS NPs. The last two peaks are expressed as to F2g, and A1g modes of CoS NPs, respectively [33].

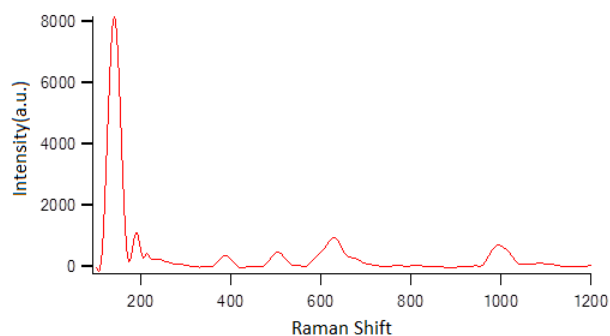
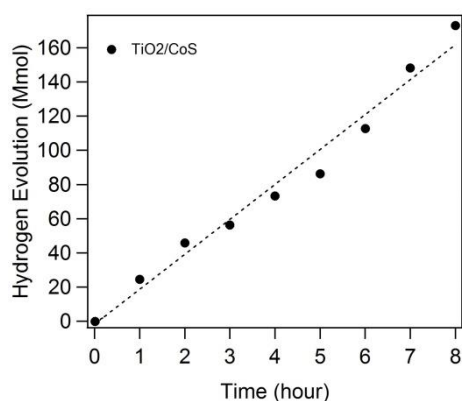


Fig. 3. Raman spectra of TiO<sub>2</sub>/CoS nanomaterial

#### Photocatalytic Hydrogen Evolution

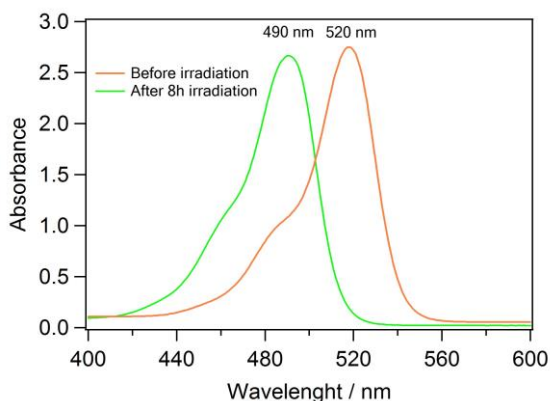
The photocatalytic hydrogen evolution activity of TiO<sub>2</sub>/CoS nano material were studied by using TEOA and EY dye as the sacrificial electron donor and photosensitizer, respectively under visible light irradiation ( $\lambda \geq 420$ nm). For

the studied system, hydrogen evolution was not observed without any one of the components (eosin Y, TEOA and TiO<sub>2</sub>/CoS). The optimum pH was found out to be 9, which is in accordance with our previous work [34,35]. As shown in Figure 4, the HER was studied with time from 1 h to 8 h using TEOA, EY and CXTS nanofibers at pH 9 in water under visible light irradiation. The amount of hydrogen was measured by the gas chromatographic analysis of 1 ml sample taken from the head-space of the reaction vials. The HER rate of TiO<sub>2</sub>/CoS was found to be 2450 μmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>. After 8 h visible light irradiation, the amount of produced hydrogen with TiO<sub>2</sub>/CoS was 17300 μmolg<sup>-1</sup>. The rate of H<sub>2</sub> evolution was found to be almost linear for 8 h of irradiation.



**Fig. 4.** Time courses of the photocatalytic hydrogen production of TiO<sub>2</sub>/CoS (10 mg TiO<sub>2</sub>/CoS, EY (3.25x10<sup>-4</sup> M) and TEOA (0.33 M) in 20 ml H<sub>2</sub>O at pH=9).

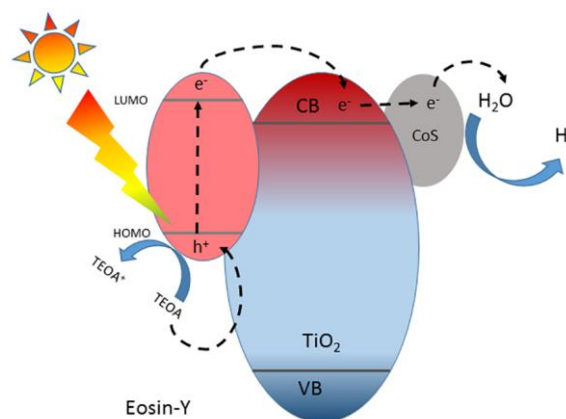
As shown in Figure 5., the characteristic absorption peak of EY at 520 nm shifts to about 490 nm with the decreasing peak intensity after visible light irradiation, which can be attributed to the degradation of EY [36]. This shift can be also attributed to that some bromides of EY were removed and fluorescein-like species might be formed [37,38]. The absorption peak after irradiation doesn't decrease because of its stable structure.



**Fig. 5.** UV-vis absorption spectra of the solutions before and after photocatalytic hydrogen evolution system containing 10 mg TiO<sub>2</sub>/CoS, Eosin Y (3.25x10<sup>-4</sup> M) and TEOA (0.33 M) in 20 ml H<sub>2</sub>O at pH=9.

The mechanism of hydrogen production is shown in the Figure 6. Solar light is absorbed by EY dye ( $E_{ox}=0.89$  V vs. normal hydrogen electrode (NHE)) [39] to form the excited

state of \*EY (-1.1 V) [40]. Electrons liberated from \*EY are transferred to the CB of TiO<sub>2</sub>. This reaction proceeds easily because of the more negative CB levels of the CXTS nanofibers than the reduction potential of H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> (0 V vs. SHE). CoS is working as the cocatalyst in this reaction because TiO<sub>2</sub> tend to more recombination.



**Fig. 6.** Mechanism of photocatalytic H<sub>2</sub> evolution with TiO<sub>2</sub>/CoS nano material.

#### 4. Conclusion

Herein, the TiO<sub>2</sub>/CoS nano material is synthesized by modifying hydrothermal process. XRD, Raman, SEM and EDX were used to verify the structure of TiO<sub>2</sub>/CoS nanomaterial. This nanomaterial can play role of the catalyst for EY dye sensitized photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation. Remarkably, the photocatalytic hydrogen evolution on as-prepared nanomaterial proceeds without any noticeable decrease in the activity for longer than 8 h reaction. Such highly abundant and inexpensive materials present new opportunities for a variety of applications in the fields of energy conversion and storage.

#### References

- [1] Wang, Q.; Jiao, L.; Du, H.; Peng, W.; Han, Y.; Song, D.; Si, Y.; Wang Y.; Yuan, H.; J. Mater. Chem., 2011, 21, 285
- [2] Paracchino, A., Laporte, V., Sivula, K., Gratzel, M., Thimsen, E., Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction, Nat Mater 2011;10, 456-61.
- [3] Fujishima, A., Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, Nature 1972;238, 37-8.
- [4] Kudo, A., Misekita, Y., Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, Chem Soc Rev 2009;38, 253-78.
- [5] Penner, S.S., Steps toward the hydrogen economy. Energy, 2006;31:33-43.
- [6] Cortright, R.D., Davda, R.R., Dumesic, J.A., Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water, Nature 2002;418:964-7.

- [7] Sato, S., Lin, S.Y., Suzuki, Y., Hatano, H., Hydrogen production from heavy oil in the presence of calcium hydroxide, *Fuel* 2003;82:561-7.
- [8] Fu, Y., Shen, J., Production of hydrogen by catalytic reforming of dimethoxymethane over bifunctional catalysts. *J Catal.*, 2007;248:101-10.
- [9] Navarro, R.M., Pena, M.A., Fierro, J.L.G., Hydrogen production reactions from carbon feedstocks: fossils fuels and biomass. *Chem Rev* 2007;107:3952-91.
- [10] Chen, X.B., Shen, S.H., Guo, L.J., Mao, S.S., Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *ChemRev* 2010;110:6503-70.
- [11] Kudo, A., Miseki, Y., Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem Soc Rev* 2009;38:253-78.
- [12] Kubacka, A., Garcia, M.F., Colon, G., Advanced nano architectures for solar photocatalytic applications. *Chem Rev* 2012;112:1555-614.
- [13] Yang, G.D., Jiang, Z., Shi, H.H., Jones, M.O., Xiao, T.C., Edwards, P.P., et al. Study on the photocatalysis of FeS co-doped TiO<sub>2</sub> prepared using solvothermal method. *Appl Catal B Environ* 2010;96(3-4):458-65.
- [14] Liu, S., Yu, J., Jaroniec, M., Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO<sub>2</sub> microspheres composed of anatase polyhedral with exposed {001} facets. *J Am Chem Soc* 2010;132:11914-6.
- [15] Zhang, G.K., Ding, X.M., Hu, Y.J., Huang, B.B., Zhang, X.Y., Qin, X.Y., et al. Photocatalytic degradation of 4BS dye by N, S-codoped TiO<sub>2</sub> pillared montmorillonite photocatalysts under visible light irradiation. *J Phys Chem C* 2008;112:17994-7.
- [16] Chen, X.B., Lou, Y.B., Samia, A.C.S., Burda, C., Gole, J.L., Formation of oxynitride as the photocatalytic enhancing site in nitrogendoped titanium photocatalysts: comparison to a commercial nanopowder. *Adv Funct Mater* 2005;15:41-9.
- [17] Liu, G., Sun, C.Q., Yan, X.X., Cheng, L.N., Chen, Z.Q., Wang, X.W., et al. Iodine doped anatase TiO<sub>2</sub> photocatalyst with ultra-long visible light response: correlation between geometric/ electronic structures and mechanisms. *J Mater Chem* 2009;19:2822-9.
- [18] Baker, D.R., Kamat, P.V., Photosensitization of TiO<sub>2</sub> nanostructures with CdS quantum dots: particulate versus tubular support architectures. *Adv Funct Mater* 2009;19:805-11.
- [19] Tada, H., Mitsui, T., Kiyonaga, T., Akita, T., Tanaka, K., All-solid state Z-scheme in CdS-Au-TiO<sub>2</sub> three-component nano junction system. *Nat Mater* 2006;5:782-6.
- [20] Yang, H.H., Guo, L.J., Yan, W., Liu, H.T., A novel composite photocatalyst for water splitting hydrogen production. *J Power Sources* 2006;159:1305-9.
- [21] Mizukoshi, Y., Sato, K., Konno, T.J., Masahashi, N., Dependence of photocatalytic activities upon the structures of Au/Pd bimetallic nanoparticles immobilized on TiO<sub>2</sub> surface. *Appl Catal B* 2010;94:248-53.
- [22] Wu, G.P., Chen, T., Zhou, G.H., Zong, X., Li, C., H<sub>2</sub> production with low CO selectivity from photocatalytic reforming of glucose on metal/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Sci China Ser B* 2008;51:97-100.
- [23] Meng, J.L., Yu, Z.M., Li, Y., Li, Y.D., PdS-modified CdS/NiS composite as an efficient photocatalyst for H<sub>2</sub> evolution in visible light. *Catal Today* 2014;225:136-41.
- [24] Zhang, L., Tian, B.Z., Chen, F., Zhang, J.L., Nickel sulfide as cocatalyst on nanostructured TiO<sub>2</sub> for photocatalytic hydrogen evolution, *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:17060-7.
- [25] Wang, Q.Z., An, N., Bai, Y., Hang, H.H., Li, J.J., Lu, X.L., et al. High photocatalytic hydrogen production from methanol aqueous solution using the photocatalysts CuS/TiO<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38(25):10739-45.
- [26] Wang, M.K., Anghel, A.M., Marsan, B., Ha, N.L.C., Pootrakulchote, N., Zakeeruddin, S.M., et al. CoS supersedes Pt as efficient electrocatalyst for triiodide reduction in dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc* 2009;131(44):15976-7.
- [27] Sudhagar, P., Nagarajan, S., Lee, Y.G., Song, D., Son, T., Cho, W., et al. Synergistic catalytic effect of a composite (CoS/PEDOT:PSS) counter electrode on triiodide reduction in dye sensitized solar cells. *ACS Appl Mater Interfaces* 2011;3(6):1838-43.
- [28] Wang, Q.; Jiao, L.; Du, H.; Peng, W.; Han, Y.; Song, D.; Si, Y.; Wang Y.; Yuan, H. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 285–568.
- [29] Dai, K.; Li, D.; Lu, L.; Liu, Q.; Lv, J.; Zhu, G. *RSC Adv.*, 2014, 4, 29216–29222.
- [30] Fang, X.; Song, T.; Liu, R.; Sun, B. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 20238 – 20245.
- [31] Hai Bo Jiang, Qian Cuan, Ci Zhang Wen, Jun Xing, Di Wu, Xue-Qing Gong, Chunzhong Li and Hua Gui Yang; Anatase TiO<sub>2</sub> Crystals with Exposed High-Index Facets; East China University of Science and Technology (YD0142125)
- [32] Zhang, X.W.; Zhou, M.H.; Lei, L.C. *Carbon* 2005, 43, 1700 – 1708.
- [33] Chen, C.; Shih, Z.; Yang, Z.; Chang, H. *Journal of Power Sources* 2012, 215, 43 – 47.
- [34] M.K. Gonce, M. Dogru, E. Aslan, F. Ozel, I. Hatay Patir, M. Kus, M. Ersoz, *RSC Adv.*, 2015,5, 94025-94028
- [35] M.K. Gonce, E. Aslan, F. Ozel, I. Hatay Patir, doi: 10.1002/cssc.201501661
- [36] P. Kush, K. Deori, A. Kumar and S. Deka, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 8098-8106
- [37] R. Abe, K. Hara, K. Sayama, K. Domen, H. Arakawa, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 137, 2000, 63–69.
- [38] K. Kimura, T. Miwa, M. Imamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1970, 43, 1329-1336.
- [39] M. Yin, S. Ma, C. Wu and Y. Fan, *RSC Adv.*, 2015, 5, 1852-1858.
- [40] X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, *Chem. Rev.*, 2010, 110, 6503-6570.

# THE EFFECT OF MICRO ALLOY BORON ADDED ON MICROSTRUCTURE OF 205 AUSTENITIC MANGANESE STEEL

## 205 MANGANLI ÇELİĞİN MİKROYAPINA MİKROALAŞIM BOR İLAVESİNİN ETKİSİ

Cemal ÇARBOĞA<sup>a</sup>, Bülent KURT<sup>a</sup>, Serkan DAL<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Nevsehir Hacı Bektas Veli University, Engineering and Architecture Faculty, Metallurgy and Materials Engineering, Nevsehir e-posta:ccarboğa@nevsehir.edu.tr

### Özet

Yüksek Manganlı çelikler yaygın olarak parçalayıcı çeneler ve kırıcı silindirler gibi aşınma dayanımı gerektiren alanlarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada, 205 Mn çeliği indüksiyon ocağında 1645 °C'de ergitilerek borsuz, 4, 4, 23, 50 ve 76 ppm bor ilave edilmiş ve elde edilen döküm numuneler 12 mm kalınlığa kadar haddelendikten sonra mikro alaşım bor katkısının 205 östenitik manganlı çeliğinin mikroyapısı üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, mikroyapı incelenmiş mikrosertlik analizleri alınarak sertlik profili çıkarılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** 205 Yüksek Manganlı Çelik, Borlu Çelik, Mikroyapı

### Abstract

High manganese steels were widely used in the requiring wear resistance fields as shredder jaws and crusher rollers. In this study, boron free, 4, 4, 23, 50 and 76 ppm micro-alloy boron contents were added to 205 austenitic manganese steel in the induction furnace and then hot rolled to 12 mm thickness. The rolled specimens of the micro alloy boron additions into the 205 austenitic manganese steel was investigated. For this purpose, the microstructures were investigated and hardness profile achieved by being done micro-hardness analysis of the samples taken from the weld cross section.

**Keywords:** 205 high manganese steel, Boron Steel, Microstructure

### 1. Giriş

Doğada yaklaşık 230 çeşit bor bileşiği (Tinkal, Üleksit, Kolemanit gibi) bulunmaktadır. Bu bileşikler yaklaşık 450'den fazla alanda kullanılmaktadır [1]. Yüzlerce farklı kullanım alanına sahip olan bor ve bor türevi ürünlerin endüstriyel anlamda yeni sayılabilecek uygulama alanlarından biri de çelik endüstrisidir[2]. Çelik endüstrisinde bor, alaşım elementi olarak katıldığı çeliğe yüksek oranda sertleşme kabiliyeti kazandırdığı belirtilmektedir [3,4].

Bor, genellikle demir esaslı malzemelerde yüzey sertleştirme işlemi yapmak amacıyla kullanılmaktadır. Borun alaşım elementi olarak kullanımı dünyada yaygınken, Türkiye'de çok fazla değildir. Borlu çeliklerin özelliklerini yapıdaki borun dağılımı ve diğer alaşım elementleriyle etkileşimi belirlemektedir. Örneğin düşük alaşımli çeliklerde bor, östenit dönüşümünü yavaşlatarak sertleşme kabiliyetini artırmaktadır. Paslanmaz çeliklerde ise, ppm oranlarında bor kullanımının kaynak kabiliyetini,

sürünme direncini ve taneler arası korozyon direncini artırarak sıcak yırtılmaları önlediği bilinmektedir [5,6]. Borlu çelikler, hızlı soğutulduğunda (hızla su vererek) tane içinde borun katı eriyik olarak bulunduğu durumlarda sertleşebilirlik üzerine en büyük etkiyi sergilemektedirler [7]. Isıl işlemlerin borlu çeliklerin akma ve çekme dayanımları önemli seviyede iyileştirdiği görülmektedir [8]. Borlu çeliklerde ısıl işlemler ile sürünme davranışını ve deformasyon özelliklerini iyileştirdiği de gözlenmiştir [9,10].

Bu çalışmada, yaygın kullanılan 205 Mn çeliği kullanılmıştır. 205 Mn çeliği genel olarak parçalayıcı çeneler ve kırıcı silindirler gibi aşınma dayanımı gerektiren alanlarda kullanılmaktadır. 205 Mn çeliğine bor ilavesinde, borun oksijen ve azota ilgisinin yüksek olması nedeniyle, oksijenden korumak için 400 ppm alüminyum, azottan korumak için ise 400 ppm titanyum ilave edilmiştir. Elde edilen 4, 23, 50 ve 76 ppm mikroalaşım bor katkılı 205 Mn çeliği 2 pasoda haddelenmiştir. Haddelenen numuneler optik mikroyapı inceleme ve mikrosertlik analizine tabi tutulmuştur.

### 2. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, indüksiyon ocağı kullanılarak 205 Mn çeliği içerisine 1635 °C'de alüminyum, titanyum ve bor ilave edilmiştir. Döküm işlemi 950 °C'ye kadar ısıtılan 40x40 mm kalınlığındaki kare şekilli seramik kalıplara ergiyik dökülerek ve havada soğutularak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen 40x40 mm ebadındaki kare malzemeler, Avcılar Demir ve Çelik Çekme Sanayi fabrikasında 980 °C'de 30 dakika bekletildikten sonra 2 pasoda haddelenerek % 95 oranlarında deformasyon uygulanmıştır. İndüksiyon ocağının vakumsuz olması ve atmosfere açık olması nedeniyle literatürde boru oksijen ve azottan korumak için 400 ppm Al ve Ti ilave edilmiştir. Çizelge1. de döküm sonrasında elde edilen numunelerin kimyasal analiz sonuçları görülmektedir.



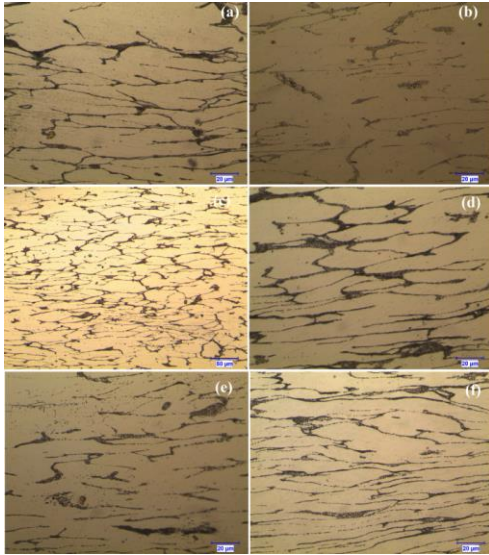
Çizelge 1: Değişik oranlarda B katılan 205 manganlı çeliğinin % ağırlık olarak kimyasal analizleri.

Numune No	Kimyasal Bileşim (% Ağırlıkça)						
	C	Mn	Si	B (ppm)	Al	Ti	P ve S
1	0,24	15,2	0,79	-	0,02	0,025	0,030-0,014
2	0,22	15,55	0,71	4	0,11	0,023	0,026-0,012
3	0,23	14,95	0,76	4	0,11	0,016	0,030-0,015
4	0,22	15,77	0,75	23	0,07	0,013	0,029-0,015
5	0,22	15,6	0,75	50	0,05	0,011	0,030-0,016
6	0,24	15,16	0,84	76	0,04	0,008	0,030-0,014

Haddeleme işlemi sonrasında kesilen numuneler Nevşehir Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Metalürji ve Malzeme Müh. Bölümü Laboratuvarları'nda metalografik olarak hazırlanan numuneler Nikon MA 100 mikroskobu ve Clemex görüntü analiz sistemi kullanılarak mikroyapı incelemeye ve Future-Tech FM 700 mikrosertlik cihazı kullanılarak ise mikrosertlik analizine tabi tutulmuştur.

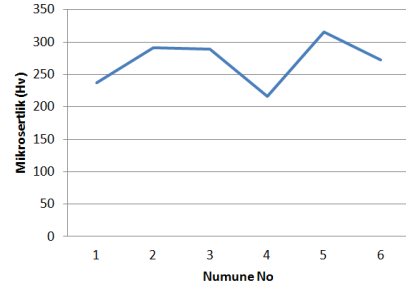
### 3. Sonuçlar ve Tartışma

Elde edilen optik mikroyapı fotoğraflarından, tüm numunelerde ostenitik yapı oluşumu açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 1. 205 Mn çeliğe ilave edilen numunenin mikroyapı fotoğrafları. a) borsuz, b) 4, c) 23, d) 50, e) 76 ppm

Mikroyapı fotoğraflarından mikroalaşım bor katkısının malzemenin mikroyapısı üzerinde çok önemli bir değişime yol açmadığı görülmektedir.



Şekil 2: Farklı oranda bor içeren 205 manganlı çeliğinin mikrosertlik değerleri grafiği.

Mikroalaşım bor katkılı numunelerde tüm numunelerde mikrosertlik değerlerinin arttığı görülmüştür (Şekil 2).

### Kaynaklar

- [42] C. Carboğa, "Düşük karbonlu çeliklere bor ilavesinin mikroyapı ve mekanik özellikler üzerine etkisi," *Gazi Üniversitesi FBE*, 1-210, 2010.
- [43] Ü. Er, H. Gaşan, "Bazı borlu çeliklerin toprak işleme aletlerinin uç demirlerinde kullanımının laboratuvar koşullarında incelenmesi", *23. Ulusal Tarımsal Mekanizasyon Kongresi Bildiriler Kitabı*, 232-230, 2006.
- [44] M. Ertürkmen, "Borlu çelikler", Yüksek Lisans Tezi, *Marmara Üniv. FBE*, 15-42, 1987.
- [45] Y. Hayashi, T. Sugeno, "Nature of boron in Iron", *Acta Metallurgica*, 18, 693-697, 1970.
- [46] B. S. ÜNLÜ, S. S. YILMAZ, *Bor ve Borlamanın Kullanım Alanları*. Cilt:47 Sayı:552, 48-54.
- [47] C. ÇARBOĞA, "Türk Çelik Sektöründe Alaşım Elementi Olarak Borun Kullanımı," *International Iron & Steel Symposium*, 02-04 Nisan 2012, Karabük, Türkiye.
- [48] C. Çarboğa, B. İnem, C. S. İmer, "The Effect of Hardening Heat Treatment on AISI 1022 Steel Containing 15 and 26 ppm Boron", *Technology*, Vol. 4, No 3, 139-145, 2010, Karabük.
- [49] M. Naderi, M. Ketabchi, M. Abbasi, W. Bleck, "Analysis of microstructure and mechanical properties of different boron and non-boron alloyed steels after being hot stamped," *Procedia Engineering* 10, 460-465(2011).
- [50] C. Huai-zhou, C. Wei-qing, "Effect of Boron on Morphology of Inclusions in Tire Cord Steel," *Journal Of Iron And Steel Research, International.*, 19(4): 22-27(2012).
- [51] B. Ma, Y. Zhao, J. Ma, H. Guo, Q. Yang, "Formation of local nanocrystalline structure in a boron steel induced by electropulsing," *Journal of Alloys and Compounds* 549 77-81(2013).

# P3HT/PCPDTBT/PCDTBT BASED ORGANIC SOLAR CELL P3HT/PCPDTBT/PCDTBT ESASLI ORGANİK GÜNEŞ PİLİ GELİŞTİRİLMESİ

Yasin ALTIN<sup>a</sup>, Süleyman GÜNGÖR<sup>a</sup>, Ayşe BEDELOĞLU<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> Department of Fiber and Polymer Engineering, Bursa Technical University, Bursa, Turkey,  
E-posta: ayse.bedologlu@btu.edu.tr,

## Özet

Son yıllarda güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerjiler fosil yakıtların tükenmesi ve küresel ısınma gibi problemler nedeniyle ilgi çekmektedir. Farklı fotovoltaik teknolojileri arasında silikon bazlı fotovoltaik teknolojileri uzun yıllardan beri yüksek verimlilikleri nedeniyle güneş enerjisi piyasasında ağırlıktadır. Fakat silikon bazlı bu teknolojiler pahalı olmasının yanı sıra sert ve düz olması nedeniyle uygulama alanları kısıtlanmakta ve alternatif teknolojilere ihtiyaç duyulmaktadır. Organik fotovoltaikler, burada devreye girmekte ve ucuzluk, kolay işlenebilirlik ve hafiflik gibi özellikleri nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Uzun yıllardan beri organik fotovoltaik uygulamalarında metal oksitler özellikle Indium Tin Oksit (ITO) şeffaf elektrot olarak kullanılmıştır, fakat ITO'nun yüksek maliyet, yüksek sıcaklık ve vakumda üretilebilirlik, kırılabilirlik ve esnek olmayan doğal karakter ve ayrıca diğer katmanlarla zayıf yüzey uyumu gibi dezavantajları nedeniyle alternatif malzemelere yönelinmektedir. Son yıllarda güneş pillerinde ITO yerine gümüş nanotel kullanılması üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Diğer taraftan fotovoltaik uygulamalarda kullanılan aktif tabakalar foto akım üretmek için donör ve akseptör özelliği olan malzemelerden oluşur. Fotoaktif tabakadaki ışık emici tabaka olan geleneksel geniş band aralıklı fotoaktif polimerler OPV uygulamalarında geniş bir şekilde kullanılmakla birlikte, güneş ışığını az toplayabilme etkinliği ve hava ortamındaki düşük stabilite gibi dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlar direk olarak organik güneş pilinin enerji dönüşüm etkinliğini etkilemektedir. Bu nedenle, son yıllarda stabilite ve güneş pili verimliliğini arttırmak için düşük bant aralıklı polimerler ışık emici tabaka olarak seçilmektedir. Bu çalışmada geniş bant aralıklı polimer olan P3HT ve bu polimerin PCPDTBT ve PCDTBT gibi düşük bant aralıklı polimerler ile karışımlarının kullanılarak artan verimlilik ile optimum fotoaktif tabaka performansına erişilmesi araştırılmıştır. Ayrıca bu çalışmada, yüksek iletkenlik ve şeffaflığa sahip ve ayrıca PET film gibi esnek yüzeylere de uygulanabilen gümüş nanoteller şeffaf elektrot olarak kullanılmıştır. Organik güneş pilinin optik, fotoelektriksel ve morfolojik özellikleri karakterize edilmiştir.

Bu proje Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, TÜBİTAK, tarafından desteklenmiştir, Proje No: 113M950

**Anahtar kelimeler:** Düşük Bant Aralıklı Polimer, Gümüş Nanotel, Organik Güneş Pili

## Abstract

Renewable energy including solar energy have increasingly more popular because of high consumption risk of fossil fuel, global warming and environmental effects. Among different photovoltaic technologies, silicon based technology has been dominated the market because of its high efficiency for many years. Since the silicon based technology is rigid and flat beside the high-cost, its application areas are limited. Thus, alternative technologies are needed to eliminate these disadvantages. Organic photovoltaics come into play at this point because of their properties such as low-cost, easy-processability and light-weight. On the other hand, metal oxides especially Indium Tin Oxide (ITO) has been used as a transparent electrode in the organic photovoltaic applications for a long time. However, it has been tended towards to alternative transparent conductive electrode, because of its disadvantages such as high cost, high temperature and high vacuum processing, brittle and non-flexible nature and also weak interfacial compatibility of ITO surface. There are many studies about use of silver nanowires (Ag-NWs) in organic solar cell to replace ITO layer. Moreover, photoactive layer in OPV consists of donor and acceptor semiconducting organic materials to generate photo current. Although, conventional wide band gap polymers, which is donor material of the photo active layer, are widely used in OPV applications, they have some drawbacks such as lack of adequate efficiency to collect sun light and non-stability in air. These disadvantages directly affect to power conversion efficiency of organic solar cells. Therefore, low band gap polymers are used in the light absorbing layer to improve stability and efficiency of organic solar cells recently. In this research, wide band gap polymer, P3HT, and its combination with low band gap polymers such as PCPDTBT and PCDTBT were studied to reach optimum photoactive layer performance with increased efficiency. Also silver nanowires, which have high conductivity and transparency and also they can be applied flexible surface such as PET film, were used as transparent conductive electrode. Optical, photoelectrical and morphological properties of organic solar cells were characterized.

This study was supported by Turkish Scientific and Technical Research Council, TUBITAK, Project No: 113M950.

**Keywords:** Low Band Gap Polymer, Silver Nanowire (Ag-NWs), Organic Photovoltaic

## POLYAMORPHIC PHASE TRANSITION IN ALUMINUM NITRIDE

Dr. Murat Durandurdu

Department of Materials Science & Nanotechnology Engineering, Abdullah Gül University

ORAL PRESENTATION, [murat.durandurdu@agu.edu.tr](mailto:murat.durandurdu@agu.edu.tr)

### Abstract:

Amorphous AlN (*a*-AlN) is created by melt-and-quench technique using first principles molecular dynamic simulations. *a*-AlN forms a chemically ordered network with an average coordination number of four. Yet its short-range order partially differs from that of the crystalline morphology because of the hidden hexagonal-like nanoclusters in amorphous matrix. The model has a theoretical band gap of 1.7 eV. With the application of pressure, it undergoes two successive first order phase transformations. The first one is a *polyamorphic* phase transition in which the low-density amorphous phase transforms into a high-density amorphous phase having an average coordination number of about 4.6. The high-density amorphous structure transforms back to a low coordinated amorphous network upon pressure release but its density is higher than that of the original low-density amorphous state. The second phase change is the crystallization of the high-density amorphous state into a rocksalt structure. A careful analysis suggests that the hexagonal-like nanoclusters prevent the formation of a very dense amorphous phase (~sixfold coordinated) during the first phase transition and they act as a nucleation centers for the second phase transformation. The band gap energy of *a*-AlN increases with increasing pressure and hence the pressure-induced metallization does not occur in *a*-AlN.

**Keywords:** Aluminum Nitride, Amorphous, Nanoclusters, Polyamorphism, Pressure

**Acknowledgement:** This work was supported by the Scientific and Technical Research Council of Turkey (TÜBİTAK) under grant no: 114C100.

NOTE: This work was accepted for publication in the Journal of American Ceramic Society

## **PRODUCTION OF POROUS SiC BASED CERAMICS VIA STARCH CONSOLIDATION TECHNIQUE**

Ayşe KALEMTAS<sup>a\*</sup> and Nigar OZEY<sup>b</sup>

<sup>a\*</sup>: Department of Metallurgical and Materials Engineering, Bursa Technical University, 16190 Bursa, Turkey,  
ayse.kalemtas@btu.edu.tr

<sup>b</sup>: Bursa Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Bursa, Turkey, nigarozey@gmail.com

### **Abstract**

Porous SiC based ceramics find applications in diverse areas such as filters, light-weight structural materials for high-temperature applications, heat exchangers, electrodes, gas burner media, preforms for fabrication of composites, diesel particulate filters, sensors, catalyst supports, and so on. Various processing techniques have been developed for the fabrication of porous ceramic materials to fulfill the porosity, pore size, and degree of interconnectivity requirements of the target application area. In this study, a cost effective way was used for the fabrication of highly porous, cristobalite free, sodium borate-bonded SiC ceramics. Starch consolidation technique was used to produce porous ceramics. This technique utilizes the ability of starch to swell when heated in water and act as a binder in the consolidated green body. This manufacturing technique is cost effective, provide a high degree of homogeneity in the slurry and a good control of the shrinkage during drying and sintering, environmentally friendly, and simple. SiC based porous ceramics were prepared by starch consolidation technique and sintered at low-temperature (550-650°C) in air atmosphere by the aid of used sodium borate as sintering additive.

**Keywords** : SiC, porous ceramics, starch consolidation, sodium borate, low temperature sintering, sintering in air atmosphere.

# THERMAL, ELECTRICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF STRECTABLE, CONDUCTIVE NANOFIBER COMPOSITES

## UZAYABILEN, ILETKEN NANOLIF KOMPOZITLERIN TERMAL, ELEKTRIKSEL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Yasin ALTIN<sup>a</sup>, Süleyman GÜNGÖR<sup>a</sup>, Ayşe BEDELOĞLU<sup>\*a</sup>

<sup>a</sup> Department of Fiber and Polymer Engineering, Bursa Technical University, Bursa, Turkey,  
E-posta: ayse.bedologlu@btu.edu.tr,

### Özet

Polimerlerin birçoğu elektriksel açıdan yalıtkan olmakla birlikte ucuzluk, hafiflik, kolay işlenebilirlik gibi birçok olumlu özelliklere sahiptir. Polimerik malzemeler içerisinde grafen, karbon nanotüp, karbon siyahı, grafit, gümüş nanotel gibi iletken dolgu malzemeleri katılarak polimerik malzemelerin elektriksel, dielektriksel ve mekanik özellikleri geliştirilebilmektedir. Diğer taraftan polimerik kompozitlerin fiziksel özellikleri üzerinde morfolojinin de büyük bir önemi vardır. Bu nedenle son yıllarda elektro üretim yöntemi ile polimer solüsyonlarından elde edilen, kontrol edilebilir poroziteye ve geniş yüzey alanına:hacim oranına sahip nanolifler üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Nanolif yapılı bu polimerik malzemeler nanokataliz, doku mühendisliği iskeleti, koruyucu elbise, filtrasyon, biyomedikal, optoelektronik, sağlık, biyoteknoloji, süperkapasitör gibi birçok uygulama alanında kendisine yer bulmuştur. Diğer taraftan polianilin (PANI), polipirrol (PPY), poli(3,4 etilen dioksitiyofen) (PEDOT) gibi elektriksel iletken özellik gösteren polimerler, polimerik malzemeler için yeni uygulama alanları açmıştır. PANI yüksek stabilite, kolay sentezlenebilme, doplanma veya undoplanma ile elektrik iletkenliğinin değiştirilebilmesi ve anilinin ucuz olması sebebiyle son yıllarda en çok ilgi duyulan iletken polimerlerden bir tanesidir. Tek başına PANI'nin işlenebilirliği güçtür, bu nedenle farklı polimerlerle karıştırılarak kullanıldığı uygulamalar vardır.

Yapılan bu çalışmada esnek ve mekanik dayanımı yüksek, termoplastik poliüretan içerisinde polimerin elektriksel ve termal ve mekaniksel özelliklerini geliştirmek için farklı konsantrasyonlarda indirgenmiş grafen oksit ilave edilerek dimetilformamid (DMF) içerisinde çözünmüştür. Elde edilen bu karışım elektro üretim yöntemi kullanılarak nanolif formuna getirilmiş. Daha sonra, elde edilen bu nanolif kompozitlerin bir kısmının üzerinde PANI sentezlenerek esnek, iletken polimer kompozitler elde edilmiştir. Elde edilen malzemelerin termal, mekanik, elektriksel özellikleri incelenmiş ve birbiri ile kıyaslanmıştır.

Bu proje Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, TÜBİTAK, tarafından desteklenmiştir, Proje No: 113M950

**Anahtar kelimeler:** Poliüretan, Polianilin, İndirgenmiş Grafen Oksit, Nanolif, Nanokompozit

### Abstract

As well as most of the polymers are insulators, they have a lot of favorable feature such as cheapness, lightness, easy-processability. Electrical, dielectric, thermal and mechanical properties of polymers could be improved by addition of fillers such as graphene, carbon nanotube (CNT), carbon black, graphite and silver nanowires . On the other hand, morphology and construction of polymeric film also have high impact on its physical properties. Thus, many research have been done about nanofibers, which have high porosity and high surface area to volume ratio and they can be obtained by electrospinning from polymer solution. These polymeric nanofibers found a place in many application areas such as nanocatalyst, tissue engineering scaffold, protective clothing, filtration, biomedical, optoelectronic, healthcare, biotechnology and supercapasitor. On the other hand, conductive polymers such as polyaniline (PANI), polypyrrole (PPY), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) have opened new application areas for polymers. PANI is one of the most interesting one among conductive polymers, because its superior properties such as high stability, easy synthesis, modified electrical behavior via doping/undoping and low cost of aniline monomer. Processability of PANI has some difficulties compare to conventional polymers, thus blending of PANI with other polymers are more common.

In this research, electrical, thermal and mechanical properties of flexible, durable thermoplastic polyurethane (TPU) were improved by addition of different reduced graphene oxide (RGO) content. RGO/TPU mixture were dissolved in dimethylformamide (DMF) and then nanofibers were obtained by electrospinning from prepared solution. Afterwards, PANI was synthesized on the nanofiber structures to produce flexible, conductive nanocomposite nanofibers. Thermal, mechanical and electrical properties of the obtained materials were studied and compared with each other.

This study was supported by Turkish Scientific and Technical Research Council, TUBITAK, Project No: 113M950.

**Keywords:** Polyurethane, Polyaniline, Reduced Graphene Oxide (RGO), Nanofiber, Nanocomposite



# DESIGN, SYNTHESIS, AND CHARACTERIZATION OF THREE NEW $\alpha,\omega$ -DISUBSTITUTED MOLECULES BASED ON INDENO[1,2-B]FLUORENE-6,12-DIONE AND THIOPHENE BUILDING BLOCKS. IMPROVEMENT OF AMBIPOLAR CHARGE CARRIER MOBILITIES VIA TAILORING OF ALKYL SUBSTITUENTS

Mehmet Ozdemir<sup>a</sup>, Resul Ozdemir<sup>a</sup>, Choongik Kim<sup>b</sup>, Hakan USTA<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Science and Nanotechnology Engineering, Abdullah Gül University, Kayseri, Turkey

<sup>b</sup>Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, Mapo-gu, Seoul, Korea  
mehmet.ozdemir@agu.edu.tr, resul.ozdemir@agu.edu.tr, hakan.usta@agu.edu.tr, choongik@gmail.com

## Abstract

This study indicates that indeno[1,2-b]fluorene-6,12-dione-thiophene derivatives with the side groups of hydrocarbon substituents at  $\alpha,\omega$ -positions have been designed and synthesized. The characterization of the new compounds were performed by <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C NMR, mass spectrometry, cyclic voltammetry, UV-vis absorption spectroscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, and melting point measurements. In order to verify the solid state structure of the indeno[1,2-b]fluorene-6,12-dione acceptor core, we carried out single-crystal X-ray diffraction (XRD) measurements. Also the electronic and structural features were performed with density functional theory calculations, which have a great match up with the experimental results and ensured further understanding. The new semiconductors performances in many applications were studied such as charge carrier mobilities and thin-film microstructures. In addition, how alkyl chain size and orientation has extensive effects on the optoelectronic properties and intermolecular cohesive forces were investigated too. 2EH-TIFDKT and 2OD-TIFDKT, the new solution-processable semiconductors, were deposited as thin-films by using different techniques; such as droplet-pinned crystallization, drop-casting and solution-shearing. The microstructure and morphologies of these two compounds were characterized by atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD). The overall measurement of results show that 2EH-TIFDKT and 2OD-TIFDKT, the solution-processed thin-film transistors revealed ambipolar device operations with electron and hole mobilities as high as  $0.12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and  $0.02 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectively, with  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$  ratios of  $10^5$  to  $10^6$ . The main purpose of the paper is to draw attention to repositioning of the b-substituents to molecular termini which effects exceedingly the p-core planarity while providing a good solubility. This results in favorable optoelectronic and structural characteristics for more efficient charge transport in the solid-state. The rational side-chain engineering in the new indeno[1,2-b]fluorene-6,12-dione-thiophene core improved the ambipolar charge carrier mobilities more than hundred times as a result of superior structural and electronic properties.

# DETERMINATION OF EFFECTIVE ATOMIC NUMBERS, EFFECTIVE ELECTRONS NUMBERS AND MASS ATTENUATION COEFFICIENTS FOR SOME STAINLESS STEELS IN THE ENERGY REGION 10 KEV – 100 GEV.

A. Levet<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Electricity and Energy, Atatürk University, 25800 Erzurum, Turkey,  
(Tel : +90 442 451 29 85 Fax : +90 442 451 29 59 E-mail : aytaclevet@atauni.edu.tr)

## Abstract

The effective atomic numbers and effective electrons numbers have been calculated by using direct method for stainless steels alloys containing different amounts of Fe, Cr, Ni, Mn, Si, Mo, Nb, Ti elements. The mass attenuation coefficients have been determined by using WinXCom computer program in the energy region 10 keV- 100 GeV. The results show that effective atomic numbers ( $Z_{eff}$ ) and effective electrons numbers ( $N_{eff}$ ) values depend strongly on the atomic number of elements in the alloy and interaction photon energy. The  $Z_{eff}$  values increased with the growth of the atomic number of the Z elements in the alloys. The result of present study may be providing new and helpful knowledge about the stainless steel.

**Key Words:** Effective atomic number, effective electron density, mass attenuation coefficient, stainless steels.

## WASTE MINIMIZATION AS AN ENVIRONMENTAL TOOL IN METAL PLATING INDUSTRY

### METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİNDE ÇEVRESEL BİR ARAÇ OLARAK ATIK AZALTMA

Hüseyin CÜCE<sup>a</sup>, Muhammed BEYAZ<sup>b</sup>

<sup>a,b</sup>Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Faculty of Eng. & Arch. Depart. of Environmental Engineering Nevşehir/TURKEY

<sup>a,b</sup>Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye, E-posta: huseyincuce@nevsehir.edu.tr

#### Özet

Ülkemizde faaliyet gösteren özellikle küçük metal kaplama sanayilerinde genel olarak kullanılan ekipmanlar günümüz teknolojisinin gerisinde ve düzgün bakım yapılmadığı için su ve enerji açısından önemli kaynak kaybı yaratmakta ve büyük miktarlarda atık oluşumuna sebep olmaktadır. Çoğu problemin altında kullanılan ekipmanların bakımsızlığı, çalışanların yetersiz eğitimi, deneyim ve yetenek eksikliği yatmaktadır. Bu tip sanayiden kaynaklı atıkların genel olarak oluşum alanları; sürüklenme ve durulama tanklarından kaynaklanan sızıntıların oluşturduğu aşırı su tüketimi ve kimyasal kayıplardır. Metal kaplama tesislerinde oluşan sıvı atıklar fazla hacimli değildir, ancak oldukça tehlikeli ve toksik atıklardır. Kaplama çeşitliliğinden (elektroliz, galvanizleme, anotsal kaplama) dolayı atıksuların ağır metal içeriği karmaşık ve yüksek olabilmektedir. Atıksudaki kirlilik, petrol ve makine yağı, organik bileşenler, krom, bakır, çinko, kurşun, nikel ve demir gibi bir takım ağır metallerin yanısıra, diğer katyonlar ve anyonların işlem şartlarına bağlı olarak atık oluşumlarından kaynaklanabilir. Metal kaplama tesislerinde daha yüksek yıkama kalitesi elde edebilmek için çeşitli yıkama banyolarının kaskat tipi yapılarak kullanılması önerilmektedir. Proses banyo sıvılarının sürekli karıştırılarak kullanılması yıkamayı daha efektifleştirir, yıkama suyunu ve kimyasal temizleyici miktarını düşürebilir. Kaplamadan çıkan çamurların kuru ve yabancı madde miktarlarının düşük olması geri dönüşümüne ve maliyetinin düşük olmasına yardımcı olur. Kaplama öncesi ortaya çıkan atık madeni yağların metal veya plastik varillerde ya da özel ambalajlarla saklanıp tesis dışı firmalarda geri dönüşümü sağlanabilir. Metal kaplama atıksularını arıtmak veya kaplama tuzlarını geri kazanmak için çeşitli fiziko-kimyasal yöntemler (iyon değişimi, ters ozmos) kullanılmaktadır. Ağır metallerin çöktürme yöntemi ile giderilmesi en çok kullanılan yöntemdir. Kimyasal koagülasyon yöntemi ise yüksek verim sağlamasına rağmen, maliyeti fazladır. Ayrıca atıksuya kimyasal koagülant eklenmesi çıkış suyunda yan ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte, elektrokoagülasyon yöntemi basit olması, yüksek kalitede çıkış suyu vermesi ve düşük enerji tüketimi ile ön plana çıkmaktadır. Dolayısıyla bu tür yöntemler, teknolojik ve endüstriyel işlemleri basitleştirmesi ve arıtma sistemleri için gereken alanı azaltması nedeniyle temiz üretim anlayışı çerçevesinde atık miktarının azaltılmasında da iyi bir arıtma seçeneği olarak gösterilebilir.

**Anahtar kelimeler:** Metal kaplama, atık azaltma, atıksu

#### Abstract

Generally used equipment of small metal plating industries that show action on our country are behind nowadays technology and because of lack of maintenance they cause significant resource lost for water and energy and also causing make-up large quantity of waste. Lack of equipment maintenance, worker education, experiment and skill are beneath most of the problems. This type of industry resourced waste's general make-up areas are; abnormal water consuming and chemical lost caused by seepage from rinsing and sweep tanks. Liquid wastes from metal plating facilities are not too bulky but incredibly dangerous and toxic wastes. Because of variety of metal plating (electrolysis, galvanization, anodal plating) the content of heavy metal can be very complicated and high. Besides kind of heavy metals that petrol, machine oil, organic compounds, chrome, copper, zinc, lead, nickel and iron, the pollution in waste water can be caused by depending on process requirements of other cations and anions. It is suggested to use various washing baths as cascade type to obtain higher washing quality in metal plating facilities. The use of process bath liquids as mixed consistently makes the washing more effective, and might lower the washing water and chemical cleaning material amount. The mud that is outgoing from the plating, helps to reduce the price as well as helps recycling if the mud has low amount of impurities and dry substances. It is possible to recycle waste rock oil, which shows up before the plating, in metal and plastic barrels or might be kept in special packages to send to companies out of the facility. In order to treatment the metal plating wastewater or recovery the plating salt; physico-chemical methods (ion exchange, reverse osmosis) can be used. Removing heavy metals by the precipitation method is the most widely used method. The chemical-coagulation method provides high yields; however, the cost is excessive. Also the addition of coagulant into wastewater leads to the formation of byproducts in the effluent. However, electro-coagulation method is simple, has come of the fore with the output and low energy consumption to provide high-quality water. Therefore these kinds of methods could be preferred due to simplify technological and industrial processes and to reduce the area required water treatment systems and it is also shown as a good treatment option for the decreasing to the amount of waste according to cleaner production approach.

**Keywords:** Metal plating, waste minimization, wastewater

# INVESTIGATION TO CONDUCTIVITY MECHANISM OF Al-Cd FERRITE Al-Cd FERRİTLERİN İLETKENLİK MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

T. Şaşmaz Kuru<sup>a,b</sup>, E. Şentürk<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Okan Üniversitesi, SHMYO, Radyoterapi Programı, İstanbul Türkiye

<sup>b</sup>Sakarya Üniversitesi, Fizik Bölümü, Esentepe, 54187 Sakarya, Türkiye

## Abstract

In this study,  $Al_{0.2}Cd_{0.8}Fe_2O_4$  ferrite, in nanoscale, was prepared with co-precipitation method and conductivity properties were investigated under AC and DC field between 20 Hz-10 MHz frequency interval and 293-773 K temperature region. AC and DC conductivity are examined in the framework of the existing models and electrical parameters of the sample were obtained. Conductivity mechanism has been found to conform to the model CBH (correlated barrier hopping) with temperature dependence of AC conductivity and s parameter. Also in DC conductivity, Arrhenius behavior was observed which is showing the thermally activated grain boundaries. The overall aim of this study is improve application area and demonstrate the usability of sample via investigation of conductivity mechanism.

**Keywords:** Ferrites, AC and DC conductivity, CBH, Arrhenius behavior

## Özet

Bu çalışmada, nano boyutlu  $Al_xCd_{1-x}Fe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 5$ ) ferrit serisi çökeltme metodu ile üretilmiş, AC ve DC alan altındaki iletkenlik özellikleri 20 Hz-10 MHz frekans aralığı ve 293 K – 843 K sıcaklık bölgesinde incelenmiştir. AC ve DC iletkenlikleri mevcut modeller çerçevesinde incelenmiş ve numunelerle ilgili olarak elektriksel parametreler elde edilmiştir. AC iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı ve s parametresi ile iletkenlik mekanizmasının CBH (correlated barrier hopping) modele uygun olduğu saptanmıştır. DC iletkenlikte ise termal olarak aktive edilen tanecik sınırlarını gösteren Arrhenius davranışı gözlenmiştir. Bu çalışmanın genel amacı, iletkenlik numunelerin iletkenlik mekanizmalarını inceleyerek, uygulama alanlarını geliştirmek ve kullanılabilirliğini ispatlamaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Ferritler, AC ve DC iletkenlik, CBH, Arrhenius davranış.

## FABRICATION OF POROUS Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> BASED CERAMICS IN AIR ATMOSPHERE

Ayşe KALEMTAS<sup>a\*</sup> and Okan BILGIC<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Metallurgical and Materials Engineering, Bursa Technical University, 16190 Bursa, Turkey,  
ayse.kalemtas@btu.edu.tr

<sup>b</sup>Bursa Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Bursa, Turkey, bilgicokan@gmail.com

### Abstract

Porous ceramic materials have a significant role in diverse field of engineering due to their unique combination of properties such as low density and thermal expansion coefficient, high-temperature creep resistance, excellent thermal shock, good chemical stability at elevated temperatures, high specific surface area and permeability. Porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics are one of the most promising candidates for applications such as high-temperature liquid/gas filters, artificial bone, thermal insulators, missile radome, antenna windows, separation membranes, and catalyst carriers etc. thus recently there is a growing interest in fabrication of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. The objective of the present study was to produce sodium borate-bonded porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics at relatively low-temperature (1000-1200°C) and in air atmosphere. Starch was used as pore-forming agent. Besides being an environmentally friendly, economical pore-forming agent starch also has a gelling ability. In this study a kind of direct consolidation technique, starch consolidation, has been used successfully to produce porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. It was determined that cristobalite free, highly porous, homogenous sodium borate-bonded porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics were fabricated at relatively low-temperature (1000-1200°C) and in air atmosphere.

**Keywords :** Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, porous ceramics, low temperature sintering, sintering in air atmosphere.



# INVESTIGATION TO DIELECTRIC PROPERTIES OF Al-Cd FERRITE Al-Cd FERRİTLERİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

T. Şaşmaz Kuru<sup>a,b</sup>, E. Şentürk<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Okan Üniversitesi, SHMYO, Radyoterapi Programı, İstanbul Türkiye

<sup>b</sup>Sakarya Üniversitesi, Fizik Bölümü, Esentepe, 54187 Sakarya, Türkiye

## Abstract

In this study,  $Al_{0.2}Cd_{0.8}Fe_2O_4$  ferrite, in nanoscale, was prepared with co-precipitation method and dielectric properties of the sample was investigated between 20 Hz-10 MHz frequency interval and 293-773 K temperature region. Real and imaginary part of dielectric constant and  $\tan\theta$  were observed, that, how to change with increasing frequency and temperature. Dielectric constant, is a result of the contribution of superficial, dipolar, ionic and electronic polarization. The rapid increase of the dielectric constant at low frequencies depends on the superficial and dipolar polarization and such polarization depends strongly on frequency and temperature. At higher frequencies contribution to the dielectric constant come from ionic and electronic polarization and these polarizations are independent of temperature. The overall aim of this study is to make Al-Cd ferrites used in applications with improve the dielectric properties.

**Keywords:** Ferrites, Dielectric Constant, Loss factor

## Özet

Bu çalışmada, nano boyutlu  $Al_xCd_{1-x}Fe_2O_4$  ( $0 \leq x \leq 5$ ) ferrit serisi çökeltme metodu ile üretilmiş ve dielektrik özellikleri 20 Hz-10 MHz frekans aralığı ve 293 K – 843 K sıcaklık bölgesinde incelenmiştir. Dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısımlarının ve  $\tan\theta$  değerlerinin artan frekans ve sıcaklık değişkenlerine karşı nasıl bir tavır sergiledikleri gözlenmiştir. Numunelerin sıcaklık grafiklerinde 600 K – 700 K sıcaklık değerleri arasında pikler saptanmıştır. Dielektrik sabiti, yüzeyel, dipolar, iyonik ve elektronik polarizasyonların katkısının bir sonucudur. Düşük frekanslardaki dielektrik sabitinin hızlı artışı yüzeyel ne dipolar polarizasyona bağlıdır ve bu tip polarizasyonlar frekansa ve sıcaklığa kuvvetlice bağlıdır. Yüksek frekanslarda dielektrik sabitine katkı iyonik ve elektronik polarizasyondan gelmektedir ki bu polarizasyonlar sıcaklıktan bağımsızdır. Bu çalışmanın genel amacı, Al-Cd ferritlerin dielektrik özelliklerini geliştirerek uygulama alanlarında kullanılabilir kılmaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Ferritler, Dielektrik Sabiti, Kayıp faktörü.

## RADIATION INTERACTION PARAMETERS OF SOME COMMON IMPLANTATION MATERIALS

Mehmet Büyükyıldız\*

\*Faculty of Engineering Department of Electronics and Communications Yalova University, 77100 Yalova, Turkey

mehmet.buyukyildiz@yalova.edu.tr

### Abstract

In the present work, the effective atomic number ( $Z_{eff}$ ) and electron density ( $N_e$ ) of some common ion implantation materials namely GaAs, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> and Glass systems (Boro-Silicate, Pb- Transparent, Soda-Lime, Pyrex) were calculated in the kinetic energy region of 10 keV-10 MeV for various heavy ions. Variation of effective atomic number and electron density with kinetic energy has been studied and significant variations were noted. In addition, projected range, longitudinal straggling (relative to range), lateral straggling (relative to range) and difference between longitudinal and lateral straggling of materials for relevant heavy ions were determined and compared with each other in continuous energy region. The reported data should be useful when implanting ions into these materials as they represent the interaction of ions with these materials in the continuous kinetic energy region.

**Keywords:** Effective atomic number, ion interaction, common implantation

## SYSTEMATIC STUDY OF SINGLE ATOMS AND MOLECULES ADSORPTION ON GRAPHYNE

Mehmet Emin Kilic

Mus Alparslan University, Department of Electric and Energy, Mus, Turkey

### Abstract

Two dimensional nanosheet materials are currently a focus of intense research due to their potential application in next generation nanodevices. Among these, graphene has been the most extensively studied because it is having an excellent charge mobility and linear energy-momentum dispersion relation. However, its applications are hindered due to its lack of the band gap in pristine graphene. As an alternative material, graphyne, which having a native band gap and nature pore, has attracted much attention.  $\alpha$  and  $\beta$  graphyne as 2D carbon allotropes, exhibit hexagonal symmetry, 6,6,12 graphyne has a rectangular structure but nevertheless contains four Dirac points in its Brillouin zone which come in two symmetry-related pairs.

There are many important studies on the interaction of foreign atoms with graphene as carbon materials. Here, it has been investigated the favor adsorption sites and energetics and diffusion behavior of individuals atoms (H, O, N, S, Ag and Au) on four graphyne polymorph, calculated by using the first principles pseudopotential plane wave method within the generalized gradient approximation (GGA). The ad-atom is originally placed both in plane and off plane in three high-symmetry positions on graphyne surface: the hollow (*H*) site at the center of a hexagon, the bridge (*B*) site at the midpoint of a C-C bond, and the top site above a carbon atom. The simulation techniques are chosen for their ability to consistently yield accurate and reliable results, with strong agreement between theoretical predictions and experimental results.

The ad-atom interaction with graphyne lead to dramatically change some properties in the structure such as structure (defects and deformations), energetics, electronic structure, magnetic properties. Additionally, it has also been investigated the atmospheric gas adsorption ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $S_2$ ) on graphyne and binding as physisorpted. Moreover, it has also been studied on the energetically favored adsorption sites of the Ag and Au dimers.

## PRODUCTION OF MULLITE-EPOXY Co-CONTINUOUS COMPOSITES

Nigar OZEY<sup>1</sup>, Yasin ALTIN<sup>2</sup>, Ayse BEDELOGLU<sup>3</sup>, Onur SARAY<sup>4</sup>, Ayse KALEMTAS<sup>5\*</sup>

<sup>1</sup>: Bursa Technical University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Bursa, Turkey, nigarozey@gmail.com

<sup>2</sup>: Department of Fiber and Polymer Engineering, Bursa Technical University, 16190 Bursa, Turkey, yasin.altin@btu.edu.tr

<sup>3</sup>: Department of Fiber and Polymer Engineering, Bursa Technical University, 16190 Bursa, Turkey,

ayse.bedeloglu@btu.edu.tr

<sup>4</sup>: Department of Mechanical Engineering, Bursa Technical University, 16190 Bursa, Turkey, onur.saray@btu.edu.tr

<sup>5\*</sup>: Department of Metallurgical and Materials Engineering, Bursa Technical University, 16190 Bursa, Turkey,

ayse.kalemtas@btu.edu.tr

### Abstract

The present study was focused on the fabrication of co-continuous mullite-epoxy composites. Porous mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) ceramics are of special interest due to unique combination of properties such as low density and thermal expansion coefficient, high-temperature creep resistance and chemical stability at elevated temperatures, excellent thermal shock, high specific surface area and permeability. Epoxy polymers are widely used as a matrix in various composite systems due to its low density, good electrical insulation, outstanding mechanical properties, excellent dimensional, thermal and environmental stabilities, easy processability, low shrinkage rate and economical processing capabilities. A number of production techniques are available for fabrication of macroporous mullite ceramics. One of these techniques, replica technique, is a versatile technique which provides interconnected high porosities. In this study, macroporous mullite ceramics were produced by replica technique and after sintering stage by infiltration of epoxy into these substrates co-continuous ceramic-polymer composites were produced. Vacuum was applied to remove bubbles from the system during the composite fabrication process. It was determined that dense, and uniform co-continuous ceramic-polymer composites were produced.

**Keywords** : co-continuous, ceramic-polymer composites, mullite, epoxy.

## DEVELOPMENT OF FLOOR TILES WITH CLOSED POROSITY

Güneş ÇİĞDEMİR KORÇ<sup>1</sup>, Alpagut KARA<sup>1,2</sup> and Ferhat KARA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ceramic Research Center, Anadolu University, Iki Eylul Campus, Eskisehir/Turkey

<sup>2</sup> Anadolu University, Department of Material Science and Engineering,  
Iki Eylul Campus, 26480 Eskisehir/ Turkey

### Abstract

The decorative and structural functions of ceramic floor tiles have now been coupled with additional features, such as thermal insulation and thermal comfort. Also, recent market trends for porcelain stoneware tiles indicate that there is a growing interest for lightweight products, to be used vertically, in internal walls or ventilated facades. The optimization of all functionalities depends on a careful control of closed porosity, in terms of overall amount, size and morphology. The aim of this study is to develop a ceramic floor tiles with closed porosity maintaining the properties and characteristics required for the finished products. For this aim, porcelain green bodies with silicon carbide as a foaming agent were prepared from a porcelain tile powder and SiC particle as an additive, and were sintered at industrial fast firing conditions in which the total firing program was 40 min. The effect of SiC content, particle size, body compositions and sintering temperature on foaming properties of porcelain tiles were investigated. The sintering behavior of the samples was studied by optical dilatometer. The microstructure of the porous samples was studied by scanning electron microscopy. The experimental results show that a small amount of SiC with a particles size below 10 $\mu$ m provides high amount of porosity due to the oxidation reaction of SiC particles. The closed pore size can be controlled by changing the sintering kinetics of the porcelain tile body and the mechanical properties were improved by designing the porcelain tile recipes. The loss of mechanical strength of the tiles and their pyroplastic deformation controls the maximum attainable amount of closed porosity

**Key words:** SiC, foaming, sintering, porcelain tile composition



## ELIMINATION OF BORIC ACID IN ZrCMS GLASS-CERAMIC FRIT COMPOSITIONS BY USING BORON WASTES

Fatma Aksu<sup>a</sup>, Ayse Tunalı<sup>a</sup>, Neslihan Tamsu Selli<sup>a</sup>, Bugra Cicek<sup>b</sup>, Emre Talsik<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Eczacıbaşı Building Product Co.Vitra Inovation Centre, Bozüyük, Bilecik, Turkey, E-mail: fatma.aksu@eczacibasi.com.tr

<sup>b</sup>Yıldız Technical University, Davutpasa Campus, Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Department of Metallurgical and Materials Science Engineering Esenler, Istanbul, Turkey, Email: bugra.cicek@unibo.it

### Abstract

Turkey is approximately 73 % of total World boron resources and plays an important role in fulfilling the overall boron request. Every year large quantities of wastes are formed during the productions of boron compounds by the Eti Mine Boron Company of Turkey. The disposal of wastes cause economical loss, some technical and environmental problems.

In this current study, boron wastes of Eti Mine Boron Company were characterized and added into the commercially produced and used ZrCMS system opaque frit composition instead of boric acid. Produced opaque frits were applied on tile bodies then, fast fired under industrial working conditions. The final products were characterized in terms of crystallization, surface texture, matness and hardness compared to the commercial one.

**Key words:** Boron wastes, Glass – ceramic glazes, ZrCMS system, Characterization.

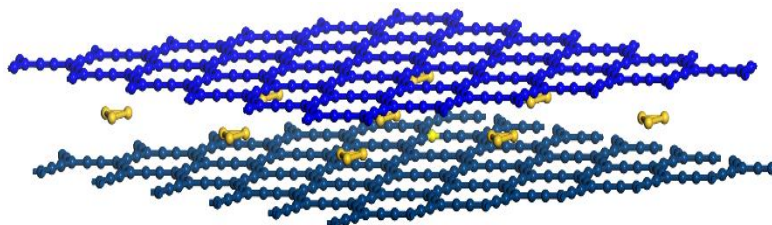
## THE CLUSTER FORMATION ON GRAPHYNE

Mehmet Emin Kilic

Mus Alparslan University, Department of Electric and Energy, Mus, Turkey

### Abstract

Nanoclusters are aggregates of atoms or molecules of nanometric size, containing a number of constituent particles ranging from,10 to  $10^6$ . Among nano-objects, nanoclusters occupy a very important place, since they are the building blocks of nanoscience, especially optoelectronic devices because of the novelty and controllability of their properties. The effect of nanoparticles and nanoclusters on the electronic and mobility of the two dimensional nanostructures, especially graphene, has been studied. Graphene stands as an outstanding material that offers enormous possibilities for applications in electronics, sensors, catalysis and energy storage. A wide range of theoretical studies have been performed for small coinage metal clusters (Ag, Au) on graphite and graphene. With this motivation, it has been studied cluster formation on graphyne, two dimensional carbon allotropes. In the present study, the adsorption and diffusion of an Ag and Au atoms on monolayer and bilayer graphyne were calculated by using first principle calculations (GGA) (6). The adsorption sites between the two layers of graphyne can be found. The energies of Ag and Au atoms moving from one adsorption site to a neighboring site on and through monolayer and bilayer graphyne were also investigated. In order to investigate the influence of the interlayer interactions on Ag and Au diffusion, the 2 x 2 supercell containing two layers of graphyne with an AB stacking sequence was used. It has been obtained minimum energy path of diffusion by using the nudged elastic band (NEB) algorithm (7). The diffusion energy barrier of ad-atoms, dimers and trimers on and between graphyne layers have been calculated. Finally, it has been investigated that the formation Ag and Au small sizeable clusters on monolayer and multilayer graphyne structure.



# USAGE OF NANO MATERIALS IN ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY

## NANO MATERYALLERİN ÇEVRE TEKNOLOJİLERİNDE KULLANIMI

Serkan Şahinkaya

Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Nevsehir, Turkey serkansahinlaya@gmail.com

### Özet

Gelişen teknoloji ve sanayileşme ile birlikte, hava, su ve topraktaki kirletici türleri ve özellikleri de sürekli değişiklik göstermektedir. Öte yandan, geçmişteki kirleticilere kıyasla çok daha tehlikeli, kanserojen veya akut öldürücü etkiye sahip kirleticilerle de karşılaşabilmekteyiz. Bu duruma karşı, yasal düzenlemeler sürekli yenilenerek, alıcı ortama deşarj standartları da daha sıkı hale getirilmektedir. Bu sıkı deşarj limitlerini sağlayabilmek ve daha verimli arıtma teknolojilerini geliştirebilmek için gerçekleştirilen çalışmalarda artık 1 – 100 nm boyut aralığındaki nano-malzemeler de kullanılabilir. Bu gelişim, çevresel arıtma teknolojilerinde yeni bir dönem başlatmıştır. Nano boyutta malzeme üretiminin halen, klasik materyallere kıyasla daha pahalı olmasından dolayı, bu teknolojiler de pahalı olmaktadır. Ancak, gelişen malzeme üretim teknolojisi ile, daha yüksek arıtma verimine sahip bu teknolojilerin üretiminin de ucuzlayacağı tahmin edilmektedir. Bu derleme çalışması kapsamında, adsorpsiyon ve oksidasyon gibi temel arıtma teknolojileri üzerine nano malzemelerin sağlayabileceği katkı tartışılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Çevre teknolojileri, nano malzemeler.

### Abstract

With improving technology and industrialization, kind and characteristic of contaminants in the air, soil and water types constantly change. On the other hand, compared to the conventional dangerous contaminants, we meet with pollutants which are more dangerous, carcinogenic or toxic. Against this case, the legislation renewing constantly for the receiving environment are made more stringent discharge standards. In order to ensure these strict discharge limits and to develop more efficient treatment Technologies, nano-materials in the size range from 1 to 100 nm can be used in the environmental technologies. This development ushered in a new era in environmental treatment technologies. Since the production of nano-sized materials is more expensive comparing with traditional materials, these technologies are too expensive. However, with the growing material production technology, the production of this technology (with higher treatment efficiency) is expected to be cheaper. In this review study, these novel treatment technologies using nano-materials have been discussed.

**Keywords:** Environmental technologies, nano materials.

## EVALUATION OF ENVIRONMENTAL IMPACT AND OPPORTUNITIES BENEFICIAL USE OF FOUNDRY WASTE

### DÖKÜM SANAYİ ATIKLARININ ÇEVRESEL ETKİLERİ VE FAYDALI KULLANIM OLANAKLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Hüseyin CÜCE<sup>a</sup>, Mustafa YEMEN<sup>b</sup>

<sup>a,b</sup>Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye,  
E-posta: huseyincuce@nevsehir.edu.tr

#### Özet

Döküm sanayi, metal maddelerin geri dönüşümü bakımından önde gelen sektörlerden biridir. Çelik, demir döküm ve alüminyum atıklarının tümü yeni ürünlere dönüşecek biçimde eritilebilmektedir. Dökümhanelerin çevreye olan negatif etkisi genellikle termal işlemlerin ve madeni katkıların kullanılmasından dolayı kaynaklanmaktadır. Türkiye'de bulunan imalat sanayisinde öncelik; imalat, ürün kalitesi ve maliyete verildiğinden, atık geri dönüşüm faaliyetleri ikinci planda kalmıştır. Oysa ki, malzeme tüketimini azaltmak ve yeniden kullanılabilir nitelikli atıkları geri dönüştürmek sureti ile doğal kaynaklardan verimli olacak şekilde yararlanılmasının sağlanması çok büyük önem arz etmektedir. Döküm faaliyetleri sonucunda yüksek miktarlarda atık döküm kumu açığa çıkmaktadır; bundan dolayı bu malzemenin yönetimi tüm dünyada genel bir sorun haline gelmiştir. Döküm atıkları genellikle yeniden değerlendirilmeden düzenli depolama tesislerinde depolanma ile bertaraf edilmektedir. Bu tür atık malzemelerin çevre alanlara boşaltımı çevresel risk oluşturmada, bertarafı ek maliyet getirmekte ve geniş depolama alanları ihtiyacı doğurmaktadır. Bu suretle, atık döküm kumunun bertaraf edilmesi yerine geri dönüşümü; gerek imalat maliyetlerinde, gerekse atık miktarının azaltılması ile atık bertaraf masraflarında büyük oranda tasarruf meydana getirecektir. Doğal kaynakların hızla tüketilmesinin engellenmesi ve atıkların çevre ve insan sağlığı açısından bir tehdit haline gelmesi sonlandırılarak, atık materyallerin ekonomik yönden bir kazançla dönüştürülmesi, enerji sağlama ya da değerli kimyasal hammadde şeklinde değerlendirilmesi gün geçtikçe öncelikli bir strateji hedefi olarak kabul gören sürdürülebilir çevre açısından önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, döküm sanayi üretim süreci incelenmiş olup ortaya çıkan atık türleri belirlenerek atıkların çevresel etkileri ve geri kazanım potansiyelleri değerlendirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Döküm sanayi, Atık azaltma, Atık döküm kumu, Çevresel Etki

#### Abstract

Foundry industry, in terms of the recycling of the metal material is one of the leading sectors. Steel, cast iron and aluminum of all waste in a way that can be melted into new products. negative effects on the environment of the foundry is usually caused due to the use of thermal processing and mineral additives. Priority in the manufacturing industry in Turkey; manufacturing, product quality and given the cost, waste recycling activities have remained in the background. Whereas, to reduce material consumption and to be re-used to ensure efficient utilization of natural resources by recycling the waste quality is of great importance. As a result of foundry activities high quantities of waste foundry sand generates; therefore the management of these materials has become a common problem throughout the world. Without re-evaluation of the waste foundry it is usually disposed in landfills and storage facilities. While dumping at the surrounding areas poses a risk to the environment, landfill disposal is costly and requires large storage areas as well. Therefore, instead of disposing of the waste recycling molding sand; required in manufacturing costs, as well as the amount of waste, which constitutes an important means of lowering the costs of waste disposal will generate savings. Natural resources are rapidly prevent the consumption and waste on the environment and be converted to a gain in terms of people's health in terms of the economy terminated becomes a threat, energy-functional or find activities as valuable chemical raw materials recognized as a priority strategic objectives It can still be a necessity in terms of the sustainable environment.

In this study, the foundry industry is examined by determining the types of waste out of the production process, and also environmental impact and recovery potential of foundry waste are evaluated.

**Key words:** Foundry Industry, Waste Minimization, Waste Foundry Sand, Environmental impact

## WHY IS THE REASONS CHOOSE? MANUFACTURED PIPES FROM POLYETHYLENE (PE) MATERIAL IN IRRIGATION SYSTEMS

### POLİETİLEN (PE) MATERYALDEN ÜRETİLEN BORULAR SULAMA SİSTEMLERİNDE NEDEN TERCİH SEBEBİDİR?

M. Cüneyt BAĞDATLI

The University of Nevşehir Hacı Bektaş Veli, Engineering - Architecture Faculty,  
Department of Biosystem Engineering, Nevşehir/Turkey e-mail:cuneytbagdatli@gmail.com

#### Özet

Basıncılı sulama sistemlerinde kullanılan boru malzemeleri farklı materyallerden yapılmaktadır. Kullanımı daha yaygın olan boru malzemeleri polietilen (PE) materyal olup bunları alüminyum ve çelik alaşımlı borularda izlemektedir. Özellikle tarımsal sulama sistemlerinde taşınabilirliği ve maliyeti açısından PE borular kullanılmaktadır. PE borular daha çok yüksek, orta ve düşük yoğunluklu olarak imal edilirler. Sulama sistemlerinde kullanılan bu borular  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  ile  $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$  arasındaki sıcaklıkları daha fazla dayanım göstermektedirler. En az 50 yıllık ömürleri olup esneklikleri nedeniyle tercih sebebidirler. İyi derecede sürtünme özelliklerine sahip olmakla beraber çelik, demir ve alüminyum alaşımlı borulara kıyasla paslanmaz özelliklere sahiptirler. Boruların kullanımında kaynak ve birleştirme yerleri oldukça basit olarak dizayn edilmiştir. Organik çözücülerle çözünme yapmadıkları gibi mikro organizmalara karşıda dayanıklılık göstermektedirler. Diğer malzemelerden yapılmış borulara oranla maliyeti daha uygun olup içinden akan suyun kokusuna, tadına ve rengine etki etmemektedirler. PE hammaddesi çok iyi sıkıştırılabilme özelliğine sahip olduğu için boru yüzeyindeki pürüzlülük yok denebilecek kadar azdır. Bu da sürtünmeyi azaltıp sistem basıncına olumlu katkılar sağlamaktadır. Ülkemizde tarımsal sulama amaçlı kullanımı yaygın olan ve farklı basınçlara dayanım gösterecek nitelikte üretilen PE borular özellikle kalitesi ve dayanımı açısından çiftçi kesimi tarafından tercih edilebilir nitelikte üretilmektedir. Bununla birlikte farklı diğer malzemelerden yapılan borularında kullanıldığı görülmekte ise de bunun oranı PE borulara kıyasla çok düşük seviyelerde kalmaktadır. PE teknolojisinin gelişmesine paralel olarak PE32, PE40, PE63, PE80 ve PE100 hammaddeler bazında üretilen PE borular basınca dayanıklılıkları ve montajda sağladıkları kolaylıklar nedeniyle tercih edilmeye devam etmekte ve tüketim trendi sürekli artışı eğilimi göstermektedir.

**Anahtar kelimeler:** PE malzeme, Sulama sistemi, Basıncılı Boru

#### Abstract

Pipe materials used in pressurized irrigation systems are made of different materials. Using the more common pipe materials polyethylene (PE) material is followed them in aluminum and alloy steel pipes. Particularly in terms of portability and cost of use in agricultural irrigation systems PE pipes are used. PE pipes rather high, medium and low density are manufactured. These pipes are between  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperature used in irrigation systems exhibit more strength. They are preferable because flexibility is at least 50 years of life. Although steel with a good level of friction properties have stainless properties compared to iron and aluminum alloy pipe. the use of pipe welding and assembly locations is designed to be quite simple. against the micro-organisms as they are insoluble in organic solvents to demonstrate durability. Pipes made from other materials than the cost of the smell of the water flowing through is more convenient, they do not affect the taste and color. Because PE raw materials have very good compressibility can be called up no less than the surface roughness of the pipe. This provides a positive contribution to system pressure to reduce friction. In our country, which is widely used for agricultural irrigation and PE pipe produced to show the characteristics based on different pressure are especially produced it can be preferred by farmers sector in terms of quality and strength. However, different although it is used in the supply pipe of other material also has a very low rate compared to that tubing. parallel to the development of PE technology, PE32, PE40, PE63, PE80 and PE100 materials indicate the continuous upward trend in some produced in PE pipes resistance to pressure and continue to be preferred because of the ease they provide installation and consumption trend.

**Keywords:** PE material, Irrigation system, Pressure pipe



## REMOVAL OF Cu(II) BY USING NEVSEHIR PUMICE STONE MODIFIED WITH ULTRASOUND-ACID

### ULTRASES İLE MODİFİYE EDİLMİŞ NEVŞEHİR POMZA TAŞI KULLANILARAK Cu(II)'NİN GİDERİMİ

Erkan KALIPCI<sup>a</sup>,

<sup>a</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Nevşehir, Türkiye, E-posta: ekalipci@nevsehir.edu.tr

#### Özet

Bu çalışmada; endüstride kullanılan Cu(II)'nin, Nevşehir yöresine ait pomza taşı (PT) ve ultrases-asit ile modifiye edilmiş pomza taşı (MPT) ile çözeltilerden giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon, Cu(II) için 150 mg/L konsantrasyon hacminde, farklı adsorbant miktarlarında (0,5 g, 0.75 g, 1 g), temas süresinde (0-300 min.), çözelti pH'ında (3.0-12.00), sıcaklığında (20 °C, 30°C, 40 °C) ve karıştırma hızında (200-300 rpm) gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyonun, 100 dakikada dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. Cu(II)'nin giderimi için 0.5 g, 0.75 g, 1 g PT kullanılarak 100. dakikadaki giderim verimlerinin sırasıyla %45.1, %67.0, %82.0, oranlarında olduğu belirlenmiştir. MPT kullanılarak yapılan giderimde ise 100. dakikadaki giderim verimlerinin sırasıyla %51.7, %78.1, %94.0, oranlarında olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon sürecinin Freundlich ve Langmuir izotermine uygunlukları araştırılmıştır. Bu çalışmadaki Cu(II)'nin gideriminde kullanılan PT ve MPT için deneysel verilerin Freundlich izoterm modeline daha iyi uyum gösterdiği, adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak; PT'nin Cu(II)'nin gideriminde kullanılabilmesi ve modifiye edilmiş bu PT'nin, Cu(II) içinde yüksek tutma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Düşük maliyetli olan PT, Cu(II)'nin giderimi için diğer adsorbantlara tercihen kullanılabilir.

**Anahtar kelimeler:** Bakır Giderimi, Nevşehir Pomza Taşı, Adsorpsiyon, Modifikasyon.

#### Abstract

In this study, removal of Cu(II) used in industry from solution was investigated by using pumice stone (PS) of Nevşehir region and pumice stone modified with ultrasonic-acid (MPS). Adsorption process was performed for the removal of Cu(II) having 150 mg/L concentration with different amounts of adsorbents (0,5 g, 0.75 g, 1 g), within different contact times (0-300 min), at different pH values (3.0-12.00), at different temperatures (20°C, 30°C, 40°C) and with different stirring speeds (200-300 rpm). It had fast adsorption rate and the equilibrium was achieved within only 100 min. For Cu(II) removal, it was determined that the adsorption efficiencies with 0,5 g, 0.75 g, 1 g PS at the 100<sup>th</sup> minute were found as 45.1%, 67.0%, 82.0%, respectively. The adsorption efficiencies by using 0.5 g, 0.75 g and 1 g MPS at the 100<sup>th</sup> minute were calculated as 51.7%, 78.1%, and 94.0%, respectively. The adsorption process was investigated in terms of Freundlich and Langmuir isotherm models. It was determined in this study that the experimental data obtained for PS and MPS used to remove Cu(II) were well fitted to Freundlich isotherm model, adsorption was endothermic and spontaneous. As a result; it was indicated that PS can be used for the removal of Cu(II) and MPS has high adsorption capacity for the Cu(II). Low-cost PS can be used for the removal of Cu(II) in preference to other adsorbents.

**Keywords:** Copper Removal, Nevşehir Pumice Stone, Adsorption, Modification.

## AQUEOUS CERAMIC SUSPENSIONS FOR DIGITAL DECORATION OF CERAMIC TILES AND THE EVALUATION OF INK-JET PRINTABILITY

Gülşen L. Güngör<sup>1,2</sup>, Alpagut Kara<sup>1,2</sup>, Davide Gardini<sup>3</sup>, Magda Blosi<sup>3</sup>, Michele Dondi<sup>3</sup>, Chiara Zanelli<sup>3</sup>

<sup>1</sup>SAM, Ceramic Research Center, Eskişehir, Turkey

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, Anadolu University, Eskişehir, Turkey

<sup>3</sup>CNR-ISTEC, Institute of Science and Technology for Ceramics, Faenza, Italy

E-mail:glgungor@anadolu.edu.tr

### Abstract

Digital decoration of ceramic tiles turned to be a prevalent and dynamic technology for the last decade. Current system includes drop on demand technology with solvent based inks using ceramic pigments as coloring agents. On the other hand, due to environmental problems associated with these inks, water based systems are envisaged as a green alternative for ceramic tile decoration. Controlling the rheology of water-based systems is an important factor to achieve a better product performance. This study was aimed at defining the rheological behavior and stability of three different pigments in water: i.e.,  $ZrSiO_4:V$ ,  $(Cr,Sb)TiO_2$  and  $(Co,Mn)(Fe,Cr)_2O_4$ . The pigments were ground to submicron level in water using circulation type agitator mill (Netzsch Labstar LS1) by varying parameters (rotation speed, type and amount of dispersants and bead size). An attempt was made to understand the jettability behavior with the help of physical and rheological properties, i.e. viscosity change at different shear rates, surface tension and density and the rheological properties were measured with a rotational rheometer. Stability of aqueous suspensions of the pigments was studied by dynamic light scattering method for the determination of zeta potential and sedimentation tests. The interval of pH where zeta potential is out of the typical stability range (-30; 30 mV) and, correspondingly, the most stable conditions, according to the pH values, were determined. All three types of ground pigments showed high stability due to having zeta potential below -30 mV in the pH range of 7-10. Rheological characteristics of the suspensions showed Newtonian flow behavior for turquoise and orange and pseudoplastic for the black systems. In order to evaluate the printability of the systems theoretically, surface tension, viscosity and density values were defined and it was observed that the ground aqueous systems were in the optimum jettability range.

**Keywords:** aqueous systems, ceramic pigments, digital decoration, ink stability

## INVESTIGATION OF TREATABILITY METAL CUTTING WASTEWATER BY ELECTRO-COAGULATION METHOD

### METAL KESME ATIKSULARININ ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE ARITILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Hüseyin CÜCE<sup>a</sup>, H. İbrahim ÇAMLI<sup>b</sup>

<sup>a,b</sup>Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Faculty of Eng. & Arch. Depart. of Environmental Engineering Nevşehir/TURKEY

<sup>a,b</sup>Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Nevşehir, Türkiye, E-posta: huseyincuce@nevsehir.edu.tr

#### Özet

Metal kesme işleminden kaynaklanan atıksuların miktarı, imalat sektöründeki ivmeye paralel olarak artış göstermiş ve ekipmanlarda yağ kullanımının artması ile birlikte bu tür atıksulardaki organik kirlilik yükleri de giderek artmış ve çevre için ciddi boyutta tehlike oluşturmaya başlamıştır. Metal kesme işlemi sırasında kesici ucun korunması gerekmektedir. Bu koruma işlemi, emülsifiye yağlı sular ile sağlanmaktadır. Kullanılan emülsifiye yağlı sular, kesme işlemi sırasında metal partiküller ile birleşerek hızlı bir şekilde kirlenmektedir. Kirlenme, bu suların verimini düşürdüğünden dolayı, suların yeniden kullanılması zor hale gelmektedir. Bu atıksuların deşarj standartlarına uygun bir şekilde arıtılabilmesi için çeşitli arıtım yöntemleri mevcuttur. Ultrafiltrasyon, absorpsiyon, kimyasal koagülasyon, vakumlu buharlaştırma ve biyolojik prosesler vb. gibi. Bu tür atıksuların arıtılabilirliği zor olup konvansiyonel tekniklerden yüksek verimler alınması da güçtür. Son zamanlarda emülsifiye yağlı atıksuların arıtımında kullanılan elektro-kimyasal yöntemler, diğer yöntemlere göre daha az atık oluşturması, arıtım için daha kısa bekleme süresine sahip olması ve yüksek arıtım verimine sahip olmasından dolayı daha çok tercih edilen yöntemler olmaktadır. Bu çalışmada, küçük işletmelerde kullanımı kolay ve ekonomik olabilecek bir yöntem ile metal kesme atıksularının arıtılabilirliği incelenmiştir. Atıksu örneği Ankara'da bulunan bir makina firmasından temin edilmiştir. Bu tip atıksular için arıtım yöntemi olarak, laboratuvar ölçeğinde demir elektrotların kullanıldığı, elektro-koagülasyon yönteminin etkinliği araştırılmıştır. KOİ, bulanıklık ve renk giderim etkinliği, oksitleyici ajan ( $H_2O_2$ ) miktarı ve oksidasyon süreci için gerekli olan optimum süre araştırılan temel parametreler olmuştur. Sonuçlar metal kesme atıksularının arıtımı için oksitleyici madde yardımıyla elektro-koagülasyon yönteminin üstün bir proses olduğunu göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Metal kesme atıksuları, elektro-koagülasyon, KOİ giderimi.

#### Abstract

The amount of wastewater from metal cutting processing, has increased parallel to the manufacturing sector and because of the increase use of oil in equipments, has increased organic pollutants at these wastewaters and constitute serious danger for the environment. The cutting edge must protected during metal cutting processing. This protection process is provided by emulsified oil water. This emulsified oil water which was used, unites with metal particles and becomes dirty quickly during the cutting processing. Pollution causes to obstruct reuse waters. There are several treatment methods for the treatment of these wastewaters proper to discharge standarts. Ultrafiltration, absorption, chemical coagulation, vacuum evaporation, biological processes etc. It is difficult to treatability of these wastewaters and receiving high efficiency from conventional techniques. In these days electro-chemical methods which use for the treatment of emulsified oily wastewater, create less waste than other methods, have shorter waiting time for treatment and have high removal efficiency. Because of all these reasons, these methods are more preferred methods. In this study, treatability of metal cutting wastewater by electro-chemical method that would be feasible and economic in use for small size facilities were investigated. The wastewater sample which use in the research has supplied by a machine firm in Ankara. As the treatment method of the wastewater, the effectiveness of electro-coagulation method used iron plates was tested at laboratory scale. The main measured parameters were investigated efficiency of COD, turbidity and color removal, amount of oxidizing agent ( $H_2O_2$ ) and optimum time needed for oxidation process. The results showed that the electro-coagulation method with the aid of oxidant could be considered as a vying process in metal cutting wastewater treatment.

**Key words:** Metal cutting wastewaters, electro-coagulation, COD removal.

## DECOLORIZATION OF REACTIVE RED 120 DYE BY USING NEVSEHIR PUMICE STONE MODIFIED WITH ULTRASOUND

### ULTRASES İLE MODİFİYE EDİLMİŞ NEVŞEHİR POMZA TAŞI KULLANILARAK REACTİVE RED 120 BOYASININ RENK GİDERİMİ

Erkan KALIPCI<sup>a</sup>,

<sup>a</sup> Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Nevşehir, Türkiye, E-posta: ekalipci@nevsehir.edu.tr

#### Özet

Bu çalışmada; tekstil endüstrisinde kullanılan Reactive Red 120 boyasının, Nevşehir yöresine ait pomza taşı (PT) ve ultrases-asit ile modifiye edilmiş pomza taşı (MPT) ile sulu çözeltilerden giderimi araştırılmıştır. Adsorpsiyon, Reactive Red 120 boyası için 50 mg/L konsantrasyon hacminde, farklı adsorbant miktarlarında (1 g, 2 g, 3 g), temas süresinde (0-300 min.), çözelti pH'ında (3.0-12.00), sıcaklığında (20 °C, 30°C, 40 °C) ve karıştırma hızında (200-300 rpm) gerçekleştirilmiştir. Reactive Red 120 boyasının giderimi için 1g, 2g ve 3 g PT kullanılarak 90. dakikadaki giderim verimlerinin sırasıyla %38.7, %54.3, %68.0, oranlarında olduğu belirlenmiştir. MPT kullanılarak yapılan giderimde ise 90. dakikadaki giderim verimlerinin sırasıyla %44.6, %62.4, %79.6, oranlarında olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon sürecinin Freundlich ve Langmuir izotermine uygunlukları araştırılmıştır. Bu çalışmadaki Reactive Red 120 boyası gideriminde kullanılan PT ve MPT için deneysel verilerin Freundlich izoterm modeline daha iyi uyum gösterdiği, adsorpsiyonun endotermik ve kendiliğinden olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak; Ultrases-asit modifikasyonunun adsorbent malzemenin yüzeyindeki gözenekleri büyütürken adsorpsiyon için yüzeyi genişletmesi nedeniyle malzemenin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı kanaatine varılmıştır. Kullanılan adsorbantın kolay bulunabilir olması, bölgesel olarak uygulanabilir olması ve düşük maliyetli olması gibi önemli avantajları vardır.

**Anahtar kelimeler:** Nevşehir Pomza Taşı, Adsorpsiyon, Renk Giderimi.

#### Abstract

In this study, decolorization of Reactive Red 120 dye used in textile industry from aqueous solution was investigated by using pumice stone (PS) of Nevşehir region and pumice stone modified with ultrasonic-acid (MPS). Adsorption process was performed for the removal of Reactive Red 120 dye having 50 mg/L concentration with different amounts of adsorbents (1 g, 2 g, 3 g), within different contact times (0-300 min), at different pH values (3.0-12.00), at different temperatures (20°C, 30°C, 40°C) and with different stirring speeds (200-300 rpm). For Reactive Red 120 dye removal, it was determined that the adsorption efficiencies with 1g, 2g and 3 g PS at the 90<sup>th</sup> minute were found as 38.7%, 54.3%, 68.0%, respectively. The adsorption efficiencies by using 1g, 2g and 3 g MPS at the 90<sup>th</sup> minute were calculated as 44.6%, 62.4%, and 79.6%, respectively. The adsorption process was investigated in terms of Freundlich and Langmuir isotherm models. It was determined in this study that the experimental data obtained for PS and MPS used to remove Reactive Red 120 dye were well fitted to Freundlich isotherm model, adsorption was endothermic and spontaneous. It was also concluded that extend the surface for adsorption by increasing and growing the pores on the surface of the adsorbent material. Thus, they improve the adsorption capacity of the material. The adsorbent used has significant advantages such as being easily available, locally applicable and having low-cost.

**Keywords:** Nevşehir Pumice Stone, Adsorption, Dye Removal.

## **CHARACTERIZATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF RECOVERED WASTE ZIRCONIA POWDERS BY POWDER METALLURGY TECHNIQUE**

İ. Bülent Nilüfer, Hasan Gökçe, Faiz Muhaffel, M. Lütfi Öveçoğlu, Hüseyin Çimenoglu\*  
Department of Metallurgical and Materials Engineering, Istanbul Technical University, 34469, Istanbul-Turkey  
\*cimenogluh@itu.edu.tr

### **Abstract**

Zirconium oxide based materials have received increasing attention in advanced technology engineering applications due to their attractive properties. These materials are used in production of blades, shatter proof plates, oxygen sensors in automotive industry, fuel cells, nuclear plants, bearings, valves, body implants, dental bridge and jewelry. Among the superior properties, corrosion and wear resistance, high strength and fracture toughness, semi conducting, thermal and diffusion barrier as well as biocompatibility are the characteristic properties of zirconium that put it one step ahead when compared with the other engineering ceramics.

In the present study, a novel method is developed to produce machinable ceramics utilizing zirconium dioxide based wastes via powder metallurgy techniques and to enhance the mechanical properties of the final product. The characterization of the sintered samples was made by means of phase formation, microstructure, density, hardness and toughness.

**Keywords:** zirconia, powder metallurgy, reuse of wastes, characterization, mechanical properties



## THE EFFECT OF GROWTH RATE ON MICROSTRUCTURE AND MICROHARDNESS IN THE Al-Si-Ti TERNARY ALLOY

Pınar Ata Esener<sup>a</sup>, Ümit Bayram<sup>b</sup>, Sezen Aksöz<sup>c</sup>, Kâzım Keşlioğlu<sup>b</sup>, Necmettin Maraşlı<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Department of Metallurgical and Materials Engineering, Engineering-Architecture Faculty, Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Nevşehir, 50300 Turkey, pinarata88@gmail.com

<sup>b</sup> Department of Physics, Faculty of Sciences, Erciyes University, 38039 Kayseri, Turkey, kesli@erciyes.edu.tr, umitbayram@erciyes.edu.tr

<sup>c</sup> Department of Physics, Faculty of Arts and Sciences, Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Nevşehir, 50300 Turkey, sezenaksoz@nevsehir.edu.tr

<sup>d</sup> Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Chemical and Metallurgical Engineering, Yıldız Technical University, 34210 Davutpaşa, Istanbul, Turkey, nmarasli@yildiz.edu.tr

### Abstract

Al-11.75 wt.% Si-2.15 wt.% Ti ternary alloy which has 846.15 K melting point was directionally solidified upward with a constant temperature gradient ( $G= 8.36$  K/mm) in a wide range of growth rates (8.51–168.42  $\mu\text{m/s}$ ) with a Bridgman type directional solidification furnace. The lamellar spacings ( $\lambda$ ) and microhardness values ( $HV$ ) were measured from both transverse and longitudinal sections of the samples. The dependence of lamellar spacings ( $\lambda$ ) and microhardness ( $HV$ ) on the growth rate ( $V$ ) was determined by using linear regression analysis. According to these results, it has been found that the value of  $\lambda$  decreases with the increasing value of  $V$  and whereas, the value of  $HV$  increases for a constant  $G$ . The values of  $\lambda^2V$  were determined by using the measured values of  $\lambda$  and  $V$ . The results obtained in this work have been compared with the previous similar experimental results obtained for binary or ternary alloys.

**Keywords:** Microhardness, Directional solidification, Microstructure.

## **INVESTIGATION OF MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF BINARY Ti-Ni EUTECTIC ALLOYS PREPARED BY ARC MELTING**

H. İbiş<sup>1</sup>, S. Akbaş<sup>2</sup>, U. Büyük<sup>3</sup>, M. Erol<sup>4,\*</sup>

<sup>1</sup>Bozok University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Physics, 66200, Yozgat, Turkey

<sup>2</sup>Bozok University, Science and Technology Application and Research Center, 66200, Yozgat, Turkey

<sup>3</sup>Erciyes University, Faculty of Education, Department of Science Education, 38039, Kayseri, Turkey

<sup>4</sup>Bozok University, Faculty of Education, Department of Science Education, 66200, Yozgat, Turkey

### **ABSTRACT**

The main aim of this study is to provide data on microstructural and mechanical properties of the binary Ti-Ni eutectic alloys. The eutectic alloys with different Ni content (Ti and Ni with the purity of 99.99%) were prepared by arc melting method under vacuum condition. The effects of the Ti/Ni ratio on microstructural and microhardness properties of Ti-Ni eutectic alloys were studied. The characterization of the alloys was done by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) systems. In the measurements, the  $\alpha$ -Ti, Ti<sub>2</sub>Ni, TiNi and TiNi<sub>3</sub> phases were detected, and the eutectic and dendritic phases with lamellar growth were observed. The Vickers microhardness (HV) of the samples were measured by using Future-Tech (FM-700) system. The increase of Ni concentration in composing alloys reduced the hardness of the samples.

\*Corresponding author: mustafa.erol@bozok.edu.tr

# **IMSTEC'16**

## **Posters/Posterler**

## EFFECT OF Sr AND Ti ADDITION ON MECHANICAL AND MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF ZAMAK-3 ALLOY

### ZAMAK-3 ALAŞIMLARINDA Ti ve Sr İLAVESİNİN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERDEKİ DEĞİŞİME ETKİSİ

İbrahim ALTINSOY<sup>a</sup>, Abdulkadir KIZILASLAN<sup>a</sup>, İbrahim ÖZBEK<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye, E-posta: iltinsoy@sakarya.edu.tr

#### Özet

Bu çalışmada, Zamak-3 alaşımlarının mikroyapısal ve buna bağlı mekanik özelliklerindeki değişime Sr ve Ti'un etkisi incelenmiştir. Numuneler 1 kg olarak dökülmüş ve döküm sırasında Ti ve Sr oranı alaşım içerisinde ağırlık % 0,05 ve 0,1 olacak şekilde Ti kaynağı olarak sırasıyla 10, 20 g Al<sub>5</sub>TiB ve Sr kaynağı olarak sırasıyla 5,10 g Al<sub>10</sub>Sr ilave edilmiştir. Dökülen numunelerin mikroyapılarındaki değişimler optik mikroskop ve SEM-EDS analizleri ile incelenmiştir. Sr ve Ti ilavesinin mekanik özelliklerdeki değişimlere etkisi ise, Chapry darbe deneyi, Brinell ve Vickers sertlik ölçümleri yoluyla belirlenmiştir. Optik mikroskop incelemeleri ve SEM-EDS analizleri sonucunda, Ti ilavesi ile numunelerdeki ötektik fazın miktarında artış olduğu, lameller arası mesafenin düştüğü, Al'ca zengin siyah renkli fazların boyutunun küçüldüğü ve Ti miktarındaki artışla beraber tane sınırlarına doğru yöneldiği ve mikroyapıdaki dağılımının sınırlandırıldığı; Sr ilavesi ile ötektik faz miktarının bir miktar arttığı, Zn'ca zengin beyaz renkli tanelerin boyutunun nispeten azaldığı, ötektik fazdaki lameller arası mesafe ve lamel boyutlarının küçüldüğü, lamel morfolojisinin Ti içeren numuneler göre daha kalın, kısa boylu olduğu gözlemlenmiştir. Alaşımlarda, darbe testine göre hem Ti hem de Sr ilavesiyle tokluğun arttığı, buna karşın Brinell sertlik ölçümlerine göre Sr miktarı arttıkça sertliğin biraz arttığı, Ti miktarı arttıkça sertliğin azaldığı tespit edilmiştir. Yüksek sertlik ve daha yüksek tokluk değerine sahip alaşım için % 0,05 Ti ilavesinin daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Zamak-3 alaşımı, Tokluk, Sertlik, Mikroyapı, Ti-Sr.

#### Abstract

In the present study, the effect of Ti and Sr addition on microstructural evaluation and mechanical properties of Zamak-3 alloy were examined. Zamak-3 alloys were casted by weight of 1 kg ingots and during casting 10, 20 g Al<sub>5</sub>TiB (as Ti equivalent) and 5, 10 g Al<sub>10</sub>Sr (as Sr equivalent) were added to adjust Ti and Sr amounts within the alloys as %wt. 0,05 and 0,1, respectively. The microstructural evaluation of as casting the alloys were observed by using optical microscope and SEM-EDS analyses. The effect of Sr and Ti addition on the mechanical properties of the samples were investigated by carrying out Chapry toughness experiment and Brinell and Vickers hardness measurements. As a result of optical microscope and SEM-EDS observations, it was found that the amount of the eutectic phase increased, interlamellar distance decreased and the size of Al-rich black colored phase was decreased, volume ratio of that phase in the

microstructure was reduced and localization of it were changed towards grain boundaries by increment of Ti addition; whereas by increment in Sr addition, amount of the eutectic phase some increased, Zn-rich, white coloured grains were lowered, interlamellar distance was decreased and size of lamels were shortened in the microstructure and the lamels has shorter and more thicker, shorter morphology than alloys with Ti. According to impact test results, the toughness of the as casting samples were raised by increasing of both Ti and Sr amounts. Brinell Hardness results were revealed that the more Sr amount the a little higher hardness of the alloy and the more Ti the amount the lower hardness of the alloy. It can be acclaimed that by adding of Ti element to Zamak-3 alloy has a little bit better promising results for obtaining alloy with higher hardness and relatively more toughness values.

**Keywords:** Zamak-3 alloy, Toughness, Hardness, Microstructure, Ti-Sr.

#### 1. Giriş

20. yüzyıl başlarında, 1920'lerin sonlarında mukavemetli ve kararlılığını koruyabilecek pres döküm alaşımlarına olan talebi karşılamak amacıyla çinko alaşımları geliştirilmiştir. Bu ötektik altı Zn-Al alaşımları Zamak ailesi olarak bilinmektedir ve Zamak-2,3,5 ve 7 alaşım çeşitleri bulunmaktadır [1,2]. Zamak, temel olarak saf çinkoya alüminyum ve bakır ilavesi ile elde edilen alaşım ailesinin genel ismidir. Zamak alaşımları diğer çinko-alüminyum (ZA) alaşımlarından içerdikleri %4 Al miktarı ile ayırt edilir [3]. Zamak alaşımları katılaşma sonunda dendritler halinde primer η fazı ve α+ η fazlarından oluşan ötektik yapı oluşmaktadır Bunlardan η fazı Zn'ca zengin, sıkı paket hekzagonal (HCP) kristal yapıya sahip katı çözümlü iken, α fazı Al'ca zengin yüzey merkezli kübik (YMK) kristal yapıya sahip katı çözümlüdür [1,4]. Alaşımın içerisine bakır, magnezyum ve silisyum ilavesi ile mukavemet, sertlik, aşınma direnci ve korozyon direnci artmakta, % 1'in üzerinde bakır ilavesi ile mikroyapıda HCP kristal yapıları ε fazı (CuZn<sub>4</sub> tabanlı) da oluşabilmektedir. Alaşımların optimum mekanik özellikler ve dökülebilirlik için az miktarda Cu ve Mg ilavesi yararlı olmaktadır. Bununla birlikte, fazla miktarda Cu ilavesi boyutsal kararsızlığı arttırdığından kullanımı sınırlandırılmıştır [1,3,4,5]. Bu alaşımlar daha çok otomotiv alanında dekoratif ve yapısal parçaların üretiminde, elektrik ve elektronikte, genel kullanım amaçlı makine ve ekipmanlarında kullanılmaktadır [2,6]. Bununla birlikte, bu alaşımlar düşük sıcaklıklarda sınırlı dökülebilirliğe sahiptir ve yüksek sıcaklıklarda mekanik özelliklerde artan bir düşüş söz konusudur. Bu dezavantajları gidermek amacıyla Cu,

Mg ve Si'un yanı sıra Ti, Mn, Zr ve nadir toprak elementleri ile alaşımlandırılabilir [6].

Bu çalışmada, Zamak-3 alaşımına az miktarlarda Ti ve Sr ilavesiyle alaşımın mikroyapısal ve mekanik özelliklerindeki değişimin incelenmesi amaçlanmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Deneysel çalışmada 1 kg'lık ingotlar halinde dökülmüş, Ti ve Sr ile modifiye edilmiş iki seri Zamak-3 alaşımı kullanılmıştır. Zamak-3 alaşımının kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1 Zamak-3 alaşımının kimyasal bileşimi.

Kimyasal Bileşim (% ağı.)					
Al	Cu	Mg	Pb	Si	Zn (kalan)
3,8-4,2	<0,03	0,035	<0,003	<0,02	95,945

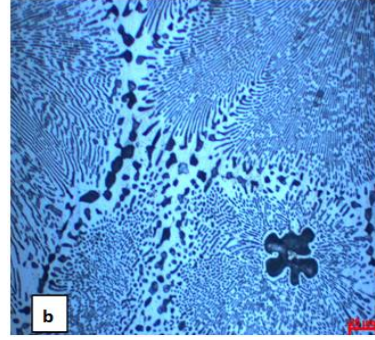
Dökülen alaşımlarda sırasıyla % ağı. 0,05 ve 0,1 Ti ve Sr ilavesinin sağlanması için 10 ve 20 g Al<sub>5</sub>TiB ve 5, 10 g Al<sub>10</sub>Sr Ti ve Sr kaynağı olarak kullanılmıştır. Modifiye edilmiş külçe alaşımlar uygun ölçülerde kesilerek, darbe deneyi, sertlik ölçümleri ve mikroyapı incelemeleri için her bir Ti ve Sr miktarınca katkılanmış numuneler için 4 parça olmak üzere 3 gruba ayrılarak, karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

Dökülmüş alaşımlardan alınan numune örnekleri Ti ve Sr ilavelerinin mikroyapıya etkisinin incelenmesi için zımparalama ve parlatma işlemleri sonucunda %50 HCl ve % 50 saf su şeklindeki dağlama çözeltisi ile dağlanarak, optik mikroskop ve SEM-EDS incelemelerine tabi tutulmuştur. Yüzeyleri parlatılmış haldeki diğer döküm numunelerle mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla Brinell ve Vickers mikrosertlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Alaşımların darbe deneyleri tokluklarının belirlenmesi için numunelere çentik açılarak Chapry metodu ile yapılmıştır.

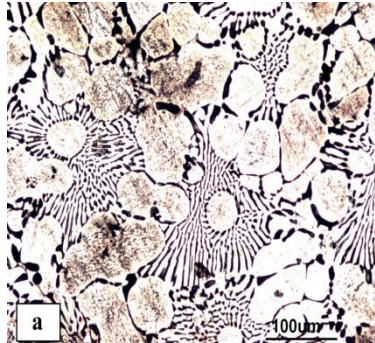
## 3. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma

### 3.1. Optik Mikroyapı

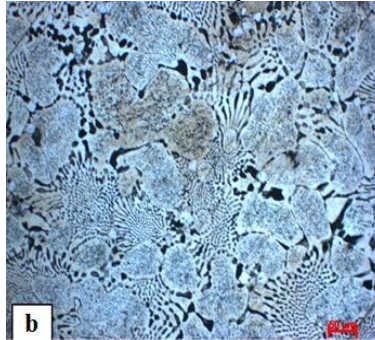
Optik mikroskop incelemeleri sonucunda elde edilen değişen miktarlarda Ti ve Sr ile modifiye edilmiş numunelerin mikroyapıları sırasıyla Şekil 1-2a-b'de verilmiştir.



Şekil 1. Farklı oranlarda Ti ile modifiye edilmiş döküm Zamak-3 alaşımlarının optik mikroskop mikroyapıları a) %0,05 Ti ilaveli, büyütme:100X b) %0,1 Ti ilaveli, büyütme:500X



Şekil 2. Farklı oranlarda Sr ile modifiye edilmiş döküm Zamak-3 alaşımlarının optik mikroskop mikroyapıları a) %0,05 Sr ilaveli, büyütme:100X



Şekil 2 (devamı). Farklı oranlarda Sr ile modifiye edilmiş döküm Zamak-3 alaşımlarının optik mikroskop mikroyapıları b) %0,1 Sr ilaveli, büyütme:200X

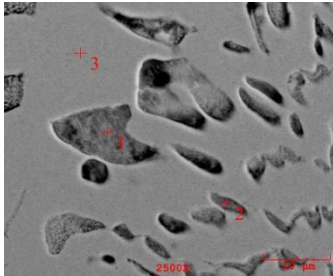
Şekil 1'e bakıldığında, düşük miktarda Ti ilavesi ile dökülmüş haldeki numunede iri taneli, dendritik siyah renkli fazlar gözlemlenirken, lamellar yapıları ötektoid fazların da



oluştugu anlaşılmaktadır. Ti miktarı arttıkça numunelerdeki ötektoid fazın miktarında artış olduğu, lameller arası mesafenin biraz düştüğü, Al'ca zengin siyah renkli fazların boyutunun küçüldüğü ve Ti miktarındaki artışla beraber tane sınırlarına doğru yöneldiği ve mikroyapıdaki dağılımının sınırlandırdığı, bununla birlikte ötektoid fazın boyutunun arttığı görülmektedir (Şekil 1a-b). Öte yandan, Sr ilave edilmiş numunelerin optik mikroyapılarından görülebileceği gibi, Sr miktarı arttıkça ötektoid fazın kapladığı alanın biraz arttığı, Zn'ca zengin beyaz renkli tanelerin boyutunun nispeten azaldığı, ötektik fazdaki lameller arası mesafe ve lamel boyutlarının küçüldüğü, lamel morfolojisinin Ti içeren numuneler göre daha kalın, kısa boylu olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 2a-b). Sr miktarına artışı ile Ti ile modifiye edilmiş numunelere göre mikroyapıdaki değişimlerin daha sınırlı olduğu, ancak az miktarda Sr ilavesi ile mikroyapıda Al'ca zengin siyah dendritlerin daha az oranda yer aldığı ifade edilebilir.

### 3.2. SEM-EDS Analizi

Numunelerdeki ötektoid lamelleri üzerinde gerçekleştirilen SEM-nokta EDS analizinin sonuçlarına bakıldığında, hem Sr hem de Ti ilave edilmiş Zamak-3 alaşımlarının faz bileşimleri üzerinde belirgin değişime yol açmadıkları tespit edilmiştir. Lamel şeklindeki yapıda siyah renkli çubukların Al içerdiği ve α fazını temsil ettiği, lameller arasında kalan daha açık alanların ise tamamen Zn içerdiği ve η fazını gösterdiği söylenebilir. Bununla birlikte, SEM resimlerinde Sr ilavesinin lamel boyutunu kısalttığı, bir miktar daha iri taneli lameller şeklinde yapıyı modifiye ettiği, Ti ilavesi ile lamellerin incelendiği ve kısmen küçük küresel şekilli hale geldikleri gözlenmiştir (Şekil 3-4a-b).

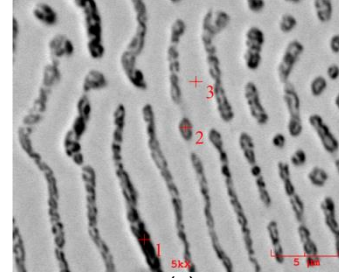


(a)

Elementler	1 noktası	2 noktası	3 noktası
Zn	% 81,331	% 92,531	% 100,00
O	% 6,359	% 2,430	-
Al	% 12,310	% 5,039	-

(b)

Şekil 3. Sr ile modifiye edilmiş Zamak-3 alaşımının (a) SEM imajı (b) EDS analiz sonucu



(a)

Elementler	1 noktası	2 noktası	3 noktası
Zn	% 94,950	% 91,387	% 100,00
O	% 1,773	% 1,038	-
Al	% 3,270	% 7,575	-

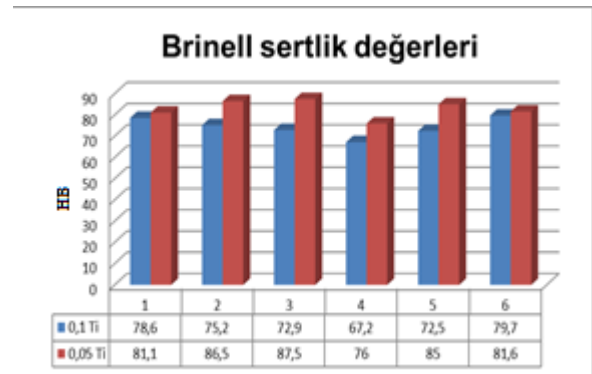
(b)

Şekil 4. Ti ile modifiye edilmiş Zamak-3 alaşımının (a) SEM imajı (b) EDS analiz sonucu

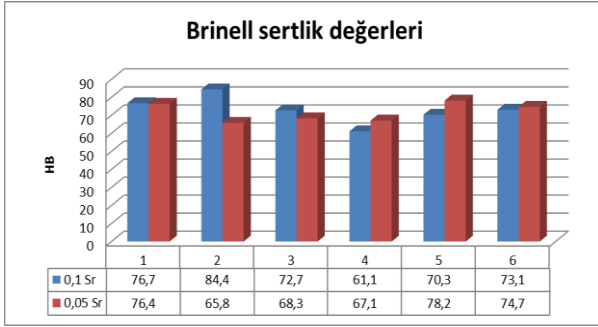
### 3.3. Sertlik (Brinell) Ölçüm Sonuçları

Brinell yöntemiyle ölçülen alaşımların sertlikleri Ti ve Sr ilavesine göre sırasıyla Şekil 5-6'da verilmiştir.

Şekil 5 ve 6'dan hareketle elde edilen sertliklerin aritmetik ortalaması alındığında % 0,05 Sr içeren alaşımın 71,63 HB sertliğe, % 0,1 Sr içeren alaşımın ise 73,2 HB sertliğe sahip olduğu; % 0,05 Ti içeren numunenin sertlik değerinin 83,55 HB, % 0,1 Ti ilave edilmiş numunenin ise 74,13 HB sertliğinde belirlenmiştir. Sr miktarındaki artışla beraber alaşımın sertliğinin çok az bir artış gösterdiği, Ti miktarındaki artışa bağlı olarak sertlikte daha belirgin bir azalma olduğu görülmektedir. Bunun nedeninin Ti ilavesiyle siyah dendritik fazın miktarındaki azalmadan kaynaklandığı ifade edilebilir. Nitekim, dendritik faz oranı hemen hemen aynı ve az miktarda olan Sr'lu alaşımlarda sertlik değerlerinin % 0,1 Ti içeren alaşıma çok yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 5. Ti ilavesine bağlı olarak alaşımın sertlik değişimi



Şekil 6. Ti ilavesine bağlı olarak alaşımın sertlik değişimi

### 3.4. Darbe Deneyi Sonuçları

Zamak-3 alaşımlarının Ti ve Sr ilavesine göre tokluklarının değişimi Chapry darbe deneyi ile belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 2' de verilmiştir.

Tablo 2. Sr ve Ti miktarına bağlı olarak alaşımların darbe dayanımı

Alaşım oranı (% ağ.)	0,05 Sr	0,1 Sr	0,05 Ti	0,1 Ti
<b>Darbe Dayanımı (joule)</b>	55	59	54	58

Tablo 2'ye bakıldığında Sr ve Ti miktarındaki artışa bağlı olarak alaşımların darbe dayanımlarının (tokluk) arttığı ve birbirlerine yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Alaşım elementi miktarındaki artışa bağlı olarak, sert dendritik faz oranının azalması, ötektoid faza ait lamellerin kısmen küreselleşmesi ve lamellerin incelmesi ile tokluk değerlerinde artış meydana geldiği görülmektedir. Bununla birlikte, %0,1 Sr içeren alaşımın çentikli darbe testi sonucundaki tokluk değeri, referans Zamak-3 alaşımının çentiksiz darbe testi sonucundaki tokluk değerinden (58 j) [7] bile yüksek çıktığı tespit edilmiştir.

## 4. Kaynaklar

[1] Savaşkan, T., Hekimoğlu, A.P., Microstructure and mechanical properties of Zn-15Al-based ternary and quaternary alloys, Materials Science & Engineering A 603,52-57,2014.

[2] Nilsson,A.,Gabrielson,P.,Stahl,J., Zinc-alloys as tool materials in short-run sheet-metal forming processes Experimental analysis of three different zinc-alloys,Journal of materials processing technology,125-126,806-813,2002.

[3]www.metalurji.org.tr/dergi/dergi159/d159\_3445.pdf ,erişim tarihi:01.04.2016.

[4] Hanna,M.D.,carter,J.T.,Rashid,M.S., Sliding wear and friction characteristics of six &-based die-casting alloys,Wear,203-204,11-21,1997.

[5] Wu ,Z. ,Sandlbes, S., Wu, L.,Hu, W.,Gottstein, G.,Korte-Kerzel,S., Mechanical behaviourofZn-Al-Cu-Mg alloys:Deformation mechanisms ofas-castmicrostructures, Materials Science & Engineering A 651,675-687,2016.

[6] Da Costa, E.M., Da Costa, C.E., Vecchia, F.D., Rick, C.,Scherer,M.,Dos Santos,C.A.,Dedavid,B.A., Study of the influence of copper and magnesium additions on the microstructure formation of Zn-Al hypoeutectic alloys, Journal of Alloys and Compounds 488,89-99,2009.

[7]http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=b106cf30fba409d9a18bfb7e0a2bc79&ckck=1, Erişim tarihi: 14.03.2016.

## INVESTIGATION OF ELECTRODE WEAR RATE IN MICRO-EDM-DRILLING OF DIFFERENT HEAT TREATED FORMADUR 2738

# FARKLI ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ FORMADUR 2738 MALZEMESİNİN EDM İLE MİKRO-DELİNMESİNDE ELEKTROT AŞINMA HIZININ ARAŞTIRILMASI

Zafer Selçuk Yirmibeş<sup>a</sup>, Hakan Dilipak<sup>b</sup>, Murat Sarıkaya<sup>c</sup>, Volkan Yılmaz<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, E-posta: zsyirmibes@icloud.com

<sup>b</sup>Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, E-posta: hdilipak@gazi.edu.tr

<sup>c</sup>Sinop Üniversitesi, Sinop, Türkiye, E-posta: msarikaya@sinop.edu.tr

<sup>d</sup>Gazi Üniversitesi, Ankara, Türkiye, E-posta: volkan@gazi.edu.tr

### Özet

Bu çalışma Formadur 2738 Malzemesinin EEİ yöntemi ile mikro delinmesi esnasında elektrod takımında meydana gelen aşınma araştırılmıştır. Formadur 2738 özellikle kalıpcılık ve savunma sanayinde sıklıkla kullanılan bir malzemedir. Çalışma kapsamında Formadur 2738 malzemesi farklı ısı işlemlere tabi tutulmuştur. Bu amaçla Formadur 2738 malzemesine normalizasyon (havada ve suda soğutma) ısı işlemi uygulanmıştır. Daha sonra işleme parametreleri ve malzemeye uygulanan ısı işleminin elektrod aşınma hızı (EAH) üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, boşalım akımı ve elektrot devir sayısının artması ile EAH artarken, dielektrik püskürtme basıncının artmasıyla EAH azalmıştır. Çalışmada uygulanan ısı işleminin EAH üzerinde etkisinin olmadığı tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Elektro erozyon ile işleme (EEİ), mikro delik delme, elektrot aşınma hızı (EAH), Formadur 2738

### Abstract

In this study, wear occurred in electrode tool during the drillability of the Formadur 2738 materials with electro discharge machining (EDM) was investigated. Formadur 2738 is a material used in especially moulding and the defense industry. Formadur was subjected to different heat treatments under study. For normalizing (air and water cooling), heat treatment was applied to Formadur 2738. Then the effect of process parameters and heat treatment applied in material on electrode wear rate was examined. As a result, while EWR increased with increasing of discharge current, electrode speed and it decreased with increasing of injection pressure. Further, it has been found that the heat treatment has no effect on EWR.

**Keywords:** Electro discharge machining (EDM), micro drilling, electrode wear rate (EWR), Formadur 2738

### 1. Giriş

Klasik talaş kaldırma yöntemleri ile işlenmesi zor olan yüksek dayanımlı malzemelerin işlenebilmesi için alışılmamış imalat yöntemleri yeni bir alternatif olmuştur. Bu yöntem genellikle havacılık, otomotiv, kesici takım ve kalıp sanayinde kullanılmaktadır. Yöntem genel olarak mekanik yük faktörü gerektirmediği için birçok alanda rahatlıkla kullanılmaktadır. Hatta yöntem karmaşık geometrilerin işlenmesi açısından da çeşitli avantajlar sunmaktadır [1-3].

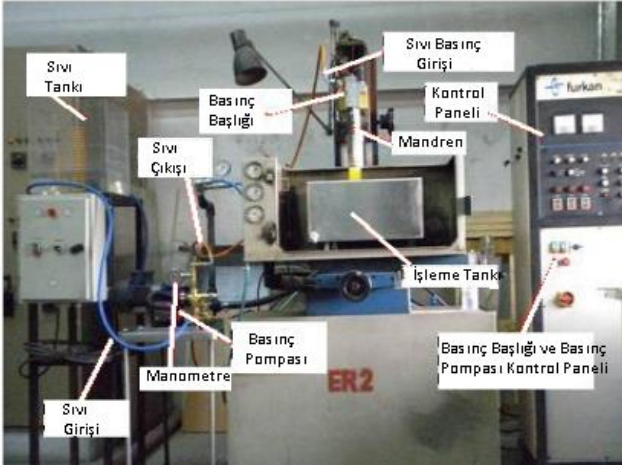
Bu yöntemlerin içerisinde en fazla tercih edilenlerden birisi de elektro erozyon ile işleme yöntemidir (EEİ). EEİ sayesinde işlenmesi zor olan yüksek sertlikteki malzemeler ve karmaşık geometriler kolaylıkla işlenebilmektedir. Elektrik iletkenliği olan tüm malzemeler bu yöntem ile rahatlıkla işlenebilmektedir. Dolayısı ile tüm metaller bu yöntem ile işlenebilmektedir. Çünkü yöntemin çalışma prensibi; elektriksel iletkenliği olan bir iş parçasının iletken olmayan dielektrik sıvı içerisine daldırılıp, elektrot ile birbirine değmeyecek şekilde konumlandırılması ve sonrasında ise elektrik boşalımlarının kontrollü olarak uygulanması şeklindedir. Dolayısı ile kıvılcım boşalımları esnasında iş parçasından ve az da olsa elektrottan küçük metal parçacıkları kopmaktadır. Böylelikle iş parçaları istenilen boyutlara getirilmektedir. Yöntemin en önemli avantajlarından birisi ise elektrot takımında meydana gelen aşınmadır. Bu aşınma sistemin kullanılabilirliği ve ekonomikliği açısından son derece önemlidir. Dolayısı ile EEİ yöntemi ile yapılan çalışmalar incelendiğinde, çalışmaların genelde iş parçası işleme hızı ve elektrot aşınma hızı çıktıları üzerine olduğu görülmektedir. Ayrıca yöntemin henüz istenilen düzeye indirilemeyen çıktılarından bir tanesi de yüzey pürüzlülüğüdür ve bu konu ile ilgili olarak yapılan çalışmalar da artmaktadır [4-6].

Elektro erozyon ile işleme yöntemi teorisi baz alınarak, gelişen teknoloji ve artan beklentileri karşılama adına, dalma ve tel erozyona ek olarak, delik delme erozyon tezgâhları da geliştirilmiştir. Elektro erozyon tekniği, havacılık, (türbin kanatlarındaki soğutma delikleri), otomotiv (yakıt püskürtme enjektörleri), tıbbi cihazlar, medikal ürünler, kesici takım soğutma kanalları gibi geleneksel üretim yöntemleri ile işlenmesi güç olan malzemelere mikro boyutlu delik delme işlemlerinde, sıkça tercih edilen bir üretim tekniği olmuştur. Belirli bir hızda döndürülen küçük çaplı boru tipi elektrot içerisinden, püskürtülen basınçlı dielektrik sıvısı ile işleme bölgesindeki işleme artıkları uzaklaştırılmaktadır. Yöntemin en önemli avantajlarından birisi elektrik iletkenliği olan bütün malzemelere delik delilebilmesidir. Bu işleme tekniğinde araştırmacıların üzerinde yoğunlaştığı alan, geleneksel yöntemlerle işlenebilirliği zor ya da imkânsız olan ve üstün özelliklere sahip malzemelerde derin ve küçük çapta delik delme işlemleridir. Bu delik delme yönteminde de sistemin performansını ölçmeye yönelik çıktılar iş parçası işleme hızı ve elektrot aşınma hızı olarak değerlendirilmektedir. Çünkü bu çıktılar hem sistemin performansını ve hem de ekonomikliğini ortaya koyduğu için yöntemin imalat sanayinde kullanılabilirliği açısından önemli ipuçları vermektedir [7-9].

Bu çalışmanın amacı, plastik kalıp imalatında kullanılan 280 – 325 HB sertliğe sahip Formadur 2738 kalıp çeliğinin elektro erozyon tezgâhında delinmesi esnasında elektrot takımında meydana gelen aşınmayı araştırmaktır. Deneysel çalışmalarda farklı işleme parametreleri kullanarak, ısıl işlem görmemiş, havada ve suda ısıl işlem uygulanmış üç farklı Formadur 2738 kalıp çeliği üzerine 0,5 mm çapında elektrotlar ile 20 mm boyunda delikler delinmiştir. İşleme parametreleri ile iş parçasına uygulanan ısıl işlemin elektrot aşınma hızı (EAH) üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

Deneylerde homojen bir yapıya sahip olan Formadur 2738 malzemesi kullanılmıştır. Deney numuneleri 10x20x100 mm ebatlarında hazırlanmıştır. Formadur malzemesinin kimyasal kompozisyonunda % 0,4 C, % 1,5 Mn, %1,9 Cr, %0,2 Mo, %1 Ni bulunmaktadır. Deneysel çalışmalarda Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Takım Tezgahları Laboratuvarında bulunan ve delik delme tezgahına dönüştürülen FURKAN marka, "EEİ M50A" tip (Şekil 1) endüstriyel elektro erozyon tezgahı kullanılmıştır.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan EEİ tezgahı [3]

Deneylerde tüp formunda tek delikli pirinç elektrotlar kullanılmıştır. Bu elektrotlar elektro erozyon yöntemi ile hızlı delik delme işlemlerinde kullanılmak üzere hazırlanmış çok hassas takımlardır. Yapılan tüm deneylerde dielektrik sıvı olarak saf su kullanılmıştır. Elektro erozyon ile işleme yönteminde, sac malzemeler üzerine uygulanan ısıl işlemin etkisini incelemek amacıyla malzemeler ısıl işlem uygulanmadan ve normalizasyon (havada ve suda soğutma) ısıl işlemleri uygulanarak erozyon tezgâhında delme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen ısıl işlemler sinterleme fırınında yapılmıştır. Havada soğutma ısıl işleminde malzemeler Ac3 sıcaklığının 30-50 °C üzerindeki sıcaklıklarda tavlama gerekmektedir. Bu nedenle iş parçaları 800 °C de fırın içerisinde 1 saat bekletildikten sonra fırından çıkartılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. İkinci işlem olan su verme tavlama malzemeler; östenitleme sıcaklığında 850 °C 'de fırın içerisinde 1 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığında yaklaşık 30 °C sıcaklığa sahip su içerisine daldırılarak soğumaya bırakılmıştır. Deney numuneleri oda sıcaklıklarına kadar

soğutulduktan sonra elektro erozyon tezgâhında delme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön deneyler ve literatür taraması neticesinde 2 farklı akım değeri (3 A, 6 A), dielektrik sıvı basıncı (25 bar, 50 bar, 100 bar) ve 3 farklı elektrot takım dönme devir sayısı (30 dev/dak, 60 dev/dak, 120 dev/dak) deney parametreleri olarak belirlenmiştir.

EEİ'de işleme performansını belirleyen en önemli çıktılardan birisi EAH'dır. EAH değerleri aşağıda ifade edilen formülle (mg/dak) hesaplanmıştır.

$$EAH \text{ (mg/dak)} = \frac{\text{Elektrot toplam aşınma hacmi (mg)}}{\text{Toplam işleme süresi (dak)}}$$

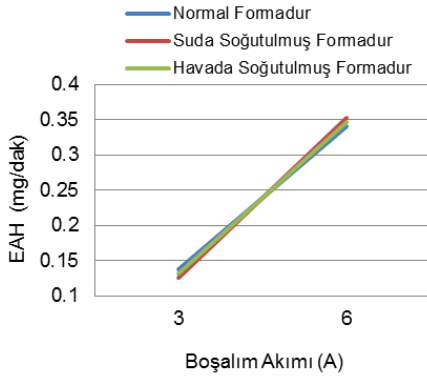
## 3. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada EAH değerleri elektrotlar işleme öncesi ve işleme sonrası ağırlıkları arasındaki farkın işleme süresine bölünmesiyle (mg/dak) elde edilmiştir. Bu sayede EEİ yöntemiyle Formadur 2738 malzemesine ve bu malzemenin ısıl işlem görmüş çeşitlerine 0,5 mm çapında delik delme işlemleri esnasında pirinç elektrotta meydana gelen EAH değerleri elde edilmiştir.

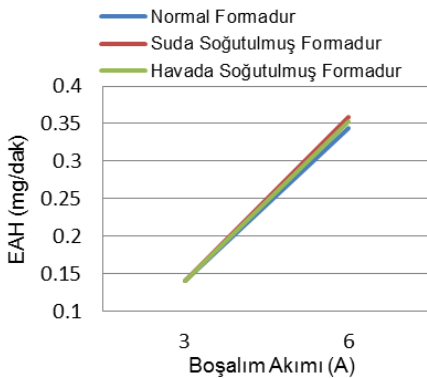
Şekil 2-4' de boşalım akımına bağlı olarak farklı Formadur 2738 malzemelerinin delinmesi esnasında elde edilen EAH-işleme parametreleri değişimi grafiksel olarak ifade edilmiştir. Şekil 2-4 incelendiğinde boşalım akımına bağlı olarak elektrotlarda meydana gelen aşınma görülmektedir ve boşalım akımı artması ile EAH değerleri de artmıştır. Bunun sebebi boşalım akımının artışı ile artan boşalım enerjisinin iş parçası ve elektrot yüzeyinden daha fazla malzeme ergitmesi ve buharlaştırmasıdır [9-10]. Yapılan tüm deneylerde boşalım akımının artışı ile EAH'nin istisnasız bir şekilde arttığı görülmüştür.

Yapılan çalışmada iki farklı boşalım akımı kullanılmış ve özellikle ikinci boşalım akımı değeri ilk değer iki katı olarak seçilmiştir. Bu durumda EAH değerlerinde meydana gelen artışların daha net bir şekilde yorumlanması sağlanmıştır. 3 A boşalım akımı, 30 dev/dak elektrot devir sayısı ve 25 bar dielektrik püskürtme basıncı deneylerinde Formadur 2738 malzemesinin EAH değeri 0,137 mg/dak'dır ve boşalım akımının 6 A olması ile aynı işleme parametreleri altında EAH değeri 0,340 mg/dak olmuştur. Burada boşalım akımının 3 A'dan 6 A'ya yükselmesi ile EAH değerinde yaklaşık olarak %148'lik bir artış vardır. Yine aynı şartlar altında suda soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi EAH değeri 3 A'da 0,125 mg/dak iken 6 A'da 0,352 mg/dak olarak tespit edilmiştir. Suda soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi delinirken boşalım akımının 3 A'dan 6 A'ya yükselmesi ile EAH değeri yaklaşık olarak %182 artmıştır. Aynı şartlarda havada soğutulmuş Formadur 2738 malzemesinin 3 A boşalım akımındaki EAH değeri 0,132 mg/dak, 6 A'da ki EAH değeri ise 0,347 mg/dak olarak tespit edilmiştir. Buradaki artış ise %161'dir. Bu tespitlerden de anlaşılacağı üzere boşalım akımının değerinin artışı ile EAH değerleri de hızla artmaktadır. Akım artışı işleme hızını her ne kadar artırırsa da aynı oranda hızlı elektrot aşınmasına da sebep olmaktadır ve bu durum imalat sanayi açısından istenilen bir durum değildir. Benzer artışların diğer deney şartlarında da mevcuttur. 50 bar dielektrik püskürtme basıncı ve 30 dev/dak elektrot devir sayısı deneylerinde Formadur 2738 malzemesinde 3 A boşalım akımı deneylerinde 0,129

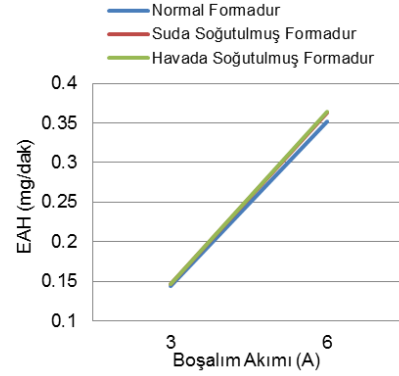
mg/dak olan EAH değeri boşalım akımının 6 A olması ile %150 artışla 0,323 mg/dak olmuştur. Bu durum suda soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi için 3 A boşalım akımı deneylerinde 0,132 mg/dak, 6 A boşalım akımı deneylerinde ise %158'lik artışla 0,341 mg/dak olmuştur. Benzer bir durum havada soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi için de geçerlidir ve 3 A boşalım akımı deneylerinde 0,120 mg/dak olan EAH değeri boşalım akımını 6 A olması ile %170 artarak 0,324 mg/dak olmuştur. Diğer dielektrik püskürtme basıncı değeri olan 100 bar'da yapılan deneyler incelendiğinde ise yine yukarıda açıklanan artış değerlerine benzer artışlar söz konusudur. 100 bar dielektrik püskürtme basıncı ve 30 dev/dak elektrot devir sayısı deneylerinde boşalım akımının 3 A'dan 6 A'ya yükselmesi ile EAH değerleri Formadur 2738 malzemesinde %180, suda soğutulmuş Formadur 2738 malzemesinde %154 ve havada soğutulmuş Formadur 2738 malzemesinde ise %183 olarak tespit edilmiştir. Buradan anlaşılacağı üzere bütün deney şartlarında boşalım akımının artışı ile EAH değerleri de artmıştır ve bu durum boşalım akımının EAH değerleri üzerindeki etkisini net bir şekilde ortaya çıkarmıştır.



Şekil 2. EAH (mg/dak)- boşalım akımı (A) değişimi (P:25 bar, n:30 dev/dak)



Şekil 3. EAH (mg/dak)- Boşalım akımı (A) değişimi (P:25 bar, n:60 dev/dak)



Şekil 4. EAH (mg/dak)- Boşalım akımı (A) değişimi (P:25 bar, n:120 dev/dak)

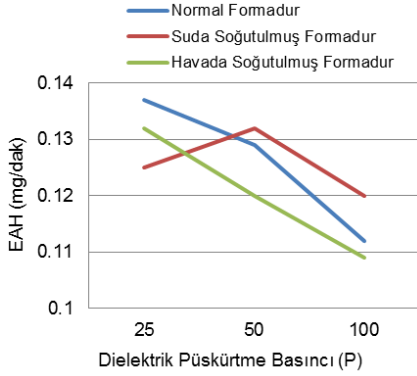
Şekil 5-7'de dielektrik püskürtme basıncının EAH değerleri üzerindeki etkisi grafiksel olarak ifade edilmiştir. Yüksek ısı değerine sahip boşalım kanalı ve kıvılcımlar yalnızca iş parçası yüzeyinde ergime ve buharlaştırma meydana getirmez, aynı zamanda elektrot takım malzemesinde de iş parçasında meydana gelen aşınmaya benzer bir aşınma gerçekleşir. Fakat bu aşınma iş parçasında meydana gelen aşınmadan çok daha küçüktür. Elektrot aşınması elektrot malzemesinin fiziksel özelliğine, boşalım enerjisine, vuruş süresine, dielektrik püskürtme özelliğine ve tipine bağlı olarak değişmektedir. Elektro erozyon ile hızlı delik delme işlemlerinde etkili püskürtmenin işleme bölgesine daha yüksek enerjili kıvılcımlar boşalttığı ve bu yüksek enerjili kıvılcımların boşalım esnasında çok ince yapıda olan boru tipi takımdan da (kıvılcımın ayrıldığı noktadan) belirli bir alanı kopardığı ve dielektrik püskürtme basınçlarının artışı ile kopan bu alanın azaldığı düşünülmektedir [8-11].

Dolayısı ile bu çalışmada üç farklı dielektrik püskürtme basıncı uygulanmış ve dielektrik püskürtme basıncının artışı ile EAH değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum imalat sanayinin temel beklentilerinden olan maliyet tasarrufu açısından somut bir adımdır.

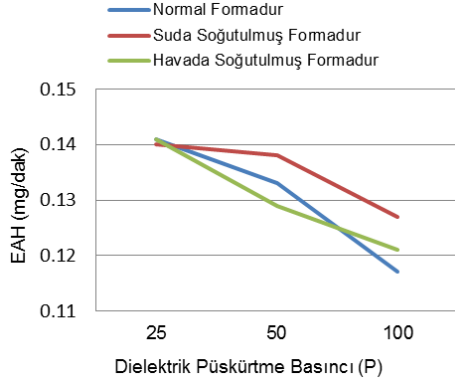
Bu çalışmada dielektrik püskürtme basıncının artışı ile elde edilen EAH değerleri incelendiğinde ise; 3 A boşalım akımı, 30 dev/dak elektrot devir sayısı, 25 bar dielektrik püskürtme basıncı deneylerinde Formadur 2738 malzemesi için 0,137 mg/dak olan EAH değeri dielektrik püskürtme basıncının 50 bar olması ile yine aynı deney şartlarında 0,129 mg/dak olmuş ve %6 azalmıştır. Benzer bir durum dielektrik püskürtme basıncının 50 bar'dan 100 bar'a yükselmesi ile de aynı deney şartlarında 0,112 mg/dak olarak elde edilmiştir ve buradaki azalma da %13 olarak tespit edilmiştir. EAH değerlerinde meydana gelen bu azalma yüksek boşalım akımı deneylerinde de benzer şekilde olmuştur. 6 A boşalım akımı, 30 dev/dak deneylerinde 25 bar dielektrik püskürtme basıncı deneylerinde 0,340 mg/dak olan EAH değeri dielektrik püskürtme basıncının 50 bar olması ile aynı deney şartlarında 0,323 mg/dak olmuş ve %5 azalmıştır. Dielektrik püskürtme basıncının 50 bar'dan 100 bar'a yükselmesi ile de EAH değeri 0,314 olmuş ve bu durumda da %3 azalma tespit edilmiştir. Dielektrik püskürtme basıncına bağlı olarak EAH değerlerinde meydana gelen bu azalmalar diğer malzemeler için yapılan deneylerde de benzer şekilde tespit edilmiştir. Dolayısı ile dielektrik



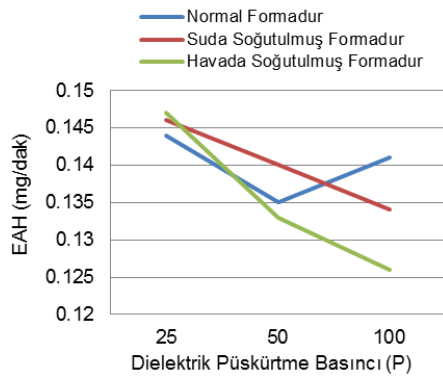
püskürtme basıncının EAH değerlerini azalttığı çok net bir şekilde tespit edilmiştir.



Şekil 5. EAH (mg/dak)- Dielektrik basıncı (bar) değişimi (I:3 A, n:30 dev/dak)



Şekil 6. EAH (mg/dak)- Dielektrik basıncı (bar) değişimi (I:3 A, n:60 dev/dak)

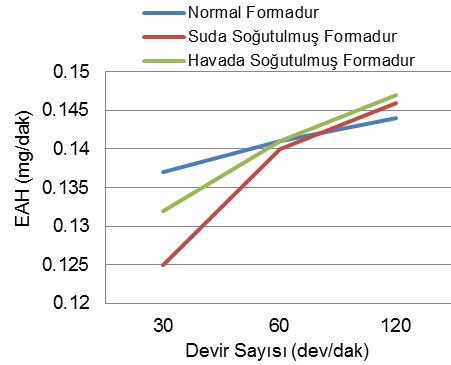


Şekil 7. EAH (mg/dak)- Dielektrik basıncı (bar) değişimi (I:3 A, n:120 dev/dak)

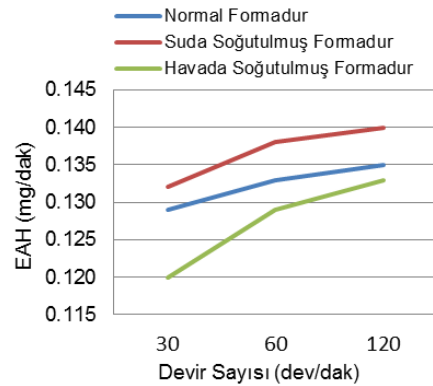
Şekil 8-10 incelendiğinde bu çalışmada uygulanan farklı elektrot devir sayılarının EAH değerleri üzerindeki etkisi görülmektedir. Grafikler elektrot devir sayısının artması ile EAH değerlerinin de arttığını göstermektedir. Bu durumun nedeni ise elektrot dönme hızı ile birlikte işleme bölgesindeki akışkan dielektrik sıvının hızlı sirkülasyonudur. Bu hızlı sirkülasyon sayesinde kıvılcım

boşalımları daha etkili olmuş ve EAH değerleri artmıştır. Ayrıca elektrot devir sayısının artması ile EAH değerlerinin de artmasının bir diğer nedeni de elektrot dönüş hızının artması işleme artıklarının daha hızlı uzaklaştırılması ve işleme bölgesindeki kıvılcım boşalımının sürekli hale gelmesi şeklinde de yorumlanmıştır [8-12].

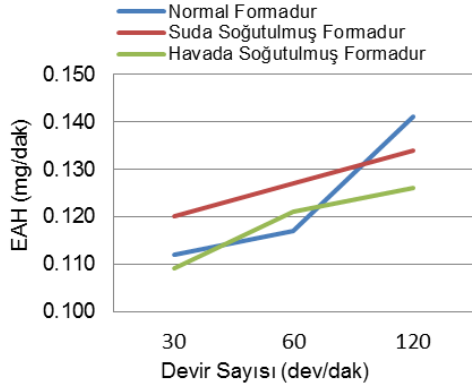
3 A boşalım akımı ve 25 bar dielektrik püskürtme basıncı deneylerinde Formadur 2738 malzemesinde 30 dev/dak elektrot devir sayısı deneylerinde 0,137 mg/dak olan EAH değeri elektrot devir sayısının 60 dev/dak olması ile %3 artmış ve 0,141 mg/dak olmuştur. Elektrot devir sayısının 60 dev/dak'dan 120 dev/dak'a çıkarılması EAH değeri 0,144 mg/dak olmuş ve %2 artmıştır. Aynı deney şartlarında suda soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi deneylerinde elde edilen artışlar %12 ve %4 olarak, havada soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi deneylerinde ise %7 ve %4 olarak tespit edilmiştir. Benzer artışlar 6 A boşalım akımı deneylerimde de elde edilmiştir. 6 A boşalım akımı, 25 bar dielektrik püskürtme basıncı ve Formadur 2738 malzemesi deneylerinde elektrot devir sayısının 30 dev/dak'dan 60 dev/dak'a yükseltilmesi ile EAH değeri %1, elektrot devir sayısının 60 dev/dak'dan 120 dev/dak'a yükseltilmesi ile EAH değeri %2 artmıştır. Aynı deney şartlarındaki benzer artışlar suda soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi EAH değerlerinde %2 ve %1 olarak, havada soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi EAH değerlerinde ise %2 ve %3 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 8. EAH (mg/dak)- Devir sayısı (dev/dak) değişimi (P:25 bar, I:3 A)



Şekil 9. EAH (mg/dak)- Devir sayısı (dev/dak) değişimi (P:50 bar, I:3 A)



Şekil 10. EAH (mg/dak)- Devir sayısı (dev/dak) değişimi (P:100 bar, I:3 A)

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada, elektro erozyon ile işleme (EEİ) yöntemine dayalı olarak geliştirilen delik delme sistemi kullanılarak, normal Formadur ve 2 farklı ısıtılmış (havada ve suda soğutulmuş Formadur) malzemesi üzerine 0,5 mm çapında 20 mm boyunda delikler delinmiştir. Deneylerde 2 (3A, 6A) farklı boşalım akımı, 3 farklı elektrot devir sayısı (30, 60, 120 dev/dak) ve 3 farklı dielektrik püskürtme basıncı (25, 50, 100 P) değişken parametreler olarak kullanılmış diğer işleme parametreleri sabit tutulmuştur. Deneylerde hedef olarak en düşük EAH değerleri alınmıştır. Ayrıca malzemeye uygulanan ısıtılmış işlemlerin elektro erozyon işlemlerinde temel çıktılardan olan elektrot aşınma hızı (EAH) değeri üzerinde etkileri olup olmadığı araştırılmıştır.

- Kullanılan yöntem (EDM) ile Formadur 2738 malzemesine 0,5 mm çapında ve 20 mm boyunda delikler rahatlıkla delinmiştir ve delik delme işlemleri esnasında her üç malzeme için de herhangi bir kesinti meydana gelmemiştir ve bu durum Formadur 2738 malzemesinin EEİ yöntemi ile delinebilirliğini ortaya çıkarmıştır.
- Elektrot devir sayısı ve boşalım akımının artması ile EAH değerleri de artmıştır.
- Dielektrik püskürtme basıncının EAH değerlerini azalttığı, dolayısı ile dielektrik püskürtme basıncının EEİ yöntemi ile delik delme işlemleri üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.
- En düşük EAH değerinin 3 A boşalım akımı, 100 bar dielektrik püskürtme basıncı ve 30 dev/dak elektrot devir sayısı deney şartlarında havada soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi deneyinde 0,109 mg/dak olarak ulaşılmıştır. En yüksek EAH değerinin ise 6 A boşalım akımı, 25 bar dielektrik püskürtme basıncı ve 120 dev/dak elektrot devir sayısı deney şartlarında havada soğutulmuş Formadur 2738 malzemesi deneyinde 0,364 mg/dak olarak tespit edilmiştir.
- Bu çalışmada farklı ısıtılmış uygulamalarının EEİ yöntemi ile delik delme performansına etkilerini incelemek amacı ile uygulanan 2 farklı ısıtılmış işlemin EAH değerleri üzerinde herhangi bir etkiye sahip olmadığı tespit edilmiştir. Çünkü hem normal Formadur 2738 malzemesinde ve hem de suda ve havada soğutulmuş Formadur 2738 malzemelerinde

elde edilen EAH değerleri birbirine çok yakın olarak elde edilmiştir. Bu durum ısıtılmış işlemin EEİ delik delme performansına herhangi bir etkisinin olmadığını ortaya çıkarmıştır.

#### Kaynaklar

- [13] Yirmibeş, Z. S., Farklı ısıtılmış işlem görmüş formadur 2738 malzemesinin elektro erozyon yöntemi ile mikro delinebilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2015.
- [14] Özerkan, H. B., Delikli döner elektrot kullanarak elektrokimyasal delme yönteminin geliştirilmesi ve deneysel incelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-70, 2010.
- [15] Yılmaz, V., Özdemir, M., Dilipak, H. AISI 1040 Çeliğinin Elektro Erozyon İle İşleme Yöntemiyle Delinmesinde İşleme Parametrelerinin Temel Performans Çıktıları Üzerindeki Etkilerinin İncelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji, 3 (1), 417-426, 2015.
- [16] Özerkan, H. B., Elektro erozyon ile işlemede toz karışımı dielektrik sıvısının işleme performansına etkisinin deneysel incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-58, 2003.
- [17] Ergün, Z. E., Çoğun, C. Elektro erozyon ile işleme (EEİ) iş parçası yüzey karakteristiklerinin deneysel incelenmesi, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 21(3), 427-441, 2006.
- [18] Yılmaz, V., Özdemir, M., Dilipak, H., *Drilling Micro-Size Deep Holes With Electro Discharge Technique on X10CrAlSi7 Sheet Metal*, V. UTIS, Bursa, Turkey, 75-81, 2014.
- [19] Leao, F. N., Ian, R., Pashby, Cuttall, M., Lord. Optimisation of EDM fast holedrilling through evaluation of dielectric and electrode materials, Proceedings of COBEM 2005, 18th International Congress of Mechanical Engineering, Ouro Preto, MG, 1-8, 2005.
- [20] Yılmaz, V., Dilipak, H., Method of electro discharge machining (EDM) micro hole drilling system design, IV. UTIS, Kuşadası, Turkey, 151-159, 2013
- [21] Yılmaz, V., Elektro erozyon ile işleme yöntemleri ile mikro deliklerin deneysel olarak işlenebilirliğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Makine Eğitimi Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 4-71, 2013.
- [22] Özgedik, A., Çoğun, C., Elektro erozyon ile işlemede elektrot ön yüzey aşınmasının deneysel incelenmesi, Mühendis ve Makine, 521, 21-28, 2003.
- [23] Anıl, D., Elektro erozyon ile işlemede stereolitografi tekniği yardımıyla hızlı elektrot üretimi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2-70, 2006.
- [24] Yılmaz, V., Özdemir, M., Dilipak, H., Examining effectively to hole profile of processing parameters while drilling micro-size deep holes with electro discharge technique on x10cralsi7 materials, V. UTIS, Bursa, Turkey, 83-89, 2014.

# THERMALLY STIMULATED CURRENT MEASUREMENTS IN Ga-RICH GALLIUM ARSENIDE CRYSTALS

T. Yıldırım<sup>a</sup>, N.M. Gasanly<sup>b</sup> and S. Tüzemen<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Department of Physics, Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, 50300 Nevşehir, Turkey, yildirimt@nevsehir.edu.tr

<sup>b</sup>Department of Physics, Middle East Technical University, 06800 Ankara, Turkey, nizami@metu.edu.tr

<sup>c</sup>Department of Physics, Atatürk University, 25240 Erzurum, Turkey, stuzemen@atauni.edu.tr

## Abstract

The trap levels in Ga-rich GaAs crystals were studied in the temperature range of 10–300 K using thermally stimulated currents (TSC) technique. During the experiments we utilized a constant heating rate of 0.2 K/s. Experimental evidence is found for two electron trapping centers in the crystal with activation energies of 44 and 50 meV. The analysis of the experimental TSC curve suggests slow retrapping.

**Keywords:** Semiconductors; Defects; Electrical properties

## 1. Introduction

One of the factors affecting the performance of the semiconductor devices is the presence of impurity or defect centers in the crystal. Therefore it is very important to get detailed information about the trapping centers. Thermally stimulated currents (TSC) spectroscopy is a very sensitive method for revealing defects in semi-insulating materials of electronic interest such as III-V compounds [1–11]. In previous studies the TSC in Cr-compensated gallium arsenide were investigated at different excitation conditions [5]. As a result of the experiments, four trapping levels at 0.23, 0.25, 0.35 and 0.45 eV were revealed. Further, the Cr-compensated GaAs crystals were studied through TSC measurements in the temperature range of 10–260 K in Ref. [6]. It was commonly observed that main 6 peaks can be directly detected on a sample, corresponding to energies ranging from 0.05 to 0.505 eV. Deep levels in semi-insulating GaAs were observed at low temperatures by means of improved TSC spectroscopy [7].

The purpose of this work is to obtain the first detailed information about the trapping centers in Ga-rich GaAs crystals in the temperature range of 10–300 K by using TSC measurements.

## 2. Experimental Details

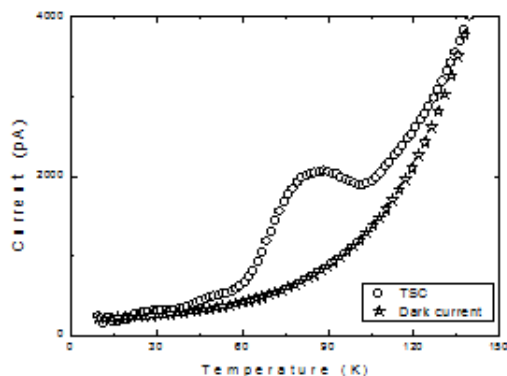
Ga-rich GaAs crystals were grown by the liquid encapsulated Czochralski technique [12]. The dimensions of the samples used for TSC measurements were 11 × 9 × 0.8 mm<sup>3</sup>. The connection of the crystal to the circuit was achieved by applying a sandwich geometry configuration to the crystal using silver paste.

TSC measurements procedure was performed on the Ga-rich GaAs crystals as follows; at low temperatures, when the probability of thermal release is negligible, a light-emitting diode (LED) generating the light at a maximum

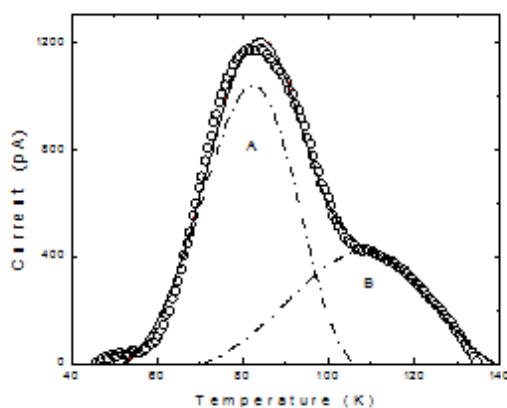
peak of 2.6 eV was used to excite the charge carriers. Then the sample was heated under the voltage applied across the contacts connected to the sample. While heating the sample with a constant heating rate, the transient electric currents in the sample were measured as a function of the temperature. Constant heating rate of  $\beta = 0.2$  K/s achieved by Lake-shore 331 temperature controller. The TSC measurements were performed in the temperature range of 10–300 K using an Advanced Research Systems closed-cycle helium cryostat. A Keithley 228A voltage/current source and a Keithley 6485 picoammeter were used for the TSC measurements.

## 3. Results and Discussion

Figure 1 demonstrates the typical TSC curve of GaAs crystal, the dark current (stars) is also presented. Figure 2 shows the calculated TSC spectrum of GaAs crystal representing the difference between experimental TSC and dark current curves. TSC measurements carried out on the GaAs crystals in the temperature range of 10–300 K showed that there were two overlapped peaks in the TSC curve starting to exist nearly at 40 K and ending nearly at 140 K (Fig. 2). Therefore, the figures related to TSC measurements in this study were plotted in the 40–140 K temperature range. To change the initial density of the traps, the TSC spectra of GaAs crystal were recorded for different illumination times (0–60 sec) at constant heating rate of  $\beta = 0.2$  K/s. The shape of the TSC spectra and  $T_{max}$  values remained almost invariable for different values of illumination time. This result indicates that the observed trap may be considered under the monomolecular (slow retrapping) conditions. It was shown that traps are filled completely after nearly 60 sec. Therefore, the illumination time for TSC experiments was taken as 60 sec. Moreover, the experiment showed, that if the polarity of the illuminated sample surface is negative, the intensity of the TSC curve was highest. It means that the electrons are distributed in the crystal and then trapped. Therefore, the peak appearing in the TSC spectra of GaAs crystal can be assigned to the electron traps.



**Figure 1.** Typical TSC curve (open circles) of GaAs single crystal. The dark current (stars) is also shown.



**Figure 2.** Experimental TSC spectrum of GaAs crystal with heating rate of 0.2 K/s. Open circles are experimental data. Dash-dotted curves represent the decomposed peaks A and B. Solid curve shows total fit to experimental data.

As a result we have obtained a good fit using monomolecular kinetics for the experimental data. The solid line at Fig. 2 shows the data fitted by two peaks with activation energies  $E_{TA} = 44$  meV and  $E_{TB} = 50$  meV. the values of  $E_T$  and peak maximum temperatures ( $T_{mA} = 83.3$  and  $T_{mB} = 110.6$  K) were determined from the curve fit analysis.

#### 4. Conclusion

TSC measurements on the Ga-rich GaAs single crystals revealed that two electron trapping centers exist at 44 and 50 meV energy levels. Since the analysis of the experimental TSC curve suggests reasonable results under the model that assumes slow retrapping, the retrapping processes are negligible for the observed trap levels. As the crystals studied are not intentionally doped, the observed levels are thought to exist due to the presence of defects created during the growth of crystals probably Ga-rich defects such as As-vacancies or Ga interstitials and or unintentional contaminants like C.

#### References

- [1] Muszalski J., Babinski A., Korona K. P., Kaminska E., Piotrowska A., Kaminska M. and Weber E. R., First TSC and DLTS Measurements of Low Temperature GaAs, *A. Phys. Pol. A*, 80, 413-416, 1991.
- [2] Pavlovic M. and Desnica U. V., Precise determination of deep trap signatures and their relative and absolute concentrations in semi-insulating GaAs, *J. Appl. Phys.*, 84, 2018-2025, 1998.
- [3] Tomozane M. and Nannichi Y., A Simple Method to Determine the Capture Cross Section of Deep Levels in GaAs by Thermally Stimulated Current, *Jap. J. Appl. Phys.* 26 L283. 1987.
- [4] Tomozane M., Nannichi Y., Onodera I., Fukase T., and Hasegawa F., Analysis of Thermally Stimulated Current Spectroscopy in Semiinsulating GaAs. I. Initialization, *Jap. J. Appl. Phys.* 27, 260, 1988.
- [5] Filina L. I., Ilyashenko G., Vorobev Y. V., Karkhanin Y. I., and Sheinkman M. K., The thermally stimulated conductivity and the features of the process of recombination of charge carriers in semi-insulating GaAs(Cr), *Phys. Status Solidi A*, 39, 717-724, 1977.
- [6] Castagne M., Bonnafe J., Romestan J., and Fillard J. P., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Differential analysis of TSC spectra in GaAs semi-insulating material, 13, 5555, 1980.
- [7] Tomozane M. and Nannichi Y., Improved Thermally Stimulated Current Spectroscopy to Characterize Levels in Semi-Insulating GaAs, *Jap. J. Appl. Phys.* 25 L273, 1986
- [8] Suemitsu M., Sagae Y., and Miyamoto N., Thermally stimulated-current observation of hole traps in undoped semi-insulating GaAs and their photoquenching behavior, *J. Appl. Phys.*, 85, 3139-3141, 1999.
- [9] Tüzemen S. and Brozel M. R., An investigation of photo-quenching properties of LEC GaAs by using optical and electrical techniques, *Appl. Surf. Sci.*, 50, 395-399, 1991.
- [10] Tüzemen S. and Brozel M. R., Effect of non-stoichiometry on near-band-edge absorption and non-radiative recombination in bulk GaAs, *Mater. Sci. Eng. B.*, 14, 47-52, 1992.
- [11] Tüzemen S. and Yildirim T., Characteristics of near-band-edge absorption processes in bulk GaAs, *Physica E*, 25, 55-63, 2004.
- [12] Holmes D. E., Chen R. T., Elliott K. R., Kirkpatrick C. G., and Yu P. W., Compensation mechanism in liquid encapsulated Czochralski GaAs: Importance of melt stoichiometry, *IEEE Trans. Electron Devices*, 29, 1045-1051, 1982.

## MECHANICAL BEHAVIOUR OF COMPOSITE MATERIALS – WIND TURBINE BLADE CASE STUDY

### KOMPOZİT MALZEMELERİN MEKANİK DAVRANIŞI – RÜZGÂR TÜRBİN KANADI ÖRNEĞİ

Kadir KAYA <sup>a</sup>, Erdem KOÇ <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye, kadir.kaya@omu.edu.tr

<sup>b</sup> Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, Türkiye, erdemkoc@omu.edu.tr

#### Özet

Günümüzde rüzgar enerjisinden daha fazla yararlanmak amacıyla daha büyük boyutlarda rüzgar türbinleri geliştirilmektedir. Kanat boyutlarındaki artış nedeniyle ise kanadın ağırlığı ve kanada etki eden yükler artmakta kanadın mekanik tasarımı ve mekanik davranışının (gerilme ve şekil değiştirmeler) tespiti önem kazanmıştır. Bu çalışmada kanadın mekanik tasarımı ve mekanik davranışının belirlenmesi ile ilgili genel bir değerlendirme yapılmıştır. Ayrıca 2 MW'lık E-cam epoksi malzemeli bir kanadın farklı rüzgar hızlarındaki mekanik davranışı Sonlu Elemanlar Metodundan yararlanılan ANSYS Workbench yazılımı ile belirlenmiştir.

#### Anahtar kelimeler:

Rüzgar türbin kanatları, mekanik tasarım, mekanik davranış

#### Abstract

Nowadays, new wind turbines, which have bigger dimensions, were designed in order to benefit from wind energy better. Due to the increase in size of wind turbine, blade weight and forces acting on the blade were risen and the mechanical design and determination of the wind turbine blade were gained more importance. In this study, a general evaluation about the blade mechanical design and determination of the blade mechanical behaviour was performed. Also, mechanical behaviour of 2 MW wind turbine blade made of E-Glass Epoxy composite material was determined for different wind speed using ANSYS Workbench software, which use Finite Element Method.

#### Keywords:

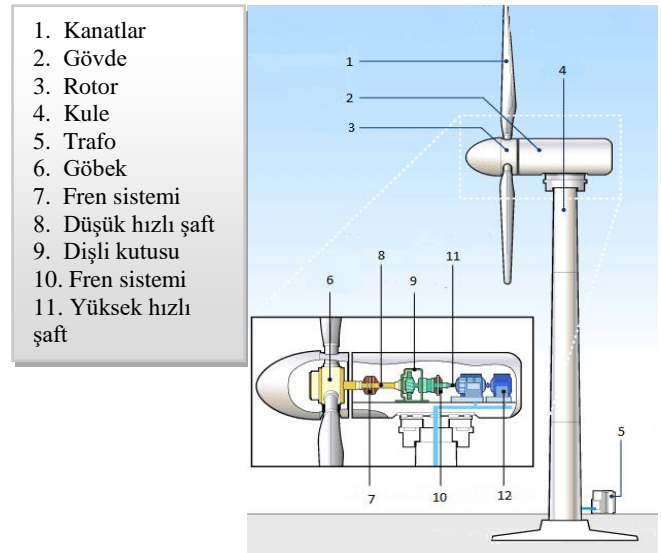
Wind turbine blades, mechanical design, mechanical behaviour

#### 1. Giriş

Günümüzde tüm sektörlerde enerjiden yararlanılmakta olup hayat standartlarının ve refah seviyesinin artması sonucu enerjiye olan talep sürekli artmakta, fosil yakıtların yakın gelecekte tükenerek olması, çevre kirliliği, küresel ısınma, değişken enerji maliyetleri gibi sebeplerle ülkeler yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer alan rüzgar enerjisi doğal ve temiz bir enerji kaynağıdır. Rüzgar enerjisinden yararlanmak amacıyla rüzgar türbinleri kullanılmakta olup rüzgar türbinleri dönme eksenine göre (yatay ve dikey eksenli rüzgar türbinleri) ve kanat sayısına göre (tek kanatlı, iki kanatlı, üç kanatlı ve çok kanatlı rüzgar türbinleri) farklı rüzgar türbinleri bulunmaktadır. Günümüzde tasarımlarının sağladığı avantajlar, verimlerinin (kapasite faktörlerinin) yüksek olması ve

maliyetlerinin uygunluğu nedeniyle yaygın olarak yatay eksenli üç kanatlı rüzgar türbinleri kullanılmaktadır.

Kule, jeneratör, dişli kutusu, göbek, elektrik-elektronik elemanlar ve kanattan meydana gelen rüzgar türbinleri (Şekil 1) kinetik enerji, mekanik enerji ve elektrik enerjisi döngüsüyle elektrik üretmektedir. Rüzgar türbinlerinde, kanatlarda alınan mekanik enerji düşük hızlı şaft, dişli kutusu ve yüksek hızlı şaft üzerinden jeneratöre aktarılmaktadır. Jeneratörde ise bu enerji elektrik enerjisine dönüştürülerek sisteme iletilmektedir.



Şekil 60. Rüzgar türbini genel yapısı [1]

Rüzgar türbinlerinde en fazla zorlanan bileşenlerden birisi olan kanat, rüzgar kaynaklı yükler, kanadın kendi ağırlığından kaynaklanan yükler, kanadın hareketinden kaynaklanan yükler ve işletme koşullarından kaynaklanan çeşitli yüklerle maruz kalmaktadır. Bu yükler nedeniyle kanatta çeşitli gerilmeler oluşturmakta, bu gerilmelerin kullanılan malzemeye özgü mukavemet sınırını aşması durumunda ise kanat ve türbinde çeşitli hasarlar, hatta türbinin komple parçalanması gibi sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Bu nedenle kanat tasarımı sırasında kanadın kullanım ömrü sırasında maruz kalabileceği durumlardaki mekanik davranışının değerlendirilmesi gerekmektedir.

Günümüzde kullanılan rüzgar türbin kanatları ticari ürünler olduğundan literatürde bu konu hakkında sınırlı bilgiler bulunmaktadır. Kim ve Kong (2000) yürüttükleri çalışmada 750 kW'lık bir kanat tasarım ve imalatı yapılmış, ayrıca kanadın farklı rüzgâr hızlarındaki mekanik davranışını teorik ve deneysel olarak incelemiştir [2]. Jensen yürüttüğü



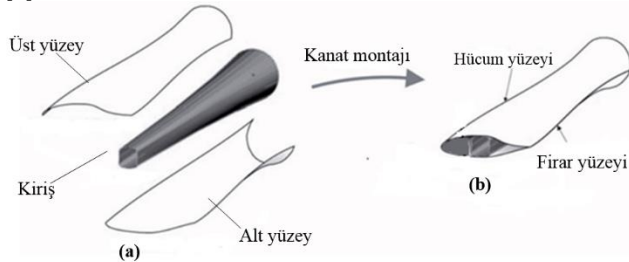
çalışmada 34 m'lik bir kanadın ve bazı kanat bileşenlerinin mekanik mekanik davranışını numerik ve deneysel olarak incelemiştir [3]. Hermann ve Raiaurai yaptıkları çalışmalarda ANSYS programında rüzgâr türbin kanadının burkulma ve serbest titreşim analizini yapmışlardır [4]. Grujic yaptığı çalışmada 70 m/s'lik rüzgâr hızlı bir fırtınada yatay eksensli rüzgâr türbin kanadının şekil değişimi ve eşdeğer gerilme dağılımını incelemiştir [5].

Bu çalışmada, günümüzde yaygın olarak kullanılan yatay eksensli üç kanatlı rüzgâr türbinlerinde kullanılan rüzgâr türbin kanatları, kanat mekanik tasarımı ve kullanılan malzemeler ile kanadın imalatı ve kanadın mekanik davranışı ile ilgili genel bir değerlendirme yapılmıştır. Ayrıca kanadın mekanik davranışının belirlenmesinde örnek bir çalışma olması amacıyla 2 MW'lık bir rüzgâr türbin kanadının farklı rüzgâr hızlarındaki mekanik davranışı incelenmiştir.

## 2. Rüzgâr Türbin Kanatları

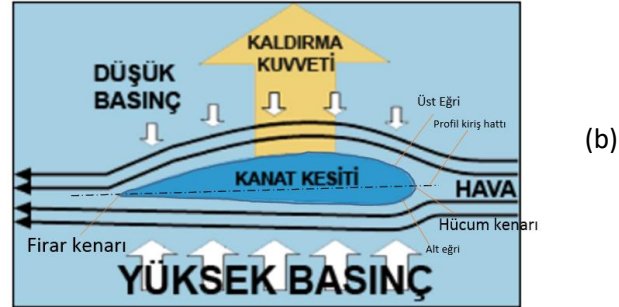
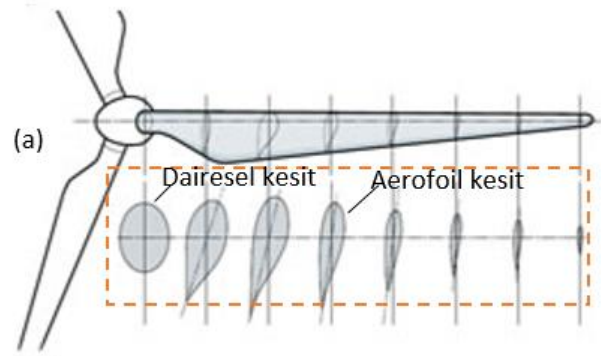
### 2.1 Kanat Yapısı ve Özellikleri

Günümüzde yaygın olarak kullanılan rüzgâr türbinlerinde kanat, dış yapı (kabuk yapı) ve iç destek elemanından (kiriş) meydana gelmektedir (Şekil 2). Bu bileşenlerden dış yapı, kanadın aerodinamik formunu oluşturmaktadır olup tasarımında aerodinamik tasarım parametreleri dikkate alınmaktadır. İçyapı ise kanada etki eden yüklerle karşı kanadın dayanımını sağlamakta olup içyapının tasarımında mekanik tasarım esasları dikkate alınmaktadır [6].



Şekil 61. Rüzgâr türbin kanat bileşenleri ve montajı [6]

Kanat aerodinamik formu farklı büyüklüklerde dairesel ve aerofoil (farklı eğrilik yarıçaplarına sahip eğriler kullanılarak oluşturulan kanat profili) kesitli kısımlardan oluşmaktadır (Şekil 3a). Kanat bağlantı noktasına yakın bölgelerde dairesel kesite, diğer bölgelerde ise aerofoil kesite sahiptir. Kanatta kullanılan aerofoil kesitler, kanat yüzeyleri arasında basınç farkı oluşturarak türbinden güç üretimi sağlayan aerodinamik kaldırma kuvvetini elde etmek amacıyla kullanılmaktadır (Şekil 3b).



Şekil 62. Kanat kesitleri ve kaldırma kuvveti oluşumu [1,6]

### 2.2 Kanatta Kullanılan Malzemeler

Rüzgâr türbin kanatlarında kullanılacak malzemelerin;

- Kanada etki eden yüklerle dayanabilecek özellikte olması,
  - Kanada etki eden yerçekimi kuvvetlerinin azaltılması için düşük yoğunlukta olması,
  - Yorulma ömrünün uzun olması,
- istenmektedir.

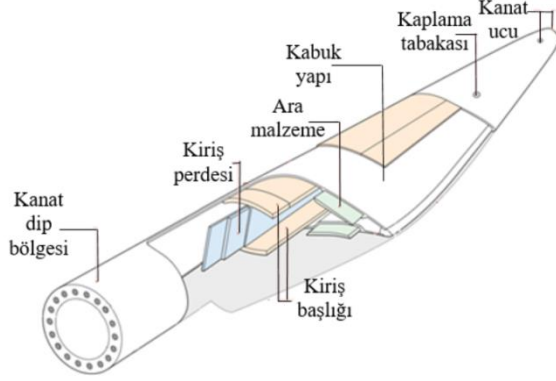
Rüzgâr türbin kanatlarında kullanılan bazı malzemelerin belirlenen mekanik özellikleri (özellikler, kopma mukavemeti, elastiklik modülü ve yorulma mukavemeti) ile malzemenin etki eden yükler karşısında şekil değiştirmeden kalma yeteneği olarak bilinen rijitlik parametreleri (özellikler, kırılma mukavemeti, özellikler, elastiklik modülü) Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 11. Rüzgâr türbin kanatlarında kullanılan bazı malzemelerin mekanik özellikleri [7]

	Özellikler ( $\rho$ ) /cm <sup>3</sup>	Kopma Mukavemeti ( $\sigma_b$ ) /N/mm <sup>2</sup>	Elastiklik modülü (E) /kN/mm <sup>2</sup>	Yorulma mukavemeti ( $\sigma_{-1}$ ) /10 <sup>7</sup> N/mm <sup>2</sup>
Çelik (St52)	7,85	520	210	60
Alüminyum alaşımı (AlZnMgCu)	2,7	480	70	40
Alüminyum alaşımı (AlMg5)	2,7	236	70	20
Titanyum alaşımı	4,5	900	110	-
Cam fiber/epoksi kompozit	1,7	420	15	35
Karbon fiber/epoksi kompozit	1,4	550	44	100
Ağaç (Sitka Spruce)	0,38	≈65	≈8	≈20
Ağaç/Epoksi kompozit	0,58	≈75	≈11	≈35

Çizelgeden cam elyaf ve karbon elyaf kompozitlerin kanat malzemesinden beklenen yüksek dayanım, düşük yoğunluk ve yüksek yorulma direnci özelliklerine sahip olduğu görülmektedir.

Modern rüzgâr türbin kanatlarında (Şekil 4), kanat kök bölgesi ile kanat dış yapısı cam elyaf ya da karbon elyaf takviyeli epoksi kompozit malzemelerden, iç destek yapı olarak bilinen kiriş perdesi ile kiriş başlığı ise sandviç kompozit malzemelerden imal edilmektedir. Ayrıca kanadın en dış kısmında poliüretan boya ya da jel coat kaplama tabakası bulunmaktadır.

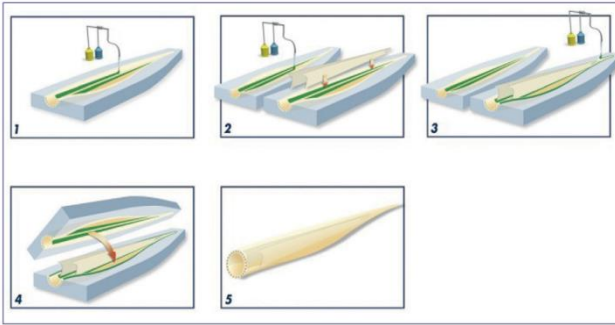


Şekil 63. Modern rüzgâr türbin kanadı [1]

### 2.3. Kanadın İmalatı

Kompozit rüzgar türbin kanatları imalinde, el yatırma, vakum torbalama ve vakum infüzyon gibi kompozit malzeme imalatı yöntemleri kullanılmaktadır.

Alt ve üst dış yapı ve kiriş elemandan oluşan rüzgar türbin kanadının imalatı temel olarak dış kabukların yukarıda bahsedilen imalat yöntemlerinden birisi ile üretilmesi (1) daha sonra alt ve üst dış kabuklarla kiriş yapının uygun yapıştırıcılar kullanılarak birleştirilmesi (4) şeklindedir.



Şekil 64. Kanat imalat aşamaları [8]

## 3. Yatay Eksenli Türbin Kanadın Mekanik Tasarımı

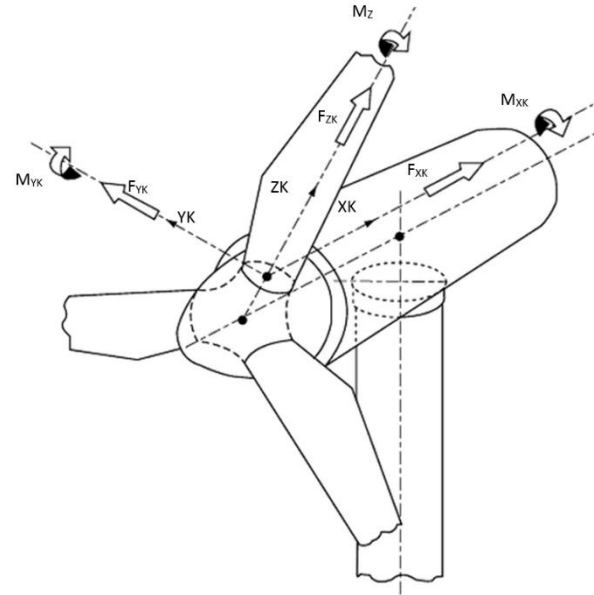
Rüzgar türbin kanatları, akışkan kaynaklı dinamik yüklemelere maruz kalan homojen olmayan yapıya sahip elemanlardır. Günümüzde kanat boyutlarındaki artış sonucu ortaya çıkan mukavemet problemleri nedeniyle kanadın mekanik tasarımı daha önemli hale gelmiş olup

kanadın mekanik tasarımı için kanada etki eden yükler ve kanadın zorlanma halleri gibi kanadın mekanik tasarım parametrelerinin değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu kısımda bu parametreler incelenmiştir.

### 3.1 Kanada Etki Eden Yükler

Rüzgâr türbin kanatları, rüzgârın neden olduğu **aerodinamik yükler**, kanadın ağırlığından kaynaklanan **yerçekimi yükleri**, kanadın hareketinden kaynaklanan **santrifüj kuvvetleri**, kanadın ve türbinin yön değiştirmesinden kaynaklanan **jiroskop kuvvetleri** ve **işletme koşullarından kaynaklanan çeşitli yükler** olarak sınıflandırılmaktadır [7, 9]. Rüzgâr türbinleri bu yükler altında öngörülen kullanım ömründe sağlıklı bir şekilde çalışabilmelidir. Bu nedenle kanat tasarımında kanada etki yüklerin değerlendirilmesi gerekmekte olup yapılan çalışmalarda kanada etki eden kuvvetleri ve kanadın zorlanma hallerini incelemek için kanat koordinat sistemi tanımlanmıştır (Şekil 6).

Kanat koordinat sisteminde; XK, YK ve ZK koordinat düzlemlerini,  $F_{XK}$ ,  $F_{YK}$  ve  $F_{ZK}$  sırasıyla XK, YK ve ZK yönlerindeki kuvvetleri,  $M_{XK}$ ,  $M_{YK}$  ve  $M_{ZK}$  ise XK, YK ve ZK yönlerindeki momentleri temsil etmektedir. Kanada etki eden yüklerden; **aerodinamik yükler a**, **yerçekimi yükleri y**, **santrifüj (atalet) yükleri ise s** sembolüyle gösterilmektedir.



Şekil 65. Kanat koordinat sistemi [10]

Kanat koordinat sisteminde kanada, XK yönünde aerodinamik, yerçekimi ve santrifüj yükler; YK yönünde aerodinamik ve yerçekimi yükleri; ZK yönünde ise yerçekimi ve santrifüj yükler etki etmektedir.

$$F_{XK} = F_{XKa} + F_{XKy} + F_{XKs} \quad (1)$$

$$F_{YK} = F_{YKa} + F_{YKy} \quad (2)$$

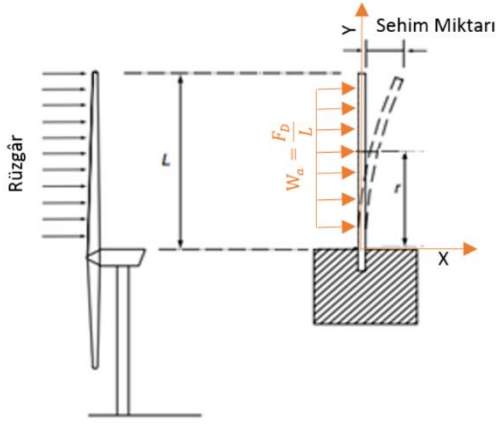
$$F_{ZK} = F_{ZKy} + F_{ZKs} \quad (3)$$

### 3.2 Kanadın Zorlanma Halleri

Rüzgar türbin kanatları maruz kalınan yüklemeler nedeniyle zorlanmalara maruz kalmakta olup bu kısımda kanadın zorlanma halleri incelenmiştir.

#### Aerodinamik yükler nedeniyle oluşan eğilme (flapwise bending)

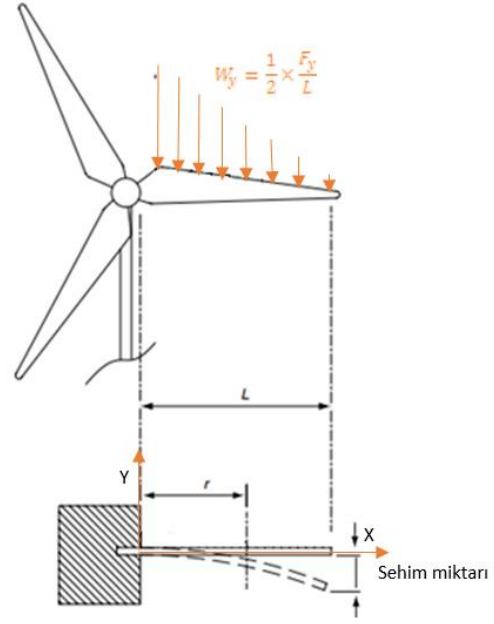
Rüzgar türbin kanatları, kanadın hücum tarafına etki eden aerodinamik yükler nedeniyle eğilme momentine maruz kalmaktadır. Bu durumda kanadın eğilme halinin değerlendirilmesi için kanat bir ankastre kiriş olarak kabul edilmekte ve kanadın eğilme hali değerlendirilmektedir. Kanadın aerodinamik yükler nedeniyle eğilmesi ve bu durum için kullanılan yapısal model Şekil 7'de verilmiştir. Kanat, aerodinamik sürüklenme kuvveti ( $F_D$ ) etkisiyle eğilmeye zorlanmaktadır. Bu kuvvet kanadın bütün yüzeyine aynı oranda etki ettiğinden kanadı eğmeye zorlayan kuvvet, sürüklenme kuvvetinin birim uzunluğuna tekabül eden yayılı yük olarak değerlendirilmektedir ( $F_D/L$ ).



Şekil 66. Aerodinamik yükler nedeniyle kanadın eğilmesi [11]

#### Yerçekimi yükleri nedeniyle oluşan eğilme (Edgewise Bending)

Rüzgar türbin kanatları, kanadın kendi ağırlığından kaynaklanan yerçekimi yükleri nedeniyle de eğilmeye zorlanan kanadın eğilme halinin değerlendirilebilmesi amacıyla kanat bir ankastre kiriş olarak kabul edilmekte, kanada etki eden yerçekimi yükleri üçgen yayılı yük olarak değerlendirilmektedir. Kanadın yerçekimi yükleri nedeniyle eğilme halinin değerlendirilmesinde kullanılan yapısal model Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 67. Yerçekimi yükleri nedeniyle kanadın eğilmesi [11]

### 3.3 Kanatta Oluşan Gerilmeler

Rüzgar türbin kanatlarında maruz kalınan yüklemeler nedeniyle normal gerilmeler ve kayma gerilmeleri oluşmakta olup bu kısımda bu gerilmeler incelenmiştir.

Rüzgar türbin kanatlarında eğilme zorlanmaları nedeniyle normal gerilmeler ile kanadın formu nedeniyle gelen rüzgar tarafından burulmaya zorlanmakta ve kanatta kayma gerilmeleri oluşmaktadır [12]. Kanatta oluşan kayma gerilmeleri normal gerilmelere göre çok düşük seviyelerdedir.

Kanat, aynı anda hem normal hem de kayma gerilmelerine maruz kaldığından kanadın mekanik zorlanmasının değerlendirilmesi için birleşik mukavemet hallerinden (eşdeğer gerilmeler) yararlanılmalıdır. Uygulamada birleşik mukavemet hallerini değerlendirmek için çeşitli eşdeğer gerilmeler bulunmakta olup yapılan çalışmalarda eşdeğer gerilmeler belirlenirken yaygın olarak Maksimum Şekil Değiştirme Enerjisi Hipotezinden (Von-Mises Kriteri) kullanılmaktadır. Bu kriter gereğince eşdeğer gerilme,

$$\sigma_{eş} = \sqrt{\sigma^2 + 3\tau^2} \quad (4)$$

şeklinde [13].

### 4. Kanadın Mekanik Davranışının Belirlenmesi

Rüzgar türbin kanatlarında yukarıda izah edilen yükleme koşulları nedeniyle gerilme ve şekil değiştirmeler oluşmaktadır. Kanadın işletme döneminde maruz kalacağı yüklemeler altında sağlıklı bir şekilde çalışabilmesi için kanadın farklı rüzgar hızlarındaki mekanik davranışının (kanata oluşan gerilme ve şekil değiştirmeler) değerlendirilmesi gerekmektedir.

Günümüzde rüzgar türbin kanatları kompozit malzemeler kullanılarak imal edilmekte olup anizotropik (malzeme bütün doğrultularda aynı özelliklere sahip değildir) bir yapıya sahiptir. Anizotropik yapıların mekanik davranışının değerlendirilmesi için Hill, Hofmann, Maksimum Gerilme,

**Maksimum Şekil Değişirme ve Tsai-Wu** çeşitli kırılma varsayımlarından yararlanılmaktadır. Bu kriterlere göre maruz kalınan kuvvetler nedeniyle yapıda hasar oluşup oluşmayacağıının belirlenmesinde kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmalarda kanadın mekanik davranışının belirlenmesinde yaygın olarak **Tsai-Wu** kriteri kullanılmakta olup bu kriterle göre kırılma kontrolü için koordinat sisteminin bütün eksenlerinde oluşan farklı gerilmeleri değerlendirerek, yapıda kırılma (hasar) olup olmayacağıının belirlenmesi amacıyla bir Kırılma İndeksi (Kİ) tanımlanmaktadır. Bu indeks;

$$KI = F_1 \sigma_x + F_2 \sigma_y + F_3 \sigma_z + 2F_{12} \sigma_x \sigma_y + F_{13} \sigma_x \sigma_z + 2F_{23} \sigma_y \sigma_z + F_{11} \sigma_x^2 + F_{22} \sigma_y^2 + F_{33} \sigma_z^2 + F_{44} \tau_{yz}^2 + F_{55} \tau_{xz}^2 + F_{66} \tau_{xy}^2 \quad (5)$$

denklemden yararlanılarak belirlenmekte olup normal gerilmeler ve kayma gerilmelerinin önündeki katsayılar Çizelge 2'de verilmiştir. Denklemlerde yer alan  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$  normal gerilmeler,  $\tau_{xy}, \tau_{xz}$  ve  $\tau_{yz}$  kayma gerilmeleri olup bu değerler deneysel olarak belirlenmektedir. Ayrıca bu katsayıların belirlenmesinde kullanılan u simgesi uç (limit) gerilme değerini, ç simgesi çekme gerilmesini, b simgesi ise basma gerilmesini ifade etmektedir [14]

Tsai-Wu kriterine göre hasar kontrolünde Kİ değerine bakılmakta olup bu değer 1'den büyük olduğunda yapıda hasar olduğu kabul edilmektedir [14].

**Çizelge 12.** Tsai -Wu kriteri katsayıları [14]

$F_1 = \frac{1}{(\sigma_{x\phi}^u - \sigma_{xb}^u)}$	$F_{12} = -\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\sigma_{x\phi}^u \sigma_{xb}^u \sigma_{y\phi}^u \sigma_{yb}^u}}$
$F_2 = \frac{1}{(\sigma_{y\phi}^u - \sigma_{yb}^u)}$	$F_{13} = -\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\sigma_{x\phi}^u \sigma_{xb}^u \sigma_{z\phi}^u \sigma_{zb}^u}}$
$F_3 = \frac{1}{(\sigma_{y\phi}^u - \sigma_{yb}^u)}$	$F_{23} = -\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\sigma_{y\phi}^u \sigma_{yb}^u \sigma_{z\phi}^u \sigma_{zb}^u}}$
$F_{11} = \frac{1}{\sigma_{x\phi}^u \sigma_{xb}^u}$	$F_{22} = \frac{1}{\sigma_{y\phi}^u \sigma_{yb}^u}$
$F_{33} = \frac{1}{\sigma_{z\phi}^u \sigma_{zb}^u}$	$F_{44} = \frac{1}{\tau_{yz}^u^2}$
$F_{55} = \frac{1}{\tau_{xz}^u^2}$	$F_{66} = \frac{1}{\tau_{xy}^u^2}$

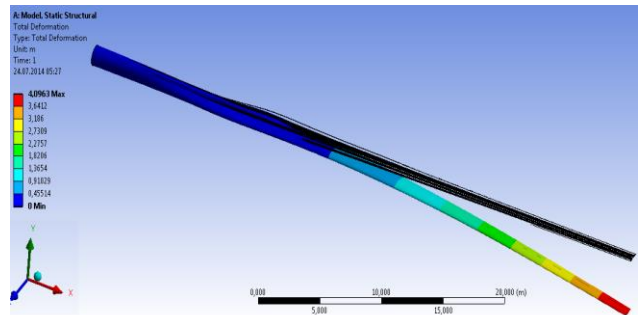
Günümüzde kullanılan rüzgar türbin kanatları büyük boyutlardaki karmaşık yapılar olduğundan sonlu elemanlar metodu gibi numerik yaklaşımlardan yararlanmak problemin çözümünü kolaylaştıracaktır. Bu amaçla, bu çalışmada yukarıda anlatılan kanat mekanik davranışının teorik olarak belirlenmesine örnek olarak 2 MW'lık E-Cam malzemeli kanadın farklı rüzgar hızlarındaki mekanik davranışı Sonlu Elemanlar Metodundan yararlanarak ANSYS Workbench yazılımında incelenmiştir. Bu amaçla kanadın şekil değişimleri ve kırılma indeksi dağılımları değerlendirilmiş elde edilen bulgular ve tartışma bölümünde verilmiştir.

## 5. Bulgular ve Tartışma

ANSYS Workbench yazılımında kanadın mekanik davranışının değerlendirilmesi için ilk olarak kanat ve etrafındaki akış ortamının katı modelinin oluşturulmuştur [1]. Daha sonra akışkan-yapı etkileşim analizi yapılarak farklı rüzgar hızlarında kanatta oluşan şekil değişimleri ve kanadın kırılma indeksi dağılımları belirlenmiştir.

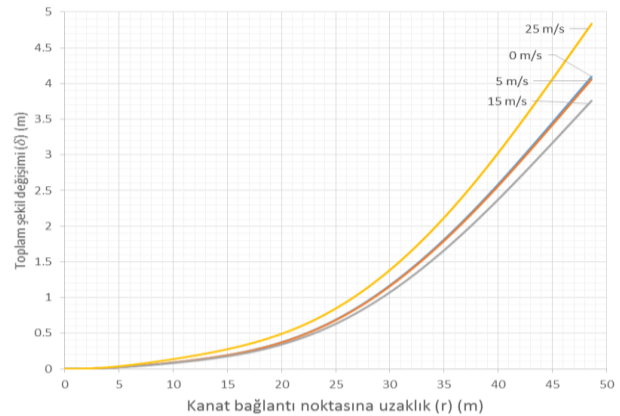
Kanat, maruz kalınan yükler nedeniyle farklı yönlerde şekil değişimine uğramaktadır. Rüzgârsız ortamda kanatta oluşan toplam şekil değişimi (x, y ve z yönlerindeki şekil değişiminin bileşkesi) Şekil 9'da verilmiştir.

Şekilden kanatta oluşan şekil değişiminin 0 ile 4.0963 m aralığında değiştiği görülmektedir. Ancak şekilden kanatta oluşan şekil değişimi de tam olarak belirlenemediğinden kanatta oluşan şekil değişiminin kanat uzunluğu boyunca değişimi belirlenerek Şekil 10' da verilmiştir.



**Şekil 68.** Rüzgârsız ortamda kanadın şekil değişimi [6]

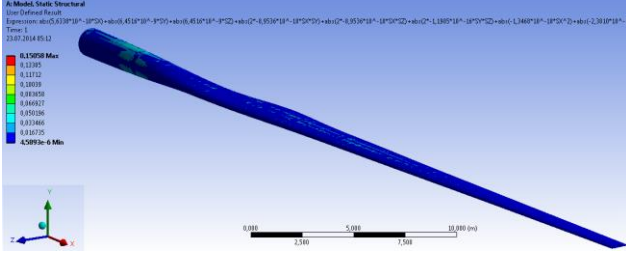
Şekilden kanadın deformasyonunun kanat bağlantı noktasından kanat ucuna doğru düzgün bir şekilde arttığı görülmektedir. Ayrıca 0-15 m/s rüzgâr hız aralığında rüzgâr hızı arttıkça kanadın deformasyon miktarının azaldığı, 15-25 m/s rüzgâr hız aralığında ise rüzgâr hızı arttıkça kanadın deformasyon miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarda kanat ucundaki şekil değişiminin, kanat uzunluğunun %10'unu geçmemesi önerilmektedir. Bu çalışmada kanadın en büyük şekil değişiminin 25 m/s'lik rüzgâr hızında kanat ucunda olduğu görülmekte olup bu değer literatürdeki kritik seviyeye [5] yakın bir büyüklüktür.



**Şekil 69.** Farklı rüzgâr hızlarında kanadın şekil değişimi [6]

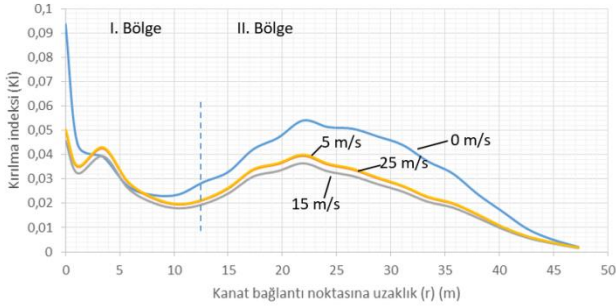


Tsai-Wu kriterine göre hasar kontrolünde 15 m/s'lik rüzgar hızında kanadın kırılma indeksi dağılımı Şekil 11'de verilmiştir. Şekilden kanadın kırılma indeksinin en yüksek değerinin 0.150158 olduğu görülmesine rağmen kanadın herhangi bir noktasındaki kırılma indeksi değeri net bir şekilde belirlenememektedir. Bu nedenle farklı rüzgar hızlarında kanadın kırılma indeksi dağılımının kanat uzunluğu boyunca değişimi bulunarak Şekil 12'de verilmiştir.



Şekil 70. 15 m/s'lik rüzgar hızında kanadın kırılma indeksi dağılımı [6]

Şekilden kanadın kırılma indeksi dağılımının I. Bölgede kanat ucunda 0.1 değerinde olduğu, daha sonra ise azalarak I. Bölgenin sonunda 0.025 değerini aldığı; II. Bölgede ise 0.025 değerinden önce 0.056 değerine yükseldiği daha sonra ise azalarak kanat ucunda sıfıra yaklaştığı görülmektedir. Ayrıca 0-15 m/s aralığındaki rüzgar hızlarında kırılma indeksinin rüzgar hızı arttıkça azaldığı; 15-25 m/s aralığındaki rüzgar hızlarında ise rüzgar hızı arttıkça, arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 71. Farklı rüzgâr hızlarında kırılma indeksi dağılımı [6]

## 6. Sonuçlar ve Öneriler

Rüzgâr türbinlerinde kanadın işletme koşullarında sağlıklı bir şekilde çalışabilmesi gerekmektedir. Bu nedenle kanat tasarımı yapılırken kanadın kullanım ömrü boyunca maruz kalabileceği yükler, kanadın zorlanma halleri gibi mekanik tasarım kriterlerinin dikkate alınması gerekmektedir. Bu çalışmada kanadın mekanik tasarımı genel olarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Rüzgâr türbinlerinde kanada rüzgârdan kaynaklanan aerodinamik yükler, kanadın ağırlığından kaynaklanan yerçekimi yükleri, kanadın hareketinden kaynaklanan santrifüj yükleri, kanadın ve türbinin yön değiştirmesinden kaynaklanan jiroskop kuvvetleri ile

işletme koşullarından kaynaklanan çeşitli yükler etki etmektedir.

2. Kanada, kanat koordinat sistemine göre XK yönünde aerodinamik, yerçekimi ve santrifüj yükler, YK yönünde aerodinamik ve yerçekimi yükleri, ZK yönünde ise yerçekimi ile santrifüj yükler etki etmektedir.
3. Kanat aerodinamik yükler nedeniyle rüzgâr yönünde, yerçekimi yükleri nedeniyle ise yer çekim ivmesi yönünde eğilmeye zorlanmaktadır.
4. Bu çalışmada anlatılan akışkan-yapı etkileşim analiz modeliyle kanadın farklı rüzgâr hızlarındaki aerodinamik performansı ve mekanik davranışı belirlenebilmektedir.
5. Bu çalışmada kullanılan yöntemle akışkan kaynaklı yüklemelere maruz kalan uçak kanadı, rüzgar türbin kanadı gibi sistemlerin mekanik davranışı değerlendirilebilmektedir.

## Kaynaklar

- [1] Kaya, K. Koç, K. 2015. Yatay eksenli rüzgar türbinlerinde kanat profil tasarımı ve üretim esasları, Mühendis ve Makina, 56, 670, 38-48 s.
- [2] Kong, C., Kim, J., 2000. Structural design of medium scale composite wind turbine blade, KSAS International Journal, 1, 92-102.
- [3] Jensen, F.M.; Falzon, B.G.; Ankersen, J.; Stang, H., 2006. Structural testing and numerical simulation of a 34 m composite wind turbine blade. Compos. Struct, 76, 52-61.
- [4] Hermann, T.M.; Mamarthupatti, D.; Locke, J.E., 2005. Postbuckling analysis of a wind turbine blade substructure. J. Sol. Energy Eng, 127, 262-280.
- [5] Grujicic, M.; Arakere, G.; Sellappan, V.; Vallejo, A.; Ozen, M., 2010. Structural-response analysis, fatigue-life prediction and material selection for 1 MW horizontal-axis wind-turbine blades. J. Mater. Eng. Perform, 19, 780-801.
- [6] Kaya, K., 2014. Rüzgâr türbin kanadının mekanik tasarım esasları, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 191 s.
- [7] Hau, E., 2006. Wind turbines fundamentals, technology, application, economics. Second Edition, ISBN 10-3-540-24240-5, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany.
- [8] Subrahmanian, K.P. ve Dubouloz, F., 2009. Adhesives for bonding wind turbine blades, Reinforced Plastics
- [9] Xiong, L. Xianmin, Z. Gangqiang, L. Yan, C. Zhiqian, Y. 2010. Dynamic response analysis of rotating blade of horizontal axis wind turbine, Wind Engineering, 34, 5, 543-560.
- [10] DNV, 2002. Guidelines for design of wind turbines, Second Edition, ISBN 87-550-2870-5, Denmark.



[11] Schubel, P. J., ve Crossley, R. J., 2012. Wind turbine blade design, *Energies*, 5, 3245-3449"

[12] Söker, H., 2013. Loads on wind turbine blades, *Advances in wind turbine blade design and materials*, ISBN 978-0-85709-426-1, Woodhead Publishing, Cambridge, UK.

[13] Koç E., 2015. Makina Elemanları ,Cilt I, ISBN 978-605-9942-07-2, Akademisyen Kitapevi, Adana.

[14] Chen, X. Zhao, W. Zhao, X.L. Xu, J.Z., 2014. Failure test and finite element simulation of a large wind turbine composite blade under static loading, *Energies*, 7, 2274-2297.

# EFFECT OF TEMPERATURE ON LOW-COST CuO THIN FILM GAS SENSING PROPERTIES GROWN BY SUCCESSIVE IONIC LAYER ADSORPTION AND REACTION (SILAR) METHOD

Irmak KARADUMAN<sup>1</sup>, Tuğba ÇORLU<sup>1</sup>, Memet Ali YILDIRIM<sup>2</sup>, Aytunç ATEŞ<sup>3</sup>, Selim ACAR<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Science Faculty, Gazi University, Ankara, Turkey

<sup>2</sup>Department of Electrical and Electronic Engineering, Engineering Faculty, Erzincan University, Turkey

<sup>3</sup>Department of Material Engineering, Engineering and Natural Sciences Faculty, Yıldırım Beyazıt University, Turkey  
sacar@gazi.edu.tr

## Abstract

We report a low-cost successive ionic layer adsorption and reaction method (SILAR) to synthesize nanocrystalline CuO thin film. The gas sensing properties of nanocrystalline CuO thin film have been worked as a function of measurement temperature and gas concentration. The maximum response was found 27 % at 250°C for 50 ppm ammonia (NH<sub>3</sub>) gas concentration. In this operating temperature, nanocrystalline CuO thin film exhibited 10 % response towards 5 ppm NH<sub>3</sub> gas concentration. The gas sensing property demonstrates that as-prepared nanocrystalline CuO thin film have potential applications in the detection of ammonia.

**Keywords:** Gas Sensors, Successive Ionic Layer Adsorption And Reaction method, Ammonia

## 1. Introduction

Ammonia is a colourless gas with a special smell and is very harmful to the human body. It is a highly toxic agent, as it has the potential to harm tissues and affect the immune system [1]. The major industrial application concerns agriculture, particularly in the production of fertilizers [2-3]. Ammonia gas is an extremely important bulk chemical widely used in plastics, explosives, and automotive industry [3]. In the food industry ammonia is also an important indicator [3]. Because of this reason, Detecting ammonia for low levels is very important.

Copper oxide (CuO) is a monoclinic, semiconductor material with a band gap of 1.21–2.1 eV [4]. It is generally accepted that the source of the p-type conductivity of CuO includes both cation vacancies and also excess oxygen. [4-5]. As a gas-sensing element, CuO is also an attractive material. Recent works have shown that CuO thin films are a very promising material for the gas sensing applications [6-8]. A variety of techniques can be used for depositing CuO thin films [9-10]. Among other technologies to fabricate the films, chemical methods are the most simple and the cheapest ones. In particular, SILAR method is an attractive since the film is possible to produce in a nanometer range which have high sensitivity [11].

SILAR method is a simple chemical method in which deposition takes place by successive adsorption of metallic ions and reaction with chalcogenide ions takes place. It is one of the suitable chemical methods used for large area formation of metal oxides in which the thin films are obtained by immersing a substrate into separately placed cationic and anionic precursor solutions [12-13]. The

deposition rate and thickness of the film can be easily controlled by changing the deposition cycle. There is no restriction on the substrate material, dimensions, or surface profile to be used [14].

In the present work, we have successfully deposited CuO nanostructure on glass substrates with SILAR method. We report here, the growth mechanism and the effect of temperature on CuO nanostructure in ammonia sensing. The results demonstrate that CuO sample can be used in the production of gas sensing materials offering low cost and high response.

## 2. Experimental

In this work, CuO thin film was synthesized on glass substrate using SILAR method at room temperature and ambient pressure. The cationic precursor consists of copper sulfate (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) complexed with NH<sub>4</sub>OH, with Cu:NH<sub>3</sub> molar ratio of 1:10 at pH 11.0. The anionic precursor was hot deionized water maintained at 90 °C. The concentration values defined for the copper (Cu) solution was 0.1 M and the molar ratio of Cu:NH<sub>3</sub> is 1:8 obtained for CuO thin film as a result of several experiments. To deposit CuO thin film, The substrate immersed in the precursor solution to create a thin liquid film containing ([Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>) on the substrate, after that it immersed immediately the withdrawn substrates in hot water (90 °C) to form a CuO layer. The substrate dried in the air and rinsed in a deionized water. Thus one SILAR cycle of CuO deposition was completed. The film thicknesses were measured by a J.A. Woolam Co, Inc. V-VASE Spectroscopic Ellipsometer. Surface morphology was studied using the JEOL JSM-6060 LV model SEM.

The gas sensing measurement was performed computer controlled measurements system within a closed test chamber equipped with appropriate inlet and outlet for gas flow. A constant bias voltage was applied on the sensor, the current was measured and recorded (Keithley 2400 sourcemeter). The gas sensing measurements were done in air and air-NH<sub>3</sub> mixture under atmospheric conditions in the concentration range of 5-50 ppm by monitoring changes in the sensor resistance. Dry air was used as the carrier gas, which is 99.999% purity. The flow rate of the dry air undergoing testing was fixed at 500 cm<sup>3</sup>/min during the measurements. In order to observe the behavior of different concentrations under the same conditions the airflow rate must be kept constant. Relative humidity (was about 25%) was kept constant during all measurements. The gas and dry air flow rates were precisely manipulated using computer controlled mass flow controllers (MKS). A LakeShore 325 temperature controller with platinum RTDs

was used to maintain a constant temperature. Silver wires were affixed to the top of the surface of the samples with silver paste. Before NH<sub>3</sub> was sent to the chamber, sample was exposure the dry air for 30 min in order to determine the stability of the sensor.

### 3.Results and Discussions

The SEM image of CuO sample is shown in Fig. 1. As it is seen from the image all substrate is covered successfully with CuO. The film does not have a smooth and homogeneous surface morphology with holes and cracks [13].

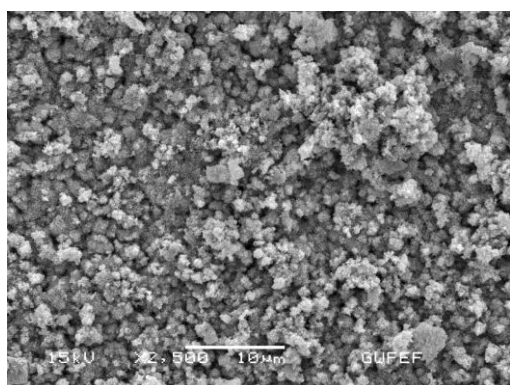


Figure 1. SEM image of sample

Humidity is known to affect the electrical response of gas sensors [15]. It was found that the nanocrystalline sensors reveal decreased resistance with the interactions of water molecules, which is more prominent under high humidity levels. It is proposed that the decreased resistance could be ascribed to the facilitated proton exchange in the presence of humidity. Because of this reason, Relative humidity (was about 25%) was kept constant during all measurements.

Fig. 2 shows the effect of the operating temperature upto 250 °C on gas sensitivity of CuO sample when exposed 50 ppm NH<sub>3</sub> gas concentration. Below 160 °C, the sample gives no response. The response increase with operating temperature reaches to the maximum at 250 °C. The highest response was observed at 250 °C. It is well known that the response of a sensor is influenced by its operating temperature [14]. This behavior can be explained with the mechanism of gas adsorption and desorption on metal oxide gas sensors [15-17]. The species of oxygen molecules differ in their adsorption process on the metal oxide surfaces as a function of temperature. At lower operating temperature, more number of O<sup>2-</sup> sites were created on the surface, but, the sensor response can be restricted by the lower rate of adsorption of gas molecules [18]. When the temperature increase, oxygen molecules begin to have more energy. But oxygen molecules are unstable in high temperatures and the reaction rate between the sensing surface and oxygen molecules begin to decrease [19]. For these reason a specific temperature range which is not too high or too low is selected in the gas sensor measurements.

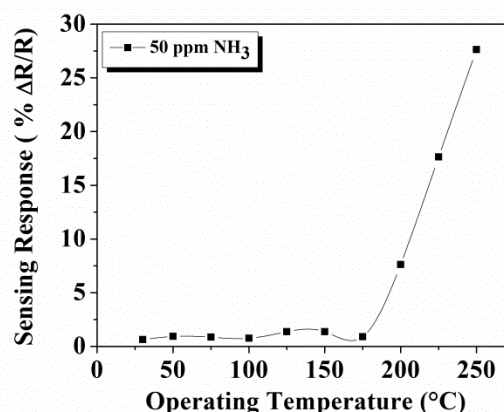


Figure2. The response of sample versus operating temperature

The results indicate that the sample at higher temperature shows more response. while the best response is obtained at 250 °C. The gas sensing measurements were carried out at 250 °C from 5 ppm to 50 ppm as shown in Fig 3.

The response increases with increasing gas concentrations. Nanocrystalline CuO thin film exhibited 10 % response towards 5 ppm NH<sub>3</sub> gas concentration. The maximum response was found 27 % for 50 ppm gas concentration. It can be seen from fig 3, sample exhibits a very good linearity. Pearson's r value is found 0.99933 and Adj. R- square value is found 0.99848 from the fitting curve.

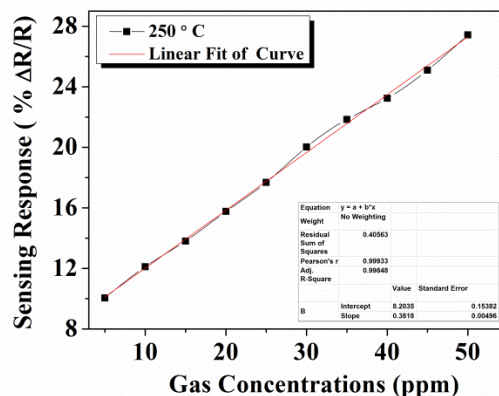


Figure 3. The response of sample as a function of gas concentrations from 5 ppm to 50 ppm at 250 °C

Fig 4 shows the response and recovery times for different gas concentrations at 250 °C. The response time is calculated 25 s and recovery time is 37 s for 5 ppm, however, response time is calculated 6 s and recovery time is 14 s for 50 ppm NH<sub>3</sub> gas concentration.

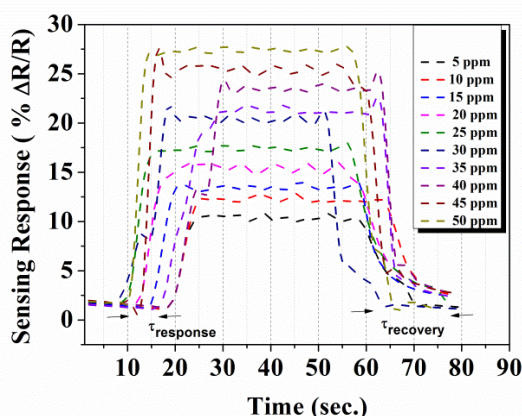
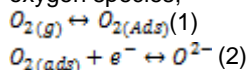


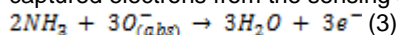
Figure 4. The response and recovery times of sample as a function of gas concentrations from 5 ppm to 50 ppm at 250 °C

For higher concentrations, gas response and recovery times are fast whereas for lower concentrations of gas both response and recovery times are slow. This behavior is attributed to the availability of large number of analyte molecules interacting with active sites during the gas exposure period for higher concentration [20].

The semiconductor gas sensor is based on the conductivity change of the surface due to its interaction with gas. When gas molecules are adsorbed on the surface of a semiconductor, electron transfer occurs between the semiconductor and the adsorbates [20]. Before gas sensing, oxygen molecules adsorb on the CuO sensing surface and capture carrier electrons to form chemisorbed oxygen species;



Upon CuO sensing surface exposed to NH<sub>3</sub>, the gas molecules react with the surface oxygen species and induce desorption from the surface, allowing them to inject captured electrons from the sensing surface.



These molecules would diffuse into the film. Then, the NH<sub>3</sub> molecules would superficially react with the O<sup>-</sup> ions. As a result, many electrons returned to the electron depletion layer, leading to an increase in the electrons concentration of CuO which has a high surface density and increase the resistance of CuO sample [21].

#### 4. Conclusion

In this study, we produced nanocrystalline CuO thin film with SILAR. The gas sensing properties of nanocrystalline CuO thin films have been worked as a function of measurement temperature and gas concentration. The operating temperature was found 250 °C. In this operating temperature, nanocrystalline CuO thin film exhibited 10 % response towards 5 ppm NH<sub>3</sub> gas concentration, while 27 % for 50 ppm NH<sub>3</sub> gas concentration. The response and recovery time was found 25 s and 37 s for 5 ppm and 6 s to 14 s for 50 ppm NH<sub>3</sub> gas concentration. The experimental results indicated the potential application of

nanocrystalline CuO thin film for low-cost NH<sub>3</sub> gas sensors.

#### Acknowledgments

This work was supported by The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK) under Project No. 115M658 and Gazi University BAP 05/2015-09.

#### References

- [1] Petrov, V.V., Nazarova, T.N., Korolev, A.N., Kopilova N.F., Thin sol-gel SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>x</sub>-AgO<sub>y</sub> films for low temperature ammonia gas sensor, *Sens. Actuators B*, vol: 133, 291-295, 2008.
- [2] Maciak, E., Pustelny, T., An optical ammonia (NH<sub>3</sub>) gas sensing by means of Pd/CuPc interferometric nanostructures based on white light interferometry, *Sens. Actuators B*, vol:189, 230-23, 2013.
- [3] Timmer, B., Ammonia sensors and applications – a review, *Sens. Actuators B*, vol:107, 667-677, 2005.
- [4] Alami, A.H., Allagui, A., Alawadhi, H., Microstructural and optical studies of CuO thin films prepared by chemical ageing of copper substrate in alkaline ammonia solution, *J. Alloys Compd.*, vol:617, 542-546, 2014.
- [5] A.E.Rakhshani, Preparation, characteristics and photovoltaic properties of cuprous oxide a review, *Solid-State Electron*, vol:29, 7-17, 1986.
- [6] Park, S., Ko, H., An, S., Lee, W.I., Lee, S., Lee, C., 5262, Synthesis and ethanol sensing properties of CuO nanorods coated with In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Ceram. Int.*, vol:39 5255-5262, 2013.
- [7] Steinhauer, S., Brunet, E., Maier, T., Mutinati, G.C., Köck A., Suspended CuO nanowires for ppb level H<sub>2</sub>S sensing in dry and humid atmosphere, *Sens. Actuators B*, vol:186, 550-556, 2013.
- [8] Bahu, M., Kumar, K., Bahu, T., CuO-ZnO Semiconductor Gas Sensor For Ammonia At Room Temperature, *Journal of Electron Devices*, Vol:14, 1137-1141, 2012.
- [9] Klinbumrung, A., Thongtem, T., Thongtem, S., Characterization and gas sensing properties of CuO synthesized by DC directly applying voltage, *Appl. Surf. Sci.*, vol: 313, 640-646, 2014.
- [10] Singh, I., Bedi, R.K., Surfactant-assisted synthesis, characterizations, and room temperature ammonia sensing mechanism of nanocrystalline CuO, *Solid State Sci.*, vol:13, 2011-2018, 2011
- [11] Kim, W., Baek, M., Yong, K., Fabrication of ZnO/CdS, ZnO/CdO core/shell nanorod arrays and investigation of their ethanol gas sensing properties, *Sens. Actuators B*, vol:223, 599-605, 2016.
- [12] Yıldırım, M.A., Akaltun, Y., Ates, A., Characteristics of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by SILAR, *Solid State Sciences* vol:14, 1282-1288, 2012.

- [13] Yıldırım, M.A., Yıldırım, S.T., Cavanmirza, I., Ates, A., Chemically synthesis and characterization of MnS thin Films by SILAR method, *Chem. Phys. Lett.*, vol:647, 73–78, 2016.
- [14] Lupan, O.I., Shishiyanu, S.T., Shishiyanu, T.S., Nitrogen oxides and ammonia sensing characteristics of SILAR deposited ZnO thin film, *Superlattices Microstruct.*, vol:42, 375–378, 2007.
- [15] Yang L., Ban, H., Yang, M., Highly sensitive NH<sub>3</sub> gas sensors based on novel polypyrrole-coated SnO<sub>2</sub> nanosheet nanocomposites, *Sens. Actuators B*, vol:224 449–457, 2016.
- [16] Tian, H., Fan, H., Guo, H., Song, N., Solution-based synthesis of ZnO/carbon nanostructures by chemical coupling for high performance gas sensors, *Sen. Actuators B*, vol:195, 132–139, 2014
- [17] Gurlo, A., Nanosensors: towards morphological control of gas sensing activity SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO and WO<sub>3</sub> case studies, *Nanoscale*, vol:3 154–165, 2011.
- [18] Wei, F., Zhang, H., Nguyen, M., Ying, M., Gao, R., Jiao, Z., Template-free synthesis of flower-like SnO<sub>2</sub> hierarchical nanostructures with improved gas sensing performance, *Sens. Actuators B*, vol:215, 15–23, 2015.
- [19] Luo, L., Jianga, Q., Qina, G., Zhaoa, K., Dua, G., Wang H., Zhaoa H., Gas sensing characteristics of novel twin-layered SnO<sub>2</sub> nanoarray fabricated by substrate-free hydrothermal route, *Sens. Actuators B*, vol:218, 205–214, 2015.
- [20] Lee, I., Choi, S.-J., Park, K.-M., Lee S.S., Choi, S., Kim I.-D., Park C.O., The stability, sensitivity and response transients of ZnO, SnO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> sensors under acetone, toluene and H<sub>2</sub>S environments, *Sens. Actuators B*, vol:197, 300-307, 2014.
- [21] Lu, N., Gao, X., Yang, C., Xiao, F., Wang, J., Su, X., Enhanced formic acid gas-sensing property of WO<sub>3</sub> nanorod bundles via hydrothermal method, *Sens. Actuators B*, vol:223, 743–749, 2016.



# NO<sub>2</sub> GAS SENSING PROPERTIES OF Al/HfO<sub>2</sub>/P-Si SCHOTTKY DIODE

Irmak KARADUMAN, Özlem BARİN, Selim ACAR  
 Department of Physics, Science Faculty, Gazi University, Ankara, Turkey  
 sacar@gazi.edu.tr

## Abstract

Al/HfO<sub>2</sub>/p-Si schottky diode gas sensor has been developed with 3.3 nm thickness of HfO<sub>2</sub> layer. The gas sensing measurements were done in air-NO<sub>2</sub> mixture in the concentration range of 5-15 ppm by monitoring changes in the sensor resistance. The maximum response was obtained 15 ppm NO<sub>2</sub> at 250 °C. Device performances in terms of sensitivity, response and recovery time are presented.

**Keywords:** Gas Sensors, NO<sub>2</sub>, metal oxide semiconductor

## 1. Introduction

Nitrogen dioxide is a typical air pollutant released by combustion facilities and automobiles. The emission of these gases allowable should be limited by environmental and exhaust standards which will be fixed in many countries. Therefore, NO<sub>2</sub> sensors for emission control and the monitoring of air quality are eagerly demanded, with particular reference to sensors which are low cost, small sized and maintenance free [1-3].

Among the different useful solid-state sensors, metal oxide gas sensors provide an excellent sensing response in front of a wide range of target gases by means of low cost materials and manufacturing [4-6]. The main gas sensing mechanism for metal oxide gas sensors is based on the surface area exposed to target gas. The target gas, reducing or oxidizing, the change of resistance occurs. So increasing reaction area between gas sensing materials and target gas is an effective way to improve the gas sensing properties. To achieve the goal, nanostructures are good candidates [7-8].

The nano-structured thin films increase the response because of the small particle size and surface-to-volume ratio compared to thick films. Precise control of film processes with optimal film properties is of paramount importance for a specific application such as microprocessors, solar cells, lasers, gas sensors, etc. [9-10]. It is necessary to reveal the sensing mechanism of metal oxide gas sensors which is helpful for designing and fabricating novel gas sensing materials with excellent performance. Although the exact fundamental mechanisms that cause a gas response are still controversial, it is essentially responsible for a change in conductivity that trapping of electrons at adsorbed molecules and band bending induced by these charged molecules [11-12].

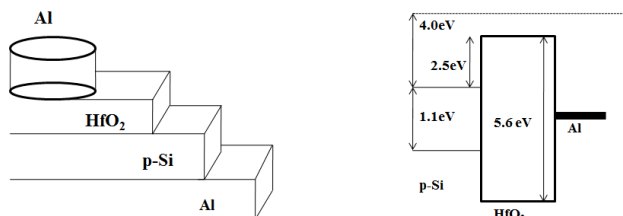
The structure of Schottky contact based gas sensors usually consist of an interfacial metal-oxide layer to increase gas sensitivity and provide thermal dynamic stability over their electrical characteristics [13]. Much research has shown that various metal oxide materials including SnO<sub>2</sub>, ZnO and WO<sub>3</sub> [14-16], with different

microstructures, can be considered in the design of gas sensors. Amongst these oxides, HfO<sub>2</sub>, is one of the most attractive materials which shows gas sensitivities covering a wide range of concentrations and fast response as well as good selectivity [17].

In this work, We have fabricated NO<sub>2</sub> gas sensor based on a Al/HfO<sub>2</sub> Schottky barrier with 3.3 nm thickness of HfO<sub>2</sub> layer. Produced sample exhibits a good performance as a sensor in forward bias, faster response and higher sensitivity. The adsorption/reduction of the chemisorbed oxygen ions at the catalytic metal-adsorptive oxide interface changes the dipole double layer at the interface and there by modulates the sensing surface for gas detection.

## 2. Experimental

The Al/HfO<sub>2</sub>/p-Si sample with 3.3 nm thickness of HfO<sub>2</sub> layer was fabricated using p-type (boron-doped) single crystal silicon wafer with <100> surface orientation, we obtained thickness 300 μm and 5–10 Ω.cm resistivity. For the fabrication process, the Si wafer was degreased in an organic solvent of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> and CH<sub>3</sub>OH; etched in a sequence of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and a solution of 6HNO<sub>3</sub>:1HF:3 5H<sub>2</sub>O, 20%HF and finally quenched in deionized water with a resistivity of 18 MΩ.cm for a prolonged time. High purity (99.999%) aluminum (Al) with a thickness of 250 nm was thermally evaporated from the tungsten filament onto the whole backside. Low-resistance ohmic contacts were formed by rapid thermal annealing system (RTA SRO-704) at 400° C for 10 min with N<sub>2</sub> flow. After ohmic contact, HfO<sub>2</sub> thin film was grown using ALD method (Cambridge NanoTECH SAVANNAH S300) with the thickness of 3.3 nm. Film thickness was monitored by spectroscopic ellipsometry. High purity (99.999%) aluminum (Al) electrode with a thickness of 150 nm were evaporated by e-beam evaporation system (VAKSIS/ PVD Vapor 4S) from the tungsten filament through metal shadow mask with circular dots of 1 mm diameter and Al/HfO<sub>2</sub>/p-Si schottky diode was formed. Fig 1 shows the schematic diagram of schottky diode.



Al/HfO<sub>2</sub>/p-Si sample

Figure 1. The schematic diagram of sample

A typical gas sensing measurement was performed computer controlled measurements system within a closed test chamber equipped with appropriate inlet and outlet for gas flow. A constant bias voltage was applied on the sensor, the current was measured and recorded (Keithley 2400 sourcemeter). The gas sensing measurements were done in air and air-NO<sub>2</sub> mixture under atmospheric conditions in the concentration range of 5-15 ppm by monitoring changes in the sensor resistance. Dry air was used as the carrier gas, which is 99.999% purity. The flow rate of the dry air undergoing testing was fixed at 500 cm<sup>3</sup>/min during the measurements. The chamber was cleaned with approximately 500 cm<sup>3</sup>/min dry air flow for 30 min to stabilize the sample properties. In order to observe the behavior of different concentrations under the same conditions the airflow rate must be kept constant. Relative humidity (was about 25%) was kept constant during all measurements. The gas and dry air flow rates were precisely manipulated using computer controlled mass flow controllers (MKS). A LakeShore 325 temperature controller with platinum RTDs was used to maintain a constant temperature. Silver wires were affixed to the top of the surface of the samples with silver paste. Before NO<sub>2</sub> was sent to the chamber, sample was exposure the dry air for 30 min in order to determine the stability of the sensor.

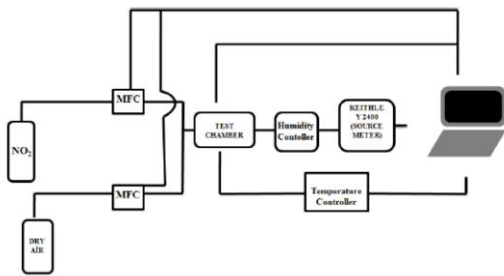


Figure 2. The schematic diagram of measurement setup

### 3.Results and Discussions

It is well known that the response of a sensor is influenced by its operating temperature [18]. In order to determine an optimum operating temperature, the response of the sensor was examined as a function of operating temperature. The operating temperature was found at 250 °C (not shown in Figure.) The current-voltage (I-V) characteristic of the Al/HfO<sub>2</sub>/p-Si diode was measured under exposure to dry air and NO<sub>2</sub> gas 250 °C shown in Fig. 2. Apparently, current variations (NO<sub>2</sub> sensing properties) are observed under the introduced different NO<sub>2</sub> gases only at applied forward bias.

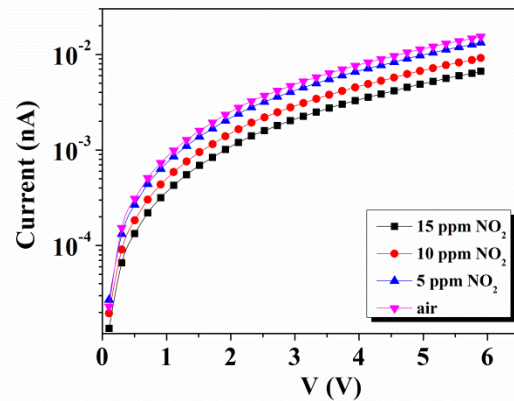


Figure 3. The current-voltage (I-V) characteristic of the Al/HfO<sub>2</sub>/p-Si diode was measured under exposure to dry air and NO<sub>2</sub> gas 250 °C

The dynamic gas sensing measurements were carried out at 250 °C for NO<sub>2</sub> gas. The relationship between response and NO<sub>2</sub> concentrations from 5 ppm to 15 ppm for the sensor was shown in Fig. 4. The response increases with increasing gas concentrations and the maximum response was obtained for 15 ppm NO<sub>2</sub> gas.

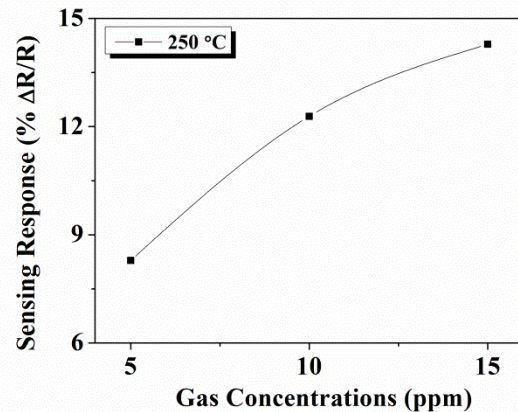


Figure 4. The response of samples as a function of temperature

Fig 5 shows the response and recovery times at 250 °C. For higher concentrations, gas response and recovery times are fast whereas for lower concentrations of gas both response and recovery times are slow. This behavior is attributed to the availability of large number of analyte molecules interacting with active sites during the gas exposure period for higher concentration [19].

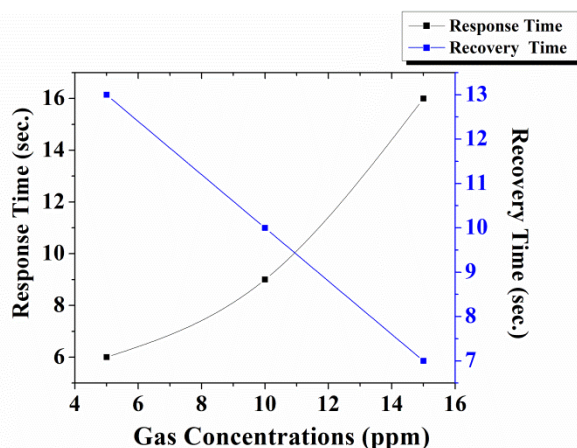


Figure 5. Response and Recovery Times at 250 °C

The operation of this sensor is controlled by the characteristics of the Schottky barrier, and it is very straightforward to differentiate between positively and negatively charged molecules. The sensitivity is high, because only a few adsorbed molecules are needed in the SB area to effectively tune the current passing through the sensing surface.

Metal oxide based sensing materials can be explained by the space-charge layer model [20]. When the  $\text{HfO}_2$  sensing surface is exposed to dry air at a high temperature, oxygen molecules will be adsorbed on the  $\text{HfO}_2$  surface and extract electrons to form oxygen ions species ( $\text{O}^{2-}$ , or  $\text{O}^-$ ) and further cause the formation of depletion layers in the surface of  $\text{HfO}_2$  based sensing materials. As a result, the formation of depletion layer decreases the carrier concentration of the materials and leads to a high resistance of the sensor [21].

On the surface of metal oxides oxygen can adsorb in the following way [21-22]. Therefore, the thinner thickness shows the better response compared to other thickness. When the thickness decreases, depletion layer and the thickness are getting closer, because of this the change of resistance will increase. The enhanced sensor response can be attributed to the thickness providing huge charge carrier transport leading to more effective surface area. It can be clearly seen from the results that higher response is obtained with thinner sensing surfaces [21-22].

#### 4. Conclusion

In this study, we are produced Al/ $\text{HfO}_2$ /p-Si schottky diode with ALD method and investigated its gas sensing properties exposed to  $\text{NO}_2$  gas. The gas sensing measurements were carried out for  $\text{NO}_2$  gas concentration (5-10 and 15 ppm) at the optimal operating temperature of 250 °C. The maximum response was obtained for 15 ppm gas concentration. The gas-sensing properties of  $\text{HfO}_2$ -based sensors exhibit high response and fast response and recovery times to  $\text{NO}_2$ .

#### Acknowledgments

This work was supported by The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK)

under Project No. 114F074 and Gazi University BAP 05/2015-09.

#### References

- [1] Liu, L., Li, S.C., Zhuang, J., Wang, L.Y., Zhang, J., Li, H. Y., Liu, Z., Han, Y., Jiang, X.X, Zhang, P., Improved selective acetone sensing properties of Co-doped ZnO nanofibers by electrospinning, *Sens. Actuators B*, vol: 155, 782–788, 2011.
- [2] Zou C, Liang F, Xue S Synthesis and oxygen vacancy related  $\text{NO}_2$  gas sensing properties of ZnO:Co nanorods arrays grown by a hydrothermal method, *Appl. Surf. Sci.* Vol: 353, 1061–1069, 2015
- [3] Karaduman, I., Yıldız, D.E., Sincar M.M., Acar, S., UV light activated gas sensor for  $\text{NO}_2$  detection, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol:28, 43-47, 2014.
- [4] Adry, P.R., Dempster M.A.H., Introduction to Optimisation Methods, Chapman and Hall Ltd, London, 1974.
- [5] Haardt, M. and Markus, E.A., Unitary ESPRIT: How to exploit additional information inherent in the rotational invariance structure, in Proceedings of the IEEE International Conference on Acoustics, Speech, and Signal Processing, vol. 4, IV229–IV232. 1994.
- [6] Tian, H., Fan, H., Guo, H., Song, N., Solution-based synthesis of ZnO/carbon nanostructures by chemical coupling for high performance gas sensors, *Sens. Actuators B*, vol:195, 132–139, 2014.
- [7] Rochaa, L.S.R., Foschinic, C.R., Silvaa, C.C., Longo, E., Simões, A.Z., Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route, *Ceram. Int.*, vol:42, 4539–4545, 2016.
- [8] Gurlo, A., Nanosensors: towards morphological control of gas sensing activity  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ZnO and  $\text{WO}_3$  case studies, *Nanoscale*, vol:3 154–165, 2011.
- [9] Shewale, P.S., Agawane, G.L., Shin, S.W., Moholkar, A.V., Lee, J.Y., Kim, J.H., Uplane, M.D., Thickness dependent  $\text{H}_2\text{S}$  sensing properties of nanocrystalline ZnO thin films derived by advanced spray pyrolysis, *Sens. Actuators B*, vol:177, 695–702, 2013.
- [10] JDu, J., Zhao, R., Xie, Y., Li, J., Size-controlled synthesis of  $\text{SnO}_2$  quantum dots and their gas-sensing performance, *Appl. Surf. Sci.*, vol:346, 256–262, 2015.
- [11] Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D., Ning, H., A survey on gas sensing technology, *Sensors*, vol:12, 9635–9665, 2012.
- [12] Ahn, M.W., Park, K.S., Heo, J.H., Park, J.G., Kim, D.W., Choi, K.J., Gas sensing properties of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor, *Appl. Phys. Lett.* Vol:93, 263103, 2008.
- [13] Liu, Y., Yu, J., Lai P.T., Investigation of  $\text{WO}_3/\text{ZnO}$  thin-film heterojunction based Schottky diodes for  $\text{H}_2$  gas sensing, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol:39, 10313–10319, 2014.
- [14] Yan, S.H., Ma, S.Y., Li, W.Q., Xu, X.L., Cheng, L., Song, H.S., Liang, X.Y., Synthesis of  $\text{SnO}_2$ -ZnO heterostructured nanofibers for enhanced ethanol gas-sensing performance, *Sens. Actuators B*, vol:221, 88–95, 2015.
- [15] Vanalakar, S.A., Patil, V., L., Harale, N.S., Vhanalakar, S.A., Gang, M.G., Kim, J.Y., Patil, P.S., Kim, J.H., Controlled growth of ZnO nanorod arrays via wet

- chemical route for NO<sub>2</sub> gas sensor applications, *Sens. Actuators B*, vol:221, 1195-1201, 2015.
- [16] Lu, N., Gao, X., Yang, C., Xiao, F., Wang, J., Su, X., Enhanced formic acid gas-sensing property of WO<sub>3</sub> nanorod bundles via hydrothermal method, *Sens. Actuators B*, vol:223, 743-749, 2016.
- [17] Karaduman, I., Barin, Ö., Yıldız, D.E., Acar, S., The effect of ultraviolet irradiation on the ultra-thin HfO<sub>2</sub> based CO gas sensor, *J. Appl. Phys.*, vol:118, 174501, 2015.
- [18] Wei, F., Zhang, H., Nguyen, M., Ying, M., Gao, R., Jiao, Z., Template-free synthesis of flower-like SnO<sub>2</sub> hierarchical nanostructures with improved gas sensing performance, *Sens. Actuators B*, vol:215, 15-23, 2015.
- [19] Luoa, L., Jianga, Q., Qina, G., Zhaoa, K., Dua, G., Wang H., Zhaoa H., Gas sensing characteristics of novel twin-layered SnO<sub>2</sub> nanoarray fabricated by substrate-free hydrothermal route, *Sens. Actuators B*, vol:218,205-214,2015.
- [20] Khalil, A., Kim, J.J., Tuller, H.L., Rutledge, G.C., Hashaicheh R., Gas sensing behavior of electrospun nickel oxide nanofibers: Effect of morphology and microstructure, *Sens. Actuators B*, Vol: 227, 54-64, 2016.
- [21] Geistlinger, H., Accumulation layer model for Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film gas sensors based on the volkenstein theory of catalysis, *Sens. Actuators B*, vol:18-19, 125-31,1994
- [22] Geistlinge, H., Chemisorption effects on the thin-film conductivity *Surf. Sci.*, vol: 277, 429-41, 1992

# EFFECT OF SODIUM FLUOROSILICATE ON COATING GROWTH PERFORMANCE OF PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION TREATMENT ON ALUMINUM ALLOY

Aysun AYDAY\*<sup>1</sup>, Mehmet DURMAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sakarya University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Sakarya, Turkey, aayday@sakarya.edu.tr

<sup>2</sup> İstanbul Bilgi University, Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering, İstanbul, Turkey

## Abstract

Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings were prepared on Al6063 aluminum alloy with and without sodium fluorosilicate solution ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ). The effect of the electrolyte contents on the growth mechanism, element distribution and properties of oxide layers were studied. The composition, microstructure and element distribution analyses of the coatings were carried out by SEM, EDS and XRD. The results showed that with the sodium fluorosilicate, the size and distribution of micropores on the coatings were obviously improved. The density of coating surface increased. The PEO coatings mainly contained Al and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phases.

**Keywords:** Plasma Electrolytic Oxidation; Oxide Layer; Surface

## 1. Introduction

Aluminum alloys are widely used in aerospace, automotive and electronic industry due to their good properties such as high strength, low density, non-magnetic properties and good formability. However, the poor surface hardness, corrosion and wear resistance limited their application in many ways [1-3]. Surface modification techniques are commonly used to improve the poor mechanical properties. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) has been widely used in recent years for preparing ceramic coatings on metals (such as Al, Mg and Ti) [2-4]. After the PEO process, a thick, hard, wear and corrosion resistant oxide layer can be produced on the surface. But the coating parameters are so important to improve the surface. It has been found that the electrolyte compositions play a crucial role in the PEO process [2, 5] and it is imperative to properly select the electrolyte compositions so that the rapid metal passivation can be promoted and the sparking voltage can be easily reached. Yerokhin et al. showed that the addition of compounds containing "F" ion into the electrolyte solution helped to increase the electrolyte conductivity and characterized by complex behavior during PEO process [6]. In this study, the ceramic coatings were prepared on 6063 aluminum alloy by PEO technique with or without sodium fluorosilicate solution. The aim of the

study was to investigate the microstructure, hardness and surface characterizations of coatings and compare the difference among them.

## 2. Experimental

The substrate was 6063 aluminum alloy (0.55% Mg, 0.35% Fe, 0.25% Si, 0.10% Cu, 0.10% Mn, 0.10% Cr, 0.10% Zn, 0.10% Ti and balance Al, mass fraction) for this study experiment. The commercial samples of 6063 aluminum alloy ( $\Phi 5\text{mm} \times 70\text{ mm}$ ) were ground by abrasive paper up to 1200 grit and ultrasonically cleaned in pure ethanol for degreasing, and then cleaned by distilled water and dried in air. The PEO treatment was carried out using a pulsed AC power source in silicate based electrolyte and silicate based electrolyte with sodium fluorosilicate solution, respectively. The coating parameters were given in Table1.

Coatings were obtained at a current of 1.5 A for 60 min in all electrolytes. The treatment temperature was always kept at  $(40 \pm 3)^\circ\text{C}$  by a recyclable water cooling system. All the specimens were rinsed thoroughly with distilled water and dried in air immediately after the treatment. The cross-section and surface morphologies and elemental compositions of the PEO coatings were investigated by scanning electron microscopy (Joel, JSM 6060-LU). The surfaces were determined by energy dispersive spectroscopy (EDS) attached to the Scanning Electron Microscope and with a Rigaku D-Max 1000 type XRD (X-ray diffractometer), respectively.

The schematic diagram of the equipment is shown in Fig. 1.

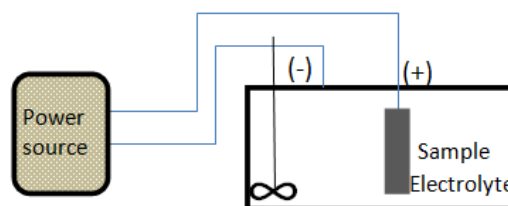


Figure 1. Schematic illustration of PEO system



Table1. PEO coating parameters

Sample Codes	Electrolyte (g/l)	Current (A)	Coating Time(min.)
A1	%20Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + %1 KOH	1,5	60
A2	%20 Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + %2,5 KOH	1,5	60
A3	%20 Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> +%5 KOH	1,5	60
B1	%20 Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> +%1 KOH+%2,5 Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,5	60
B2	%20 Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> +%2,5KOH+%2,5 Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,5	60
B3	%20 Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> +%5KOH+%2,5 Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	1,5	60

### 3. Results and Discussion

Fig. 2 demonstrates the evolution of cross section of PEO coatings. The PEO coatings prepared under electrolytes without Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> for %1 KOH and %5 KOH (Fig. 2(a) – (b)) and with Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> for %1 KOH and %5 KOH (Fig. 2(c) – (d)) presented different images among them. Fig.3 shows the surface morphology of PEO coatings prepared under electrolytes without Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> for %1 KOH and %5 KOH (Fig. 3(a) – (b)) and with Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> for %1 KOH and %5 KOH (Fig. 3(c) – (d)), respectively.

The PEO coatings for %1g/l KOH without Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> have highly porous nature with a coating thickness of about 28 to 30 μm. When the KOH increased to %5 g/l, the coatings became thicker and they became more uniform with less porosity (Fig.2b). On the other hand, if we added Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> solution the surface morphology was change. The pore size was decrease and All coatings with Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> have small pores and were well adhered to the substrate when compared with the A group samples coatings.

The surface of the PEO samples had a typical morphology of the PEO process characterized by a uniform distribution of pores in different sizes across the surface, resulting from the discharge channels formed during the PEO process. As the KOH and Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> solutions concentrations increase, the pore sizes decrease and the surface became denser.

For instance, a higher concentration of KOH helps to increase the conductivity and viscosity of the electrolyte, to achieve a lower ignition/breakdown voltage, to attain a higher current efficiency and energy efficiency, to enable an easier passivation, to achieve more efficient and homogeneous deposition of PEO coatings with small pores [7].

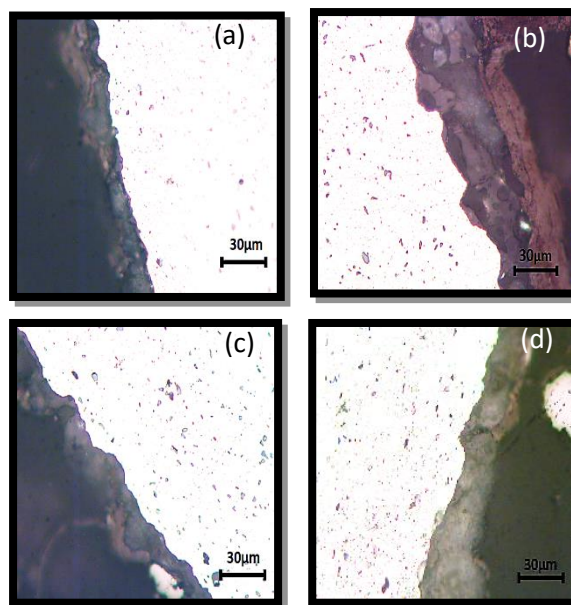


Figure 2. Cross-sectional SEM micrographs of the PEO (a) A1 (b) A3 (c) B1 (d) B3

The SEM micrograph image and the EDS elemental maps were analyzed for A3 sample was shown in Fig. 4. It can be seen that the coating contains a number of discharge pores and the coating thickness is in the range of 47 ±5 μm. EDS distribution maps of Al, Na, O and Si element atoms were obtained and these elements were mainly found in the regions distributed all over the micrograph images. It is clear that the distribution of Al and Si elements and Na and O elements only originate from the foam material and the electrolyte, respectively. Element Al elements come from substrate and Na, Si and O come from the electrolytic solution.

Table 2. The Average Coating Thickness and Visible Porosity of PEO Treated Samples

Sample Codes	A1	A2	A3	B1	B2	B3
Coating Thickness (μm)	28±5	30,2±5	47,3±5	23,5±5	37,5±5	43,5±5
Visible Porosity (%)	8,2±5	6,6±5	4,8±5	8,0±5	5,7±5	3,2±5

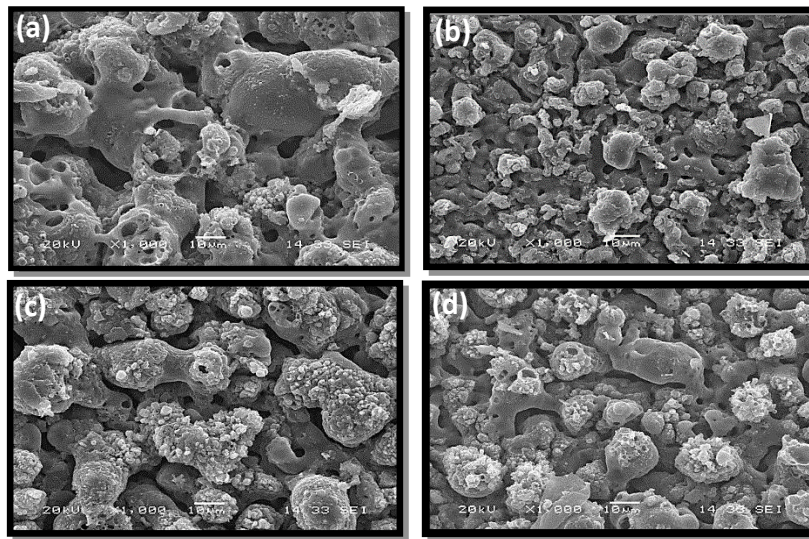


Figure 3. Surface morphology of SEM micrographs of the PEO (a) A1 (b) A3 (c) B1 (d) B3

Fig 5. shows the cross-section of the PEO coating formed in the electrolyte with  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  SEM micrograph image and the EDS elemental maps for B3 Samples. The EDS spectra along cross-section show the distribution of Al, Na, O, Si and F elements in the coatings, as presented in Fig.

5. The content of Al in the inner coating with a thickness of about 10 mm is lower than that in the outer parts of the coating. O and Si elements distribute uniformly throughout the coating formed in the electrolyte with  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

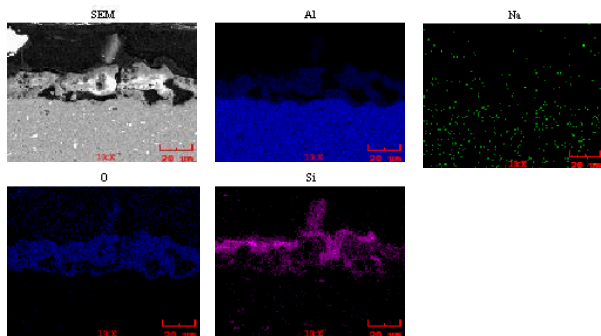


Figure 4. Elemental distribution measured by EDS analysis of A3 Sample, (SEM micrograph image, Al, Na, O, Si element)

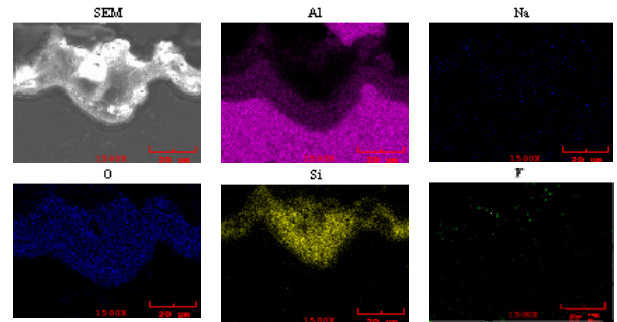


Figure 5. Elemental distribution measured by EDS analysis of B3 Sample, (SEM micrograph image, Al, Na, O, Si, F element)

The X-ray diffraction patterns of the PEO coatings formed in different electrolytes. It is indicated that the PEO coatings formed in the electrolyte with and without  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  are mainly composed of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and amorphous phases regardless of the difference in electrolyte composition. The peaks of Al in the pattern are due to X-ray penetration through the coating to the aluminum alloy substrate. For the coating formed in the electrolyte with  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , the XRD peak intensity of Al decreases, which demonstrates that the PEO coating is more compact [8]. It also can be seen that the intensity of the peak of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  is stronger in the XRD pattern of PEO coating formed in the electrolyte with  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

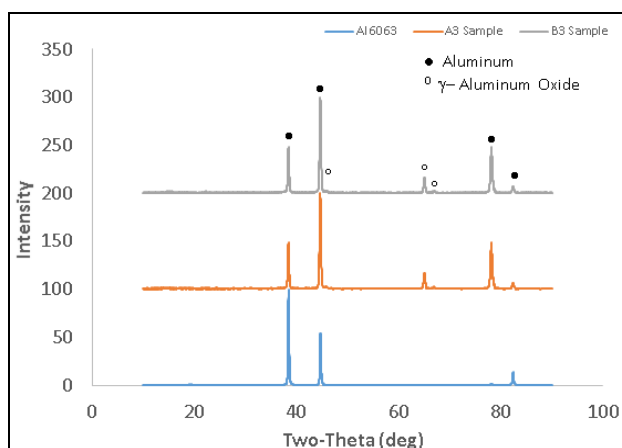


Figure 6. XRD patterns of PEO coatings for uncoated, A3, B3 samples

#### 4. Conclusions

Plasma Electrolytic Oxidation coatings were prepared on 6063 aluminum alloy in silicate and KOH based electrolytes without or with  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  additives, and the effects of electrolyte without or with  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  solution on the microstructure and surface morphology were discussed. The different growth patterns in silicate and  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  electrolytes affect the PEO coatings properties. The addition of KOH electrolytic solution cause to decrease the pore diameter and surface thickness increase on plasma electrolytic oxidation coated samples (A Grubs). With adding  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  solutions concentrations, the pore sizes decrease and the surface became denser finer surface (B Grubs). PEO coatings formed in the electrolyte with and without  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  are mainly composed of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and aluminum phases.

#### 5. References

[1] Kong Dejun, Liu Hao, Wang Jinchun, Effects of micro arc oxidation on fatigue limits and fracture morphologies of 7475 high strength aluminum alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 650, 393-398, 2015  
 [2] Dejiu Shen, Guolong Li, Changhong Guo, Jie Zou, Jingrui Cai, Donglei He, Haojie Ma, Fangfei Liu, Microstructure and corrosion behavior of micro-arc oxidation coating on 6061 aluminum alloy pre-treated by high-temperature oxidation, *Applied Surface Science* 287, 451-456, 2013

[3] Xin Shi-Gang, Song Li-Xin, Zhao Rong-Gen, Hu Xing-Fang, Properties of aluminium oxide coating on aluminium alloy produced by micro-arc oxidation, *Surface & Coatings Technology* 199, 184 – 188, 2005  
 [4] Shen Dejiu, Zou Jie, Wu Lailei, Liu Fangfei, Li Guolong, Cai Jingrui, He Donglei, Ma Haojie, Jiang Guirong, Effect of high temperature oxidation pre-film on formation of micro-arc oxidation coatings on 6061aluminum alloy, *Applied Surface Science* 265, 431-437, 2013  
 [5] Hong-xia LI , Ren-guo SONG , Zhen-guo JI, Effects of nano-additive  $\text{TiO}_2$  on performance of micro-arc oxidation coatings formed on 6063 aluminum alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23, 406-41, 2013  
 [6] A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey, Plasma electrolysis for surface engineering, *Surf. Coat. Technol.* 122, 73-93, 1999  
 [7] T.S.N. Sankara Narayanan, Il Song Park, Min Ho Lee, Strategies to improve the corrosion resistance of microarc oxidation (PEO) coated magnesium alloys for degradable implants: Prospects and challenges, *Progress in Materials Science* 60, 1-71, 2014  
 [8] Mingqi Tang, Weiping Li, Huicong Liu, Liqun Zhu, Influence of  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  in electrolyte on characteristics of the microarc oxidation coating on aluminum alloy, *Current Applied Physics* 12, 1259-1265, 2012

# HYDROPHOBIC NANOFIBER COATINGS BY ELECTROSPINNING PROCESS

## ELEKTROEĞİRME PROSESİ İLE HİDROFOBİK NANOFİBER KAPLAMALAR

Özcan Köysüren<sup>a</sup>, H. Nagehan Köysüren<sup>b</sup>, Canan Duran<sup>c</sup>, İrem Arslan<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ankara Üniversitesi, Enerji ve Malzeme Müh. Bl., Ankara, Türkiye, E-posta: koysuren@ankara.edu.tr

<sup>b</sup> Ahi Evran Üniversitesi, Çevre Müh. Bl., Kırşehir, Türkiye, E-posta: nagehan.koysuren@ahievran.edu.tr

<sup>c</sup> Selçuk Üniversitesi, Kimya Müh. Bl., Konya, Türkiye

### Özet

Poli(metil metakrilat) (PMMA) nanofiber kaplamalar, elektroegirme prosesi ile hazırlanmıştır; morfolojik ve su ile ıslanma özellikleri bakımından karakterize edilmiştir. Bu amaç doğrultusunda, taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi ve su temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elektroegirme proses değişkenlerinden olan polimer çözelti konsantrasyonu ve çözücü tipinin, nanofiber morfolojisi ve yüzey hidrofobikliğine olan etkileri incelenmiştir. Her iki proses değişkeni de PMMA kaplamaların ortalama fiber çapını ve su temas açısını değiştirmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Polimer kaplamalar, nanofiber, elektroegirme, su temas açısı

### Abstract

It was aimed to prepare poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofiber coatings by electrospinning process and characterize them in terms of the morphology and the water wetting property. For this purpose, scanning electron microscopy (SEM) and contact angle measurements were performed. The effect of polymer solution concentration and solvent type, which are electrospinning process parameters, on the nanofiber morphology and the surface hydrophobicity were investigated. Both of these process parameters changed the average nanofiber diameter and the water contact angle of PMMA coatings.

**Keywords:** Polymer coatings, nanofiber, electrospinning, water contact angle

### 1. Giriş

Polimer fiberlerin çapı mikrometreden nanometreye incelendiği zaman, çok geniş yüzey/hacim oranı, yüzey işlevselliğinde esneklik ve üstün mekanik performans gibi çeşitli şaşırtıcı özellikler ortaya çıkmaktadır. Bu olağanüstü özellikler, polimer nanofiberleri birçok önemli uygulamalar için uygun aday yapmaktadır [1]. Polimer nanofiber, çekme (drawing), kalıp ile sentezleme (template synthesis), faz ayrışması (phase separation), kendi kendine toplanma (self-assembly) ve elektroegirme (electrospinning) gibi çeşitli yöntemler ile üretilebilirler [2]. Elektroegirme, polimer çözeltisine yüksek gerilim yükü uygulayarak ve bu yük sayesinde çözeltiyi elektrot iğne ucundan topraklanmış elektrot kollektöre çekerek nanofiber kaplamalar üreten yeni bir prosestir. Yüklü polimer çözeltisi, topraklı elektrot kollektöre çok ince sıvı jetleri oluşturarak çekilir ve topraklı kollektöre yaklaştıkça katılarak yüzeyde nanofiber kaplamalar oluşturur [3]. Elektroegirme sırasında yüklü

akışkan jetin davranışlarını kontrol eden değişkenler, çalışma parametreleri ve akışkan özellikleri olarak ikiye ayrılabilir. İlgili çalışma parametreleri, akış debisi, uygulanan elektrik potansiyeli ve elektrotlar arasındaki mesafedir. Akışkan özellikleri ise viskozite, iletkenlik, dielektrik sabiti, kaynama noktası ve yüzey gerilimidir [1].

Su ile ıslanma eğiliminde olmayan yüzeyler hidrofobiktir. Katı yüzeyin su ile ıslanma özelliği oldukça önemlidir. Yüzeyin kimyasal bileşimi ve geometrik mikroyapısı, su ile ıslanma özelliği veya hidrofobikliğini belirlemektedir [4, 5]. Bir yüzeyin hidrofobikliği, su temas açısı 90°'den fazla bir yüzey üzerine pürüzlü yapılar oluşturarak arttırılabilir [5]. Elektroegirme prosesi ile yüzey hidrofobikliğini arttırmak için gerekli olan yüzey pürüzlülüğü, nano ve mikron boyutta fiber ve boncuk yapıları ile sağlanabilir [6]. Bu çalışmada, elektroegirme prosesi ile PMMA nanofiber kaplamaların hazırlanması ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır. PMMA nanofiber kaplamaları karakterize etmek için taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi ve su temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

### 2. Deneysel Yöntem

PMMA, dimetilformamit (DMF) çözücüsünde çözülerek ağırlıkça %4, 8 ve 10'luk çözeltiler hazırlanmıştır. Karşılaştırma amacıyla PMMA aynı zamanda ağırlıkça %4'lük çözelti elde etmek için aseton çözücüsü içerisinde çözülmüştür. PMMA nanofiber kaplamalar, laboratuvar ölçekli bir elektroegirme ünitesi (NE-100, Inovenso) kullanılarak hazırlanmıştır. Bir şırınga pompası vasıtası ile PMMA çözeltisi, 0.8 mm'lik bir iç çapa sahip elektrot iğne ucuna 0.1 ml/saat akış hızı ile beslenmiştir. Elektrot iğne ucu ile topraklı elektrot kollektör arasında 20 kV voltaj gerilimi uygulanmıştır. İki elektrot arasındaki mesafe 10 cm olarak ayarlanmıştır. PMMA nanofiberler, elektroegirme işlemi sırasında elektrot kollektör olarak kullanılan alüminyum folyo üzerine toplandı. Bir alternatif olarak, silika nanoparçacıklar kaplanmış alüminyum folyo, ağırlıkça %4'lük DMF çözeltisinden PMMA nanofiber kaplamalar hazırlamak için kullanıldı. PMMA nanofiber kaplamaların proses koşulları ve kullanılan kodları Tablo 1'de verilmektedir. Nanofiber morfolojisinin su ile ıslanma özelliğine olan etkisini araştırmak için, PMMA filmi aynı zamanda 2000 rpm'de Laurell Model (WS-400BZ-6NP/LITE) spin-kaplayıcı kullanılarak hazırlanmıştır.

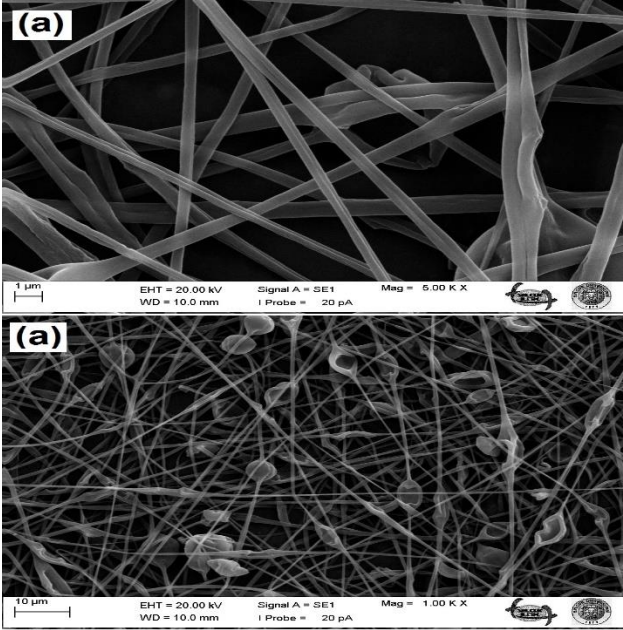


Tablo 1. PMMA nanofiber kaplamaların kullanılan kodları ve proses koşulları

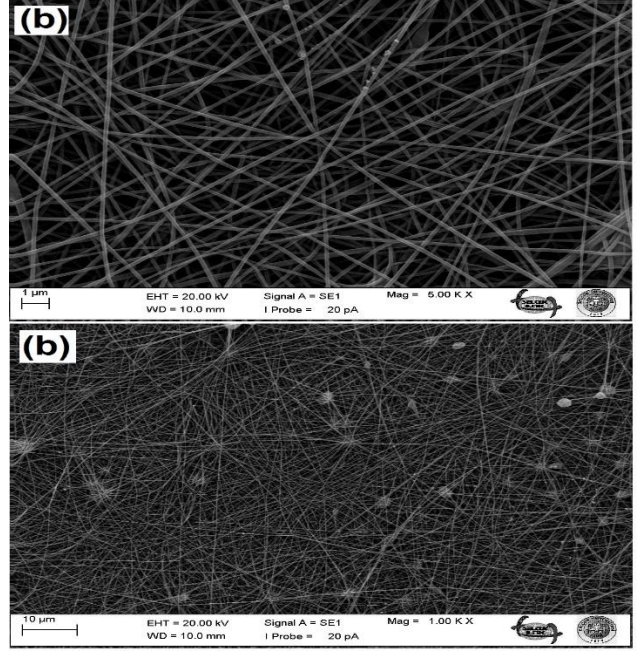
Kodlar	PMMA çözelti derişimi	Çözücü tipi	Kollektör tipi
PMMA1	Ağ. %4	DMF	Alüminyum folyo
PMMA2	Ağ. %8	DMF	Alüminyum folyo
PMMA3	Ağ. %10	DMF	Alüminyum folyo
PMMA4	Ağ. %4	Aseton	Alüminyum folyo
PMMA5	Ağ. %4	DMF	Silika kaplı Alüminyum folyo

Nanofiber çapı gibi morfolojik özellikler taramalı elektron mikroskobu (SEM: EVO LS10 ZEISS) kullanılarak tespit edilmiştir. PMMA kaplamaların ortalama fiber çapı, SEM görüntüleri üzerinden ImageJ yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. En az 25 farklı fiber bu amaç için analiz edilmiştir. PMMA kaplamaların su temas açısı ölçümleri, Sessile damla yöntemi ile kaydedilmiştir ve damla şekli analiz sistemi (Krüss, EasyDrop modeli) kullanılarak oda sıcaklığında analiz edilmiştir. Rapor edilen temas açıları, en az 3 ölçümün ortalamasıdır.

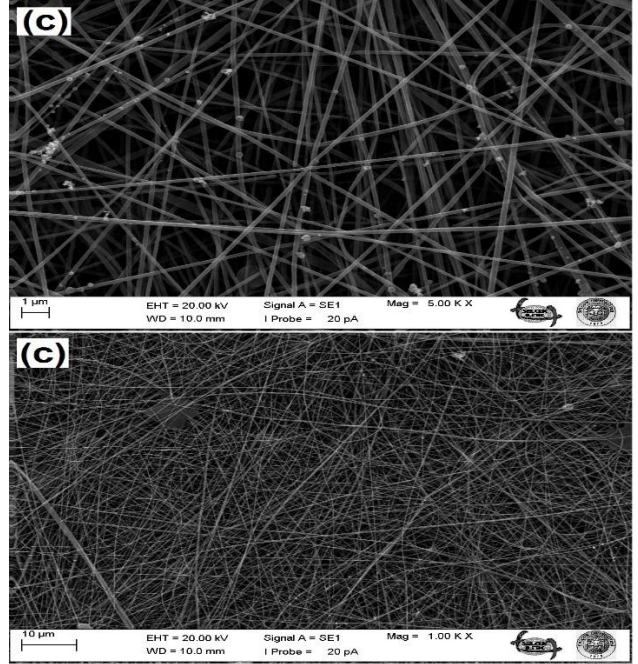
### 3. Sonuçlar ve Yorumlar



Şekil 1. PMMA1'e ait SEM görüntüsü



Şekil 2. PMMA2'ye ait SEM görüntüsü



Şekil 3. PMMA3'e ait SEM görüntüsü

Polimer çözeltisinin özelliği, elektroçirme prosesinde ve elde edilen fiber morfolojisinde önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle polimer çözelti derişimi, kaplanan parçacıkların son boyutu ve şekli üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [2, 7]. Esas olarak, nanofiber kaplama için kullanılan polimer çözelti derişimindeki bir artış elde edilen fiber çapında da artışa yol açmaktadır [2, 8, 9]. Bu çalışma kapsamında, PMMA çözelti derişiminin fiber morfolojisine olan etkileri incelenmiştir. Beklentilerin aksine, ortalama fiber çapı PMMA çözelti derişimi ağırlıkça % 4'den % 10'a artarken azalmıştır (Şekil 1-3). Kendi aralarından en ince fiberler,

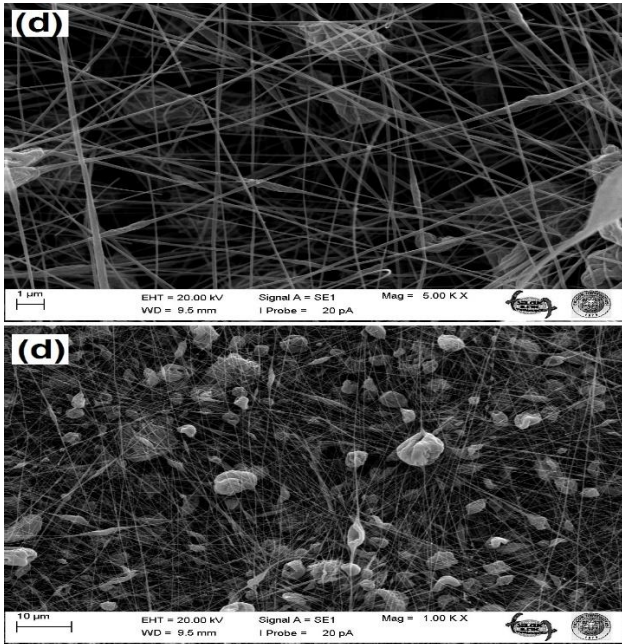


146 nm'lik ortalama çap ile ağırlıkça %10 PMMA içeren DMF çözeltisinden elde edilmiştir (Tablo 2).

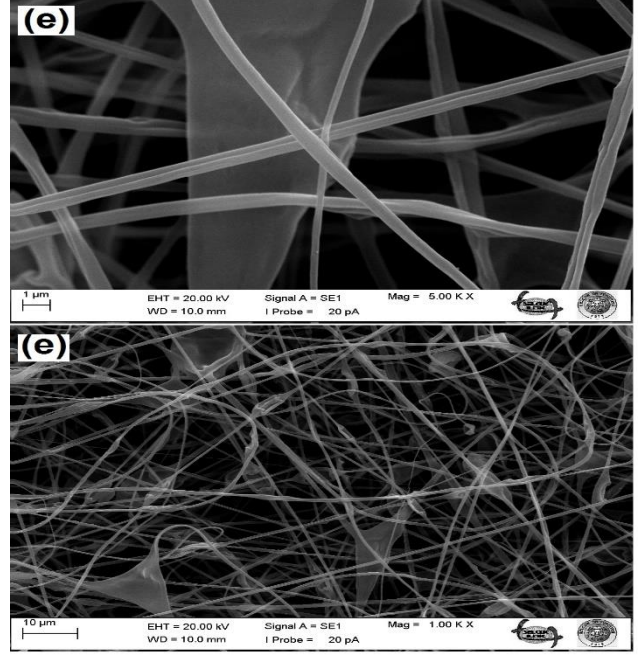
Tablo 2. Kaplamalara ait ortalama fiber çapı ve su temas açısı değerleri

Numune	Ortalama çap (nm)	Su temas açısı
Spin kaplı PMMA film	-	76.6° ± 2.8°
PMMA1	447 ± 51	123.2° ± 4.9°
PMMA2	153 ± 39	84.5° ± 4.2°
PMMA3	146 ± 45	81.1° ± 1.4°
PMMA4	160 ± 63	129.3° ± 6.1°
PMMA5	449 ± 54	133.5° ± 3.2°

Genellikle polimer zincir karışıklıklarının az olduğu düşünülen düşük çözelti derişimlerinden düzgün fiberlerin yerine boncuklu fiber yapılarının elde edilme olasılığı daha yüksektir [2]. PMMA nanofiber kaplamaların SEM görüntülerinde farkedilen boncuklu fiberlerin bu nedenden dolayı ortaya çıktığı düşünülmektedir (Şekil 1-5). Beklendiği üzere, kaplama için kullanılan PMMA çözelti derişimindeki artış fiber üzerinde gözlenen boncuk miktarında azalmaya neden olmuştur. Kaplamaların boncuk miktarı kıyaslandığında, PMMA'yı çözmek için DMF yerine aseton kullanımı ile boncuk miktarında az oranda artış gözlenmiştir (Şekil 1 ve 4). Ağırlıkça %4'lük aseton çözeltisinden elde edilen kaplamaların fiber çapı, aynı oranda DMF çözeltisinden elde edilen fiber çapından incedir (Tablo 2). Bu durum, aynı derişimde farklı çözücüler tarafından yapılan polimer çözeltilerinin, farklı viskozitelere olmasından kaynaklanmaktadır [10].



Şekil 4. PMMA4'e ait SEM görüntüsü



Şekil 5. PMMA5'e ait SEM görüntüsü

Hidrofilik yüzeyler, 0° ve 90° arasında su temas açısı ortaya koyarlar. Buna ek olarak, hidrofobik yüzeylerin su temas açısı 90°'den fazladır [11]. Spin kaplı PMMA filmin su temas açısı 76.6°'dir. Bu değer, düz film yüzeyinin hidrofilik doğasını göstermektedir. Su ile ıslanabilirlik özelliğinin, yüzeyin mikroyapısı, pürüzlülüğü ve gözenek yapısından etkilendiği bilinmektedir [9, 12]. PMMA nanofiber kaplamalar spin kaplı PMMA film ile karşılaştırıldığında, artırılmış yüzey pürüzlülüğü ve gözenek yapısı ile daha yüksek su temas açısı ortaya koymaktadır (Tablo 2). Ayrıca, tüm nanofiber kaplamalar hidrofobik yüzey özelliği göstermektedir. Nanofiber kaplamaların yüzey pürüzlülüğü ve gözenek yapısı fiber çapı azaltılarak ve/veya fiberlere boncuk yapıları eklenerek artırılabilir [13, 14]. Nanofiber kaplamaların hazırlanması için kullanılan polimer çözelti derişimini ağırlıkça %4'den %10'a çıkarmak, hem ortama fiber çapını hem de fiber üzerindeki boncuk miktarını azaltmıştır. Bu olay beraberinde su temas açısının azalmasına neden olmuştur. Diğer bir taraftan, kaplamaların hazırlanması için kullanılan DMF çözücünün aseton ile değiştirilmesi, ortalama fiber çapını azaltırken boncuk miktarını az oranda arttırmıştır. Böylece, daha yüksek su temas açısı elde edilmiştir. En yüksek su temas açısı, silika nanoparçacıklar ile daha önceden kaplanmış alüminyum kolektör üzerine kaplanan PMMA nanofiber kaplama ile elde edilmiştir. Bu şekilde daha gelişmiş bir yüzey pürüzlülüğünün sağlandığı düşünülmektedir.

## Kaynaklar

- [1] Ziabari, M., Mottaghitalab, V. and Haghi, A.K., Electrospun Nanofibers and Image Analysis, in Monomers, Oligomers, Polymers, Composites and Nanocomposites Research: Synthesis, Properties and Applications (Pethrick, R.A., Zaikov, G.E. and Pielichowski, J., Editors). Nova Science Publishers Inc., New York, U.S.A., 2009.

- [2] Ramakrishna, A., Fujihara, K., Teo, W.E., Lim, T.C. and Ma, Z., An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. World Scientific Publishing, London, 2005.
- [3] Hutten, I., Handbook of Non-Woven Filter Media. Elsevier Science & Technology Books, Burlington, MA, U.S.A., Chapter 1, 2007.
- [4] Li, Y., Cai, W., Duan, G., Cao, B., Sun, F. and Lu, F., Superhydrophobicity of 2D ZnO ordered pore arrays formed by solution-dipping template method, J. Colloid. Interf. Sci. vol 287, 634-639, 2005.
- [5] Feng, L., Li, S., Li, Y., Li, H., Zhang, L., Zhai, J., Song, Y., Liu, B., Jiang, L. and Zhu, D. Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial, Adv. Mater. vol. 14, 1857-1860, 2002.
- [6] Lin, F., Zhang, Y., Xi, J., Zhu, Y., Wang, N., Xia, F. and Jiang, L., Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force, Langmuir. vol. 24, 4114-4119, 2008.
- [7] Ding, B., Kim, H.Y., Lee, S.C., Lee, D.R. and Choi, K.J., Preparation and characterization of nanoscaled poly(vinyl alcohol) fibers via electrospinning, Fiber. Polym. vol. 3, 73-79, 2002.
- [8] Uslu, I., Tunc, T., Ozturk, M.K. and Aytimur, A., Synthesis and Characterization of Boron-Doped Hafnia Electrospun Nanofibers and Nanocrystalline Ceramics, Polym.-Plast. Technol. vol. 51, 257-262, 2012.
- [9] Koysuren, O., Karaman, M., Yildiz, H.B., Koysuren, H.N. and Dinc, H., Electrospun polyvinyl borate/poly(methyl methacrylate) (PVB/PMMA) blend nanofibers, Int. J. Polym. Mater. vol. 63, 337-341, 2014.
- [10] Kanani, A.G. and Bahrami, S.H., Effect of changing solvents on poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanofibrous webs morphology, J. Nanomater. vol. 2011, 1-10, 2011.
- [11] Shalumon, K.T., Anulekha, K.H., Chennazhi, K.P., Tamura, H., Nair, S.V. and Jayakumar, R., Fabrication of chitosan/poly(caprolactone) nanofibrous scaffold for bone and skin tissue engineering, Int. J. Biol. Macromol. vol. 48, 571-576, 2011.
- [12] Bharathidasan, T., Kumar, S.V., Bobji, M.S., Chakradhar, R.P.S. and Basu, B.J., Effect of wettability and surface roughness on ice-adhesion strength of hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces, Applied Surface Science. vol. 314, 241-250, 2014.
- [13] Ma, M., Gupta, M., Zhi, L., Zhai, L., Gleason, K.K. and Cohen, R.E., Decorated Electrospun Fibers Exhibiting Superhydrophobicity, Adv. Mater. vol. 19, 255-259, 2007.
- [14] Rawal, A., Tunable superhydrophobic electrospun nonwoven mat, Mater. Lett. vol. 65, 1457-1459, 2011.

# EFFECT OF SURFACE TREATMENT ON THE PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES/POLYMER COMPOSITES

## YÜZEY İŞLEMİNİN KARBON NANOTÜP/POLİMER KOMPOZİTLERİN ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

H. Nagehan Köysüren<sup>a</sup>, Özcan Köysüren<sup>b</sup>, Merve Koca<sup>c</sup>, Büşra Çıtlak<sup>c</sup>, Osman Altın<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ahi Evran Üniversitesi Çevre Müh. Bl., Kırşehir, Türkiye, E-posta: hnkoysuren@ahievran.edu.tr

<sup>b</sup> Ankara Üniversitesi Enerji ve Malzeme Müh. Bl., Ankara, Türkiye, E-posta: koysuren@ankara.edu.tr

<sup>c</sup> Selçuk Üniversitesi Kimya Müh. Bl., Konya, Türkiye

### Özet

Bu çalışmada, poli(metil metakrilat) ve polivinil alkol polimer matriksinde karbon nanotüplerin (CNT) dağılımının iyileştirilmesine çalışılmıştır. Trietilamin (TEA) ve oleinamin (OA), CNT'nin yüzey işleminde kullanılmıştır. Yüzey işlemi, CNT'nin polimer matriks içerisindeki dağılımını belirli oranda iyileştirmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Karbon nanotüp, polimer kompozit, yüzey işlemi

### Abstract

In this study, it was aimed to improve the dispersion of carbon nanotubes (CNT) in the polymer matrix, poly(methyl methacrylate) and polyvinyl alcohol, respectively. Triethylamine (TEA) and oleinamine (OA) were used as surface modifiers for CNT. Surface modification enhanced the dispersion of CNT in polymer matrix at a certain extent.

**Keywords:** Carbon nanotube, polymer composite, surface treatment

### 1. Giriş

Karbon nanotüpler ilk kez çok duvarlı olarak Japonya'daki NEC laboratuvarlarında Iijima tarafından 1991'de keşfedilmiştir [1]. Karbon nanotüpler bilinen en güçlü fiberlerdir. Eksenleri boyunca çelikten kat kat dirençlidir, radyal yönde ise yüksek elastik özelliklere sahiptir. Teorik ve deneysel çalışmalar karbon nanotüplerin elastisite modülünün 1 TPa civarında olduğunu göstermiştir [2, 3]. Ayrıca, mukavemetlerinin en güçlü çelikten 10 – 100 kat daha fazla olduğu bildirilmiştir [3, 4]. Nanotüplerin iki farklı sınıfı vardır; tek duvarlı karbon nanotüpler ve çok duvarlı karbon nanotüpler. Tek duvarlı karbon nanotüpler tüp çapı 1-2 nm' den oluşan kusursuz bir şekilde sarılmış tek bir grafit tabakadan meydana gelmektedir. Çok duvarlı karbon nanotüpler ise çapları 2 nm' den 50 nm' ye değişen, tabakalar arası uzaklığı 0.34 nm olan eş merkezli ve kapalı borucuklardan oluşmaktadır [5].

Karbon nanotüpler, yüksek aspekt (uzunluk/çap) oranları, nanoboyutlu olmaları ve yüksek elektrik iletkenlikleri nedeniyle kompozit malzeme üretimi için mükemmel adaylardır. Bu özelliklerin bir araya gelmesiyle karbon nanotüpler, polimerlerin özelliklerini geliştirmek için kullanılır. Katkı maddesinin elektrik iletkenliği polimer matristen çok daha yüksek olduğunda bir elektriksel perkolasyon meydana gelir. Polimer içerisinde birbirine

bağlı bir karbon nanotüp ağı var ise elektrik direnci  $10^5 - 1$  ohm.cm aralığında bir değer gösterir. Karbon nanotüplerin uzunluk/çap oranlarının yüksek ve çaplarının küçük olması nedeniyle perkolasyon eşik değerinin çoğunlukla %1'in altında olduğu bildirilmiştir. Bu değer, nanotüplerin kompozit içerisindeki yönelmelerine ve nanotüp yığınlarının kompozit içerisinde homojen olarak dağıtılmalarına bağlıdır. Karbon nanotüp ilavesi polimerlerin ısı iletkenliklerinde de bir artış sağlar. Ancak bu artış, elektrik iletkenliğindeki artışa kıyasla çok daha düşüktür. Isıl iletkenlik yaklaşık 3 kat artış gösterir. Nanotüp ağı ayrıca, koruyucu bir tabaka oluşturarak polimere yanmayı geciktirici bir özellik de kazandırabilir. Karbon nanotüpler yüksek elastisite modülü gibi üstün mekaniksel özellikleri nedeniyle de yapısal hafif kompozitlerin üretiminde kullanılmaktadır. Ancak bu kompozitlerin performansı, kümelenme (agglomeration) eğiliminde olan nanotüplerin kompozit içerisinde homojen olarak dağıtılabilmelerine bağlıdır [6].

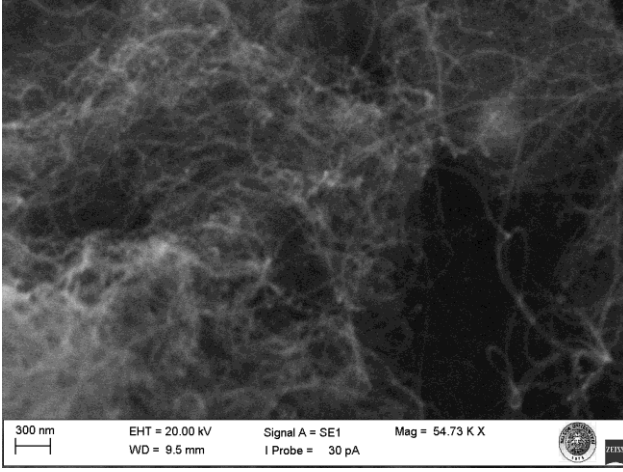
### 2. Materyal ve Yöntem

Bu deneysel çalışma için laboratuvar ortamında kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile sentezlenen çok katmanlı karbon nanotüp (CNT) kullanılmıştır [7]. Sarmal yapıya sahip çalıtılan çok katmanlı karbon nanotüp kümeleşme eğilimindedir ve homojen dağılıma karşı bir engel oluşturur. Kümeleşmeyi engellemede ilk adım, bozulma olarak adlandırılan, sarmal yapının açılması ve açılan noktalardan fonksiyonel grupların bağlanmasıdır. CNT yüzeyi asit ile bozulabilir. Yüzey işlemi öncesi, 7 M'lık nitrik asit çözeltisi CNT'nin yüzey bozulması için kullanılmıştır. Trietilamin ve oleinamin, CNT'in yüzey modifikasyonu için kullanılan kimyasallardır. Poli(metil metakrilat) PMMA ve Polivinil alkol, CNT kompozitleri hazırlamada matriks olarak kullanılmıştır.

CNT yüzeyinin bozulması için karıştırıcıda asit çözeltisi içerisinde 30dk süre ile karıştırılır ve filtrasyon sistemi yardımıyla süzülür. Birkaç kere alkolden son olarak da asetondan geçirilerek CNT'nin asitten tam olarak ayrılması sağlanır. Yıkılmış ve süzölmüş olan CNT 60 °C'de fırında kurutulur. Yüzeyi bozulan CNT, ikinci aşamada Trietilamin (TEA), ve oleinamin (OA), çözeltileri ile muamele edilir. TEA çözeltisi, 10ml saf suya 0,5ml TEA katılarak hazırlanır. Aynı şekilde OA çözeltisi de 10ml saf suya 0,058g OA katılarak hazırlanmıştır. Çözeltiler 30 dk. süreyle karıştırıcıda karıştırılmışlardır. CNT, TEA ve OA çözeltilerinden, filtrasyon sistemi ile ayrılır. Alkol ile yıkandıktan sonra 60 °C'de fırında kurutulur. Son aşamada, ilk iki aşamadan geçmiş olan CNT kompozit hazırlamak için %10'luk PMMA-aseton ve PVA-su

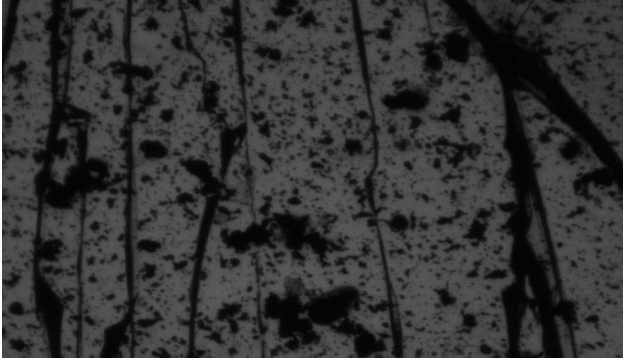
çözeltilerine ayrı ayrı eklenmektedir. 30dk kadar karıştırılarak homojen bir dağılım olması sağlanır. Hazırlanan kompozitler içerisinde homojen dağılımın ne kadar iyi olduğunu gözlemlemek için kalınlığı 0.05 cm ve yaklaşık 2cm<sup>2</sup>lik alana sahip cam yüzeyi, ince bir film şeklinde, hazırlanan çözelti ile kaplanır. Yüzeyin kuruması için 1 gün beklenir. Son olarak, istenildiği gibi homojen dağılım olup olmadığını anlamak için optik mikroskop ile görüntülere yakınlaştırılarak bakılır.

### 3. Deneysel Sonuçlar



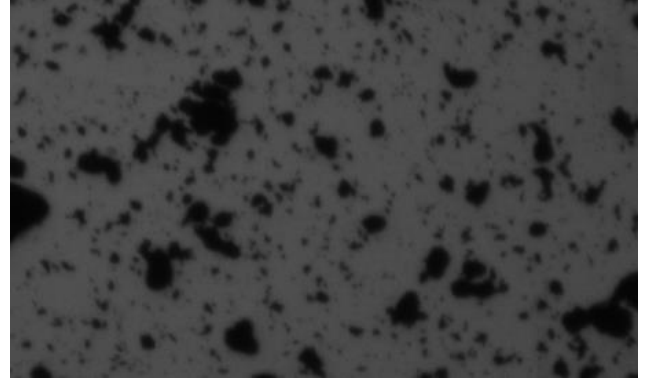
Şekil 1. Saf CNT'ye ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile hazırlanan karbon nanotüplere ait SEM görüntüsü Şekil 1'de görülmektedir. 20-30 nm aralığında değişen fiber çapına sahip nanotüpler CVD yöntemi ile elde edilmiştir.

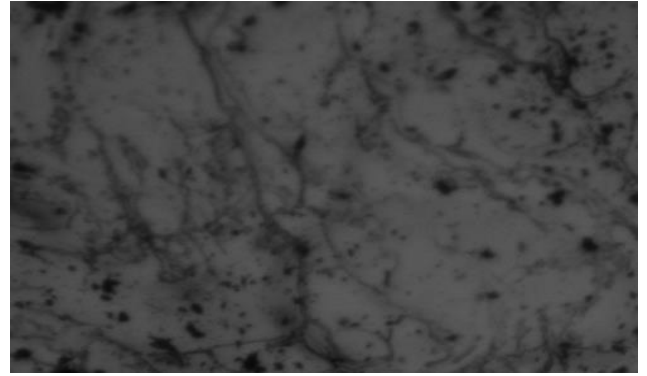


Şekil 2. Saf CNT içeren PVA kompozit optik mikroskop görüntüsü (x4).

Şekil 2'de saf CNT-PVA kompoziti gösterilmektedir. CNT, ilk başta nitrik asit ile muamele edilmediğinden yüzeyi bozulmamış, bağlar açılmamış olduğu için CNT'nin polimerle etkileşimi düşük seviyede gerçekleşmiştir. Bu nedenle CNT'ler küme halinde kalmış ve homojen bir dağılım görülememiştir.



Şekil 3. TEA ile muamele edilmiş CNT içeren PVA kompozit optik mikroskop görüntüsü (x4).



Şekil 4. OA ile muamele edilmiş CNT içeren PVA kompozit optik mikroskop görüntüsü (x4).

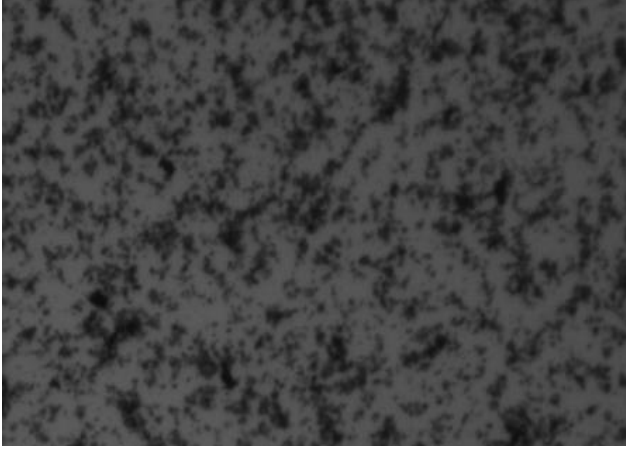
TEA ve OA çözeltilisiyle muamele edilen CNT'li kompozitler karşılaştırılacak olursa TEA ile homojen dağılım daha net görülür. OA'le ise ipliksi bir oluşumun varlığı gözlenmiştir.



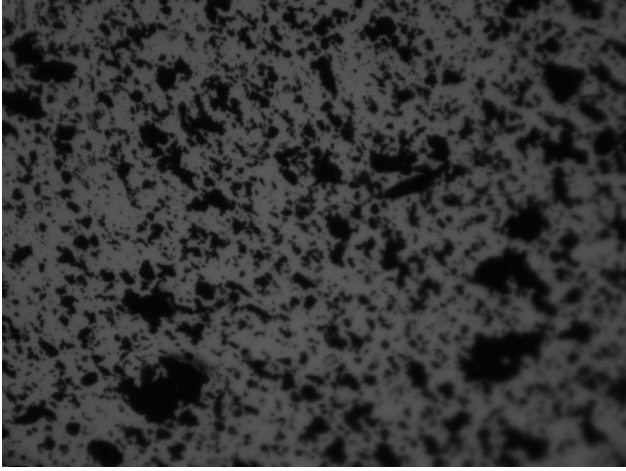
Şekil 5. Saf CNT içeren PMMA kompozit optik mikroskop görüntüsü (x4).

Şekil 5.'de saf CNT ile yapılmış olan PMMA kompozit gösterilmektedir. Nitrik asit ile bağ açılması sağlanmadığından polimer ile CNT arasında etkileşim istenilen boyutta gerçekleşmemiştir. CNT ile PMMA arasındaki yoğunluk farkından dolayı CNT cam yüzey

üzerine çökmüş, polimer üst kısımda kalmıştır. Bu da görüntüde koyuluğa neden olmuştur.



Şekil 6. TEA ile muamele edilmiş CNT içeren PMMA kompozit optik mikroskop görüntüsü (x4).



Şekil 7. OA ile muamele edilmiş CNT içeren PMMA kompozit optik mikroskop görüntüsü (x4).

Şekil 6 ile Şekil 7 karşılaştırılacak olursa iki resimdeki görüntünün hemen hemen aynı olduğu görülür.

#### 4. Tartışmalar

Bu çalışmada, karbon nanotüp'ün dolu maddesi olarak kullanılmasıyla CNT-PMMA ve CNT-PVA kompozitlerinin hazırlaması üzerinde çalışılmıştır. Hazırlanmaya çalışılan kompozitlerin homojen dağılıma sahip olması istenmiştir. Bunun için karbon nanotüp'e yüzey işlemleri uygulanmış; PVA ve PMMA ile kompozit elde edilmiştir. Kompozitlerin CNT dağılımları optik mikroskop görüntüleri alınarak ve bu görüntüler karşılaştırılarak incelenmiştir. TEA ve OA çözeltisiyle muamele edilen CNT-PVA kompozitleri karşılaştırılacak olursa, TEA ile homojen dağılım daha net görülürken OA çözeltisi ile hazırlanan kompozitte ipliksi bir oluşumun varlığı gözlenmiştir. CNT-PVA ile CNT-PMMA kompozitleri karşılaştırılacak olursa, CNT-PMMA kompozitinde etkileşimin daha iyi olduğu gözlenmektedir. PMMA, PVA' ya göre viskozite değeri yüksek çözelti oluşturmuştur. CNT parçacıkları yoğun çözelti tarafından

daha iyi tutulmuş ve daha iyi bir dağılımın gerçekleşmesi sağlanmıştır.

#### Kaynaklar

- [1] Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, vol. 354, 56-58, 1991.
- [2] Redney, R. and Lorents, D.C., Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes, *Carbon*, vol. 33, 925-930, 1995.
- [3] Yakobson, B.I., Brabec, C.J. and Bernholc, J., Nanomechanics of carbon nanotubes: instabilities beyond linear response, *Physical Review Letters*, vol. 76, 2511-2514, 1996.
- [4] Yu, M.F., Lourie, O., Dyer, M.J., Moloni, K., Kelley, T.F. and Ruoff, R., Strength and breaking mechanisms of multi-walled carbon nanotubes under tensile load, *Science*, vol. 287, 637-640, 2000.
- [5] Moore, R.R., Banks, E.C. and Compton, R.G., Basal Plane Pyrolytic Graphite Modified Electrodes: Comparison of Carbon Nanotubes and Graphite Powder as Electrocatalysts, *Analytical Chemistry*, vol. 76, (10), 2677-2682, 2004.
- [6] Winey, I.K., Kashiwagi, T. and Mu, M., Improving electrical conductivity and thermal properties of polymers by the addition of carbon nanotubes as fillers, *MRS Bulletin*, vol. 32, 348-353, 2007.
- [7] Koyşuren, O., Du, C., Pan, N. and Bayram, G., Preparation and Comparison of Two Electrodes for Supercapacitors: Pani/CNT/Ni and Pani/Alizarin-Treated Nickel", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 113, 1070-1081, 2009.



# EFFECT OF SINTERING TEMPERATURE ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF TILE BODIES CONTAINING HIGH PLASTICITY CLAY

## SİNERLEME SICAKLIĞININ YÜKSEK PLASTİSİTEYE SAHİP KİL İÇEREN ÇİNİ BÜNYELERİN FİZİKSEL VE MEKANİK ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİ

Pelin Güleda Karadeniz<sup>a</sup>, Nermin Demirkol<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Kocaeli University, Kocaeli, Turkey, E-posta: pelin.karadeniz@kocaeli.edu.tr

<sup>b</sup> Kocaeli University, Kocaeli, Turkey, E-posta: nermin.demirkol@kocaeli.edu.tr

### Özet

Çini; içi ve dışı veya tek yüzü sırlı, sıraltı bovalarıyla dekore edilerek geleneksel motiflerle süslenmiş, mimariye bağlı olarak gelişen bir sanat dalıdır.

Bu çalışmada, yüksek plastisiteli kil içeren çini masseler üretilip sinterleme sıcaklığının fiziksel ve mekanik özellikler üzerindeki etkisi araştırıldı. Hazırlanan çini masseler 850-950°C sıcaklık aralığında sinterlendi.

Fiziksel ve mekanik özellikler yoğunluk, pişme çekilmesi, basma mukavemeti ve Vickers mikrosertlik (HV) ölçümleri ile tanımlandı. Mikroyapı incelemeleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) çalışmaları ile yapıldı.

950°C sıcaklıkta sinterlenen çini masseler ile en iyi fiziksel ve mekanik özellikler elde edildi. Bu sıcaklıkta elde edilen yoğunluk, pişme çekilmesi, basma mukavemeti ve Vickers mikrosertlik değeri sırasıyla 2.70 g/cm<sup>3</sup>, %11.61, 97 MPa ve 142 HV'dir.

**Anahtar kelimeler:** Çini, mekanik özellikler, sinterleme, kil, fiziksel özellikler.

### Abstract

Tile is a branch of art decorated with traditional motifs including inside/outside/one front glazed or decorated with underglazed paints.

In this study, tile bodies produced including high plasticity clay and researched the effect of sintering temperature on the physical and mechanical properties of these bodies. Prepared tile bodies sintered between 850-950°C sintering temperatures.

The physical and mechanical properties were determined by measuring density, firing shrinkage, compression strength and Vickers microhardness (HV). Microstructure examinations were done with scanning electron microscopy (SEM) studies.

The best physical and mechanical properties were obtained with tile bodies sintered at 950°C. Obtained density, firing shrinkage, compression strength and Vickers microhardness values at this sintering temperature are 2.70 g/cm<sup>3</sup>, % 11.61, 97 MPa and 142 HV, respectively.

**Keywords:** Tile, mechanical properties, sintering, clay, physical properties.

### 1. Giriş

Çini; içi ve dışı veya tek yüzü sırlı, sıraltı bovalarıyla dekore edilerek geleneksel motiflerle süslenmiş, mimariye bağlı olarak gelişen bir sanat dalıdır [1]. Çini kelimesinin aslı Çin'e ait, Çin işi anlamlarına gelen, Osmanlıca çini olup, porselen sanatını dünyaya tanıtan Çinliler'e izafeten Çin isminden türetilmiştir [2]. Türk mimarisinde tezyini mahiyette kullanılan çini bir tür beyaz topraktan yapılan ışığa tutulduğu zaman ışık göstermeyen seramik işlerine verilen isimdir [3]. Türk İslam sanatında zirveye ulaşan en renkli süsleme unsurudur. Mimaride duvar kaplaması olarak kullanılan çinilere 18.yüzyıla kadar "kaşi", kullanım eşyası (tabak, vazo, kupa, kase, sürahi, bardak ve benzeri) çinilere ise "evani(kapkaçak)" ismini vermişlerdir [1].

Anadolu'nun her köşesini muhteşem örnekleriyle süsleyip adeta bir çini müzesi haline getiren köklü bir geçmişe sahip olan çini sanatı, mimariye bağlı kalmış, onun üstünlüğünü ezmemiş çeşitli devirlere ve bölgelere göre farklı teknikler ve renklerle değişiklik göstererek zenginleşmiştir.

Çinicilik çok eski tarihlere, Asurlar zamanına kadar dayanan bir doğu sanatıdır [1]. İlk örnekleri, tuğla üzerine renkli sıran kullanılması ile eski Mısır ve Mezopotamya'da oluşturulmuştur [4]. Mimaride M.Ö.3000 yılında, İslam mimarisinde ise 9.Yüzyılda kullanılmaya başlanmıştır [1]. Sırlı levhaların İslamiyet'ten önce Uygurlar tarafından kullanılmış olması bu tekniğin Türk sanatında ki köklü geçmişini gösterir [5]. Fakat çini teknik çeşitlenmesini ve sürekli gelişimini İslam sanatında ve daha çok İslamiyet'ten sonraki Türk sanatında göstermiştir [4].

Türklerde çini sanatı asıl büyük ve sürekli gelişimini Anadolu'da gerçekleştirmiştir. Anadolu Selçukluları ile diğer sanat dallarında olduğu gibi çini sanatı mimari eserler üzerinde büyük bir gelişme göstermiş ve varlığını günümüze kadar sürdürmüştür [5]. İlk örneklerini Konya, Sivas, Erzurum, Amasya, Tokat mimarilerinde Büyük Selçuklu teknikleri, deseni ve renkleri görülmektedir [6].

Osmanlı döneminde ise yeni teknik ve üsluplar ortaya çıkar. Osmanlı Saraylarına bağlı nakkaşların sanat gücü, çini desen ve tekniklerinin gelişmesinde etken olmuştur. Bu

dönemde Bursa, Kütahya ve İznik'te taklidi imkansız çiniler yapılmıştır.

14.Yüzyıldan başlayarak 16.yüzyılın ortalarında en parlak dönemini yaşamıştır. İznik şehri çinicilikten dolayı "çinili İznik" olarak anılmıştır. 17. Yüzyıl sonlarında İznik çiniciliğinde başlayan gerileme Osmanlı Devleti'nin duraklamasıyla alakalıdır. Bu dönemde çiniler bozulmaya başlamıştır. Sonuç olarak 1716 da İznik'te çini faaliyetleri sona ermiştir [7]. 18. Yüzyılda İznik'te çinicilik faaliyetlerinin sona ermesi ile Kütahya da devam etmiştir. Günümüzde ise hem İznik hem de Kütahya'da çini çalışmaları devam etmektedir. Orijinal bünyelerden uzaklaşılması hedeflenmektedir.

Bu çalışmada, yüksek plastisiteye sahip kil içeren çini masseler üretilip, sinterleme sıcaklığının fiziksel ve mekanik özellikler üzerine etkisi araştırılmıştır.

## 2. Deneysel Çalışma

Yüksek plastisiteye sahip kil içeren çini bünyeler üzerinde sinterleme sıcaklığının etkisi ile ilgili çalışma için Tablo 1'de kimyasal analizi verilen kompozisyon hazırlandı. Çini masse hazırlanmasında kullanılan başlangıç malzemeleri, Türkiye'de bulunan Duravit şirketinden temin edilen kuvars, Eczacıbaşı ESAN şirketinden temin edilen bentonit, potasyum feldispat, yüksek plastisiteli kildir. Yüksek plastisiteli kil çini massenin şekil almasını ve kalıptan çıkmasını kolaylaştırmaktadır. Tablo 1-4 bu hammaddelerin kimyasal analizlerini göstermektedir. Çalışmada kullanılan kuvars, bentonit, potasyum feldispat, yüksek plastisiteye sahip kilin ortalama tane boyutları sırasıyla 17,37,63 ve 4µm'dir. Tablo 5'te hazırlanan çini massenin kimyasal analizi verilmiştir.

**Tablo 1:** Kuvarsın Kimyasal Analizi.

Element	% Miktar
SiO <sub>2</sub>	99.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03
TiO <sub>2</sub>	0.02
CaO	0.02
MgO	0.02
Na <sub>2</sub> O	0.10
K <sub>2</sub> O	0.02
Ateş Zaiyatı	0.20
Rutubet	0.20

**Tablo 2:** Bentonitin Kimyasal Analizi.

Element	% Miktar
SiO <sub>2</sub>	73.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.70
TiO <sub>2</sub>	0.07
CaO	1.50
MgO	3.00
Na <sub>2</sub> O	2.50
K <sub>2</sub> O	0.50
Ateş Zaiyatı	6.00

Acumer 9420 (Rohm and Haas, Fransa) ismiyle bilinen ticari olarak sağlanabilen elektrolit, çamurun stabilize edilmesi için kullanılmıştır. Kullanılan elektrolit tamamen suda çözünürdür ve sulu solüsyon şeklinde üretici tarafından temin edilmektedir. Solüsyonun aktif madde miktarı ve özellikleri Tablo 6'da verilmektedir.

**Tablo 3:** Potasyum Feldispatın Kimyasal Analizi.

Element	% Miktar
SiO <sub>2</sub>	71.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12
TiO <sub>2</sub>	eser
CaO	0.50
MgO	0.10
Na <sub>2</sub> O	2.50
K <sub>2</sub> O	10.50
Ateş Zaiyatı	0.50

**Tablo 4:** Yüksek Plastisiteli Kilin Kimyasal Analizi.

Element	% Miktar
SiO <sub>2</sub>	55.50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.60
TiO <sub>2</sub>	1.20
CaO	0.30
MgO	0.50
Na <sub>2</sub> O	0.20
K <sub>2</sub> O	1.50
Ateş Zaiyatı	10.50

**Tablo 5:** Hazırlanan Çini Massenin Kimyasal Analizi.

Element	% Miktar
O	48.1
Na	2.02
Mg	1.78
Al	8.43
Si	55.8
S	0.08
K	1.82
Ca	0.88
Ti	0.06
Fe	0.73

**Tablo 6:** Acumer 9420 Elektrolitin Karakteristik Özellikleri.

Karakteristik Özellik	Acumer 9420
Kimyasal Doğası	Polikarboksil
Sınıf	Sodyum Tuzu
Ortalama Moleküler Ağırlık (MA)	3500
Toplam Katı Miktarı (%)	≈42.5
pH (25°C)	≈8
Kütle Yoğunluk (25°C)	≈1.3

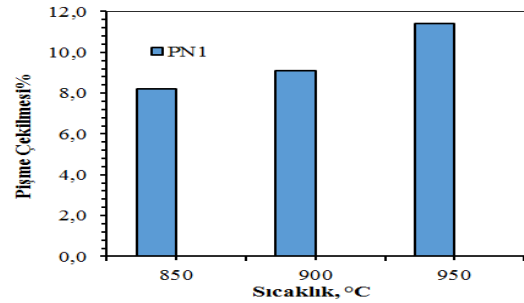
Çini masseyi hazırlamak için, reçeteye uygun olarak ağırlıkça %77 kuvars, ağırlıkça %3 bentonit, ağırlıkça %10 yüksek plastisiteli kil ve ağırlıkça %10 potasyum feldispat tartıldı ve alümina bilya içeren porselen pot içerisinde 24 saat yaş karıştırma/öğütme yapıldı. Karıştırma/öğütme işleminden sonra çamur etüve kurutuldu ve elde edilen kek halindeki karışım parçalanıp elekten geçirildi. Hazırlanan karışım PN1 kodu ile isimlendirildi. Toz yoğunluğu ölçüldü. Ağırlıkça %0.12 elektrolit içeren hacimce %40 katı içerikli slip hazırlandı. Disk şeklinde hazırlanan alçı kalıplara slipler döküldü ve peletler hazırlandı. Kalıptan çıkarılan

peletler 850, 900, 950 °C sinterleme sıcaklıklarında 2 saat bekletme süresi uygulanarak sinterlendi.

Arşimet metodu ile farklı sıcaklıklarda sinterlenen peletlerin yoğunlukları belirlendi. Pişme çekilmesi, disklerin çaplarının sinterleme öncesi ve sonrası ölçülmesinden elde edildi. Basma mukavemeti ve Vickers mikrosertlik testleri ile çini bünyelerin mekanik özellikleri belirlendi. Mikroyapısal karakterizasyon taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapıldı.

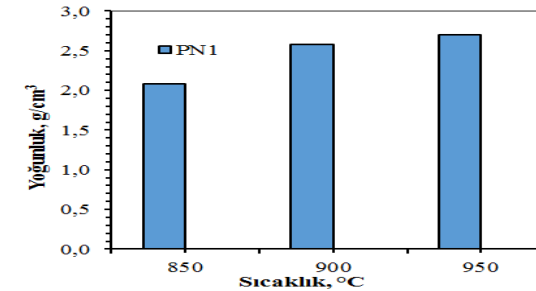
### 3. Sonuçlar ve Tartışma

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen çini bünyelerin pişme çekilme sonuçları Şekil 1'de görülmektedir. Artan sinterleme sıcaklığı ile pişme çekilme miktarları artmıştır. En yüksek çekilme miktarı 950°C'de %11.61 olarak elde edilmiştir.



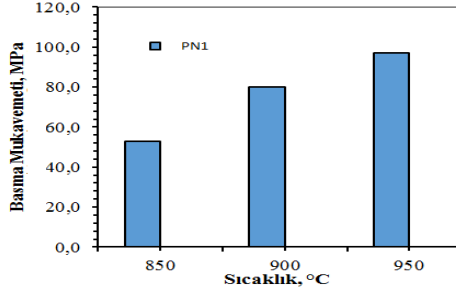
**Şekil 1:** Yüksek plastisite kil içeren çini bünyelerin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki pişme çekilme davranışları.

Şekil 2 ise sinterleme sıcaklığı ile yoğunluk değişimini göstermektedir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça çini bünyelerde yoğunluk kazanımı olmuştur. En yüksek çekilme miktarının olduğu 950°C sinterleme sıcaklığında 2.70 g/cm<sup>3</sup> olarak en yüksek yoğunluk değeri elde edilmiştir. Bünyede pişme çekilme miktarı arttıkça, porozite miktarı azalmış ve yoğunluk artmıştır.

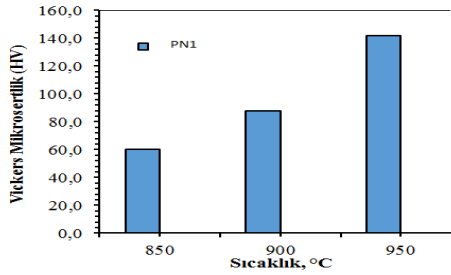


**Şekil 2:** Yüksek plastisite kil içeren çini bünyelerin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki yoğunluk davranışları.

Şekil 3 ve 4'te görüldüğü gibi çini bünyelerin mekanik özellikleri sinterleme sıcaklığının artması ile iyileşti. En yüksek basma mukavemeti ve Vickers Mikrosertlik değeri 950°C sinterleme sıcaklığında sırasıyla 97 MPa ve 142 HV olarak elde edildi.

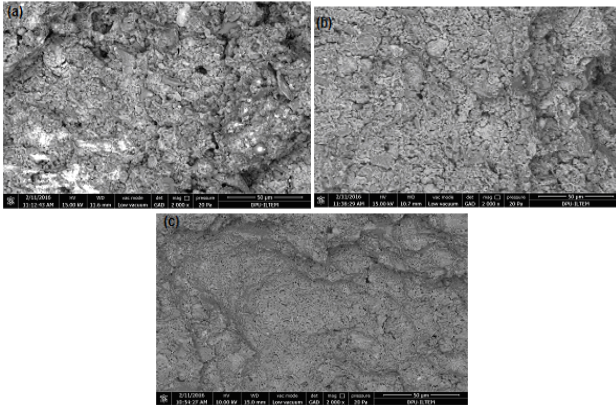


**Şekil 3:** Yüksek plastisite kil içeren çini bünyelerin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki basma mukavemeti davranışları.



**Şekil 4:** Yüksek plastisite kil içeren çini bünyelerin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki Vickers Mikrosertlik davranışları.

Şekil 5 farklı sinterleme sıcaklıklarında sinterlenen çini bünyelerin mikroyapı fotoğraflarını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi sinterleme sıcaklığı arttıkça porozite miktarında azalma gözlemlenmiştir. Elde edilen mikroyapı fotoğrafları yoğunluk ve mekanik test sonuçlarını desteklemektedir.



**Şekil 5:** Yüksek plastisite kil içeren çini bünyelerin farklı sinterleme sıcaklıklarındaki SEM görüntüleri a) 850°C b) 900°C c) 950°C.

#### 4. Özet

Bu çalışmada elde edilen bulgular aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

1) Sinterleme sıcaklığının artması ile çini masselerin fiziksel ve mekanik özellikleri iyileşmiştir.

2) En iyi yoğunluk, basma mukavemeti ve Vickers mikrosertlik değerleri 950°C sinterleme sıcaklığı ile sırasıyla 2.70 g/cm<sup>3</sup>, 97 MPa ve 142 HV olarak elde edilmiştir.

3) Artan sinterleme sıcaklığı ile çini massenin çekilme miktarı artmıştır.

4) Yüksek plastisiteye sahip kil kullanılarak hazırlanan çini masse 950°C sıcaklıkta sinterlendiğinde fiziksel ve mekanik özellikleri iyi çini bünyeler üretilebilecektir.

5) 950°C'de sinterlenerek elde edilen bu çini bünyenin şekillendirilebilirliği ve sanatsal işlerde kullanılabilirliği, reolojik özelliklerinin araştırılması, astar ve sır çalışmaları devam etmektedir.

#### 5. Referanslar

- [1] Küçükyılmazlar, A., İstanbul Ticaret Odası Çini Araştırması, s.3, İstanbul, 2006.
- [2] Can, Y., Gün R., Ana Hatlarıyla Türk İslam Sanatları ve Estetiği, Kayıhan Yayınları, s.280. İstanbul, 2012.
- [3] Güney K.Z., Güney A.N., Osmanlı Süsleme Sanatı, SFN Yayınları, s.140, Ankara
- [4] Yetkin Ş., Türkiye Diyanet Vakfı İslam Ansiklopedisi, C.8, s.329, 1993.
- [5] Bektaşoğlu, M., Anadolu'da Türk İslam Sanatı, DİB Yayınları, s.58, Ankara, 2009.
- [6] Şahin F., Türk Çini Sanatı Süslemeciliği, Anadolu Üniversitesi Yayınları, No:325, Kütahya, Meslek Yüksek Okulu Yayınları, No:1, s.11, 1989.
- [7] Klasik Sanatlar Yıllığı-1, DİB Yayınları, s.219, İstanbul, 2013.

# PRODUCTION OF GLASS CERAMIC SEAL FOR USING IN SOLID OXIDE FUEL-CELL

## KATI OKSİT YAKIT PİLLERİNDE KULLANILAN CAM SERAMİK CONTA ÜRETİMİ

Semra KURAMA<sup>a,b</sup>, Gamze SAYDAM<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye, E-posta: skurama@anadolu.edu.tr

<sup>b</sup> Anadolu Üniversitesi, Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi, Eskişehir, Türkiye

### Özet

Cam seramikler genel olarak katı oksit yakıt hücrelerinde conta malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler için gerekli birincil özellik ısı genleşme katsayısının kararlılığı, mükemmel tutunma ve malzeme özelliklerini ve conta özelliğini etkileyecek uçucu katkıları içermemesidir. Bu çalışmada, farklı bileşenlerden oluşan cam kompozisyonları ( $BaO-Al_2O_3-M_xO_y-B_2O_3-SiO_2$ ) tasarlanarak kimyasal ve ısı kararlılıkları incelenmiş ve mevcut sisteme uygunluk araştırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Katı yakıt oksit, cam seramik, conta

### Abstract

Glass ceramics are commonly used as sealing materials for planar solid oxide fuel cells (SOFCs). The major requirements of stack and module builders for these materials are the stability of the coefficient of thermal expansion (CTE), excellent bonding (sticking) behaviour and the absence of volatile ingredients, which can lead to changes of the material properties and the sealing ability. In this study, the thermal and chemical stability of glasses in the different glass systems ( $BaO-Al_2O_3-M_xO_y-B_2O_3-SiO_2$ ), designed, were investigated. And results are compared with the present system.

**Keywords:** Solid fuel cell, Glass ceramic, seal

### 1. Giriş

Hidrojenin dünyadaki gelişimi yakıt olarak kullanıldığı yakıt pili teknolojisi yönündedir. Yakıt pilleri; verimli, ekonomik, temiz, güvenli, sessiz ve çevreyle uyumlu, enerji üretiminde kullanılan, gelecek kuşaklarda çok daha yaygın olarak kullanılacağı tahmin edilen önemli yaklaşımlardan biridir. Yakıt pilleri oldukça verimli güç üreticileridir ve tek bir aşamada elektrik üretirler. Bu piller, hareketli parçaları olmasının yanı sıra boyutlarının küçük olması, yüksek verimle çalışmaları ve atık ısılarının kullanılabilir olması nedeniyle güç sistemlerine göre daha avantajlı bulunmaktadır [1, 2].

Günümüzde elektrolit tiplerine göre kullanılan yakıt pili çeşitleri şöyle sıralanabilir:

- Polimer Elektrolit Yakıt Pilleri (PEMYP)
- Fosforik Asitli Yakıt Pilleri (FAYP)
- Alkalın Yakıt Pilleri (AYP)
- Eriyik Karbonat Yakıt Pilleri (EKYP)

- Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP)
- Direkt Metanol Kullanılan Yakıt Pilleri (DMYP)

Yakıt pilleri arasında en çok dikkat çeken sistem ise Katı Oksit Yakıt Pilleri (KOYP)'dir. KOYP'ler yüksek sıcaklarda çalışmakta olup ve ayrıca iyi bir performansla da sahiptir. KOYP'leri diğer yakıt pillerinden ayıran ve çekici kılan özellikleri şöyle sıralanabilir:

- Yüksek çalışma sıcaklığı ve % 50-60'lara varan yüksek verime sahiptirler,
- Ortalama ömürleri 40.000–80.000 saattir,
- Kolaylıkla bulunabilen seramik malzemelerden üretilebilirler, platin gibi pahalı katalizörlere ihtiyaç yoktur,
- Elektrolit problemleri yok denecek kadar azdır,
- Yüksek ısı, elektrik ile birlikte kombine edilip % 70-90'lara varan toplam verime erişebilirler.

Bir KOYP temel olarak poroz katot, yoğun bir elektrot ve poroz bir anot olmak üzere üç bölümden oluşur. Uygulamalarda, bu tip pillerin bazıları daha yüksek enerji eldesi için birbirlerine bağlanırlar. Bu kapsamda, KOYP'leri için tabular ve planar olmak üzere iki farklı tasarım mevcuttur. Bu tasarımlar arasında anot destekli planar tasarım birçok KOYP firması tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır [3, 4]. Bu ürün 700-800°C aralığında kullanılabilen olup, seramik ara yüz metalik ara yüz ile rahatlıkla yer değiştirebilir [5, 6]. Ancak, planar KOYP bacasında, yakıt gazı (anot tarafındaki) ve havanın (katot tarafındaki) karışmasını önlemek için gaz tutucu contalar her bir pilin kenarı boyunca hücre bacası ve gaz dağıtıcı arasında kullanılmalıdır. Bu tarz gaz tutucu ve uzun ömürlü contalar KOYP'lerinin gelişimi için ana teknolojik çözüm gereken sorunlardandır. Genel olarak, KOYP'nde kullanılacak contaların şu özelliklere sahip olması gerekmektedir;

- ısı genleşme katsayısı KOYP'lerinin diğer elementleri ile uyumlu olmalı,
- kümelerin farklı tabakaları arasında kısa devreyi önlemek için yüksek elektriksel direnç sahip olmalı,
- mevcut KOYP'i ile iyi termo-kimyasal uyumluluk göstermeli (bağlantı sağlayan malzeme ile zararlı bir reaksiyona girmemeli),
- indirgeyici ve oksitleyici atmosferde yüksek kimyasal dayanım ve düşük buhar basıncına sahip olmalı,
- kullanım sıcaklığında bitişik olduğu yakıt pilinin üzerinde ergimemeli,
- şekillendirilebilmeli fakat yüksek basınçta dayanıklı olmalı,
- yüksek sıcaklıklarda kullanım süresince binlerce kez olan ısı sirkülasyonundan kolay kolay etkilenmemeli [7-11].



Genel olarak, cam-seramik contalar prensipte bu bahsedilen tüm özellikleri rahatlıkla karşılayabilmektedir. Bunlara ek olarak contanın bu malzemeden yapılmasının önemli avantajlarından bir tanesi, camın kimyasal kompozisyonunun ayarlanması ile fiziksel özelliklerin (ısı genleşme katsayısı, viskozite vs. gibi) geliştirilmesinin mümkün olmasıdır.

Bu çalışma kapsamında, mevcut olarak kullanılan sistemlere alternatif ısı genleşme katsayısı ve kristalizasyon sıcaklığı ayarlanabilen cam kompozisyonları tasarlanmıştır. Hazırlanan cam kompozisyonlarının cam geçiş sıcaklığı ve kristalleşme sıcaklıkları diferansiyel ısı analiz cihazı (DTA) ile ısı genleşme katsayısı dilatometre, kristal faz analizleri ise x-ışınları difraktometre (XRD) cihazı ile incelenmiştir.

## 2. Deneysel Çalışma

### 2.1. Kompozisyon Tasarımı

Literatürde yapılan araştırmalar sonrasında katı oksit yakıt pili hücrelerinde kullanılmak üzere istenen özellikleri karşılayacak cam-seramik conta için RO (RO = BaO-CaO)-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> cam sistemi tercih tasarlanmıştır. Bu sisteme cam-seramiğin özelliklerinin iyileştirilmesi için nadir toprak elementi olarak La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksitleri ilave edilmiştir. Çalışmalar sonucunda 2 adet kompozisyon tasarımı gerçekleştirilmiştir. Proje kapsamında çalışılan camların kompozisyonu Çizge 2.1.' de verilmiştir.

Çizge 2.1. Kompozisyon Bileşimi

Kod	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
G1	45-50	7-10	12-15	17-20	12-15	-
G2	45-50	7-10	12-15	17-20	-	12-15

Hazırlanan bu sistemde uygun sızdırmaz cam kompozisyonu hazırlamak için B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve SiO<sub>2</sub> cam yapıcı olarak seçilmiş olup B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ SiO<sub>2</sub> oranı yaklaşık olarak 0,69 tutulmuştur. Diğer bileşenlerden olan BaO camın termal genleşme katsayısını artırmak, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksitleri viskoziteyi kontrol etmek ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ise camın hızlı kristalleşmesini önlemek aynı zamanda camın yüzey gerilimini kontrol etmek için kullanılmıştır.

### 2.2. Camın Hazırlanması

İyice karıştırılan cam tozları alümina kroze içerisine alındıktan sonra Protherm marka elektrikli fırın içerisinde 1400°C de 2 saat süre tutularak ergitilmiş ve cam eriyik oda sıcaklığında suya dökülerek firit hazırlanmıştır. Hazırlanan firit, aseton ile yıkandıktan sonra etüvde 2 saat boyunca 80°C'de kurutulup, halkalı değirmende öğütülme işlemi tamamlanmıştır.

### 2.3. Cam-Seramik Malzemenin Hazırlanması

Söz konusu cam tozları, bağlayıcı olarak ağı. % 3 polietilen glikol (PEG) ile karıştırıldıktan sonra 30 MPa basınç altında tek eksenli preste preslenerek 40 mm çapında tabletler hazırlanmıştır. Her kompozisyondan 5'er adet tablet hazırlanmıştır. Dilatometre numunesi olarak

kullanılmak üzere 5x15 boyutlarında tabletler hazırlanmıştır. X-ışınları analizinde kristal fazların gelişimini kontrol etmek için hazırlanan tabletler 10°C/dakikalık ısıtma hızı ile 12 ve 24 saat süreler ile ~875°C de ısı işleme tabii tutulmuştur.

## 3. Karakterizasyon Analizleri

### 3.1. Diferansiyel Isıl Analizi (DTA)

Cam-seramiklerin kristalleşme kapasiteleri, cam geçiş (T<sub>g</sub>), kristalizasyon ve ergime sıcaklıkları DTA analizi ile tespit edilmiştir. 63 µm altına öğütülen firitlerin ısı analizleri Netzsch STA 409 PC marka DTA cihazında yapılmıştır. Analiz süresince numuneler 10°C/dak ısıtma hızı ile 1400°C'ye çıkılarak inceleme yapılmıştır.

### 3.2. Isıl Genleşme Katsayısı Analizi

Cam-seramiklerin ısı genleşme katsayıları Netzsch marka DIL 402 PC model dilatometre cihazı ile tayin edilmiştir. Numunelerin boyutları elmas diske sahip kesme cihazında 5x10x25 mm'ye (genişlik x kalınlık x uzunluk) getirilmiş, kenar paralellikleri sağlanmış ve cihaza yerleştirilerek 10°C/dak ısıtma hızıyla 875°C'ye kadar ısıtılarak analizleri gerçekleştirilmiştir.

### 3.3. Numunelerin Faz Analizi

Geliştirilen camların amorf yapısı ve ısı işlem görmüş cam-seramiklerde oluşan kristal fazlar Rigaku marka Rint 2000 serisi XRD (X-ışını kırınım) cihazı ile (CuK<sub>α1</sub> λ=1,5056 Å) belirlenmiştir. Analiz öncesi, test numunelerinin yüzeyleri 10-60°C arasında 2°/dak tarama hızı ile 20 açıyla taranarak ölçümler tamamlanmıştır.

## 4. Sonuçlar

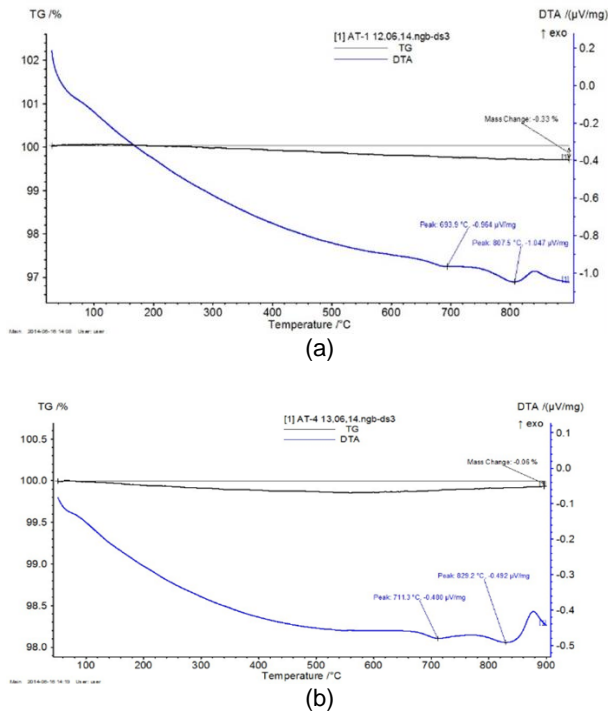
### 4.1. Fiziksel Analiz Sonuçları

Geliştirilen camların tüm fiziksel ve ısı özellikleri Çizge 4.1 de özetlenmiştir.

Geliştirilen camların T<sub>g</sub> (cam geçiş sıcaklığı) değerleri katı oksit yakıt pilinin çalışma sıcaklığının altındaki sıcaklık aralığındadır (620-642°C). Bu camların ısı genleşme katsayısı değerleri ise katı oksit yakıt pilinin diğer bileşenleri ile yaklaşık olarak aynı aralıktadır (8,33-8,35x10<sup>-6</sup>/K). Ayrıca sonuçlar T<sub>g</sub> ve T<sub>sinterleme</sub> değerlerinin sabit B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> oranı altında BaO miktarındaki değişimden bağımsız olduğunu göstermektedir. Geliştirilen **G1** cam-seramik hemen hemen aynı yoğunluk (~3,35 g/cm<sup>3</sup>) değerini gösterirken **G2** kompozisyonu yüksek yoğunluk ve düşük ısı genleşme katsayısı (8,33x10<sup>-6</sup>/K) sergilemektedir. Şekil 4.1'de geliştirilen camların diferansiyel ısı analiz eğrileri görülmektedir.

Çizge 4.1. Camların ısı ve fiziksel özellikleri

Kod	T <sub>g</sub>	T <sub>sinterleme</sub>	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Termal Genleşme Katsayısı (*10 <sup>-6</sup> /K)
G1	642	742	3,37	8,35
G2	620	770	3,43	8,33

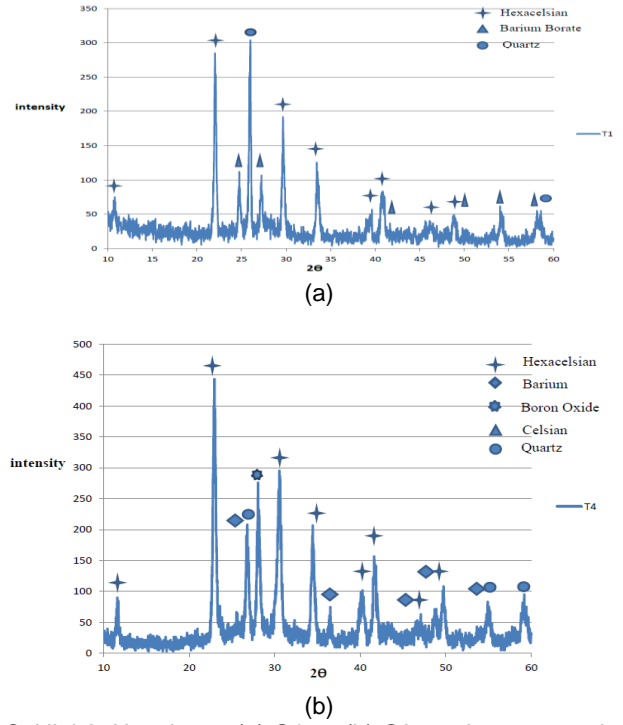


Şekil 4.1. (a) G1 ve (b) G2 camlarının diferansiyel ısı analiz sonuçları

#### 4.2. Faz Analiz Sonuçları

Camların kontrollü kristallenmesi ile hazırlanan cam-seramikler, camlara göre üstün mekanik özellikler sergilerler. Çökelen kristal fazların türü ve cam matrisi içerisindeki hacim fraksiyonlarına bağlı olarak çeşitli ısıl genişleme katsayılarına sahip olabilir. Bu çalışmada geliştirilen camlar kristallenme davranışları ve mikro yapılarındaki değişikliklerin gözlemlenmesi için  $\sim 830^{\circ}\text{C}$ ' de uzun süreli ısıl işleme maruz bırakılmışlardır.

Faz analizi sonucunda numunelerde birbirinin türevi olan hexacelsian ve celsian fazları ana ve ikil fazlar olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Hazırlanan (a) G1 ve (b) G2 camlarının x-ışınları analizleri

Isıl işlem devam ettikçe ilk olarak celsian fazının polimorfu olan hexacelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) fazı çökmüştür. Camlara daha uzun süreli ısıl işlem (24 saat) uygulandığında,  $1590^{\circ}\text{C}$ 'nin altında termodinamik olarak kararlı olduğu bilinen hexacelsian fazı monoklinik yapıdaki celsian fazına dönüşmeye başlamıştır. Ancak düşük termal genişleme katsayısına ( $\sim 2,29 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) sahip olduğu için celsian fazının oluşumu katı oksit yakıt pilindeki sızdırmaz malzeme uygulamaları için uygun değildir. Bu durumun aksine, hexacelsian fazı nispeten daha yüksek termal genişleme katsayısına ( $\sim 8 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) sahiptir. Termal genişleme uyumsuzluğu açısından celsian fazı ile karşılaştırıldığında oluşturulan ana camla daha fazla uyum göstermektedir. Bu nedenle celsian fazının oluşumu istenmeyen bir durum iken, hexacelsian fazının kristallenmesi katı oksit yakıt pili sızdırmaz cam dolgu malzemesi hazırlanmasında her zaman istenen bir durumdur.

#### 5. Yorum

Literatür çalışmaları, mevcut conta kullanımlarında hexacelsian fazı içeren sistemlerin performansının daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Bu çalışma sonucunda, tüm sonuçlar değerlendirildiğinde ısıl özellik olarak katı oksit yakıt pillerinde sızdırmaz cam dolgu malzemesi olarak en uygun kompozisyonun **G2** olduğu görülmektedir. Ayrıca, bu kompozisyonun ısıl genişleme katsayısı yakıt pilinin diğer bileşenleri ile uyum göstermekte ve çalışma sıcaklığında ısıl kararlılık sağlayacak aralıkta yer almaktadır.

## Kaynaklar

- [1] Taniguchi, S., Kadowaki, M., Yaseu, T., Akiyama, Y., Miyake, Y. and Nishio, K., Improvement of thermal cycle characteristics of a planar-type solid oxide fuel cell by using ceramic fiber as sealing material. *J. Power Sources*, 90, 163-169, 2000.
- [2] Nguyen, B. C., Lin, T. A. and Mason, D. M., Electrocatalytic reactivity of hydrocarbons on a zirconia electrolyte surface. *J. Electrochem. Soc.*, 133(9), 1807, 1986.
- [3] Sohn, S. B., Choi, S. Y., Kim, G. H., Song, H. S. and Kim, G. D., Stable sealing glass for planar solid oxide fuel cell. *J. Non-cryst. Solids*, 297, 103-112, 2002.
- [4] Basu, R. N., *Materials for solid oxide fuel cells in recent trends in fuel cell science and technology*. Jointly published by Anamaya Publisher, New Delhi (India) and Springer, New York, (Chapter 12, 284-329), 2006.
- [5] Singhal, S. and Kendall, K., *High Temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier, UK, 2003.
- [6] Basu, R. N., Blass, G., Buchkremer, H. P., Stöver, D., Tietz, F., Wessel, E. and Vinke, I. C., Simplified processing of anode-supported thin film planar solid oxide fuel cells, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (4), 463-471, 2005.
- [7] Basu, R. N., Das Sharma, A., Dutta, A., Mukhopadhyay, J. and Maiti, H. S., Development of anode-supported planar SOFC using inexpensive and simple processing technique. *Electrochem. Soc. Trans.*, 7(1), 227-234, 2007.
- [8] Ley, K. L., Krumpelt, M., Kumar, R., Meiser, J. H. and Bloom, I., Glass ceramic sealants for SOFCs: Part I. Physical properties. *J. Mater. Res.*, 11 (6), 1489-1493, 1996.
- [9] Eichler, K., Solow, G., Otschik, P. and Schaffrath, W., BAS glasses for high temperature applications. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 1101-1104, 1999.
- [10] Sohn, S. B., Oh, S. H., Choi, S. Y., Kim, G. H. and Seng, H. S., Preparation and characterization of sealing glass for SOFC. *J. Korean Ceram. Soc.*, 38 (2), 158-165, 2001.
- [11] Larsen, P. H. and James, P. F., Chemical stability of MgO/CaO/ Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-phosphate glasses in SOFC environment. *J. Mater. Sci.*, 33, 2499-2507, 1998.

# CARRIER MATERIALS USED IN MOVING BED BIOFILM REACTORS

## HAREKETLİ YATAK BİYOFİLM REAKTÖRLERDE KULLANILAN TAŞIYICI MALZEMELER

Osman Önder NAMAL<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Nevşehir, Türkiye, E-posta: osmannamal@nevsehir.edu.tr

### Özet

Temiz su kaynaklarının korunması için atıksu arıtımı önemlidir. Atıksuların biyolojik arıtımında yaygın olarak kullanılan prosesler askıda büyüyen sistemler (aktif çamur prosesleri gibi) ve biyofilm sistemler (damlatmalı filtreler gibi) olarak sınıflandırılır. Arıtma verimini ve etkinliğini artırmak için her iki sistemin de avantajlarını bir araya getiren hibrid sistemler üzerine yapılan çalışmalar yoğunluk kazanmıştır ve hareketli yatak biyofilm reaktörler bu hibrid sistemlerden bir tanesidir. Hareketli yatak biyofilm reaktörler taşıyıcı denilen malzemelerden oluşan tam karışım ve sürekli akışlı arıtma prosesleridir. Bu çalışmada literatürdeki mevcut çalışmalar incelenerek hareketli yatak biyofilm reaktörlerde kullanılan taşıyıcı malzemeler, bu malzemelerin özellikleri, sundukları avantajlar ve dezavantajlar değerlendirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Atıksu, arıtma, hareketli yatak biyofilm reaktörler, taşıyıcı malzemeler

### Abstract

Wastewater treatment is very important in order to protect of clean water sources. Commonly used processes in biological treatment of wastewater classified as suspended growth systems (such as activated sludge) and biofilm systems (such as trickling filters). To improve the treatment efficiency and performance, the investigations on hybrid systems gathering the advantages of both systems has gained intensity and moving bed biofilm reactors is one of these hybrid systems. The moving bed biofilm reactors is continuous flow and completely mixed treatment processes consisting carrier materials. In this study, carrier materials used in moving bed biofilm reactors, features of carrier materials, advantages and disadvantages of these carriers were evaluated according to the studies in literature.

**Keywords:** Wastewater, treatment, moving bed biofilm reactors, carrier materials

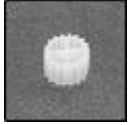
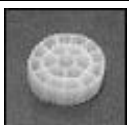
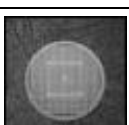
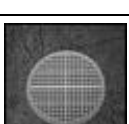
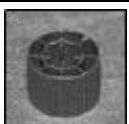
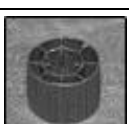

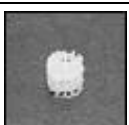

### 1. Giriş

Arıtılmamış veya yetersiz arıtılmış atıksuların çevreye deşarj edilmesi birçok çevresel sorunu beraberinde getirmektedir. Bu durum atıksu arıtımını daha önemli bir hale getirmektedir. Atıksuların biyolojik arıtımında yaygın olarak kullanılan prosesler askıda büyüyen ve biyofilm sistemler olarak ikiye ayrılır. Her iki sistemin de sunduğu belirli avantajlar ve dezavantajlar bulunmaktadır. Askıda büyüyen sistemlerde ilk yatırım maliyetinin yüksek olması ve çeşitli işletme sorunları ile karşılaşılması gibi durumlar söz konusudur. Biyofilm esaslı sistemlerde ise tıkanma, kanallaşma gibi sorunlar sıkça yaşanmakla beraber bu sistemlerde periyodik geri yıkamaya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeplerden dolayı her iki sistemin de avantajlarını bir araya getiren hibrid sistemler üzerine yapılan çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Hareketli yatak biyofilm reaktörler ise bu hibrid sistemlerden bir tanesidir. Hareketli yatak biyofilm reaktörler, biyofilm gelişimi için büyük bir yüzey alanı sağlayan ve taşıyıcı denilen elemanlardan oluşan sürekli akışlı tam karışım reaktörlerdir (Poyatos vd., 2013). Bu sistemlerde biyokütle gelişimi hem askıda floklar halinde hem de taşıyıcı elemanlar üzerinde biyofilm olarak gerçekleşir (Trapani vd., 2008). Bu taşıyıcılar reaktör içerisinde havalandırma veya karıştırma ile sürekli olarak hareket halinde tutulur. Taşıyıcı malzemeler biyokütle gelişimi için büyük bir miktarda yüzey temin eder. Bu durum reaktördeki biyokütle miktarını ve arıtma verimini yükseltmektedir. Bu yüzden reaktöre ilave edilen taşıyıcı malzemeler arıtmanın verimini doğrudan etkileyebilmektedir.

### 2. Hareketli Yatak Biyofilm Reaktörlerde Kullanılan Taşıyıcı Malzemeler

Biyofilm taşıyıcılar genel olarak yüksek bir spesifik alan, yüzey pürüzlülüğü, yüksek bir dayanım ve poroziteye sahiptirler (Wang vd., 2014). Taşıyıcıların özellikleri biyofilmin gelişme yeteneğini, biyokütle miktarını ve arıtma verimini doğrudan etkileyebil-mektedir (Gholami Taşıyıcı Malzemeler vd., 2015). Biyofilm taşıyıcılar polietilen, poliüretan, granül aktif karbon, kum ve diatome toprağının da dahil olduğu geniş bir alandan oluşur (Dong vd., 2011). Ayrıca poroz seramikler, ağ yapılı süngerler, plastik süngerler ve polivinil alkol de taşıyıcı malzeme olarak kullanılmaktadır (Poyatos vd., 2014).

**Tablo 1:** Hareketli yatak biyofilm reaktörlerde kullanılan bazı taşıyıcı malzemeler ve özellikleri (WEF, 2010).

Üretici	İsim	Spesifik yüzey alanı	Nominal taşıyıcı boyutları (derinlik;çap)	Taşıyıcı resmi
Veolia, Inc.	anoxKaldnes™ K1	500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	7 mm; 9 mm	
	anoxKaldnes™ K3	500 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	12 mm; 25 mm	
	anoxKaldnes™ biofilm chip (M)	1200 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	2 mm; 48 mm	
	anoxKaldnes™ biofilm chip (P)	900 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	2 mm; 48 mm	
Infilco Degremont, Inc.	activeCell™ 450	450 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	15 mm; 22mm	
	activeCell™ 515	515 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	15 mm; 22 mm	
Siemens Water Technologies Corp.	aBC4™	600 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	14 mm; 14 mm	
	aBC5™	660 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	12 mm; 12 mm	
Entex Technologies, Inc.	Bioportz™	589 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	14 mm x 18 mm	

Tablo 1’de bazı polietilen taşıyıcı malzemeler ve bunların özellikleri sunulmuştur. İnorganik taşıyıcılar iyi bir mekanik dayanıma ve biyolojik uyuma sahiptir ancak yüksek yoğunluğa sahip olduklarından dolayı enerji



gereksinimlerini artırabilmektedirler. Dong vd. (2011) yeni bir keramzit taşıyıcı kullanarak petrol rafinerisi atıksuyundan anaerobik ve aerobik hareketli yatak biyofilm reaktör kombinasyonu ile eş zamanlı olarak KOI ve amonyum giderimini incelemişlerdir ve sonuç olarak 72 ve 32 saatlik hidrolik bekleme sürelerinde %85'den fazla amonyum ve KOI giderim verimi elde etmişlerdir (Mang vd., 2013). Yüksek bir poroziteye sahip olan poliüretan sünger taşıyıcılar da iyi bir mekanik dayanım ve düşük bir maliyet ile karakterize edilen ideal taşıyıcılardır (Moe ve Irvine, 2000). Bazı taşıyıcı malzemelere çeşitli modifikasyon işlemleri uygulayarak arıtma kapasitesini artırmak mümkündür. Chen vd. (2012) polietilen bir taşıyıcı malzemeye modifikasyon uyguladıktan sonra hem biyofilm oluşum hızında, hem biyokütle miktarında hem de KOI giderim yüzdesinde önemli bir artış elde etmişlerdir (Chen vd., 2012). Wang vd. (2014) poliüretan taşıyıcıları modifiye ettikten sonra hareketli yatak biyofilm reaktörlerde kullanmış ve modifiyesiz poliüretan taşıyıcılara göre biyofilm oluşumunun 1.3 kat daha fazla olduğunu gözlenmişlerdir (Wang vd., 2014). Wang ve Chu (2011) taşıyıcı olarak poliüretan ve biyolojik olarak parçalanabilir bir polimer kullandıkları iki hareketli yatak biyofilm reaktörde TOC ve amonyum giderim verimlerini incelemişlerdir ve sonuç olarak poliüretan taşıyıcılarla 14 saatlik hidrolik bekleme süresinde % 90 TOC ve % 65 amonyum giderim verimi elde etmişlerdir (Wang ve Chu, 2011). Seng vd. (2011) farklı hacimlerdeki poliüretan taşıyıcılarla (8, 27, 64 ve 125 mL) sentetik bir atıksudan kesikli olarak işlettikleri reaktörlerde azot giderimini incelemişlerdir. %40 doluluk oranında 8 ml'lik taşıyıcılarla %84'lik giderim verimi elde ederek taşıyıcı boyutu ile giderim verimi arasında ters bir ilişki olduğu sonucuna varmışlardır (Seng vd., 2011). Biyofilm taşıyıcıların yoğunluğu su akımı ile birlikte hareketi sağlamak için sudan biraz daha düşük olmalıdır. Bu yüzden ticari biyofilm taşıyıcılar yoğunluk gereksinimleri nedeniyle genellikle polietilen ve polipropilen gibi plastik malzemelerden yapılır. Maston ve Tomaszek (2015) BioBall isimli polietilen bir taşıyıcının kullanıldığı kesikli bir hareketli yatak biyofilm reaktörde sentetik bir atıksudan %98 oranında KOI, %88 oranında toplam azot ve %94 oranında toplam fosfor giderimi sağlamışlardır (Maston, ve Tomaszek, 2015). Ancak plastik biyofilm taşıyıcılar düşük hidrofiliklik ve kötü biyolojik afinite gibi biyofilmin yavaş büyümesine ve kolayca kopmasına neden olan bazı kısıtlamalara sahiptir (Chen vd., 2012). Ayrıca plastik taşıyıcılar ızgaralar arasında sıkışarak tıkanmalara, biyokütle birikimine ve yük kayıplarının artmasına neden olabilmektedir (Delatolla vd., 2014).

## Sonuçlar

- Biyofilm taşıyıcılarda kullanılan malzemelerin sahip oldukları spesifik yüzey alanı, pürüzlülük, dayanım ve porozite gibi özellikler arıtmanın verimi ile doğrudan ilişkilidir. Ayrıca taşıyıcı malzemenin boyutu ile atıksu

artımında elde edilen verim arasında ters bir ilişki bulunmaktadır.

- Biyofilm taşıyıcıların üretildiği malzemeler doğal ve yapay olmak üzere geniş bir aralıktan oluşmaktadır (polietilen, poliüretan, granül aktif karbon, kum ve diatome toprağı gibi).
- İnorganik taşıyıcılar iyi bir mekanik dayanım ve biyolojik uyuma sahip olsa da yüksek yoğunluğa sahip olduklarından dolayı karıştırma işlemi için gerekli enerji miktarını artırabilmektedirler.
- Plastik biyofilm taşıyıcılar ise düşük hidrofiliklik ve kötü biyolojik afinite gibi kısıtlamalara sahiptirler.
- Taşıyıcı malzemelere çeşitli modifikasyon işlemleri uygulayarak malzeme özelliklerinin iyileştirilmesi ve buna bağlı olarak arıtma veriminin artırılması mümkündür.

## Kaynaklar

- [1] Poyatos, J.M., Leyva-Díaz, J.C., González-Martínez, A., González-López, J., Muñio, M.M. (2015). Kinetic modeling and microbiological study of two-step nitrification in a membrane bioreactor and hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 259, 692–702.
- [2] Trapani, D.D., Mannina, G., Torregrossa, M. and Viviani, G. (2008). Hybrid moving bed biofilm reactors: a pilot plant experiment. *Water Science & Technology*, 57.10, 1539-1545.
- [3] Wang, J., Chu, L., Quan, F., Xin-Hui, X., Tang, L., Zhang, C. (2014). Modification of polyurethane foam carriers and application in a moving bed biofilm reactor. *Process Biochemistry*, 49, 1979–1982.
- [4] Dong, Z., Lu, M., Huang W., Xu, X. (2011). Treatment of oilfield wastewater in moving bed biofilm reactors using a novel suspended ceramic biocarrier. *Journal of Hazardous Materials*, 196, 123–130.
- [5] Gholami, M., Ahmadi, E., Farzadkia, M., Nabizadeh, R., Azari, A. (2015). Study of moving bed biofilm reactor in diethyl phthalate and diallyl phthalate removal from synthetic wastewater. *Bioresource Technology*, 183, 129–135.
- [6] Poyatos, J.M., Leyva-Díaz, J.C., Martín-Pascual, J., Muñio, M.M., González-López, J., Hontoria, E. (2014). Comparative kinetics of hybrid and pure moving bed reactor-membrane bioreactors. *Ecological Engineering*, 70, 227–234.
- [7] Mang, L., Li-Peng, G. and Wen-Hao, X. (2013). Treatment of petroleum refinery wastewater using a sequential anaerobic-aerobic moving-bed biofilm reactor system based on suspended ceramicsite. *Water Science & Technology*, 67.9, 1976-1983.
- [8] Moe, W.M., Irvine, R.L. (2000). Polyurethane foam medium for biofiltration. I: Characterization. *Journal of Environmental Engineering*, 126 (9), 815–825.

[9] ] Guo, W., Ngo, H.-H., Dharmawan, F., Palmer, C.G. (2010). Roles of polyurethane foam in aerobic moving and fixed bed bioreactors. *Bioresource Technology*, 101 (5), 1435–1439.

[10] ] Water Environment Federation (WEF). (2010). *Biofilm Reactors*. WefPress, Wef Manual of Practice No: 35, 608s, Alexandria.

[11] Chen, S., Cheng, X., Zhang, X. And Sun, D. (2012). Influence of surface modification of polyethylene biocarriers on biofilm properties and wastewater treatment efficiency in moving-bed biofilm reactors. *Water Science & Technology*, 65.6, 1021-1026.

[12] ] Wang, Y., Zhang, S., He, W., Wu, M., Xing, M., Yang, J., Gao, N., Pan, M. (2014). Impacts of temperature and nitrifying community on nitrification kinetics in a moving-bed biofilm reactor treating polluted raw water. *Chemical Engineering Journal*, 236, 242–250.

[13] Wang, J., Chu, L. (2011). Comparison of polyurethane foam and biodegradable polymer as carriers in moving bed biofilm reactor for treating wastewater with a low C/N ratio. *Chemosphere*, 83, 63–68.

[14] Seng, C.E., Lim, J.W., Lim, P.E., Ng, S.L., Sujari, A. (2011). Nitrogen removal in moving bed sequencing batch reactor using polyurethane foam cubes of various sizes as carrier materials. *Bioresource Technology*, 102, 9876–9883.

[15] Maston, A., Tomaszek, J.A. (2015). A study on the use of the BioBall as a biofilm carrier in a sequencing batch reactor. *Biosource Technology*, 196, 577-585.

[16] Delatolla, R., Hoang, V., Abujamel, T., Mottawea, W., Gadbois, A., Laflamme, E., Stintzi, A. (2014). Nitrifying moving bed biofilm reactor (MBBR) biofilm and biomass response to long term exposure to 1 °C. *WATER RESEARCH*, 49, 215-224.

# SOLID SOLUTIONS HARDENING IN Zn-AI ALLOYS

## Zn-AI ALAŞIMLARINDA KATI ÇÖZELTİ SERTLEŞMESİ

Hüseyin İpek<sup>a</sup>, Hamdullah ÇUVALCI<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye, E-posta: hipek@ktu.edu.tr

<sup>b</sup>Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, Türkiye, E-posta: hcualci@ktu.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada ZnAl35.2Si4.8Cu2.5 kimyasal bileşimine sahip dördü Zn-Al-Si-Cu alaşımı kokil döküm yöntemiyle üretildi. Üretilen külçenin hata içeren kısımları kesilerek atıldıktan sonra talaşlı imalat yöntemiyle elde edilen numunelere çözündürme ve su verme işlemi uygulandı. Ardından numuneler üç farklı sıcaklıkta ve farklı sürelerde yaşlandırma işlemine tabii tutuldu. Klasik metalografi işlemleri uygulanan numunelerin döküm sonrası, çözündürme – su verme ve yaşlandırma işlemleri sonrası sertlik ölçümleri yapıldı ve içyapı fotoğrafları çekilerek değerlendirildi.

ZnAl35.2Si4.8Cu2.5 kimyasal bileşimine sahip çinko-alüminyum esaslı alaşım için en uygun yaşlandırma sıcaklığı belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Zn-AI Alaşımları, Yaşlandırma, Katı Çökeltme Sertleşmesi.

### Abstract

In this study, a quaternary Zn-AI alloy was manufactured in ZnAl35.2Si4.8Cu2.5 composition with permanent mold casting. Manufactured casting products were cut and sanded before dissolution and quenching process. And then, three different aging heat was selected with different time for precipitation. Hardness and structural investigations was performed after metallographic treatment.

Best aging parameters was detected for ZnAl35.2Si4.8Cu2.5 composition.

**Key Words:** Zn-AI Alloys, Aging, Solid Solution Hardening

### 1. GİRİŞ

Esas itibarıyla Zn-AI esaslı alaşımların incelenmesi ve geliştirilmesi çalışmaları, Avrupa 'da yakın bir geçmişte yoğunluk kazanmış olup, günümüzde de büyük bir hızla devam etmektedir [1]

Çinko-alüminyum alaşımları düşük ergime sıcaklıklarına sahip olmaları, döküm sırasındaki akıcılıklarının iyi olması, kolay şekillenme yeteneğine sahip olmaları, ısıtılma işlemine çok elverişli olmaları, aşınma dirençlerinin ve özgül mukavemetlerinin (mukavemet/yoğunluk) yüksek olması, sert parçacıkları yutma özelliklerine sahip olmaları, yetersiz yağlama durumlarında bile ideal tribolojik davranış sergilemeleri ve üretimlerinin ekonomik olması nedeniyle pek çok uygulamada geleneksel malzemelerin yerini almaktadır [1-4]. Buna karşın bu alaşımlar ergime

sıcaklıklarının düşük olması nedeniyle çalışma sıcaklıklarının kısıtlı olması, darbe dayanımlarının ve yüksek sıcaklıktaki çekme dayanımlarının düşük olması, kullanım sırasında boyutsal kararsızlık göstermeleri gibi dezavantajlara da sahiptirler [5, 6].

Yapılan araştırmalar sonucunda bu alaşımlara ideal ısıtılma işlemi uygulamak ve/veya ideal alaşım elementi katmak suretiyle bu dezavantajların büyük ölçüde giderilebileceği görülmüştür. Ancak ısıtılma işlemi uygulamaları ve alaşım elementi katkılarının belirli kıstaslara göre yapılması gerekmektedir. Aksi takdirde söz konusu alaşımlar bu işlemde olumsuz etkilenebilirler [7].

Yapılan çalışmaya ait ikili, üçlü ve dördü alaşımlara ait faz dönüşümleri aşağıda verilmiştir. Tablo 1'de ikili faz dönüşümleri, Tablo 2'de üçlü faz dönüşümleri ve Şekil 1'de dördü faz dönüşümleri vardır.

Tablo 1 İkili Çinko-Alüminyum Alaşım Sisteminde Meydana Gelen Faz Dönüşümleri

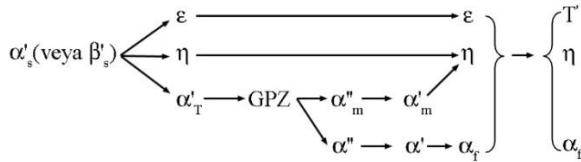
Dönüşüm	Dönüşüm Formülü	Dönüşüm Noktası	
		Kimyasal Bileşim (%Zn)	Sıcaklık (°C)
Ötektik	$S \rightleftharpoons \beta + \eta$	95	382
Ötektik ( I )	$\beta \rightleftharpoons \alpha + \eta$	78	276
Ötektik ( II )	$\alpha/\alpha' \rightleftharpoons \alpha + \beta$	52	340
Peritektik	$\alpha + S \rightleftharpoons \beta$	72	443

Çinko-alüminyum-bakır üçlü alaşımlarında  $\epsilon$  (CuZn<sub>4</sub>),  $\theta$  (CuAl<sub>2</sub>) ve  $T'$  (Al<sub>4</sub>Cu<sub>3</sub>Zn) gibi metallerarası (intermetalik) bileşiklerin oluşması nedeniyle bu faz diyagramı ikili faz diyagramına göre çok daha karmaşık bir durum almıştır [8-11]. Döküm sırasında oluşan ve kararsız bir yapıya sahip olan  $\epsilon$  fazı aşağıdaki denklemde gösterilen faz dönüşümü sonucunda kararlı  $T'$  ve  $\eta$  fazlarına dönüşür [8-12].

Tablo 2 Çinko-Alüminyum-Bakır Alaşım Sisteminde Meydana Gelen Katı Hal Dönüşümleri

Dönüşüm	Sıcaklık (°C)
$T + \beta \rightleftharpoons \alpha + \varepsilon$	288
$\beta \rightleftharpoons \alpha + \eta$	275
$\beta + \varepsilon \rightleftharpoons \alpha + \eta$	276
$\alpha + \varepsilon \rightleftharpoons T + \eta$	268

Dörtlü Al-Zn-Cu-Si faz diyagramı henüz tam olarak belirlenememiş olmakla birlikte, bu sistemde meydana gelen faz dönüşümleri bazı araştırmacılar [8-10] tarafından incelenmiştir. Yapılan çalışmalar silisyumun alüminyum-çinko matrisi içerisindeki çözünürlüğünün çok düşük (%0.1 oranında) olduğunu ve bu sistemde meydana gelen faz dönüşümlerini belirgin bir şekilde etkilemediğini göstermiştir [13-17]. Söz konusu dönüşümler sırasında ilk önce aşırı doymuş  $\alpha_s$  veya  $\beta'_s$  fazları  $\alpha'_T + \varepsilon + \eta$  fazlarına ayrışmakta ve daha sonra G.P.Z. (Guiner-Preston Zones) bölgeleri oluşmaktadır. Alüminyumca zengin  $\alpha'_T$  geçiş fazı spinodal ayrışma ile  $\alpha''_m$ ,  $\alpha'_m$ ,  $\alpha''$  ve  $\alpha'$  fazlarını oluşturmakta ve bu fazlarda alüminyumca zengin  $\alpha_f$  ve çinkoca zengin  $\eta$  fazlara dönüşmektedir.



Şekil 1. Çözündürme ve Su Verme İşlemlerinden Sonra Al-Zn-Cu-Si Alaşımlarında Meydana Gelen Faz Dönüşümleri.

Burada  $\alpha''_m$  ve  $\alpha'_m$  sırasıyla birinci ve ikinci geçiş fazlarını  $\alpha''$  ve  $\alpha'$  ise alüminyumca zengin kararlı fazları göstermektedir. Diğer taraftan silisyum fazların dönüşüm sıcaklıklarını az da olsa etkilediği görülmüştür [19]. Nitekim üçlü Zn-Al-Cu alaşımlarında 288 °C sıcaklıkta meydana gelen  $T + \beta \rightleftharpoons \alpha + \varepsilon$  dönüşümünün, dörtlü Zn-Al-Cu-Si alaşımlarında 285°C sıcaklıkta ortaya çıktığı görülmüş ve bu farklılığın silisyum katısının dönüşüm sıcaklığını değiştirmesinden kaynaklandığı ileri sürülmüştür [10].

Alaşımların sertlik ve mukavemeti soğuk deformasyon veya uygun ısı işlemlerle artırılabilir. Demir içermeyen alaşımların sertlik ve mukavemetini arttırmak için uygulanan yöntemlerin başında yaşlandırma veya çökeltme sertleştirme işlemi gelmektedir. Söz konusu ısı işlem kısmi katı çözünürlük gösteren, yani solvus eğrisi içeren ve katı çözünürlüğü artan sıcaklıkla artan veya azalan sıcaklıkla azalan alaşım sistemine uygulanır. Söz konusu alaşım sistemlerine ait denge diyagramları ötektik nokta içerirler.

Yaşlandırma sertleşmesi için, uygun bileşimdeki bir alaşım tek fazlı ( $\alpha$ ) bir yapı elde etmek amacıyla  $T_1$  sıcaklığına kadar ısıtılır ve alaşımdaki bütün fazların tek bir faz içerisinde çözümleri sağlanıncaya kadar bu sıcaklıkta bekletilir. Bu işleme çözündürme veya çözeltiyeye alma işlemi denilir. Çözündürme işleminden sonra alaşım hızlı soğutulur (su verme) aşırı doymuş  $\alpha$  katı çözeltisi elde edilir. Ancak, aşırı doymuşluk kararsız bir durumdur. Aşırı doymuş durumdaki bir katı çözeltinin kararlı hale gelmesi getirilebilmesi için yaşlandırma işlemi uygulanır [18].

Yaşlandırma sırasında kafes yapılarında meydana gelen çarpılma nedeniyle alaşımların sertlik ve mukavemet değerleri artar. Buna karşılık elektriksel iletkenliği ile süneklik değerleri azalır. Aşırı yaşlandırma döneminde ise çarpılmadaki azalmaya bağlı olarak alaşımların sertlik ve mukavemet değerleri azalırken, elektrik iletkenliği ve süneklik değerleri belirli ölçüde artar [18].

## 2. MALZEME VE DENEYSEL ÇALIŞIMLAR

### 2.1. Alaşımın Üretimi

Bu çalışmada dörtlü çinko-alüminyum-bakır-silisyum alaşımı (ZnAl35.2Si4.8Cu2.5) kokil döküm yöntemiyle üretildi. Alaşımların üretiminde yüksek saflıkta (%99.9) çinko, yüksek saflıkta (%99.8) alüminyum-silisyum alaşımı ve elektrolitik bakır (%99.9) kullanıldı. Kullanılan element kütleleri Tablo 5 'te verilmiştir.

Tablo 5 Alaşımda Kullanılan Element ve Alaşım Kütleleri

Element	Alaşımdaki Oran (%)	Alaşımdaki Kütle (gr)
Çinko	57.5	1540.08
Alüminyum	35.2	942.8
Silisyum	4.8	128.56
Bakır	2.5	66.96

Alaşımın üretiminde, öncelikle alüminyum-silisyum-bakır (AlSi6Cu50) intermetalik alaşımı Nabertherm marka elektrikli pota fırından döküm yöntemiyle üretildi. Burada alüminyum-bakır intermetalığının kullanılmasının nedeni, çinko-alüminyum-bakır-silisyum alaşımında bakırın yüksek ergime sıcaklığına sahip olması ve çinkonun buharlaşma sıcaklığının da bakırın ergime sıcaklığı altında olmasıdır. Ayrıca döküm ile üretim yönteminde yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça işlem kontrolü zorlaşmakta ve üretilen parçalarda porozite oluşma olasılığı artmaktadır.

Elde edilen intermetalik (AlSi6Cu50), alüminyum-silisyum alaşımı ve çinko yine pota içerisinde ergitildi. Dörtlü Al-Zn-Cu-Si alaşımı 580 °C'de kokil kalıba dökülerek üretildi.

Üretilen külçenin çekme boşluğu içeren kısmı kesilerek atıldıktan sonra kalıba temas eden yan yüzeyler 5'er mm kesildi. Külçeden 2.5×2.5×2 cm boyutlarında 40 adet numune talaşlı imalat yöntemiyle kesilerek üretildi. Her bir numunenin sertliği ölçülerek kaydedildi. Metalografi işlemlerinin ardından dağlanan numunelerin taramalı elektron mikroskopunda (SEM) içyapıları ve kimyasal analizleri incelendi.

## 2. 2. Çözündürme ve Yaşlandırma İşlemleri

Üretilen 40 adet numune 375°C 'de 3.5 saat çözündürme işlemine tabii tutuldu ve su verilerek soğutuldu. Ardından bu numunelerin sertlik değerleri ölçülerek kaydedildi. Numuneler üç farklı kategoriye ayrılarak 100°C, 150 ve 200°C'de sıcaklıklarda ve önceden belirlenen sürelerde yaşlandırma işlemine tabii tutuldu. Yaşlandırılan numuneler tekrar sertlik ölçümleri yapıldı. Numunelere uygulanan yaşlandırma sıcaklıkları ve süreleri Tablo 6 'da verilmiştir.

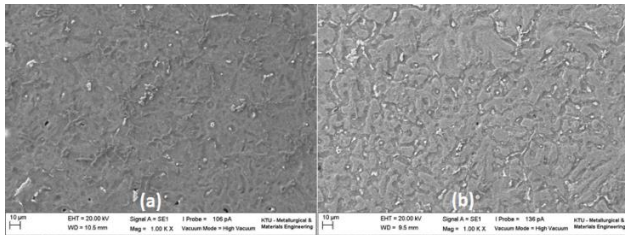
Tablo 6 Numunelere Uygulanan Yaşlandırma Sıcaklıkları ve Süreleri

100°C'de Yaşlandırma		150°C'de Yaşlandırma		200°C'de Yaşlandırma	
Numune No.	Süre	Numune No.	Süre	Numune No.	Süre
A1	5 dk	B1	10s	C1	10s
A2	30 dk	B2	30s	C2	20s
A3	60 dk	B3	60 s	C3	30s
A4	180 dk	B4	90s	C4	40s
A5	600 dk	B5	100s	C5	50s
A6	1440 dk	B6	120s	C6	60s
A7	4320 dk	B7	150s	C7	70 s
A8	10080 dk	B8	180 s	C8	80s
		B9	240s	C9	100 s
		B10	300s	C10	240 s
		B11	540 s	C11	540 s
		B12	900 s	C12	900 s
		B13	1800 s	C13	1800 s
		B14	2700 s	C14	2700 s
		B15	3600 s	C15	3600 s
		B16	7200 s	C16	7200 s

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

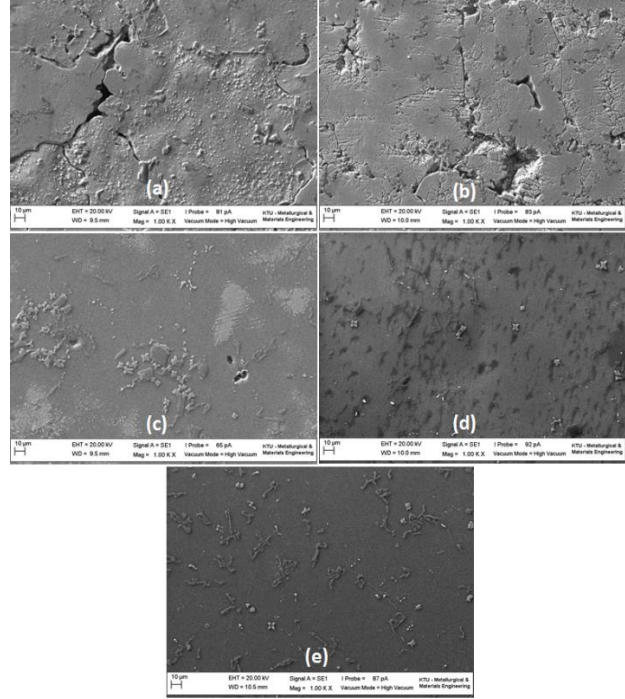
### 3. 1. Alaşımın İç Yapısı

ZnAl35.2Si4.8Cu2.5 alaşımının döküm sonrası ve çözündürme işlemi sonrası SEM ile çekilen içyapı fotoğrafları sırasıyla Şekil 2 a ve b 'de verilmiştir. Şekil a 'da görüldüğü gibi koyu bölgeler alüminyumca zengin  $\alpha$  fazlarını içeren bölgeleri, daha açık bölgeler ise çinkoca zengin  $\eta$  fazı içeren bölgeleri göstermektedir. Ayrıca alaşım içerisinde çözünürlüğü çok düşük olan Si içeren fazların ve çözünürlüğü daha yüksek olan Cu içeren fazların dağıldığı görülmektedir. Şekil b 'de ise çözündürme işlemi sonrası hızlı soğutma ile elde edilen aşırı doymuş  $\alpha$  fazlarının olduğu görülmektedir.

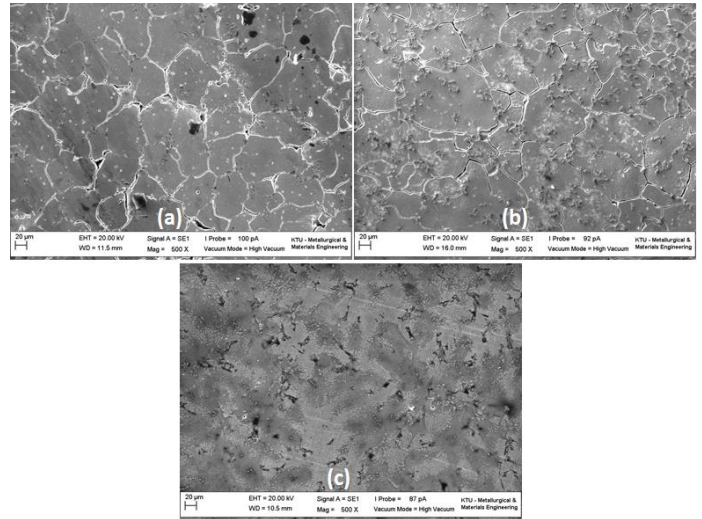


Şekil 2. a)Alaşımın döküm sonrası içyapısı b)Alaşımın çözündürme (su verme) sonrası içyapısı

Uygulanan yaşlandırma işlemleri sonrası artan sürelerde içyapının daha ince ve homojen  $\alpha$  ve  $\eta$  fazları içerdiği fakat silisyum parçacıklarında bir değişim olmadığı görülmektedir. Şekil 3'te 100°C, Şekil 4'te 150°C ve Şekil 5'te 200 °C sıcaklıkta değişen sürelerde uygulanan yaşlandırma işlemlerine ait SEM resimleri verilmiştir.

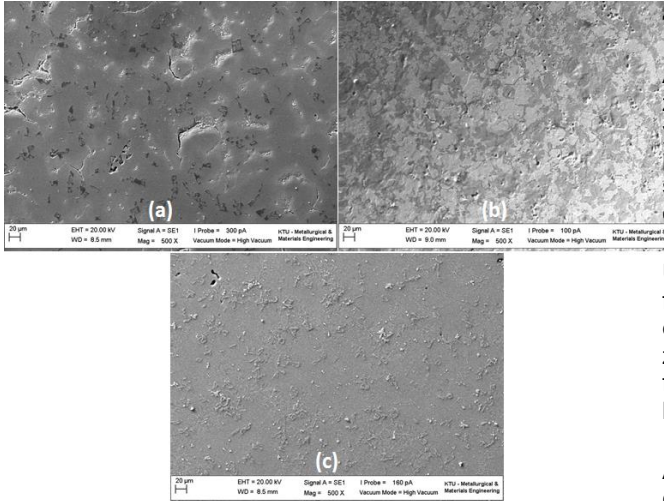


Şekil 3. 100°C'de uygulanan yaşlandırma işlemi sonrası içyapı görünümü a) 5 dk. b) 180 dk. c) 600 dk. d) 4320 dk. e) 10080 dk.



Şekil 4. 150°C'de uygulanan yaşlandırma işlemi sonrası içyapı görünümü a) 10 s b) 900 s c) 7200 s



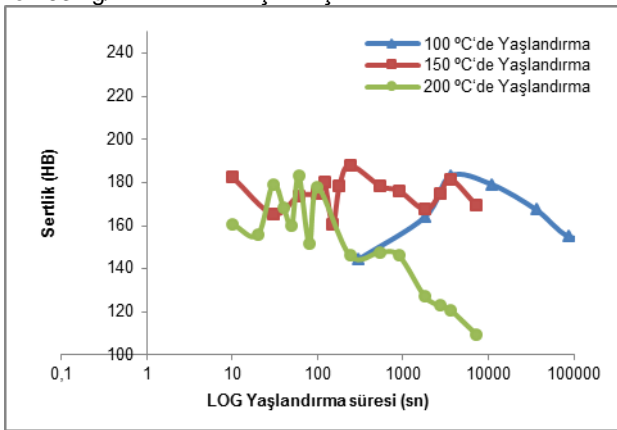


Şekil 5. 200°C'de uygulanan yaşlandırma işlemi sonrası içyapı görünümü 10 s b) 900 s c) 7200 s

### 3. 2. Alaşımın Sertlik Değerleri

Üretilen numunelerin döküm sonrası, çözündürme sonrası ve farklı sıcaklıklarda yaşlandırma işlemlerinin ardından ölçülen Brinell Sertlik Değerleri Şekil 6'da verilmiştir.

Döküm sonrası numunelerden alınan ölçümler sonucunda ortalama BSD değeri 115,6 kg/mm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Çözündürme işlemi sonucunda alınan ölçümlerin ortalaması 163 kg/mm<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. 100 °C 'de, 150 °C 'de ve 200 °C 'de yapılan yaşlandırma işlemleri sonucunda ise ortalama BSD değerleri sırasıyla 165,6, 177 ve 153 kg/mm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür.



Şekil 6. 100, 150 ve 200°C 'de yaşlandırma süresi-sertlik grafiği

Tablo 7. Yapılan işlemlere göre ortalama sertlik değerleri

Yapılan İşlem	Ortalama Sertlik Değeri (BSD)
Döküm Sonrası	115,6
Çözündürme Sonrası	163
100°C	165,6
150°C	177
200°C	153

## 4. İRDELEMELER

Alaşımında döküm sonrası (Şekil 2 a) içyapıda alüminyumca zengin  $\alpha$  fazları ve çinkoca zengin  $\eta$  fazlarının dışında yapıda yer yer homojen olarak dağılmış silisyum ve bakır parçacıkları görüldü. Şekil b 'de ise çözündürme işlemi sonrası hızlı soğutma ile elde edilen aşırı doymuş  $\alpha$  fazının olduğu tespit edilmiştir.

Uygulanan yaşlandırma işlemlerinin ardından, içyapıdaki fazların uzun yaşlandırma sürelerinde homojen olarak dağıldığı ve alüminyumca zengin  $\alpha$  fazlarıyla çinkoca zengin  $\eta$  fazlarının incelendiği belirlenmiştir. Silisyum içeren fazlarda ise belirgin bir değişiklik olmadığı ancak yapıda homojen olarak dağıldığı görülmüştür.

Alaşımın döküm sonrası ortalama BSD değeri 115,56 iken, çözündürme işlemi ve hızlı katılaştırma sonrasında ölçülen ortalama BSD değeri 162,85 olarak bulunmuştur. 100 °C 'de, 150°C 'de ve 200°C 'de yapılan yaşlandırma işlemleri sonucunda ise ortalama BSD değerleri sırasıyla 165,6, 176,97 ve 153 olarak ölçülmüştür.

100°C 'de uygulanan yaşlandırma işlemlerinde alaşım en yüksek sertlik değerlerine ulaşılmıştır. Ayrıca en iyi yaşlandırılmaya 60 dakika – 600 dakika değerleri arasında bulunmuştur. 200°C 'de ise en yüksek sertlik ve mukavemet değerlerine 30 saniye - 100 saniye aralığında uygulanan yaşlandırma işlemleriyle ulaşılmıştır. Artan yaşlandırılma sürelerinde ise sertlik parabolik olarak azalmaktadır. Bu durum alaşımın içyapısında meydana gelen difüzyonla yapının homojenleşmesi ve uygulanan yaşlandırma sıcaklığının nispeten yüksek olması nedeniyle yapıda tane irileşmesi meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır.

## 4. SONUÇLAR

1. Dörtlü Zn-Al-Cu-Si alaşımlarının içyapısı, ikili çinko-alüminyum alaşımlarında olduğu gibi  $\alpha$  ve  $\eta$  fazlarından başka bakır ve silisyum parçacıkları da içermektedir. %4 oranlarında silisyum içeren alaşımlarda, silisyum içyapıda düzensiz bir dağılım göstermektedir.
2. Çözündürme ve su verme işlemi ile alaşımın içyapısında aşırı doymuş  $\alpha$  fazları oluşmakta ve alaşımın sertliği de artmaktadır.
3. Uygulanan yaşlandırma işlemi alaşım içerisindeki kararsız fazlar kararlı hale gelmekte ve çökelen fazlar ile alaşımın sertlik değerlerinde bir miktar daha artış görülmektedir.
4. Yaşlandırma işleminde, yaşlandırma sıcaklığı ve süresi gibi parametreler uygun seçildiği takdirde alaşımın sertliği artmaktadır.
5. Uzun yaşlandırma sürelerinde difüzyon sonucu homojen bir yapı oluşmakta ve alaşımında tane irileşmesi sonucu sertlik değerlerinde düşüş görülmektedir.
6. Silisyum oranının bileşimde fazla olması yaşlandırma işlemini olumsuz etkilemektedir.

7. Çinko-alüminyum alaşımlarının kokil kalıba dökümüyle üretiminde, kalıp ısıtılmadığı takdirde yapıda porozite ve döküm çatlakları oluşmaktadır.
8. Çinko-alüminyum alaşımlarının dağlama işlemi, yaşlandırma sonrası oluşan fazlar ve yapıda bulunan silisyum nedeniyle zorlaşmaktadır. En uygun dağlama, %30 'luk nitalin 70°C 'ye ısıtılmasıyla elde edilmektedir.

## 5. KAYNAKLAR

1. R.J., B., Bearing Design Manual, 1988.
2. Gervais, E. and C.A. Loong, *New ZA Alloys in Die Casting*. 11th International Pressure Die Casting Conference, 1984: p. 1-25.
3. Gervsid, E., *ZA Alloys A Challenge to the Metals Industry*. CIM Bulletini 1987: p. 67-72.
4. Lee, P.P., T. Savaşkan, and V.L. E., *Wear Resistance and Microstructure of Zn-Al-Si and Zn-Al-Cu Alloys*. Wear, 1987. **117** p. 79-89.
5. Loong, C.A., *Effects of Temperature, Aging and Thickness on Die Cast Zinc Alloys*. SDCE 14th International Die Casting Congress and Exposition, 1987: p. Paper No G-T87-027.
6. Zhu, Y.H., B. Yan, and W. Huang, *Bearing Wear Resistance of Monotectoid Zn Al Based Alloy (ZA-35)*. Materials Science and Technology, 1985: p. 109-103.
7. Calayag, T., *Zinc Alloys Replace Bronz in Mining Equipment Bushings and Bearings*. Canadian Mining Engineering, 1983: p. 727-728.
8. Durman, M. and S. Murphy, *Precipitation of Metastabil -Phase in a Hypereutectic Zinc-Aluminium Alloys Containing Copper*. Acta Metal. Matter, 1991. **39**: p. 2235-2242.
9. Murphy, S., *Solid-Phase Reaction in the Low-Copper Part of the Al-Cu-Zn System*. Zeitschrift Metalkunde, 1980. **71**: p. 96-102.
10. Y.H., Z., *Phase Equilibria in Zn-Al-Cu-Si System at 285 °C*. Journal of Metal Science and Technology, 1989. **Vol.5** p. 113-118.
11. Zhu, Y.H. and F.E. Goodwin, *Influence of Rare Earth Element Additions on Phase Transformations in the Zn-27%Al Alloy*. J.Matter.Res, 1983. **Vol. 8**: p. 3043-3049.
12. Barnhurst, R.J., *Zinc and Zinc Alloys*. Metals Handbook, 1991. **Vol.2**.
13. Wakefield, E.C., *Copper-Aluminium Zinc Alloy Excellin Tough Conditions*. Design Engineering, 1973: p. 1-4.
14. Y.H., Z. and S. Murphy, *A General Rule of Decomposition Reaction in Supersaturated Zn-Al Based Alloys*. Journal of Metal Science and Technology, 1986: p. 103-115.
15. Zhu, Y.H., *Phase Transformation of Eutectoid Zn-Al Alloys*. Institute Investigacionos en Materials, 1984.
16. Zhu, Y.H. and F.E. Goodwin, *Microstructures of Thermomechanically Treated Eutectoid Zn-Al Alloy*. Journal of Metal Science and Technology, 1994. **10** p. 121-126.
17. Zhu, Y.H. and S. Murphy, *A General Rule of Decomposition Reaction in Supersaturated Zn-Al Based Alloys*. Journal of Metal Science and Technology., 1989: p. 105-116.
18. Savaşkan, T., *Malzeme Bilgisi ve Muayenesi*. 2009.
19. Zhu Y.H., *Phase Equilibria in Zn-Al-Cu-Si System at 285°C*, Chinese, Journal of Metal Science and Technology, Vol.5 (1989) 113-118.

# INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF HEAT TREATMENT ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES IN GRAY CAST IRONS

LAMEL GRAFİTLİ DÖKME DEMİRLERDE ISIL İŞLEMİN MİKROYAPI VE MEKANİK ÖZELLİKLERE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Ahmet BALIN<sup>a</sup>, İlyas SOMUNKIRAN<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Siirt Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksek Okulu Makine Bölümü, Siirt, Türkiye, E-posta: ahmetbalin@siirt.edu.tr

<sup>b</sup>Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Elazığ, Türkiye, E-posta: ilyassomunkiran@gmail.com

## Özet

Bu çalışmada, EN-GJL-150, EN-GJL-200 EN-GJL-300 döküm yöntemiyle furan reçineli kalıba dökülerek lamel grafitli dökme demirlerin (LGDD) üretimi gerçekleştirildi. Dökme demirler yöntemiyle üretildi. Üretilen parçalar normalizasyon ısı işlemine tabi tutuldu. Isıl işlem öncesi ve sonrası mikroyapı ve bazı mekanik özellikleri incelendi. Sonrasında mikroyapı içerisindeki perlit oranı, ferrit oranı belirlendi. Mekanik özelliklerini belirlemek için çekme mukavemeti ve uzama miktarı tespit edildi. Ayrıca mekanik özelliklerin tesbiti için mikrosertlik analizleri yapıldı. Isıl işlem sonrasında çekme ve akma yükü değerlerinde azalma, akma yükü ve akma gerilmesinde artış gözlenmiştir. Mikrosertlik analizlerinde ise düşüş gözlenmiştir.

**Anahtar Kelime:** Lgdd, Isıl işlem, Mikroyapı, Makrosertlik

## Abstract

In this study, EN-GJL-150, EN-GJL-200 EN-GJL-300 lamellar graphite cast iron was casting process. Cast iron produced with furan resin mold casting method. It was then subjected to normalizing heat treatment of spillage. The heat treatment before and after the microstructure and mechanical properties were investigated. Then pearlite and ferrite ratio in the microstructure were determined. Tensile strength and elongation of specimen to determine the mechanical properties were observed. Also microhardness analysis was done to determine the mechanical properties. After heat treatment reduction was observed in the tensile value. Also was observe increase yield load and yield stress. Therefore decrease was observe in microhardness analysis.

**Keywords:** Gci, Heat treatment, Microstructure, Microhardness

## 1. Giriş

Lamel grafitli dökme demir, yapısı içerisindeki grafitleri lamel şeklinde olan Demir-Karbon dökümü malzemedir [1,4]. Lamellerin birleştiği nokta orijinal grafit çekirdeğidir. Gri dökme demir her hücrenin çekirdeklenmesini temsil eden birçok grafit lamel kümelerini veya ötektik hücreleri içerir. Aşılama ve ya yüksek soğuma hızı küçük ötektik hücreye sahip ince grafit lamelleri oluşumuna yardım eder. Bu nedenle dayanım iyileşir. Grafit lamelleri ince çatlaklara benzer. Gerilimin bu noktalarda yoğunlaşması nedeni ile

gri dökme demir düşük bir çekme dayanımına sahiptir. Bu dökme demirler düşük dayanım ve sünekliliğine rağmen birçok cazip özelliklere sahiptir. Kayma aşınmasına karşı direnç iyidir. Grafit yumusak ve kaygan olduğu için gözenekli pulcuklar yağlayıcı maddeleri emer ve tutar. Grafitin kendisi yumuşak ve kaygan olduğu için kendi kendine bile yağlama sağlayabilir. Özellikle lameller kaba olduğu zaman titreşimi azaltma özellikleri iyidir. Bu özelliklerden dolayı motor blokları ve takım tezgahı gövde ve ana parçalar için kullanılır [1,5-7]. Gri dökme demirler çok çeşitli özellikler göstermelerinden dolayı mühendislik alanında birçok uygulama sahası bulmuştur. En önemli özelliklerinden, titreşim söndürme kabiliyetinin olması, yüksek mukavemet göstermesi ve ucuz olmasıdır. Gri dökme demirin başlıca uygulama alanları; Motorlarda silindir blokları, silindir gömlekleri, fren kampanaları, debriyaj diskleri, basınçlı boru bağlama parçaları, yataklar, ocak parçaları, ingot ve cam kalıplarıdır [2,3]. Bu çalışmada lamel grafitli dökme demir döküm işlemi gerçekleştirildi. Numuneler normalizasyon ısı işlemine tabi tutuldu. Isıl işlemin mikroyapıya ve mekanik özelliklere etkisi incelendi.

## 2. Materyal ve Metot

Döküm işlemi gerçekleştirilmiş olan numunelerin spektral analizleri Tablo 1.'de gösterildiği gibidir. Uygun oranlarda hazırlanmış olan döküm malzemeleri potada ergitilerek Şekil 1.'de gösterilen furan reçine kalıplara dökülmüştür.

Tablo 1. Küresel grafitli dökme demir spektral analiz tablosu.

	%Fe	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Sn	%Mg	%Cu
GG15	93.2	3.66	2.31	0.516	0.0353	0.033	0.0603	0.0124	<0.001	0.0789
GG20	93.2	3.68	2.52	0.300	0.0285	0.031	0.0604	0.0117	<0.001	0.0825
GG30	91.8	3.39	1.74	0.709	0.0248	0.059	0.2920	0.0080	<0.001	0.5270

### 2.1 Kalıbın döküm işlemine hazırlanması

Kalıplamada kullanılan döküm kumunun özellikleri şöyledir; % 90 geri dönüşüm, % 10 yeni kum 30 – 35 afs, Bu ikisinin karışması sonucu 38 – 42 afs kum elde edilir. Kumun sıcaklığı 30°C, % 8 reçine - % 4 sertel içermektedir.



Şekil 1. (a) Alt ve üst derecenin kalıplanması, (b) Yolluk ve giderici kısmının boyanması.

Basılan kum iyice sıkıştırılarak yüzeyindeki fazla kum sıyrılmıştır. 5 dk kürleşmesi (sertleşmesi) beklenmiştir. Şekil 1. (a)' da görüldüğü gibi sertleşen kalıp ters çevrilerek üst derece yerleştirilip ,kum basılmıştır. 5 dk kürleşmesi beklenip kalıp açılmıştır. Modele tokmaklarla vurularak kalıptan rahat çıkması sağlanmıştır. Şekil 1. (b)' de görüldüğü gibi kalıptaki havşa ve yolluk kısmı alkol bazlı boya ile boyanmıştır. Mala yüzeyine tanfiks (kimyasal yapıştırıcı) sıkılarak kalıbın birbirine yapışması sağlanıp kalıp kapatılmıştır.

## 2.2 Döküm İşlemi

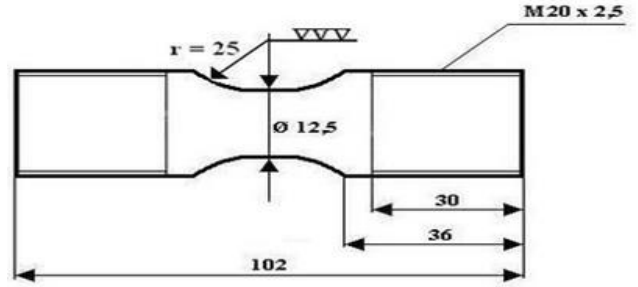
Gri dökme demir için ocaktan potaya sıvı metal alınmıştır. Kalıplara döküm işlemi potadan yapılmıştır. Döküm esnasında sıvı metale akıntı aşısı uygulanmıştır. Lamel grafitli dökme demirlerde kalıbın açılma süresi 30dk. Dır. Kalıp açma süresi dolan kalıplar açılarak malzeme açık havada soğumaya bırakılmıştır. Şekil 2.' de görüldüğü gibi kapatılan kalıbın üzerine ağırlık konularak döküm işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2. Döküm işlemi

## 2.3 Deney Numunelerinin Hazırlanışı

Çekme deneyi için hazırlanan numuneler Şekil 3.'te gösterilen ölçülerde üretilmiştir.



Şekil 3. Küresel grafitli dökme demirin çekme deneyi için hazırlanan numunenin ölçüleri.

Şekil 3.'te standartlara uygun hazırlanmış olan çekme numuneleri instron marka 30 ton kapasiteye sahip çekme test makinasında test edildiler.

## 2.4 Isıl İşlem

Üretilen numunelere normalizasyon ısıl işlemi uygulandı. Bu malzemelerde Isıl işlemin uygulanma şekli ; malzemeler fırına yerleştirildi ve fırınla beraber sıcaklık 100°C/saat artırılarak 8 saatin sonunda 800°C' de 150 dk. beklendi. Fırın atmosferinde soğumaya bırakıldı. 250°C 'de numuneler fırından çıkartılarak hava ortamında soğumaya bırakıldı. Mikro yapı için malzemenin orta kısmından numune alındı. Alınan numune soğuk bakalıte alma yöntemiyle bakalıte alındı.

## 2.5 Metalografik inceleme

Numuneler zımparalama işlemlerinden geçirildi. Sonra çuhalama işlemi yapıldı. Çuhalama işleminde 3 µm boyutunda alümina süspansiyon ilave edildi. Daha sonra % 3 nital, % 97 alkol çözeltisi kullanılarak numunelerin yüzeyleri kimyasal olarak dağlandı.

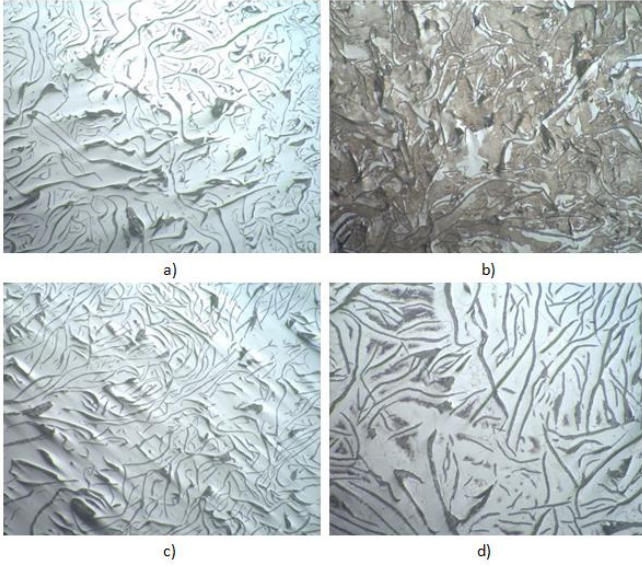
## 3. Deney Sonuçları ve Tartışma

### 3.1 Optik Mikroyapı İncelenmesi

Normalizasyon tavının amacı iç yapıyı tamamen ve ya kısmen perlite dönüştürmek ve bu sayede dayanım özelliklerini geliştirmektir [7]. Normalizasyon ısıl işlemi sonucunda yapıdaki lamelar süreksiz yapılarda uzama ve kalınlaşma beklenmektedir. Bu durumda malzemenin mekanik özelliklerinde artış gözlenecektir.



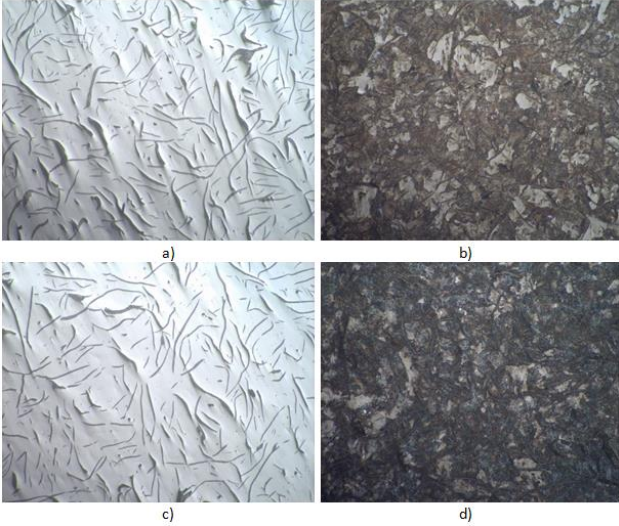
### 3.1.1 GG15



Şekil 4. a) ısıt işlem öncesi dağlanmamış b) ısıt işlem öncesi dağlanmış c) ısıt işlem sonrası dağlanmamış d) ısıt işlem sonrası dağlanmış GG15 100X optik görüntüleri.

Şekil 4.'teki optik görüntüler incelendiğinde, ısıt işlem sonrasında lamel grafit yapılarında kalınlaşma ve uzama görülmektedir. Normalizasyon ısıt işlemiyle perlitleşme oranında artış gözlenmektedir.

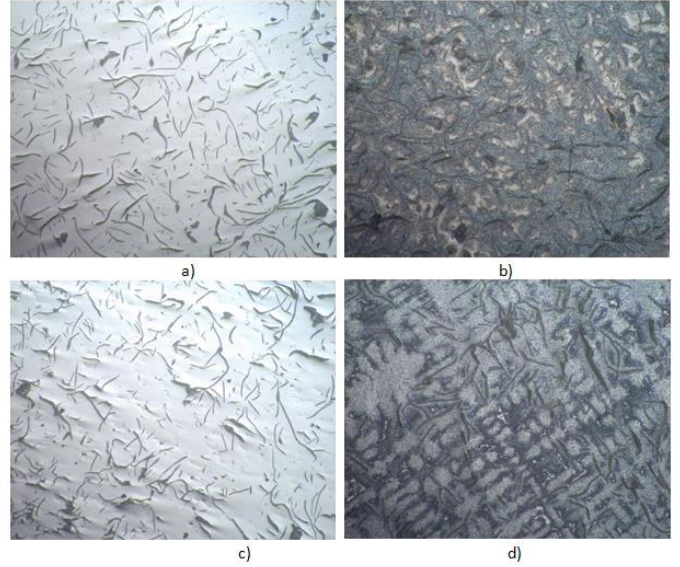
### 3.1.2 GG-20



Şekil 5. a) ısıt işlem öncesi dağlanmamış b) ısıt işlem öncesi dağlanmış c) ısıt işlem sonrası dağlanmamış d) ısıt işlem sonrası dağlanmış GG20 100X optik görüntüleri.

Şekil 5.'teki optik görüntüler incelendiğinde GG-20 numunesindeki perlitleşme oranının GG-15 numunesine oranla daha fazla olduğu gözlenmektedir. Lamelar yapıdaki plakalarda uzama ve kalınlaşma gözlenmektedir.

### 3.1.3 GG- 30

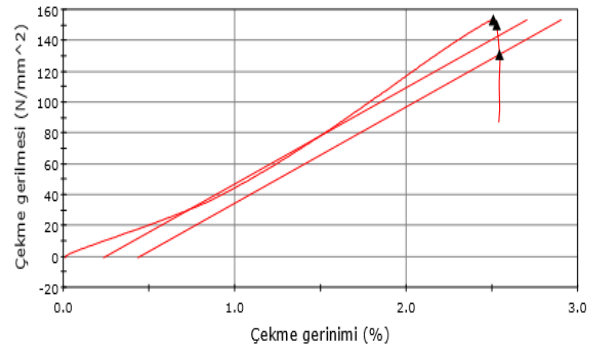


Şekil 6. a) ısıt işlem öncesi dağlanmamış b) ısıt işlem öncesi dağlanmış c) ısıt işlem sonrası dağlanmamış d) ısıt işlem sonrası dağlanmış GG30 100X optik görüntüleri.

Şekil 6.' Daki optik görüntüler incelendiğinde lamel grafitlerin daha homojen bir dağılım gösterdikleri ve lamelar yapıda kalınlaşma, uzama ve dallanmalar gözlenmektedir. Perlit oranında artış normalizasyon tavlamaıyla birlikte GG-15 ve GG-20 numunelerine göre daha fazla olmuştur.

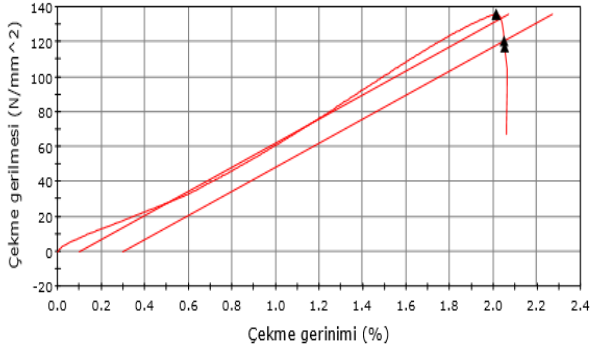
## 3.2 Çekme Testi Sonuçları

### 3.2.1 GG – 15



Şekil 7. GG – 15 ısıt işlem öncesi çekme testi diyagramı ve tablosu.

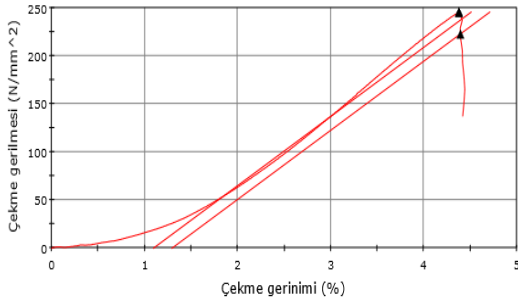




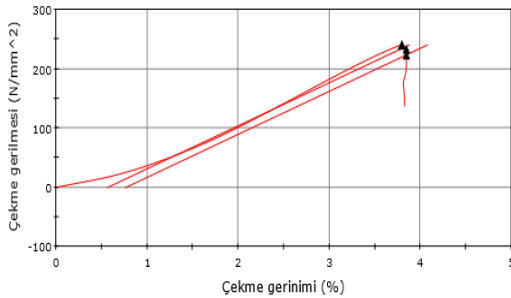
Şekil 8. GG – 15 Isıl işlem sonrası çekme testi diyagramı ve tablosu.

GG-15 lamel grafitli dökme demirlerde ısıl işlem öncesinde malzemenin çekme dayanımı : 153.372 N/mm<sup>2</sup> , elastisite modülü : ort 6.228 GPa , akma yükü: 10.284 kN , akma gerilimi: 130.941 N/mm<sup>2</sup> 'dir. Isıl işlem sonrasında ise ; çekme dayanımı: 135.789 N/mm<sup>2</sup> , elastisite modülü: 6.898 Gpa , akma yükü: 7.668 kN ,akma gerilimi: 120.534 N/mm<sup>2</sup> olduğu tespit edilmiştir. Böylece ısıl işlem öncesinde 6.228 GPa olan elastisite modülü 6.898 GPa 'a artış göstermiş, akma yükü 10.284 kN'den 7.668 kN' a azalma göstermiş, akma gerilmesi 130.941 N/mm<sup>2</sup> den 120.534 N/mm<sup>2</sup>'ye azalma göstermiştir. Isıl işlem öncesinde 150 N/mm<sup>2</sup> olan çekme dayanımı 153.372 olarak , ısıl işlem sonrasında istenen max çekme dayanımı 200 N/mm<sup>2</sup> istenirken bu değer 135.789 N/mm<sup>2</sup> olarak saptanmıştır.

### 3.2.2 GG-20



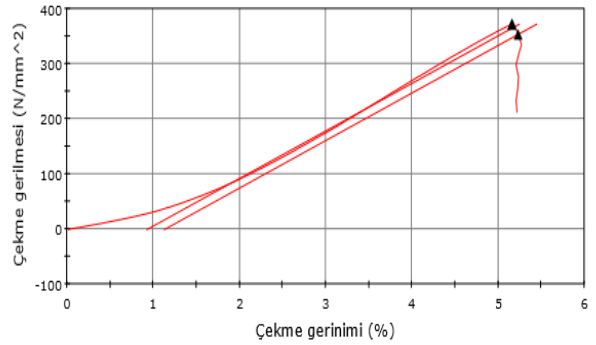
Şekil 9. GG – 20 Isıl işlem öncesi çekme testi diyagramı ve tablosu.



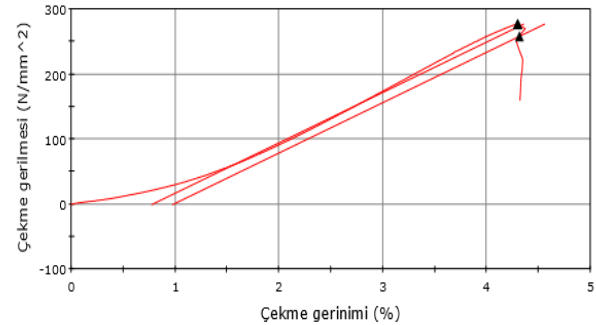
Şekil 10. GG – 20 Isıl işlem sonrası çekme testi diyagramı ve tablosu.

GG-20 lamel grafitli dökme demirlerde ısıl işlem öncesinde malzemenin çekme dayanımı : 245.404 N/mm<sup>2</sup> , elastisite modülü : ort 7.186 GPa , akma yükü: 27.064 kN , akma gerilimi: 222.671 N/mm<sup>2</sup> 'dir. Isıl işlem sonrasında ise ; çekme dayanımı: 240.300 N/mm<sup>2</sup> , elastisite modülü: 7.254 Gpa , akma yükü: 26.899 kN ,akma gerilimi: 223.461 N/mm<sup>2</sup> olduğu tespit edilmiştir. Böylece ısıl işlem öncesinde 7.186 GPa olan elastisite modülü : 7.254 GPa 'a artış göstermiş, akma yükü 27.064 kN'den 26.899 kN' a azalma göstermiş, akma gerilmesi 222.671 N/mm<sup>2</sup> den : 223.461 N/mm<sup>2</sup>'ye artış göstermiştir. Isıl işlem öncesinde istenen max 300 N/mm<sup>2</sup> iken 245.404 olarak ,ısıl işlem sonrasında istenen max çekme dayanımı 200 N/mm<sup>2</sup> iken ısıl işlem sonrasında bu değer 240.300 N/mm<sup>2</sup> olarak saptanmıştır.

### 3.2.3 GG- 30



Şekil 11. GG – 30 Isıl işlem öncesi çekme testi diyagramı ve tablosu.



Şekil 12. GG – 30 Isıl işlem sonrası çekme testi diyagramı ve tablosu.

GG-30 lamel grafitli dökme demirlerde ısıl işlem öncesinde malzemenin çekme dayanımı : 371.694 N/mm<sup>2</sup> , elastisite modülü : ort 8.623 GPa , akma yükü: 43.355 kN , akma gerilimi: 353.286 N/mm<sup>2</sup> 'dir. Isıl işlem sonrasında ise ; çekme dayanımı: 276.661 N/mm<sup>2</sup> , elastisite modülü: 7.735 GPa , akma yükü: 31.662 kN ,akma gerilimi: 258.007 N/mm<sup>2</sup> olduğu tespit edilmiştir. Böylece ısıl işlem öncesinde 8.623 GPa olan elastisite modülü : 7.735 GPa 'a azalma göstermiş, akma yükü 43.355 kN'den 31.662 kN' a azalma göstermiş, akma gerilmesi 353.286 N/mm<sup>2</sup> den 258.007 N/mm<sup>2</sup>'ye azalma göstermiştir. Isıl işlem öncesinde istenen max çekme dayanımı 300 N/mm<sup>2</sup> iken 371.694 olarak ,ısıl işlem sonrasında istenen max çekme

dayanımı 300 N/mm<sup>2</sup> iken bu değer 276.661 N/mm<sup>2</sup> olarak saptanmıştır.

#### 4. Mikrosertlik İncelenmesi

Isıl işlem sonrasında mevcut sertlikte düşme meydana gelmiştir. Yapmış olduğumuz normalizasyon tavlamasında iç yapıdaki emprüteler azaldığından dolayı sertlikte beklenen düşüşün olduğu tablo 2. ' de gösterilmiştir.

Tablo 2. Lamel Grafitli Dökme Demirin ısıl işlem öncesi ve sonrası Rockwell sertlik değerleri.

Malzeme	Isıl Öncesi Rockwell Değeri (Hrc)	İşlem Serlik	Isıl Sonrası Rockwell Değeri (Hrc)	İşlem Serlik
GG15	128		66	
GG20	157		87	
GG30	184		131	

#### 5. Sonuçlar

Lamel grafitli dökme demire normalizasyon tavi uygulanmış olup, bu ısıl işlemin malzemelerin mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu deneyde ; GG15 , GG20 , GG30 olmak üzere 3 adet lamel grafitli dökme demir numunesi hazırlanmıştır. Bu numunelere uygulanan ısıl işlemin çekme dayanımı, kopma uzaması, elastisite modülü, akma yükü , akma gerilimi gibi mekanik özelliklere etkisi şu şekilde gözlenmiştir:

GG15 numunesinde ısıl işlem öncesinde max. çekme kuvveti 150 k/N istenirken 153.372 k/N olarak, ısıl işlem sonrasında ise istenen max. çekme kuvveti 150 k/N istenirken 135.789 k/N olarak ölçülmüştür. GG 15 numunesine ısıl işlemin uygulanması en fazla çekme dayanımı ve akma yükü gibi mekanik özelliklere etki etmiştir. Isıl işlemden önce ölçülen akma yükü ort. 10.284 k/N iken ısıl işlem sonrasında bu değer 7.668 k/N olarak azalma göstermiştir.

GG20 numunesinde ısıl işlem öncesinde max çekme kuvveti 200 N/mm<sup>2</sup> istenirken 245.404 N/mm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür. Isıl işlem sonrasında ise istenen max çekme kuvveti 200 N/mm<sup>2</sup> istenirken 240.300 N/mm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür. GG 20 numunesine ısıl işlemin uygulanması en fazla malzemenin çekme dayanımı özelliğine etki etmiştir.

GG30 numunesinde ısıl işlem öncesinde max çekme kuvveti 300 N/mm<sup>2</sup> istenirken 371.694 N/mm<sup>2</sup> olarak, ısıl işlem sonrasında ise istenen max çekme kuvveti 300 N/mm<sup>2</sup> istenirken 276.661 N/mm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür. GG 30 numunesine ısıl işlemin uygulanması hemen hemen malzemelerin incelenen bütün mekanik özelliklerine etki etmiştir. Elastisite modülü ısıl işlem öncesinde 8.623 GPa iken ısıl işlem sonrasında 7.735 GPa ,akma yükü 43.355 k/N iken 31.662 k/N ,akma gerilmesi 353.286 N/mm<sup>2</sup> iken 258.007 N/mm<sup>2</sup> olmuştur.

Optik görüntüler incelendiğinde,

GG-15 numunesinin ısıl işlemi sonrasında lamel grafit yapılarında kalınlaşma ve uzama görülmektedir. Normalizasyon ısıl işlemiyle perlitleşme oranında artış gözlenmektedir.

GG-20 numunesindeki perlitleşme oranının GG-15 numunesine oranla daha fazla olduğu gözlenmektedir. Lamelar yapıdaki plakalarda uzama ve kalınlaşma gözlenmektedir.

GG-30 numunesinde ısıl işlem sonucunda lamel grafitlerin daha homojen bir dağılım gösterdikleri ve lamelar yapıda kalınlaşma, uzama ve dallanmalar gözlenmektedir. Perlit oranında artış normalizasyon tavlamasıyla birlikte GG-15 ve GG-20 numunelerine göre daha fazla olmuştur.

Mikrosertlik analizleri incelendiğinde, ısıl işlem sonrasında mevcut sertlikte düşme meydana gelmiştir. Yapmış olduğumuz normalizasyon tavlamasında iç yapıdaki emprüteler azaldığından dolayı sertlikte beklenen düşüş gerçekleşmiştir. Sertlikteki bu düşüşün normalizasyon ısıl işleminden sonra östenit bölgede fazla beklemesinden dolayı ferritleşme oranındaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir.

#### 6. Kaynaklar

- [1]. Erdoğan, M., Güneş, İ., Başpınar, S., Lamel Grafitli Dökme Demir Yüzeylerinin MoSi<sub>2</sub> ile Yüzey Modifikasyonu, Electronic Journal of Machine Technologies Vol: 7, No: 3, (45-54), 2010.
- [2]. Çavusoglu, E.N., Döküm Teknolojisi 1, İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya - Metalurji Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul, 245, 289-416, 1992.
- [3]. <http://www.mech.uwa.edu.au/~liu/Lectures/EF420, 2002>.
- [4]. Ersümer A., Prof., "Demir Döküm", Birsen Kitabevi Yayınları, İstanbul – 1981.
- [5]. Askeland D., R., Çeviri: Mehmet Erdoğan, "Malzeme Bilimi Ve Mühendislik Malzemeleri", "The Science And Engineering Of Materials", Cilt.1, 3. Baskı, Nobel Yayınevi, Ankara 1998.
- [6]. Smith W., F., Prof., Çeviri: Mehmet Erdoğan, "Mühendislik Alasımlarının Yapı Ve Özellikleri", "Smith Structure And Properties Of Engineering Alloys", Cilt:1, 2. Baskı, Nobel Yayınevi, Ankara 2000.
- [7]. Stafenescu, D. M., "Classification and Basic Metalurgy of Cast Iron", Metals Handbook, 10th edition, ASM International, USA, pp. 3-55, 1990.
- [8]. Aran, A., Lamel ve Küresel Grafitli Dökme Demirlerin Isıl İşlemleri, İTÜ Makine Fakültesi, İstanbul, 1991.

# INVESTIGATION ON MICROSTRUCTURAL PROPERTIES OF Ni-B BASED ELECTROCHEMICAL COATINGS

## Ni-B ESASLI ELEKTROKİMYASAL KAPLAMALARIN MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Aydın KARABULUT<sup>a,\*</sup>, Mustafa DURMAZ<sup>a</sup>, Bülent KILINÇ<sup>b</sup>, Uğur ŞEN<sup>a</sup>, Şaduman ŞEN<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya, Türkiye,

<sup>b</sup>Sakarya Üniversitesi, Arifiye Meslek Yüksek Okulu, Kaynak Bölümü, Sakarya, Türkiye,

E-posta: akarabulut@sakarya.edu.tr, mdurmaz@sakarya.edu.tr,

bkilinc@sakarya.edu.tr, ugursen@sakarya.edu.tr, sdmnsen@sakarya.edu.tr

### Özet

Bu çalışmada, elektrokimyasal yöntemle üretilen Ni-B esaslı kaplamaların mikro yapısal özellikleri incelenmiştir. Kaplama işlemi yardımcı elektrot olarak platin, referans olarak Ag/AgCl elektrotun kullanıldığı üç elektrot sistemiyle standart hücre içerisinde AISI 1020 çeliği üzerine gerçekleştirilmiştir. Daha sonra kaplamalara 400°C'de 1 saat süre ile ısıtım işlemi uygulanmıştır. Isıtım işlemi uygulanmayan örneklerin kaplamalarının amorf olduğu ispatlanmıştır. Çelik yüzeyinde oluşan Ni-B esaslı kaplamaların mikroyapı incelemeleri ve faz analizleri SEM-EDS ve XRD kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen kaplamaların tabaka kalınlığı ve mikrosertlik ölçümleri yapılmıştır. Mikroyapı incelemelerinde kaplamanın çelik altlıklar üzerinde düzgün ve homojen bir şekilde dağılmış ve 8,12±0,78-10,35±0,67µm arasında değişen kalınlıklarda gerçekleştiği belirlenmiştir. Yapılan faz analizi sonucunda kaplamada Ni, Ni<sub>2</sub>B ve Ni<sub>3</sub>B fazlarının varlığı belirlenmiştir. Ayrıca kaplamaların sertlik değerlerinin borik asit miktarına bağlı olarak ısıtım işlemi 590±68-780±42 HV arasında ve ısıtım işlemi 1164±34-1386±42 HV arasında değiştiği tespit edilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Elektrokimyasal Kaplama, Nikel Borür, Mikroyapısal Karakterizasyon

### Abstract

In this study, the microstructural properties of Ni-B based coatings produced by electrodeposition were investigated. Coating process was carried out within a standard cell with Ag/AgCl using platinum as auxiliary and saturated calomel as reference electrodes onto AISI 1020 steel substrate. Then, heat treatment was applied to coatings at 400°C a period of 1 hour. Samples of coatings has proved to be amorphous heat treatment is not applied. The microstructure investigation and phase analyzes of the Ni-B based coating that formed on the steel surface were carried out by SEM-EDS and XRD. And thickness of the layer and micro hardness measurements of coating were made. Microstructural analysis of the coating on steel substrates were distributed as compact and homogeneous and its thickness was determined between 8,12±0,78-10,35±0,67µm. In result of phase analyzes, the presence of phases was determined Ni, Ni<sub>2</sub>B and Ni<sub>3</sub>B in coating. And the result of hardness value in coating was changed depending on H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> composition heat non-treatment between 590±68-780±42 HV and heat treatment between 1164±34-1386±42 HV.

**Keywords:** Electrochemical Coating, Nickel Boride, Microstructural Characterization

### 1. Giriş

Ni-P ve Ni-B kaplamalar mevcut sert krom (Cr) kaplamaların yerine yedek kaplama olarak önerilmiştir [1]-[3]. Sert Cr kaplamalar mekanik, aşınma ve korozyon dayanımlarının yüksek olması yaygın olarak kullanılmasına neden olmaktadır. Ancak Ni-B alaşımları ile uygun bileşimlerde yapılan elektrokimyasal kaplamalar neredeyse sert Cr kaplamalar kadar iyi özellik göstermektedir. Bu yüzden Ni-B kaplamalar koruyucu bir kaplama olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir [4]-[8]. Bu kaplamaları karmaşık şekilli geometriye sahip olan farklı malzemelerde parlak bir yüzey elde edilerek kaplayabilmek mümkündür [5]. Ni-B kaplamaları akımlı ve akımsız olarak iki farklı şekilde kaplayabilmek mümkündür.

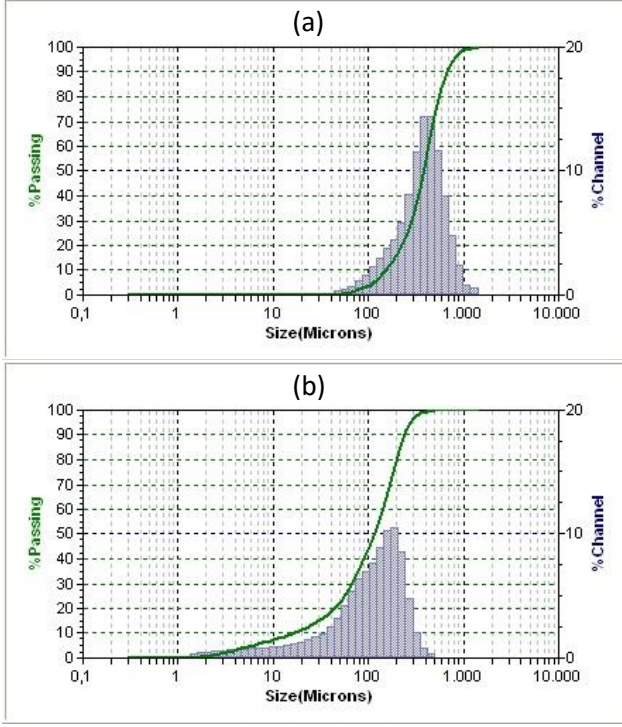
Ni-B, Ni-P, Ni-B-P ve Ni-W-P kaplamaları sert Cr kaplamalarından ayıran en önemli özellik ise ıslanabilirliklerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır [9]. Sert Cr kaplamaların ıslanabilirlikleri akımlı ve akımsız olarak üretilen Ni-B kaplamalarına göre biraz düşüktür. Akımsız Ni Kaplamalar seri üretim kalitesi, maliyet ve kaplama kolaylığı nedeniyle tercih edilmektedir. Ayrıca, sertlik tavlama sonrası arttığı bilinmektedir [10].

Bu çalışmada, Ni-B kaplama banyosu içerisinde bulunan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> tozlarının boyutu düşürülmüş ve bileşimin içerisindeki miktar farklı oranlarda artırılarak kaplama tabakasının mikroyapısı, sertliği ve faz analizi incelenmiştir.

### 2. Deneysel Çalışmalar

#### 2.1. Altlık Hazırlama ve Kaplama İşlemi

Bu çalışmada H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> tozlarının boyutu düşürülmek suretiyle 2 saat boyunca gezegen değirmende (planetary mill) 1:3 oranında Zirkonyum oksit bilyeler yardımı ile öğütülmüştür. İşlem öncesi ve sonrası toz boyut dağılımları ölçülmüş ve 2 saat süre sonunda yaklaşık d<sub>50</sub> boyutu 100 mikron ve altı seviyelere indirilmiştir.



Şekil 1. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> tozlarının partikül boyut dağılımı analizi, (a) İşlemsiz, (b) 2 saat gezegen değirmende öğütüldü

Altlık malzeme olarak 10x10 mm ebatlarında hazırlanmış AISI 1020 çeliği kullanılmıştır. Bu tür kaplamalarda altlık hazırlama son derece önemli bir işlem olduğu için numunelerin yüzeyi kaplama işlemi öncesinde metalografik olarak hazırlanmıştır. Kaplama banyosunda NiSO<sub>4</sub> ve NiCl nikel kaynağı, borondimetilamin ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> bor kaynağı olarak kullanılmıştır (Çizelge 1). Kaplama çözeltileri saf su kullanılmak suretiyle hazırlanmış olup her bir kaplama işlemi için yeni çözelti kullanılmıştır. Kaplama işlemleri Gamry marka potansiyostat/galvanostat cihazında üç elektrot tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Platin, yardımcı elektrot doymuş Ag/AgCl ise referans elektrot olarak kullanılmıştır. Kaplama işlemleri, Çizelge 1'de verilen şartlarda ve bileşimlerde gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemleri sonrasında malzemelere 400°C'de yaklaşık 1 saat süre ile ısıtım uygulanmıştır.

Çizelge 1. Elektrokimyasal kaplama çözeltisinin kimyasal kompozisyonu ve çalışma şartları

ÇÖZELTİ KOMPOZİSYONU	
Kimyasal Madde	Miktar
NiSO <sub>4</sub>	250 gr/L
NiCl	60 gr/L
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30-60-90-120 gr/L
Tantalyum	0,5 gr/L
Borondimetilamin	3 gr/L
ÇALIŞMA ŞARTLARI	
Banyo Sıcaklığı	45±5°C
Karıştırma Hızı	900 rpm
pH	2-3
Kaplama Süresi	1200 sn
Akım	8 mA

## 2.2. Mikroyapı Karakterizasyonu

Üretilen kaplamaların mikroyapılarının SEM ile incelenebilmesi için altın kaplama yapılmıştır. EDS analizleri alındıktan sonra yapılan kaplama ile yüzeyde parlamayan ve tüm tanelerin görüntüsü net olarak çıkması sağlanmıştır. Mikroyapı incelemeleri ise Jeol JSM 5600 marka bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımı ile yapılmıştır.

## 2.3. Faz Analizi

Çelik yüzeyinde oluşan kaplama tabakasının faz analizi için Rigaku D/MAX 2200/PC marka X ışınları difraktometresi kullanılmıştır. Analiz sırasında Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5408 \text{ \AA}$ ) x-ışını demeti kullanılarak fazların tespitinde ASTM kartlarından yararlanılmıştır.

## 2.4. Kaplama Kalınlığı ve Sertlik Ölçümleri

Kaplama kalınlığı ölçümleri Positector marka elektromanyetik ölçüm probu ile manyetik ve eddy akımları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm öncesi altlık olarak kullanılan kaplanmamış AISI 1020 altlıklar üzerinde kalibrasyon yapılmıştır. Kaplama kalınlıkları numunelerde her biri farklı bölgeden alınan beşer ölçümün aritmetik ortalaması alınmak suretiyle belirlenmiştir.

Üretilen kaplamaların kesitten sertliklerinin incelenebilmesi için geleneksel numune hazırlama prosedürü takip edilerek ilk önce kaplama yapılan numuneler kesilmiştir. Daha sonra kesilen numuneler iletken bakalite alınarak zımparalama işlemi uygulanmıştır. Bu işlem, yarı otomatik bir cihazda, 60, 120, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 nolu SiC zımparalar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra numuneler 0.1  $\mu\text{m}$ 'lik elmas solüsyon ile parlatma ve %2 'lik nital çözeltisi ile dağlanmak suretiyle mikroyapıları açığa çıkarılmıştır. Bu sayede altlık ve kaplamalar sertlik ölçümleri alınırken net bir şekilde ayrılması sağlanmıştır.

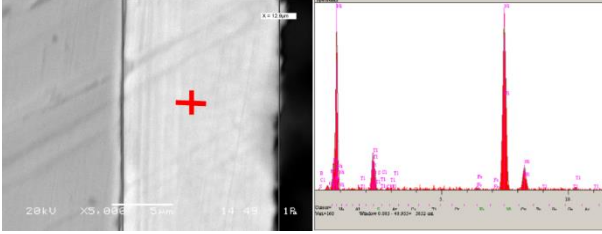
Farklı banyo bileşimlerinde elde edilen kaplamaların mikrosertlik ölçümleri Leica VMHT marka cihazda vickers sertlik ucu kullanılmak suretiyle 10 sn. süreyle 5 gram yük altında gerçekleştirilmiştir. Her bir numuneden en az 5 adet ölçüm alınmış ve ortalamaları kaydedilmiştir.

## 3. Deneysel Sonuçlar ve İrdelemeler

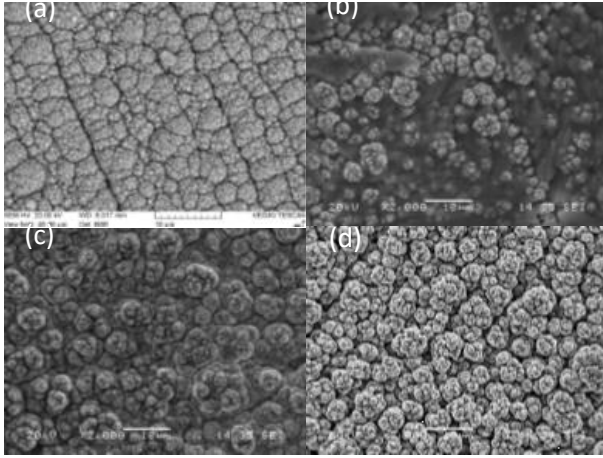
### 3.1. Mikroyapısal Karakterizasyon

Yapılan EDS analizler sonucunda Ni, Ti, Cl ve S bulunmaktadır. Ti kaplanan yüzeyi aktifleştirmek ve hızlandırmak amacı ile konulmaktadır. B elementi EDS analizi ile tespit edilemediği için analizde çıkmamıştır. (Şekil 2). Kaplamada çok düşük oranda yer alan kükürt ve klorun çözelti içerisine katılan NiSO<sub>4</sub>'tan ve NiCl<sub>2</sub>'den geldiği düşünülmektedir. Çeliklerin yüzeyinde oluşan kaplamaların SEM incelemeleri ısıtım sonrası yüzeyden alınmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemelerinde kaplamanın çelik altlıklar üzerinde düzgün ve homojen bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Şekil 3'te ısıtım sonrası kaplama yüzeyinin SEM görüntüleri görülmektedir. Mikrograflarda görüldüğü üzere iki farklı renkte gözlemlenen tane oluşumu söz konusudur. Daha önceki yapmış olduğumuz çalışmalarda [8] bu tane boyutunun ısıtım öncesi düşük olduğu ancak ısıtım

sonrası boyutlarının arttığı gözlemlenmiştir. Isıl işlem sonrası yüzeylerin SEM-EDS incelemelerinde temel yapının nikelden oluştuğu ve empürite olarak çok az miktarda S ve Cl bulunduğu belirlenmiştir. Aynı durum Şekil 2'de verilen elementel dağılım haritalarında da görülmektedir. Kaplamalarda beklenen yapı Ni-B esaslı olup ancak bilindiği üzere B elementinin EDS analizi ile tespit edilmesi mümkün değildir.



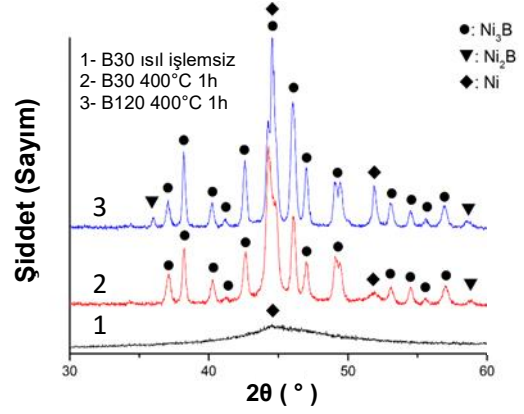
Şekil 2. B30 bileşimine sahip kaplamanın SEM-EDS analizleri



Şekil 3. Ni-B esaslı elektrokimyasal kaplamaların SEM görüntüleri, (a) B30, (b) B60, (c) B90, (d) B120

### 3.2. Faz Analizi

AISI 1020 çeliğinin yüzeyinde elektrokimyasal olarak oluşturulan kaplama tabakasının X-ışınları difraksiyon analizi incelemelerinde Ni, Ni<sub>2</sub>B ve Ni<sub>3</sub>B fazlarından oluştuğu belirlenmiştir. Elde edilen kaplamaların x-ışını difraksiyon paterni Şekil 3'te görülmektedir.



Şekil 4. (a) Zn160, (b) Zn80 ve (c) Zn40 içeren kaplamaların XRD paternleri

Kaplamadaki faz analizi sonuçları incelendiğinde H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> miktarı arttıkça kaplamada oluşan Ni<sub>3</sub>B ve Ni<sub>2</sub>B faz miktarı artmaktadır. Ayrıca kaplamadaki Ni<sub>2</sub>B miktarının artması ile kaplama içerisinde bulunan bor elementi bileşik olarak malzeme içerisine yüksek oranlarda yerleşmiştir. Bununla birlikte ısılsız kaplamaların amorf olduğu ve ısı işlem sonrası kristal yapı oluştuğu görülmektedir. Banyo bileşimi içerisindeki bor kaynağı miktarını arttırdıkça Ni<sub>2</sub>B oluşumu daha çok artmaktadır (Şekil 4).

### 3.3. Kaplama Kalınlığı ve Sertlik Ölçümleri

Her bir numuneden en az 5 adet kalınlık ölçümü alınmış ve ortalamaları kaydedilmiştir. Farklı Zn bileşimlerinde çelik yüzeyinde elde edilen kaplama kalınlıklarının 8,12±0,78-10,35±0,67 arasında değiştiği görülmektedir. Elektromanyetik prob yardımı ile ölçülen kaplama kalınlıkları Çizelge 2'de verilmektedir. Çizelgedeki ortalamalara bakıldığında H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> miktarındaki artışın kaplama kalınlığının artmasına yol açtığı görülmektedir.

Literatürde birçok çalışmada ikinci faz ilavesinin mikro sertliği artırdığı rapor edilmektedir. Bunun nedeni olarak da ikinci faz partiküllerinin tane inceltici ve yük transferi ile sağladığı bildirilmektedir [11]. Çözelti içerisine eklenen H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, oluşan kaplamada Ni<sub>2</sub>B ve Ni<sub>3</sub>B faz miktarını arttırmaktadır. Bu faz miktarlarının artması altlık üzerinde oluşturulan kaplamanın kesitten alınan sertlik değerlerini arttırmıştır. Kaplamaların sertlik değerlerinin Bor kaynağına bağlı olarak 1164±34-1386±42 HV arasında değiştiği tespit edilmiştir. Farklı bileşimdeki kaplama çözeltilerinden elde edilen kaplamaların mikro sertlikleri Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Bor kaynağı miktarının değişimine bağlı olarak Ni-B esaslı kaplamaların kalınlık ve mikrosertlik değerleri

	1.Bileşim B30	2.Bileşim B60	3.Bileşim B90	4.Bileşim B120
Kaplama Kalınlığı (µm)	8,12±0,78	8,35±0,82	9,72±0,62	10,35±0,67
Mikrosertlik (HV) (Isıl İşlemsiz)	590±68	627±18	687±32	780±42
Mikrosertlik (HV) (400 °C 1 saat)	1164±34	1179±38	1265±54	1386±42



#### 4. Bulgular

Ni-B esaslı kaplamalar AISI 1020 çeliği üzerinde üç elektrot tekniği kullanılarak elektrokimyasal olarak başarıyla gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı incelemelerinde kaplanmanın çelik altlıklar üzerinde düzgün ve homojen bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Yüzey incelemelerinde banyo bileşimine yapılan H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ilavesine bağlı olarak tanesol oluşumların ve boyutlarının arttığı belirlenmiştir. Kimyasal banyo bileşiminde kullanılan Bor miktarlarındaki değişimler fazlara ve sertliğe etki etmiştir. Bununla birlikte aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

1) AISI 1020 çelik yüzeyinde elde edilen Ni-B kaplamaların daha yüksek sertlik değerlerine ulaşabileceği ispatlanmıştır.

2) Kaplamaların kesitten görüntüleri incelenmiş kaplama kalınlıkları tayin edilmiş ve ortalama 8-10 mikron arasında olduğu gösterilmiştir. Ayrıca kesitten görüntülerde elde edilen kaplamaların EDS sonuçları ile elementel analizlerle altlık ve kaplamanın borürlü bileşiklerden oluştuğu ve yapıda S ve Cl elementlerine de rastlanılmıştır.

3) Kaplama yüzeyinin XRD analizi sonuçlarına göre yapısında Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>B ve Ni fazlarını içerdiği tespit edilmiştir.

4) Borür fazlarının ve altlık malzemenin en yüksek sertlik değerleri sırasıyla 1386±42 HV<sub>0.05</sub> ve 1164±34 HV<sub>0.05</sub> olarak tespit edilmiştir.

5) Kimyasal banyo bileşimindeki H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> miktarındaki değişimin borür faz miktarını etkilediği anlaşılmıştır.

6) Ayrıca kaplama içerisindeki S, NiSO<sub>4</sub> bileşiminden geldiği anlaşılmıştır. Kaplama sonrasında numunelerin iyi yıkanmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

- [7] He F. J., Fang Y. Z., and Jin S. J., The study of corrosion-wear mechanism of Ni-W-P alloy, *Wear*, vol. 311, no. 1-2, pp. 14-20, Mar. 2014.
- [8] Demirkıran A. Ş., Şen U., Özdemir Ö. and Şen Ş., Ni-B esaslı elektrokimyasal kaplamaların mikroyapısal özellikleri, 13. Uluslararası Malzeme Sempozyumu (IMSP'2010), Pamukkale University, Denizli, Turkey, 13-15th October 2010.
- [9] Bangwei Z., Wangyu H., Qinglong Z., and Xuanyuan Q., Properties of electroless Ni-W-P amorphous alloys, *Materials Characterization*, vol. 37, no. 2-3, pp. 119-122, Aug. 1996.
- [10] Watanabe T., Suzuki K., and Kina H., Investigation Into the Hardness and Crystallization of Electroless Ni Plating by Post Annealing, *Meeting Abstract*, vol. MA2007-02, no. 1, pp. 14-14, Sep. 2007.
- [11] SHI, L., SUN, C., GAO, P., ZHOU, F., LIU, W., Mechanical properties and wear and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co/SiC nanocomposite coating, *Applied Surface Science*, 252(10):3591-3599, 2006.

#### Kaynaklar

- [1] Wang L., Gao Y., Xu T., and Xue Q., Corrosion resistance and lubricated sliding wear behavior of novel Ni-P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits, *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 20, pp. 7361-7372, Aug. 2006.
- [2] Wang L., Gao Y., Xue Q., Liu H., and Xu T., A novel electrodeposited Ni-P gradient deposit for replacement of conventional hard chromium, *Surface Coating Technology*, vol. 200, no. 12-13, pp. 3719-3726, Mar. 2006.
- [3] Branko N. P., *Development of Ni-Based High Wear Resistance Composite Coatings: Products Finishing*, 2011.
- [4] Liang Y., Li Y.-S., Q.- Yu Y., Zhang Y.-X., Zhao W., and Zeng Z.-X., Structure and wear resistance of high hardness Ni-B coatings as alternative for Cr coatings," *Surface Coating Technology*, vol. 264, pp. 80-86, Feb. 2015.
- [5] Huang H.-C., Chung S.-T., Pan S.-J., Tsai W.-T., and Lin C.-S., Microstructure evolution and hardening mechanisms of Ni-P electrodeposits, *Surface Coating Technology*, vol. 205, no. 7, pp. 2097-2103, Dec. 2010.
- [6] Indyka P., Beltowska-Lehman E., Tarkowski L., Bigos A., and García-Lecina E., Structure characterization of nanocrystalline Ni-W alloys obtained by electrodeposition, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 590, pp. 75-79, Mar. 2014.

# STUDY ON MICROSTRUCTURES AND WEAR PROPERTIES OF ZA 27 ALLOY AND ITS COMPOSITES REINFORCED WITH B<sub>4</sub>C AND GRAPHENE NANOPARTICLES

E. D. Yalcin<sup>a\*</sup>, A. Canakci<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup> Abdullah Kanca Vocational School of Higher Education, Karadeniz Technical University, Trabzon, Turkey, <sup>b</sup>Department of Metallurgical and Materials Engineering, Engineering Faculty, Karadeniz Technical University, Trabzon, Turkey  
\*aykut@ktu.edu.tr \*Tel: +90 0462 3772927, Fax: + 90 0462 3257405

## Abstract

The Zn-Al matrix composites reinforced by graphene nanosheet and B<sub>4</sub>C nanoparticle were fabricated by powder metallurgy technique. The abrasion wear behaviour of ZA 27 reinforced B<sub>4</sub>C<sub>nanoparticle</sub> and Graphene<sub>nanosheet</sub> was studied using the pin-on-disc technique. The microstructures and wear properties of composites with different Gr contents of 0, 0.5%, 1%, 2%, 3% , respectively, were investigated. Sliding wear tests were conducted using wear loads of 2 and 10 N with using a pin-on-disc sliding wear testing apparatus under dry (unlubricated) conditions. Results of the wear tests revealed that the wear rate decreased with an increase in the graphene content. Especially, the effect of Gr on the properties was discussed. The addition of Gr refines the microstructures of composites. With the increase of Gr content, the grain size becomes smaller and the wear resistance of composite is improved. At low load, the composites have same worn surface. At high load, the composite with %3 Gr has the best wear resistance. The results indicated that the increase in weight % of Gr nanosheet particles improves wear resistance and mechanical properties.

**Keywords:** Nanocomposites, ball milling, wear, graphene, B<sub>4</sub>C

## 1. Introduction

Zinc-aluminum alloys containing small amount of copper have been observed to be cost- and energy-effective substitutes to a variety of ferrous and non-ferrous alloys owing to their higher strength, better wear resistance, low casting temperature and abundant resources [1,2]. Among the group of zinc base alloys (ZA 4, ZA 8, ZA 12, ZA 27), the zinc-aluminum alloys (ZA or ALZEN) have gotten a lot of attention in the last years like substitute materials of aluminum base alloys, irons and brasses [3].

The members of the ZA casting alloys are: ZA 8, ZA 12, and ZA 27. These alloys have many advantages over aluminum-based alloys, namely; high strength, good machining and tribological properties, and low casting temperature. ZA 27 alloy, in particular, has been used in bearings and bushing applications, as a replacement for bronze bearings because of its low cost and equivalent or superior bearing performance. Moreover, ZA 27 is classified as a high strength alloy with a tensile strength substantially higher than that of ordinary cast aluminum alloys. Zinc-aluminum alloys as general-purpose casting appeared more recently in industry for their good ambient

temperature mechanical properties, damping capacities and wear resistance [4-5]

In the industrial production it is very important to increase the quantity of quality products and without defects, where the structural morphology can also play an important role in the corrosion behavior of the metallic alloys. Although it is well-known that, as much the quantity as the homogeneity in the distribution of second phases are important parameters that define the level of mechanical resistance of the alloy [6-7-8]

This study investigates the production, microstructural characterization, hardness, wear, and corrosion characteristics of Gr and B<sub>4</sub>C particle reinforced Zn-Al alloy matrix composites, containing different rates of Gr, produced using modified conventional casting method.

## 2. Experiments

A mixture of ZA 27, nanographene and nanoB<sub>4</sub>C powders was used as the starting material. The chemical composition of ZA 27 is (in weight percent) of 27.2% Al, 2.01% Cu, 0.02% Mg and balance Zn. The mechanical milling (MM) process was conducted in a planetary ball mill (Retsch PM 100) using tungsten carbide containers and balls at the room temperature. Mechanical milling was carried out at the durations of 15 min for mixing of composite powders. In order to avoid excessive temperature during milling, the process was stopped every 30 min then resumed when the temperature of the bowl had decreased to room temperature. Bowl temperature was measured between 35 and 55 °C with an infrared thermometer. The mixtures of ZA 27/nanographene-B<sub>4</sub>C powders were loaded into a steel die, cold pressed at 200 MPa and then hot-pressed for 3 h at 430°C at pressure of 500 MPa. Zinc stearate was coated on the inner wall of the mold and surface of the samples as a lubricant. The microstructural characterization of the specimens were prepared by grinding paper from 800 to 1200 grit and metallographically polished with 1 µm alumina. The microstructure of the composites was characterized by means of scanning electron microscopy (SEM). The experimental densities for the contact samples were determined using Archimedes method. The hardness values of the samples were measured by the Brinell hardness method, and the mean of at least six readings was recorded at a load of 31.25 kgf.

Wear behavior of the composites was examined by using a ball on disk wear tester. For wear test, the each composite samples were ground with a 1200 SiC abrasive paper and further washed in acetone. The initial average surface roughness (Ra) of a polished sample was 0.4 µm. A H11 hot-work tool steel ball with diameter of 10 mm and mirror-like surface was contacted on the surface of disk at either

5 or 10 mm from the disk center under the loads of 2 and 10 N. The disk was concurrently rotated for 48 and 96 min with a rotation speed of 100 rpm at room temperature.

### 3. Margins

#### 3. Result and discussion

##### 3.1. Porosity and hardness

Figure 1 shows the porosities of ZA 27 alloy and composites. A important increase of the porosity content of the composite from 0.16% to 5,1 % with reinforcements of B<sub>4</sub>C content of 2% wt. was obtained. Moreover, 2wt% B<sub>4</sub>C reinforced composites has lower density than ZA 27 alloy. The density decreases with increasing reinforcement. As compared to composites, ZA 27-B<sub>4</sub>C sample has higher density due to its higher densification ability and the less agglomeration. The density of composites decreases with increase in the Gr content. This can be attributed to the effect multiple pressing during the densification process. The increase in the Gr content from 0.5wt. % to 1wt% result in few decreasing of density of composite, However a significant increase porosity content of 3wt.% Gr reinforced ZA 27-B<sub>4</sub>C composites was obtained. The results show that higher than 3wt% Gr content adverse effect on the densification of composites during compaction.

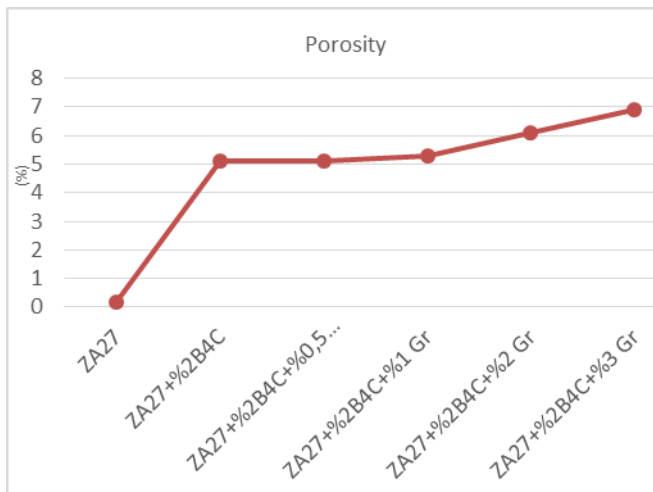


Fig.1 The porosities of ZA 27 alloy and composites.

Figure 2 shows the Brinell hardness values of ZA 27 alloy and composites. As the content of B<sub>4</sub>C increases from 0 to 2 wt.%, the hardness a decrease substantially. A decrease in the hardness value from 130 to 102,3 HB is observed with reinforcement of B<sub>4</sub>C into the ZA 27 alloy matrix. The relatively lower hardness value for ZA 27-B<sub>4</sub>C composite sample are due to agglomeration of reinforcing B<sub>4</sub>C particles and the higher porosity content. Under the same applied load during pressing, Gr particles in ZA 27-B<sub>4</sub>C composites will collide few rapidly than ZA 27 alloy powders. A few extensive plastic deformation in the ZA 27-B<sub>4</sub>C - Gr composites sample is occurred. So, the lower stresses are developed at the ZA 27-B<sub>4</sub>C - Gr reinforcement interface.

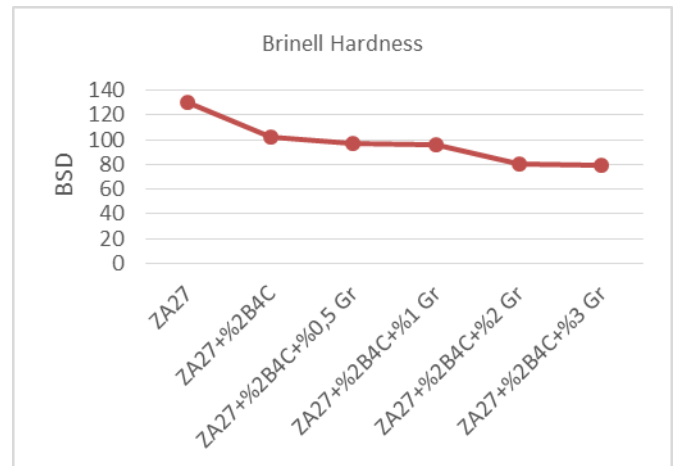


Fig.2 The hardness value of ZA 27 alloy and composites.

##### 3.2. Wear

The effect of the nano B<sub>4</sub>C and nano Gr content on the wear of the composites are shown in Figs. 3 and 4, respectively. A decrease in the weight loss with increasing Gr content up to 3 wt.% was obtained. This can be attributed to the effect of self-lubricating of nano Gr. Although, ZA 27-2wt.%B<sub>4</sub>C-3wt. %Gr composite has higher Gr content than other composites, the highest wear rate was examined. This can be attributed to increasing load carrying capacity with increasing reinforcement content but the bonding strength between the ZA 27 alloy matrix and B<sub>4</sub>C and Gr reinforcement materials decreases significantly. As the applied load change from 2 to 10 N, the wear regime of the ZA 27-2wt.%B<sub>4</sub>C-3wt. %Gr composite not changed. As can be seen in Fig. 5, the wear mechanism includes the abrasion and adhesion mechanisms.

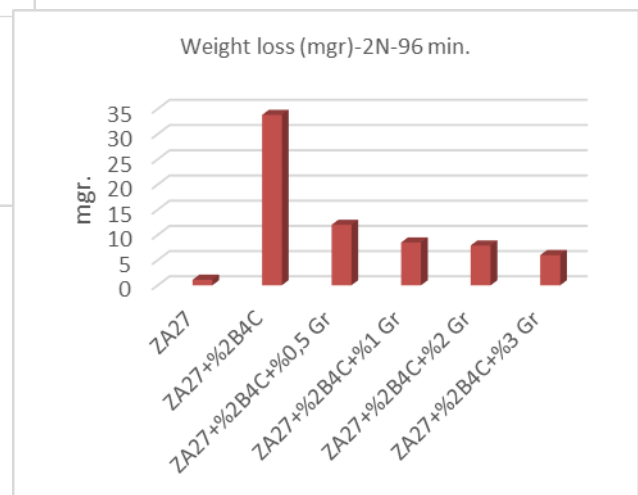


Fig. 3. The weight loss value of ZA 27 alloy and composites(2N-96 min.)

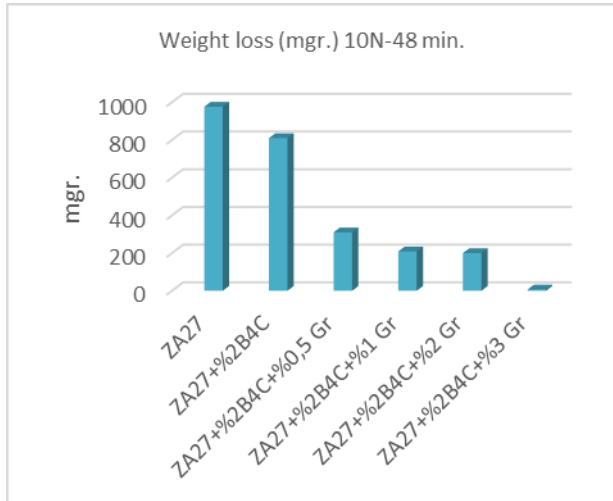


Fig. 4. The weight loss value of ZA 27 alloy and composites(10N-48min.)

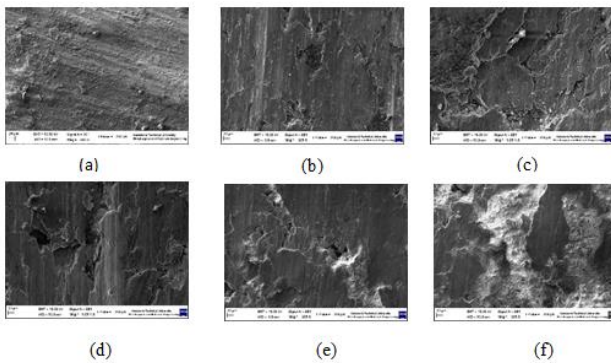


Fig.5. SEM micrographs of the worn surfaces of alloy and composites wear tested at 10N (a) ZA 27 alloy, (b) ZA 27-2wt.% B<sub>4</sub>C, (c) ZA 27-2wt.% B<sub>4</sub>C-0.5wt.% Gr, (d) ZA 27-2wt.% B<sub>4</sub>C-1wt.% Gr, (e) ZA 27-2wt.% B<sub>4</sub>C-2wt.% Gr, (f) ZA 27-2wt.% B<sub>4</sub>C-3wt.% Gr.

#### 4. Conclusions

In this work, nano B<sub>4</sub>C and nano Gr reinforced ZA-based 27 alloy matrix composites were synthesized by hot pressing method. The main conclusions of this study may be summarized as follows:

1- The hardness of the ZA-based 27 alloy reached 130 Hb in comparison to 102,3 Hb of the ZA 27 /B<sub>4</sub>C composite reinforced with 2 wt.% of B<sub>4</sub>C.

2- The effect of Gr content and applied load on the wear behavior of ZA 27 /B<sub>4</sub>C – Gr is analyzed in detail. The weight loss decreases with increasing Gr content while the ZA 27-2wt.%B<sub>4</sub>C-3wt. %Gr composite has higher wear rate. The SEM images of the worn surfaces of the ZA 27 /B<sub>4</sub>C – Gr indicates wear mechanism has the adhesive and abrasive wear.

#### References

[1] E. Gervias, R.J. Barnhurst, C.A. Loong, J. Met. 37 (1985) 43  
 [2] T.S. Calayag, Min. Eng. 35 (1983) 727.  
 [3] L.J. Yang, J. Mater. Process. Technol. 140 (2003) 391

[4] Smith, W., Structures and properties of engineering alloys. McGraw Hill, New York, 1993, 2nd edition, pp. 561-566  
 [5] W. Weaver, S.P. Timoshenko, D.H. Young, Vibration Problems in Engineering, Wiley, New York, 1990, p. 140.  
 [6] U. Feurer, in: The Symposium on Quality Control of Engineering Alloys, Delft, 1977, p. 131.  
 [7] R. Trivedi, W. Kurz, Int. Mater. Rev. 39 (1994) 49.  
 [8] R.N. Grugel, J. Mater. Sci. 28 (1993) 677.

# EFFECT OF LIMESTONE POWDER ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF EPOXY BASED FLOOR COVERING

## EPOKSİ ZEMİN KAPLAMANIN REOLOJİK ÖZELİKLERİNE KİREÇTAŞI TOZUNUN ETKİSİ

Tayfun UYGUNOĞLU<sup>1</sup>, İbrahim GÜNEŞ<sup>2</sup>, Bahri ERSOY<sup>3</sup>, Atilla EVCİN<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, 03200 Afyonkarahisar, TÜRKİYE, [uygunoglu@aku.edu.tr](mailto:uygunoglu@aku.edu.tr)

<sup>2</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 03200 Afyonkarahisar, TÜRKİYE, [igunes@aku.edu.tr](mailto:igunes@aku.edu.tr)

<sup>3</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 03200 Afyonkarahisar, TÜRKİYE, [bersoy@aku.edu.tr](mailto:bersoy@aku.edu.tr)

<sup>4</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Mühendisliği Bölümü, 03200 Afyonkarahisar, TÜRKİYE, [evcin@aku.edu.tr](mailto:evcin@aku.edu.tr)

### Özet

Polimer matrisli kompozitler, simetrik ve dengeli malzeme özelliklerine sahip olmaları, üretim ve kullanım kolaylıklarından dolayı inşaat, hava-uzay yapıları ve otomobil yapıları için popülerlik kazanmaktadır. Günümüzde yeni kullanım alanı oluşturan polimerik malzemelerden birisi de epoksi yüzey kaplama ve yapıştırma malzemeleridir. Bu malzemelerin yüzeye uygulanmasında hem yüksek olan maliyetlerinin azaltılması hem de dayanımlarının artırılması amacıyla atık halde bulunan ve büyük ölçüde çevre kirliliği oluşturan malzemelerin filler olarak kullanımı araştırılmaktadır. Bu malzemelerden birisi de kireçtaşı tozlarıdır. Bu çalışmada kireçtaşı tozu kullanılarak üretilen polimer esaslı yüzey kaplama malzemelerinin viskozite, yayılma hızı, yayılma çapı gibi reolojik özellikleri belirlenerek karakterize edilmiştir. Elde edilen deney sonuçlarına göre kireçtaşı tozunun polimer esaslı zemin kaplama malzemesi içerisinde kullanılabileceği görülmüştür. Bu sayede, ülkemizde açığa çıkan atık kireçtaşı tozu değerlendirilerek hem çevre kirliliği azaltılacak hem de mevcut ürünlerin kalitesi geliştirilerek ülke ve bölge bazında rekabet gücü arttırılacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Epoksi; kireçtaşı tozu; yüzey kaplama.

### Abstract

Polymer matrix composites are gaining in popularity because of they have symmetrical and balanced material properties, production and use due to the ease of construction, aerospace and automotive structures for buildings. In addition, they do not conduct electricity and heat. Today, one of the new polymeric materials are epoxy based floor coating or adhesive materials field. When application of these materials on the surface, usage of filler materials is investigated in polymers for both reducing the cost of the surface and increase the strength. One of the fillers is limestone powder. In the study, rheological properties of polymer-based surface coating materials such as viscosity, flow velocity and flow diameter that was produced using limestone powder was characterized. According to the results, it was observed that limestone powders can be used in the polymer based covering material. In this way, both environmental pollution would be decreased by evaluation of waste limestone powder

which are an environmental problem in our region, and competitiveness of the country and region basis would be increased by improving of the quality of existing products.

**Keywords:** Epoxy; limestone powder; surface coating.

### 1. Giriş

Polimer kompozitler, sürekli polimer matrisi içinde filler veya agregadan oluşan dağınık faza sahip bir kompozittir. Kompozitler hidrate çimento fazından oluşmazlar, buna rağmen agrega veya filler ile birlikte Portland çimentosu gibi kullanılabilir. Polimer betonlar ilk defa Çekoslovak Bilimler Akademisinin de 1960'lı yılların başında keşfedilmiştir. Günümüzde ise epoksi zemin kaplamaları adıyla polimer kompozitler yapı malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. Diğer yandan bu kompozitler farklı mühendislik alanlarında gerek yalıtım gerekse kaplama amacıyla kullanılmakta ve literatürdeki çalışmalar bu yönde gelişmiştir. Literatürde polimerlerin kullanıldığı polimer betonlarla ilgili de birçok çalışma bulunmaktaysa da, epoksi zemin kaplamaları, bağlayıcı matrisin epoksi olması ve içerisinde maksimum 1-3 mm kuvars kumu içermesi ve en önemlisi de kendiliğinden yerleşebilen özellikte olmaları ile polimer betonlardan ayrılmaktadır.

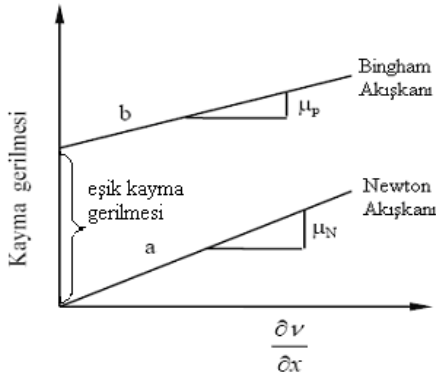
Epoksili zemin kaplama malzemesi, epoksi (reçine/polimer) içinde kuvarstin homojen dağıtılmasıyla elde edilir. Kuvarsit, kum/çakıl tesislerinde agregaların boyutlandırılması sırasında elde edilen mikron düzeyindeki tozudur. Beton teknolojisinde silika esaslı agrega olarak adlandırılmasına rağmen piyasada özel üretimli kuvarsit tozu kullanılmaktadır. Bununla birlikte epoksili zemin kaplama malzemesi üretiminde standart yöntem ve metotlar bulunmamakla birlikte daha ziyade geleneksel yöntemlerle üretilmektedir. Epoksi harcı üretim sürecinde akışkan bir malzeme olup karışımda sertleştirici madde kullanımı ile (MEKP) zamanla sertleşmektedir. Sertleşme süresi yaklaşık 2.5 saattir. Kuvarstin karışıma dahil edilmesi ile de iki fazlı bir kompozit malzeme elde edilmektedir [1] (Gökalp, 2006). Standart bir üretimi olmadığından elde edilen malzemenin üretim kontrolü yapılmamaktadır. Sadece gözle yüzeyde hava kabarcığı olup olmadığı veya yüzey düzgünlüğü, çatlak olup olmadığı kontrol edilmektedir.



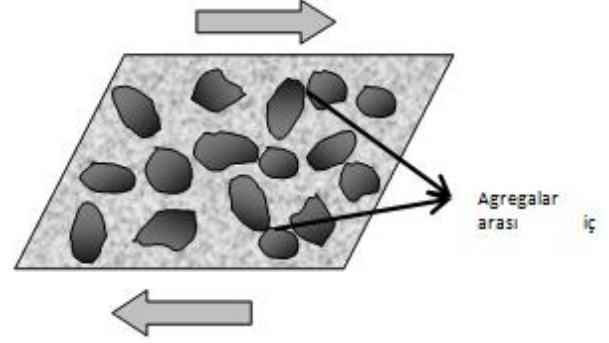
Başlangıç sürecinde akışkan olan bu malzemenin sahip olduğu akışkanlık özellikleri kullanılan toz malzemenin (kuvarsit) kalitesine bağlı olmakla birlikte hacim oranı ve tane büyüklüğüne göre de değişmektedir [2,3] (Ulçay vd., 2002; Dickson ve Singh, 1988). Taze haldeki epoksi harcın en önemli özelliklerinden birisi, çimento esaslı kendiliğinden yerleşen harçlarda olduğu gibi işlenebilirliktir. Zaten epoksi harçları da akışkanlık özelliklerinden dolayı kendiliğinden yerleşen harçlar sınıfındadır. Taze harcın, hazırlanışı ve yerleştirilmesi safhalarında; karıştırma, yerine dökme, kendi ağırlığı veya master etkisiyle akma gibi etkilerle deformasyona uğrar. Bu etkilere karşı harcın istenilen özelliklerini koruması reolojik açıdan kararlılığına bağlıdır. Bir taze harç karışımının kendiliğinden yerleşen özellikte olabilmesi için düşük eşik kayma değerine ve optimum viskoziteye sahip olması gereklidir [4] (Topçu vd, 2007). Eşik kayma gerilmesi bir malzemenin akışa geçebilmesi (hareket edebilmesi) için gerekli minimum gerilmedir. Newton modeline göre bir sıvı uygulanan kayma gerilmesine karşı hemen akışa geçer ve deformasyona uğrar. Kayma gerilmesi-deformasyon oranına ait eğrinin eğimi bu sıvının plastik viskozitesini vermektedir. Ancak çimento pastası, harç ve beton gibi çimentolu süspansiyonlar ve buna benzer epoksi harçları Bingham modeline daha uygundur [5] (Roussel vd, 2005). Bu modele göre de sıvının veya süspansiyonun akışa geçebilmesi için belirli bir gerilmeyi aşması gereklidir. Aşılması gerekli olan bu eşik gerilme, yukarıda tanımlanan eşik kayma gerilmesidir.

Şekil 1'de "b" eğrisi Bingham modelindeki kayma gerilmesi-deformasyon doğrusunu göstermekte olup, bu doğrunun eğimi de plastik viskoziteyi vermektedir. İki model arasındaki fark Şekil 1'den de görüldüğü gibi Bingham modelindeki eşik kayma gerilmesidir [6] (Taşdemir ve Bayramov, 2002).

Eşik kayma gerilmesini etkileyen en önemli faktörlerden birisi, agregalar arasında oluşan iç sürtünmedir. Agregalar arası iç sürtünmenin artması ve aynı zamanda iç sürtünmeden kaynaklanan agregalar arasındaki harcın kaçması nedeniyle taze harcın veya betonun eşik kayma gerilmesi de artar (Şekil 2).



Şekil 1. Kayma gerilmesi-deformasyon oranının farklı model yaklaşımları



Şekil 2. Agregalar arası iç sürtünmenin şematik gösterimi

Kendiliğinden yerleşen harçlarda kullanılan süper akışkanlaştırıcı katkıları, çimento taneciklerinin etrafını sararak homojen bir şekilde dağılmalarını sağlarlar. Epoksi harçlarda ise bu durum epoksi reçinesi tarafından sağlanmaktadır. Agregalar yüzeylerine yapışan bu epoksi reçineleri, agregalar yüzeyleri arasında bir bakıma yağlama görevi görmektedir [7] (Ramyar, 2007). Böylece kimyasal esaslı olan epoksi reçinesinin kullanılmasıyla agregalar arasındaki iç sürtünme önemli ölçüde azaltılır [8] (Yahiaa vd, 2005). Dolayısıyla kendiliğinden yerleşen epoksi harçların eşik kayma dirençleri oldukça düşüktür. Bunun bir sonucu olarak da, tıpkı kendiliğinden yerleşen harçlar ve betonlarda olduğu gibi işlenebilirlik kontrolünde sıklıkla kullanılan slump deneyinde çökme yüksekliği yerine çökmede-yayılma çapı değerleri ölçüm parametresi olarak kullanılmaktadır [10].

Kendiliğinden yerleşebilirlik için eşik kayma gerilmesinin olabildiğince sifıra yakın olması amaçlanmalıdır. Yayılma deneyinde, harcın çökerek yayılmasını devam ettirmesi, eşik kayma gerilmesi değerini aşmasına bağlıdır. Harcın eşik kayma gerilmesi ne kadar düşükse, kendi ağırlığı ile o kadar çok yayılacak ve eşik kayma gerilmesiyle kendi ağırlığının oluşturduğu ve yayılma süresince giderek düşen gerilme eşitlenince yayılma duracaktır [11] (Schwartzentruber vd, 2006). Taze harcın çökmede-yayılma deneyinde, harcın yayılmasının durduğu anda kayma gerilmeleri ile akma gerilmeleri eşit olduğu kabul edilir. Akma gerilmesinin veya eşik kayma gerilmesinin yüksek olması taze harcın akabilme yeteneğinin düşük olduğunu gösterirken; akma gerilmeleri azaldıkça harcın akma yeteneği artmaktadır [12] (Topçu ve Uygunoğlu, 2010).

Literatürde, polimer kompozitler üzerine yapılan çalışmalar genellikle epoksi reçinesinde silikat esaslı malzemeler, nano boyutta silika tozları, kireçtaşı tozu, kalsit veya grafitin düşük oranlarda kullanılması ve bu kompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmada da epoksi reçinede kireçtaşı tozu kullanılması durumunda taze haldeki polimerik yüzey kaplama harçlarının reolojik özellikleri incelenmiştir.

## 2. Deneysel çalışmalar

### 2.1. Kullanılan malzemeler

Polimer esaslı harçların karakteristik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla numunelerin üretimlerinde A ve B olarak (2:1) iki bileşenden oluşan genel amaçlı epoksi kullanılmıştır (Şekil 3). Epoksi bileşenlerinin yoğunlukları,

sırasıyla, A bileşeninin 1,15 kg/dm<sup>3</sup> ve B bileşeninin de 1,05 kg/dm<sup>3</sup>'dir. Rengi saydamdır. Minimum uygulama sıcaklığı da 10 °C'dir. Bunun yanında 20 °C'de kullanım süresi de 45 dak'dır.



Şekil 3. Polimer numunelerin üretiminde kullanılan epoksi reçinesi

Kireçtaşı tozu, Kolsan Hazır Beton İşletmesi'nden temin edilmiştir. Özgül ağırlığı 2.72 olup Blaine özgül yüzey alanı da 2427 cm<sup>2</sup>/g değerindedir. En büyük tane boyutu da 150 µm'dir. Tane dağılımı analizine göre %50 ve %90'nının geçebildiği elek aralıkları sırasıyla 66.5 ve 125 µm'dir. Kireçtaşı tozunun kimyasal kompozisyonu Çizelge 1'de sunulmuştur.

Çizelge 1. Kireçtaşı tozunun kimyasal bileşenleri

Bileşen, %	Kireçtaşı tozu
CaO	51.4
SiO <sub>2</sub>	2.96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.13
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2
MgO	1.0
Na <sub>2</sub> O	0.03
K <sub>2</sub> O	0.14
SO <sub>3</sub>	0.03
TiO <sub>2</sub>	0.07
K.K.	42.9

Ticari adıyla epoksi kumu olarak bilinen kuvars kumu 0.25/1 mm aralığında boyutlandırılmış olarak paket halinde temin edilmiştir. Doğal kumun özgül ağırlığı 2.57 olarak belirlenmiştir.

## 2.2. Yapılan Deneyler

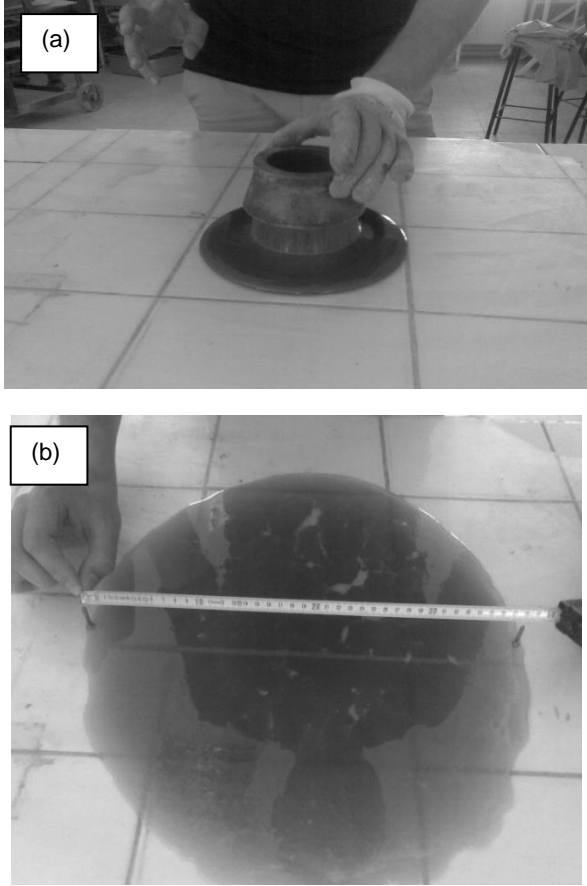
Polimer esaslı numunelerin üretiminde %100 oranında polimer bağlayıcı (epoksi reçinesi) içerisine filler olarak ağırlıkça %0-%60 oranlarında kireçtaşı tozu (KT) ve doğal kum (DK) kullanılarak aynı oranlarda polimer malzeme miktarı azaltılmıştır. Karışım oranları Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2. Polimer harç karışım oranları

Filler Malzeme, %	Epoksi reçinesi	
	A bileşeni % (2/3)	B bileşeni % (1/3)
0	67,0	33,0
10	60,0	30,0
20	53,3	26,7
30	46,7	23,3
40	40,0	20,0
50	33,3	16,7
60	26,7	13,3

Polimer harç üretimleri, kapasitesi yaklaşık 5 lt olan harç mikseri ile gerçekleştirilmiştir. Polimer harçların karışımında, filler ile polimer reçinenin A bileşeni 1 dk boyunca kuru karışım yapıldıktan sonra karışıma reçinenin B bileşeni ilave edilerek karıştırma işlemine 2 dk daha devam edilmiştir. Polimer malzemeler sertleştiricisiyle birlikte homojen hale gelinceye kadar karıştırıldıktan sonra numuneler üzerinde taze harç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler, viskozite ölçümleri ve yayılma deneyidir. Yayılma deneyi için dik yüksekliği 50 mm, üst çapı 50 mm ve alt çapı 100 mm olan mini-Abrams konisi kullanıldı (Şekil 8). Yayılma deneyleri yüzeyi düzgün 600 x 600 mm boyutundaki mika plaka üzerinde gerçekleştirilmiştir. Plakanın deney yapılacak yüzeyi her deneyden önce silinerek temizlenmiştir. Metal malzemeden imal edilmiş olan mini Abrams konisi yüzeye konulduktan sonra deney sırasında hareket etmemesi için tutularak içerisine önceden hazırlanan epoksi reçinesi kalıba dökülmüştür. Kalıp dolduktan sonra üst kısmı spatula yardımıyla düzlenmiştir. Daha sonra koni düşey ekseninde yavaşça yukarı kaldırılarak harcın plaka üzerinde yayılması sağlanmıştır. Harcın yayılması durduğunda birbirine dik yönde yayılma çapları ölçülerek bu ölçümlerin aritmetik ortalaması alınmıştır (Şekil 4). Yayılma deneyleri kuvars kumunun belirli oranlarda kullanılmasıyla üretilen harçlarda sırayla gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan karışımlardaki viskozite ölçümlerinde Brookfield DV-II+ PRO marka Digital viskozimetre kullanılmış olup, ölçümler 10'dan 100 dev/dk (rpm)'ya kadar 10 dev/dk (rpm) arttırılmak suretiyle 10 farklı vane spindlle dönüş hızında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında ve standart 600 ml hacimli plastik beher içerisinde gerçekleştirildi (Şekil 5). Tüm harçların viskoziteleri aynı kap ve harç seviyesinde yapıldı. Spindle'in harç içerisindeki derinliği de sabit tutulmuştur.



Şekil 4. Polimer esaslı epoksi harçlarda a: yayılma deneyi ve b: değerlerinin ölçülmesi

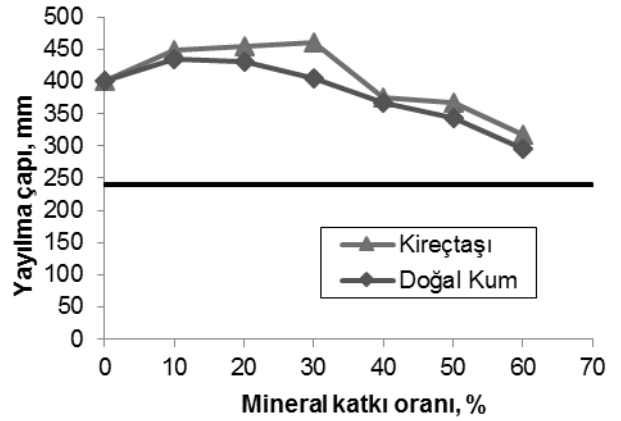


Şekil 5.a) Brookfield marka viskozimetre b) Vane Spindle uçlardan görünüm

### 3. Deney sonuçları ve değerlendirme

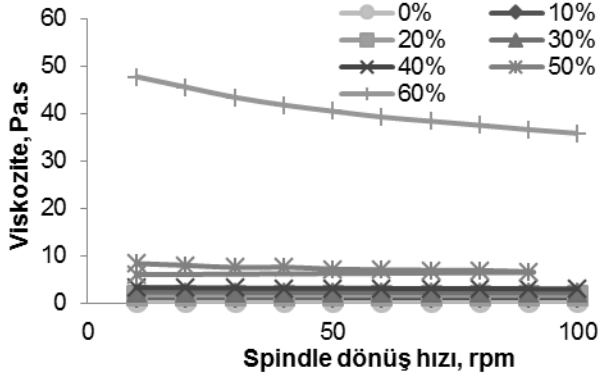
Kireçtaşı tozu içeren epoksi reçineli polimer harçların yayılma özellikleri farklı oranlarda kullanılması durumunda Şekil 6'da verilmiştir. Yaklaşık 400 mm olan epoksi reçinesinin yayılması kireçtaşı tozunun %30, doğal kumun da %20 oranlarına kadar kullanımıyla genel olarak artmıştır. Bu oranlardan sonra dolgu malzeme kullanım oranının artırılmasıyla birlikte yayılma çapları da azalmaya başlamıştır. En düşük yayılma çapları her iki malzeme için de %60 oranında kullanıldıklarında elde edilmiştir. Ancak doğal kumlu harçların yayılma miktarı tüm malzeme içerikleri için kireçtaşı tozu içeren harçlardan daha düşük değerler almıştır. Çimento esaslı kendiliğinden harçların yayılma değerlerinin 240-260 mm arasında olması önerilmektedir [13] (Efnarc, 2002). Epoksi esaslı zemin kaplama karışımları da zemin üzerinde kendiliğinden yerleşebilme özellikleri ile yayılmaları istendiğinden bu harçlar için de aynı yayılma değeri kabul edilebilir. Buradaki alt sınır dikkate alındığında, hem kireçtaşı tozu hem de doğal kum içeren polimer harçların yaklaşık %60 oranına kadar kullanılmasının yayılma kriteri açısından uygun olacağı görülmektedir [8-10].

Yayılma deneyleri sırasında kireçtaşı tozunun epoksi esaslı polimerik harç içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir. Diğer yandan doğal kumun kullanıldığı polimer harçlarda başlangıçta homojen dağıldığı gözlenen kum taneciklerinin zamanla hızlı bir şekilde harcın içerisinde dibe doğru çöklediği gözlenmiştir.

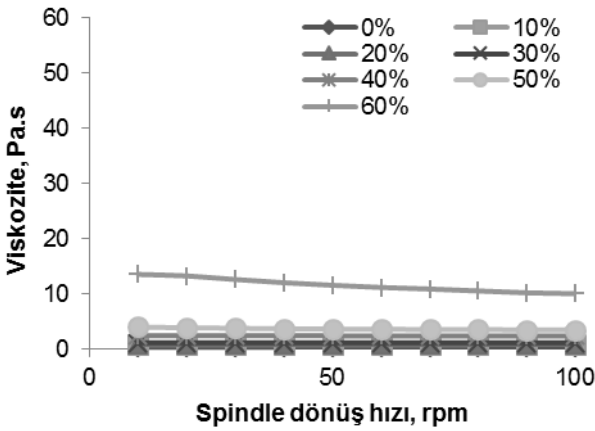


Şekil 6. Polimer harçların yayılma değerleri

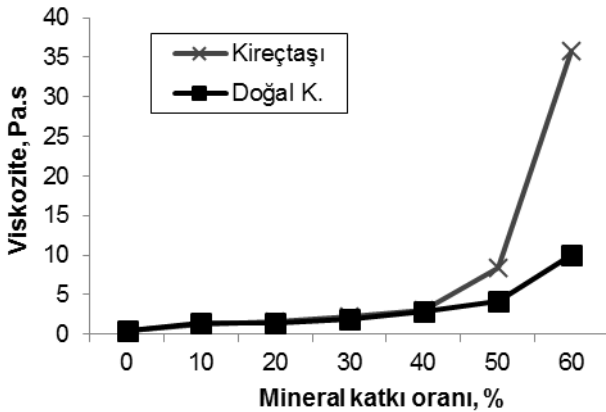
Kireçtaşı tozunun ve doğal kumun filler olarak kullanıldığı polimer karışımlarının TS 6126 EN ISO 2555 [14] standardına göre viskozitelerine ait değişimler belirlenmiştir. Harçların akışkanlığa karşı direncin göstergesi olan viskozite değerlerinin polimer harçların zemin üzerinde yayılabilmesi için oldukça düşük değerler olması gerekecektir. Akışkan bağlayıcılar içerisinde mineral katkı kullanılması durumunda tanecikler arasındaki iç sürtünmeden dolayı harcın akışkanlığa karşı direnci de artması beklenir. Sabit bağlayıcı içeriği için mineral katkı içeriğinin artmasıyla, tanecikler arasındaki iç sürtünmenin artarak viskozitenin de artmasına neden olacaktır.



Şekil 7. Kireçtaşı tozu katkılı polimer harçların viskoziteleri



Şekil 8. Doğal kum tozu katkılı polimer harçların viskoziteleri

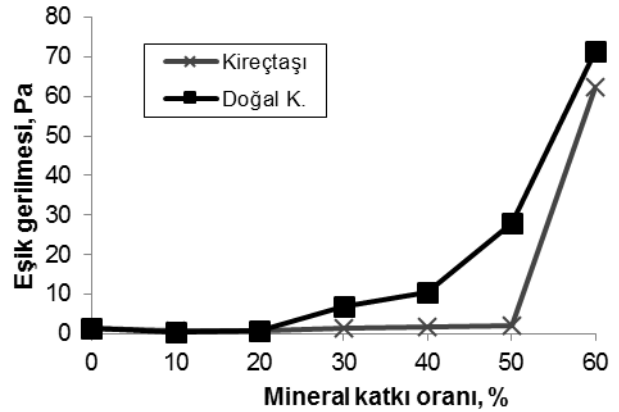


Şekil 9. Kireçtaşı tozu ve doğal kum katkılı polimer harçların viskozitelerinin karşılaştırılması

Kireçtaşı tozu ve doğal kumun kullanıldığı polimer karışımlarının viskozitelerine ait değişimler sırasıyla Şekil 7 ve Şekil 8'de verilmiştir. Deformasyon hızına bağlı olarak serilerin viskozite değerleri %50 malzeme oranına kadar önemli derecede değişmemiş olmakla birlikte özellikle %60 oranında malzeme içeren serilerde tüm deformasyon hızlarında bir artış görülmüştür. En yüksek viskozite değeri, en düşük deformasyon hızında ve %60 oranında malzeme içeren harçlarda elde edilmiştir. Deformasyon hızının artmasıyla birlikte viskozite değeri de azalmıştır.

Malzeme tipi açısından karşılaştırıldığında, kireçtaşı tozu harçların viskoziteleri doğal kum içeren harçlara göre daha yüksek değerler almıştır. Doğal kumun deney sırasında kap içerisinde dibe doğru çökme eğilimi göstermesi nedeniyle düşük viskozite değerlerinin ölçülmesine neden olmuştur.

Sabit deformasyon hızı için ele alındığında, 100 rpm deformasyon hızındaki viskozite değerleri malzeme kullanım oranına göre Şekil 9'da karşılaştırılmıştır. Katkı oranı arttıkça viskozite değerleri de yükselmiştir. Hem doğal kum hem de kireç taşı tozu içeren polimerik harçların akışkanlığa karşı gösterdikleri direnç değeri %40 dolgu içeriğine kadar benzer davranış göstermiştir. Bu orandan sonra her iki harcın da viskozitesi artmaya başlamıştır. Kireçtaşı tozu içeren harcın viskozitesi doğal kum içeren harca göre daha yüksek değerler almıştır. Bunun en önemli nedeni, kireçtaşı tozunun yüzey yapısının doğal kuma göre daha pürüzlü olması, tane boyutunun doğal kuma göre daha küçük olması nedenleriyle yüzeyinin kapanarak harç içerisinde hareket edebilmesi için doğal kuma göre daha fazla reçineye ihtiyaç duyulmasıdır. Malzeme miktarının artmasıyla harç içerisinde bulunan taneciklerin birbirleri arasındaki iç sürtünmeden dolayı harcın akışkanlığa karşı direnci de artmıştır.



Şekil 10. Kireçtaşı tozu ve doğal kum katkılı polimer harçların eşik gerilme değerleri

Taze beton veya harçlarda olduğu gibi polimer esaslı zemin kaplama malzemelerinde de en önemli özelliklerinden birisi işlenebilirliktir. Akıcılık ve/veya işlenebilirlik, harcın kolay ve az enerji ile karıştırılması, yerleştirilmesi, zemin üzerinde boşluksuz bir şekilde yerleştirilmesidir. Kararlılık (stabilite) ise özellikle filler malzeme içeren harcın bahsedilen işlemler sırasında ayrışmadan homojenliğini korumasıdır. Bir taze polimer harç karışımının kendiliğinden yerleşen özellikte olabilmesi için düşük eşik kayma değerine ve optimum viskoziteyle yayılabilmesi gereklidir [15-17]. Doğal kumun ve kireçtaşı tozunun epoksi reçinesi içerisinde belirli oranlarda kullanılması durumunda harcın eşik kayma değerlerindeki değişimler Şekil 10'da verilmiştir. Doğal kum katkılı harçların eşik gerilmesi %30 katkıdan sonra artmaya başlarken kireçtaşı katkılı serilerde bu değer %50 oranıdır. Dolayısıyla kireçtaşı tozu içeren harçların akmaya başlaması için gerilme doğal kumdakine göre çok daha düşüktür ( $\approx 2$  Pa).

## 4.Sonuçlar

Endüstriyel yüzey veya zemin kaplama uygulamalarında kullanılan epoksi kaplama malzemesi içerisine belirli oranlarda kireçtaşı tozu ilave edilmesiyle elde edilen polimer kompozitlerin bazı özellikleri araştırılmış ve ticari olarak kullanılan doğal kum katkılı harçlarla karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Kireçtaşı tozunun %60 oranına kadar kullanımıyla şartnamelere uygun yayılma çapı değeri elde edilmiştir. Diğer bir ifadeyle %60 kireçtaşı tozu içeriğine kadar uygun işlenebilirliğe sahiptirler. Aynı oranlar doğal kumlu harçlar için de geçerlidir.
- Kireçtaşı tozu ve doğal kum ilave edilen polimer harçların viskoziteleri deformasyon hızının artmasına bağlı olarak azalmasına karşın katkı miktarının artmasıyla birlikte viskozite de artmıştır. Özellikle %40 oranından sonra viskoziteler belirgin olarak artmaya başlamıştır.
- Malzeme tipi açısından viskozite değerleri karşılaştırıldığında, kireçtaşı tozu harçların viskoziteleri doğal kum içeren harçlara göre daha yüksek değerler almıştır.
- Doğal kum katkılı harçların eşik gerilmesi %30 katkıdan sonra artmaya başlarken kireçtaşı katkı serilerinde bu değer %50 oranıdır. Kireçtaşı tozunu %50 oranına kadar içeren polimerik harçların akmaya başlaması için çok düşük gerilme ( $\approx 2$  Pa) gereklidir.

Sonuç olarak, epoksi reçinesinde optimum oran olarak %50 oranına kadar kireçtaşı tozu ilave edilebileceği, bunun sonucunda uygun reolojik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Benzer oranlar doğal kum için de geçerlidir. Bölgesel olarak kireçtaşı tozunun bulunduğu bölgelerde epoksi kumu olarak bilinen kuvars esaslı doğal kum yerine kireçtaşı tozu da kullanılabilirliği sonucuna varılmıştır. Nispeten pahalı olan bu reçinelerin kullanım maliyetleri kireçtaşı tozu gibi filler kullanılmasıyla azaltılabilecektir.

## Teşekkür

Bu çalışma 114M155 nolu TÜBİTAK projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazarlar desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederler.

## Kaynaklar

- [1] Gökalp, E., Odunsu Materyal Kullanımının Polyester Esaslı (Borit) Levhaların Bazı Teknolojik Özelliklerine Etkisi, (Y. Lisans Tezi), Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, (2006), Trabzon.
- [2] Ulcay, Y., Akyol, M., Gemci, R., Polimer Esaslı Lif Takviyeli Kompozit Malzemelerin Arabirim Mukavemeti Üzerine Farklı Kür Metotlarının Etkisinin İncelenmesi, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Cilt 7, Sayı 1, 2002.
- [3] Dickson, L.W., Singh A., Radiation Curing of Epoxies. Radiat. Phys. Chem., 1988, 31(4-6), s. 587-593, Great Britain.

- [4] Topçu, İ.B., Ünal, O., Uygunoğlu, T., Kendiliğinden yerleşen betonda mineral katkıların taze beton özelliklerine etkilerinin araştırılması, 2. Yapıda Kimyasal Katkılar Sempozyumu, 12-13 Nisan (2007), Ankara, ss. 181-193.
- [5] RousseL, N., Stefani, C., Leroy, R., From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests, Cement and Concrete Research 35 (2005) 817-822.
- [6] Taşdemir, M.A., Bayramov, F., Yüksek performanslı çimento esaslı kompozitlerin mekanik davranışı, İTÜ Dergisi, Cilt:1, Sayı:2, Aralık (2002), 125-144.
- [7] Ramyar, K., Portland çimentosu-süperakışkanlaştırıcı katkı uyumunu etkileyen faktörler, 2. Yapılarda Kimyasal Katkılar Sempozyumu, 12-13 Nisan (2007), Ankara, ss. 197-211.
- [8] Yahiaa, A., Tanimurab, M., Shimoyama, Y., Rheological properties of highly flowable mortar containing limestone filler-effect of powder content and W/C ratio, Cement and Concrete Research (2005), 35, 532-539.
- [10] Uygunoğlu, T., Topçu, İ.B., Influence of aggregate type on workability of self-consolidating lightweight concrete (SCLC), Magazine of Concrete Research, 63(1), 1-12, 2011.
- [11] Schwartzenruber, L. D., Roy, R.L., J. Cordin, Rheological behaviour of fresh cement pastes formulated from a Self Compacting Concrete (SCC), Cement and Concrete Res. 36 (2006) 1203-1213.
- [12] Topçu, İ.B., Uygunoğlu, T., Influence of mineral additive type on slump-flow and yield stress of self-consolidating mortar, Scientific Research and Essays, 5(12), 1492-1500, 2010
- [13] EFNARC, 2002, "Specification and Guidelines for Self-Compacting Concrete", Association House, 99 West Street, Farnham, 7EN, UK, February, s.8.
- [14] TS 6126 EN ISO 2555, Plastikler-Sıvı veya Emülsiyon veya Dispers Halde Reçineler-Görünür Viskozite Tayini- Brookfield metodu, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, (2005).
- [15] Uygunoglu, T., Güneş, İ., Brostow, W., Physical and mechanical properties of polymer composites with high content of wastes including boron, Materials Research, 18(6), 1188-1196, 2015
- [16] Uygunoğlu, T., Uygunoğlu, T., Akyüz, K., "Atık Mermer Tozunun Polimer Esaslı Zemin Kaplamasında Değerlendirilmesi", Mersem'2012 8.Uluslararası Mermer ve Doğaltaş Kongresi, 13-15 Aralık (2012), Afyonkarahisar.
- [17] Savchuk, P. P., Kostornov, A. G., Rheological properties of epoxy composites with different reinforcement contents, Powder Metallurgy and Metal Ceramics (2009), Vol. 48, Nos. 3-4.



# THE PERFORMANCE EFFECTS OF USING PEANUT METHYL ESTER ON A DIESEL ENGINE

## FISTIK YAĞI METİL ESTERİNİN DİZEL BİR MOTORDA KULLANIMININ MOTOR PERFORMANSINA ETKİLERİ

Hanbey HAZAR<sup>a</sup>, Uğur ÖZTÜRK<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi, Elazığ, Türkiye, E-posta: hanbeyhazar@hotmail.com

<sup>b</sup> Fırat Üniversitesi Teknoloji Fakültesi, Elazığ, Türkiye, E-posta: ugurozturk@msn.com

### Özet

Yapılan bu çalışmada fıstık yağından transesterifikasyon yöntemiyle elde edilen Fıstık Yağı Metil Ester (FYME-100) yakıtı, 4 silindri direkt enjeksiyonlu doğal emişli dizel bir motorda deney yakıtı olarak kullanılmıştır. Yakıtta ait performans parametreleri olan fren özgül yakıt tüketimi (FÖYT), fren özgül enerji tüketimi (FÖET), fren termal verim (FTV) ve egzoz gaz sıcaklığı (EGS) değerleri ölçülerek standart dizel yakıt (D-2) yakıt ile karşılaştırılmıştır. Ölçümler sonucunda FTV değerinde azalma meydana gelirken, FÖYT, FÖET ve EGS sıcaklık değerlerinde artış meydana gelmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Biyodizel, FYME-100, D-2, Performans, Motor

### Abstract

In this paper peanut oil methyl ester (POME) is produced from peanut oil using by transesterification method. Produced biodiesel fuel (POME-100) and standart diesel fuel (D-2) are tested in a 4 cylinder, naturally aspirated, direct injection diesel engine under different loads to determine performance parameters as brake specific fuel consumption, brake specific energy consumption, exhaust gas temperature, brake thermal efficiency values. As a result of the tests, POME-100 fuel showed higher performance values except brake thermal efficiency.

**Key words:** Biodiesel, POME-100, D-2, Performance, Engine

### 1.Giriş

Biyodizel mevcut dizel motorlarda büyük çaplı bir modifikasyona ihtiyaç duyulmaksızın kullanılabilir alternatif bir dizel motor yakıtıdır. Ham petrolden üretilen motorine eşdeğer özelliklere sahip olduğundan, herhangi bir oranda ham petrol kökenli motorin (dizel yakıtı) ile karıştırılıp veya doğrudan yakıt olarak kullanılabilir. Biyodizel doğrudan (%100) veya motorin ile karışımları halinde kullanılabilir. En yaygın kullanılan karışım oranı %20 biyodizel ve %80 motorin şeklindedir. Aynı zamanda biyodizel geleneksel ve motoru üzerinde herhangi bir değişime gidilmemiş dizel motorlarda kullanılabilir bilinen tek alternatif yakıt çeşididir [1]. Biyodizel yakıtların dizel motorlarda kullanımı motor performansı açısından olumlu sonuçlar vermektedir. D-2 yakıtla kıyaslandığında performans açısından çok büyük değişikliklerin meydana gelmediği, yakıt tüketimi ve egzoz gaz sıcaklık değerlerinde biyodizelin içeriğindeki oksijenden ve kalorifik

değerdeki düşüklükten kaynaklanan artışlar meydana geldiği gözlenmiştir[2-4].

### 2.Materyal ve Metot

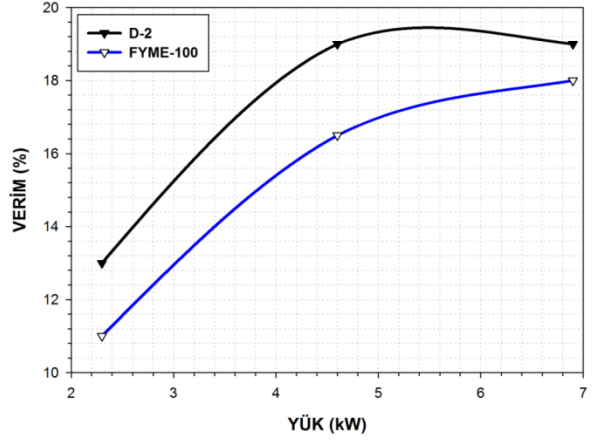
Yapılan çalışmada FYME-100 yakıtı ve D-2 yakıtı kullanılmıştır. yakıtlara ait fizikokimyasal özellikler tablo 2.1 de görülmektedir. Deney yakıtları 4 silindri dizel bir motorda kullanılmıştır. Deney motoruna ait teknik özellikler aşağıda tablo 2.2.'de görülmektedir.

**Tablo 2.1.** Yakıtlara ait fizikokimyasal özellikler

Katı madde miktar	(% ağı)	B-100 FYME	DİZEL	STANDART
Çözünürlük	(% ağı)	99,3	-	ASTM D 1259-06
Yoğunluk	(15 °C), kg/m <sup>3</sup>	0,7	-	ASTM D 1259-06
Viskozite	40 °C (mm <sup>2</sup> /sn)	885	830	TS EN ISO 12185
Soğuk Filtre	(°C)	5,166	2,62	TS 1451 EN ISO 3104
Tıkanma Noktası				
Parlama Noktası	(°C)	3	-15	TS EN 116
Asit Sayısı	(mg KOH/g)	186	>55	TS EN ISO 2719
Kükürt Miktarı	(mg/kg)	0,159	-	ASTM D 664
Tayini				
Net Yanma Isısı	(cal/g)	6	10 (ençok)	TS EN ISO 20846
Net Yanma Isısı	(kJ/kg)	9525	10891	TS 1740
Setan Sayısı		39879	43600	TS 1740
Görünüşü		47,6	51	ASTM D 613-84
		Açık sarı, berrak		SA-AY-050 <sup>(1)</sup>

**Tablo 2.2.**Deney motoruna ait teknik özellikler

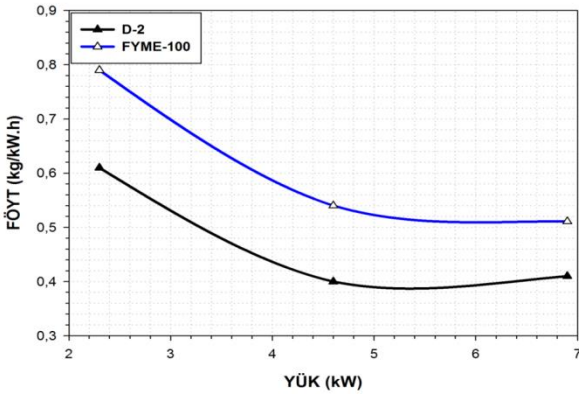
Uretici		AKSA
Model		A4CRX18
Silindir ve Tasarım		4 SILINDIRLI SIRALI TIP
Hava Emme		DOGAL EMİŞLİ
Maksimum Stand by Güç		16,50 kW / 22 BG (1500 d/dk)
Toplam Silindir Hacmi	L	1,80
Çap ve Stroke	mm	80x 90
Sıkıştırma Oranı		18,0:1
Norminal Devir	d/dk	1500
Governor Tipi		MEKANİK
Yağ Kapasitesi	L	5,00
Su Kapasitesi	L	9,00
Emilen Hava Debisi	m <sup>3</sup> /dk	2,00
Radyatör Hava Debisi	m <sup>3</sup> /dk	120,00
Egzoz Gaz Debisi	m <sup>3</sup> /dk	5,80
Egzoz Gaz Sıcaklığı	C <sup>o</sup>	425,00
Elektrik Sistemi		12 V d.c.
Yakıt Tüketimi (%100 yükte)	L/sa	4,10



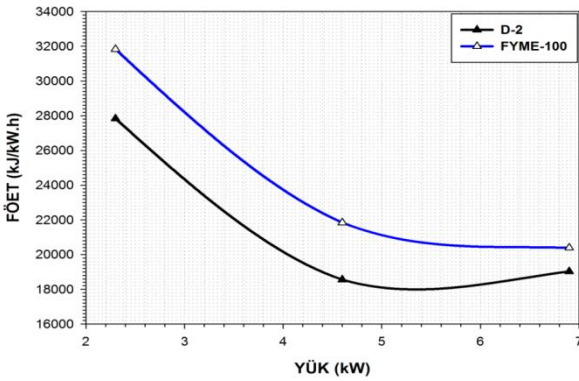
**Şekil 3.3.** FYME-100 ve D-2 yakıtlarına ait FTV değerleri

### 3.Sonuçlar

Aşağıda sırasıyla Şekil 3.1., Şekil 3.2. Şekil 3.3. ve Şekil 3.4.'te FYME-100 ve D-2 yakıtlarına ait FÖYT, FÖET, FTV ve EGS değerlerine ait grafikler yer almaktadır.

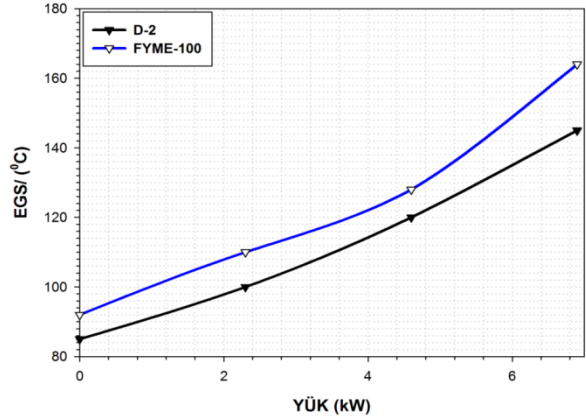


**Şekil 3.1.** FYME-100 ve D-2 yakıtlarına ait FÖYT değerleri



**Şekil 3.2.** FYME-100 ve D-2 yakıtlarına ait FÖET değerleri

2D Graph 1



**Şekil 3.4.** FYME-100 ve D-2 yakıtlarına ait EGS değerleri

#### 3.1.FÖYT Sonuçları

Motorda yük artarken hızı sabit tutmak için tüketilen yakıt miktarı artmaktadır. 3. yük değeri altında D-2 yakıt için FÖYT değeri 0,41 (Kg/kW.h) iken FYME-100 için ise 0,511 Kg/kW.h)'dir. Artış oranı % 25 tir.Bunun sebebi normal dizel ile kıyaslandığında biyodizelin daha düşük kalori değerine sahip olması, daha yüksek viskozitesi ve aynı zamanda daha yüksek yoğunluğa sahip olması şeklinde açıklanabilir[5].

#### 3.2.FÖET Sonuçları

Özgül yakıt tüketiminden farklı olarak yakıtın enerji içeriğine de bağlıdır. Bu nedenle özgül yakıt tüketim miktarına göre daha anlamlı sonuçlar vermektedir. 3. Yük değeri altında D-2 yakıtı için FÖET değeri 19033 kJ/kW.h iken FYME-100 yakıtı için bu değer 20390 kJ/kW.h olup artış oranı % 7 dir. Bu durumun biyodizelin düşük ısı değeri ve yüksek yoğunluğun yanında yüksek viskoziteden kaynaklanacağı ve sonuç olarak hava yakıt karışımında daha yüksek heterojenlik yaratarak özgül enerji tüketiminin artırması şeklinde açıklanabilir[6].

### 3.3. FTV Sonuçları

Motorun fren gücünün yakıt gücüne oranına fren termal verimi denir. yükün artmasıyla birlikte termal verim hızlı bir şekilde artış göstermiştir. 3.yük değeri altında D-2 yakıtı ait termal verim değeri %19 iken FYME-100 yakıt için bu değer % 18 dir. Aradaki fark % 1 olup, biyodizelin yapısında dizel yakıtı göre bol miktarda oksijen molekülü barındırması ve normal dizel yakıtlardan yaklaşık olarak %10 daha düşük kalori değerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. (Janardhan vd., 2013; Bunun yanında biyodizelin dizele göre yüksek viskozitesi atomizasyonu kötüleştirerek yakıt karışım formasyonunu etkileyerek yakıtın buharlaşmasını dolayısıyla yanmayı azaltmaktadır[7].

### 3.4. EGS Sonuçları

Egzoz gaz sıcaklık ölçümleri, yanma sonucu oluşan ısı ve bu ısıya bağlı olarak ortaya çıkacak sıcaklık değerleri hakkında yorum yapmamıza olanak sağlayan önemli birer parametredir. En düşük EGS değerleri D-2 yakıtı aittir. en yüksek EGS değerleri ise FYME-100 için 164 °C dir. Biyodizel yakıtların yoğunlukları dizelden fazla olduğu için daha az sıkıştırılabilirler, bu yüzden enjektör memesine daha kısa sürede ulaşırlar. EGS, tutuşma gecikmesinden etkilenmektedir. Uzun tutuşma gecikmeleri yanmanın gecikmesine ve daha yüksek gaz sıcaklığına sebep olmaktadır. Kullanmış olduğumuz biyodizel yakıt içinde tutuşma gecikmesi kısalmış olabilir. Tutuşma gecikmesinin kısalması ön karışımda yanma miktarını azaltırken ikinci yanma miktarını artırır, böylece EGS değerleri de artar.

### Kaynaklar

- [1] Utlu, Z., Koçak, M.S., The effect of biodiesel fuel obtained from waste frying oil on direct injection diesel engine performance and exhaust emissions. *Renewable Energy*, 33(8): 1936-1941. 2008.
- [2] Schmidt, K., and Gerpen, J. H. V., SAE Tech. Paper, 961086, 1996.
- [3] Peterson, C. L., and Reece, D. L., SAE Paper, 961114, 805, 1996.
- [4] Thompson, J. C., Peterson, C. L., Reece, D. L., and Beck, S. M., ASAE,41040, 931, 1998.
- [5] Srivastava, P.K. Madhumita Verma 2008. Methyl ester of karanja oil as an alternative renewable source energy *Fuel* 87 1673–1677
- [6] Saravanan, N. Nagarajan, G., Sukumar Puhana, "Experimental investigation on a DI diesel engine fuelled with Madhuca Indica ester and diesel blend" *biomass and bio energy* 34 838 – 843, 2010.
- [7] Selvam, D.J.P. and Vadivel, K. . Performance and emission analysis of DI diesel engine fuelled with methylesters of beef tallow and diesel blends. *Procedia Engineering* 38 342 – 358, 2012

## EFFECT QUENCHING TEMPERATURE IN THE TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF 7075 ALUMINUM ALLOY

### 7075 ALÜMİNYUM ALAŞIMINDA SU VERME SICAKLIĞININ TRİBOLOJİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Hülya DURMUŞ<sup>a</sup>, Melis TÜRKÖZ<sup>b</sup>, Nilay YÜKSEL<sup>a</sup>, R. Onur Uzun<sup>c</sup>, Tayfun Çapar<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Celal Bayar Üniversitesi, Mühendislik Fak., Metalurji ve Malzeme Müh., Manisa, TÜRKİYE, E-posta: hulya.durmus@cbu.edu.tr

<sup>b</sup>Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, TÜRKİYE, E-posta: melis.turkoz@gmail.com

<sup>c</sup>Celal Bayar Üniversitesi, Akhisar Meslek Yüksekokulu, Manisa, TÜRKİYE E-posta: r.onur.uzun@cbu.edu.tr

#### Özet

Bu çalışmada 7075 alüminyum alaşımlarına T6 ısıtma işlemi uygulanmıştır. T6 ısıtma işlemi su verme ortamları değiştirilerek bu parametrenin 7075 alüminyum alaşımlarının sertliğine ve aşınma davranışlarına etkileri incelenmiştir. Aşınma deneylerinde pin-on-disk yöntemi uygulanan cihaz kullanılmıştır. Aşınma mekanizmalarının daha iyi anlaşılması için aşınan yüzeyler tarama elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

Gerçekleştirilen çalışma sonunda su verme ortamlarının alaşımların sertliğini ve aşınma direncini etkilediği görülmüştür. Aşınma direnci ile sertlik değerleri arasında sıkı ilişki bulunmakta ve sertlik değeri su verme ortamlarına göre değişmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Alüminyum, yaşlandırma, 7075, aşınma, sertlik.

#### Abstract

7075 aluminum alloy T6 heat treatment was applied in this study. 7075 aluminum alloy quenching the changing environment by applying T6 heat treatment effects on hardness and wear behavior was investigated. Pin-on-disk abrasion experiments method is applied to the device used. Pin-on-disk method was used in wear tests. Wearing surfaces by scanning electron microscopy (SEM) was examined. 7075 aluminum alloy in the quenching environment has been shown to affect the hardness and wear resistance. There is a correlation between hardness and wear resistance. The hardness values varies according to the quenching environment.

**Keywords:** Aluminium, aging, 7075, wear, hardness.

#### 1. Giriş

Alüminyum alaşımlarından 7xxx serisi, genellikle düşük yoğunluk, yüksek dayanım, süneklik, tokluk ve yorulmaya karşı direncinden dolayı yapısal uygulamalarda uzay ve havacılık sanayinde yaygın olarak kullanılan numunelerdir. Son yıllarda 7xxx serisi Al-Zn-Mg ve Al-Zn-Mg-Cu alaşımları havacılık ve uzay uygulamaları yanı sıra otomotiv ve denizcilik sektöründe ana malzeme olarak büyük ilgi gördü, Ortiz-Cuellar ve arkadaşları (2011). Bu elementlerden çinko ve magnezyum alüminyum içerisinde yüksek oranda çözünebildiğinden çökelti mukavemetinin artırılmasını

sağlar. Bu alaşımlara ilave edilen bakır ise dayanım değerinin bir miktar daha artırılmasını sağlamaktadır [1-2-3].

Alüminyum alaşımlarının mukavemetini artırılması amacıyla yapılan ısıtma işlemleri; çözültü alma; fazların çözülmesi, su verme; aşırı doymuş yapının oluşturulması, yaşlanma; çözünen atomların odasıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklarda çökmesi olmak üzere üç basamaktan oluşur [2].

Yaşlandırma sertleşmesinde su verilmiş alaşım ısıtılarak hızlandırılabilir. Isıtılarak gerçekleştirilmiş yaşlandırmaya suni yaşlandırma oda sıcaklığında kendiliğinden olana ise doğal yaşlandırma denir. Her iki olay da metal biliminde çökeltme sertleşmesinin özel biçimidir. Alüminyum alaşımlarının en önemli yanı yaşlandırılabilirliktir. Bu olay ilk kez 1906-1909 yıllarında Alman metal bilimcisi Alfred WILM tarafından gözlenmiştir. WILM bileşiminde az olarak Mg, Cu, Mn bulunan bir alüminyum alaşımını 500 °C civarında birden soğutup oda sıcaklığında bekletildiğinde alaşımların sertliği arttığı gözlenmiştir. Bir haftadan az sürede, oda sıcaklığında en yüksek sertliğine ulaşan alaşım, yaşlandırma sertleşmesi denilen olayın ortaya çıkmasına neden olmuştur [4].

7xxx serisi alüminyum alaşımlarında T6 ısıtma işlemi ile yüksek sertlik ve dayanım sağlanmaktadır. 7075 alüminyum alaşımında T6 ısıtma işlemi 121 °C' de 24 saat yaşlandırılma ile gerçekleştirilmektedir [3].

Birbirleri ile temas halinde çalışan malzemeler ve mekanik sistemler sürtünmenin etkisi ile zaman içinde aşınmaktadır. Aşınma, sanayide birçok tribolojik sistemlerde görülen korozyon ve yorulmadan sonra gelen önemli bir problemdir. Bu nedenle son zamanlarda malzemelerdeki aşınma direncine yönelik çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Sürtünmenin ve aşınmanın azaltılmasıyla malzeme kaybı önlenerek boyut hassasiyeti sağlanırken enerji israfı da önlenmiş olur [5-6].

#### 2. Deneysel Çalışmalar

Çalışmalarda kullanılan 7075 alüminyum alaşımının kimyasal kompozisyonu Çizelge 1'de verilmiştir.

Aşınma deney numuneleri 32 mm çapında kesilmiştir. Kesilen 12 aşınma deney numunesi 600-1000' lik zımpara kağıtları kullanılarak zımparalama ve parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Sonra numunelere 470 °C' de 2 saat boyunca

solüsyona alma işleminin ardından yapay yaşlandırma işlemine tabi tutulmuştur.

Metalografik inceleme için 1-1 ve 2-1 numuneleri SiC aşındırıcı zımparalarla zımparalanmış ve Alümina aşındırıcı kullanılarak keçe yardımıyla parlatılmıştır. Parlatılan numuneler su ile yıkanıp, yüzeylerine etil alkol püskürtülerek hızla kurutulması sağlanmıştır. Mikroyapıları açığa çıkarması için numuneler 2ml HF, 3 ml HCl, 3ml HNO<sub>3</sub>, 190 ml saf su solüsyonuyla 1,5 dakika dağlanan numuneler NIKON mikroskop ile mikroyapıları görüntülenmiştir.

Aşınma deneyleri CSM Tribometre cihazında, oda sıcaklığında disk on ball deney düzeneğinde yapılmıştır. Aşınma testi parametreleri Çizelge 2' de verilmektedir.

Yaşlandırma parametreleri Çizelge 3' de verilmektedir.

Şekil 1' de aşınma testi uygulanmış 7075 alüminyum numuneleri verilmiştir.

Şekil 2' de aşınma deneylerinde kullanılan CSM Tribometer aşınma test cihazı verilmiştir.

Çizelge 1.7075 alüminyum alaşımının kimyasal kompozisyonu

Elementler	Al	Si	Fe	Mn	Cu	Mg	Zn	Cr	Zr
Ortalama % Ağırlık	89,6	0,403	0,549	0,014	1,568	2,596	5,480	0,0125	0,0305



Şekil 72. Aşınma numuneleri



Şekil 2. CSM Tribometer aşınma test cihazı

Çizelge2. Aşınma testi parametreleri

Numuneler	Aşınmayükü (N)	Aşınmasüresi (dk)	Katedilen yol (m)	Lineer speed (cm/sn)
1-2 ve 2-2	2	25	300	20
1-3 ve 2-3	4			
1-4 ve 2-4	6			
1-5 ve 2-5	8			
1-6 ve 2-6	10			



Çizelge 3. Yaşlandırma

Numuneler	Yaşlandırma Ortamı	Yaşlanma Sıcaklığı (°C)	Yaşlanma Süresi (sa)
1-1	Su	120 °C	18 saat
1-2			
1-3			
1-4			
1-5			
1-6			
2-1	Buzlu-su		
2-2			
2-3			
2-4			
2-5			
2-6			

parametreleri

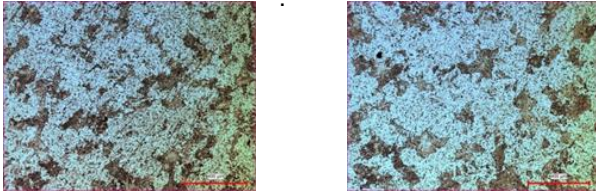
a)

b)

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1. Optik Mikroskop Analizi

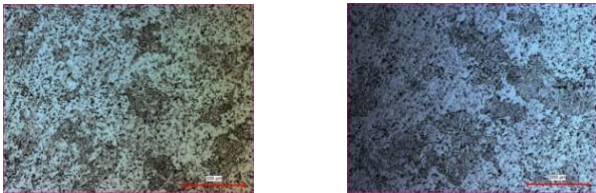
Şekil 3-6' da alınan mikroyapı görüntüleri verilmiştir.



a)

b)

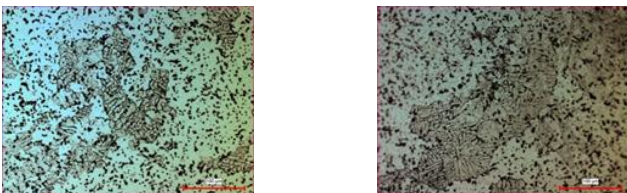
Şekil 3. a) Su ile yaşlandırılmış 1-1 numunesinin 50x mikroyapı görüntüsü b) Buzlu-suda yaşlandırılmış 2-1 numunesinin 50x mikroyapı görüntüsü



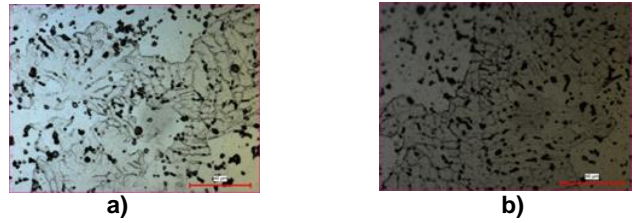
a)

b)

Şekil 4. a) Su ile yaşlandırılmış 1-1 numunesinin 100x mikroyapı görüntüsü b) Buzlu-suda yaşlandırılmış 2-1 numunesinin 100x mikroyapı görüntüsü



Şekil 5. a) Su ile yaşlandırılmış 1-1 numunesinin 200x mikroyapı görüntüsü b) Buzlu-suda yaşlandırılmış 2-1 numunesinin 200x mikroyapı görüntüsü



a)

b)

Şekil 6. a) Su ile yaşlandırılmış 1-1 numunesinin 500x mikroyapı görüntüsü b) Buzlu-suda yaşlandırılmış 2-1 numunesinin 500x mikroyapı görüntüsü

#### 3.2. Sertlik Testi Analizi

Sertlik değerlerinin ölçülmesinde Vickers sertlik metodu kullanılmıştır. Sertlik ölçümleri 10 saniye boyunca 2 kg yük uygulanarak her numuneden üç ayrı noktadan ölçüm yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Üç noktadan alınan sertlik değerlerinin ortalaması Çizelge 4' te verilmiştir.

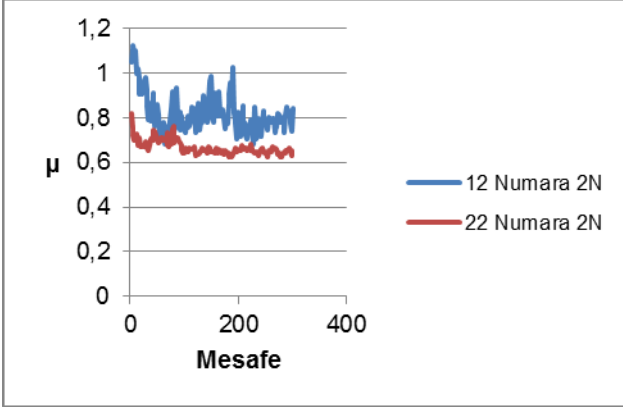
Çizelge 4. Sertlik değerleri

Numuneler	Sertlik değeri (HV)
1-1	56,6
2-1	61

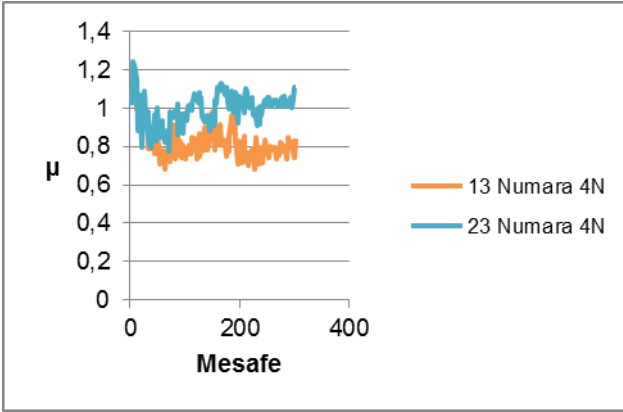
#### 3.3. Aşınma Deneyi Analizi

Aşınma testi sırasında elde edilen sürtünme katsayısı ( $\mu$ ) – mesafe grafikleri Şekil 7-11' da verilmiştir. Grafiklere göre

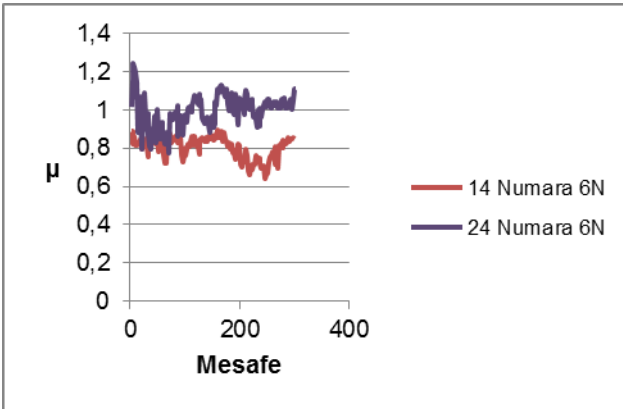
buzlu-suda yaşlandırılmış numunelerin suda yaşlandırılmış numunelere göre sürtünme katsayıları daha yüksektir.



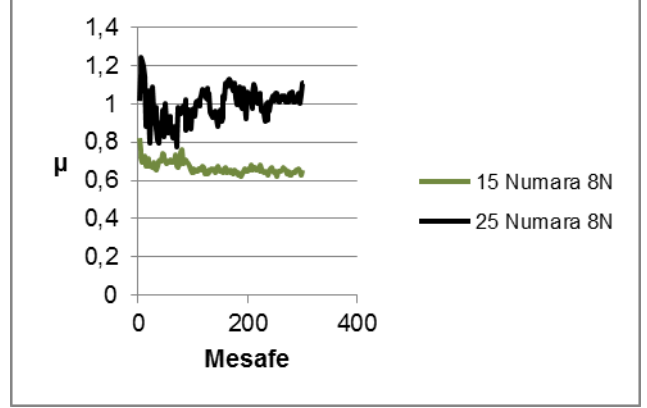
Şekil 7. 1-2 ve 2-2 numunelerinin 2 N aşınma kuvveti sonucu  $\mu$ -mesafe grafiği



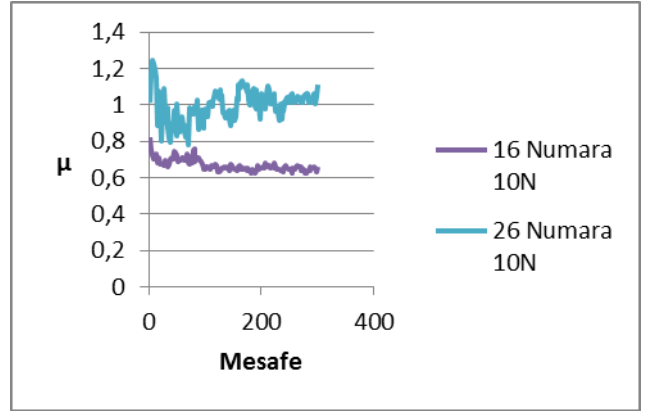
Şekil 8. 1-3 ve 2-3 numunelerinin 4 N aşınma kuvveti sonucu  $\mu$ -mesafe grafiği



Şekil 9. 1-4 ve 2-4 numunelerinin 6 N aşınma kuvveti sonucu  $\mu$ -mesafe grafiği



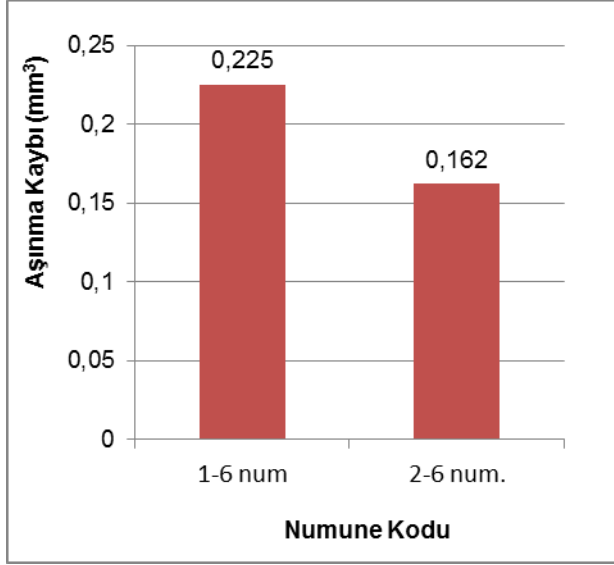
Şekil 10. 1-5 ve 2-5 numunelerinin 8 N aşınma kuvveti sonucu  $\mu$ -mesafe grafiği



Şekil 11. 1-6 ve 2-6 numunelerinin 10 N aşınma kuvveti sonucu  $\mu$ -mesafe grafiği

### 3.4. Aşınma Kaybı Analizi

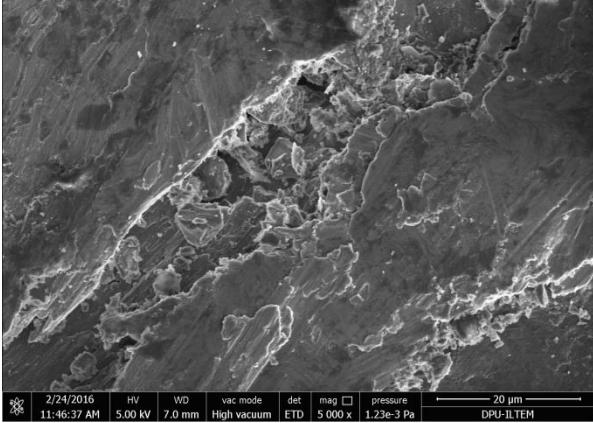
Profilometre ile 1-6 ve 2-6 numunelerinin aşınma izinin bir kaç noktasından pürüzlülük ölçümü alınmıştır. 10 N yük uygulanarak oluşmuş aşınma izlerinin aşınma derinlikleri belirlenerek hacimce kayıp hesaplanmıştır. Şekil 12' de grafik verilmiştir.



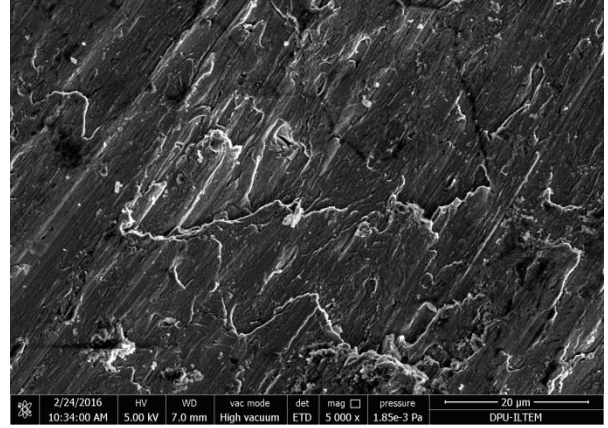
Şekil 12. Aşınma kaybı (mm<sup>3</sup>) – Numune kodu grafiği

### 3.5. SEM Görüntüleri

Aşınan yüzeylerin incelenmesi için 8 N aşınma yükü uygulanmış 1-5 ve 2-5 numunelerinin aşınma bölgeleri taramalı elektron mikroskopunda (SEM) incelenmiştir. Şekil 13' te 8 N aşınma yükü uygulanmış 1-5 numunesinin SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 14' te 8 N aşınma yükü uygulanmış 1-5 numunesinin SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 13. Suda su verilmiş 1-5 numunesinin SEM görüntüsü



Şekil 14. Buzlu suda su verilmiş 2-5 numunesinin SEM görüntüsü

## 4. Genel Sonuçlar

Bu çalışmada 7075 alüminyum alaşımlarına farklı ortamlarda (su ve buzlu-su) su verilerek, 120 °C' de 18 saat yapay yaşlandırma uygulanmıştır. Amaç, farklı su verme sıcaklığının 7075 alüminyum üzerindeki mikroyapı, sertlik ve aşınma davranışları gibi özelliklere etkilerin incelemektir. Deneysel çalışmalar sonucu aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

1. Sertlik değerlerine göre buzlu-suda su verilmiş 2-1 numunesinin yaşlandırma işleminden sonraki sertlik değeri suda su verilmiş 1-1 numunesine göre sertliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür.
2. Aşınma testleri sonucuna göre genel olarak buzlu-suda su verilmiş numunelerin suda su verilmiş numunelere göre sürtünme katsayılarının ( $\mu$ ) daha yüksek olduğu görülmüştür. Suda su verilmiş numunelerde aşınma kuvveti arttıkça sürtünme katsayısının azaldığı, buzlu-suda su verilmiş numunelerde aşınma kuvveti arttıkça sürtünme katsayısının arttığı görülmüştür.
3. Mikroyapı görüntülerine buzlu-suda su verilmiş 2-1 numunesinde fazlar suda su verilmiş 1-1 numunesindeki fazlara göre hızlı soğumadan dolayı daha dağınık olduğu gözlemlenmiştir.
4. Profilometre ile aşınma izi ölçüm sonucunda buzlu-suda yaşlandırılmış numunelerin sertlik değerlerinin yüksek olmasından dolayı aşınma kayıplarının az olduğu gözlemlenmiştir. Dolayısıyla buzlu-suda yaşlandırılmış numunelerin mekanik özellikleri suda yaşlandırılmış numunelerin mekanik özelliklerinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.
5. SEM görüntülerinde ise aşınma bölgelerinde adhesif aşınma olduğu gözlemlenmiştir. 1-5 numunesi 2-5 numunesine göre daha sertliği daha düşük olduğu için tane yapışması ve daha net şekilde görülmektedir.

## Kaynaklar

[1] K.Gülyüz, R. Kaçar, Deformasyon Yaşlanması AA-7075 Alüminyum Alaşımının Mekanik Özelliklerine Etkisi-

nin İncelenmesi, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 16-18 May 2011, Elazığ, Turkey

[2] M. Chegini, A. Fallahi, M.H. Shaeri, Effect of Equal Channel Angular Pressing (ECAP) on Wear Behavior of Al-7075 Alloy, 5th International Biennial Conference on Ultrafine Grained and Nanostructured Materials, UFGNSM15

[3] Ramazan YILMAZ, Dursun ÖZYÜREK, Erkan KİBAR, Yeniden Çözeltiyeye Alma Parametrelerinin 7075 Alüminyum Alaşımlarının Sertlik ve Aşınma Davranışlarına Etkisi, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 27, No 2, 429-438, 2012

[4] Muzaffer ERDOĞAN, İbrahim GÜNEŞ, Ali ERÇETİN, Mikrodalga Fırında Suni Yaşlandırılan AA 7075 Alüminyum Alaşımının Mekaniksel Özelliklerinin İncelenmesi, 2. Uluslararası Demir Çelik Sempozyumu, 1-3 Nisan 2015, Karabük, Türkiye

[5] Ahmet Meyveci, İsmail Karacan, Uğur Çalığülü, Hülya Durmus, Pin-on-disc Characterization of 2xxx and 6xxx Aluminium Alloys Aged by Precipitation Age Hardening, Journal of Alloys and Compounds 491 (2010) 278–283

[6] H. Durmuş, R.O. Uzun, S. Şahin, Retrogresyon İşleminin 7075 Alüminyum Alaşımının Aşınma Davranışına Etkisi, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 16-18 May 2011, Elazığ, Turkey

# COATING OF AUSTENITIC STAINLESS STEEL WITH NI-AL-CR INTERMETALLIC BY SELF PROPAGATING HIGH TEMPRATURE SYNTHESIS(SHS)

## ÖSTENİTİK PASLANMAZ ÇELİK ÜZERİNE SHS YÖNTEMİYLE Ni<sub>3</sub>Al-Cr METALLERARASI BİLEŞİĞİNİN KAPLANMASI

İhsan KIRIK<sup>a</sup>, Burhan YILMAZ<sup>b</sup>, Musa KILIÇ<sup>a</sup>, Nuri ORHAN<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Batman Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, İmalat Mühendisliği bölümü, 23119, Batman

<sup>b</sup> Firat Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metalurji Eğitimi bölümü, 23119, Elazığ

ihsan.kirik@batman.edu.tr<sup>a</sup>; burhanyilmaz@hotmail.com<sup>b</sup>; musa.kilic@batman.edu.tr<sup>a</sup>; nuri.orhan@firat.edu.tr<sup>c</sup>

### Özet

Bu çalışmada, AISI 304 paslanmaz çelik yüzeyine Ni<sub>3</sub>Al-Cr intermetalik bileşiği SHS (Self Propagating High Temperature Synthesis) + sinterleme yöntemi kullanılarak yapılmıştır. İşlem parametrelerinin arayüzey mikroyapısı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Atomik olarak 3/1 oranında Ni-Al toz karışımına ağırlıkça %8 ve %10 Cr ilave edilerek karıştırılmıştır. Hazırlanan tozlar 100 ve 200 MPa basınçla soğuk preslenmiştir. Hazırlanan altlık ve kaplama katları aralarına yüzey ıslatmayı sağlamak amacı ile ince nikel tabaka serilerek reaksiyon odacığına yerleştirilmiştir. İşlem 50 N luk yük altında 1000 ve 1100 °C de 45 dakika süreyle sinterlenerek gerçekleştirilmiştir. Üretilen kaplama tabakalarının ve ara yüzeylerin faz analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve x-ışınları difraksiyon (XRD) analizi kullanılarak yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda kaplama ve ana metal arasında kullanılan ara bağlayıcı sayesinde iyi bir bağ olduğu SHS yöntemiyle maliyeti düşük ve kaliteli kaplama işlemi yapılabilineceği tespit edilmiştir. Ayrıca mikroyapı analizlerinde ise ana fazlarla birlikte ara fazların meydana geldiği belirlendi. Mikrosertlik ölçümlerinde ise, artan Cr miktarına bağlı olarak oda sıcaklığında Ni<sub>3</sub>Al'un sertliğinin azaldığı, dolayısıyla yapının sünekliğinin arttığı söylenebilir. Ortalama boşluk oranı artan sinterleme sıcaklığı ile azaldığı ve ara fazların dönüşümünü tamaladığı düşünülmektedir.

**Anahtar kelimeler:** SHS, AISI304, Ni<sub>3</sub>Al-Cr, kaplama.

### Abstract

In this thesis, Ni-Al-Cr intermetallic was coated on an austenitic stainless steel by Self Propagating High Temperature Synthesis (SHS) method and following sintering and the effects of process parameters on the microstructure of the coating was investigated. Ni and Al powders of 3:1 in atomic ratio for 24 hours were mixed with Cr in 8 and 10 % in weight and The mixture then cold compacted in the metal dies with a diameter of 1 mm under 100 and 200 MPa. A thin Nickel layer from Ni powder was placed on the stainless steel substrate and this combination (Ni<sub>3</sub>Al compact Ni layer and austenitic stainless steel rod) was placed in the reaction chamber. The process was realized by applying a fixing load of 50 N and sintering at 1000 and 1100 C for 45 minutes after ignition completed. The specimens were investigated by optical SEM microscopy and the microstructures occurred were determined by EDS and XRD.

**Keywords:** SHS; AISI 304, Ni<sub>3</sub>Al-Cr, coating

### 1. Giriş

İntermetalik bileşikler şuan malzeme bilim adamları ve mühendisler tarafından yoğun çalışma olanakları olan metalik malzemelerin sınıfını oluştururlar. İntermetalikler yüksek sıcaklıkta oksidasyon direnci, mükemmel termal gerilmeleri, düşük yoğunlukları ve ilgi çekici kombinasyonları geleneksel süper alaşımlar için alttabaka yapısal malzemesi olarak umut vericidir. Çeşitli intermetalik bileşikler arasında FeAl, Fe<sub>3</sub>Al, NiAl ve Ni<sub>3</sub>Al en iyi sonuçlara sahip olanlardır[1-3]. Nikel aluminid(Ni<sub>3</sub>Al), yüksek erime noktası, yüksek sıcaklıklarda mekanik dayanım, yüksek sıcaklıklarda korozyon, oksidasyon ve aşınmaya karşı alttabaka malzemelerinin korunmasında yüksek sıcaklık kaplama uygulamalarında kullanılmalarını uygun hale getirmiştir. Oda sıcaklığında zayıf süneklik özellikleri mikro alaşımlama ile üstesinden gelinerek kırılma direnci artırılmaya çalışılmıştır. Mikro alaşımlamada kullanılan bor ile Ni<sub>3</sub>Al'un sünekliği % 50 artarken, Ni ara sıcaklık kırılma direncini önlemek için Cr ilavesi ile önlenmeye çalışılmıştır[4]. Ni<sub>3</sub>Al'a ilave edilen krom yüksek sıcaklıklarda oksit ortamındaki dinamik gevrekleşmeyi artırır, Zirkonyum ve Hafnyum ise katı çökelti sertleştirilmesiyle yüksek sıcaklıkta mukavemeti artırır[5-9]. Kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi ile metal yüzeylerinde seramik, sermet ve intermetalik kaplama elde etmek için kullanılan yeni bir kaplama teknolojisidir[10]. Reaksiyonla sentezleme (yanma sentezlenmesi) ham ürünlerin ateşlenir ateşlenmez ekzotermik bir reaksiyonla bir anda istenen ürüne dönüştüğü işlemin adıdır. Yanma sentezlemesi ateşleme moduna göre iki sınıfa ayrılır; kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi ve termal patlama metodudur. Kendi ilerleyen yüksek sıcaklık sentezlemesi yöntemi (KİYSS) geleneksel toz metalurjisi yöntemleriyle karşılaştırıldığında daha ucuz, daha temiz, basit işlem süreci ve daha az zaman ihtiyaç duyulur. KİYSS işleminde (adiyabatik koşullar altında) numune tutuşturularak yanma dalgası oluşturulur. Bu yanma reaksiyonu numune boyunca ilerler ve bu ilerleme esnasında uçucu kirlilikleri de dışarı atar[8,11-14]. Nikel alüminid intermetalik alaşımlar(NiAl – Ni<sub>3</sub>Al) yüksek sıcaklık kaplama uygulamalarında örneğin; yanma odalarında ısı kalkanı, gaz türbinlerinde ilk giriş kanatları, çelik üretimi için fırın ruloları, radian brülör tüpler, ısıl işlem armatürleri, kimya endüstrisi için korozyona dayanıklı parçalar geliştirilmiştir. Ni<sub>3</sub>Al ile kaplanan çelik alt tabakanın yüksek sıcaklıkta tribolojik özellikleri yanısıra oksidasyon ve korozyon dirençlerini de geliştirdiği rapor edilmiştir[6,9,15].



Yapılan literatür incelemelerinde ve geçmiş çalışmalar irdelendiğinde paslanmaz çeliklerin yüzeyine Ni<sub>3</sub>Al-Cr intermetalik bileşiklerinin kaplanması neredeyse hiç çalışılmadığı görülmüş bu nedenle bu çalışmada AISI 304 paslanmaz çelik yüzeyine Ni<sub>3</sub>Al-Cr intermetalik bileşiği kaplanmıştır.

## 2. Deneysel çalışmalar

Bu çalışmada 12 mm çapında ve 10 mm uzunluğunda olan altlık östenitik paslanmaz çelik malzemesi hassas kesim işlemi sonrası ateşleme esnasında altlık malzemesi ve kaplama malzemesi arasında iyi bir geçiş ve tabakalar arasında elverişli bir bağlanma gerçekleşmesi için farklı boyutlardaki zımparalar kullanılarak parlatılmış ve parlatma işlemi sonrası altlık malzemesinin oksitlenmesinin önlenmesi için alkole yıkandıktan sonra kurutulmuştur.

Kaplama malzemesi olarak kullanılacak tozlar Ni-Al-Cr tozları Elista Kimya Ltd. Şirketi aracılığıyla (% 99,5 saflıkta Ni, % 99,5 saflıkta Al ve %99,5 Cr) yurt dışından temin edildi. Tozların ortalama büyüklüğü -325 mesh olup, atomik olarak 3/1 oranında Ni-Al toz karışımına ağırlıkça %8 ve %10 oranlarında -325 mesh'lik Cr tozu ilave edilerek 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan tozlar 12mm çapındaki bir kalıba yerleştirilerek 100 ve 200 MPa basınçla soğuk preslenmiştir.

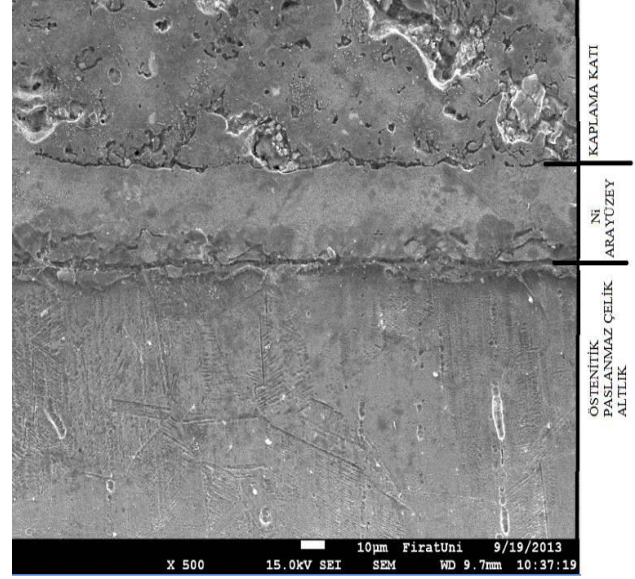
Hazırlanan altlık ve kaplama katları arasında bağlanmanın daha iyi olabilmesi için ve yüzey ıslatma için yaklaşık olarak 20 µm kalınlıkta ince bir nikel tabaka serilerek kullanılmıştır. Difüzyon işlemi 50 N'luk yük altında 1000 ve 1100 °C de sıcaklıklarda 45 dakika süreyle sinterlenerek gerçekleştirilmiştir.

Kaplama işlemi tamamlanmış olan 8 adet numune hassas kesme makinesinde birleşme hattına dik doğrultuda kesilmiştir. Kesilen numuneler farklı boyutlardaki SiC zımparalar ile zımparalanmıştır. Parlatma işlemi tamamlanmış olan numuneler 3 µm'lik elmas pasta ile parlatılmıştır. Parlatılan numunelerin paslanmaz çelik tarafı oksalik asit çözeltisinde daldırma yöntemiyle dağlanmıştır. Numunelerin Ni<sub>3</sub>Al-Cr tarafı ise 50 ml HCl, 50 ml H<sub>2</sub>O ve 10 gram CuSO<sub>4</sub> çözeltisinde dağlanmıştır [16]. Üretilen kaplama tabakalarının ve ara yüzeylerin faz analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM-EDS) ve x-ışınları difraksiyon (XRD) analizi kullanılarak yapılmıştır. Analizler irdelenerek değerlendirilip sonuç ve öneriler verilmiştir

## 3. Sonuçlar ve Tartışma

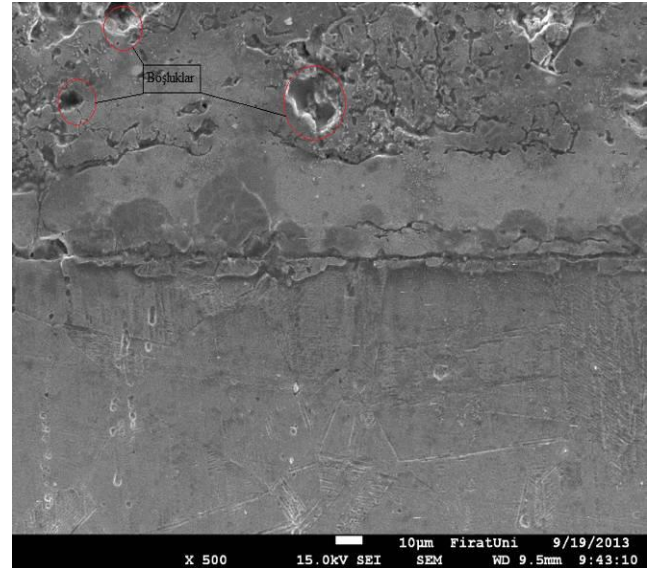
### 3.1. Mikroyapı incelemeleri

Kaplaması gerçekleştirilen numunelere ait SEM fotoğrafları incelendiğinde 3 ayrı tabakanın olduğu görülmektedir (Şekil 1-8). Bunlar Şekilde gösterildiği gibi bu tabakaların kaplama katı, Ni ara tabakası ve östenitik paslanmaz çelik altlık olarak sıralanabilir.



Şekil 1. Numune kesitinde oluşan yüzeyler

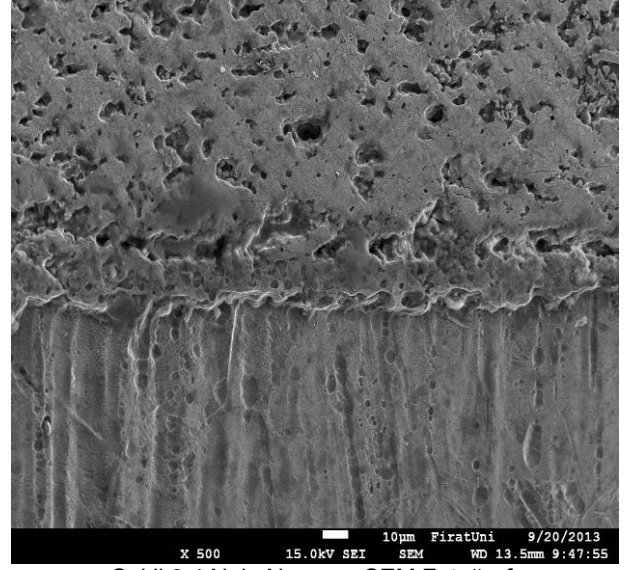
Numunelerde Ni ara tabaka yaklaşık olarak 20-30 µm kalınlığında olup belirgin bir yüzey oluşmuştur. Artan sinterleme sıcaklığı ve Cr miktarıyla ara tabakada azalmalara rastlanmıştır. Bu azalmalara kaplama tabakasındaki Cr ile ara tabakadaki Ni atomlarının karşılıklı difüzyonu yol açmıştır. Cr atomlarının Ni-Al kafes sistemlerinde Al atomlarının yerini alabildikleri tespit edilmiştir[17]. Artan sıcaklıkla daha iyi difüze olabilen Ni atomları kaplama tabasına nüfuz ederek bileşikler oluşturup ara tabakanın azalmasına neden olmuştur.



Şekil 2.1 Nolu Numune SEM Fotoğrafı

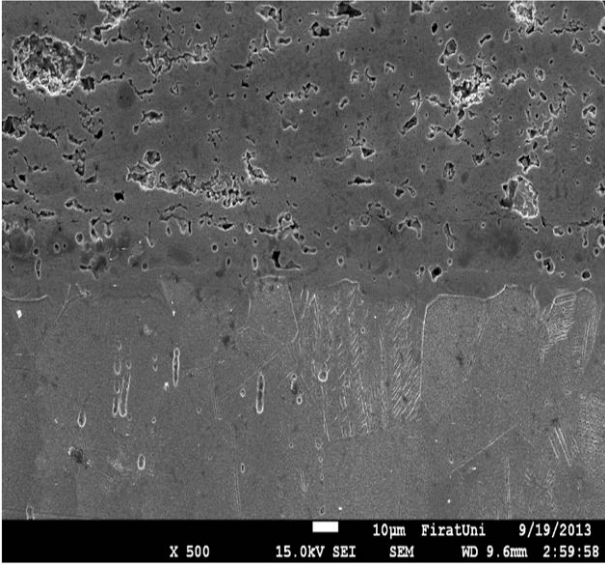


Şekil 1. 2 Nolu Numune SEM Fotoğrafi



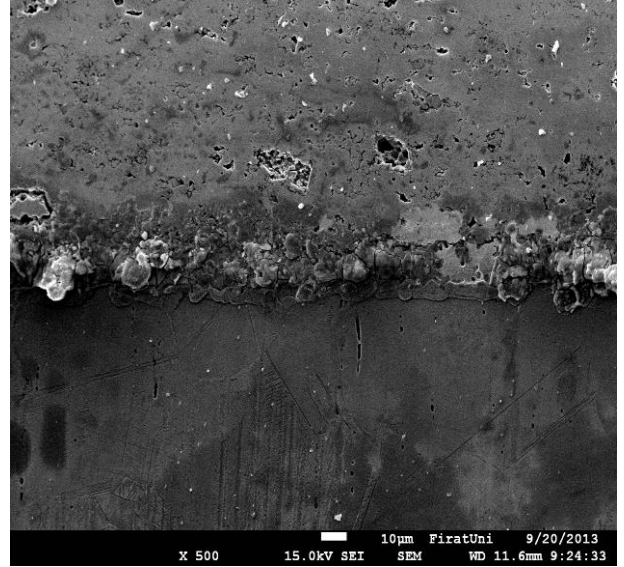
Şekil 2.4 Nolu Numune SEM Fotoğrafi

Numunelerin SEM fotoğraflarından (Şekil 2,4,6 ve 8) kompaktlama basıncı düşük olan numunelerin kaplama tabakalarının boşluk oranının daha fazla olduğu görülmektedir. Boşluklara sebep olarak, presleme esnasında tozlar arasında hapsolmuş gazlar, tozların iyi sıkışmaması, reaksiyonun sağlıklı ilerleyememesi ve reaksiyon sonrası hacimsel değişiklikler gösterilebilir.



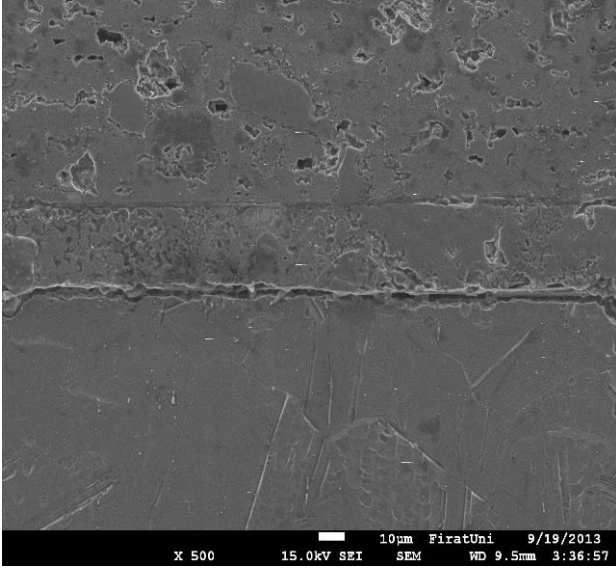
Şekil 4. 3 Nolu Numune SEM Fotoğrafi

Ayrıca, kompaktlama basıncının az olması reaksiyonun sürekliliğine de engel olmaktadır. Yine artan Cr miktarıyla özellikle ara bölgede mikro çatlaklar ve kaplama tabakasında oluşan boşlukların arttığı gözlemlenmiştir. Sinterleme sıcaklığının artması boşlukların azalmasını sağlamıştır.

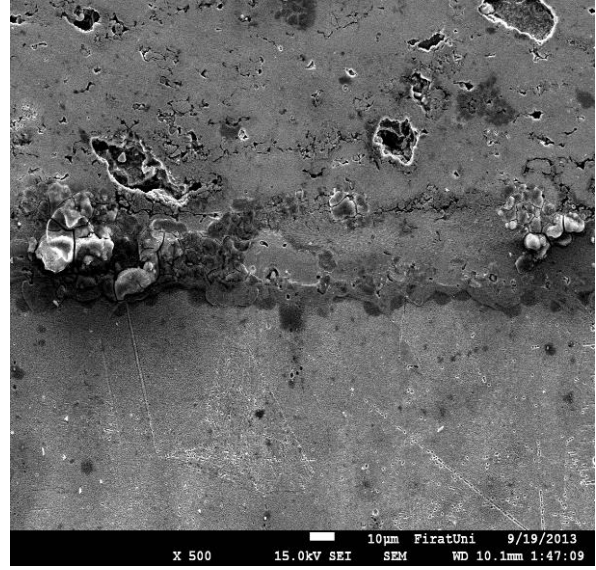


Şekil 6.5 Nolu Numune SEM Fotoğrafi

Reaksiyon esnasında dönüşümünü tam olarak tamamlayamayan fazlar artan sinterleme sıcaklığıyla dönüşümlerini tamamlayıp boşlukları doldurmuşlardır. Sinterleme sıcaklığının artırılmasıyla reaksiyon sonrası meydana gelen boşlukların boşluk difüzyonu yolu ile azalması nispeten az boşluklu bir kaplama tabakası oluşmasını sağladığı görülmüştür.

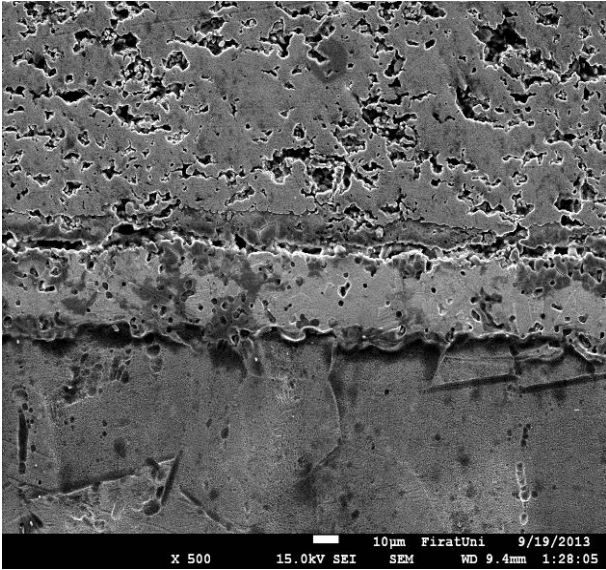


Şekil 7.6 Nolu Numune SEM Fotoğrafi



Şekil 4. 8 Nolu Numune SEM Fotoğrafi

Tablo 1 de verilen EDS ve XRD sonuçlarına göre oluşan fazlar ağırlıklı olarak  $\gamma$ ,  $\gamma + \gamma'$ ,  $\gamma\text{FeNi}$  iken bazı numunelerde  $\text{Cr} + \gamma\text{FeNi}$  fazları olduğu görülmektedir.



Şekil 3. 7 Nolu Numune SEM Fotoğrafi

Oluşan  $\gamma'$  fazı  $\text{Ni}_3\text{Al}$  intermetalığının L12 kristal kafesinin düzenli halidir.  $\text{Ni}_3\text{Al}$ 'un birim kafesinde, küp yüzeylerinde Ni atomları bulunmakta ve küpün köşeleri Al atomları tarafından işgal edilip düzenli kübik yapıyı oluşturmaktadır [18]. Diğer bir faz olan  $\gamma$  fazı düzensiz olup, bu yapıda Ni ve Al atomları geliş güzel dizilmektedirler. Cr atomları hem Ni hem Al atomlarının yerini alabildiklerinden  $\text{Ni}_3\text{Al}$  intermetalğine Cr ilave edildiğinde düzensiz yer alma nedeniyle  $\gamma$  fazının oluşmasına yol açmıştır. Yapı içerisinde bu iki yapının olması  $\gamma$  ve  $\gamma'$  faz sınırlarında (anti faz tane sınırları) dislokasyon hareketini sınırladığı için, mikro çatlaklara yol açabilir [19].

### 3.2. XRD Sonuçlarının İrdelenmesi

Yapılan XRD analizi sonucunda numunelerde ağırlıklı olarak  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ve  $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$  fazları olmak üzere  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$ ,  $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$ ,  $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}\text{Al}$  fazları tespit edilmiştir. Faz yapıları ve numune parametreleri Tablo 1'de verilmiştir. Numunelerin tamamında  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ve  $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$  fazlarına rastlanmıştır.

Tablo 1. Numune üretim parametreleri, EDS ve XRD analiz sonuçları

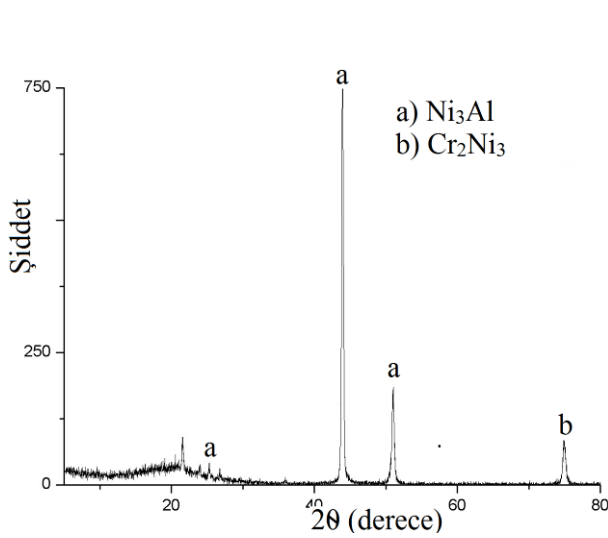
Numune No	% Cr Oranı	Sinterleme Sıcaklığı (°C)	Kompaktlama Basıncı(N)/mm <sup>2</sup>	Oluşan Fazlar	
				EDS	XRD
N1	8	1000	100	$\gamma + \gamma'$ , $\gamma\text{FeNi}$	$\text{Ni}_3\text{Al}$ , $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$ , $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$
N2	8	1000	200	$\gamma'$ , $\gamma$ , $\gamma\text{FeNi}$	$\text{Ni}_3\text{Al}$ , $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$ , $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$ , $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$
N3	8	1100	100	$\gamma$ , $\gamma + \gamma'$ , $\gamma\text{FeNi}$	$\text{Ni}_3\text{Al}$ , $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$ , $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$
N4	8	1100	200	$\gamma$ , $\gamma + \gamma'$ , $\text{Cr} + \gamma\text{FeNi}$	$\text{Ni}_3\text{Al}$ , $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$ , $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$ , $\text{Fe}_3\text{C}$
N5	10	1000	100	$\gamma$ , $\gamma + \gamma'$ , $\gamma\text{FeNi}$	$\text{Ni}_3\text{Al}$ , $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$ , $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$ , $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$ , $\text{Al}$
N6	10	1000	200	$\gamma$ , $\gamma + \gamma'$ , $\text{Cr} + \gamma\text{FeNi}$	$\text{Ni}_3\text{Al}$ , $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$ ,
N7	10	1100	100	$\gamma + \gamma'$ , $\gamma\text{FeNi}$	$\text{Ni}_3\text{Al}$ , $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$ , $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$
N8	10	1100	200	$\gamma$ , $\gamma + \gamma'$ , $\gamma\text{FeNi}$	$\text{Ni}_3\text{Al}$ , $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$

$\text{Ni}_3\text{Al}$  fazı yapıda  $\gamma$  ve  $\gamma'$  olarak yer almıştır.  $\text{Cr}_2\text{Ni}_3$  fazı ise Ni esaslı süper alaşımlarda görülen sigma fazıdır[19].  $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$ ,  $\text{Al}_{0.9}\text{Ni}_{4.22}$ ,  $\text{Al}$  fazlarının dönüşümünü tamamlayamamış artık fazlar olduğu düşünülmektedir. Numunelerin XRD grafiği Şekil 9 ve 10' da verilmiştir.

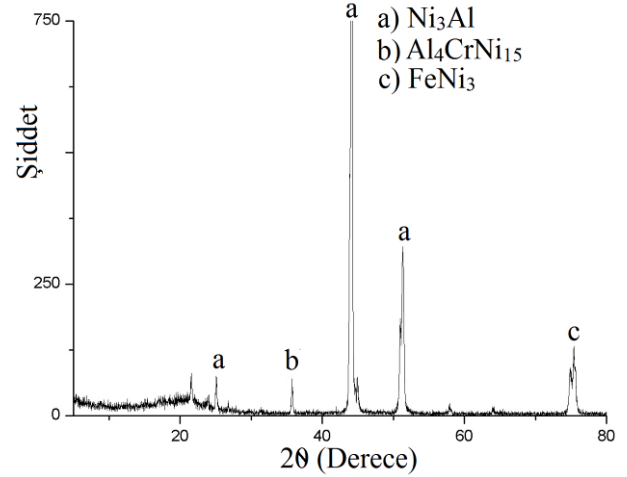
### 3.3 Mikrosertlik Sonuçları

Oda sıcaklığında % 8 Cr içeren numunelerde  $\text{Ni}_3\text{Al}$  tarafında sertlik değerleri 276 HV ile 294 HV arasında ölçülmüştür. % 10 Cr içeren numunelerde  $\text{Ni}_3\text{Al}$  tarafında 164 HV ile 172 HV arasında ölçülmüştür.

Sertlik ölçümlerinden alınan sonuçlara göre % 8Cr içeren numunelerin  $\text{Ni}_3\text{Al}$  tarafındaki sertlik % 10Cr içeren numunelerden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Artan Cr miktarına bağlı olarak oda sıcaklığında  $\text{Ni}_3\text{Al}$ 'un sertliğinin azaldığı, dolayısıyla yapının sünekliliğinin arttığı söylenebilir. Ancak Cr oranı arttıkça, sinterleme esnasında Cr difüzyonu ve lokal yüksek Cr nedeniyle sigma fazı olarak bilinen Cr-Ni bileşiği oluşmuştur. Bu oluşumun ara kesitte mikro çatlaklara yol açtığı gözlemlenmiştir.



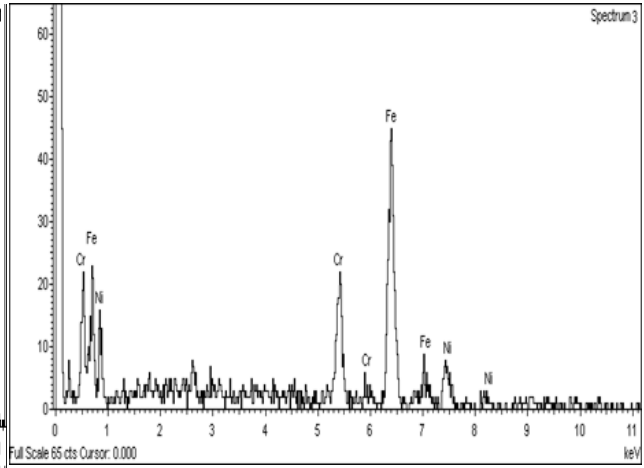
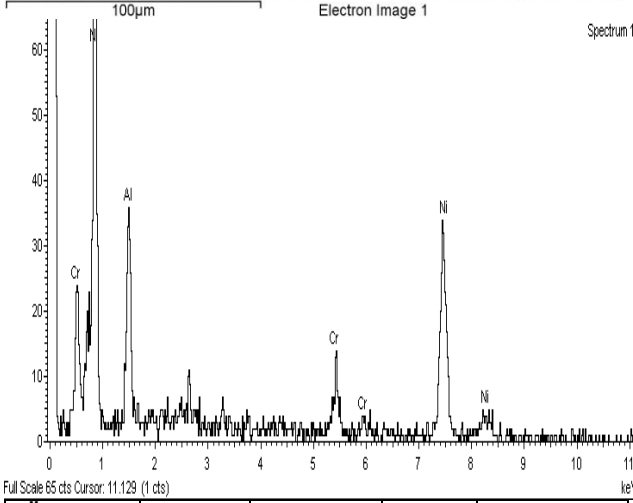
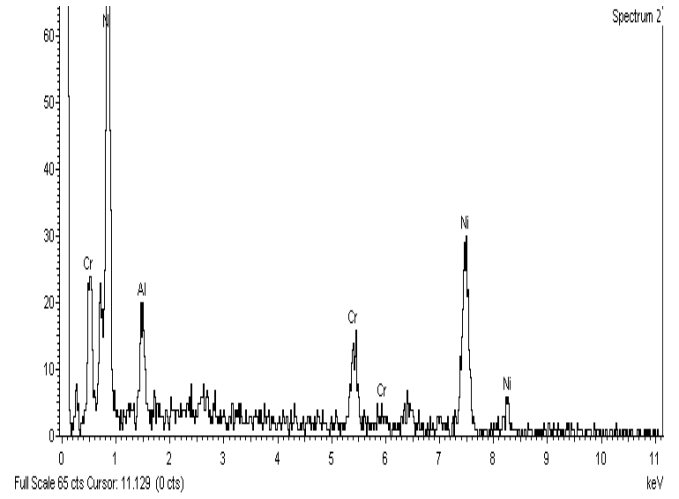
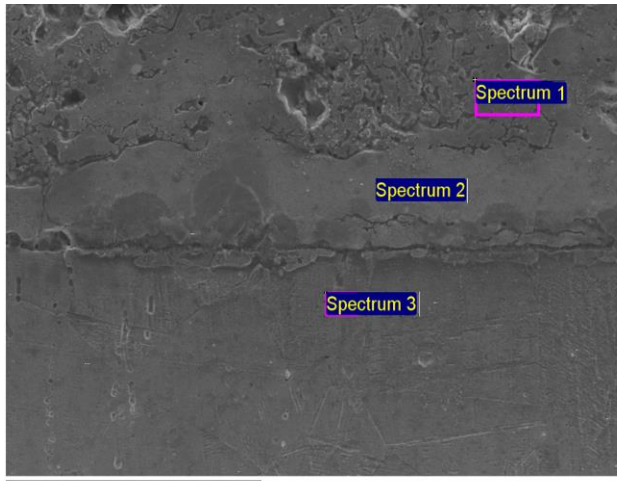
Şekil 9: 1 Nolu numunenin XRD grafiği



Şekil 10. 5 Nolu numunenin XRD grafiği



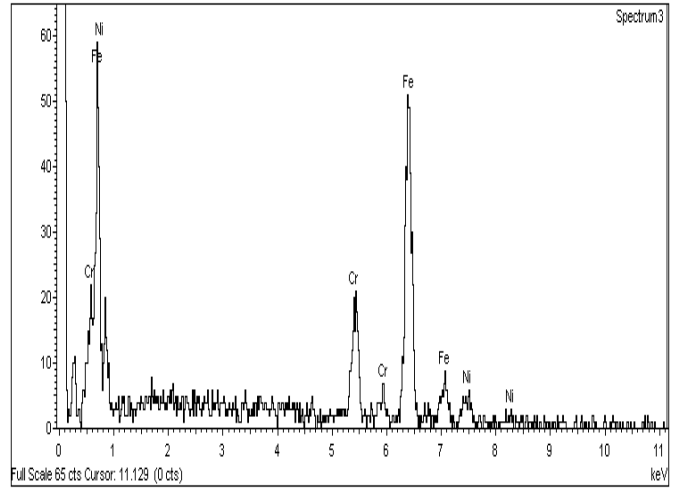
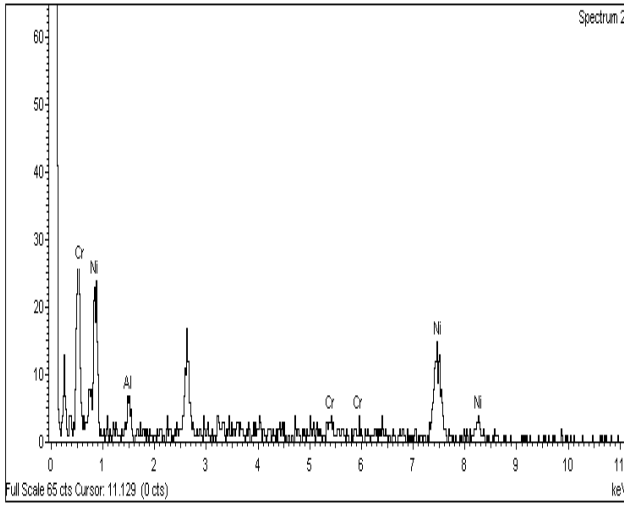
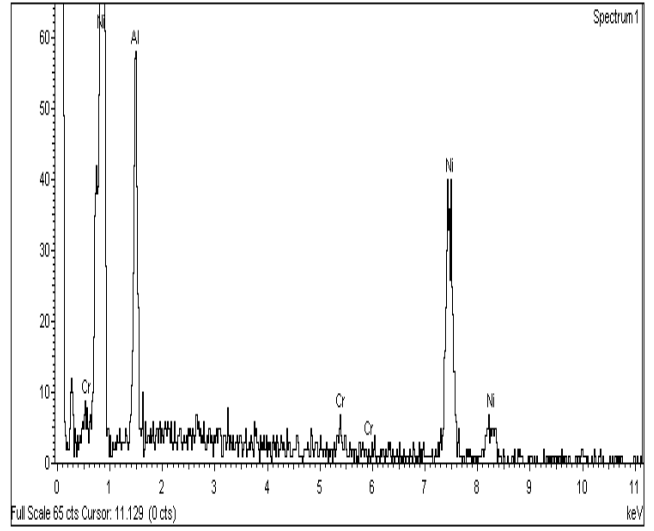
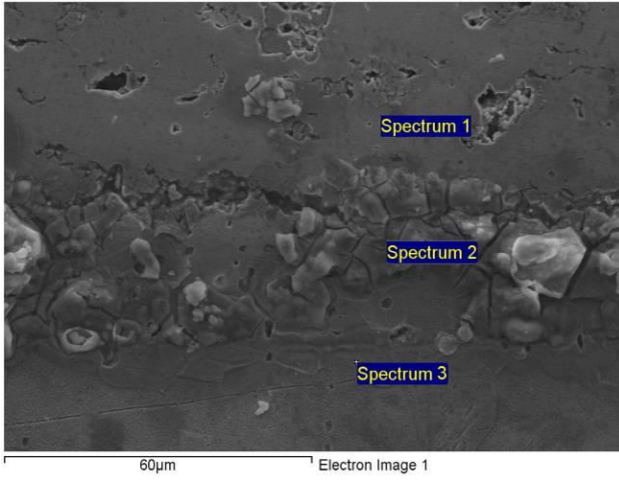
Tablo 2. 1 Nolu numunenin EDS değerleri



Ölçüm 1	Cr	Ni	Al	Oluşan Faz
% Atomik	8.26	70.79	20.95	$\gamma + \gamma'$
Ölçüm 2	Cr	Ni	Al	Oluşan Faz
% Atomik	10.74	76.27	12.99	$\gamma + \gamma'$
Ölçüm 3	Cr	Ni	Fe	Oluşan Faz
% Atomik	19.06	20.45	60.49	$\gamma\text{FeNi}$



Tablo 3. 8 Nolu numunenin EDS değerleri



Ölçüm 1	Cr	Ni	Al	Oluşan Faz
% Atomik	9.58	70.25	20.17	$\gamma'$
Ölçüm 2	Cr	Ni	Al	Oluşan Faz
% Atomik	9.31	81.62	9.07	$\gamma + \gamma'$
Ölçüm 3	Cr	Ni	Fe	Oluşan Faz
% Atomik	15.94	11.41	72.65	$\gamma\text{FeNi}$

## 4. Sonuçlar

Yapılan bu çalışmada östenitik paslanmaz elik yüzeyine SHS + sinterleme tekniğiyle Ni<sub>3</sub>Al-Cr metallererarası bileşiği kaplanmıştır. Numunelerin tamamında başarılı kaplama tabakaları elde edilmiştir. Yüzey ışlatma amacı ile altlık ve kaplama tabakası arasına serilen Ni tozları bağlanmayı kolaylaştırıcı etkide bulunmuştur. Altlık stenitik paslanmaz elik ve kaplama peletlerinin Ni içerikli olması Ni ara tabakanın etkinliğinde pay sahibidir. SEM, EDS ve XRD analizleri incelendiğinde numunelerin karakteristikleri şöyle sıralanabilir;

1. Oda sıcaklığında sünekliliği arttırmak için Cr ilave edilmiş Ni<sub>3</sub>Al-Cr metallererarası bileşiğini, in-situ, doğrudan SHS yöntemi ile östenitik paslanmaz elik yüzeyine kaplamak, reaksiyon süresinin kısalığı nedeniyle mümkün değildir.

2. Ni<sub>3</sub>Al-Cr metallererarası bileşiğini östenitik paslanmaz elik yüzeyine, kontrollü atmosferde, ara yüzeyde Ni ara tabaka kullanarak, SHS + sinterleme yöntemi ile kaplamak mümkündür.

3. Ortalama boşluk oranı artan sinterleme sıcaklığı ile azalmaktadır. 1100 C'de yapılan sinterlemelerde fazların sürekliliğini arttırıp artık fazların daha rahat dönüşümünü tamamladığı tespit edilmiştir. Artan sıcaklık kompaktlama esnasında peletler içersinde kalan gazların daha etkin çıkış yapmasına olanak sağlamaktadır.

4. Kompaktlama basıncı 100 MPa'dan 200 MPa'a yükseltildiğinde reaksiyonun daha iyi yayıldığı, reaksiyon ve harici gaz boşluklarının daha az olduğu gözlemlenmiştir. Kompaktlama basıncının arttırılması yaş yoğunluğu arttırarak tozların kesintisiz reaksiyona girmesini sağlamıştır. Bunun sonucu olarak gözenekliliğin azaldığı gözlenmiştir.

5. Ni<sub>3</sub>Al'un ' düzenli fazı (YMK kafesin köşe noktalarında Al, yüzeylerde Ni) Cr ilavesiyle düzensiz  fazına dönüşmesi kafes sistemlerinin birbirine etkin bağlanmasında engelleyici unsur oluşturmaktadır. Cr miktarının artması, düzenli ve düzensiz Ni<sub>3</sub>Al antifaz sınırlarında dislokasyon hareketini sınırlandırarak ara yüzeydeki mikro çatlakların oluşumunu arttırmaktadır. Ayrıca, Cr atomları bileşimdeki Al atomlarının yerlerini alıp Cr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> yapısını oluşturarak özellikle tane sınırlarında çatlaklara sebebiyet verdiği düşünülmektedir.

6. Artan Cr miktarı Ni<sub>3</sub>Al kaplama tabakasının sünekliliğini arttırmıştır. Normalde oda sıcaklığında kırılgan olan Ni<sub>3</sub>Al intermetalliği bu dezavantajından Cr sayesinde bir nebze olsun kurtulmuştur.

## Teşekkür

19.02.2015 tarihinde vefat eden değerli hocamız Prof. Dr. Nuri Orhan'a Allah'tan rahmet dileriz. Bu alışma FUBAP-TEF.12.02 no.lu proje kapsamında gerçekleştirilmiş olup ayrıca çalışmaya desteklerinden dolayı Fırat Üniversitesi Rektörlüğüne yazarlar olarak teşekkür ederiz.

## Kaynaklar

[1] C. C. Koch, J. D. Whittenberge, Review Mechanical milling/alloying of intermetallics, *Intermetallics* 4 (1996) 339-355.

[2] Y. Wang, W. Chen, Microstructures, properties and high-temperature carburization resistances of HVOF thermal sprayed NiAl intermetallic-based alloy coatings, *Surface and Coatings Technology* 183 (2004) 18–28.

[3] Li, Y., Liu, Y., Geng, H., Nie, D., Synthesis and cladding of Ni<sub>3</sub>Al intermetallic on steel substrate by laser controlled reactive synthesis, *Journal of Materials Processing Technology* 171 (2006) 405–410.

[4] Morris, G.D., and Muşoz-Morris, MA., 2005, *Intermetallics: past, present and future*, Rev. Meted, Madrid Vol Extr., 498-501.

[5] Cinca, N., Lima, C.R.C., Guilemany, M.J., 2013, An overview of intermetallics research and application: Status Of Thermal Spray Coatings, *J. Mater. Res. Technol.*, 2(1):75-86.

[6] Singh Sidhu, B., S. Prakash, Evaluation of the corrosion behaviour of plasma-sprayed Ni<sub>3</sub>Al coatings on steel in oxidation and molten salt environments at 900 C, *Surface and Coatings Technology* 166 (2003) 89–100.

[7] Li, S., Feng, D., Luo, H., Microstructure and abrasive wear performance of chromium carbide reinforced Ni<sub>3</sub>Al matrix composite coating, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 4542–4546.

[8] K. Morsi, Review: reaction synthesis processing of Ni–Al intermetallic materials, *Materials Science and Engineering A299* (2001) 1–15.

[9] N.S. Stoloff, C.T. Liu, S.C. Deevi, Emerging applications of intermetallics, *Intermetallics* 8 (2000) 1313-1320.

[10] Okamoto, A., Ueda, N., Demizu, K., Sone, T., Ikenaga, A., Hirose, Y., Ni-Al Intermetallic Compound Coating On 304 Austenitic Stainless Steel Using Combustion Synthesis, <https://www.onepetro.org/conference-paper/ISOPE-I-05-374> (05.01.2016).

[11] La, P., Bai, M., Xue, Q., Liu, W., A study of Ni<sub>3</sub>Al coating on carbon steel surface via the SHS casting route, *Surface and Coatings Technology* 113 (1999) 44–51.

[12] Kılıç, M., KIRIK, İ., KURT, B., ORHAN, N., nışıtma sıcaklığının Ni<sub>3</sub>Al/NiAl/NiTi bileşiklerinden oluşan fonksiyonel derecelendirilmiş malzemenin yapısına etkisinin incelenmesi, *Pamukkale Univ. Müh. Bilim Derg.*, 21(8), 358-364, 2015(15). Uluslararası Malzeme Sempozyomu zel Sayısı).

[13] KAYA, M., ORHAN, N., SOMUNKIRAN, İ., KURT, B., Toz Metalurjiyle retilen Gözenekli Niti şekil Hatırlamalı Alaşımların Gözenek Karakteristikleri Ve Faz Yoğunlukları zerinde Soğuk Presleme Basıncının Etkisi, 5th International Powder Metallurgy Conference, Ankara.

[14] KILIÇ, M., Kendi İlerleyen Yüksek Sıcaklık Sentezi İle Fonksiyonel Derecelendirilmiş İntermetalik Malzemelerin retimi ve Mikroyapılarının İncelenmesi, *Batman Üniversitesi Yaşam Bilimleri Dergisi*; Cilt 5 Sayı 2 (2015).

[15] Li-yuan, S., Ting-fei, X., Chen, L., GUO Jianting, G., Yu-feng, Z., Effect of extrusion process on microstructure and mechanical properties of Ni<sub>3</sub>Al – B - Cr alloy during self-propagation high-temperature synthesis, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 22(2012) 489\_495.

[16] Chen, Y., Chung, D.D.L., Nickel aluminid (Ni<sub>3</sub>Al) by reaktive infiltration , Journal of materials science, 31 (1996) 2117-2122,

[17] Yörük, G.,2010,Yanma sentezi yöntemi kullanılarak intermetalik malzeme esaslı kaplama üretimi ve yüzey özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

[18] Kılıç, M. ,(2013), NiTi ve Ni<sub>3</sub>Al fonksiyonel derecelendirilmiş malzemesinin reaksiyon sentezlemesi yöntemiyle üretilmesinin araştırılması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ

[19] Al – Aql AA, Al- SalhiMS , Ansani M.I. , Precipitation in Ni-35 at pct Cr Alloy, J.Material Science Technology V 18 No:1,2002.

## AN EXPERIMENTAL STUDY FOR INHIBITION OF COPPER CORROSION IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION BY KETOPROFEN

F. Kayadibi<sup>a</sup>, S. G. Sagdinc<sup>b</sup> and S. Zor<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Kocaeli University, Kocaeli, Turkey, E-mail: filizkayadibi@gmail.com

<sup>b</sup> Kocaeli University, Kocaeli, Turkey, E-mail: seda.sagdinc@gmail.com

<sup>c</sup> Kocaeli University, Kocaeli, Turkey, E-mail: merve@kocaeli.edu.tr

### Abstract

The study on corrosion inhibition of metallic surfaces in acid solutions (especially hydrochloric acid solutions) is very important industrial topic of research. Organic compounds are mostly used as inhibitors to prevent the electrochemical corrosion of metals, but their use has caused several negative effects on the environment because of their toxicity and non-biodegradable nature. For these reasons, drugs are considered as 'green' or 'environmentally friendly' corrosion inhibitors because of their non-toxic and biodegradable nature. In this study, Ketoprofen (KETO), [2-(3-benzoylphenyl) propionic acid], which is a benzophenone-derived drug and belongs to the family of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), was studied as corrosion inhibitor for copper surface in 0.5M HCl solution. The potentiodynamic polarization curves of KETO are obtained from electrochemical measurements. The potentiodynamic results indicate that KETO cathodically inhibits the corrosion process of the copper and its ability as a corrosion inhibitor is enhanced as its concentration is increased. The Tafel extrapolation method is used to calculate some corrosion parameters, such as corrosion potential ( $E_{corr}$ ), corrosion current ( $I_{corr}$ ), cathodic Tafel slope ( $\beta_c$ ) and anodic Tafel slope ( $\beta_a$ ). Additionally, Langmuir adsorption isotherm is used to explain the adsorption behavior between KETO and copper surface. The adsorption equilibrium constant ( $K_{ads}$ ) and the standard free energy of adsorption ( $\Delta G_{ads}^0$ ) are calculated from Langmuir adsorption isotherm. It can be concluded that the adsorption of KETO on the copper surface contains mostly physisorption.

**Keywords:** ketoprofen, corrosion inhibition, electrochemical corrosion, langmuir adsorption isotherm

### Acknowledgements

The authors would like to thank the Kocaeli University Research Fund for its financial support (Grant No. 2012/069).

## WIDE BAND GAP MODIFICATION OF MG DOPED POLYCRYSTALLINE ZnO THIN FILMS

Tacettin Yıldırım\*, İlker Öçalın, Aliye Çankaya

Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Nevşehir, Turkey, \*yildirimt@nevsehir.edu.tr

### ABSTRACT

Wide band semiconducting ZnO and Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O thin films have been grown on microscope slides using a sol-gel spin coating method. A considerable increase in the bandgap energy is observed as the atomic fraction of Mg component (x) is increased. The bandgap energy for thin films is then calculated. It was seen that the direct bandgap energy of the ternary films (Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O) can be increased from 3.26 to 3.37 eV at the room temperature while x changes from 0.0 to 0.07. Such a change in the bandgap energy is important for the establishment of the double-hetero- and superlattice structures and hence for the development of the quantum-well lasers. Moreover, the supposedly built barrier height between ZnO and Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O would be 110 meV, which is significantly higher than the room temperature thermal energy of 25 meV, so that this will be quite adequate for electronic confinement.

**Key words:** Wide-bandgap films, ZnO, MgO, Sol-gel spin coating, Absorption

This work was supported by Nevşehir Hacı Bektaş Veli University Research Fund under project 2012/14.



# INFLUENCE OF GROWTH RATE ON MICROSTRUCTURE, MICROHARDNESS, TENSILE STRENGTH AND ELECTRICAL RESISTIVITY OF DIRECTIONALLY SOLIDIFIED Al-Cu-Ti EUTECTIC ALLOY

SEZEN AKSÖZ, YASİN KARAMAZI\*, PINAR ATA ESENER\*\*, ÜMİT BAYRAM \*\*\*, KÂZIM  
KEŞLİOĞLU, NECMETTİN MARAŞLI\*\*\*\*

NevşehirHacıBektaş Veli University, Nevşehir, Turkey, sezenaksoz@nevsehir.edu.tr

\*Erciyes University, Kayseri, Turkey, yasin\_karamazi@hotmail.com

\*\*NevşehirHacıBektaşVeliUniversity, Nevşehir, Turkey, pinarata\_88@hotmail.com

\*\*\*Erciyes University, Kayseri, Turkey, umitbayram@erciyes.edu.tr,

\*\*\*Erciyes University, Kayseri, Turkey, kesli@erciyes.edu.tr

\*\*\*\*Yıldız Technical University, İstanbul, Turkey, nmarasli@yildiz.edu.tr

## ABSTRACT

Al-33wt.%Cu-0.1wt.%Ti alloy was directionally solidified upward at a constant temperature gradient ( $G=6.45$  K/mm) with a wide range of growth rates, from  $8.58 \mu\text{m/s}$  up to  $2038.65 \mu\text{m/s}$  using a Bridgman type directional solidification furnace. The values of eutectic spacings were measured from transverse section of the directionally solidified samples. The dependencies of the eutectic spacings, microhardness, ultimate tensile strength and electrical resistivity on growth rates were individually obtained using linear regression analysis for low growth rates, high growth rates and all growth rates. The bulk growth rates were also determined using the measured values of  $\lambda$  and  $V$  for low growth rates, high growth rates and all growth rates. The results obtained in present work were compared with the Jackson-Hunt eutectic theory and the similar experimental results in the literature. From experimental result, it can be concluded that the Jackson-Hunt eutectic theory differs from present experimental results at higher growth rates.

**Keywords:** Microhardness, Directional solidification, Microstructure.

# SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND ELECTORRHEOLOGICAL PROPERTIES OF SCHIFF BASE MODIFIED CHITOSAN AND ITS COPPER COMPLEX

Faruk KAYAPA<sup>a</sup>, Ömer Yunus GÜMÜŞ<sup>b</sup>, Fatma KARİPCİN<sup>c</sup>, Halil İbrahim ÜNAL<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Chemistry Department, Nevşehir, Turkey, faruk\_kayapa@hotmail.com

<sup>b</sup>Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Chemistry Department, Nevşehir, Turkey, oygumus@nevsehir.edu.tr

<sup>c</sup>Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Chemistry Department, Nevşehir, Turkey, fkaripcin@nevsehir.edu.tr

<sup>d</sup>Gazi University, Chemistry Department, Ankara, Turkey, hiunal@gazi.edu.tr

## ABSTRACT

Chitosan, derived from the deacetylation of chitin, is an abundant, low cost, multifunctional, nontoxic, biodegradable, highly reactive and renewable polymer. It also has wide range of applications ranging from adsorption of metals, to waste water treatment, photography, food and nutrition, as well as to cosmetics and artificial skin. Chitosan based polymeric materials can be formed into fibers, films, gels, sponges, beads or even nanoparticles. Chemical modifications have been used to improve the properties of chitosan. The free amino groups of chitosan enable a variety of chemical modifications in the polymeric chain including Schiff-bases and metal chelation. In this study, we have synthesized a Schiff-base derived from chitosan and (4-benzimidazolaminoisonitrosoasetil)biphenyl (Figure 1) and its copper complexes. They are characterized by various spectroscopic techniques (FTIR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR), elemental analysis, magnetic and thermal measurements.

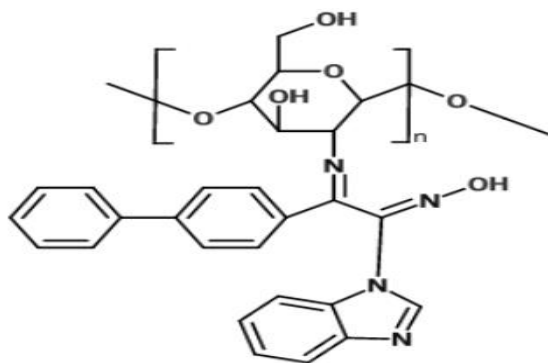


Figure 1. The Schiff-base derived from chitosan

Afterwards, an electrorheological fluid was prepared by dispersing the Schiff-base modified chitosan particles in silicone oil, and flow behaviors under an applied electrical field strength of the suspension was investigated by an electro-rheometer under various electrical fields strengths. It was observed from rate controlled experiments that the Schiff-base modified chitosan/silicone oil suspension behaves like a Bingham-like fluid and has a shear thinning non-Newtonian flow behavior. Results obtained by oscillation experiments revealed that the suspension system has a vibration damping capacity. Additionally, reversible non-linear viscoelastic deformations were detected from creep-recovery tests and it was concluded that the suspension can be classified as a smart material.

## References

- [1] Anan N.A., Hassan S. M., Saad E. M., Butlerl. S., Mostafa S. I., Preparation, characterization and pH-metric measurements of 4-hydroxysalicylidenechitosan Schiff-base complexes of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II) and Au(III). Carbohydr. Res. vol. 346, 775–793, 2011.
- [2] Dede, B., Ozmen, I., Karipcin, F., Synthesis, characterization, catalase functions and DNA cleavage studies of new homo and heteronuclear Schiff base copper(II) complexes, vol. 28, 3967-3974, 2009.
- [3] Cabuk, M., Yavuz, M., Unal, H.İ., Colloidal, electrorheological, and viscoelastic properties of polypyrrole-graft-chitosan biodegradable copolymer, J. Intel. Mater. Syst. Struct. Vol. 26, 1799-1810, 2015.

# **INCORPORATION OF IGNIMBRITE; AHLAT STONE (BITLIS, TURKEY) IN THE MANUFACTURING OF CERAMIC TILES**

Ozgur Cengiz<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Afyon Kocatepe University, Fine Arts Faculty, Dept. of Ceramic, Afyonkarahisar, Türkiye

\*ocengiz@aku.edu.tr

## **ABSTRACT**

In this study, ignimbrite incorporation in ceramic tile compositions was investigated. In the first step, the mineralogical and chemical properties of ignimbrite, known as Bitlis Ahlat stone (Bitlis, Turkey) were determined by means of XRD (X-ray Diffraction) and XRF (X-ray Fluoresans), respectively. The physical and rheological properties, such as grain size distribution, plasticity, colour etc. were determined as well. In the second step, compositions were formulated by using different amounts of ignimbrite according to Seger formulation. Developed compositions were then sintered between 1100°C-1210°C. The sintering behaviour of the compositions was evaluated by non-contact optical dilatometer (ODHT). Final products were analysed by means of scanning electron microscope (SEM) in order to obtain the microstructural evaluation and by XRD (X-ray Diffraction) for phase evolution. Consequently, the technological behaviour of ignimbrite-containing tiles appear to be similar to current ceramic tile, though with better mechanical properties.

**Keywords:** Ignimbrite; Bitlis Ahlat Stone; ceramic tile.

## THE EFFECTS OF LOCAL SINTERED AND FUSED SPINELS ON THERMAL SHOCK BEHAVIOR OF MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> REFRACTORIES

### YERLİ SİNER VE ERGİMİŞ SPİNELİN MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> REFRAKTERLERİN TERMAL ŞOK DAVRANIŞLARINA ETKİSİ

Aslı Çakır<sup>1</sup>, Servet Turan

Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye,

<sup>1</sup> Yeni adres: Kastamonu Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Bölümü, Kastamonu, Türkiye,

E-posta: acakir@kastamonu.edu.tr

<sup>b</sup> Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, Türkiye

E-posta: sturan@anadolu.edu.tr

#### Özet

Bu çalışmada, yerli hammaddeler ile üretilen sinter ve ergimiş spinel kullanımının MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> refrakterlerinin termal şok davranışlarına etkilerini belirlemek amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Yerli hammadde kullanımı ile üretilen refrakterlere kimyasal, fiziksel ve mekanik analizler yapılmıştır. Mukavemet, elastik modül, R, R<sup>''</sup>, R<sup>'''</sup> ve R<sub>st</sub> değerleri üç nokta eğme testi sonuçlarına göre hesaplanmıştır. Yapılan çalışmanın sonucunda ergimiş magnezya ve yerli karışık spinel kullanılarak üretilen refrakterlerin ısı şok değerlerinin standart reçeteden daha iyi olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Sinter MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MgO-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> refrakter, Mekanik Özellikler, Termal Şok Parametreleri

## THE EXPERIMENTAL DETERMINATION OF INTERFACIAL ENERGIES FOR SOLID Zn IN EQUILIBRIUM WITH Zn-Al-Sb LIQUID

SEZEN AKSÖZ, YEMLİHA ALTINTAS\*, ESRA ÖZTÜRK\*\*, KAZIM KEŞLİOĞLU\*\*\*,  
NECMETTİN MARAŞLI\*\*\*\*

Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Nevşehir, Turkey, sezenaksoz@nevsehir.edu.tr

\*Abdullah Gül University, Kayseri, Turkey, yemliha.altintas@agu.edu.tr

\*\*Kocaeli University, Kocaeli, Turkey, esrauluadaoglu@gmail.com

\*\*\*Erciyes University, Kayseri, Turkey, kesli@erciyes.edu.tr

\*\*\*\*Yıldız Technical University, İstanbul, Turkey, nmarasli@yildiz.edu.tr

### ABSTRACT

The equilibrated grain boundary groove shapes of solid Zn in equilibrium with Zn-Al-Sb liquid were observed from a quenched sample by using a radial heat flow apparatus. The Gibbs-Thomson coefficient, solid-liquid interfacial energy and grain boundary energy of the solid Zn were determined from the observed grain boundary groove shapes. The thermal conductivity of the eutectic solid phase for Zn-0.4 at.%Al-0.4 at.%Sb alloy and the thermal conductivity ratio of the liquid phase to the solid phase for Zn-0.4 at.%Al-0.4 at.%Sb alloy at eutectic temperature were also measured with a radial heat flow apparatus and a Bridgman-type growth apparatus, respectively.

**Keywords:** Interfacial Energy, Solidification, Crystal Growth, Alloys



## EXPERIMENTAL MEASUREMENTS OF SOME THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF SOLID CDSB INTERMETALLIC IN THE SN-CD-SB TERNARY ALLOY

SEZEN AKSÖZ, ESRA ÖZTÜRK\*, YEMLIHA ALTINTAS\*\*, KAZIM KEŞLİOĞLU\*\*\*, NECMETTİN MARAŞLI\*\*\*\*

Nevşehir Hacı Bektaş Veli University, Nevşehir, Turkey, sezenaksoz@nevsehir.edu.tr

\* Kocaeli University, Kocaeli, Turkey, esrauluadaoglu@gmail.com

\*\*Abdullah Gül University, Kayseri, Turkey, yemliha.altintas@agu.edu.tr

\*\*\*Erciyes University, Kayseri, Turkey, kesli@erciyes.edu.tr

\*\*\*\*Yıldız Technical University, İstanbul, Turkey, nmarasli@yildiz.edu.tr

### ABSTRACT

In this study some thermophysical properties of Sn-Cd-Sb ternary alloy were investigated. Thermal conductivities of solid and liquid phases of CdSb phase in Sn-Cd-Sb alloy have obtained. The  $K_s$  value of Sn-11.36 at.%Cd-6.80 at.%Sb alloy measured in this work is in accordance with the thermal conductivities of pure Sn, Cd and Sb. Since the composition of Sn is high in Sn-11.36 at.%Cd-6.80 at.%Sb ternary alloy, the thermal conductivity line of measured value is close to line of pure Sn. The GBGSs between solid CdSb and the Sn-Cd-Sb eutectic liquid were viewed.  $\Gamma$ ,  $\sigma_{SL}$  and  $\sigma_{gb}$  of solid CdSb in equilibrium with Sn-Cd-Sb eutectic liquid have been determined. When we compare the experimental thermophysical values determined in this work with the theoretically obtained values, we have seen very good compatibility.

**Keywords:** Alloys, Intermetallics, Interfaces, Thermal Conductivity, Thermal Analysis

## **INVESTIGATION OF TAPE CASTING PARAMETERS FOR ALUMINA-SILICA LAMINATED ARCHITECTURES**

M. SONUC ISLEK, M. SARIOGLU CEBECI, A. OZER\*

Cumhuriyet University, SIVAS

aozer@cumhuriyet.edu.tr, sonuc.islek@gmail.com, sarioglu@cumhuriyet.edu.tr

### **Abstract**

Tape casting is one of the methods that more extensively has been used for producing multilayer ceramics that offers all advantages common to colloidal processing method. Furthermore, the maximum defect size that may occur in the green tape is determined by the tape thickness (generally 100  $\mu\text{m}$ ). The tape casting thickness depends on the height of the doctor blade, viscosity, film speed, and drying and firing shrinkage. In this study,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  powders with average particle size of 3  $\mu\text{m}$  and 1  $\mu\text{m}$ , respectively, were used to prepare powder suspensions/slurries with desired compositions. Poly-vinylbutyral was used as binder, and polyethylene glycol (PEG) as dispersant for all the slips prepared for the tape casting. To complete the tape casting slurries, butylbenzyl-phthalate (BBP) as plasticizer and an azeotropic mixture of acetone/2-propanol as solvent were used. By the time, a highly uniform sheet is formed, the solvent is evaporated, resulting in a dry tape strong enough to be cut and fired. Slurries were tape casted onto a glass where the device was moved at a constant speed of 10 cm/s. The height of the blades was adjusted to 200  $\mu\text{m}$ . The drying of the tapes was carried on at room temperature for 24 h. The dried tapes were cut into 15 mm x 20 mm rectangles and laminated with a pressure of 200 MPa. Symmetric laminates with 31-layers were obtained. The binder burn-out was carried 1000 °C. The sintering was performed 1500 °C 1h. Alumina-silicate layered laminates were sintered at 1400°C and 1500°C for 1 h to obtain half sinterized laminated plaques. The characterization of the laminates were conducted by SEM and XRD for morphology of grains/layers and phase formation with temperature increase, respectively. The on going studies are in progress to evaluate the membrane effects of laminates in environmentally polluted fluids.

# CALCULATION OF GRAIN BOUNDARY ENERGIES OF GALLIUM ARSENIDE WITH FIRST-PRINCIPLES STUDY

Seçkin D. Günay and Çetin Taşseven

Yıldız Technical University, Department of Physics, Faculty of Science, Esenler, Istanbul, Turkey, E-mail: sgunay@yildiz.edu.tr

## Abstract

Grain boundaries are observed in materials when crystals join in a misorientation angle. Existence of grain boundaries in materials change the physical properties of the material when compared with the crystalline phase. There have been studies on this subject especially in semiconductors, like GaAs (gallium arsenide). GaAs has the zinc blende type crystal structure. It is known for its high-efficiency as a solar cell but rarely used because it is too expensive. Like many materials, GaAs usually possess grain boundaries. They have both negative and positive effects on the performance of the solar cell. In this study first principle method is performed to obtain grain boundary energies of the GaAs structure. For this purpose,  $\Sigma = 3$  [111] and  $\Sigma = 5$  [310] tilt grain boundaries in GaAs structure are investigated.

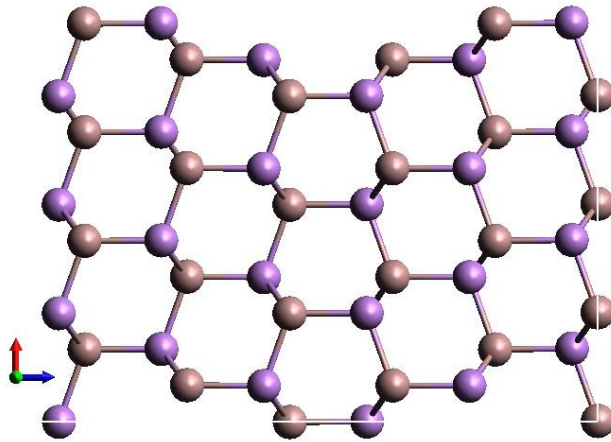


Figure 1.  $\Sigma = 3$  [111] grain boundary of GaAs. Ga and As are brown and purple respectively.

**Keywords:** GaAs, Gallium Arsenide, Grain Boundary, Solar cell, First-principles study

## References

- [1] Cho, N.-H. and Carter, C. B. Structural Features of  $\Sigma=3$  and 9, [110] GaAs Tilt Grain Boundaries, Jpn. J. Appl. Phys. vol. 40, 4458 (2001).
- [2] Cho, N.-H., McKERNAN, S., Wagner, D. K. and Carter, C. B. Grain Boundaries and Antiphase Boundaries in GaAs, J. Phys. Colloques vol. 49, C5-245-C5-250, 1988.

***IMSTEC'16***  
***SPONSORS***

## MTS Criterion™ Üniversal Test Sistemleri



Masaüstü C42 ve C43 Serileri



C44 Serisi



C45 Serisi



Statik Hidrolik C64 Serisi

**Malzeme testinin Dünya lideri MTS ve servis**

**hizmeti kalitesi ile MEGA Danışmanlık'tan yeni Criterion™ Serisi**

- *1 N - 2000 kN Yük Hücresi Seçenekleri*
- *Yüksek Hassasiyetli Kontrol Ünitesi*
- *Gelişmiş MTS TestSuite TW™ Test Yazılımı (Türkçe Dil Seçeneği ile)*
- *Dayanıklı Döküm Gövde ve Koruma Kabini Seçeneği*
- *Ergonomik, Alfa-Nümerik El Kontrol Kumandası*
- *Farklı Uygulamalar ve Test Örnekleri için Fikstürler*
- *Video, Lazer ve Mekanik Ekstensiyometre Seçenekleri*





# **BUEHLER**

An ITW Company



**Buehler World Wide Headquarters**

**E-mail: [info@buehler.com](mailto:info@buehler.com)**

**41 Waukegan Road Lake Bluff, Illinois 60044, USA**

**Tel: 847-295-6500**



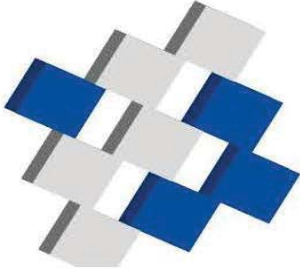
OMS MAKİNA İMALAT SAN. VE TİC. LTD. ŞTİ.  
Özel Organize Sanayi Bölgesi 14. Sokak No:1 Nevşehir / Türkiye

Tel : +90 384 242 92 50 (pbx)

Fax : +90 384 242 92 53 (pbx)

Mail : satis@omsmakina.com

Web : www.omsmakina.com



# RAAGEN

## Malzeme Test Makinaları



DTM-10-B BİYOMEDİKAL YORULMA TEST MAKİNASI



ETM-10-C ELEKTROMEKANİK SÜRÜNME TEST MAKİNASI

- ✓ İnşaat Mühendisliği Sistemleri
- ✓ Ünlversal Sistemler
- ✓ Yatay Çekme Sistemleri
- ✓ Demiryolları Sistemleri
- ✓ Deprem İzolatör Sistemleri
- ✓ Sürünme Sistemleri
- ✓ Burulma Ve Eksenel Burulma Sistemleri
- ✓ Dönel Eğmeli Sistemler
- ✓ Biyomedikal Sistemler
- ✓ Tekstil, Jeotekstil ve Kompozit Malzeme Sistemleri
- ✓ Yenileştirme Çözümleri

- ✓ Veri Toplama ve Kontrol Sistemleri
- ✓ Otomotiv Sistemleri
- ✓ Yazılım Entegrasyon Çözümleri
- ✓ Dinamik Yorulma Sistemleri
- ✓ Çok Eksenli Servo Hidrolik Silindir
- ✓ Aktüatörler



İvedik Organize Sanayi Bölgesi, Arı Sitesi 1469. Sokak No: 41 OSTİM - ANKARA - TURKEY  
Tel:0 312 502 0296 Fax:0 312 502 0297



**%100 Almanya'da tasarlanan ve imal edilen ATM GmbH ürünü** tüm metalografik numune hazırlama cihazları kullanıcı için kolaylık, çabukluk ve uzun ömür kriterleri dikkate alınarak yüksek kalite ile üretilmiştir.



Dünyanın en iyi sertlik ölçüm cihazları imalatçılarından birisi olan Qness GmbH' ta sertlik ölçüm uygulamalarının bütün çözümleri bulunmaktadır.



Mekanik test cihazlarında Avrupa lideri olan Test GmbH firması çekme, basma, eğme, yorulma, sürtünme katsayısı ölçüm çözümleriyle ihtiyaçlarınıza karşılık vermektedir.



Newsonic GmbH firması ALMANYA'da kendi üretimi olan portatif sertlik ölçüm cihazları ile sertlik ölçüm çözümlerinizde hız beklentilerinize çözüm olmaktadır.



UTS Design firması T10/T20 model Tribometer cihazıyla, Triboloji testlerinde hassas, tekrar edilebilirliği yüksek çözümler sunmaktadır. MODÜLERİ AKADEMİKİ GELİŞİME AÇIK!



DYCOMETAL firması iklimlendirme konusunda size uygun çözümler sunmaktadır. Klimatik kabinler, tuz testi, nem testi deneyleri için uygun çözümler sunmaktadır.



WANCE firması tasarım ve üretimdeki üstün deneyimiyle mekanik test cihazları (çekme, basma, eğme, yorulma), Charpy, Izod darbe testi ve yüksek ağırlık düşme testi cihazları, sürtünme katsayısı ölçüm cihazları üretiminde uygun fiyatlı çözümler sunmaktadır.

MAK ELEKTRONİK Malzeme Analiz ve Kalite Kontrol Cihazları Dış Tic. Ltd. Şti. Cennet Şahabettin Sokak, No: 39, 34718 Koşuyolu, Kadıköy / İSTANBUL  
Tel: 0216-402 10 34 (pbx), Faks: 0216-402 10 35  
malzeme@makelektronik.com.tr,  
info@makelektronik.com.tr,  
www.makelektronik.com.tr



Ankara Tel : +90 312 219 22 00  
İstanbul Tel : +90 216 456 00 55  
www.atomikateknik.com



### TESCAN VEGA 3 SEM Taramalı Elektron Mikroskobu

VEGA serisi günümüzün araştırma ve sanayi ihtiyaçlarını karşılamak için geliştirilmiş geniş spektrumlu bir SEM cihazıdır. 10 yıllık bir çalışmanın eseri olarak ortaya çıkan 3. nesil VEGA 3 ,Vega serisi cihazların sonucusudur. Bu yeni nesil cihaz, daha hızlı görüntü elde etmek için son teknoloji elektronik aksamlar ile donatılmış en iyi fiyat-performans oranını kullanıcılarına sunmaktadır.

### PANALYTICAL ZETIUM XRF X-Ray Floresans Spektrometresi

X-ışını floresans spektrometresi (XRF) katı, sıvı ve toz numuneler dahil olmak üzere çok geniş bir malzeme yelpazesinde analiz yeteneğine sahiptir. En yoğun proses kontrol ve Ar-Ge uygulamalarında kullanılmak üzere tasarlanan Zetium, yüksek kaliteli tasarım ve Bor - Amerikanyum aralığında PPM'den yüzdeye kadar uzanan aralıkta ölçüm kapasitesi ile pazarında lider malzeme analizinde devrim niteliğinde bir buluştur. Sisteme EDX modülü de eklenebilmektedir. Bu sayede ağır elementlerde hassasiyet ve analizlerde hız artımı sağlanmıştır.





## Potansiyostat / Galvanostat / ZRA Modelleri



### Reference Serisi



Reference 600+



Reference 3000



Reference 3000AE



Reference 30k Booster

Akım Aralığı Sayısı	11	11	11	5
Akım Aralığı	60 pA - 600 mA	300 pA - 3 A	300 pA - 3 A	± 30 A
Maksimum Akım Hassasiyeti	20 aA (10 <sup>-18</sup> A)	100 aA (10 <sup>-18</sup> A)	100 aA (10 <sup>-18</sup> A)	-
Çalışma / Uygulama Potans.	± 22 V / ± 11 V	± 32 V / ± 32 V *	± 32 V / ± 32 V	+20 V, -2.5 V
EIS Frekansı	10 µHz - 5 MHz	10 µHz - 1 MHz	10 µHz - 1 MHz	> 200 kHz
Teknikler	Tüm teknikleri içermektedir (PHE200, PV220, EIS300, DC105, PWR800, ESA400, EN120, EFM140, CPT110, eChemAC Toolkit)			

### INTERFACE Serisi



Interface (IFC) 1000

Interface 1000B  
PHE200, PV220, eChemBasic

Interface 1000A  
+ DC105, PWR800, ESA400, EN120, EFM140, CPT110, eChemDC

Interface 1000E  
+ EIS, eChemAC



Interface (IFC) 5000

Interface 5000B  
PWR800, Galv. EIS <20kHz

Interface 5000E  
PHE200, PV220, DC105, PWR800, EIS300, ESA400, EN120, EFM140, CPT110, eChemAC

Akım Aralığı Sayısı	9	6
Akım Aralığı	10 nA - 1 A	50 µA - 5 A
Maksimum Akım Hassasiyeti	3.3 fA (10 <sup>-15</sup> A)	150 pA (10 <sup>-12</sup> A)
Çalışma / Uygulama Potans.	± 20 V / ± 12 V	± 6 V / ± 6 V
EIS Frekansı	10 µHz - 1 MHz	10 µHz - 1 MHz

Ankara Merkez: Dikmen Cad. No:313/19-20 06450, Dikmen/ANKARA Tel:0312 482 20 00 Faks: 0312 482 00 20  
İstanbul Ofis: 0530 434 37 60 | [www.referanskimya.com](http://www.referanskimya.com) | [www.elektrokimya.com](http://www.elektrokimya.com) | [info@referanskimya.com](mailto:info@referanskimya.com)



# BLOKBİMS®

0,118  
W/mK



BSB-15

0,106  
W/mK



KLB-19

0,139  
W/mK



KLB-30

Klima Blok Serisiyle Montalamaya Son

LENTO BLOK  
Ürünlerimiz Patentlidir.



Doğa Dostu

444 8 BMS (267)

ERTAS GRUP



# NIKON METROLOJİ ÇÖZÜMLERİ GENEL BAKIŞ



NIKON METROLOGY | VISION BEYOND PRECISION

☎ 0 216 660 03 15

🌐 [www.karfo-endustriyel.com.tr](http://www.karfo-endustriyel.com.tr)



**Nevşehir Fabrika**

**Adres:** Organize Sanayi Bölgesi (Aksaray yolu 10.km.) NEVŞEHİR

**Telefon:** 0384 242 91 80 (pbx 10 hat)

**Fax:** 0384 242 91 90

**E- Mail:** [nevsac@nevsac.com](mailto:nevsac@nevsac.com) - [nevsacmetal@hotmail.com](mailto:nevsacmetal@hotmail.com)





International Conference on  
Material Science and Technology  
in Cappadocia



International Conference on  
Material Science and Technology  
in Cappadocia



International Conference on  
Material Science and Technology  
in Cappadocia



**BAYEM**  
AJANS & PROMOSYON



**MEGA**  
**WEDA**  
DANISMANLIK TEMSİLCİLİK  
DİŞ TİCARET A.Ş.

