

# Plazma Püskürtme Yöntemiyle AISI 304 Paslanmaz Çelik Yüzeyinde Elde Edilen ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- % 13TiO<sub>2</sub> Kompozit Kaplamasının Mikroyapı Özellikleri

Serkan Islak<sup>1</sup> ve Soner Buytoz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kastamonu Üniversitesi, Cide Rifat Ilgaz Meslek Yüksekokulu, 37100 Kastamonu, Türkiye, sislak@kastamonu.edu.tr

<sup>2</sup>Fırat Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü, 23100 Elazığ, Türkiye, sbuytoz@gmail.com

## 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

**Abstract**—In this study, ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13 % TiO<sub>2</sub> composite coatings that various proportions of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13 wt. % TiO<sub>2</sub> were reinforced into ZrO<sub>2</sub> matrix powder were formed on the AISI 304 stainless steel surface by plasma spray. Microstructure and phase composition of coatings was determined by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) analysis. Lamellae and porous microstructures were obtained in the coatings. In addition, a small amount of unmelted particles, partially melted and fully melted regions in microstructure of coatings were observed. With the increasing addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, a decrease in the pores was observed. XRD analysis results showed the formation of ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>0.52</sub>Zr<sub>0.48</sub>O<sub>1.74</sub>, ZrTiO<sub>4</sub>, Al<sub>0.18</sub>Zr<sub>0.82</sub>O<sub>1.91</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>Zr<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>Ti and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases in the coating layer. In compare to the substrate, microhardness of coating layer is 4-5 times more. Maximum hardness value of coating layer was measured as the HV 1136.

**Keywords**—Plasma spray, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 13 wt. %TiO<sub>2</sub>, microstructure

## I. GİRİŞ

Plazma püskürtme yöntemi; bir tungsten (katod (-)) ile bakır nozul (anot (+)) arasında oluşan arkta geçen diatomik gazların (argon-hidrojen karışımı) iyonize olup, 15.000 °C-25.000 °C'ye kadar varabilen plazma sıcaklığında tozların kaplanacak malzeme yüzeyine püskürtülmesi işlemidir [1-3]. Plazma püskürtme, yüzeydeki bozulmaları azaltmak için çeşitli makine parçalarına etkin ve ekonomik olarak uygulanmaktadır [4]. Bu yöntemde tozların tamamen ya da kısmen ergimesi onların ısıl özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Sistemin aşırı yüksek ısıtma ve soğutma oranlarında kontrol edilebilirliği, bu yöntemle metalik, metalik olmayan ve seramiklerin ve kombinasyonlarıyla yapılan kaplamaların üretilmesine imkân tanır [5]. Plazma püskürtme yönteminde, yüksek sıcaklıktaki kimyasal kararlılık, mükemmel aşınma

direnci ve korozyona karşı dayanıklılığından dolayı seramik (özellikle oksit esaslı) esaslı tozlar, metalik tozlara nazaran daha çok kullanılır [6]. Bu şekildeki oksit kaplamalarda kaplama katının alt malzemeye bağlanması metalik olmayan karakterdedir. Oksit kaplamaların iyonik bağ karakterli olması; ara yüzeydeki uyumlu kafes düzlemlerinin oluşmasını önlemektedir. Bunun sonucunda kaplamada gerilim yoğunlaşması meydana gelir. Bu olumsuz etkiyi önlemek için ince bir ara tabaka kullanılması yararlı olmaktadır. Ara tabakalar kullanılarak elde edilen oksit esaslı kaplamalar ile alt malzeme arasındaki ısıl genleşme katsayısı gradyentindeki değişim en aza indirilir [1,7-9].

Korozif ve termal şartlara karşı yüksek dayanımlı, nispeten düşük yoğunluklu ve yüksek sertliğe sahip seramik malzemeler mevcut özelliklerinden dolayı polimerik ve metalik malzemelere göre daha çok tercih edilirler. Alüminyum oksit, zirkonyum oksit, titanyum oksit, krom oksit, silisyum oksit ve yitrium oksit gibi seramik malzemeler, malzemelerin aşınma, erozyon, kaviteasyon ve korozyon dirençlerini geliştirmek için yüzey kaplama malzemeleri olarak genişçe kullanılmaktadırlar. Bu tip malzemelere özellikle aşınma ve korozyona karşı direnç istenen uygulamalarda ihtiyaç duyulmaktadır [6, 10,11].

Plazma püskürtme sistemiyle ZrO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> kaplamaları yaygın olarak üretilmektedir. Fervel ve arkadaşları (1999) 25CD4 çeliği üzerine plazma püskürtme yöntemiyle Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/Cu seramik-metal karışım tozları kaplamışlardır. Karışımda titanyum oksit miktarındaki artış ile sertlikte düşüş olmasına rağmen toklukta artış sağlanarak aşınma direncinde iyileşme kaydedilmiştir. Bununla birlikte, Cu ilavesiyle yine sertlikte düşüş ve gözeneklilikte de azalma olmuştur [12]. Paslanmaz çelik yüzeyinde üretilen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZrO<sub>2</sub> oksit-seramik kaplamaların elektriksel testleri sonucunda dielektrik malzeme olarak kullanılabilceği sonucu rapor edilmiştir [13]. Dejang ve arkadaşları (2010) orta karbonlu çelik üzerinde plazma püskürtme yöntemi ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/xTiO<sub>2</sub> (x=0, 3, 13 ve 20) esaslı kaplamaların aşınma ve kırılma tokluğunu araştırmışlardır. Artan TiO<sub>2</sub> miktarı ile sertlik ve sürtünme katsayısında düşüş olduğu ve kırılma tokluğunda ise artış olduğunu tespit etmişler ve TiO<sub>2</sub>'in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamaların mekanik ve tribolojik özellikleri açısından önemini

vurgulamışlardır [14]. Seramik ve oksit esaslı kaplamaların mekanik özellikleri, yapılacak ilave ergitme işlemi ile daha da arttırılmaktadır. Iwaszko (2006) plazma püskürtme yöntemi ile X5CrNi18-10 çeliği üzerinde alümina-titanyum oksit kaplamalarını üretip TIG kaynağı ve CO<sub>2</sub> lazer kaynağı ile kaplamayı tekrar ergitmişlerdir. Plazma püskürtme ile elde edilen kaplamaların sertliği 1400 HV<sub>0,5</sub> iken; TIG ve lazer kaynağı ile ergitme sonrası sertlik 1700-1900 HV<sub>0,5</sub> değerine yükselmiştir. Son ergitme işlemleri ile 4-6 katlık bir aşınma direncinde artış gözlenmiştir [15]. Li ve arkadaşları (2010) AZ91D magnezyum alaşımı üzerinde plazma püskürtme ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13TiO<sub>2</sub> seramik kaplamasını üretip; son işlem olarak CO<sub>2</sub> lazer yöntemi ile kaplama katını ergitmişlerdir. Yapılan işlem sonrası seramik kaplamanın sertliğinde daha yüksek bir artış gözlenmiştir. Plazma püskürtme ile oluşan  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazı, lazerle ergitme işlemi sonrası daha kararlı olan  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazına dönüşmüştür [16].

Termal püskürtme teknolojisi, termal bariyer kaplamaları ve aşınmaya dirençli kaplamalar olarak genişçe kullanılmıştır. Özellikle de zirconia (ZrO<sub>2</sub>) kaplamsı metalik yapıların yüksek sıcaklıkta dayanabilirliği için termal bariyer kaplamaları olarak üstün özelliklere sahiptir [17]. Otomotiv endüstrisinde plazma esaslı seramik kaplamaları piston ve valf gibi bileşenlerin termal koruması için başarılı bir şekilde geliştirilmiştir. Bu kaplamalar abrazyonu, yüksek sıcaklıkta aşınmayı ve sürtünmeyi azaltmayı sağlamak için kullanılırlar [18]. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramik tozlarına yitria ile dengelenmiş ZrO<sub>2</sub> tozu karıştırılarak plazma püskürtme tekniği ile termal bariyer kaplamaları (TBC) üretilmektedir. TBC kaplamaları, alt malzeme üzerine bağlayıcı tabaka, onun üzerine  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplaması ve nihai son kat olarak da yitria ile dengelenmiş zirkonya (YSZ) şeklinde elde edilmektedir [19]. Shanmugavelayutham ve arkadaşları (2006), ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> termal bariyer kaplamalarını plazma püskürtme yöntemini kullanarak paslanmaz çelik alt malzemeler üzerinde üretmişlerdir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranı % 0-100 arasında değiştirilmiştir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı arttıkça sertlik 1083-1371 HV arasında değişmiştir. Adhesiv dayanım Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> artışı ile azalmış, aşınma direnci ise artmış ve kaplamadaki gözenek oranı ise azalmıştır [20].

Plazma püskürtme yöntemi ile üretilen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamaları biyomedikal amaçlı da kullanılmaktadır. Biyomalzemenin işlev gördüğü yer ile uyum içinde olması gerekir. Bu yüzden biyomalzemenin yüzeyinin modifikasyonu son derece önemlidir. Örneğin östenitik paslanmaz çelik, kobalt-krom alaşımları ve titanyum alaşımları gibi metalik malzemeler cerrahi implant malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunlar içerisinden özellikle AISI 316 paslanmaz çeliği ucuz, kolay üretilebilir ve mükemmel korozyon direnci gibi özelliklere sahiptir. Fakat bu östenitik paslanmaz çelikler uzun süreli uygulamalarda agresif biyolojik etkilere maruz kalarak bozulurlar. Plazma püskürtme ile oksit kaplamalar yapılarak bu malzemelerin yüzey özellikleri geliştirilmektedir [8, 21-22].

Bu çalışmada AISI 304 paslanmaz çelik yüzeyine plazma püskürtme yöntemi kullanılarak ZrO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> oksit kaplamaları üretildi. ZrO<sub>2</sub> matrisine değişik yüzde ağırlık oranlarında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> ilave edildi. İlave miktarına bağlı

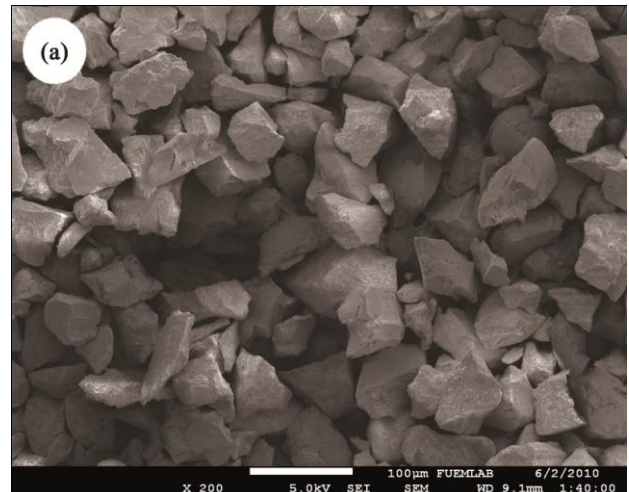
olarak mikroyapı ve mikrosertlik değişimleri deneysel olarak araştırıldı. Mikroyapı ve faz özellikleri optik mikroskop (OM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım spektrometresi (EDS) ve X-ışın difraktogramı (XRD) analizleri ile belirlendi. Mikrosertlik değişimi kaplama bölgesinden alt malzemeye doğru bir hat boyunca ölçüldü.

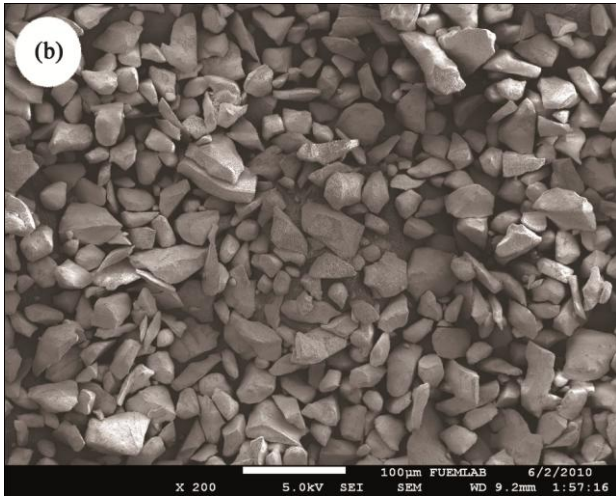
## II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Alt malzeme olarak 20 mm çapında 100 mm boyunda, 0.035 C, 0.40 Si, 18.57 Cr, 8.73 Ni, 1.24 Mn ve geri kalan Fe kimyasal bileşimine sahip AISI 304 paslanmaz çelik kullanıldı. Plazma püskürtme yöntemi kullanılarak sırasıyla -90+30  $\mu$ m ve -53+15  $\mu$ m tane boyutlarına sahip ZrO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13 wt%TiO<sub>2</sub> oksit tozları alt malzeme üzerine kaplanmıştır. Bağlayıcı tabaka tozu olarak -53+11  $\mu$ m tane boyutlu Ni-20Cr (suda atomize edilmiş) metalik alaşım tozu kullanıldı. Kaplama işleminde kullanılan tozların karışım oranları Tablo 1'de verilmiştir. Kaplamada kullanılan oksit tozların SEM fotoğrafları Şekil 1'de, XRD analizleri ise Şekil 2'de görülmektedir. Şekil 1'de de görüleceği gibi seramik ve oksit tozları düzensiz keskin köşeli olmakla birlikte, tane boyutlarında ise farklılıklar vardır. Metalik alt malzeme ile oksit kaplama arasında daha iyi bir bağlanma oluşturmak için alt malzeme 24-35 mesh arasındaki tane boyutuna sahip Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kumu ile kumlama işlemine tabi tutuldu. Oksit kaplama katı ile alt malzeme arasında yaklaşık 20  $\mu$ m kalınlığında Ni-20Cr bağlayıcı tabakası oluşturuldu. Son olarak 100  $\mu$ m kalınlığında ZrO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13 wt% TiO<sub>2</sub> toz karışımından oluşan oksit kaplaması bağlayıcı tabaka üzerinde üretildi.

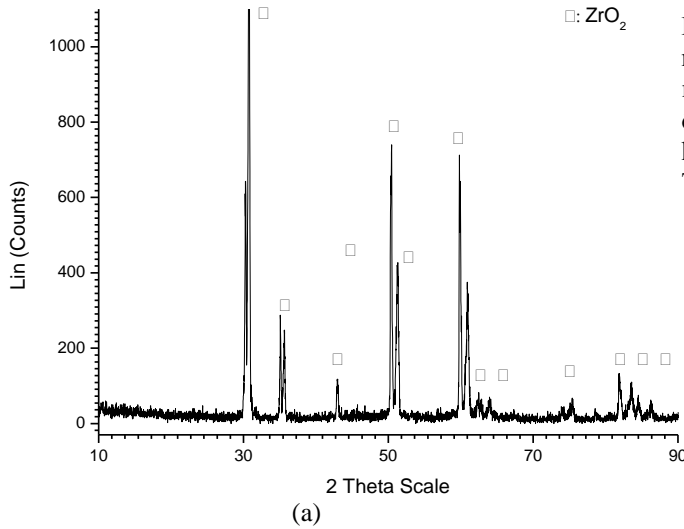
Tablo 1: Kaplama tozlarının karışım oranları

Numune	Karışım oranları	
	ZrO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 13 TiO <sub>2</sub> (%)
S <sub>1</sub>	100	0
S <sub>2</sub>	60	40
S <sub>3</sub>	40	60

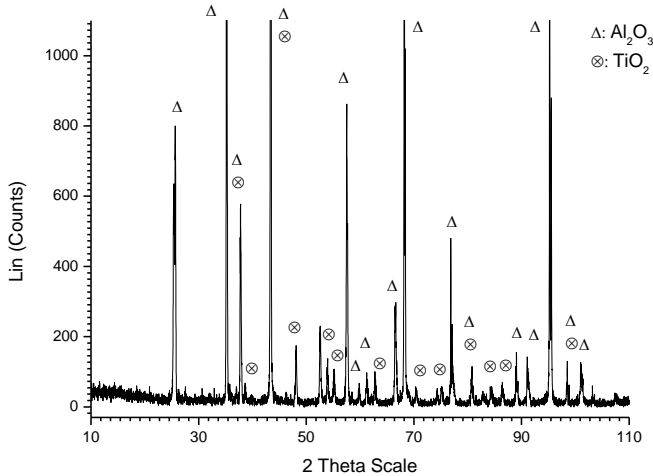




Şekil 1: Kaplamada kullanılan tozların SEM fotoğrafları (a)  $ZrO_2$  tozu, (b)  $Al_2O_3-13 TiO_2$  tozu.



(a)



(b)

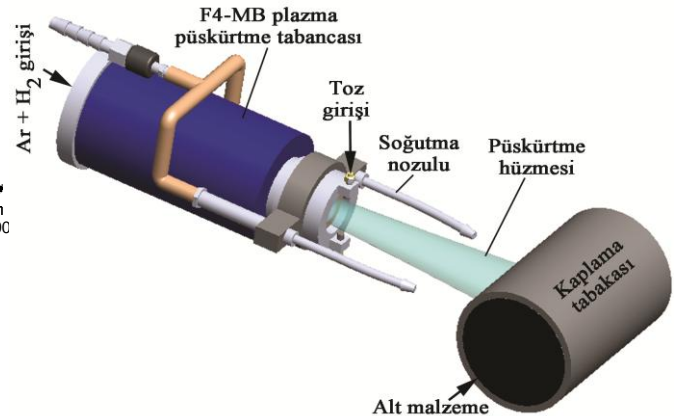
Şekil 2: Kaplama tozlarının XRD grafikleri; (a)  $ZrO_2$  ve (b)  $Al_2O_3-13 TiO_2$  tozu

Hem bağlayıcı hem de oksit kaplama tabakasının üretilmesinde 55 kW gücüne sahip Sulzer Metco F4-MB

atmosferik plazma püskürtme kaplama sistemi kullanıldı. Plazma püskürtme kaplama işleminin prensip şeması Şekil 3'de görülmektedir. Oksit kaplamaların üretim parametreleri Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tüm kaplamalarda plazma huzmesinin üretilmesinde kullanılan argon gazının akış oranı 35 l/dak. olarak ayarlanmıştır. Plazma püskürtme tabancası, püskürtme mesafesi 75 mm olacak şekilde sabitlenmiştir. Kaplama tozları tabancaya dıştan enjekte edilmiştir. Enjekte edilen tozlar plazma akışına paralel olacak şekilde yönlendirilmiştir. Kaplama tozu besleme oranı 45 gr/dak,  $H_2$  gazı akış oranı 9-11 l/dak ve taşıyıcı gaz oranı 3 l/dak olarak ayarlanmıştır.

Metaloğrafi incelemeleri için, numuneler kaplama yönüne dik bir şekildeki kesit bölgeden alınmıştır. Elde edilen metalografi numuneleri 80-1200 mesh'lik zımpara kâğıdına tutularak yüzeyleri temizlenmiştir. Daha sonra 1 ve 6  $\mu m$ 'lik elmas pasta ve inceltici yardımıyla yan kesit yüzeyleri parlatılmıştır. Mikroyapısal incelemeler için numuneler  $HNO_3$  ve alkol karışımı çözeltide elektrolitik olarak dağlanmıştır. Her bir kaplamada, mikroyapı ve faz analizi için optik mikroskop (OM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını difraksiyonu (XRD) analizlerden faydalanılmıştır. Sertlik ölçümü kaplamanın üst yüzeyinden alt malzemeye doğru bir hat boyunca 10 sn bekleme süresinde ve 200 gr yük ile Future-Tech FM 700 marka mikrosertlik cihazıyla yapılmıştır.



Şekil 3: Plazma püskürtme kaplama işleminin prensip şeması

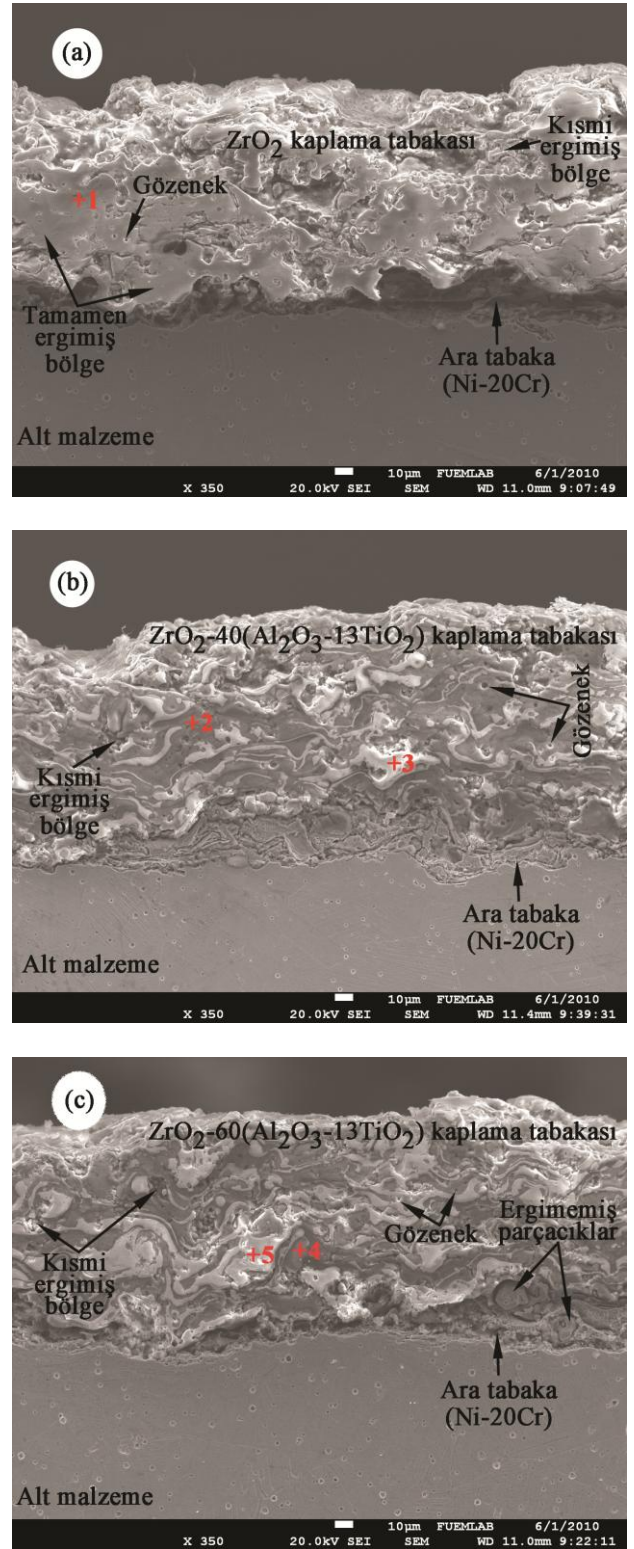
Tablo 2: Üretim parametreleri

Parametreler	
Plazma püskürtme tabancası	Sulzer-Metco F4
Akım (A)	580
Gerilim (V)	60-65
Ar gazı akışı (l/dak.)	35
$H_2$ gazı akışı (l/dak.)	9-11
Püskürtme mesafesi (mm)	75
Toz besleme miktarı (gr/dak.)	45
Taşıyıcı gaz (Ar) akışı (l/dak.)	3.0

## III. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Plazma püskürtme yöntemi ile üretilen ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-40(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13 wt.% TiO<sub>2</sub>) ve ZrO<sub>2</sub>-60(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13 wt.% TiO<sub>2</sub>) kaplamalarının SEM fotoğrafları Şekil 4’de verilmiştir. Kaplamalar genel olarak, oksit kaplama tabakası, ara tabaka ve alt malzeme olarak üç bölgeden oluşmuştur. Her üç seramik kaplamasında da, ısıl püskürtme kaplamalarında çok iyi bilinen ve ergiyik haldeki metal damlacıkların alt malzemeye çarpıp, sürekli bir şekilde ıslatmasıyla oluşan lamelli mikroyapı görülmektedir [23, 24]. Lamelli yapı, ergiyik haldeki partiküllerin alt malzemeye çarpması, deformasyona uğraması ve katılaşması şeklinde meydana gelir. [1, 2]. Kuroda ve Kobayashi’ye göre [18] lameller alt malzemeye paralel olarak oluşur ve lamellerin orta kısmı kalın, uç kısımlara doğru ise kalınlık azalmaktadır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13TiO<sub>2</sub>’ün artmasıyla lamelli yapıda daha iyi bir homojenlik SEM fotoğraflarından görülmektedir. Bolelli ve arkadaşları (2006) plazma püskürtme ile ürettikleri Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub> kaplamasında TiO<sub>2</sub>’in ergiyerek kısmen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile karışıp, farklı TiO<sub>2</sub> miktarına sahip lamelli yapının oluştuğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca TiO<sub>2</sub>’in sıçrayan partiküller arasında iyi bir yapışma sağladığını açıklamışlardır [25]. Kaplamaların tümünde gözenek oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4). Bu gözenek oluşumu genel olarak tüm ısıl püskürtme kaplamalarında meydana gelmektedir [26-28]. Gözeneklilik, yetersiz dolgu ve pürüzlü kaplama yüzeyine çarpan ergiyik partiküllerin ıslatma kabiliyetinin yetersiz olmasından kaynaklanmaktadır [29]. Gözenek miktarı, alt malzemenin yüzey pürüzlülüğü, püskürtme mesafesi, alt malzeme sıcaklığı ve kaplama kalınlığına bağlı olarak değişmektedir [30]. Bu çalışmada püskürtme parametreleri sabit seçildiği için gözeneklerdeki değişim Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13TiO<sub>2</sub> miktarına bağlı olarak değişmiştir. Artan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13TiO<sub>2</sub> miktarı ile gözenek miktarının azaldığı Şekil 4’deki SEM fotoğraflarından görülmektedir. Zhang ve Kobayashi (2009) plazma püskürtme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub> kaplamalarını üretmişler ve artan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı ile gözenekliliğin azaldığını tespit etmişlerdir. Bu durum, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ in ısıl iletkenliğinin ZrO<sub>2</sub>’ den fazla olmasıyla açıklanmıştır [31].

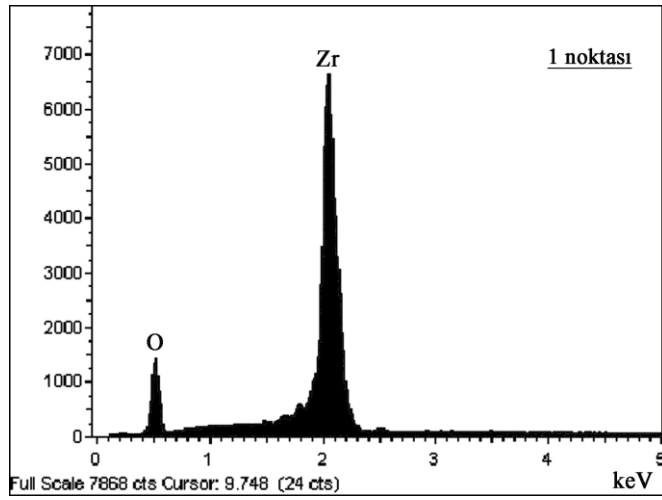
Kaplamalarda ergimemiş, kısmi ve tamamen ergimiş bölgeler SEM fotoğrafından görülmektedir. Bağlama tabakasından kaplamanın üst kısmına doğru gözeneklilik azalmıştır. Bu durum tüm kaplamalarda meydana gelmiştir. Shanmugavelayutham ve Kobayashi (2007) SUS304 çeliği üzerinde ürettikleri zirkonya-alümina esaslı termal bariyer kaplamalarında bağlama tabakasından kaplamanın üst kısmına doğru gözenekliliğin azaldığını tespit etmişlerdir [32].



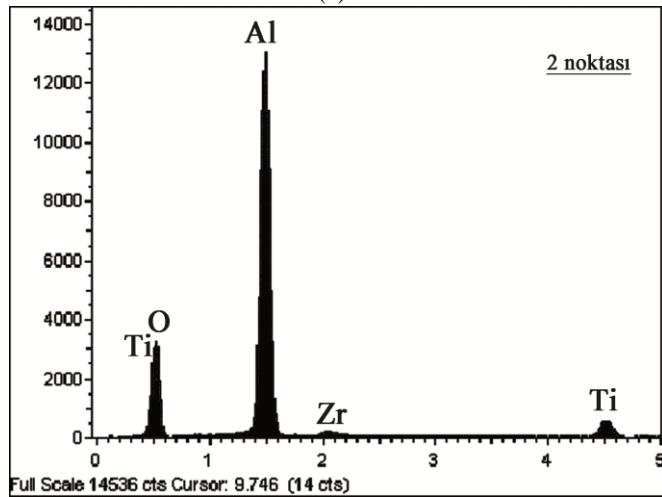
Şekil 4: ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaplamalarının SEM fotoğrafı

Şekil 5’de ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esaslı kaplamaların EDS analiz grafikleri verilmiştir. ZrO<sub>2</sub> kaplamasında 1 noktasının EDS analizi % 55.12 Zr ve % 44.88 O şeklindedir. ZrO<sub>2</sub>-40(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13TiO<sub>2</sub>) kaplamasında 2 noktasının EDS analizi % 34.96 Al, % 4.56 Ti, % 1.77 Zr ve % 58.70 O; 3 noktasının ise % 2.95 Al, % 0.48 Ti, % 52.26 Zr ve % 44.31 O olarak tespit

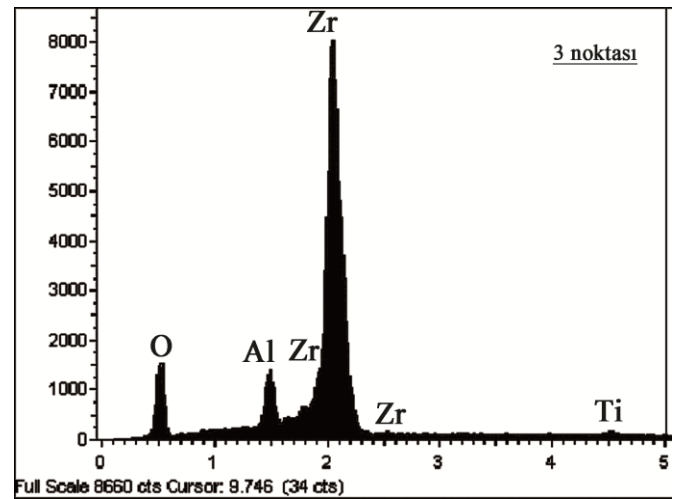
edilmiştir.  $ZrO_2$ -60( $Al_2O_3$ -13 $TiO_2$ ) esaslı kompozit kaplamada 4 noktasının EDS analizi % 35.68 Al, % 8.68 Ti, % 0.80 Zr ve % 54.85 O; 5 noktasının EDS analizi ise % 1.96 Al, % 0.32 Ti, % 57.39 Zr ve % 40.33 O olarak belirlenmiştir. Bu kaplamaların (1 nolu kaplama hariç) mikroyapısındaki koyu bölgeler  $Al_2O_3/TiO_2$  bakımından, açık renkli bölgeler ise  $ZrO_2$  bakımından zengindir. Bu durumu EDS analizleri de desteklemektedir.  $Al_2O_3$ -13 $TiO_2$  tozunun artan ilavesinde mikroyapıda Al ve Ti miktarı artmıştır.



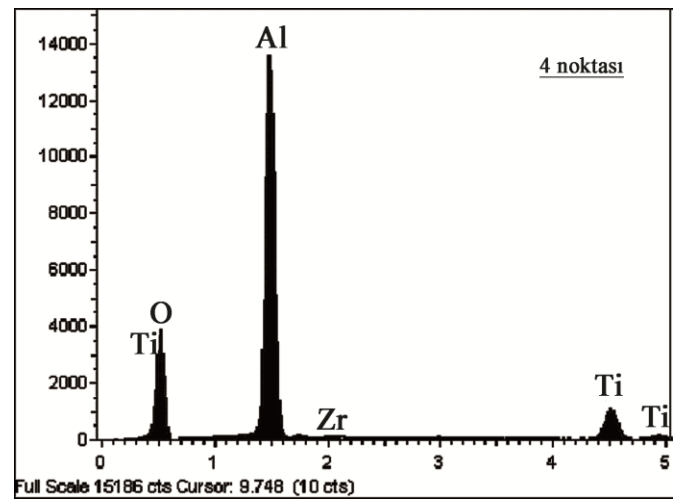
(a)



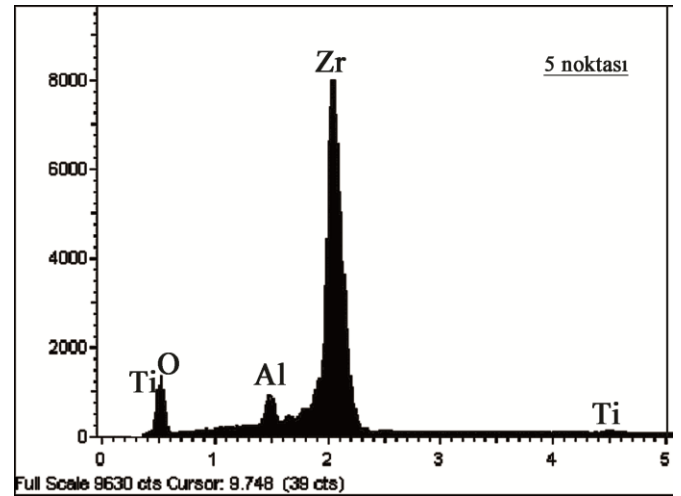
(b)



(c)



(d)

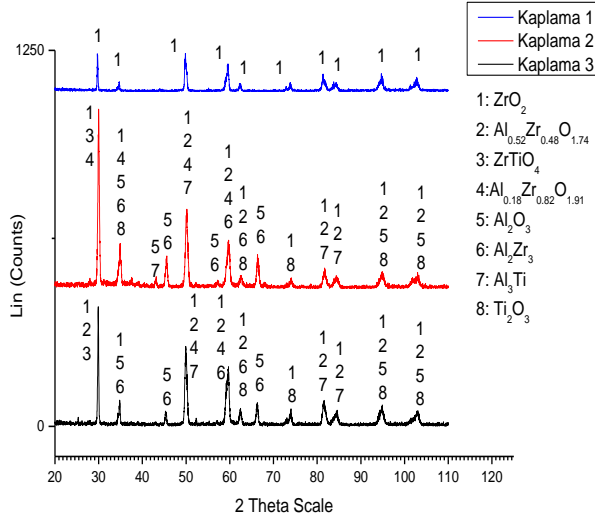


(e)

Şekil 5:  $ZrO_2/Al_2O_3$  kaplamalarının EDS analizi

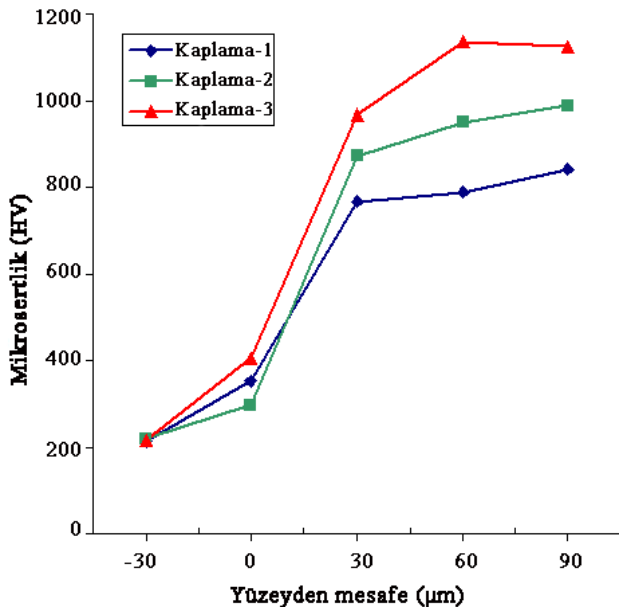
Plazma püskürtme ile üretilen  $ZrO_2/Al_2O_3$  esaslı kompozit kaplamaların XRD grafiği Şekil 6'da verilmiştir. Kaplamalarda  $ZrO_2$ ,  $Al_{0.52}Zr_{0.48}O_{1.74}$ ,  $ZrTiO_4$ ,  $Al_{0.18}Zr_{0.82}O_{1.91}$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Al_2Zr_3$ ,  $Al_3Ti$  ve  $Ti_2O_3$  fazları oluşmuştur.  $ZrO_2$  ve

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> haricinde oluşan ikili ve üçlü fazlar kaplama işlemi öncesi tozların bir araya yığılmalarını önlemek için homojen olarak karıştırıldığını göstermektedir. Bu şekilde tozların birbiriyle temas alanı artırılmış ve böylece reaksiyona girmeleri sağlanmıştır.



Şekil 6: Plazma püskürtme kaplamalarının XRD grafiği

Şekil 7’de plazma püskürtme kaplamalarının mesafeye bağlı olarak mikrosertlik değişim grafiği verilmiştir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13TiO<sub>2</sub> tozunun ilavesinin artışına bağlı olarak sertlikte artış gözlenmiştir. Kaplama 1, 2 ve 3 nolu kaplamaların ölçülen maksimum mikrosertlikleri sırasıyla 842 HV, 988 HV ve 1136 HV şeklindedir. Alt malzemeye göre 4-5 katlık bir artış ölçülmüştür. Bu durum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün artışı ile tamamen ergimiş bölgelerde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’ün varlığının artması ve gözenekliliğin azalması ile açıklanabilir. Çünkü alüminyum oksit partikülleri zirkonyum oksit partiküllerinden daha serttir [31-32].



Şekil 7: Seramik esaslı kaplamaların mikrosertlik profili

#### IV. GENEL SONUÇLAR

ZrO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13 wt% TiO<sub>2</sub> oksit esaslı kaplamalar, AISI 304 paslanmaz çeliği üzerinde plazma püskürtme sistemi kullanılarak üretildi. Kaplama kalınlığı oksit kaplama tabakası ve bağlayıcı tabaka (Ni-20Cr) olarak sırasıyla 100 µm ve 20 µm olarak ölçüldü. Lamelli ve tabakalı bir mikroyapı elde edilmiştir. Mikroyapıda az miktarda ergimemiş partiküller, kısmi ergimiş, tamamen ergimiş bölgeler ve gözenek gözlenmiştir. Artan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> ilavesi ile SEM fotoğraflarından gözeneklerin azaldığı tespit edilmiştir. Plazma püskürtme ile üretilen kaplamalarda ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>0.52</sub>Zr<sub>0.48</sub>O<sub>1.74</sub>, ZrTiO<sub>4</sub>, Al<sub>0.18</sub>Zr<sub>0.82</sub>O<sub>1.91</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>Zr<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>Ti ve Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazları oluşmuştur. Kaplamaların sertlik değerlerinde alt malzemeye nazaran 4-5 katlık bir artış belirlenmiştir. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>’ün karışım oranı arttığında buna paralel olarak mikro sertlikte de artış olmuştur. % 60 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> karışım oranlı kaplamalarda maksimum sertlik olarak 1136 HV değeri ölçülmüştür.

#### TEŞEKKÜR

Plazma püskürtme numunelerinin elde edilmesinde yardımcı olan SENKRON Metal & Seramik Kaplama San. Tic. Ltd. Şti.’ye teşekkür ederiz.

#### KAYNAKLAR

- [1] Heimann, R.B., Plasma-spray coating, VCH, New York, 1996.
- [2] Pawlowski, L., The science and engineering of thermal spray coatings, 2008, John Wiley & Sons, Ltd., England.
- [3] Pantelis, D.I., Psyllaki, P., Alexopoulos, N., Tribological behaviour of plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings under severe wear conditions, Wear 237, 2000, 197-204.
- [4] Song, E.P., Ahn, J., Lee, S., Kim, N.J., Effects of critical plasma spray parameter and spray distance on wear resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8 wt.%TiO<sub>2</sub> coatings plasma-sprayed with nanopowders, Surface and Coatings Technology 202, 2008, 3625-3632.
- [5] Datye, A., Koneti, S., Gomes, G., Wu, K.H., Lin, H.T., Synthesis and characterization of aluminum oxide-boron carbide coatings by air plasma spraying, Ceramics International 36, 2010, 1517-1522.
- [6] Wang, Y., Jiang, S., Wang, M., Wang, S., Xiao, T.D., Strutt, P.R., Abrasive wear characteristic of plasma sprayed nanostructured alumina/titania coatings, Wear 237, 2000, 176-185.
- [7] Goller, G., The effect of bond coat on mechanical properties of plasma sprayed bioglass-titanium coatings, Ceramics International 30, 2004, 351-355.
- [8] Yılmaz, Ş., Ipek, M., Celebi, G.F., Bindal, C., The effect of bond coat on mechanical properties of plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13 wt% TiO<sub>2</sub> coatings on AISI 316L stainless steel, Vacuum, Volume 77, 2005, 315-321.
- [9] Rico, A., Rodriguez, J., Otero, E., Zeng, P., Rainforth, W.M., Wear behaviour of nanostructured alumina-titania coatings deposited by atmospheric plasma spray, Wear 267, 17<sup>th</sup> International Conference on Wear of Materials, 2009, 1191-1197.
- [10] Sun, Y., Li, B., Yang, D., Wang, T., Sasaki, Y., Ishii, K., Unlubricated friction and wear behaviour of zirconia ceramics, Wear 215, 1998, 232-236
- [11] Cadenas, M., Vijande, R., Montes, H.J., Sierra, J.M., Wear behaviour of laser clad and plasma sprayed WC-Co coatings, Wear 212, 1997, 244-253
- [12] Fervel, V., Normand, B., Coddet, C., Tribological behavior of plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based cermet coatings, Wear 230, 1999, 70-77.
- [13] Ctibor, P., Sedlacek, J., Neufuss, K., Influence of chemical composition on dielectric properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> plasma deposits, Ceramics International 29, 2003, 527-532.
- [14] Dejang, N., Watcharapasorn, A., Wirojupatump, S., Niranatlumpong, P., Jiansirisomboon, S., Fabrication and properties of plasma-sprayed

- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite coatings: A role of nano-sized TiO<sub>2</sub> addition, *Surface and Coatings Technology* 204, 2010, 1651-1657.
- [15] Iwaszko, J., Surface remelting treatment of plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 13 wt.% TiO<sub>2</sub> coatings, *Surface and Coatings Technology* 201, 2006, 3443-3451.
- [16] Li, C., Wang, Y., Wang, S., Guo, L., Laser surface remelting of plasma-sprayed nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13 wt%TiO<sub>2</sub> coatings on magnesium alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 503, 2010, 127-132.
- [17] Ahn, H., Kim, J.Y., Lim, S.S., Tribological behaviour of plasma-sprayed zirconia coatings, *Wear* 203-204, 11<sup>th</sup> International Conference on Wear of Materials, 1997, 77-87
- [18] Kuroda, T., Kobayashi, A., Adhesion characteristics of zirconia-alumina composite coatings by gas tunnel type plasma spraying, *Vacuum* 73, 2004, 635-641
- [19] Limarga, A.M., Widjaja, S., Yip, T.H., Mechanical properties and oxidation resistance of plasma-sprayed multilayered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology* 197, 2005, 93-102.
- [20] Shanmugavelayutham, G., Yano, S., Kobayashi, A., Microstructural characterization and properties of ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermal barrier coatings by gas tunnel-type plasma spraying, *Vacuum* 80, 2006, 1336-1340.
- [21] Fathi, M.H., Salehi, M., Saatchi, A., Mortazavi, V., Moosavi, S.B., In vitro corrosion behavior of bioceramic, metallic, and bioceramic-metallic coated stainless steel dental implants, *Dental Materials* 19, 2003, 188-198.
- [22] Gurappa, I., Development of appropriate thickness ceramic coatings on 316 L stainless steel for biomedical applications, *Surface and Coatings Technology* 161, 2002, 70-78.
- [23] Li, C.J., Yang, G.J., Ohmori, A., Relationship between particle erosion and lamellar microstructure for plasma-sprayed alumina coatings, *Wear* 260, 2006, 1166-1172.
- [24] Lee, C.H., Kim, H.K., Choi, H.S., Ahn, H.S., Phase transformation and bond coat oxidation behavior of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coating, *Surface and Coatings Technology* 124, 2000, 1-12
- [25] Bolelli, G., Cannillo, V., Lusvardi, L., Manfredini, T., Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings, *Wear* 261, 2006, 1298-1315
- [26] Yin Z., Tao, S., Zhou, X., Ding, C., Particle in-flight behavior and its influence on the microstructure and mechanical properties of plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings, *Journal of the European Ceramic Society* 28, 2008, 1143-1148.
- [27] Lin, X., Zeng, Y., Lee, W.S., Ding, C., Characterization of alumina-3 wt.% titania coating prepared by plasma spraying of nanostructured powders, *Journal of the European Ceramic Society* 24, 2004, 627-634.
- [28] Song, E.P., Ahn, J., Lee, S., Kim, N.J., Effects of critical plasma spray parameter and spray distance on wear resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8 wt.% TiO<sub>2</sub> coatings plasma-sprayed with nanopowders, *Surface and Coating Technology* 202, 2008, 3625-3632.
- [29] Li, C.J., Wang, W.Z., Quantitative characterization of lamellar microstructure of plasma-sprayed ceramic coatings through visualization of void distribution, *Materials Science and Engineering A* 386, 2004, 10-19
- [30] Choi H.M., Kang B.S., Choi W.K., Choi D.G., Effect of the thickness of plasma-sprayed coating on bond strength and thermal fatigue characteristics, *Journal of Materials Science* 33, 1998, 5895-5899.
- [31] Zhang, J., Kobayashi, A., Corrosion resistance of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub> thermal barrier coatings on stainless steel substrates, *Vacuum* 83, 2008, 92-97.
- [32] Shanmugavelayutham, G., Kobayashi, A., Mechanical properties and oxidation behaviour of plasma sprayed functionally graded zirconia-alumina thermal barrier coatings, *Materials Chemistry and Physics* 103, 2007, 283-289.