



Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi: **10.17100/nevbiltek.726474**

Geliş Tarihi: 24-04-2020 Kabul Tarihi 30-06-2020



55TiO₂-Cr₂O₃ Kaplamanın Frenleme Performansına Etkisinin Araştırılması¹

İbrahim MUTLU¹, Bekir GÜNEY², Onur Can ÜNAL³, Ömer KARTAL⁴

¹ Afyon Kocatepe Üniversitesi, Türkiye, E-posta: ibrahimmutlu@aku.edu.tr
ORCID ID:0000-0001-5563-1000

² Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Türkiye, E-posta: guneyb@kmu.edu.tr
ORCID ID:0000-0001-9764-9313

³ YUKI Endüstriyel Makineler ve Motor San. A.Ş., Türkiye, E-posta: onurcanunal@hotmail.com
ORCID ID:0000-0003-4116-0134

⁴ OSP Demir Çelik A.Ş., Türkiye, E-posta: omerkartal@ospsteel.com
ORCID ID:0000-0002-1544-7695

Öz

Bu çalışmada, 55TiO₂-Cr₂O₃ (Metco111) seramik toz, atmosferik plazma püskürme (APS) kaplama tekniği ile dökme demir disk üzerine kaplanmıştır. Kaplamanın SAE J2430 frenleme test standardına göre sürtünme katsayısı davranışına etkisi incelenmiştir. 55TiO₂-Cr₂O₃ kaplanmış ve kaplanmamış diskin mekanik ve mikro yapısal karakterizasyonu araştırılmıştır. Sıcaklık ve hızın artmasıyla birlikte, sürtünme katsayısı (COF) ve aşınma oranı azalmıştır. Kaplanmış ve kaplanmamış yüzeyler taramalı elektron mikroskopuyla (SEM), ışık mikroskobu (LM) ile incelenip enerji dispersif spektrometresi (EDS) yardımıyla analiz edilmiştir. Numunelerin yüzey pürüzlülüğü ve mikro sertlik testleri yapılmıştır. Krom ve Titanyum'ca zengin kaplamalarda yük ve sıcaklığın artmasıyla Cr, Ti yağlayıcı film olarak görev yaptığından kaplamanın sürtünme katsayısı ve aşınma oranı kaplamasız diskten düşük çıkmıştır. Kaplamalı diskin daha düşük aşınması, titanyum ve krom oksitlerin oluşturduğu yüzey filminin sert yapısına ve yağlayıcılık özelliğine bağlanmıştır. Mikro yapı analizlerinden kaplamanın metalürjik olarak problemsiz olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Crom Oksit, Titanyum Oksit, Plazma Püskürtme, Aşınma, Frenleme Performansı

Investigation of The Effect of 55TiO₂-Cr₂O₃ Coating on Braking Performance

Abstract

In this study, 55TiO₂-Cr₂O₃ (Metco111) ceramic powder was coated on cast iron disc by atmospheric plasma spraying (APS) coating method. The effect of coating on friction coefficient behavior according to SAE J2430 braking test standard was investigated. Mechanical and microstructural description of 55TiO₂-Cr₂O₃ coating and uncoated disc was performed. Friction coefficient (COF) and wear rate decreased with growing temperature and speed. The coated and uncoated surfaces were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), light microscope (LM), with energy dispersive spectrometry (EDS). Surface roughness and micro hardness tests of samples were performed. Since Cr and Ti act as lubricant film with increased load and temperature in chromium and titanium-rich coatings, the friction coefficient and wear rate of the coating were lower than the uncoated disc. The lesser wear of the coated disc is ascribed to the rigid structure and lubricity of the surface film formed by the titanium and chromium oxides. Microstructure analysis revealed that the coating was metallurgically problem-free.

Keywords: Chromium Oxide, Titanium Oxide, Plasma Spraying, Wear, Braking Performance

1. Giriş

Plazma püskürtme, metalik bileşenlerde koruyucu kaplamalar üretmek için çeşitli endüstriyel uygulamalarda yaygın kullanılan teknolojidir. Bu kaplamalar ısı koruma, oksidasyon, korozyon ve aşınmaya karşı yüksek direnç sağlar. Bu

¹ Bu makale, 4. International Conference on Material Science and Technology in Kızılcıhamam/ANKARA(IMSTEC 2019) sempozyumunda sözlü olarak sunulan bildirinin düzenlenmiş halidir.
Sorumlu yazar e-mail: guneyb@kmu.edu.tr

teknoloji aynı zamanda, refrakter alaşımlar, sermetler ve seramikler gibi yüksek ergime noktalarına sahip çok çeşitli yüksek performanslı malzemelerin püskürtülmesine de imkan sağlar [1-5]. Plazma püskürtme Cr_2O_3 kaplamaların sürtünme ve aşınma özellikleri diğer kaplamalardan daha üstündür [5 ve 6].

Krom oksit gibi seramik kaplamalar genellikle mükemmel mekanik ve kimyasal özellik sergilerler [7]. Bu nedenle, plazma püskürtme Cr_2O_3 kaplamalar, ağır hizmet şartlarında çalışan metalik bileşenlerin aşınma ve korozyon direncini geliştirmek için yaygın olarak kullanılır [8-10]. Krom oksit mükemmel sertliğe sahiptir ve diğer oksit seramiklerden daha iyi sürtünme, aşınma, oksidasyon ve korozyon direnci gösterir. Bu kaplamalar, makine, tekstil, otomotiv bileşenlerinde, mühendislik elemanlarının aşınma ömrünü artırmak için kullanılır [11-14]. Ayrıca, krom tozlarına eklenen titanya genellikle Cr_2O_3 kaplamaların biriktirme oranını ve bağlanma gücünü artırmak için kullanılır [15]. Titanya bu kaplamalar için önemli bir katkı maddesidir. Monolitik toz kaplamalara kıyasla daha az gözenekli kaplama üretmek için kullanılır [16]. TiO_2 ilavesi, plazma ile püskürtülmüş oksit bazlı seramik kaplamalarda, kırılma tokluğu [17 ve 18]. düşük gözeneklilik, daha iyi mikro sertlik, tokluk, sürtünme ve aşınma direnci sağlar [19-26].

Önceki çalışmalar, TiO_2 'nin Cr_2O_3 kaplamaya eklenmesinin, kaplamanın daha iyi bağ yapmasına, kırılma tokluğunun iyileştirilmesine ve aşınma direncinin artmasına yol açtığını göstermiştir [27]. Ahn ve Kwon [28], plazma püskürtme $Cr_2O_3-3TiO_2-5SiO_2$ kaplamanın, oda sıcaklığında ve 450 °C'de kuru kayma şartlarında sürtünme davranışını araştırmışlardır. Oksit filmlerinin yüzeye yapışması sebebiyle sürtünme ve aşınma davranışını etkilediğini yüksek sıcaklıkta sürtünme katsayısının azaldığını belirtmişlerdir. Li ve arkadaşları [26], $Cr_2O_3-TiO_2$ kaplamanın farklı TiO_2 içeriği ile sürtünme davranışını incelediler. Plazma püskürtme ile kaplamada saf Cr_2O_3 'e göre TiO_2 içeriğinin artmasıyla, kaplamanın tokluk ve aşınma direncinde iyileşme olduğunu bildirmişlerdir. Bagde ve arkadaşları [29], Cr, Ti oksit tabakalarının yağlayıcılık etkisiyle, $Cr_2O_3-25TiO_2$ kaplamanın aşınma ve sürtünme davranışını etkiledi. Kırılma kaynaklı abrasiv parçaların etkisiyle mekanik aşınmanın oksidatif aşınmadan daha yüksek olması, yüksek yüklerde COF'da artışa neden olduğunu tespit etmişlerdir. Bizim önceki çalışmalarımızda Cr_2O_3 -%40 TiO_2 , Cr_2O_3 -%2 TiO_2 , kaplamaların frenleme performansı araştırılmıştır. Kaplamanın aşınma oranını düşürerek frenleme performansını attırdığı tespit edilmiştir [30-34].

Sürüş esnasında, fren diski aracın en önemli güvenlik elemanlarından birisidir. Fren diskleri genellikle yüksek sönümleme kapasitesi, iyi ısı iletkenliği ve yüksek mukavemeti nedeniyle gri dökme demirden yapılır [35]. Bir araçtaki fren sisteminin performansını, gri demir disk ve balatadan oluşan sürtünme çiftinin tribolojik özellikleri belirler [36]. Sıcaklık, nem, hız, yük ve yol durumu gibi tüm çalışma şartlarında sürtünme katsayısı nispeten yüksek ve kararlı olmalıdır. Ayrıca, titreşimi soğurma, uzun ömür, yüksek konfor tercih edilen diğer özelliklerdir.

Fren diski yüksek sıcaklıklara maruz kaldığı için yüzey kaliteleri artırılması gerekmektedir. Tribolojik sistemler nedeniyle ortaya çıkan problemlerin çözümünde en çok başvurulan yöntem yüzeylerin kaplanmasıdır [37 ve 38]. Bu çalışmanın amacı, 55 TiO_2 - Cr_2O_3 seramik tozunu, plazma püskürtme yöntemiyle dökme demir fren disk yüzeyine kaplamanın, yüzeylerin mikro yapı, aşınma, sertlik, yüzey pürüzlülüğü ve frenleme performansına etkisini araştırmaktır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Disk ve Balatanın Özellikleri

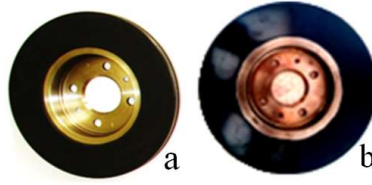
Deneysel çalışmada **Tablo 1**'de fiziksel özellikleri verilen hava kanallı diskin spektral analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Disk orjinal ve kaplama yapılarak frenleme testlerine tabi tutulmuştur (**Şekil 1**).

Disk özellikleri	Özellik/değeri
Disk Yüzeyi	Standart
Disk Tipi	Hava Soğutmalı Fren Diski
Fren Diski Kalınlığı (mm)	24,0 mm
Minimum Kalınlık (mm)	21,8 mm
Merkez Çapı (mm)	61,0 mm

Delik Sayısı	4 Delik
Porya Çapı (mm)	100 mm
Yükseklik (mm)	44,0 mm
Bijon Ölçüsü (mm)	13,6 mm
İç Çap (mm)	140,0 mm
Disk Çapı (mm)	280,00 mm

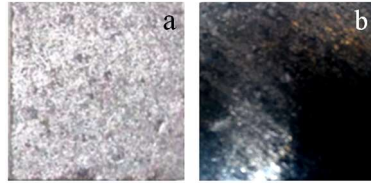
Tablo 2. Diskin kimyasal kompozisyonu

Element	% Miktarı	Element	% Miktarı
Mg	0,003	Mo	0,021
V	0,000	Cr	0,116
Ti	0,015	S	0,023
Nb	0,000	P	0,025
Cu	0,005	Mn	0,586
Al	0,000	Si	1,81
Ni	0,033	C	3,61
Fe	93,56		



Şekil 1. Fren diskleri (a: Orijinal disk, b: Kaplanmış disk)

Sürtünme malzemesi olarak, otomotiv sektöründe yaygın olarak kullanılan ticari balatalar piyasadan temin edilerek SAE J661'e göre 25,4 mm x 25,4 mm ölçülerinde kesilerek kullanılmıştır (Şekil 2).



Şekil 2. Fren balatalarının görünüşü (a: Orijinal disk balatası, b: Kaplanmış disk balatası)

2.2. Kaplama Malzemesi Özellikleri

55TiO₂-Cr₂O₃ (Metco 111) harmanlanarak 245 ile 1840 µm tane boyutlarında imal edilmiş oksit seramiktir. Mükemmel aşınma, sıcaklık ve korozyon direnci sağlar. Yüksek kırılma tokluğu ve yüksek sıcaklık direnci özelliklerini 540 °C'ye kadar muhafaza eder [39]. Cr₂O₃ yüksek ergime sıcaklığı (~2300 °C) ve yüksek sıcaklık oksidasyon direncinden dolayı önemli bir refrakter malzemedir [40]. Az miktarda silika ve titanya ihtiva eden geleneksel Cr₂O₃ kaplamalar düşük sürtünme ve iyi aşınma direnci için aday malzemelerdir [41]. Bu kaplamalar korozyon direnci ve abrasif aşınma direnci istenilen yerlerde tercih edilir. Yüzey bağlanma mukavemeti yüksektir, yüzeye iyi yapışır ve 2300 HV₅₀₀ gibi yüksek sertlik değerine sahiptir [42]. Plazma püskürtme ile yapılan seramik kaplamalarda gözeneklilik, kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğünün azalması ile korozyon direnci artmaktadır [43].

2.3. Plazma Püskürtme Kaplama Yönteminin Uygulanması

Disk yüzeyleri 35 grit'lik SiC aşındırıcı toz püskürtülerek hazır hale getirilmiştir. Yüzeyi pürüzlendirmek amacıyla kullanılan havanın ve kumlama malzemesinin kuru ve temiz olmasına dikkat edilmiştir. Yüzey pürüzlülüğünün en iyi şekilde elde edilmesi amacıyla, yüzey pürüzlendirme işlemi 90°'lik bir açı altında, 9 bar basınçta ortalama Ra=8-9 µm

pürüzlülük değerinde gerçekleştirilmiştir. Yağların yüzeyden uzaklaştırılması amacı ile yağ çözücü kimyasal maddeler kullanılmıştır. Plazma püskürtme işlemi **Tablo 5**'te verilen kaplama parametrelerine göre yapılmıştır.

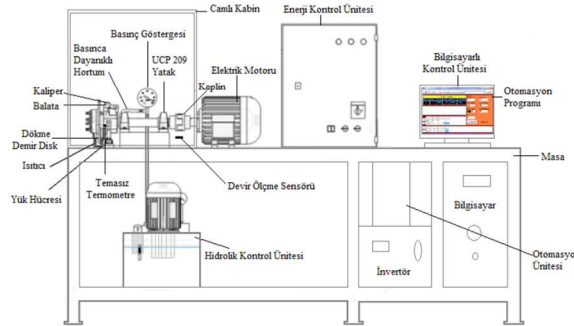
Tablo 5. Plazma püskürtme kaplama parametreleri

Kaplama parametreleri	Özellik/değeri
Kaplama toz	55TiO ₂ -Cr ₂ O ₃
Nozul ve elektrod	W katod-Cu anod
Plazma tabancası tipi	METCO 3MB
Kaplanacak ana malzeme	Dökme demir
Plazma akımı (A)	500
Ark voltajı (V)	60-70
Argon akış hızı (lt/dk)	44
Hidrojen akış hızı (lt/dk)	15
Nozul çapı (mm)	8
Enjektör mesafesi (mm)	100
Enjektör açısı	90°
Plazma tipi	Ar+H ₂
Toz taşıyıcı gaz (lt/dk)	6
Toz besleme oranı (gr/dk)	42

Yüzeyi hazır hale getirilen dökme demir disk üzerine önce 295 ile 1840 µm tane boyutlarında, atomize edilmiş, metalik alaşım astar (ara bağlayıcı) Ni20Cr (Metco 43F-NS) tozu 30 µm kalınlığında kaplanmıştır. Plazma oluşturmak amacıyla Ar+H₂ gazları kullanılmıştır. Ni20Cr ara bağlayıcı kaplama esnasında diskte aşırı ısınmayı önlemek için diskin arkasından 3-5 atm basınçlı hava ile soğutma yapılmıştır. Daha sonra 55TiO₂-Cr₂O₃ tozu yüzeye kaplanmıştır.

2.4. Test Cihazının Özellikleri

Test cihazı, BMC (Brake Manufacturers Council) tarafından geliştirilen SAE J2430, FMVSS frenleme şartlarını sağlamaktadır (**Şekil 3**). Cihaz tek diskli dinamometre test cihazından istenilen teknik özellikleri simüle etmektedir. Cihazda otomasyonu sağlamak için Windows tabanlı delphi yazılımında özel program geliştirilmiştir.



Şekil 3. Fren test cihazı şematik görünüşü

Frenleme performansının değerlendirilmesinde tek diskli, tam ölçekli bir araç atalet dinamometresi kullanılmıştır. Deneysel düzeneğini dış hava akımı ile etkilememek ve gürültüyü kontrol etmek için bir kabin içine alınmıştır. Kurulumu çalıştırmak için bir elektrikli motor kullanıldı. Test prosedürü adımları bilgisayar programı ile kontrol edildi. Her türlü fren balatası ve döküm disk, cihaz ile test edilebilir. Frenleme performansı toplam 9 basamak, 312 frenleme döngüsü ve yaklaşık 14 saat sürede yapısal bütünlük içinde yapılmıştır [44]. Test basamakları **Tablo 4**'te listelenmiştir.

Tablo 4. Test prosedürü

1-Deney öncesi ölçümler	Yüzey pürüzlülüğü Sertlik Ağırlık
2- Deney prosedürünün ana test adımları (SAE J 2430)	Cihaz kontrol (23 tekrar) Aıştırma (200 tekrar) Etkinlik (16 tekrar) Fren zayıflaması (15 tekrar)

	Sıcaklık performansı (2 tekrar)
	Soğutma (4 tekrar)
	Kararlılık Etkinliği (2 tekrar)
	Yeniden Alıştırma (35 tekrar)
	Final etkinliği (15 tekrar)
	Yüzey pürüzlülüğü
3-Deney sonrası ölçümler	Sertlik
	Ağırlık

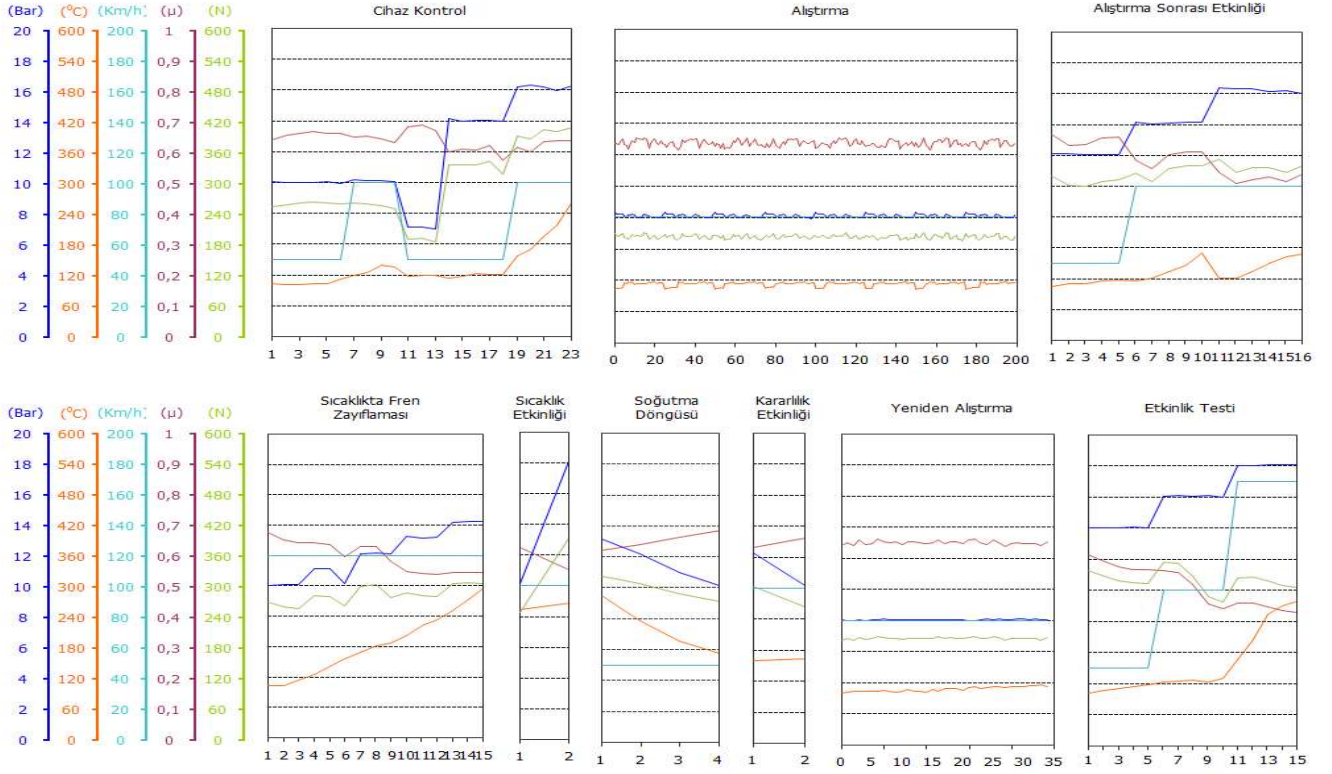
2.5 Deney Prosedürü

Fren test cihazı ile disk-balata ikilisinin frenleme performansını; alışma, hız, sıcaklık, sürtünme gibi faktörler belirlemektedir. Bu faktörlere bağlı olarak performans davranışını kapsamlı bir şekilde incelemek için SAE J2430 test standardı seçilmiştir [45-47]. SAE J2430 frenleme test standardı, 1999'da, USA'da alanında uzman 400 personel çalışarak hazırlanmıştır. Frenleme performansı, tek diskli, tam donanımlı dinamometre ile tayin edilmiştir. Cihazın dış ortamlardan yalıtılarak kontrol altına alınmıştır. Bu elektrik motoru ile çalışmaktadır. Deneysel çalışmaların sonuçları bilgisayar programı yardımı ile kayıt edilmektedir. Yapılan bilgisayar programı ile test prosedürü basamakları kontrollü olarak uygulanabilmektedir. Farklı özellikteki disk ve balatalar cihazla test edilebilmektedir [48].

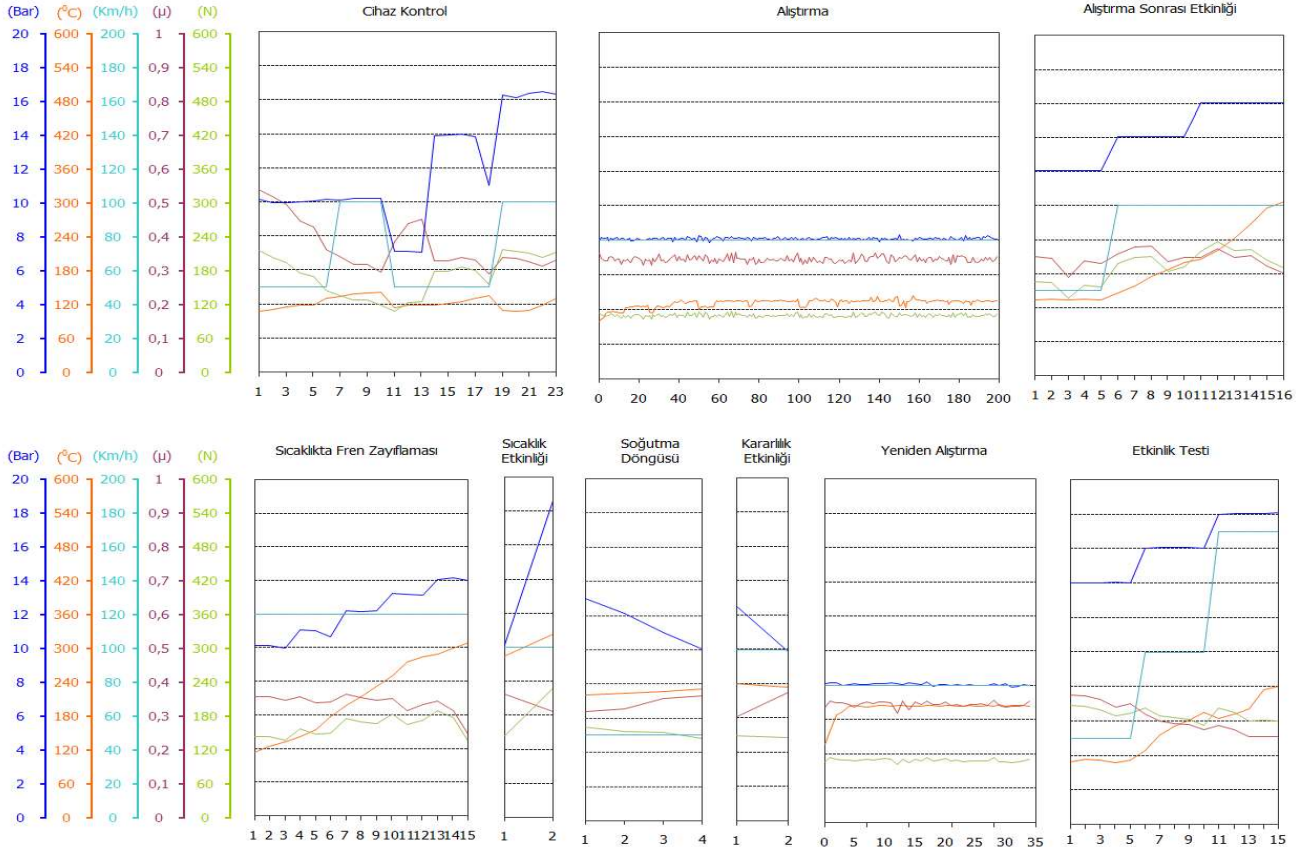
3. Deneysel Çalışmalar

3.1. Orijinal ve Kaplanmış Disklerin Frenleme Performansı Çalışması

Uygulanan kuvvet, basınç ve hızlara göre oluşan sürtünme katsayısı ve sıcaklık değerlerine göre kaplanmış diskin genel karakteristiği sıcaklığın yükselmesi ve sürtünme katsayısının orijinal diske yakın seyretmesi olarak tespit edilmiştir. Tam detaylı test adımlarından elde edilen performans verilerine dayalı çizilen grafik **Şekil 4**'te gösterilmiştir. Fren disklerinin ömrü, frenleme sayısı, frenleme kuvveti, frenleme şartları gibi çok farklı değişkenlere bağlıdır. Ancak üreticiler tarafından sürekli kontrol edilmek şartıyla teorik olarak ortalama 80.000-100.000 km arasına veya kalınlık olarak %10 aşınma miktarına garanti edilmektedir. Frenleme sitesinde disk ve balataların az aşınması hem uzun ömürlü olmalarını sağlar hem de aşınma kaynaklı emisyon değerlerinin düşürülmesine katkı sağlar. Bu sayede ekonomik kayıplar önlenmiş olur.



(a)



(b)

Şekil 4. a) Kaplanmamış fren diskinin karakteristik verileri , b) 55TiO₂-Cr₂O₃ kaplanmış fren diskinin karakteristik verileri

Test müddetince sıcaklık etkinliğinde temassız termometre ile ölçülen orijinal diske ait en yüksek sıcaklık 286 °C gerçekleşirken kaplanmış diskte 338 °C olarak gerçekleşmiştir. Kaplamalarda yükün artmasıyla sürtünme katsayısı düşmektedir [49-51]. Kayma hızı arttığı zaman aşınma miktarı da artmaktadır [52]. Performans kriterlerine göre 50-160 km/h arasında uygulanan hızın ve basıncın artmasıyla sürtünme katsayısı düşmüş, azalması ile artmıştır. Sıcaklıkta fren zayıflaması, sıcaklık etkinliği, soğutma etkinliği ve final etkinliği bölümlerinde sıcaklığın yükselmesi ile orijinal ve kaplanmış diskin her ikisinde de sürtünme katsayısında bir düşüş olduğu Şekil 4'te görülmektedir. Bu durum sürtünme yüzeylerinde oluşan tabakanın fiziksel ve kimyasal değişiminden kaynaklanmaktadır [53]. Balata malzemesinin bir fren diski ile beraber çalışması esnasında sürtünmenin etkisi ile ara yüzey sıcaklığı sürekli artış gösterir. Yükselen sıcaklığın etkisiyle disk-balata malzemesinin yapısı ve sergilediği tribolojik özellikler de değişmektedir. Sıcaklığın artmasıyla disk-balata ara yüzeyinde ince bir film tabakası meydana gelmektedir. Bu film yüksek sıcaklıklarda sürtünme katsayısının düşmesinin başta gelen sebebidir. Soğuk ve sıcak sürtünme katsayısı arasındaki fark ne kadar fazla ise balatanın sürtünme kararlılığı o kadar düşüktür. Güvenli bir sürüş için sürtünme katsayısının yüksek olmasının yanı sıra bu katsayının kararlı olması istenir [54].

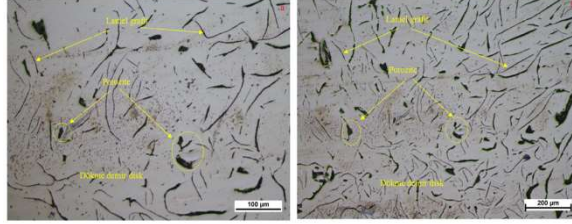
Orjinal diskin sıcaklık etkinliğinde ortalama sürtünme katsayısı 0,58 gerçekleşirken, kaplanmış diskte 0,33 olarak gerçekleşmiştir. Soğutma etkinliğinde orijinal disk 0,62 sürtünme katsayısı üretirken, kaplamalı disk 0,34 sürtünme katsayısı üretmiştir. Alıştırma sonrası etkinliğinde orijinal disk 0,53 sürtünme katsayısı üretirken, kaplamalı disk 0,36 sürtünme katsayısı üretmiştir. Final etkinliğinde orijinal disk 0,53 sürtünme katsayısı üretirken, kaplamalı disk 0,29 sürtünme katsayısı üretmiştir. Kullanılan balataların GG sınıfı balatalar olduğu düşünüldüğünde Krom oksit kaplamalar 0,8 gibi yüksek bir sürtünme katsayısı üretebilir [41]. Final etkinliği bölümünde bu faktörlere bağlı olarak sürtünme katsayısı 0,56 değerinden 0,35 seviyelerine kadar gerilemiştir.

Kayma hızının yükselmesi, aşınmış partikül miktarını artırmaktadır. Bu da sürtünme tabakasını oluşturan bileşikleri arttırmaktadır. Bu bileşikler disk-balata temasını azalttığı için [53] sürtünme katsayısı da hissedilir derecede düşmüştür. Sıcaklığın artmasıyla sürtünme katsayısındaki düşüşün nedeni aşınma miktarının artmasıdır. Şekil 4'teki grafikte görüldüğü gibi her iki diskte de sıcak sürtünme katsayısı, soğuk sürtünme katsayısından daha düşük gerçekleşmiştir. Frenleme sırasında sıcaklık yükselmesinden dolayı sürtünme katsayısındaki düşme, frenleme zayıflaması olarak tanımlanır [35]. Sıcaklık ve basınç değerleri farklı olsa bile yüzey pürüzlülük değerleri sürtünme katsayısına, dolayısıyla aşınma miktarına doğrudan etki etmiştir. Kaplanmış diskin yüzey pürüzlülüğünün orijinal diskten düşük olması gerçek temas alanı büyümesini beraberinde getirmesine rağmen kaplamalı diskin sürtünme katsayısı değeri orijinal diskten daha düşük çıkmıştır.

SAE J2430'e göre frenleme performansını değerlendirirken, ön alıştırma etkinliği, alıştırma etkinliği, birinci etkinlik, sıcaklıkta fren zayıflaması, sıcaklık, soğutma, kararlılık, yeniden alıştırma ve final etkinliği kriterleri göz önüne alınmaktadır. Bu çalışmada kaplanmış ve kaplanmamış disk numuneleri hız ve basıncın değiştirildiği farklı şartlarda standartlarda belirlenen sınırlar arasında kararlı sürtünme katsayısı sergilemiştir. Diskler soğuk etkinliğinde uygulanan maksimum pedal kuvveti ve sıcaklıkta fren zayıflamasına karşın belirlenen limitlerde durma yeteneği göstermiştir. Alıştırma sonrası ve final etkinlik testlerinde 50, 100 ve 160 km/h hızlarda 0,8 g yavaşlama ivmesinde BMC kriterlerine uygun hız ve basınç hassasiyeti ile doğrusal olarak azalan sürtünme katsayısı sergilemiştir.

3.2. Mikro Yapı Çalışması

Kaplanmış ve kaplanmamış disklerin mikro yapıları LM ve SEM incelenip EDS ile analizleri yapılmıştır. Kaplama işlemi ile aşınma dayanımı yüksek, dış tesirlere dayanıklı yüzey yapısı elde edilmiştir. Dökme demir fren diskin'e (dağlanmış ve parlatılmış) ait grafit lamellerini ve poroziteleri işaret eden x100 ve x200 büyütmeli LM ile elde edilen görüntüler **Şekil 5** (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Metalik lamelli grafit dökme demir numunesi ile oksit yapıları içeren gevrek, sert ve kırılğan kaplama malzemesi arasındaki uyumsuzluğu ortadan kaldırmak için Ni20Cr intermetalik ara bağlayıcı kullanılmıştır. Astar malzemesindeki Ni elementinin, sert ve sünek bir yapının oluşmasını sağladığı **Şekil 6**'da kaplama kesitinden elde edilen SEM mikrografından gözlemlenmektedir.

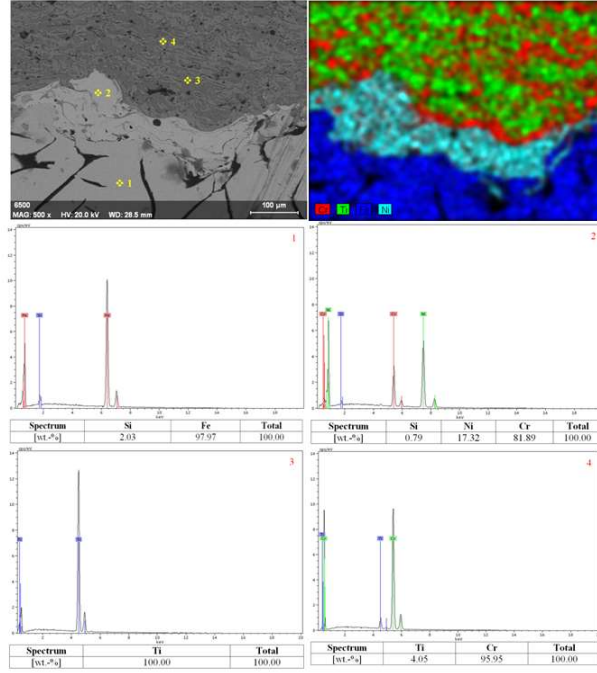


Şekil 5. Dökme demir altlık malzemesinin yüzeyinden alınan LM mikrografları, a) x100, b) x200.

55TiO₂-Cr₂O₃ seramik toz kullanılarak plazma püskürtme yöntemi ile kaplanan dökme demir disk altlık malzemesinin SEM görüntüleri aşağıdaki **Şekil 6**'da gösterilmiştir. Ni elementinin altlık dökme demir malzemesine kuvvetli difüzyon sağladığı EDS analizinden anlaşılmaktadır. Bu sayede dökme demir disk ve Ni20Cr intermetalik ara bağlayıcı arasında uyum sağlandığından mükemmel bir fiziksel bağ kurulduğu mikrografda görülmektedir. Böylece mekanik etkileşiminin istenilen seviyede olduğu kaplama tabakası ve dökme demir disk arasında iyi bir bağ mukavemeti oluştuğu anlaşılmaktadır.

Kaplama tabakası içerisinde oksitli bileşikler ve %1-2 miktarlarında porozitenin varlığı ImageJ görüntü analiz programı ile belirlenmiştir. Kaplama tozu içerisinde TiO₂ miktarının artırılması kaplama tabakasının tokluk ve sünekliğini artırmaktadır [29]. Plazma püskürtme sistemlerinde kaplama tozu üç süreçten geçer. Birincisi toz plazma jetine enjekte edilir, ikinci aşamada toz ile plazma alevi ara reaksiyona girerek ısıtılır ve ergitilir ve son aşamada ise alt tabakaya yüksek ısı ve yüksek hızda çarptırılarak hızla katılır. Katılma sırasında tozların ergiyik durumları da üçe ayrılabilir; tamamen ergiyen partiküller, kısmen ergiyen partiküller ve hiç ergimeyen partiküllerdir. Normal şartlar altında plazma alevinin oluşturduğu yüksek ısıdan dolayı ergimeyen toz miktarı azdır. Bunun sonucunda çoğu tozlar plazma püskürtme sırasında tamamen veya kısmen ergir. Bu kaplama malzemelerinin kısmen ergiyik ve tamamen ergiyik durumları kaplama tabakasında %1-2 civarında gözenek oluşturduğundan, kaplamanın kohezyon mukavemeti mükemmeldir [55 ve 56].

Şekil 6'daki mikrografta kaplamada, ergiyik haldeki metal damlacıkların alt malzemeye devamlı bir şekilde çarparak ıslatmasıyla oluşan lamelli mikro yapı görülmektedir [57 ve 58]. Bu yapı, ergiyik partiküllerin alt malzemeye çarpma sonucu, deformasyona uğradıktan sonra katılarak oluşmaktadır [59]. Alt malzemeye paralel olarak oluşan bu lamellerin, orta kısmı kalın, uç kısımları ise incelmektedir [60]. SEM fotoğrafından, ergimiş, ergimemiş ve kısmen ergimiş bölgeler görülmektedir. Substrat'tan kaplama üst yüzeyine doğru gözeneklilik azalmıştır. Plazma kaplamalar genellikle inklüzyon, oksit, ergimemiş, yarı ergimiş partiküller ve porozite içerirler [61] Gözenekler genel olarak tüm ısı püskürtme kaplamalarda meydana [62].



Şekil 6. Kaplanmış diskin kesitinin 1, 2, 3 ve 4 numaralı bölgelerinin EDS analizleri.

Yetersiz dolgu ve ıslatma kabiliyeti yetersiz, ergiyük partiküllerin, pürüzlü kaplama yüzeyine çarpması sırasında gözenekli yapı oluşturmaktadır [63]. Ayrıca altlık malzemenin püskürtme mesafesi, yüzey pürüzlülüğü, substratın sıcaklığı ve kaplama kalınlığına bağlı olarak da gözenek miktarı değişmektedir [64]. Kaplamalarda gözenek miktarı, kullanılan tel, kaplama yöntemi ve toz malzeme cinsine bağlı %20'lere kadar çıkmaktadır [65]. Bundan başka, kaplama ile alt tabaka arasında ısıl ve mekanik özellikler arasında uyumsuzluk varsa, bu durumun da çatlaklara yol açtığı belirtilmiştir [66]. Şekil 6'da 1 no'lu noktanın 55TiO₂-Cr₂O₃ seramik kaplama olarak adlandırılan kaplamanın kesitini karakterize eden, x100 büyütme oranına sahip mikrografın açık gri renkli bölgesinden alınmış Şekil 6'daki 1 no'lu EDS analizi Krom'ca zengin bir mikro yapıyı sergilemektedir. Yine aynı mikrograftan alınmış, 2 no'lu nokta, koyu gri renkli bölgenin Şekil 6'daki 2 no'lu EDS analiz sonucu Cr ve Ni bakımından zengin bir mikro yapıyı sergilemektedir. Aynı bölgenin ara bağlayıcı NiCr'un elementel analizleri ile büyük oranda örtüşmektedir. Burada %5 gibi yüksek oranda analiz edilen karbonun yüksek sıcaklığın etkisiyle altlık disk malzemesinden ara bağlayıcıya difüze olduğunu söylemek mümkündür. Mikrograftaki 3 no'lu noktanın Şekil 6'deki 3 no'lu EDS analizine dayanarak temsil ettiği noktanın dökme demir altlık malzemesi olduğunu söylemek mümkündür. Genel olarak kaplama tabakası, ara bağlayıcı ve altlık malzemesi arasında sorunsuz bir geçiş olduğu bağlanma mukavemetinin mükemmel olduğu ışık mikroskobu ve SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır.

3.3 Orjinal ve Kaplanmış Disklerin Triboloji Çalışması

Orijinal ve kaplanmış disk ve balataların frenleme testleri öncesi ve sonrasında ölçülen sertlik, aşınma yüzey pürüzlülüğü ve sürtünme katsayısı ortalama değerleri **Tablo 6**'da verilmiştir. Sürtünmede kinetik enerjinin ısıya dönüşme nedeniyle sıcaklık artar. Buna ilave olarak, frenlemede artan yük ve frenleme süresi, sürtünme yüzeyinde sıcaklığın yükselmesine sebep olur. Sıcaklık sebebiyle aşınma mekanizmaları ve temas konfigürasyonları değiştiği için malzemenin mekanik özellikleri olumsuz etkilenir. Örneğin; sıcaklık yükselmesi aşınma miktarını ani olarak arttırdığı gibi sürtünme katsayısı

da azalmaktadır. Bu azalma frenleme zayıflaması olarak adlandırılır. Bu zayıflama sürtünme malzemeleri için kritik bir özelliktir.

Disk ve balata temas yüzeyindeki mikro boyuttaki temas durumu ve sürtünme mekanizmaları hakkındaki temel bilgiler günümüzde oldukça sınırlıdır. İki farklı malzeme ara yüzeyinde oldukça karmaşık bir yapıya sahip moleküler boyutta kimyasal ve mekaniksel değişimler meydana gelir [67].

Tablo 6. Orijinal ve kaplanmış disklerin tribolojik değerleri

Kullanılan disklerin tribolojik özellikleri	Orijinal disk	Plazma püskürtme 55TiO ₂ -Cr ₂ O ₃
Disk başlangıç yüzey pürüzlülüğü (μm)	1,496	0,236
Disk bitiş yüzey pürüzlülüğü (μm)	0,334	0,193
Balata başlangıç yüzey pürüzlülüğü (μm)	2,261	2,267
Balata bitiş yüzey pürüzlülüğü (μm)	1,564	1,346
Disk sertliği (HV ₅₀₀)	258	334
Disklerin ağırlık kaybı (gr)	1,485	0,359
Balataların ağırlık kaybı (gr)	9,586	7,485
Disklerin kalınlık kaybı (mm)	0,031	0,004
Balataların kalınlık kaybı (mm)	5,497	5,165
Diskte oluşan en yüksek sıcaklık (°C)	286	338
Cihaz kontrol sürtünme katsayısı (μ)	0,61	0,37
Alıştırma sürtünme katsayısı (μ)	0,62	0,35
Alıştırma sonrası etkinliği sürtünme katsayısı (μ)	0,53	0,36
Sıcaklıkta fren zayıflaması sürtünme katsayısı (μ)	0,59	0,38
Sıcaklık etkinliği sürtünme katsayısı (μ)	0,58	0,33
Soğuk etkinlik sürtünme katsayısı (μ)	0,62	0,34
Kararlılık etkinliği sürtünme katsayısı (μ)	0,61	0,38
Yeniden alıştırma sürtünme katsayısı (μ)	0,62	0,36
Final etkinliği sürtünme katsayısı (μ)	0,53	0,29

Sürtünme katsayısına etki eden en önemli faktörlerden birisi yüzey temas alanının oranına etki eden pürüzlülük değerleridir. Pürüz tepciklerinde durgun haldeki mikro deformasyon alanları, kayma hareketine bağlı olarak kayma gerilmesi etkisi ile büyüyerek temas alanını büyütür. Bu alan büyümesi sistem için harcanan kuvvetin bir kısmının sürtünme kuvvetine dönüşmesine sebep olur. Frenlemede tribolojik temasın yapısı, gerçek temas alanlarını tanımladığı için sürtünme katsayısı üzerinde büyük etkiye sahiptir. Sürtünme katsayısı, düzgün ve kuru temas yüzeylerinde pürüzlü yüzeylere göre daha fazladır. Pürüzsüz yüzeyler sürtünme sırasında daha fazla ısınır ve pürüzlü yüzeylere göre daha fazla yapışır. Sonuç olarak gerçek temas alanlarının artması ile sürtünme katsayısı da artmaktadır [68].

Orijinal ve kaplanmış disk ile kullanılan balataların yüzey pürüzlülükleri test öncesi ve sonrasında pürüzlülük ölçme cihazıyla ölçülmüştür (Tablo 6). Sürtünme nedeniyle temas eden yüzey tabakaları düzleşerek mikro ve makro boyutta birbiri ile eş hale gelmiştir. Başlangıçta çok yüksek yüzey pürüzlülük değerine sahip olan orijinal disk sürtünme sırasında yüzey pürüzlülük değeri 1.496 μm'den 0,334 μm'ye düşmesine rağmen kaplanmış diskin yüzey pürüzlülük değeri sürtünme sırasında 0,236 μm değerinden 0,193 μm seviyesine gerilemiştir. Bu durumu Bağde ve arkadaşları şöyle açıklamaktadır. Çalışmasına göre; Titanyum'ca zengin kaplamalarda yük ve sıcaklığın artmasıyla Cr, Ti yağlayıcı film olarak görev yapan tribo oksitleri oluşmaktadır. Cr, Ti oksit tabakası 55TiO₂-Cr₂O₃ kaplamanın aşınma ve sürtünme davranışını etkilemektedir [30 ve 31]. Daha az pürüzlülük derecesindeki kaplanmış disk orijinal diskten daha düşük sürtünme katsayısı sergilemiş ve aşınma miktarı orijinal diskin çok altında gerçekleşmiştir. Kaplanmış diskin sürtünme ara yüzey sıcaklık değerleri orijinal diske hemen hemen yakın çıkmıştır. Orijinal ve kaplanmış diskin sertlikleri mikro

sertlik ölçme cihazı ile ölçülmüştür. Sertlikler 500 gr yük uygulanarak whickers sertlik yöntemiyle ölçülmüştür (Tablo 6). Kaplanmış diskin sertlik değerinin orijinal diskten yüksek çıkması kaplama yapısı içerisinde oksitli sert fazların bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bu yüksek sertlik değeri de kaplamanın aşınma dayanımının daha iyi olması anlamına gelmektedir.

Deneylerde ağırlık aşınması oranları ölçümünde hassas terazi kullanılmış olup elde edilen değerler Tablo 6'da verilmiştir. Kalınlık aşınması oranları 0,001 hassasiyetli mikro metre ile ölçülmüştür (Tablo 6). Bir fren sisteminde yer alan disk-balata malzemelerinin sergilediği sürtünme katsayısı değişimi, frenleme performansını değerlendirmek için yeterli bir sonuç değildir. Sürtünme katsayısı çok yüksek olsa bile ömrü az olan bir disk-balata ikilisinin, maliyeti ve değiştirme süreleri önemli bir dezavantaj oluşturur. Aşınma miktarı, disk ve balata ömrünü belirleyen ve en az sürtünme katsayısı kadar önemli olan bir parametredir. Normalde sürtünme katsayısı arttığı zaman aşınmada artar [69]. Ancak kaplanmış diskin frenleme performansını etkileyen aşınma, sürtünme katsayısı, termal dayanım, ses, korozyon gibi özellikler birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir.

Fren aşınması artıkları açıkça çevre ve insan sağlığı için olası bir tehlikeyi temsil eder. Bu nedenle fren üreticilerinin daha güvenli ürünler geliştirmesine, test ve analizlerde daha fazla iyileştirmeye ihtiyaç vardır. Ayrıca son kullanıcıların daha az aşını çıkaracak elemanları tercih ederek daha çevreci davranmaları gerekir. Gerçek araç uygulamalarını simüle etmek için fren dinamometreleri geliştirilmiştir. Farklı işlemlerde sıcaklık ve yük dağılımındaki önemli farklılıklar nedeniyle, frenleme ile üretilen aşınma döküntülerinin kimyası ve büyüklüğü, aynı fren balatalarından elde edilen bilyalı öğütülmüş parçacıkların kimyasından oldukça farklıdır. Çalışmamızda kaplanmış disk kaplanmamış diske göre daha düşük sürtünme katsayısını, daha az aşınarak sağlamıştır. Bu sayede frenleme kaynaklı çevreye daha az emisyon maddesi bırakılmıştır. Sonuç olarak aşınma kaynaklı ekonomik kayıpların azalacağı düşünülmektedir

4. Sonuçlar

Plazma yöntemiyle dökme demir disk yüzeyinde başarılı bir kromoksit kaplama oluşturulmuştur. Bu mekanik ergonomik seramik metal bir kaplamadır. Kaplamadaki fiziksel bağlanma, kaplama tekniği sayesinde, ergitilmiş tozun yüzeye hızlı bir şekilde enjekte edilmesiyle oluşturulmuştur. Benzer frenleme şartlarında kaplamalı disk orijinal diskten daha düşük sürtünme katsayısı sergilemiştir. Kaplanmış diskin sertliği orijinal diskten daha yüksek, yüzey pürüzlülük değeri altı kat daha düşük ölçülmüştür. Bu durum kaplama tozunun ergitilmesi esnasında yapı içerisindeki krom ve titanyum oksit tabakalarına bağlanmıştır. Dolayısıyla kaplamalı diskin ağırlıkça aşınması orijinal diskten daha düşük çıkmıştır. Kaplamalı diske ait balatanın aşınma değeri de daha düşük elde edilmiştir. Bu değerler kaplamalı disk ve ona ait balatanın daha uzun ömürlü olacağı anlamına gelmektedir. Ancak, kaplamalı diskin sürtünme katsayısı değerinin artırıcı çalışma yapılması gerekmektedir. Bu sayede, frenleme nedeniyle çevreye daha az emisyon yayılmaktadır. Sonuç olarak, aşınmadan kaynaklanan ekonomik kayıpların da azalacağı düşünülmektedir.

6. Kaynaklar

- [1] Kennedy, Z.E., Natarajan, S., "Slurry erosion properties of detonation sprayed and plasma sprayed coatings for materials used in mining environments", *Surface Engineering*, 125, 476-481, 2009.
- [2] Saral, U., Toplan, N., "Thermal cycle properties of plasma sprayed YSZ/Al₂O₃ thermal barrier coatings", *Surface Engineering*, 25, 541-547, 2009.
- [3] Enayati, M.H., Fathi, M.H., Zomorodian, A., "Characterisation and corrosion properties of novel hydroxyapatite niobium plasma sprayed coating", *Surface Engineering*, 25, 338-342, 2009.
- [4] Wang, Y., Guo, H.B., Li, Z.Y., Gong, S.K., "Segmented lanthanum cerium oxide thermal barrier coatings by atmospheric plasma spray", *Surface Engineering*, 25, 555-558, 2009.

- [5] Verdian, M.M., Salehi, M., Raeissi, K., "Influence of feedstock particle size on corrosion resistance of air plasma sprayed NiTi coatings applied to AISI 1045 steel", *Surface Engineering*, 26, 478-483, 2010.
- [6] Jin, Y., Yang, Y., "Tribological behavior of various plasma sprayed ceramic coatings", *Surface and Coatings Technology*, 88, 248-54, 1996.
- [7] Wang, Y., "Friction and wear performances of detonation gun and plasma sprayed ceramic and cermet hard coatings under dry friction", *Wear*, 161, 69-78, 1993.
- [8] Liu, H., Tao, J., Xu, J., Chen Z., Qiang Gao, Q., "Corrosion and tribological behaviors of chromium oxide coatings prepared by the glow-discharge plasma technique", *Surface and Coatings Technology*, 204, 28-36, 2009.
- [9] Zhang, J., Wang, Z., Lin, P., Lu, W., Zhou, Z., Jiang, S., "Effect of Sealing Treatment on Corrosion Resistance of Plasma-Sprayed NiCrAl/Cr₂O₃-8wt.%TiO₂ Coating", *Journal of Thermal Spray Technology*, 5(20), 508-513, 2011.
- [10] Güney, B.i, Mutlu, İ., "Wear and corrosion resistance of Cr₂O₃%-40% TiO₂ coating on gray cast-iron by plasma spray technique", *Materials Research Express*, 6 (9), 069577, 2019.
- [11] Harju, M., Halme, J., Järn, M., Rosenholm, J.B., Mäntylä, T., "Influence of aqueous aging on surface properties of plasma sprayed oxide coatings", *Journal of Colloid and Interface Science*, 313, 194-201, 2007.
- [12] Merlin, M., Soffritti, C., Vazquez, R., "Effect of relative humidity and applied loads on the tribological behaviour of a steel/Cr₂O₃-ceramic coupling", *Wear*, 303, 371-80, 2013.
- [13] Pawlowski, L., "Technology of thermally sprayed anilox rolls: State of art, problems, and perspectives", *Journal of Thermal Spray Technology*, 5, 317-334, 1996.
- [14] Singh, V.P., Sil, A., Jayaganthan, R., "Wear of plasma sprayed conventional and nanostructured Al₂O₃ and Cr₂O₃ based coatings", *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 65, 1-12, 2012.
- [15] Zhang, J., Wang, Z., Lin, P., "Effects of sealing on corrosion behaviour of plasma-sprayed Cr₂O₃-8TiO₂ coating", *Surface Engineering*, 29(8), 594-99, 2013.
- [16] Ramachandran, K., Selvarajan, V., Ananthapadmanabhan, P.V., Sreekumar, K.P., "Microstructure adhesion, microhardness, abrasive wear resistance and electrical resistivity of the plasma sprayed alumina and alumina-titania coatings", *Thin Solid Films*, 315, 144-152, 1998.
- [17] Yılmaz, R., Kurt, A.O., Demir, A., Tatli, Z., "Effects of TiO₂ on the mechanical properties of the Al₂O₃-TiO₂ plasma sprayed coating", *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 1319-1323, 2007.
- [18] Fervel, V., Normand, B., Coddet, C., "Tribological behavior of plasma sprayed Al₂O₃ based cermet coatings", *Wear*, 230, 70-77, 1999.
- [19] Çetinel, H., Çelik, E., Kusoğlu, M.I., "Tribological behavior of Cr₂O₃ coatings as bearing materials", *Journal of Materials Processing Technology*, 196, 259-265, 2008.
- [20] Sammelselg, A., Tarre, J., Lu, J., Aarik, A., Niilisk, T., Uustare, T., Netšipailo, I., Rammula, R., Pärna, R., Rosental, A., "Structural characterization of TiO₂-Cr₂O₃ nanolaminates grown by atomic coating deposition", *Surface and Coatings Technology*, 204 (12), 2015-2018, 2010.
- [21] Ctibor, P., Piš, I., Kotlan, J., Pala, Z., Khalakhan, I., Stengl, V., Homola, P., "Microstructure and properties of plasma-sprayed mixture of Cr₂O₃ and TiO₂", *Journal of Thermal Spray Technology*, 22, 1163-1169, 2013.
- [22] Negishi, N., Takeuchi, K., "Preparation of TiO₂ thin film photocatalysts by dip coating using a highly viscous solvent", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22(1-2), 23-31, 2001.
- [23] Wang, J., Wang, J.J., Sun, Y.L., Wang, C.H., "The preparation of superhydrophilic surface of TiO₂ coating without ultraviolet irradiation through annealing treatment", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 68(1),75-80, 2013.

- [24] Bergamonti, L., Alfieri, I., Franzò, M., Lorenzi, A., Montenero, A., Predieri, G., Raganato, M., Calia, A., Lazzarini, L., Bersani, D., Lottici, P.P., "Synthesis and characterization of nanocrystalline TiO₂ with application as photoactive coating on stones", *Environmental Science and Pollution Research*, 21(23), 13264-13277, 2014.
- [25] Magami, S.M., Oldring, P.K.T., Castle, L., Guthrie, J.T., "The effect of TiO₂ pigmentation on the hydrolysis of amino resin crosslinked epoxy can coatings", *Journal of Coatings Technology and Research*, 11(6), 1013-1022, 2014.
- [26] Li, N., Li, G., Wang, H., Kang, J., Dong, T., Wang, H., "Influence of TiO₂ content on the mechanical and tribological properties of Cr₂O₃-based coating", *Materials and Design*, 88,906-914, 2015.
- [27] Bolelli, G., Cannillo, V., Lusvardi, L., Manfredini, T., "Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings", *Wear*, 261, 1298-1315, 2006.
- [28] Ahn, H., Kwon, O.K., "Tribological behaviour of plasma-sprayed chromium oxide coating", *Wear*, 225-229, 814-824, 1999.
- [29] Bagde, P., Sapate, S.G., Khatirkar, R.K., Vashishtha, N., Tailor, S., "Friction and wear behaviour of plasma sprayed Cr₂O₃-TiO₂ coating", *Materials Research Express*, 5, 1-14, 2018.
- [30] Güney, B., Mutlu, İ., "Tribological properties of brake discs coated Cr₂O₃-40%TiO₂ by plasma spraying", *Surface Review And Lettres*, 26 (10) , 1950075, 2019.
- [31] Mutlu, İ., Güney, B., Erkurt, İ., "Investigation of the effect of Cr₂O₃-2TiO₂ coating on braking performance", *International Journal of Automotive Engineering and Technologies*, 9 (1), 29-41, 2020.
- [32] Güney, B., Mutlu, İ., Gayretli, A., "Investigation of braking performance of NiCrBSi coated brake discs by thermal spraying and melting", *Journal of The Balkan Tribological Association*, 22 (1), 331-346, 2016.
- [33] Güney, B., Mutlu, İ., Küçüksarıyıldız, H., "The effect of flame spray coating on the tribological properties of brake disc", *Politeknik Dergisi*, 2020. <https://doi.org/10.2339/politeknik.563277>.
- [34] Güney, B., Mutlu, İ., "Dry friction behavior of NiCrBSi-%35W₂C coated brake disks", *Materials Testing*, 59 (5), 497-505, 2017.
- [35] Blau, P.J., McLaughlin, J.C., "Effects of water films and sliding speed on the frictional behavior of truck disc brake material", *Tribology in Industries*, 36 (10), 709-715, 2003.
- [36] Anderson, A.E., "Friction and wear automotive brakes", ASM Handbook, Friction, Lubrication, and Wear Technology, *ASM International, Materials Park*, Ohio, 18 2017.
- [37] Wu, Y., Ma, Y., Gao, W., Yang, G., Fu, H., Xi, N., Chen, H., "High temperature wear performance of laser cladding Co6 coating on high-speed train brake disc", *Applied Surface Science*, 481, 761-766, 2019.
- [38] Kılıç, H., Mısırlı, C., "Investigation of tribological behavior of 20NiCrBSi-WC12Co coated brake disc by HVOF method", *Materials Research Express*, 7 (1), 016560, 2020.
- [39] <https://www.oerlikon.com/metco/en/meta-navigation/search-result/?q=MaterialGuide>, (Erişim: 22 Mayıs 2019).
- [40] Hirota, K., Takano, Y., Yoshinaka, M., Yamaguchi, O., "Fabrication and mechanical properties of almost fully-densified Cr₂O₃ ceramics", *Journal of Materials Science Letters*, 21(11), 853-854, 2002.
- [41] Du, H.L., Datta, P.K., Burnell-Gray, J.S., Guo, X., "Influence of plasma-sprayed Mo coating on sulphidation behaviour of inconel 600 and nimonic PE11 alloys", *Surface and Coatings Technology*, (76-77), 1-6, 1995.
- [42] Hieman, R.B., Plasma spray coating-principles and applications, VCH publishers Inc., NY, USA. 1996.
- [43] Çelik, E., Şengil, İ.A., Avcı, E., "Effect of some parameters on corrosion behaviour of plasma-sprayed coatings", *Surface and Coatings Technology*, 97, 355-360, 1997.
- [44] Anonim, SAE J2430, "Dynamometer effectiveness characterization test forpassenger car andlight truck brake friction products. surface vehicle standard", *Society of Automotive Engineers*, Pensilvanya, USA, 1999.

- [45] Anonim, "How to read and understand the aftermarket standard sae J2430/brake effectiveness evaluation procedure- Test report", Detroit, Michigan, *Link Testing*, 1999.
- [46] Carlos, E.A., Ferro, E., "Technical overview of brake performance testing for original equipment and aftermarket industries in the US and Europe markets", *Link Technical Report FEV 2005-01*. 2005.
- [47] Miguel, J.M., Guilemany, J.M., Vizcaino, S., "Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes", *Tribology International*, 36 (3), 181-187, 2003.
- [48] Vaclav, R., Helena, R., Dagmer, J., Peter, F., "Wear and environmental aspects of composite materials for automotive braking industry", *Wear*, 265, 167-175, 2005.
- [49] Guo, C., Zhou, J., Zhao, J., Chen, J., "Effect of ZrB₂ on the microstructure and wear resistance of Ni-based composite coating produced on pure Ti by laser cladding", *Tribology Transactions*, 54, 80-86, 2001.
- [50] Skrucány, T., Synák, F., Semanová, S., "Influence of the braking system that is contrary to legislation on braking characteristics of passenger car", *Transport Technic and Technology*, 14 (1), 1-5, 2018.
- [51] Öz, A., Gürbüz, H., Yakut, A.K., Sağiroğlu, S., "Braking performance and noise in excessive worn brake discs coated with HVOF thermal spray process", *Journal of Mechanical Science and Technology*, 31 (2), 535-543, 2017.
- [52] Peng, L., "Preparation and tribological properties of NiCrBSiC reinforced laser alloying layer", *Tribology Transactions*, 56, 697-702, 20013.
- [53] Filip, P., Weiss, Z., Rafaja, D., "On friction layer formation in polymer matrix composite materials for brake applications", *Wear*, 252, 189-198, 2002.
- [54] Ertan, R., Yavuz, N., "Balata malzemelerinde kullanılan yapısalarda balataların tribolojik ve fiziksel özelliklerine etkisi", *Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Dergisi*, 15, 169-177, 2010.
- [55] Shorowordi, K.M., Haseeb, A.S.M.A., Celis, J.P., "Velocity effects on the wear, friction and tribochemistry of aluminium MMC sliding against phenolic brake pad", *Wear*, 256, 1176-1181, 2004.
- [56] Özel, S., Kurt, B., Somunkıran, İ., Orhan, N., "Microstructural characteristic of NiTi coating on stainless steel by plasma transferred arc process", *Surface and Coating Technology*, Volume, 202, 633-637, 2008.
- [57] Somunkıran, İ., Kurt, B., Buytoz, S., Orhan, N., "Microstructural characteristic of Co-Cr-Mo powder alloy coating on stainless steel by plasma transferred arc weld surfacing", *Practical Metallography*. 47(10), 418-431, 2010.
- [58] 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, 1-12 2000.
- [59] Li, C.J., Yang, G.J., Ohmori, A., "Relationship between particle erosion and lamellar microstructure for plasma-sprayed alumina coatings", *Wear*, 260, 1166-1172, 2006.
- [60] Pawlowski, L., "The science and engineering of thermal spray coatings", John Wiley-Sons, Ltd., England, 2008.
- [61] Kuroda, T., Kobayashi, A., "Adhesion characteristics of zirconia-alumina composite coatings by gastunnel type plasma spraying", *Vacuum*, 73, 635-641, 2004.
- [62] Çelik, E., Tekmen, C., Özdemir I., Çetinel, H., Karakaş, Y., Okumuş, S.C., "Effects on performance of Cr₂O₃ layers produced on Mo/cast-iron materials", *Surface and Coatings Technology*, (174-175), 1074-1081, 2003.
- [63] Luo, H., Goberman, D., Shaw, L., Gell, M., "Indentation fracture behavior of plasma sprayed nano structured Al₂O₃-13TiO₂ coatings", *Materials Science and Engineering A*, 346 (1-2), 237-245, 2003.
- [64] Fervel, B., Normand, C., Coddet, C., "Tribological behavior of plasma sprayed Al₂O₃-based cermet coatings", *Wear*, 230(1), 70-77, 1999.
- [65] Yin, Z., Tao, S., Zhou, X., Ding, C., "Particle in-flight behavior and its influence on the microstructure and mechanical properties of plasma sprayed Al₂O₃ coatings", *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 1143-1148, 2008.

- [66] Çelik, E., Sarıkaya, Ö., "The effect on residual stresses of porosity in plasma sprayed MgO-ZrO₂ coatings for an internal combustion diesel engine", *Materials Science and Engineering A*, 379, 11-16. 2004.
- [67] Song, E.P., Ahn, J., Lee, S., Kim, N.J., "Effects of critica lplasma spray parameter and spray distance on wear resistance of Al₂O₃-%8TiO₂ coatings plasma sprayed with nano powders", *Surface and Coating Technology*, 20, 3625-3632, 2008.
- [68] Eriksson, M., Bergman, F., Jacobson, S., "On the nature of tribological contact in automotive brakes", *Wear*, 252, 26-36, 2002.
- [69] Mutlu, İ., Öner, C., Findık, F., "Boric acid effect in phenolic composites on tribological properties in brake linings", *Materials and Design*, 28, 480-487, 2007.



Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi 10.17100/nevbiltek.728791

Geliş Tarihi: 28-04-2020

Kabul Tarihi 30-06-2020



CAT 6A U/FTP Data Kablosunun Yüksek Frekans Parametrelerinin YSA ile Tahmin Modeli¹

Pelin ÖZTÜRK¹, Hafız ALİSOY², Reşat MUTLU³

¹Reçber Kablo, Çorlu, TEKİRDAĞ, pepin.ozturk@reçber.com.tr

ORCID ID:0000-0002-9976-6617

²Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Çorlu, TEKİRDAĞ, halisoy@nku.edu.tr

ORCID ID:0000-0002-2758-3635

³Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Çorlu, TEKİRDAĞ, rmutlu@nku.edu.tr

ORCID ID: 0000-0003-0030-7136

Öz

Data kablolarının modellenmesi frekans bağımlı parametrelerinden dolayı zordur. İstenilen kablo parametrelerini elde etmek için üretimde yaygınca deneme ve yanılma yöntemleri kullanılır ve her bir deneme için buna karşılık gelen bir maliyet ve üretim zamanı gerekmektedir. Kablo parametreleri fiziksel boyutların ve üretim parametrelerinin nonlinear fonksiyonudur. Bu problemin üstesinden gelmek için tahmin yeteneklerinden dolayı Yapay Sinir Ağları (YSA) kullanılabilir. Bu çalışmada, YSA'ların, CAT 6A U/FTP data kablolarının karakteristik empedans, yakın-uç çapraz-atlama gürültüsü (NEXT), Uzak-uç çapraz-atlama gürültüsü (FEXT) ve Dönüş Kaybı (RL) gibi parametrelerini iyi bir şekilde tahmin edebildikleri MATLAB'in NNTool paket programı kullanılarak gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: YSA, Parametre Tahmini, Data Kabloları, Kablo Modelleme

ANN Estimation Model of CAT 6A U / FTP Data Cable with High Frequency Parameters

Abstract

Data cables are hard to model due to their frequency dependent parameters. In order to obtain the desired cable parameters, commonly trial and error methods in production are used and for every trail there is an associated cost and production time required. Cable parameters are nonlinear functions of the physical dimensions and the manufacturing parameters. To overcome this problem, Artificial Neural Networks (ANNs) can be used due to their prediction ability. In this study, it is shown that ANNs are able to predict parameters of CAT 6A U/FTP data such as Characteristic impedance, Near-end cross-talk (NEXT) and Return loss (RL) cable well using MATLAB's NNTool.

Keywords: ANN, Parameter Prediction, Data Cables, Cable Modeling

1. Giriş

Yapay Sinir Ağları (YSA), perseptron adı verilen gerçek sinirlerden ilham alınan yapay sinirlerden (nöronlardan) yapılırlar [1-2]. Birden fazla katmana sahip olabilirler. YSA'lar bilgiyi paralel işleyebilir ve bu onlara büyük bir tahmin yeteneği sunar. YSA'lar örüntüleri tanıyabilir, sistemleri modelleyebilir, zaman serileri bulabilir, sınıflandırma, tahmin, eğri uydurma, kestirim ve optimizasyon yapabilir. Doğada ve mühendislikte karşılaşılan pek çok problem nonlineerdir ve YSA'lar bunların üstesinden gelebilmektedir. YSA'lar kullanılarak, üretim proseslerinin ürün kalitesi üzerine etkisi incelenebilir[3-5].

CAT 6A U/FTP Data kabloları veri iletişimde yaygınca kullanılır. Bu ve benzeri kabloların modellenmesi, analitik, sonlu elemanlar gibi sayısal yöntemler kullanılarak yapılabilir [6-23]. Ama böyle programlar kullanım açısından zaman alıcı ve pahalıdır. Bu yüzden literatürde deneysel sonuçlar yaygınca kullanılır [15-16, 24-25]. Deneysel sonuçlara bu kabloların kesirli mertebeden modellenmesi için eğri uydurulduğu çalışmalar da mevcuttur [26-28].

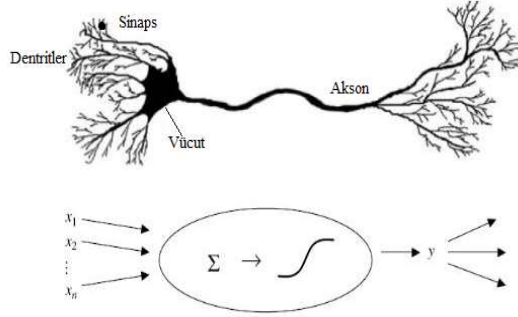
Kablo sektöründe, üretilecek bir kablonun parametrelerinin tahmini, deneme ve yanılma yöntemleri ile kablo üretiminden kaynaklanan üretim sürecinin maliyetinin azaltılması önemli bir konu haline gelmiştir. Üretilen haberleşme kablo parametrelerinin tahmini, frekansa ve üretim süreçlerine bağlı olduğu için zordur. Data kablosu üretiminde, yayılma hızı, karakteristik empedans, yakın uç çapraz konuşma (NEXT) ve geri dönüş kaybı (RL) gibi kablo (katalog) parametreleri, kablonun fiziksel boyutlarına ve birim uzunluğun endüktansına, kapasitansına, elektriksel direncine, kablonun kaçak iletkenliğine bağlıdır [29-30]. İstenilen kablo parametrelerini elde etmek için, üretimde genellikle deneme ve yanılma yöntemleri kullanılır ve her ayrı bir deneme için bir maliyet ve üretim süresi ortaya çıkar. Kablo parametreleri, fiziksel boyutların ve üretim parametrelerinin doğrusal olmayan fonksiyonlarıdır. Bu nedenlerden dolayı kablo parametrelerinin modellenmesi ve tahmini zordur.

YSA'ları tekstil ve makine mühendisliği gibi üretim uygulamalarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [3-5,31-32]. YSA'lar, mikrodalga devrelerinin optimizasyonu ve modellenmesinde başarıyla kullanılmaktadır [33-36]. Bu zorluğun üstesinden gelmek için, tahmin yeteneklerinden dolayı Yapay Sinir Ağları (YSA) kullanılabilir. Data kablolarının yüksek frekans parametrelerinin YSA ile tahmini üzerine literatürde çalışma bulunamamıştır. Bu çalışmada, CAT 6A U/FTP Data kablosu yüksek frekans parametreleri, kablonun düşük frekans elektriksel parametreleri ile üretim ve makine parametrelerini giriş olarak alan YSA kullanılarak tahmin edilecektir. Her bir çıkış parametresinin tahmini için ayrı bir yapay sinir ağı modeli önerilmiştir. YSA eğitimi için MATLAB programı kullanılmıştır.

Bu makale şu takip eden şekilde düzenlenmiştir; İkinci bölümde, Yapay Sinir Ağları üzerine genel bilgi verilmiştir. Üçüncü bölümde CAT 6A U/FTP Data kablosu elektriksel özellikleri açıklanmıştır. Dördüncü bölümde, data kablosu üretim prosesine, kullanılan makinalara ve bazı üretim/makine değişkenleri üzerine bilgi verilmiştir. Beşinci kısımda, YSA için giriş ve çıkış değişkenlerinin seçimi ve veri toplanması işlemlerine yer verilmiştir. Altıncı bölümde ise, YSA seçimi, eğitimi ve sonuçlarının değerlendirilmesi yapılmıştır. Makale sonuç kısmı ile bitirilmiştir.

2. Yapay Sinir Ağları Üzerine Genel Bilgi

Yapay Sinir Ağları, insan beyninin çalışma prensibinden yola çıkılarak geliştirilmiş bilgi işleme modelidir. YSA'lar öğrenme, sınıflandırma, tahmin ve bilgiyi paralel işleme becerilerine sahiptir. En önemli özelliği ise, karmaşık sistemlerin önceki bilgilerinden hareketle, örnek üzerinde öğrenme metodu geliştirilerek, probleme çözüm getirebiliyor olmasıdır.



Şekil 1. Bir sinir hücresi ve onun yapay modeli [2].

İnsan beyninin yapısı ve çalışması hakkındaki çalışmalar binlerce yıl öncesine dayanmaktadır. . Bir sinir hücresi ve onun yapay modeli Şekil 1'de görülebilir. İlk olarak yapay nöron, 1943 yılında Warren McCulloch isimli bir sinir hekimi ile bir matematikçi olan Walter Pitts tarafından gerçekleştirilmiştir. 1957 yılında ise Frank Rosentblatt'ın çalışmaları sonucunda gerçekleşen Perseptron (Perceptron) ile yapay sinir ağları alanındaki çalışmalar hız kazanmıştır. Burada konusu geçen Perseptron, tek katmanlı eğitilebilen, beyin işlevlerini modelleyebilmek amacıyla keşfedilen, tek bir çıkışa sahip yapay sinir ağıdır. Şekil 2'de Yapay sinir ağı Perseptron bileşenleri gösterilmiştir.

Bir perseptronda X girişler ve W ağırlıklardır;

$$X = [X_1, X_2, X_3, \dots, X_i, \dots, X_n] \quad (1)$$

$$W = [X_{1j}, X_{2j}, X_{3j}, \dots, X_{ij}, \dots, X_{nj}] \quad (2)$$

Toplama işlevi şu formülle hesaplanır;

$$V_i = w_{1j} x_1 + w_{2j} x_2 + \dots + w_{ij} x_i + \dots + w_{nj} x_n + \theta_j \quad (3)$$

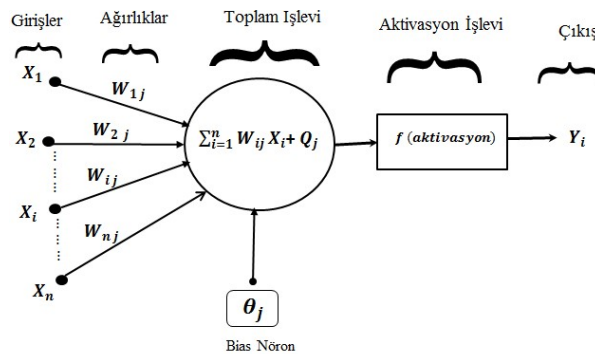
Aktivasyon işlevi;

$$f(u) = f(\sum_{i=1}^n W_{ij} X_i + \theta_j) \quad (4)$$

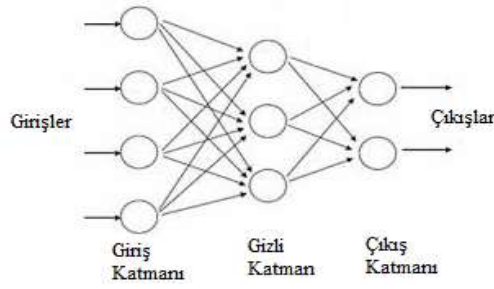
Aktivasyon işlevi sonrası fonksiyon çıkışı;

$$y_i = f(W \cdot X + \theta_j) \quad (5)$$

formülü ile hesaplanır. Şekil 3'te çok katmanlı bir yapay sinir ağı gösterilmiştir.



Şekil 2. Yapay sinir ağı (Perseptron) bileşenleri.



Şekil 3. Çok katmanlı yapay sinir ağı.

3. CAT 6A U/FTP Data Kablo Elektriksel Özellikleri

3.1 Genel Bilgi

Cat 6A Data Kablosu, 1 Gbps ve üstü veri taşıma ve iletim kapasitesine sahiptir. Cat 6 Data Kablosu bant genişliğinin, iki katını destekler niteliktedir. Bant genişliği 500 MHz'e kadar çıkmaktadır. Cat 6A U/FTP kablunun fotoğrafı ve kesiti sırasıyla Şekil 4 ve 5'te verilmiştir.



Şekil 4. Cat 6A U/FTP kablo yapısı [30].

Data kablo izolesinde en yaygın kullanılan malzeme katı PE (Polietilen)'dir. Cat 6A kablo tipi üretiminde "fiziksel köpürtme" teknolojisi kullanılmaktadır. Bu teknoloji, izolasyon prosesinde ekstruder içerisinde bulunan PE'nin belirli bir ısıda eriyik hale getirilip, içerisine gaz enjekte edilerek köpürtülen izolasyondur. Fiziksel köpürme ile hedef, yüksek ve homojen köpürmenin sağlanmasıdır. Fiziksel Köpüklü izolasyon ile; kablunun elektriksel özelliklerini uzun süre koruyabilmesi, neme karşı dayanıklılık ve su geçirmezlik, potansiyel olarak daha az yer kaplayan ince tasarımlı mekanik sağlamlık elde edilmektedir. Cat 6A U/FTP Data Kablo elektriksel özelliklerinin belirtildiği Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 5. Cat 6A U/FTP dairesel kesit [30].

Tablo 1. CAT 6A U/FTP kablosu elektriksel özellikler (20°C) [30].

DC Direnç	max.	74 Ω /km
Direnç Dengesizliği	max.	2%
İzolasyon Direnci	min.	2 G Ω x km
Kapasitans	nom.	43 pF/m
Kapasite Dengesizliği	max.	1500 pF/km
Karakteristik Empedans	100 MHz	100 \pm 5 Ω
Transfer Empedansı	1/10/30 MHz	50/100/200 m Ω /m
Kuplaj Zayıflaması	min.	55 dB (Tip 2)
Yayımlama Hızı		79%
Yayımlama Gecikmesi	nom.	420 ns/100 m
Sinyal Gecikmesi	nom.	7 ns/100 m
Test Gerilimi		1000 V
Çalışma Gerilimi	max.	125 V

3.2 Data Kabloları Elektriksel Parametreleri

3.2.1. Düşük Frekans (LF) Testi Parametreleri

Data kablolarının, 500 Hz ile 2.000 Hz aralığındaki düşük frekans ölçümleri Şekil 6’da görülen RCKE isimli test cihazı ile yapılmaktadır. Bu test cihazı kullanılarak, data kablolarının direnç, direnç dengesizliği, kapasite ve kapasite dengesi gibi düşük frekans test parametreleri ölçülmektedir.



Şekil 6. RCKE test cihazı.

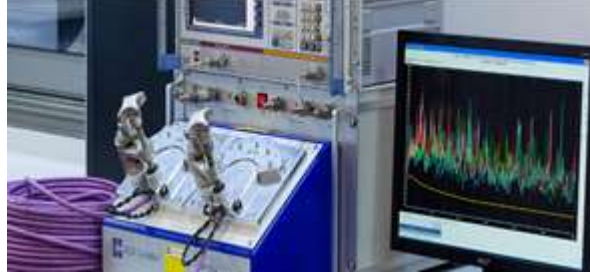
3.2.2. Yüksek Frekans (HF) Testi Parametreleri

Data kablolarının yüksek frekans ölçümleri Şekil 7’de gösterilen Network Analyzer isimli test cihazı ile yapılmaktadır. Data kablolarında, bu test cihazında ölçülen yüksek frekans test parametreleri NEXT (Near-end crosstalk), PS-NEXT (Power-sum next), Empedans, RL (Return Loss), IL (Insertion Loss) parametreleridir. Bu makalede, kullanılan YSA modellerinde, çıkış olarak tahmin edilecek yüksek frekans test parametreleri olarak, NEXT, Empedans ve Return Loss seçilmiştir.

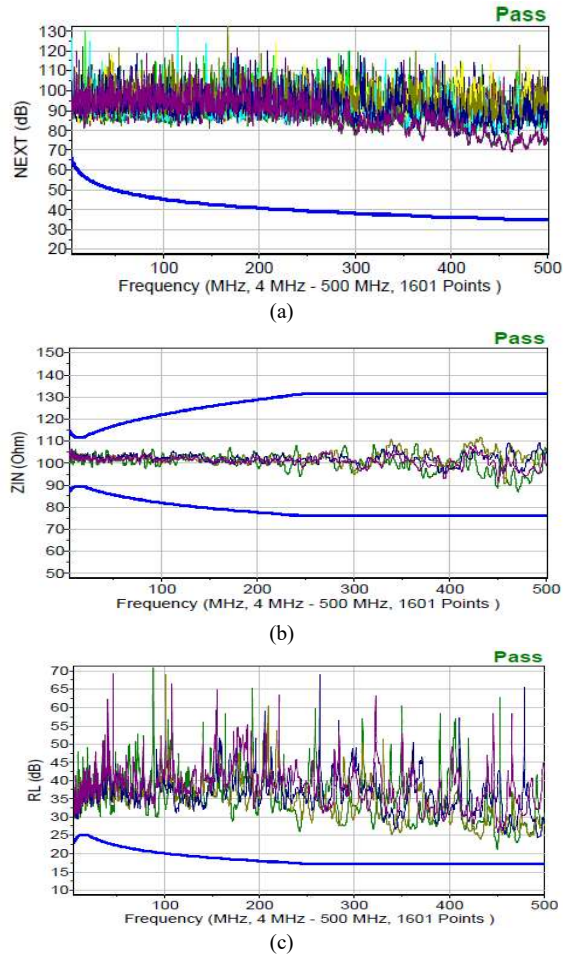
NEXT (Near-end crosstalk); LAN kablolarında bir çiftten gönderilen işaretin, diğer bükülü tele etki eden sinyal bozucu etkisidir.

Empedans: Kablo üzerinden geçen akıma karşı koyan indüktans, kapasitans ve rezistans değerlerinin eşdeğeridir. Bu değer 100 Ω olması istenirken, 85 ile 115 Ω aralığında değişkenlik göstermektedir.

RL (Return Loss): İletilen bir verinin, iletim hattı boyunca bir kısmının geri yansiyarak, sinyalin kayıplara uğramasının bir ölçüsüdür. Değeri dB cinsinden ölçülür. Reçber Kablo kataloğundan alınıp, Reçber Kablo'nun izni ile kullanılan NEXT, Empedans ve RL; HF ölçümleri Şekil 8'de verilmiştir [30].



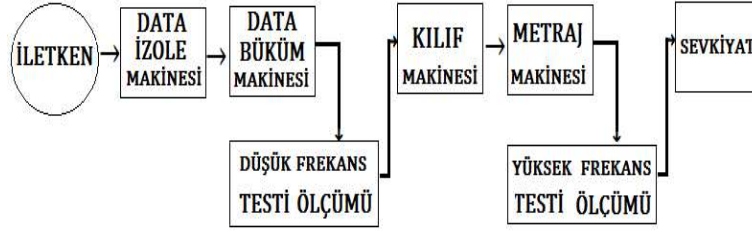
Şekil 7. Network Analyzer test cihazı [30].



Şekil 8. (a) Cat 6A U/FTP data kablo NEXT ölçümü, (b) Cat 6A U/FTP data kablo giriş empedansı ölçümü, (c) Cat 6A U/FTP data kablo RL ölçümü [30].

4. Data Kablosu Üretim Prosesi

Data kablosu üretim süreci, Şekil 9'da ve üretimde kullanılan makinalar Şekil 10'da gösterilmiştir. Data kablosu üretim süreci beş ayrı proses adımından meydana gelmektedir. Bunlardan ilki bakırın girdi olarak kullanıldığı İzolasyon prosesidir. Ardında büküm süreci gelmektedir. Bükülü yarı mamul S/FTP ürün tipi için örgü prosesine girerken, teze konu olan Cat 6A U/FTP ürünü ise kılıf operasyonu ile devam etmektedir. Kılıfı tamamlanan ürünler müşterinin istediği metraje (20 m, 100 m vb.) uygun olarak kesimleri gerçekleştirilmektedir. Ardından sevke hazır makaralar sipariş miktarına göre ambalajlanmaktadır.



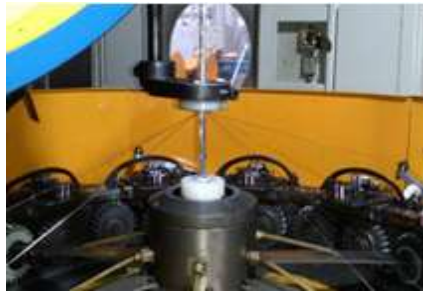
Şekil 9. Data kablosu üretim ve kalite kontrol süreci.



(a)



(b)



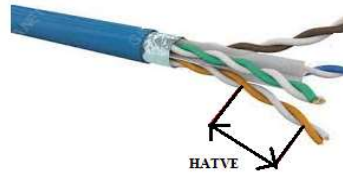
(c)



(d)

Şekil 10. (a) Data kablosu izolasyon makinesi, (b) Data kablosu büküm makinesi, (c) Örgü makinesi, (d) Kılıf makinesi.

Konuya yabancı olan okuyucular için bu kısımda bazı üretim/makine değişkenleri üzerine bilgi verilmiştir. Hatve: Büküm adım aralığıdır. Büküm, her bir perin (çift izole) hatve değerine göre sağlanmaktadır. Hatvenin fiziksel karşılığı Şekil 11’te gösterilmiştir. Mor yay kullanılarak bükümlü kablunun gerginliği ayarlanır. Bu değer yüzde olarak belirtilir. Per mührü, perlenen (çiftlenen) izolelere yönlendirici görevi görürken, grup mührü ise grup haline gelen perleri bir noktada tutmak için kullanılır.



Şekil 11. Data kablo hatvesi.

5. YSA için Giriş ve Çıkış Değişkenlerinin Seçimi ve Veri Toplanması

Kurulan modelde, tahmin edilmesi hedeflenen yüksek frekans parametreleri yani çıkış parametreleri ve giriş olarak kullanılan düşük frekans testi parametreleri ve bazı makine değişkenleri Tablo 2’de verilmiştir. Fabrikadaki üretilen kabloların ölçüm sonuçlarına ait veriler düzenli olarak toplanmıştır.

Cat 6A U/FTP ürününde veri toplama işlemi, izolasyon sürecinden başlayarak, nihai mamul haline gelinceye kadar olan aşamalarını kapsamaktadır. Bu süreç kapsamında test ölçüm sonuçları kayıt altına alınmıştır. Bu makalede firmada Data Büküm Hattı-4 (DBH-4) diye isimlendirilen ve Şekil 12’de verilen büküm makinesinden toplanılan veriler incelenmiştir. DBH-4’ten 99 veri toplanmıştır. Makale sayfa sınırlamasından dolayı tüm veriler gösterilememiştir. Datayı sağlayan firmanın isteği üzerine hatve giriş değişkeni değerleri, ağ eğitilirken kullanılmış ama çalışmada gizli tutulmuştur.

Tablo 2. Ağın giriş ve çıkış parametreleri.

GİRİŞLER		ÇIKIŞLAR	
1	Frekans	NEXT	
2	İletken Çapı	1	Mavi Turuncu
3	İzole Çapı	2	Mavi Yeşil
Girilen Hatve Değerleri		3	Mavi Kahve
4	Yeşil- Yeşil Beyaz	4	Turuncu Mavi
5	Kahve- Kahve Beyaz	5	Turuncu Yeşil
6	Turuncu- Turuncu Beyaz	6	Turuncu Kahve

7	Mavi- Mavi Beyaz	7	Yeşil Mavi
8	Grup Hatve	8	Yeşil Turuncu
9	Mor yay	9	Yeşil Kahve
10	Grup Mühre	10	Kahve Mavi
11	Per Mühre	11	Kahve Turuncu
DİRENÇ		12	Kahve Yeşil
12	Mavi	EMPEDANS	
13	Mavi Beyaz	13	Mavi
14	Turuncu	14	Turuncu
15	Turuncu Beyaz	15	Yeşil
16	Yeşil	16	Kahve
		RETURN LOSS (RL)	
17	Yeşil Beyaz		
18	Kahve	17	Mavi
19	Kahve Beyaz	18	Turuncu
ORTAK KAPASİTANS (Per Kapasitansı)		19	Yeşil
20	Mavi- Mavi Beyaz	20	Kahve
21	Turuncu- Turuncu Beyaz		
22	Yeşil- Yeşil Beyaz		
23	Kahve- Kahve Beyaz		
24	Ortam Sıcaklığı		



Şekil 12. İkili büküm (Double Twist) DBH-4 makinesi.

6. YSA Seçimi, Eğitimi ve Sonuçların Değerlendirilmesi

6.1. YSA Seçimi

Bu bölümde, Cat 6A U/FTP data kablosunun yüksek frekans parametrelerinin tahmini modelinde, giriş olarak düşük frekans testi ve bazı makine parametreleri kullanılarak kurulan YSA modeli üzerine bilgi verilecektir. YSA tahmin modeli uygulamasında kolay ve yaygın kullanımı nedeniyle MATLAB™ yazılımına ait NNTool isimli alet kutusu (paket programı) kullanılmıştır. YSA modelinde, giriş parametreleri olarak, her bir renk iletkenin direnci yani 8 farklı direnç değeri kullanılırken, kapasite için ise her bir per (çift) olarak alınan 4 farklı kapasite değeri kullanılmıştır. NNTool uygulaması içerisinde, ağırlıkların hesaplanması için Levenberg-Marquardt (LM) algoritması seçilmiştir. Diğer algoritmalarla göre eğitimin hızlı ve kararlı bir şekilde gerçekleşiyor olması, bu algoritmanın seçiminde tercih sebebi

olmuştur. Daha sonra Input (giriş), Target (gerçekleşen çıktı), verilerin alım şekli (matrix) gibi bilgiler seçilmiş ve toplanılan verilerin yüzde kaçının Training (eğitim), Validation (sınama) ve Testing (test) için kullanılacağı belirlenmiştir. Çalışma esnasında, bu oranlar değiştirilerek daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Tüm çıkış değişkenleri için Levenberg-Marquardt algoritması kullanan bir adet gizli katmana sahip ayrı bir yapay sinir ağı kullanılmıştır. Her bir ağ 24 giriş ve 1 çıkış değerine sahiptir. Tüm kullanılan Yapay Sinir Ağlarında Transfer fonksiyonu olarak, gizli katmanda Sigmoid, çıkış katmanında ise doğrusal fonksiyon kullanılmıştır.

Tablo 3. DBH-4 makinesinden elde edilen verinin eğitim sonuçları.

MODEL ÇIKIŞ PARAMETRELERİ	Ağın Eğitiminde Kullanılan Bilgiler				Data Büküm Hattı-4 (DBH-4) Yüksek Frekans Parametreleri Eğitim Sonuçları									
	Training Örnek Dağılımı (%)	Validation Örnek Dağılımı (%)	Testing Örnek Dağılımı (%)	Gizli Nöron Sayısı (n)	Training Regresyon R ²	Validation Regresyon R ²	Testing Regresyon R ²	Tüm Regresyon R ²	Minimum Hata Değeri	Minimum Hata (%)	Maksimum Hata Değeri	Maksimum Hata (%)	Ortalama Hata Yüzdesi (%)	
	EMPEDANS													
Mavi Per Empedans	50%	30%	20%	22	0,82	0,71	0,54	0,72	-4,79	4,88%	5,45	4,92%	1,45%	
Turuncu Per Empedans	70%	20%	10%	25	0,78	0,69	0,47	0,75	-4,91	5,05%	5,59	5,32%	1,24%	
Yeşil Per Empedans	50%	30%	20%	25	0,80	0,57	0,53	0,66	-4,75	4,76%	5,83	5,62%	1,70%	
Kahve Per Empedans	50%	30%	20%	22	0,86	0,74	0,52	0,78	-3,71	3,75%	4,68	4,41%	1,13%	
RETURN LOSS														
Mavi Per RL	80%	10%	10%	30	0,81	0,83	0,80	0,82	-8,78	26,93%	12,55	23,60%	7,35%	
Turuncu Per RL	80%	10%	10%	22	0,77	0,66	0,50	0,74	-8,61	30,00%	14,61	28,43%	8,17%	
Yeşil Per RL	80%	10%	10%	22	0,86	0,58	0,51	0,75	-14,39	34,79%	15,21	33,94%	6,62%	
Kahve Per RL	60%	25%	15%	22	0,91	0,66	0,72	0,77	-11,26	38,47%	16,49	38,65%	8,25%	
NEXT														
Mavi-Turuncu NEXT	80%	10%	10%	10	0,85	0,83	0,58	0,81	-13,96	14,62%	9,04	9,03%	3,23%	
Mavi- Yeşil NEXT	65%	20%	15%	22	0,75	0,45	0,50	0,61	-11,35	13,44%	10,97	11,02%	3,55%	
Mavi-Kahve NEXT	60%	25%	15%	22	0,76	0,33	0,54	0,60	-10,16	12,31%	14,68	13,69%	3,50%	
Turuncu- Mavi NEXT	60%	25%	15%	22	0,72	0,52	0,55	0,60	-11,02	13,39%	24,60	20,74%	4,51%	
Turuncu-Yeşil NEXT	55%	25%	20%	15	0,78	0,50	0,50	0,60	-10,51	11,79%	12,89	15,15%	3,73%	
Turuncu-Kahve NEXT	60%	30%	10%	22	0,69	0,41	0,48	0,56	-14,80	20,91%	17,44	16,42%	4,58%	
Yeşil-Mavi NEXT	80%	10%	10%	22	0,70	0,56	0,77	0,71	-13,58	15,86%	15,20	13,94%	3,37%	
Yeşil- Turuncu NEXT	65%	20%	15%	22	0,83	0,60	0,49	0,73	-9,03	10,12%	12,79	12,08%	3,07%	
Yeşil-Kahve NEXT	65%	20%	15%	22	0,78	0,83	0,70	0,80	-10,49	12,34%	18,38	15,77%	3,84%	
Kahve-Mavi NEXT	80%	10%	10%	22	0,74	0,56	0,72	0,70	-9,53	11,48%	11,58	11,31%	3,41%	
Kahve-Turuncu NEXT	80%	10%	10%	22	0,66	0,46	0,30	0,59	-10,52	12,53%	15,17	14,28%	3,59%	
Kahve-Yeşil NEXT	60%	20%	20%	32	0,80	0,66	0,60	0,72	-11,67	13,34%	17,35	17,78%	4,72%	

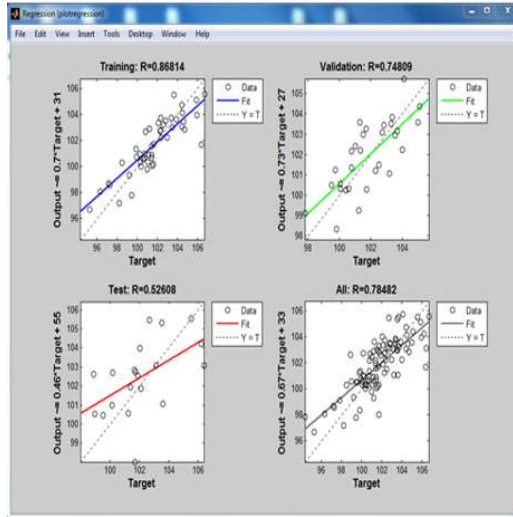
Gizli katmandaki nöron sayısı hatayı azaltacak şekilde seçilmiştir. Çıkış değişkenlerinden biri için kullanılan ağ mimarisi ve gizli katman sinir hücresi sayısı seçimi gerçekleştirilmiştir. Veriler eğitim, test ve doğrulama kümelerine ayrıldıktan sonra, seçilen her bir YSA, eğitim veri kümesiyle eğitilmiş, ardından performansı test ve sınav veri kümeleriyle incelenmiştir. Giriş olarak 24 farklı parametre kullanılmış olup, tahmini gerçekleşen, 20 adet çıkış parametresinin her biri için eğitim ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir.

6.2 YSA Sonuçları

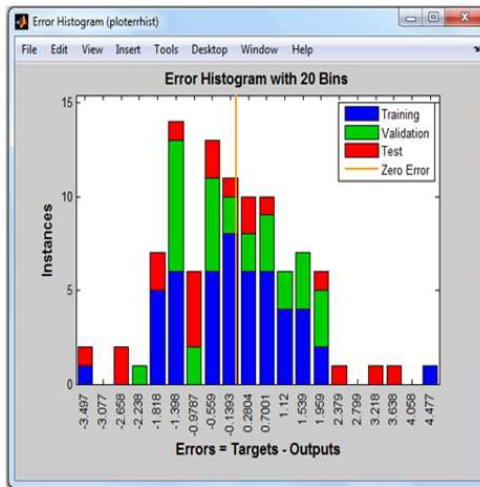
DBH-4 makinesinden elde edilen verinin eğitim Sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. YSA seçimi; eğitimi ve eğitim sonrası ağın performansı Şekil 13 ve 14'de verilmiştir.

Regresyon grafikleri; eğitim, sınav ve test için ayrı ayrı sonuç vermektedir. Bu şekilde eğitim, tüm çıkışlar için ayrı ayrı yapılmıştır. 12 adet NEXT değeri, 4 adet Empedans ve 4 adet RL değeri eğitilmiştir.

Data Büküm Hattı-4 makinesi verilerinin kullanıldığı modeller arasında, empedans parametresinin en iyi tahmin değerini yakalayan kahve-beyaz per (çift) olmuştur.



Şekil 13. DBH-4 makinesi kahve-beyaz per empedans değeri için regresyon grafikleri.



Şekil 14. DBH-4 makinesi kahve-beyaz per empedans değeri için hata histogramı.

6.3 YSA Eğitim Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Elde edilen tahmin sonuçlarının doğruluğunun ölçümünde, bazı tekniklerden yararlanılmıştır. Değerlendirmek için kullanılan değişkenlerin açıklamaları ve formülleri aşağıda sırasıyla verilmiştir; MAPE (Ortalama Mutlak Yüzde Hata):

$$MAPE = 100 \frac{\sum_i^n \frac{|Target_i - Output_i|}{Target_i}}{n} \quad (6)$$

RMSE (Hataların Karesinin Ortalamasının Karekökü):

$$MAPE = 100 \frac{\sum_i^n \frac{|Target_i - Output_i|}{Target_i}}{n} \quad (7)$$

R^2 (İlinti, Korelasyon): Modelin doğruluğunu ölçmede kullanılan uyum katsayısıdır. Korelasyon/ilinti katsayısı R 'nin karesine eşittir;

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{error}}{SS_{total}} \quad (8)$$

$$SS_{error} = \sum (Target_i - Output_i)^2 \quad (9)$$

$$SS_{total} = \sum (Target_i - Target_{ort})^2 \quad (10)$$

Lewis, MAPE değeri, %10'un altında olan modelleri 'çok iyi', %10 ile %20 arasında olan modelleri 'iyi', %20 ile %50 arasında olan modelleri 'kabul edilebilir' ve %50'nin üzerinde olan modelleri ise 'yanlış ve hatalı' olarak sınıflandırmıştır [37]. Elde edilen düşük MAPE değerleri, gerçek ile tahmin arasındaki, sapmanın küçük olduğunu göstermektedir. DBH-4 makinesinden elde edilen verilerin tahmin sonuçlarının doğrulukları Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. DBH-4 makinesinden elde edilen verilerin tahmin sonuçlarının doğrulukları

MODEL ÇIKIŞ PARAMETRELERİ	Data Büküm Hattı-4 (DBH-4) Sonuçların Performansı		
	MAPE	RMSE	R^2
EMPEDANS			
Mavi Per Empedans	1,45%	1,978	0,503
Turuncu Per Empedans	1,24%	1,689	0,558
Yeşil Per Empedans	1,70%	2,226	0,319
Kahve Per Empedans	1,13%	1,459	0,609
RETURN LOSS			
Mavi Per RL	7,35%	3,637	0,668
Turuncu Per RL	8,17%	3,875	0,527
Yeşil Per RL	6,62%	3,965	0,530
Kahve Per RL	8,25%	4,353	0,546
NEXT			
Mavi-Turuncu NEXT	3,23%	4,052	0,646
Mavi- Yeşil NEXT	3,55%	4,196	0,360
Mavi-Kahve NEXT	3,50%	4,715	0,344
Turuncu- Mavi NEXT	4,51%	5,931	0,292
Turuncu-Yeşil NEXT	3,73%	4,570	0,218
Turuncu-Kahve NEXT	4,58%	5,662	0,288
Yeşil-Mavi NEXT	3,37%	4,683	0,497
Yeşil- Turuncu NEXT	3,07%	3,672	0,528
Yeşil-Kahve NEXT	3,84%	4,877	0,621
Kahve-Mavi NEXT	3,41%	4,371	0,486
Kahve-Turuncu NEXT	3,59%	4,581	0,330
Kahve-Yeşil NEXT	4,72%	5,538	0,346

7. Sonuç

Bu çalışmada YSA kullanarak Cat 6A U/FTP kablosunun yüksek frekans parametreleri tahmini yapılmıştır. YSA modellerinde genel olarak en iyi tahmin başarısı Empedans değerinde elde edilirken, en düşük tahmin başarısı RL çıkış parametresi için elde edilmiştir. Karakteristik empedans için en yüksek hata, % 5,62 olarak bulunmuştur. RL için en yüksek hata % 38,65 olarak bulunmuştur. Cat 6A U/FTP Kablosu parametreleri tahmin performansı, ortalama mutlak yüzde hatasının (MAPE) en kötü değeri, empedans parametresi için % 1,70 iken, RL çıkış parametresi için % 8,25 ve NEXT çıkış parametresi için bu değer % 4,72 olarak bulunmuştur. Gelecekte yapılabilecek çalışmalarda, modelde kullanılan giriş parametrelerinin kombinasyonları, bu çalışmada ihmal edilen izolasyon, kılıf gibi proses etkilerini içeren farklı YSA yapısında yüksek frekans test parametrelerinin tahmini yapılabilir. Sonuç olarak, eğitilen YSA kullanılarak, CAT 6A haberleşme kablolarını verimli bir şekilde üretmek için parametre tahmininde kullanılabileceği bulunmuştur. İlk ürünün üretme esnasında kullanılabilecek bu tahminlerin maliyeti düşürmesi olasıdır.

Teşekkür

Bu makaledeki tüm fotoğraflar Reçber Kablo'nun izni ile kullanılmıştır ve tüm veriler Reçber Kablo'nun desteği ile toplanmıştır. Reçber Kablo'ya ve çalışanlarına destekleri için teşekkür ederiz. YSA kullanımında öğretmenlikleri için Prof. Dr. Pelin Gürkan Ünal'a, Dr. Öğr. Üye. İsmail Devocioğlu ve Ar. Gör. Dr. Özkan Arslan'a teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Haykin, S, Network, N, "Neural networks-*A Comprehensive Foundation*", 2004.
- [2] Bose, N. K., Liang, P, "Neural Network Fundamentals with Graphs, Algorithms, and Applications, *McGraw-Hill Series in Electrical Computer Engineering*",1996.
- [3] Cho H.S., Leu M.C., "Artificial Neural Networks in Manufacturing Processes Monitoring and Control, *IFAC Proceedings Volumes*", 1998.
- [4] Monostori L., Prohaszka J, "A step towards intelligent manufacturing: Modelling and monitoring of manufacturing processes through artificial neural networks, *CIRP Annals-Manufacturing Technology*", 42(1), 485-488, 1993.
- [5] Rajagopalan R., Rajagopalan P., "Applications of Neural Network in Manufacturing, in Proceedings of the 29th Annual Hawaii *International Conference on System Sciences*", 1999.
- [6] Nevsad M., Lafata P, "Modelling of Propagation Constant of Twisted Pairs and Its Temperature Dependence at G. fast Frequencies. *Elektronika ir Elektrotehnika*", 22(2), 107-113, 2016.
- [7] Lafata, P., "Simple Attenuation Models of Metallic Cables Suitable for G. fast Frequencies. *Advances in Electrical and Electronic Engineering*", 13(2), 147-155, 2015.
- [8] Cecchi, V., Leger, A. S., Miu, K., Nwankpa, C. O., "Incorporating temperature variations into transmission-line models. *IEEE Transactions on Power Delivery*", 26(4), 2189-2196, 2011.
- [9] Hoshmeh, A., Schmidt, U., "A full frequency-dependent cable model for the calculation of fast transients. *Energies*", 10(8), 1158, 2017.
- [10] Kirawanich, P., Islam, N. E., Yakura, S. J., "An electromagnetic topology approach: Crosstalk characterizations of the unshielded twisted-pair cable. *Progress In Electromagnetics Research*", 58, 285-299, 2006.

- [11] Nevosad, M., Lafata, P., Jares, P., “Modeling of telecommunication cables for gigabit DSL application. *Advances in Electrical and Electronic Engineering*”, 11(5), 336-341, 2013.
- [12] Celozzi, S., Feliziani, M., EMP-coupling to twisted-wire cables, in *IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatibility*” pp. 85-89, 1990.
- [13] Komisarek, K. S., Chamberberlin, K. A., Sivaprasad, K., “A method of moment analysis of a twisted-pair transmission line, in *Proceedings of IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium*”, pp. 64-67, 1993.
- [14] Joffe, E. B., Axelrod, A., “On the benefits (if any) of pair twisting in reducing radiated emissions from two-wire cables, in *Proceedings of IEEE Symposium on Electromagnetic Compatibility*”, pp. 474-478, 1994.
- [15] Im, G. H., Werner, J., “Bandwidth-efficient digital transmission up to 155 Mb/s over unshielded twisted pair wiring, in *Proceedings of ICC'93-IEEE International Conference on Communications*”, vol. 3, pp. 1797-1803, 1993.
- [16] Diakun, P. C., Derewiany, C. F. “Magnetic field shielding effectiveness of a high-permeability shield on twisted pair and coaxial cables, in *1993 International Symposium on Electromagnetic Compatibility*”, pp. 170-175, 1993.
- [17] Piper, G. R., Prata, A., “Magnetic flux density produced by finite-length twisted-wire pairs, *IEEE transactions on electromagnetic compatibility*”, 38(1), 84-92, 1996.
- [18] Roden, J. A., Gedney, S. D., Paul, C. R., “A rigorous analysis of twisted pair transmission lines using non-orthogonal FDTD and the PML absorbing boundary condition, in *Proceedings of Symposium on Electromagnetic Compatibility*”, pp. 254-258, IEEE, 1996.
- [19] Poltz, J., Gleich, D., Josefsson, M., Lindstrom, M., “Electromagnetic modeling of twisted pair cables, In *Proceedings of the 49th International Wire and Cable symposium*”, 2000.
- [20] Shao, J., Nitta, S., Mutoh, A., “Study on the influence of ground on crosstalk reduction characteristics of twisted-pair-wire. The case of capacitive coupling, in *1999 International Symposium on Electromagnetic Compatibility*” (IEEE Cat. No. 99EX147), pp. 730-733, 1999.
- [21] Umek, A., “Modeling the structural return loss in twisted pair cables, in *2000 10th Mediterranean Electrotechnical Conference. Information Technology and Electrotechnology for the Mediterranean Countries. Proceedings. MeleCon 2000 (Cat. No. 00CH37099)*”, vol. 1, pp. 173-176, 2000.
- [22] Liu, X., “Low pressure partial discharge investigation with FEM modeling for a twisted pair of insulated conductors, in *2006 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*”, pp. 611-614, 2006.
- [23] De Araujo, D. N., Pitner, G., Commens, M., Mutnury, B., Diepenbrock, J., Full-wave, “TwinAx, differential cable modeling, in *2008 58th Electronic Components and Technology Conference*”, pp. 1684-1689, 2008.
- [24] Belkhefha, S., Lefouili, M., Drissi, K. E. K., “Frequency domain analysis of EM crosstalk problem in a quad by the equivalent cable bundle method among twisted-wire pairs cable bundle. *IEEE Transactions on Magnetics*”, 51(11), 1-4, 2015.
- [25] Tatematsu, A., Rachidi, F., Rubinstein, M., “A technique for calculating voltages induced on twisted-wire pairs using the FDTD method, *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*”, 59(1), 301-304, 2017.
- [26] Shang, Y., Fei, W., Yu, H., “A fractional-order RLGC model for terahertz transmission line. in *2013 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest (MTT)*”, pp. 1-3, IEEE, 2013.

- [27] Limei Y., Yusong Z., Jianjun X., Weijian R., Qiong W., Zhigang S., “Transmission lines modeling method based on fractional order calculus theory, *Transactions of China Electrotechnical Society*”, 29, 260-268, 2014.
- [28] Liang, G., & Liu, X., “A reduction algorithm for fractional order transmission line modeling with skin effect, *International Journal of u-and e-Service, Science and Technology*”, 8(1), 239-250, 2015.
- [29] Pozar, D. “M., Mikrodalga mühendisliği”, *Palme Yayıncılık*, 2014.
- [30] <https://www.receber.com.tr/pdf/urun-katalog.pdf>, 25.05.2020.
- [31] Chauhan, N., Yadav, N., Arya, N., “Applications of Artificial Neural Network in Textiles, *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*”, 7(4), 3134-3143, 2018.
- [32] Kumar, A., Chauhan, V., Bist, A. S., “Role of artificial neural network in welding technology: a survey network”, 67(1), 2013.
- [33] Smail M.K., Le Bihan Y., Pichon L., “Fast Diagnosis of Transmission Lines using Neural Networks and Principal Component Analysis, *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*”, IJAEM, Vol. 39, Issue: 1, 2012, pp. 435-441, 2012.
- [34] Devabhaktuni, V. K., Chattaraj, B., Yagoub, M. C.E., Zhang, Q., “Advanced microwave modeling framework exploiting automatic model generation, knowledge neural networks, and space mapping, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*”, 51(7), 1822-1833, 2003.
- [35] Xu, J., Yagoub, M.C.E., Ding, R., Zhang, Q., “Neural-based dynamic modeling of nonlinear microwave circuits, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*”, 50(12), 2769-2780, 2002.
- [36] Rayas-Sánchez, J. E., “EM-based optimization of microwave circuits using artificial neural networks: The state-of-the-art, *IEEE transactions on microwave theory and techniques*”, 52(1), 420-435, 2004.
- [37] Lewis, C. D., “Industrial and business forecasting methods: A practical guide to exponential smoothing and curve fitting, *Butterworth-Heinemann*”, 1982.



Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi: **10.17100/nevbiltek.726328**

Geliş Tarihi: 24-04-2020

Kabul Tarihi 30-06-2020



Kalsiyum Boratlı Antibakteriyel Sırların Hazırlanması ve Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi¹

Ebru ÇITAK¹, Bilal DEMİREL², Gökçen YUVALI ÇELİK³, Fatih AKKURT⁴

¹ Erciyes Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik ve Cam Tasarımı Bölümü, Kayseri
ORCID ID: 0000-0002-5448-435X

² Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Kayseri
ORCID ID: 0000-0002-5390-0630

³ Erciyes Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Biyoteknoloji Ana Bilim Dalı, Kayseri
ORCID ID: 0000-0002-3990-1346

⁴ Gazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara

Öz

Islak zemine sahip ortak kullanım alanları olan tuvaletler, lavabolar, klozet ve buralarda kullanılan diğer gereçler bakteri üremesi için çok uygun bir ortam oluşturmaktadır ve hastalıklara hatta bazen salgınlara yol açmaktadır. Bu çalışmada üretilecek olan antibakteriyel sırların bu gibi ortamlarda kullanılarak kullanıldığı yerlerde hastalık yapıcı mikroorganizmaların oluşmasına engel olması amaçlanmaktadır. Bu kapsamda, kalsiyum boratlı (CaB_2O_4) antibakteriyel sırlar hazırlanmış ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Antibakteriyel etki için yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olan gümüş (Ag) tercih edilmiş ve sır bileşeninin içerisine molce %0,5 gümüş katılmıştır. Katkısız ve gümüş katkılı Kalsiyum Boratlı sır tozları sol-jel yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen tozların XRD analizleri ile bu tozlardan üretilen sırların anti bakteriyel incelemeleri laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda %0,5 Ag katkılı kalsiyum borat sırlı seramik karoların E.coli üzerinde antibakteriyel etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kalsiyum borat, Antibakteriyel sır, Antibakteriyel etki, E.coli.

Preparation of Antibacterial Glazes with Calcium Borate and Investigation of It's Antibacterial Properties

Abstract

Toilets, wash basins and commodes and the tools used in these places constitute a very suitable environment for bacteria reproduction because of their wet grounds. This paper aims to produce anti-bacterial glazes to be used in ceramic materials for the prevention of pathogenic microorganism emergence in these places. To this end, anti-bacterial glazes with calcium borate were prepared and their antibacterial properties were examined. Having a high antibacterial activity, Silver (Ag) was preferred for a high antibacterial effect, and 0,5 % mole silver was added into the glaze ingredient. Glaze powders with pure and silver added calcium borate was produced by sol-gel method. XRD analyses of the powders produced and the antibacterial properties of the glazes made of these powders were carried out in the laboratory. The analyses indicated that 0,5 Ag added calcium borate glazed ceramic tiles had antibacterial properties in terms of emergence of E.Coli.

Keywords: Calcium borate, Antibacterial glaze, Antibacterial effect, E.coli.

1. Giriş

¹Bu çalışma Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi tarafından 18-20 Ekim 2019 tarihinde düzenlenen International Conference on Materials Science and Technology Sempozyumunda sunulmuştur.

Sorumlu yazar e-mail: ecitak@erciyes.edu.tr

Son zamanlarda, halk sağlığı sosyal bir ilgi konusudur. Hastaneler, kesimhaneler, restoranlar, endüstriyel tesisler vb. gibi kritik alanlarda patojenik mikroorganizmaların kirliliği ile ilgili haberler toplumda alarm ve endişe yaratmaktadır [1]. Özellikle seramik karolar; hastaneler, ticari binalar, kreşler, okullar, özel evler vb. gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Maalesef, bu tür seramik karolar antimikrobiyal aktiviteye sahip değildir ve mikroorganizmalar yüzeylerinde, özellikle sıcak ve nemli ortamlarda kolayca büyür, insan sağlığına sorunlara neden olabilir. Bu nedenle, antimikrobiyal aktiviteye sahip karoların üretilmesi önemli bir yere sahiptir [2].

Bir antimikrobiyal yüzey fiziksel olarak, kimyasal olarak veya biyolojik olarak yayılan mikroorganizmaların çoğalmasını önleyen veya azaltan ajanlar içerir. Antimikrobiyal yüzeyler çoğunlukla fonksiyonel kaplamalardan oluşur [3]. Bazı ağır metallerin, özellikle de gümüş ve bakırın biyosit aktivitesi, 1940'larda antibiyotiklerin klinik olarak kullanılmasından önce bile birçok durumda yaygın olarak kullanılmıştır. Bu elementleri metalik iyonlar, bileşikler veya nano partiküller olarak içeren kaplamalar antibakteriyel koruyucu tabakalar olarak kullanılabilir [4].

Çay ekstraksiyonu, bakır, kitosan, çinko, titanyum dioksit, vb. gibi birçok doğal ve inorganik materyaller antimikrobiyal ajan olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, gümüş veya gümüş iyonlarının yaygın antibakteriyel aktiviteleri olduğu uzun zamandan beri bilinmektedir [5].

Antimikrobiyal özellikler sergileyen metal iyonları arasında, Ag(I) formundaki gümüş, geniş bir mikroorganizma spektrumuna bağlı olarak biyosidal etkisiyle iyi bilinmektedir. Bu sebeple geçmişte seramik sektöründe antimikrobiyal özelliklere sahip karoların esas olarak bu element kullanılarak yapılması için çeşitli girişimlerde bulunulmuştur. Son araştırmalar nanometre büyüklüğünde gümüş parçacıklarının (1-100 nm) aynı zamanda antimikrobiyal özellikler gösterdiğini göstermiştir [1].

Ancak, antibakteriyel özelliğin etkinliği, metallerin homojenleşmesinde ve iyi dağılmasında yatmaktadır. Antibakteriyel seramik malzemeler ağırlıklı olarak gümüş birleşimlerle hazırlanır [6].

Seramik malzemelerde, antibakteriyel aktivite önemli bir konudur ve daha önce de bu konu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Baheiraei, N. Ve diğerleri sol-jel yöntemiyle sırlı seramik karolarda Ag/SiO₂ ince filmin hazırlanması ve antibakteriyel aktivitesini incelemişlerdir. Kaplama filmleri, Gram-pozitif Staphylococcus aureus ve Gram-negatif Escherichia coli bakterilerine karşı mükemmel bir antibakteriyel performans sergilemiştir [5]. Seabra, M. P., ve diğerleri, antimikrobiyal etkili porselen karolar üretmişlerdir. Üretilen porselen karolar, S. aureus ve E. coli bakterileri için sırasıyla % 77 ve % 81'in üzerinde bir popülasyon azalmasını göstermiştir [2]. Wang, Q., ve diğerleri mikro incelikte Ag₂WO₄ antibakteriyel tozların hazırlanması ve sıhhi seramiklerde uygulanması üzerine çalışma yapmışlardır. Mikro incelikte Ag₂WO₄ tozu %90 oranında antimikrobiyal etkiye sahiptir ve iyi bakterisit etki sergilemektedir [7]. Yoshida, H., ve diğerleri gümüş kil antimikrobiyal ajanlı porselen sırların antimikrobiyal etkisini incelemişlerdir. Kütlece %0.008 Ag içeren sıra kütlece %0,2 Zr eklenmesiyle yüksek bir antimikrobiyal aktiviteye sahip olmuştur [8]. Hasmaliza M., ve diğerleri seramik karo sırlarının içerisine mikron ve nano boyutta anataz katmışlar ve antibakteriyel performansını incelemişlerdir. Antibakteriyel özelliklerin kompozisyondaki anataz miktarı arttıkça arttığını gözlemlemişlerdir [9]. Niederhausern S. de., ve diğerleri endüstriyel seramik karoları yüzeylerinin temizlenebilirliğini ve antibakteriyel aktivitesini iyileştirmek için nano yapılı titanya-gümüş kaplama tasarlamış ve üretmişlerdir. Elde edilen sonuçlar, uygulanan kaplamaların saydam olduğunu, iyi bir yapışma ve test edilen koşullar altında dikkate değer bir antibakteriyel aktivite sergilediğini göstermiştir [10].

Islak zemine sahip ortak kullanım alanları olan tuvaletler, lavabolar, klozet ve buralarda kullanılan diğer gereçler bakteri üremesi için çok uygun bir ortam oluşturmaktadır ve hastalıklara hatta bazen salgınlara yol açmaktadır. Bu çalışmada üretilecek olan antibakteriyel sırların bu gibi ortamlarda kullanılarak, kullanıldığı yerlerde hastalık yapıcı mikroorganizmaların oluşmasına engel olması amaçlanmaktadır. Bu çalışmayı diğer çalışmalardan farklı yapan nokta bugüne kadar kalsiyum boratlı sırların antibakteriyel özelliklerinin incelenmemiş olmasıdır. Bu kapsamda, kalsiyum

boratlı (CaB₂O₄) antibakteriyel sırlar hazırlanmış ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Antibakteriyel etki için yüksek antibakteriyel aktiviteye sahip olan gümüş (Ag) tercih edilmiş ve sır bileşeninin içerisine molce %0,5 gümüş katılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1 Antibakteriyel Tozların Hazırlanması

Katkısız ve %0,5 Ag katkılı (Ca_{0,995}Ag_{0,5}B₂O₄) kalsiyum borat tozunun üretilmesinde sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada %99,9 saflıkta kalsiyum nitrat, borik asit, üre ve gümüş nitrat kullanılmıştır. İlgili reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.



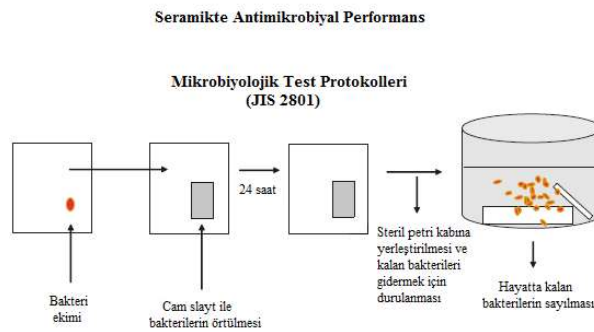
Gerekli kimyasal hesaplamalar yapıldıktan sonra stokiometrik oranda hazırlanan kalsiyum nitrat, borik asit ve üreden oluşan solüsyon manyetik balık yardımıyla 1 saat karıştırılmış ve etüvde 110°C'de kurutulmuştur. XRD analizi için, etüvde kurutulup hazırlanan katkısız kalsiyum borat tozu 850°C'de 2 saat pişirilmiştir ardından oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Elde edilen ürün havan yardımıyla öğütülmüştür. Tozların morfolojik ve kristal incelemeleri XRD yöntemi ile Bruker AXS D8 Advance cihazı ile incelenmiştir.

2.2 Antibakteriyel Sırların Uygulanması ve Pişirilmesi

Katkısız ve %0,5 Ag katkılı kalsiyum borat tozundan 2g. alınarak 1,5 ml. su ilavesi ile havanda karıştırılmıştır. Daha sonra sır 2cm×2cm engopsuz seramik altlık üzerine fırça ile uygulanarak 950°C'de 1 saat pişirilmiştir

2.3 Antibakteriyel Test

Antibakteriyel test, sırlı seramik yüzeyin antimikrobiyal aktivitesinin kantitatif bir değerlendirmesini yapmaya hizmet eder. Antibakteriyel test için E. coli bakterisi seçilmiştir. Şekil 1'de seramik malzemelerde antimikrobiyal performans verilmiştir [11].

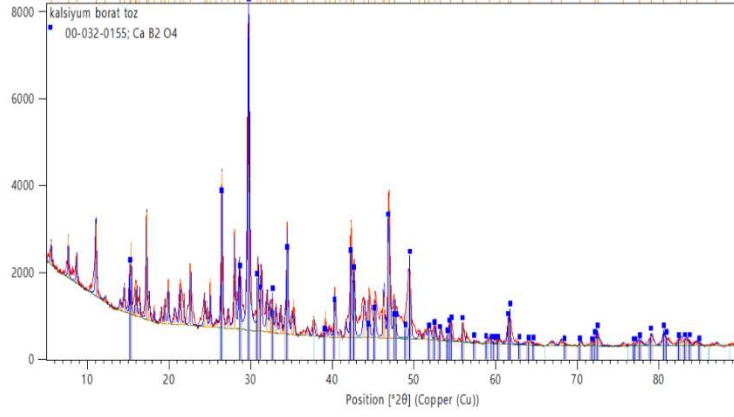


Şekil 1. Seramik malzemelerde antimikrobiyal performans

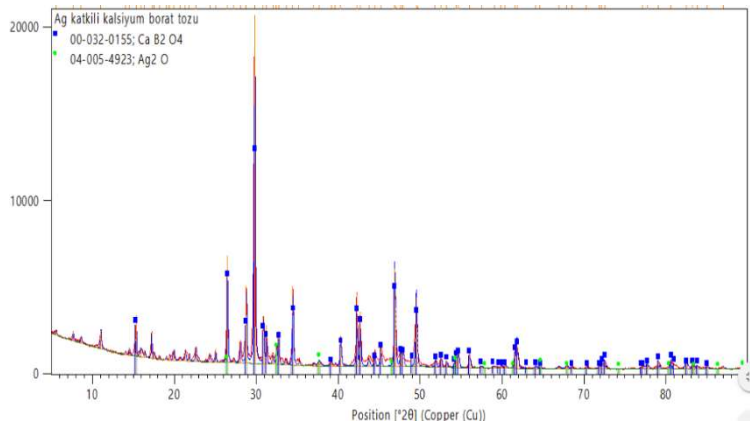
Ag katkılı ve katkısız kalsiyum borat sırlı seramik karoların antibakteriyel aktivitesi Japon Endüstriyel Standart (JIS) Z2801:200021'e göre yapılmıştır [12].

3. Bulgular

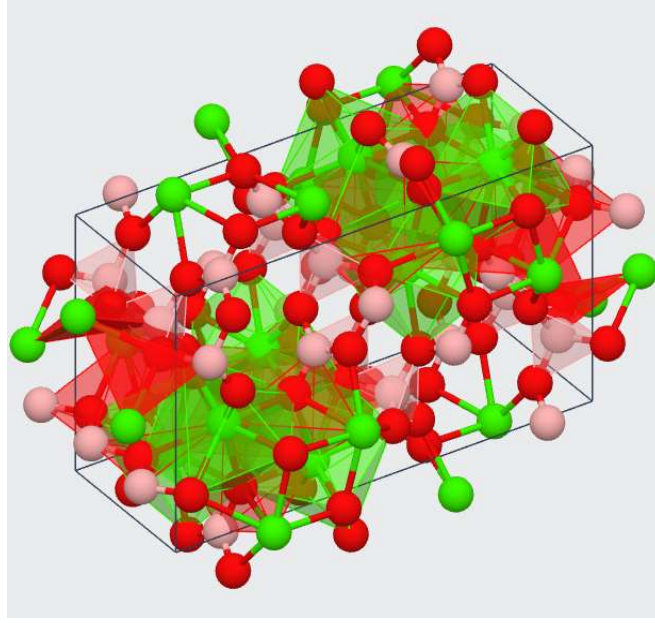
Katkısız ve %0,5 Ag katkılı kalsiyum borat tozlarının XRD analizleri Bruker AXS D8 Advance cihazında yapılmıştır. Şekil 2’de katkısız kalsiyum borat tozunun XRD spektrumu verilmiştir. Şekil 3’de %0,5 Ag katkılı kalsiyum borat tozunun XRD spektrumu verilmiştir. Şekil 3’de piklerde farklılığa neden olan oluşan AgO’in pikleridir.



Şekil 2. Katkısız Kalsiyum Borat Tozunun XRD Spektrumu



Şekil 3. %0,5 Ag Katkılı Kalsiyum Borat Tozunun XRD Spektrumu



Şekil 4. Kalsiyum Boratın (CaB_2O_4) Kristal Yapısı

Şekil 4’de kalsiyum boratın (CaB_2O_4) kristal yapısı verilmiştir. Sol-jel yöntemi ile antibakteriyel tozlar hazırlandıktan sonra bu tozlardan 2g. alınarak 1,5 ml. su ilavesi ile havanda karıştırılmıştır. Daha sonra sıra 2cm×2cm engopsuz seramik altlık üzerine fırça ile uygulanarak 950°C’de 1 saat pişirilmiştir. Üretilen katkısız ve %0,5 Ag. katkıli kalsiyum boratlı sırların seramik altlık üzerine uygulanıp pişirilmiş görüntüleri Şekil 5 ve Şekil 6’da verilmiştir.

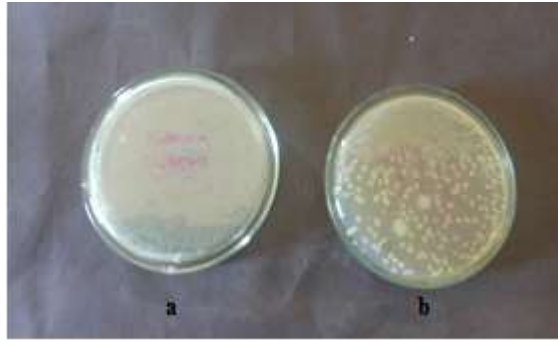


Şekil 5. Üretilen Katkısız Kalsiyum Boratlı Sırın Seramik Altlık Üzerine Uygulanıp Pişirilmiş Görüntüsü



Şekil 6. Üretilen %0,5 Katkılı Kalsiyum Boratlı Sırlı Seramik Altlık Üzerine Uygulanıp Pişirilmiş Görüntüsü

Daha sonra katkısız ve %0,5 Ag katkılı kalsiyum borat sırlı seramik karolar antibakteriyel teste tabi tutulmuştur. Şekil 7'de katkısız ve %0,5 Ag katkılı kalsiyum boratlı sırların antibakteriyel test sonuçları verilmiştir.



Şekil 7. Katkısız (a) ve %0,5 Ag katkılı (b) kalsiyum boratlı sırların antibakteriyel test sonuçları

Katkısız numunede koloni sayısı sayılamayacak kadar çoktur. %0,5 Ag katkılı numunede koloni sayısı azalmıştır. %0,5 Ag katkılı kalsiyum borat sırlı seramik karoların E.coli üzerinde antibakteriyel etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

4. Tartışma ve Sonuç

Baheiraei, N. Ve diğerleri sol-jel yöntemiyle sırlı seramik karolarda Ag/SiO₂ ince filmin hazırlanması ve antibakteriyel aktivitesini incelemiştir. Kaplama filmleri, Gram-pozitif Staphylococcus aureus ve Gram-negatif Escherichia coli bakterilerine karşı mükemmel bir antibakteriyel performans sergilemiştir [5].

Seabra, M. P., ve diğerleri, antimikrobiyal etkili porselen karolar üretmişlerdir. Bu çalışma, antimikrobiyal (uzun bir süre boyunca bakteri üremesine karşı etkili davranma) ve anti-leke (kolay temizleme) eylemleri ve yüksek kimyasal dayanıma sahip olan preslenmiş porselen karoların gelişimini sunmaktadır. Antimikrobiyal etki, Gram-pozitif Staphylococcus aureus ve Gram-negatif Escherichia coli bakterilerinin indirgenmesi ile kanıtlanmıştır. Üretilen porselen karolar, S. aureus ve E. coli bakterileri için sırasıyla % 77 ve % 81'in üzerinde bir popülasyon azalmasını göstermiştir. Optimize edilmiş ürün, endüstriyel olarak hazırlanan macuna ağırlıkça% 2.5 siyah bir seramik pigmenti ilave edildikten sonra az miktarda sırlı uygulanarak elde edilmiştir. Son olarak aktif yüzeyi elde etmek için kimyasal (ağırlıkça% 98 NaNO₃ ve ağırlıkça% 2 AgNO₃ çözeltisi) ve termal (430 ° C'de 2 saat) işlemler uygulanmıştır [2].

Wang, Q., ve diğerleri mikro incelikte Ag_2WO_4 antibakteriyel tozların hazırlanması ve sıhhi seramiklerde uygulanması üzerine çalışma yapmışlardır. Mikro incelikte Ag_2WO_4 tozu %90 oranında antimikrobiyal etkiye sahiptir ve iyi bakterisit etki sergilemektedir. Ag_2WO_4 antibakteriyel tozu içeren antibakteriyel sırlı seramikler 3 ay boyunca asit ve alkaliye batırılmış ve antibakteriyel aktivitelerde çok az değişiklik olmuş ve iyi antimikrobiyal dayanıklılık sağlanmıştır [7].

Yoshida, H., ve diğerleri gümüş kil antimikrobiyal ajanlı porselen sırların antimikrobiyal etkisini incelemiştir. Porselen sırların antimikrobiyal aktiviteleri ile gümüş kil minerallerinden yapılan antimikrobiyal ajanların antimikrobiyal aktiviteleri ve antimikrobiyal ajanlara katkıları araştırılmıştır. İndirgeyici bir atmosferde, 1573 K'de pişirilen küttele %10 antimikrobiyal ajana sahip sırlar negative antimikrobiyal aktiviteler göstermiştir. Diğer taraftan, küttele %1-10 antimikrobiyal ajana sahip sırların oksitleyici atmosferde antimikrobiyal aktiviteleri pozitif olmuştur. Küttele %0.008 Ag içeren sıra küttele %0,2 Zr eklenmesiyle yüksek bir antimikrobiyal aktiviteye sahip olmuştur. Bileşen analizi için kullanılan dalga boyu-dispersif X-ışını flüoresanı, negative aktivitenin, indirgeyici atmosferde pişirilen sırdaki Ag'in kaybolmasından kaynaklandığını göstermiştir [8].

Hasmaliza M., ve diğerleri seramik karo sırlarının içerisine mikron ve nano boyutta anataz katmışlar ve antibakteriyel performansını incelemiştir. Antibakteriyel özelliklerin kompozisyondaki anataz miktarı arttıkça arttığını gözlemlemiştir [9].

Niederhausern S. de., ve diğerleri endüstriyel seramik karoları yüzeylerinin temizlenebilirliğini ve antibakteriyel aktivitesini iyileştirmek için nano yapılı titanya-gümüş kaplama tasarlamış ve üretmişlerdir. Elde edilen sonuçlar, uygulanan kaplamaların saydam olduğunu, iyi bir yapışma ve test edilen koşullar altında dikkate değer bir antibakteriyel aktivite sergilediğini göstermiştir [10].

Literatürde bu konuyla ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde bugüne kadar boratlı sırların antibakteriyel özelliklerinin hiç çalışılmadığı tespit edilmiştir.

Yaptığımız çalışma sonucunda, %0,5 Ag katkılı kalsiyum borat sırlı seramik karoların E.coli üzerinde antibakteriyel etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

5. Teşekkür

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi FDK-2019-9536” Boratlı Antibakteriyel Sırların Hazırlanması ve Karakterizasyonu “adlı projesiyle desteklenmektedir. Erciyes Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi’ne katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

6. Kaynakça

- [1] Noguera J. F., Moreno A., Gozalbo A., Orts M. J., “Development of Ceramic Glaze Compositions with Bactericidal and Fungicidal Properties”, *Qualicer'10*, 1-9, Spain, 2010.
- [2] Seabra M. P., Grave L., Oliveira C., Alves A., Correia A., Labrincha J. A., “Porcelain Stoneware Tiles with Antimicrobial Action”, *Ceramics International*, 40, 6063-6070, 2014.
- [3] Özcan S., Açıkbay G., Açıkbay N. Ç., “Formation of Antibacterial Effect on Ceramic Tile Surfaces”, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Vol:18 Number:1,122-130, 2017.
- [4] Osés J., Fuentes G. G., Palacio J. F., Esparza J., Garcia J. A. and Rodriguez R., *Coatings*, 197, 1-12, 2018.

- [5] Baheiraei N., Moztarzadeh F., Hedayati M., ‘‘Preparation and Antibacterial Activity of Ag/SiO₂ Thin Film on Glazed Ceramic Tiles by Sol–Gel Method’’, *Ceramics International*, 38, 2921-2925, 2012.
- [6] Mishra G., Dash B., Pandey S., Mohanty P. P., ‘‘Antibacterial Actions of Silver Nanoparticles Incorporated Zn–Al Layered Double Hydroxide and Its Spinel’’, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 1124-1130, 2013.
- [7] Wang Q., Guo X., Wu W., Liu S., ‘‘Preparation of Fine Ag₂WO₄ Antibacterial Powders and Its Application in The Sanitary Ceramics’’, *Advanced Materials Research*, Vols. 284-286, 1321-1325, 2011.
- [8] Yoshida H., Abe H., Taguri T., Ohashi F., Fujino S., Kajiwarara T., ‘‘Antimicrobial Effect of Porcelain Glaze with Silver-Clay Antimicrobial Agent’’, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 118[7], 571-574, 2010.
- [9] Hasmaliza M., Foo H. S. and Mohd K., ‘‘Anatase as Antibacterial Material in Ceramic Tiles’’, *Procedia Chemistry*, 19, 828-834, 2016.
- [10] Niederhausen S. de and Bondi M., ‘‘Self-Cleaning and Antibacterial Ceramic Tile Surface’’, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 10 [6], 949-956, 2013.
- [11] Fortuna D., Martini E., ‘‘Antibacterial and self-cleaning glazes’’, *Ceramic World Review n.* 89/2010, 44-50.
- [12] Anil A., R Darshana B., Misra S. N., ‘‘Studies on Various Functional Properties of Titania Thin Film Developed on Glazed Ceramic Wall Tiles’’, *International Journal of Modern Physics*, Vol.22, 79-92, 2013.



Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi: **10.17100/nevbiltek.726414**

Geliş Tarihi: 24-04-2020

Kabul Tarihi 30-06-2020



Effect of UV Irradiation on Storage of Riviera Olive Oil in Glass Bottles Coated with BNNs/PVB Multilayer Thin Film¹

Duygu KURU¹, Alev AKPINAR BORAZAN^{1,*}, Nuran AY²

¹ *Bilecik Seyh Edebali University, Department of Chemical Engineering, Bilecik, Turkey*

ORCID ID: 0000-0002-9727-5785, 0000-0002-3815-2101

² *Eskisehir Technical University, Department of Material Science and Engineering, Eskisehir, Turkey*

ORCID ID: 0000-0002-2228-9904

Abstract

UV absorbers are used to reduce the harmful effects of UV rays and to ensure that the properties of the materials are adequately protected. To protect against UV rays, one of the UV absorber molecules can reduce the combined energy of radiation to thermal energy that provides less energy in a photophysical process. Inorganic materials such as metal oxide semiconductors can effectively absorb UV irradiation and exhibit good heat-resistance properties. TiO₂, CeO₂, and ZnO are inorganic compounds with UV protective properties. Since some of these compounds are colored, their use is limited. Boron nitride nanosheets (BNNs) are alternative UV inhibitors to these inorganic compounds. In this study BNNs/PVB multilayer thin films were produced for the protection of glass packages using the dip-coating method. Riviera olive oil (RO-oil) samples in the both coated and uncoated bottle were exposed to UV irradiation for different times (75, 170, 360 and 720 hours). After the UV irradiation at different times, the total phenol and antioxidant contents in RO-oil were determined by Folin Ciocalteu and DPPH methods. The color change of RO-oil after UV irradiation was determined by UV visible spectrophotometer. Specific absorption coefficients K₂₃₂ and K₂₇₀ in the ultraviolet region were measured to determine the oxidation degree of RO-oil after degradation. Free fatty acid (FFA) of RO-oil after UV irradiation was determined by the titration method. According to the results of the analysis, the acidity values of RO-oil were preserved 20 times compared to the uncoated glass bottle after 720 hours UV. BNNs/PVB coating was also effective in preserving total phenol, antioxidant contents and oxidation state of RO-oils under long term UV irradiation.

Keywords: UV irradiation, BNNs, protective coating, antioxidant properties, riviera olive oil.

UV Işınlamasının Riviera Zeytinyağının BNNs/PVB Çok Katmanlı İnce Film Kaplamalı Cam Şişelerde Saklanması Etkisi

Özet

UV emiciler UV ışınlarının zararlı etkilerini azaltmak ve malzemelerin özelliklerinin yeterince korunmasını sağlamak için kullanılır. UV ışınlarına karşı koruma sağlamak için, UV emici moleküllerden biri, foto fiziksel bir işlemde daha az enerji sağlayan radyasyon enerjisini termal enerjiye birleştirebilir. TiO₂, CeO₂ ve ZnO, UV koruyucu özelliklere sahip inorganik bileşiklerdir. Bu bileşiklerin bazıları renklendirildiği için kullanımları sınırlıdır. Bor nitrid nano tabakaları (BNNs'ler), bu inorganik bileşiklere alternatif UV inhibitörleridir. Bu çalışmada BNNs / PVB çok katmanlı ince filmler, daldırarak kaplama yöntemi kullanılarak cam şişelerin korunması için üretilmiştir. Hem kaplanmış hem de kaplanmamış şişedeki Riviera zeytinyağı (RO-yığı) örnekleri farklı zamanlarda (75, 170, 360 ve 720 saat) UV ışınlamasına maruz bırakılmıştır. Farklı zamanlarda UV ışınlamasından sonra, RO-yığındaki toplam fenol ve antioksidan içerikleri Folin Ciocalteu ve DPPH yöntemleri ile belirlenmiştir. UV ışınlamasından sonra RO-yığının renk değişimi UV görünür spektrofotometre ile belirlenmiştir. Ultraviyole bölgesindeki spesifik emilim katsayıları K₂₃₂ ve K₂₇₀ (spesifik yok olma), bozunma sonrası RO-yığının oksidasyon aşamasını tahmin etmek için ölçülmüştür. UV ışınlamasından sonra RO-yığının serbest yağ asidi (FFA) titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre, RO-yığın asitlik değerleri 720 saatlik UV'den sonra kaplanmamış cam şişeye kıyasla 20 kez korunmuştur.

¹ Bu makale, 4. International Conference on Material Science and Technology in Kızılcahamam/ANKARA (IMSTEC 2019) sempozyumunda sözlü olarak sunulmuştur.

*Sorumlu yazar e-mail: alev.akpinar@bilecik.edu.tr

BNNSs/PVB kaplama ayrıca, uzun süreli UV ışınlaması altında RO yağlarının toplam fenol, antioksidan içerikleri ve oksidasyon durumunun korunmasında etkili olmuştur.

Anahtar Kelimeler: UV ışınlaması, BNNSs, koruyucu kaplama, antioksidan özellikler, riviera zeytinyağı.

1. Introduction

Ultraviolet (UV) irradiation as part of sunlight can significantly speed up the aging of many materials and can cause unrecoverable or unhealthy effects of human beings. Recently, the destruction of the ozone layer in the atmosphere of the world has created more risks for the environment, especially in a plant, human and animal life [1]. Since UV radiation triggers the formation of free radicals, prolonged exposure, human skin, food products, etc. may cause serious damage to materials [2]. For this reason, many products that remain in UV radiation for a long time should be protected. Boron nitride nanosheet (BNNSs) is a preferred material for ultraviolet (UV) protection. It can absorb the harmful UV part of sunlight and prevent the surface covered by BNNSs from environmental degradation [3]. There are several studies about the storage of extra virgin olive oils under different conditions and their behavior under UV radiation. In the study of the Vacca et al. effect of extra-pure olive oil on the quality of storage time and the environmental conditions were investigated. Extra pure olive oil was stored in hermetically sealed 60 mL colorless glass bottles. The vials were filled with 3 mL of space and left at direct sunlight or in the dark at 22 ± 3 for 18 months at room temperature. The analyses were carried out after 2, 4, 6, 8, 12 and 18 months of storage as soon as the olive oil samples reached the laboratory. The results of the analysis of fats showed that all parameters underwent significant changes during storage: free acidity, peroxide, and ultraviolet (UV) spectrophotometric indices remained below the limits outlined in the EEC Regulation 2568/91 and 1989/03. Regarding exposure conditions, storage in the dark showed better results in maintaining the quality of oil as expected [4]. Luna et al. researched the effects of UV radiation on the chemical and sensory properties of pure olive oils (Arbequina and Picual). Even small doses of UV radiation have caused oxidation of extra virgin olive oil samples. After the UV degradation, the intensity of pain and fruity sensory properties decreased, and the total phenol and fatty acid contents decreased, whereas the sensory properties of the degraded contents increased [5]. Caponio et al. studied the effect of UV exposure to natural extra virgin olive oil during storage. An experimental study was conducted to examine the effect of light exposure on the quality of the infiltrating oil during a 12-month storage period compared to the quality of the infiltration oil stored in the dark. The results showed that the oils stored under the light had lower tocopherol, carotenoid, and chlorophyll content than those stored in the dark. Furthermore, while the oils stored in the dark contain mainly primary oxidation products, the light-contained oils contain K270 values and secondary oxidation products which exceed the legal limits even after purification with alumina. Overall results show that the shelf life of the oils stored under light is less than that stored in the dark and that the oils can no longer be regarded as leaking after only 2 months of exposure to light [6].

In this paper according to our knowledge from literature long-term UV protective properties of BNNSs/PVB thin films for riviera olive oil storage coated on glass bottles were investigated for the first time. On the other hand, the antioxidant properties of riviera olive oil both storage in coated and uncoated glass bottles under different UV radiation times were determined. BNNSs/PVB coatings showed UV protective properties for RO-oil storage.

2. Materials and Method

2.1. Materials

To prepare immersion solution in the experiments, boron nitride ($2,27 \text{ g / cm}^3$, > 98% purity, micron size, Bortek Bor Technologies and Mechatronics Industry Inc.) and isopropyl alcohol (JT Baker) as a solvent were used as the starting material of the nanosheets. Polyvinyl butyral (PVB, ABCR in 0.1% w/w isopropyl alcohol solution) was used to enhance

and facilitate the adhesion of boron nitride to the glass surface. Ethanol (99% pure, Sigma Aldrich) and deionized water were used to clean the surface and increase the wettability of the glass. Glass test tubes were used as a glass bottle for storage of olive oil. Riviera olive oil was used from Tariş brand. Folin-Ciocalteu (Merck, 1.24 g / cm³) reagent and sodium bicarbonate (Na₂CO₃, Merck, > 99%) were used for total phenol analysis. Anhydrous gallic acid (Merck) was used to generate the calibration curve. Antioxidant removal activities were determined by using 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazil radical (DPPH) (Sigma Aldrich). DPPH solution was prepared with methanol (J.T. Baker > 99.9%). Tween-20 (Sigma Aldrich, 1.095 g / mL) was added to the extract solution to prevent the oil from crystallizing and to remain stable. Cyclohexane (Fluka Analytical, 99.5%) was used to determine the specific absorbance values of olive oils. Potassium hydrogen phthalate (Sigma Aldrich, 99.95%), potassium hydroxide (Merck, > 85%), diethyl ether (Merck), ethanol (Merck) and phenolphthalein (VWR Prolabo) was used in the determination of free fatty acids in olive oil.

2.2. Preparation of BNNSs/PVB multilayer thin films

Isopropyl alcohol was used as the solvent for the synthesis of BNNSs. 0.2 g of boron nitride was dispersed in 100 mL of solvent (2 mg/mL). The resulting mixture was sonicated for a total of 6 hours at 45 minutes intervals in a 180 W ultrasonic bath (ISOLAB) and centrifuged (Centurion, Series C2) for 30 minutes at 6000 rpm to remove undesirable thickness of boron nitride nanosheets. The supernatant was placed in a new flask. This suspension was used as the dip suspension to form boron nitride nanosheet thin films. Glass bottles to be coated in the thin film formation were washed with detergent water first. The glass surfaces were washed with distilled water and washed with ethanol in ultrasonic bath for 15 minutes to prevent impurities on the glass surface. Completely dry and clean surfaces were immersed in PVB solution for 3 times with 3 mm/s using a dip coating unit (ETOKS Electronics and Software Inc.) to increase adhesion between the material to be coated and the glass surface. Then, at the same rate, glass bottles were immersed in a prepared BNNSs solution for 50 times. The glass bottles were heated in an oven (Protherm) for 2 hours at 400°C.

2.3. UV-A radiation of RO-oil samples

40 mL of olive oil sample was filled into the bottles which were uncoated and coated with BNNSs/PVB and refined under UV light (Philips 36 W PLL-UV A, 315-380 nm) for 75,170,360 and 720 hours. Table 1 contains UV light exposure conditions of olive oil samples.

Table 1. UV light exposure conditions of RO-oil samples

Sample Codes	UV Irradiation Time (hours)	BNNSs coating	Dipping Number
OLR	0	x	-
COLR50-75	75	✓	50
UCOLR-75	75	x	-
COLR50-170	170	✓	50
UCOLR-170	170	x	-
COLR50-360	360	✓	50
UCOLR-360	360	x	-
COLR50-720	720	✓	50
UCOLR-720	720	x	-

2.4. Characterization

Total phenol content (TPC) of phenolic extracts of RO-oil was determined by the Folin-Ciocalteu method at 765 nm [7]. 5 g oil sample was weighed for olive oil extraction. 5 mL of methanol /water solution and 3 drops of Tween-20 were added to the oil sample. The oil was sonicated in the ultrasonic bath for 15 minutes and then centrifuged at 5000 rpm for 10 mins. After centrifugation, the supernatant of the sample was kept in a new tube. Extraction was repeated without the addition of Tween 20 and the upper part of the sample was kept in the tube including the previously supernatant. TPC was determined as gallic acid in mg gallic acid/kg oil. Antioxidant removal activity of methanolic

extracts with olive oil was evaluated by using Keceli and Gordon (2002) method [8]. 0.1 mL of methanolic extract was added to 2.9 mL of DPPH solution (6×10^{-5} M, methanolic). After keeping in the dark for 30 minutes, the absorbance value was recorded at 515 nm. The color change of RO-oil after UV irradiation was determined by UV visible spectrophotometer (Agilent Technologies, Cary 60 Uv-Vis). The free acidity is expressed as the percentage of total unbound fatty acids in the oils, either as an acid percentage or as an acid number (1 g of KOH required for neutralization of the oil). The free fatty acid analysis was determined in terms of % oleic acid using European Official Methods of Analysis (EEC 1991) [9]. The acidity of the oils was calculated as oleic acid % using the equation given below:

N: concentration of the titrated solution of KOH (mol/L)

M: the molar weight of the oleic acid (282 g/mole)

P: weight of the sample (g)

V : the volume of titrated KOH (mL)

The European Official Analysis Method (Commission Regulation EEC N-2568/91, 1991) was used to determine the K232 and K270 values. 250 mg of olive oil was weighed. The olive oil was put in a flask and diluted to 25 mL using cyclohexane. The mixture was homogenized by vortex for 30 seconds. Absorbance at 232 and 270 nm was determined on a UV visible region spectrophotometer using pure cyclohexane as the blank sample. The analyses were carried out in 3 parallel and standard deviation values were calculated.

3. Results and Discussion

3.1. Color change of RO-oil samples



Figure 1. Color change of RO-oil samples

Figure 1 contains color images of riviera olive oil in glass bottles with and without BNNs/PVB coating 50 times at different UV irradiation times. Visually, it is observed that as the UV irradiation time increases, the colors go from yellow to transparent tone. This was confirmed using UV visible spectroscopy. Transmittance values of each sample at a specific wavelength range were plotted. The absorbance is expected to be high in contrast to low permeability in dark colored samples. The highest permeability values of UCOLR-720 were observed in Figure 2. Transmittance was also higher in the lightest sample as expected. The lowest permeability was observed in the OLR sample before UV degradation.

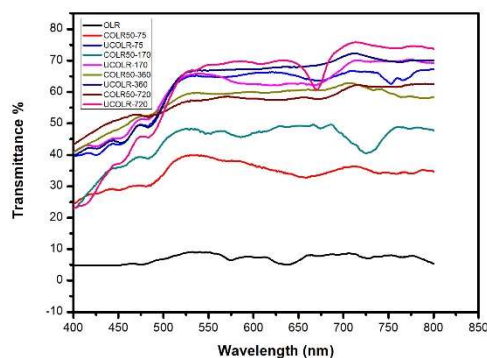


Figure 2. Optical transmittance of riviera olive oil in glass bottles with and without BNNs/PVB coating at different UV degradation times

3.2. Total phenol content of olive oil samples

Figure 3 contains the total phenol contents of riviera olive oil samples in coated and uncoated glass bottles at different UV irradiation times. When the figure was examined, the phenol content of the olive oil in the uncoated glass showed a significant decrease after 75 hours of UV degradation. The phenol content of riviera olive oil in glass coated with BNNs/PVB did not change significantly with UV degradation time. After 720 hours of UV degradation of the UCOLR sample, the phenol content decreased by 45.28% compared to the initial state, while the reduction rate for the COLR50 sample was 8.49%.

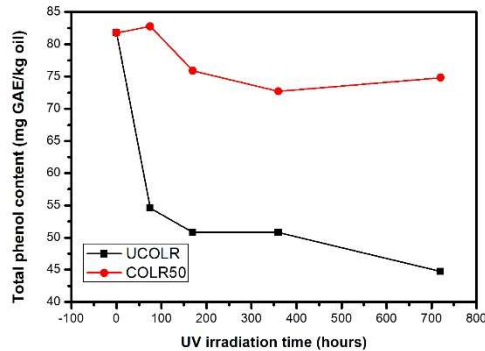


Figure 3. Comparative total phenol content of riviera olive oil in glass bottles with and without BNNs/PVB coating at different UV irradiation times

These values indicate that the BNNs/PVB coating is highly effective in preserving phenol contents of riviera olive oils after a UV degradation of 720 hours.

3.3. Antioxidant removal activities of olive oil samples

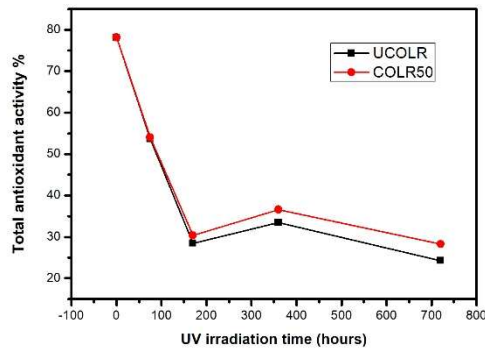


Figure 4. Comparative total antioxidant activity of riviera olive oil in glass bottles with and without BNNs/PVB coating at different UV irradiation times

Figure 4 shows the total antioxidant activity values of riviera olive oil samples in coated and uncoated glass bottles by dipping 50 times at different UV irradiation times. The highest loss of antioxidant values was observed after the first 75 hours of UV degradation. The antioxidant content of both samples decreased by 30.9% compared to pre-UV degradation. This reduction value after 720 hours of UV degradation was 63.79% for COLR50 and 68.96% for UCOLR. In olive oil, the antioxidant content of olive oil sample in the coated glass bottle was higher after 720 hours than in uncoated glass bottle. Antioxidant activity decreased in both samples after 75 hours, whereas after 170 hours of UV degradation this value was almost fixed and did not change for both samples. BNNs/PVB coating was effective in

preserving total phenol and antioxidant contents under long term UV degradation in riviera samples. In their study, Dabbou et al. confirmed that total phenol content and antioxidant activity decreased in the first months of storage [10].

3.4. Specific absorbance (K232 and K270) values of olive oil samples

To estimate the oxidation stage of olive oil, K232 and K270 values in the ultraviolet region need to be determined. The wavelengths of 232 and 270 nm in the ultraviolet region are related to the formation of conjugated diene and triene in the olive oil system due to absorption, oxidation or refining processes. Oxidation compounds of conjugated dienes contribute to K232, while secondary oxidation compounds (aldehydes, ketones, etc.) contribute to K270 [11].

Figure 5 shows the K232 values of riviera olive oil samples in coated and uncoated glass bottles at different UV irradiation times. When K232 values for riviera oil were examined, K232 values increased for 170 hours after UV degradation for both samples. The K232 value of the COLR50 sample tended to stabilize after 360 hours, while the K232 value of the UCOLR sample continued to increase.

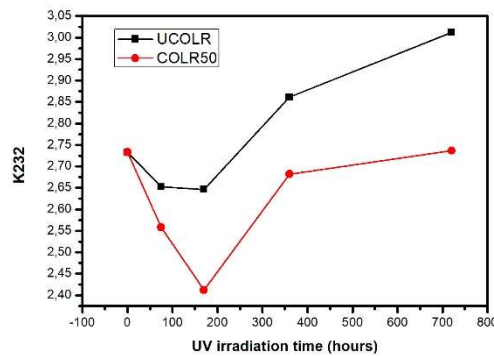


Figure 5. Comparative K232 values of riviera olive oil in coated and uncoated glass bottles at different UV irradiation times

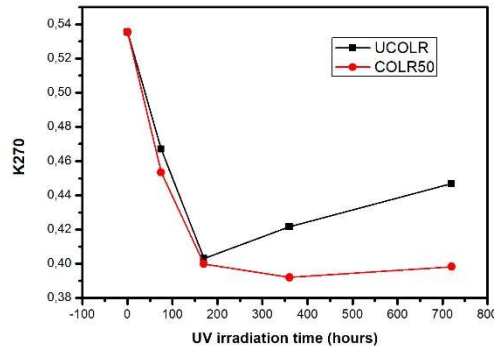


Figure 6. Comparative K270 values of riviera olive oil in coated and uncoated glass bottles at different UV irradiation times

When the K270 values are compared in Figure 6, it can be said that it is possible to see the effect of the coating after 170 hours. After 170 hours of UV degradation, the K270 values of the UCOLR sample, the number of secondary oxidation products, increased, while the constant pattern increase was not observed in the COLR50 sample. After 720 hours of UV degradation, the K270 value of the UCOLR sample was 0.4468, while the COLR50 sample remained at 0.3982. Although K232 and K270 values are based on the determination of diene and triene conjugated compounds, it is very difficult to evaluate the analysis results based on these results only in riviera and refined oils because these products can form during deodorization and bleaching [12].

3.5. Free fatty acid content of olive oil samples

The amount of free fatty acid (FFA) is one of the most important factors to determine the quality of olive oil. According to the literature, free fatty acidity is a measure of oil quality and reflects the oil production and storage processes, oil balance and sensitivity to deterioration. Fatty acids are long-chain structures consisting of carbon atoms. The amount of free fatty acids increased as the UV irradiation time increased. This increase in acidity is due to the hydrolysis of free fatty acid. It helps to separate fatty acids from triglyceride molecule by the effect of natural enzymes in olive fruit. The effect of lipase is that it produces free fatty acids which are responsible for the acidity of the oil [13].

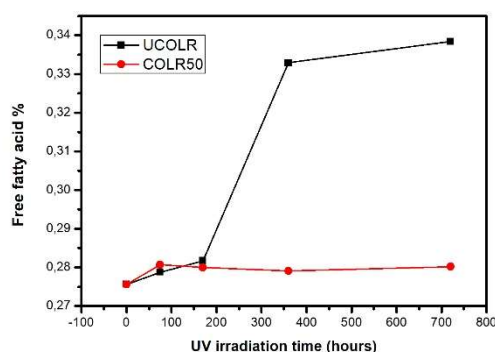


Figure 7. Comparison of free fatty acid values of riviera olive oils in glass bottles with and without BNNSs/PVB coating at different UV irradiation times

Figure 7 shows the free fatty acid values of riviera olive oil in glass bottles with and without BNNSs/PVB coating at different UV irradiation times. While the amount of free fatty acids in the extra virgin olive oils was around 0.6%, this value was maximum 0.33% in riviera oils. Figures 7 interpret in the first 170 hours of UV degradation, the % oleic acid content of the UCOLR and COLR50 samples was almost the same and there was not much increase compared to the pre-UV degradation. After 170 hours the acidity values of the COLR50 sample remained constant, while the acidity value of the riviera olive oil in the uncoated glass was increased by up to 360 hours. After 720 hours UV, the free fatty acid value of the UCOLR sample increased by 22.78% compared to the initial state, while the increase in the COLR50 sample was only 1.67%.

Due to the high oxygen permeability of olive oils in uncoated glass, they cause oxidation of triglycerides [14]. High oxygen concentration accelerates the formation and degradation of hydroperoxides, providing the formation of carboxylic acids that influence the increase of acidity [15]

4. Conclusions

- The highest transmittance values were observed in UCOLR-720 sample. Transmittance was also higher in the lightest sample as expected. The lowest transmittance was observed in the OLR sample before UV degradation.

- After 720 hours of UV degradation of the UCOLR sample, the phenol content decreased by 45.28% compared to the initial state, while the reduction rate for the COLR50 sample was 8.49%. These values show that after 30 days of UV degradation, BNNSs/PVB coating is very effective in preserving phenol contents of riviera olive oils.

- BNNSs/PVB coating was effective in preserving total phenol and antioxidant contents under long term UV degradation in riviera samples.

- The K232 value of the COLR50 sample tended to stabilize after 360 hours while the K232 value of the UCOLR sample continued to increase. After 170 hours of UV degradation, the K270 values of the UCOLR sample as well as the number of secondary oxidation products, increased, while the constant pattern increase was not observed in the COLR50 sample.

•When the acidity amounts of riviera olive oil were compared, the free fatty acid value of UCOLR sample increased by 22.78% after 720 hours UV and the increase in COLR50 sample was 1.67%. BNNs/PVB coating in riviera olive oil protected the free acidity value against long-term UV degradation.

5. Acknowledgement

We would like to thank Bilecik Şeyh Edebali University Scientific Research Projects Unit, who supported our work with the project of 2017-01. BŞEÜ .03-07.

6. References

- [1] Shanshool H.M., Yahaya M., Yunus W.M.M., Abdullah I.Y., “Polymer-ZnO nanocomposites foils and thin films for UV protection” *AIP Conference Proceedings*, 1614, 136-141, 2014.
- [2] Lobo V., Patil A., Phatak A., Chandra N., “Free radicals, antioxidants and functional foods: Impact on human health” *Pharmacognosy Review*, 4, 118-126, 2010.
- [3] Fu Y., Huang Y., Meng W., Wang Z., Bando Y., Golberg D., Tang C., Zhi C., “Highly ductile UV-shielding polymer composites with boron nitride nanospheres as fillers” *Nanotechnology*, 26, 115702-115708, 2015.
- [4] Vacca V., Caro A.D., Poiana M., Piga A., “Effect of Storage Period and Exposure Conditions on the Quality of Bosana Extra-Virgin Olive Oil” *Journal of Food Quality*, 29, 139-150, 2006.
- [5] Luna G., Morales M.T., Aparicio R., “Changes Induced by UV Radiation during Virgin Olive Oil Storage” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 4790-4794, 2006.
- [6] Caponio F., Sikorska E., Pasqualone A., Gomes T., “Influence of the exposure to light on extra virgin olive oil quality during storage” *European Food Research and Technology*, 221, 92-98, 2005.
- [7] Montedoro G., Servili M., Baldioli M., Miniati E., “Simple and hydrolyzable phenolic compounds in virgin olive oil. 1.Their extraction, separation, and quantitative and semiquantitative evaluation by HPLC” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 40, 1571-1576,1992.
- [8] Keceli T., Gordon M.H., “The antioxidant activity and stability of the phenolic fraction of green olives and extra virgin olive oil” *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81, 1391–1396, 2002.
- [9] European Union Commission, Regulation EEC 2568/91 on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis, *Official Journal of European Communities*, L248, 1991.
- [10] Dabbou S., Gharbi I., Brahmı F., Nakbi A., Hammami M., “Impact of packaging material and storage time on olive oil quality” *African Journal of Biotechnology*, 10, 16937-16947, 2011.
- [11] Kritsakis A., Kanavouras A., Kiritsakis K., “Chemical Analysis, quality control and packaging issues of olive oil” *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 628-638, 2002.
- [12] Kayahan M., Tekin A., “Zeytinyağı Üretim Teknolojisi” *TMMOB Gıda Mühendisleri Odası*, 198, ANKARA, 2006.
- [13] Cobzaru C., Bordeianu G., Apostolescu G.A., Marinoiu A., Cernatescu C., “Quality Evaluation of the Olive Oil During Storage Time” *ACADEMIA ROMÂNĂ Revue Roumaine de Chimie*, 61, 705-710, 2016.
- [14] Pristouri G., Badeka A., Kontominas M.G., “Effect of packaging material headspace, oxygen and light transmission, temperature and storage time on quality characteristics of extra virgin olive oil” *Food Control*, 21, 412-418, 2009.
- [15] Velasco J., Dobarganes C., “Oxidative stability of virgin olive oil” *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 661–676, 2002.



Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi: **10.17100/nevbiltek.727589**

Geliş Tarihi: 27-04-2020

Kabul Tarihi 30-06-2020



Başlık Malzemesi Türünün ve Başlık Sayısının Beton Basınç Dayanımı ve Elastisite Modülüne Etkisi ¹

Hasan BAYLAVLI ¹, Eren GÖDEK ²

¹Hitit Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, İnşaat Teknolojisi Bölümü, Çorum
ORCID ID: 0000-0003-2627-4926

²Hitit Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, İnşaat Teknolojisi Bölümü, Çorum
ORCID ID: 0000-0002-3427-2317

Öz

Beton, günümüzde kullanılan en yaygın yapı malzemelerinden biri olarak kabul edilmektedir. Betonun basınç dayanımı ve elastisite modülü (E-modülü) değerleri, yapıda kullanılacak betonun kalitesi hakkında fikir veren ve betonarme sistemlerinin taşıma gücü hesaplarında kullanılan en önemli parametrelerdendir. Söz konusu parametreler, şantiye sahasında alınan numuneler kullanılarak laboratuvar ortamında belirlenmekte ve tasarıma uygunluğu denetlenmektedir. Ülkemizde kamu ya da özel kurum laboratuvarlarında genellikle inşaat teknikerleri bu tür deneylerin gerçekleştirilmesinde işgücü olarak görev almaktadır. Bu çalışma kapsamında, işgücü kaynaklı olarak karşılaşılabilecek farklı yükleme senaryoları (başlıksız, tek başlıklı ve çift başlıklı yükleme) belirlenmiştir. Bu senaryolara bağlı kalınarak, kükürt ve neopren malzemeler ile farklı kombinasyonlarda yükleme koşullarında oluşturulmuş ve bu koşullarda numunelerden elde edilen basınç dayanımı ve E-modülü değerleri kıyaslanmıştır. Sonuç olarak, başlık yapılmadan basınç ve E-modülü deneylerinden verimli sonuç elde edilemeyeceği, hem basınç hem de E-modülü deneylerinin gerçekleştirilmesi sırasında çift taraflı kükürt başlıklamanın gerekliliği bir kez daha ortaya konulmuştur. Kükürt başlıklamaya alternatif olarak sunulan neopren başlıklamanın, numune başlık birleşim bölgesinde oluşan gerilme yığılmaları nedeniyle başlıksız durum, tek ve çift kükürt başlıklamaya kıyasla sırasıyla %15, %8 ve %17 oranında daha yüksek basınç dayanımı değerleri verdiği belirlenmiştir. Ancak, söz konusu gerilme yığılmalarının başlık bölgelerinde çatlamlara neden olarak E-modülü değerlerini tek başlıklı durumda %5.1, çift başlıklı durumda ise %3.7 oranında düşürdüğü görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Basınç, elastisite modülü, başlıklama, kükürt, neopren.

The Effect of Capping Material Type and Number of Caps on Compressive Strength and Elastic Modulus of Concrete

Abstract

Concrete is considered to be one of the most common building materials used today. The compressive strength and elastic modulus (E-modulus) values of concrete are among the most important parameters that give an idea about the quality of the concrete to be used in the structure and are used in the calculation of the bearing capacity of the reinforced concrete systems. These parameters are determined in the laboratory by use of samples taken at the construction site and their compliance with the design is checked. In our country, construction technicians generally work as labor force in conducting such experiments in public or private laboratories. In this study, different loading scenarios (uncapped, single capped and double capped loading conditions) that may be encountered by labor force are determined. Based on these scenarios, different loading conditions were formed in varying combinations by use of sulfur and neoprene materials and the compressive strength and E-modulus values obtained from the samples were compared under these conditions. As a result, the efficient results cannot be obtained from the compression and E-modulus tests without capping, and the necessity of double sulfur capping during the execution of both compression and E-modulus tests has been demonstrated once again. It has been found that the

¹ Bu makale, 4. International Conference on Material Science and Technology in Kızılcahamam/ANKARA (IMSTEC 2019) sempozyumunda sözlü sunum yapılmıştır.

Sorumlu yazar e-mail: erengodek@hitit.edu.tr

neoprene capping, which is offered as an alternative to sulfur capping, results 15%, 8% and 17% higher compressive strength values due to the stress accumulations occurring in the cap junction area when compared to uncapped, single and double sulfur capping conditions, respectively. However, it has also been found that these stress accumulations cause crack initiation from the capped regions, which decreasing the E-modulus values by 5.1% in the single capping and 3.7% in the double capping conditions.

Keywords: Compression, elastic modulus, capping, sulfur, neoprene.

1. Giriş

Beton, günümüzde kullanılan en yaygın yapı malzemelerinden biri olarak kabul edilmektedir [1]. Betonun basınç dayanımı değeri, yapıda kullanılacak betonun kalitesi hakkında fikir veren ve betonarme taşıma gücü hesaplarında kullanılan en önemli parametrelerden bir tanesidir [2]. Bu nedenle betondan alınan 150x150x150 mm lik küp ya da Ø150x300 mm boyutlarındaki silindir numuneler kullanılarak beton basınç dayanımı tayin edilmektedir [3]. Betonarme binaların tasarımında kullanılan bir diğer önemli beton özelliği de elastisite modülü (E-modülü)'dur. Beton E-modülü değerinin bulunmasında; basınç yüklemesi altında E-modülü tayini, ultrasonik ses geçirimsizliği tayini ya da çeşitli deneysel formüller yaygın olarak kullanılmaktadır [4].

Basınç dayanımı, karakteristik silindir formdaki numuneler kullanılarak belirlenirken uygulanan kuvvetin numune kesitine eşit ve homojen bir şekil dağıtılabilmesi için numune tabanının (alt yüzey) ve perdah yüzeyinin (üst yüzey) düzeltilmesi gerekmektedir. Bu işleme "başlıklama" adı verilmektedir. Benzer şekilde, beton statik E-modülü değerinin belirlenmesinde de taban ve perdah yüzeyi başlıklanmış karakteristik silindir formdaki numunelerden faydalanılmaktadır. Silindir numuneler ilgili standardın öngördüğü elastik gerilme limitine kadar yüklenmekte ve numune üzerine yerleştirilen bir çerçeve ile numunenin şekil değiştirme değerleri kaydedilmektedir. Çizilen gerilme-şekil değiştirme (σ - ϵ) eğrisinin tanımlanan elastik sınırları içerisinde kalan bölgede standarda uygun olarak E-modülü değerleri hesaplanabilmektedir [5].

Başlıklama işlemi bağ yapan ya da bağ yapmayan şekilde iki kısımda incelenebilir. Silindir numunelerin başlıklanması işleminde genellikle standardın öngördüğü kükürt+grafit, kükürt+filler, çimento ya da çimento+alçı karışımları gibi bağ yapan başlık türleri ya da bağ yapmayan çeşitli elastomerik malzemeler kullanılmaktadır [3, 6]. 1980'li yıllarda günümüze, özellikle laboratuvar uygulamalarında en çok tercih edilen başlıklama yönteminin kükürt+grafit tozu karışımı olduğu görülmektedir [7]. Söz konusu başlıklamanın temel tercih nedeni çok hızlı bir şekilde sertleşerek yeterli basınç mukavemetine ulaşabilmesidir. Ancak, hazırlık aşamasında kükürt ve grafit tozlarının bir potada yüksek sıcaklıkta (150-200 °C) eritilmesi, eritme sırasında ortama salınan uzun vadede insan sağlığına zararlı olabileceği düşünülen bileşenler ve rahatsız edici koku gibi dezavantajları da bulunmaktadır [8]. İlâveten, benzer başlıklama yöntemlerinde yapılan sürekli malzeme giderleri kurumlara ekonomik açıdan bir maliyet yaratmaktadır. Söz konusu duruma alternatif bir çözüm olarak, yeniden kullanılabilir elastomerik malzemelerin başlık olarak kullanılması üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır [7]. Yapılan bir çalışmada, kükürt karışımı ile poliüretan ve neopren malzemeler kullanılarak hazırlanan silindir numunelerin basınç dayanımları karşılaştırılmıştır. Bağ yapmayan malzemelerin başlıklamada kullanılabileceği ancak beton basınç dayanımı da dikkate alınarak yapılacak ön çalışmalarla belirli aralıklarla ASTM C 617 [9]'ye uygun olarak hazırlanan kükürt başlıklı numunelerle uygunluğunun karşılaştırılması gerektiği rapor edilmiştir [7]. Bir diğer çalışmada, alçı, kauçuk, ekstürüzyonla üretilmiş polistren (EPS) ve neopren başlıkların basınç dayanımına etkisi incelenmiştir [10]. Sonuç olarak alçı kullanımının zaman açısından elverişsiz olduğu, kauçuk ve EPS kullanımının da elde edilen dayanımlardaki varyasyonu arttırdığı belirtilmiştir. Ayrıca, EPS kullanımında en düşük basınç dayanımları elde edilmiştir. Neopren kullanımı ile düşük varyasyon değerlerinin elde edildiği ancak basınç dayanımlarının bir miktar arttığı rapor edilmiştir [10]. Richardson [11] tarafından yapılan bir diğer çalışmada, basınç dayanımı 35 MPa'm altındaki betonlarda kükürt ya da neopren başlıklamanın silindir numunelerin basınç dayanımına belirgin bir etkisi olmadığını belirtmiştir.

Ülkemizde kamu ya da özel kurum laboratuvarlarında genellikle inşaat teknikerleri görev almaktadır. Yapılan bir araştırmada laboratuvar personeline en çok ihtiyaç duyulan becerilerin öncelik sırasına göre beton, çimento ve agrega deneyleri olduğu belirtilmiştir [12]. Yapılan bir diğer çalışmada, hazır beton tesislerinde karşılaşılan sorunlardan biri olarak çalışacak kalifiye elaman sıkıntısının yaşandığı belirtilerek, yapı denetim firmalarının ve beton laboratuvarlarında yeteri kadar beton bilgisine sahip olmadığı rapor edilmiştir. Ayrıca, söz konusu firmalarda çalışan personelin Türkiye Hazır Beton Birliği (THBB) eğitim programlarından Mesleki Yeterlilik belgesi almasının zorunlu hale getirilmesi önerilmiştir [13].

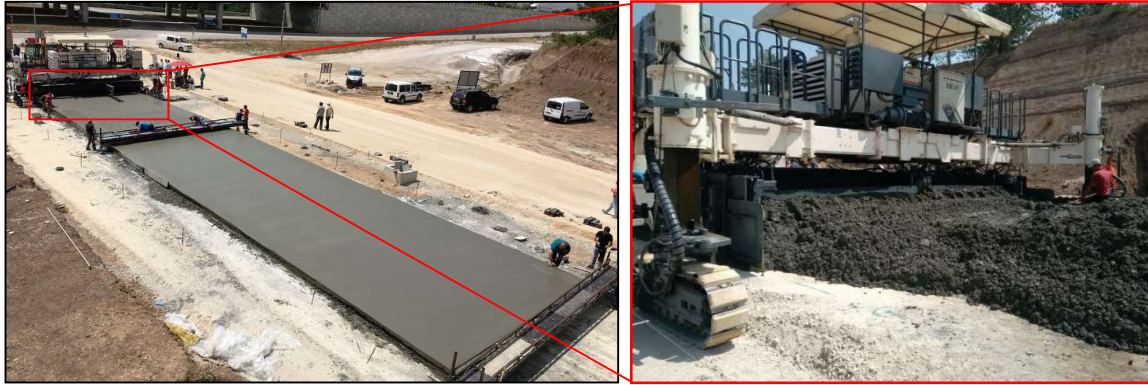
Bahsi geçen durumlar göz önüne alındığında, beton basınç ve E-modülü deneylerinin gerçekleştirilmesi durumunda aşağıdaki senaryoların gerçekleşmesi olası görülmektedir;

- Silindir formdaki numunelerin herhangi bir başlıklama yapılmadan deneye tabi tutulması (başlıksız durum),
- Kalıp tabanının düz olduğu kabul edilerek yalnızca perdah yüzeyine başlık yapılması (tek başlıklı durum),
- Standarda uygun olarak her iki yüzeyinde başlıklanması (çift başlıklı durum),

Bu kısa kapsamlı çalışmada, laboratuvarlarda yaygın olarak kullanılan kükürt başlıklama ile neopren başlıklamanın yukarıda bahsi geçen durumlar ile kombine edilerek hem başlık türünün hem de başlıklama sayısının basınç ve E-modülü ölçümüne etkisi incelenecektir.

2. Materyal ve Metot

Deneyisel çalışmalar kapsamında kullanılacak silindir formdaki beton numuneler Hitit Üniversitesi Beton Yol Şantiyesinden beton dökümü sırasında alınmıştır (Şekil 1). Beton yol imalatında kullanılacak tasarım C35/45 olarak hedeflenmektedir. Tasarımda kullanılan malzeme oranları Tablo 1’de sunulmuştur.



Şekil 1. Hitit Üniversitesi beton yol uygulaması

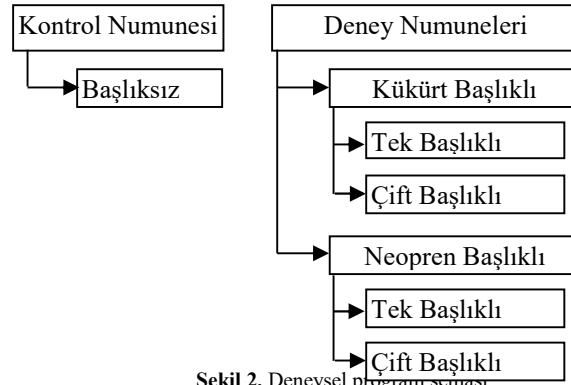
Tablo 1. Beton yol için malzeme oranları

	Malzeme	Miktar (kg/m ³)
Çimento		370
Su		170
İri agrega	4-12 mm	385
	12-22 mm	300
	19-38 mm	410
İnce agrega	0-4 mm	770

Basınç deneyleri için 15 adet ve E-modülü deneyleri için 15 adet olmak üzere toplamda 30 adet silindir numune alımı gerçekleştirilmiştir. Numuneler 28 gün suda kür edilmiş ardından 180 gün laboratuvar ortamında bekletilmiştir.

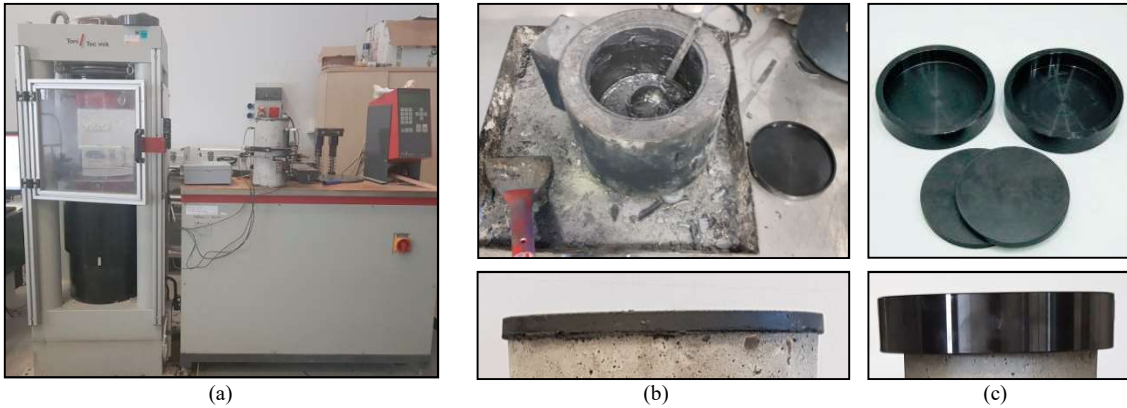
Deneyel çalışmalarda uygulanan program şeması Şekil 2’de gösterilmiştir. İlk olarak herhangi bir başlıklama işlemi yapılmadan (kontrol numuneleri ile) beton basınç dayanımları ve E-modülü değerlerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Ardından, kükürt karışımı ve neopren kullanılarak tek ve çift başlık olmak üzere farklı başlıklama kombinasyonlarında deney numuneleri hazırlanarak basınç ve E-modülü deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2).

Her iki deneyde de 3000 kN yük kapasiteli ToniTechnik marka hidrolik basınç presini kullanılmıştır (Şekil 3). Kükürt karışımı başlık yapılırken standarda uygun bir potada kükürt+grafit tozu karışımı 160 °C de karıştırılarak ısıtılmış ve akıcı hale getirilmiştir. Ardından numuneler metal bir kalıba dökülen kükürt karışımının üzerine oturacak şekilde yerleştirilerek başlıklama işlemi tamamlanmıştır (Şekil 3a). Neopren başlıklama sisteminde ise metal bir plaka içerisine neopren malzeme yerleştirilmiş ardından numune üzerine konumlandırılmıştır (Şekil 3b).

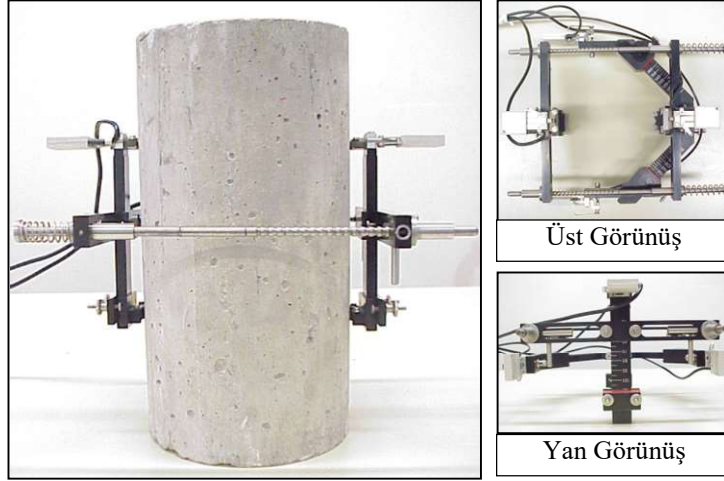


Şekil 2. Deneyel program şeması

Numunelerin elastisite modülü tayini deneyleri ASTM C469 [5] standardı doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Basınç gerilmesi değerleri basınç presini aracılığıyla; birim şekil değiştirme değerleri de silindirik numune üzerine yerleştirilen Zwick Roell marka bir deformasyon ölçme çerçevesi kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 4). Kullanılan deformasyon ölçme çerçevesi numuneye 2 noktadan temas etmekte ve $\pm 2,5$ mm aralığında yüksek hassasiyette veri almaktadır.



Şekil 3. a) Deneyel kullanılan hidrolik basınç presini, b) Kükürt+grafit karışımı başlıklama, c) Neopren başlıklama

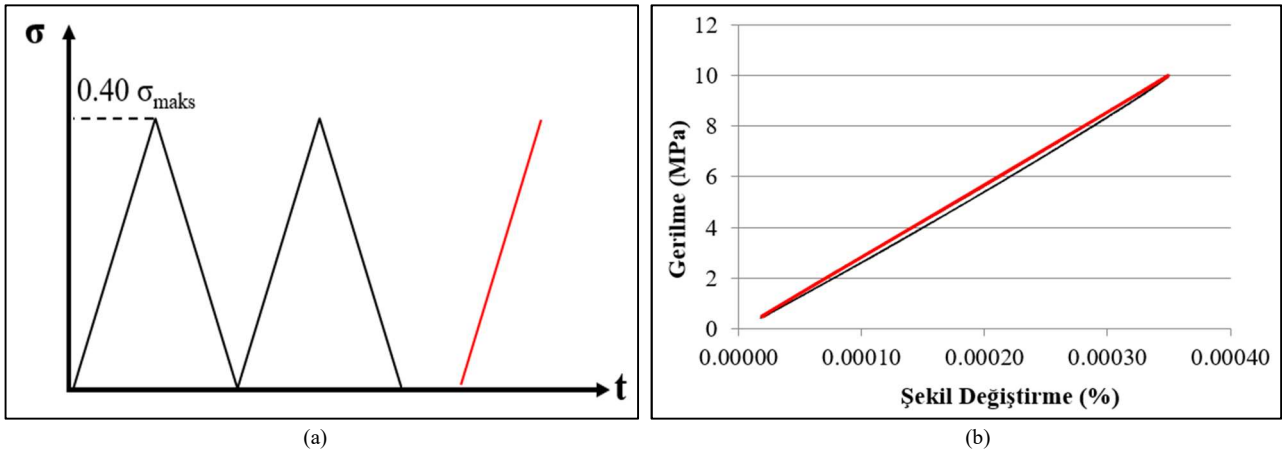


Şekil 4. Numune konumlandırılmış deformasyon ölçme çerçevesi

Kontrol numunelerinden elde edilen basınç dayanımı değerleri dikkate alınarak silindir numuneler basınç dayanımlarının %40'ı oranında gerilmeye maruz kalacak şekilde yüklenmiştir [5]. E-modülü değerlerinin hesabında yükleme prosedürünün kararlı hale geldiği son çıkış kısmından elde edilen σ - ϵ değerleri kullanılarak σ - ϵ eğrileri çizdirilmiştir. Yükleme prosedürü ve örnek bir σ - ϵ eğrisi Şekil 5'de sunulmuştur [5]. σ - ϵ eğrisi üzerinden elde edilen veriler Denklem 1'de kullanılarak E-modülü değerleri hesaplanmıştır.

$$E = (S_2 - S_1)/(\epsilon_2 - 0,000050) \quad (1)$$

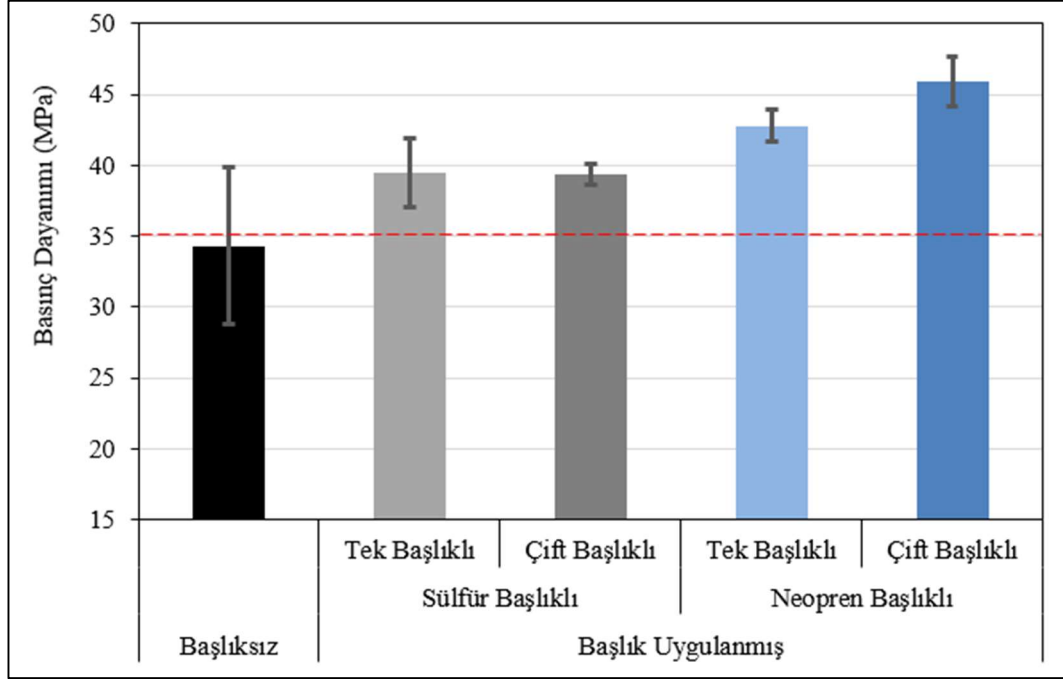
burada; E=Elastisite modülü, S_1 : 5×10^{-5} inci birim şekil değiştirmeye karşılık gelen gerilme değerini, S_2 maksimum basınç gerilmesinin %40'ını ($0,40\sigma_{maks}$) ve ϵ_2 de bu gerilmeye karşılık gelen birim şekil değiştirme değerini ifade etmektedir.

Şekil 5. a) ASTM C 469'a göre yükleme prosedürü, b) Örnek σ - ϵ eğrisi.

3. Bulgular ve Değerlendirme

Numunelere farklı başlık kombinasyonlarında uygulanan basınç deneyi sonuçları Şekil 6'da verilmiştir. Genel olarak bakıldığında, başlıksız olarak yüklenen numunelerin en düşük basınç dayanımı değerlerini verdiği ve standart sapma açısından belirgin bir aralığın olduğu tespit edilmiştir. Kükürt başlıklama durumunda tek ve çift başlık uygulanmasının basınç dayanımı değerlerinde belirgin bir farklılığa neden olmadığı ancak çift başlıklama durumunda standart sapma açısından oldukça düşük değerlerin gözlemlendiği belirlenmiştir. Neopren başlık uygulanmış numunelerde ise aynı kombinasyonda kükürt başlık yapılarak deneye tabi tutulan numunelere kıyasla daha yüksek basınç dayanımı

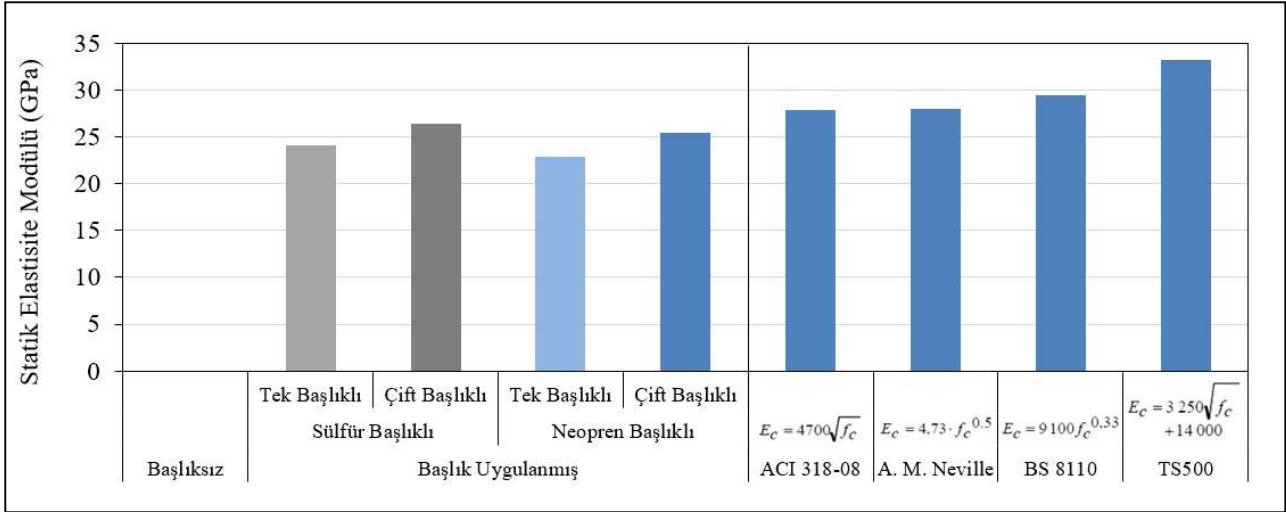
değerleri verdiği görülmektedir. Bu durumun, neopren başlıklama prosedüründe kullanılan kauçuğun kayma gerilmelerini absorbe ederek bu bölgelerde daha büyük gerilme yığılmaları oluşturmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



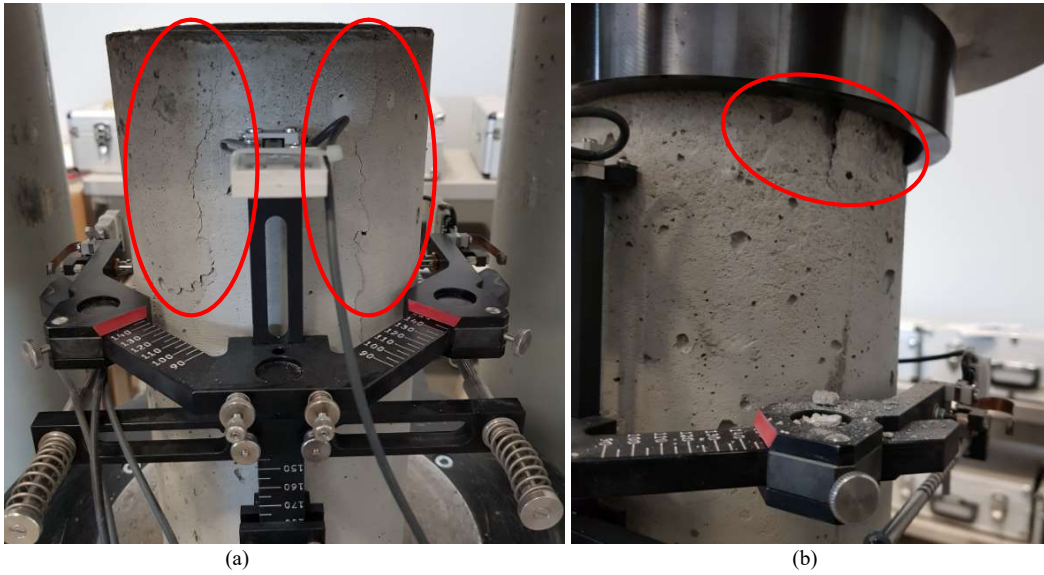
Şekil 6. Numunelere farklı başlık kombinasyonlarında uygulanan basınç deneyi sonuçları (*kırmızı kesikli çizgi hedeflenen basınç dayanımını belirtmektedir.)

Numuneler üzerinde farklı başlık kombinasyonlarında gerçekleştirilen E-modülü deney sonuçları Şekil 7’de sunulmuştur. Başlıksız durumda yapılan yüklemelerde, numune üzerinde yüklemenin erken safhalarında çatlamlar meydana gelmiş ve deney cihazlarında oluşabilecek hasar riskini engellemek amacıyla deney durdurularak veri alınamamıştır. Bu durum, basınç dayanımlarına bakılarak tahmin edilen elastik yük sınırının başlıksız yükleme altında numune yüzeylerindeki düzensiz yük dağılımına bağlı olarak yanıltıcı sonuçlar verebileceğinin bir kanıtı olarak gösterilebilir (Şekil 8a). Kükürt başlıklı numunelerin E-modülü değerlerini incelendiğinde, tek başlıklı yükleme durumda elde edilen E-modülü değerinin (24.1 GPa) çift başlıklı duruma kıyasla (26.4 GPa) daha düşük olduğu görülmüştür. Tek başlıklı durumda etkili yük aktarımının tüm yüzeye homojen olarak dağıtılamaması gerilme değerlerini düşürmüş, bu durum da σ - ϵ eğrisine ait eğim değerlerinin dolayısıyla da hesaplanan E-modülü değerlerinin daha düşük çıkmasına neden olmuştur. Benzer bir durum neopren başlıklama durumunda da tespit edilmiştir (tek başlıklama için 22.9 GPa; çift başlıklama için 25.5 GPa). Ayrıca, kükürt başlıklama durumunda elde edilen E-modülü değerlerinin neopren başlıklama durumuna kıyasla hem tek başlıklı hem de çift başlıklı durumlarda bir miktar daha fazla olduğu belirlenmiştir. Neopren ile yapılan deneylerde, yükleme sırasında neopren başlık ile numune temas yüzeylerinde çatlamlar meydana geldiği görülmüştür (Şekil 8b). Neopren başlıklarda oluşan gerilme yığılmalarına bağlı olarak neopren ile numune temas yüzeylerinde oluşan bu çatlamların numune içerisinde de daha erken kılcal çatlak oluşturduğu ve bu nedenle E-modülü değerlerinin kükürt başlıklara kıyasla bir miktar azaldığı düşünülmektedir.

Çeşitli standartlardan [14-16] ve yayınlardan [17] elde edilen ampirik formüllerle hesaplanan E-modülü değerleri ile deneysel E-modülü değerleri kıyaslandığında (Şekil 7), ampirik formüllerle elde edilen E-modülü değerlerinin deneysel değerlere kıyasla genel olarak yüksek olduğu belirlenmiştir. En yakın sonuçların Amerika Beton Enstitüsü (ACI) [14] tarafından sunulan formül ile; en büyük farkın ise ülkemizde kullanılan Türk Standartlarının yayınlamış olduğu formülden [16] elde edilen değer ile olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7. Deneysel ve ampirik olarak hesaplanan E-modülü değerlerinin kıyaslanması



Şekil 8. a) Başlıksız yükleme durumunda oluşan çatlamlar, b) Neopren başlıklı yükleme durumunda oluşan çatlamlar

4. Sonuç

Çalışma kapsamında iki farklı malzeme (kükürt ve neopren) kullanılarak farklı kombinasyonlarda oluşturulan başlıklama durumlarının (başlıksız, tek başlıklı ve çift başlıklı) beton basınç dayanımı ve E-modülü parametrelerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen bulgular değerlendirildiğinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- Başlık yapılmadan yapılan basınç deneylerinden elde edilen sonuçların, beton tasarımından beklenen basınç dayanımını sağlayamadığı ve standart sapma değerleri de göz önüne alındığında kararlı bir davranış göstermediği tespit edilmiştir (34.30 ± 5.5 MPa).
- Kükürt başlık uygulanarak elde edilen basınç değerlerinin beklenene daha yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Kükürt başlığın çift taraflı uygulanması durumunda alınan basınç dayanım değerlerinin de daha kararlı olduğu görülmüştür.
- Neopren başlık kullanılması durumunda elde edilen basınç dayanımlarının kükürt başlıklama durumuna kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Başlıksız, tek başlıklı ve çift başlıklı durumlar için kükürt

başlıklamaya kıyasla sırasıyla %15, %8 ve %17 oranında daha yüksek basınç dayanımları elde edilmiştir. Söz konusu durumun, neopren başlıklarda meydana gelen gerilme yığılmalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

- Başlıksız olarak yapılmaya çalışılan E-modülü deneylerinde, yükleme sırasında numunenin tahmin edilen elastik bölge içerisinde çatlaklar oluşturduğu görülmüş, söz konusu yükleme durumunun hem basınç hem de E-modülü deneyleri açısından elverişsiz olduğu belirlenmiştir.
- Hem kükürt hem de neopren başlıklama durumlarında, etkili ve homojen bir yük aktarımı sağlayan çift başlıklama durumunun tek başlıklamaya kıyasla daha yüksek E-modülü değerleri verdiği görülmüştür. Çift kükürt başlıklama ile yapılan E-modülü deneylerinde en yüksek E-modülü değerleri elde edilmiştir. Bu değerler, literatürde verilen ampirik formüller kullanılarak elde edilen E-modülü değerleri ile kıyaslandığında en anlamlı sonucu vermektedir.
- Neopren başlıklama durumlarında yapılan E-modülü deneylerinde de başlık-numune birleşim bölgesinde çatlamların oluştuğu ve bu durumun kükürt başlıklamaya kıyasla E-modülü değerlerinde tek başlıklı durumda %5.1, çift başlıklı durumda ise %3.7 oranında azalmaya neden olduğu tespit edilmiştir.

Genel bir değerlendirme yapılacak olursa, günümüzde hem basınç hem de E-modülü deneylerinin gerçekleştirilmesi sırasında çift taraflı kükürt başlıklamanın gerekliliği bir kez daha ortaya konulmuştur. Bilinçli ve bilgili teknik eleman eksikliğinde alınacak basınç dayanımı ve E-modülü değerlerinin gerçek duruma kıyasla farklılıklar oluşturabileceği görülmüştür. Neopren başlıklamanın ise kükürt başlıklamaya kıyasla bir alternatif olarak farklı beton sınıflarında kullanılabilirliği üzerine daha çok araştırma yapılması gerektiği düşünülmektedir.

5. Kaynaklar

- [1] Shetty, M. S., "Concrete Technology", *S. Chand & Company Ltd*, 420-453, 2005
- [2] TS 500, "Betonarme yapıların tasarım ve yapım kuralları", *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 2000
- [3] TS EN 12390-3, "Beton - Sertleşmiş beton deneyleri - Bölüm 3: Deney numunelerinde basınç dayanımının tayini", *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 2010
- [4] Topçu, İ. B., Uğurlu, A., "Beton elastisite kuramı ve baraj betonları için statik e-modülünün kompozit modellerle tahmini", *Teknik Dergi*, 18(86), 4055-4067, 2007
- [5] ASTM C469 / C469M-14, "Standard Test Method for Static Modulus of Elasticity and Poisson's Ratio of Concrete in Compression", *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2014
- [6] ASTM C1231 / C1231M-15, "Standard Practice for Use of Unbonded Caps in Determination of Compressive Strength of Hardened Cylindrical Concrete Specimens", *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2015
- [7] Carrasquillo, P. M., Carrasquillo, R. L., "Effect of using unbonded capping systems on the compressive strength of concrete cylinders", *Materials Journal*, 85(3), 141-147, 1987
- [8] Aydın, F., Akça, K. R., Sarıbyık, M., İpek, M., "Silindir Beton ve Karot Numunelerde Yeni Bir Başlıklama Malzemesinin Kullanılması", *In 5th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science*, 29-30 September, Baku-Azerbaijan, 2017
- [9] ASTM C617 / C617M-15, "Standard Practice for Capping Cylindrical Concrete Specimens", *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2015

- [10] Ballard, J. R., “Analysis of Unbonded Capping Materials Used in Determining the Compressive Strength of Concrete Masonry Prisms”, *Master’s Degree Thesis, Brigham Young University*, 2012
- [11] Richardson, D., “Effects of testing variables on the comprison of neoprene pad and sulphur mortar –capped concrete test cylinders”, *ACI Materials Journal*, 87(5), 489-495, 1990
- [12] Sancak, E., Gökdemir, A., “Ankara’daki Hazır Beton Tesisleri Teknik Personelinin Eğitim Düzeyleri”, *Yapı Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 4(1), 47-57, 2008
- [13] Öztoprak, B., Sözen, Ş., Çavuş, M., “Bolu Bölgesindeki Hazır Beton Tesislerinin Durumu ve Beton Kalitesini Etkileyen Faktörler”, *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 7(3), 1-11, 2018
- [14] ACI 318-08, “Building code requirements for structural concrete and commentary”, *ACI Committee and International Organization for Standardization, American Concrete Institute*, 2008
- [15] BS EN 1992-1 / A1, “Eurocode 2: Design of concrete structures. General rules and rules for buildings”, *British Standard Institution*, 2004
- [16] TS 500/T3, “Betonarme yapıların tasarım ve yapım kuralları”, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara, 2014



Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi: **10.17100/nevbittek.727598**

Geliş Tarihi: 27-04-2020 Kabul Tarihi 30-06-2020



Preparation of Sodium Carboxymethyl Cellulose Hydrogel for Controlled Release of Manganese Micronutrient

Gülen Oytun AKALIN¹, Mehlika PULAT²

¹Aksaray Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Aksaray
ORCID ID: 0000-0003-4686-1474

²Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Ankara
ORCID ID:

Abstract

In order to use potential in the development of wheatgrass plant (*Triticum Aestivum*), carboxymethyl cellulose sodium salt (NaCMC) hydrogels were prepared. The characterization of synthesized hydrogels was examined. Water absorbency and gel content properties were influenced the amount of crosslinker in hydrogels. The water absorbency was negatively affected with crosslinker on the contrary gel content. The application of hydrogels improved the water retention capacity of soil. The manganese release was examined in water and soil and the release slowed down with crosslinker. Manganese-loaded hydrogels were used for growing the wheatgrass plant. The growing of plant was positively affected with using manganese-loaded hydrogels. These results suggest that manganese-loaded hydrogels could be utilized as a controlled fertilizer system in agriculture areas.

Keywords: Sodium carboxymethyl cellulose, manganese, micronutrient, hydrogel, wheatgrass

Kontrollü Mangan Mikro Besin Elementi Salımı için Sodyum Karboksümetil Selüloz Hidrojelinin Hazırlanması

Öz

Sodyum karboksümetil selüloz (NaCMC) hidrojelleri, buğday çimi bitkisinin (*Triticum Aestivum*) büyümesinde potansiyel kullanım için hazırlandı. Su absorpsiyon ve jel içeriği (yüzdesi) özellikleri test edildi. Jel içeriği sonuçlarının aksine çapraz bağlayıcı içeriğinin artırılmasıyla su absorpsiyonu azaltılmıştır. Hidrojellerin toprak uygulaması, toprağın su tutma kapasitesini arttırdı. Su ve toprakta hidrojellerin mangan salım davranışı incelendi ve salım değerleri çapraz bağlanma yoğunluğu ile azaldı. Mangan yüklü hidrojel için buğday çimi bitkisinin performansı üzerindeki etkisi de saksı deneyleri yapılarak incelenmiştir. Buğday çimi büyümesi, mangan yüklü hidrojellerin kullanılmasıyla belirgin olarak artmıştır. Hidrojellerin kullanılmasıyla bitki performansındaki artış, hazırlanan hidrojellerin tarım alanlarında kontrollü bir gübre sistemi olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Sodyum karboksümetil selüloz, mangan, mikro besin elementi, hidrojel, buğday çimi

Bu makale, 4. International Conference on Material Science and Technology in Kızılcahamam/ANKARA(IMSTEC 2019) Sempozyumu'nda sözlü sunum yapılmıştır.

1. Introduction

Plants require at least 17 plant nutrients in order to develop optimal growth. Macronutrients and micronutrients are known as plant nutrients. Carbon, hydrogen and oxygen (basic nutrient) are absorbed by plants from air and water. Plants take 14 other nutrient elements directly from the soil. Macronutrients are used more in quantity by plants, while micronutrients are used less in quantity by plants. The less usage of micronutrients by plants does not make them insignificant. One of the conditions limiting plant development is that the plant does not receive enough micronutrients. Manganese (Mn), nickel (Ni), zinc (Zn), molybdenum (Mo), copper (Cu), boron (B), chlorine (Cl) and iron (Fe) are acknowledged as microelements [1].

Manganese has a fundamental role in the activation of life-sustaining enzymes (dehydrogenase, decarboxylase, oxidase enzymes etc.). It plays a role in the disintegration of water in photosynthesis. It is effective in nitrogen metabolism and assimilation. It makes easy the absorption of magnesium, calcium and iron with iron in the formation of chlorophyll activity. It accelerates the germination and fruit ripening of the plant seed. In manganese deficiency, chloroplast formation is disrupted, and the cell becomes smaller. Manganese deficiency is often caused by calcareous, high pH soils is seen on. In the manganese excess, brown spots appear due to the accumulation of manganese dioxide (MnO_2) in leaves and chlorosis occurs around the spots. The toxicity range is 1000 mg kg^{-1} . Adequate concentrations of manganese change from 20 to 200 mg kg^{-1} [2].

The most effective method to make nutritional status equivalent to plant requirements is using controlled release fertilizer to control their release in soil. Compared to the traditional fertilizer type, controlled release fertilizers have many advantages such as (1) provide single easy application (2) minimize nutritional losses (3) no contamination in groundwater (4) minimum irrigation addiction and over dosage application. Controlled release fertilizers can be mainly separated into 3 categories based on their coating and nutrient composition: uncoated nitrogen-based fertilizers, coated nitrogen-based fertilizers and polymer-coated or polymer matrix multi-nutrient fertilizers [3,4].

Hydrogels are an important class of polymeric gel/materials known as insoluble in water. For a polymer to exhibit hydrogel properties when crosslinked, it must contain hydrophilic groups capable of forming hydrogen bonds such as hydroxyl, carboxyl, carbonyl, amine and amide in the main chain or its side branches [5].

Sodium carboxymethyl cellulose (NaCMC) is a biodegradable and biocompatible polysaccharide polymer. It is produced in alkaline medium by interacting cellulose with sodium monochloroacetate. It is a polyelectrolyte, so it is susceptible has to pH. NaCMC hydrogels can be synthesized easily because of their hydrophilic groups [6,7].

In this work, the controlled release fertilizer systems were prepared to block the pollution and restrain overabundant usage of fertilizers. NaCMC was used as a coating supplies to prepare controlled release fertilizer systems. The characterization of hydrogels was investigated. The manganese release experiments were used in soil and water medium. The influence of hydrogels contained micronutrient were investigated on plant growth.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

NaCMC (nominal Mw 250 kg/mol), $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ and $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (97%), were obtained from Sigma Aldrich.

2.2. Preparation of NaCMC hydrogel

Hydrogel were obtained using ionic crosslinker ($FeCl_3$). NaCMC solution (7%) was dropped into crosslinker by utilizing a 26-gauge needle [6]. The mixture was stirred with 200 rpm for 3 h. Hydrogels were ejected form medium and washed

with distilled water to expelled unreacted chemicals and dried at 25°C. The amounts of components were summarized in Table 1.

Table 1. The amounts of components and gel content

Hydrogel	NaCMC (%)	FeCl ₃ (%)	Gel content (%)
CMC-1	7	4	93.62 ± 0.52
CMC-2	7	6	95.52 ± 0.34
CMC-3	7	8	96.43 ± 0.82
CMC-4	7	10	97.36 ± 0.53

2.3. Gel content (%)

In order to specify the gel content of samples, the dried samples of determined weights were put into water at 100°C for 24 hours. Then, samples were washed, dried in oven and weighted. Equation (1) was used for determining the gel content:

$$\text{Gel content (\%)} = \frac{w_e}{w_i} \times 100 \quad (1)$$

Where w_i and w_e are dry sample weights before and after extraction, respectively.

2.4. Water absorbency

Dry weights of hydrogels (w_d) were determined before starting the water absorbency test. Hydrogels placed in the water medium were weighed (w_s) at certain periods until the stable value was determined. Equation (2) was utilized to measure water absorbency.

$$\text{Water absorbency (\%)} = \frac{(w_s - w_d)}{w_d} \times 100 \quad (2)$$

2.5. Water retention

The hydrogel was buried in a plastic container with soil at a certain depth (5.0 cm). The initial weights (m_i) of the samples were determined. A constant volume of water was added to the sample every day. Samples were weighed daily (m_t). The equation (3) was utilized for obtaining the water retention rate (%) of the soil.

$$\text{Water retention (\%)} = \frac{(m_i - m_t)}{m_t} \times 100 \quad (3)$$

2.6. The loading of manganese in hydrogel

Classic entrapment method was applied for producing the manganese-loaded hydrogel. Manganese was entrapped in hydrogel during the synthesizing procedure (5 ppm per hydrogel). They dried firstly at room temperature and then, at 40°C.

2.7. Release test

Three release tests were applied for manganese loaded hydrogels:

- continuous releasing in water,
- intermittent releasing model in water
- releasing in soil

In first release procedure, the sample was taken into distilled water (100 mL) at room temperature. The aliquots of 100 µL was taken at certain period and measured by Atomic Absorption Spectrometer (AAS, Perkin Elmer A4000). The experimental was proceed until the constant release value was obtained.

In second release procedure, the sample was put into distilled water (100 ml). The sample was waited in room temperature for 15 min, then it was rejected and kept at room temperature to dry. AAS was utilized for detecting releasing rate and

amount. After 1 day, sample was replaced into the same environment and the measurement was done again. The value was detected with Equation 3. The test was remade over again until the stable value was observed [1,6].

In the third release procedure, the permeable chiffon packages were used. The package contained hydrogel sample was buried at a certain depth in pots containing 5 L of soil. One package was taken from the environment before irrigation every day. The sample was kept in the release medium. The release rate and amount were obtained by AAS. The amount of micronutrient was measured until the stable value was reached.

2.8. Wheatgrass plant growth study

Pot experiment was carried out to determine the effect of manganese loaded hydrogel on wheatgrass plant. Wheatgrass seeds (*Triticum Aestivum*) were planted in soil of a certain depth (3 cm). An untreated sample is Control (CRL). Irrigation was done every day and plant heights were measured. After the growth of the wheatgrass plant remained constant, a fresh and dry sample mass of each plant was recorded.

3. Results and Discussion

3.1. Gel content (%)

NaCMC hydrogels were produced as described in the methods. Gel content (%) was measured with Equation 1 and the result was shown in Table 1. CMC-1 sample had lower gel content, while CMC-4 sample had higher value. While FeCl_3 percentage was changed from 4% to 10%, the values also increased. The crosslinker density enhanced the network linking strains of polymer, which caused the increment the value.

3.2. Water absorbency (%)

The water absorbency percentages were drawn as a function of time in Figure 1. The result of samples was given in Figure 1. The maximum water absorbency value was observed for CMC-1 sample, whereas the minimum value was obtained for CMC-4 sample. The water absorbency decreased with increasing FeCl_3 (Table 1). The electrostatic repulsion and osmotic pressure may have occurred by ionic groups in structure so, penetration enhanced as well. [8].

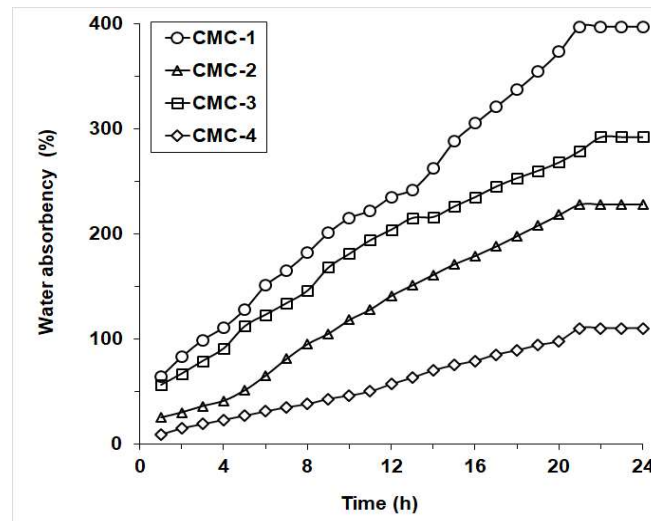


Figure 1. The water absorbency of samples

3.3. Water retention (%)

The existence of hydrogels increased the water retention as given in Figure 2. Control group contained only soil without hydrogel. The lowest percentages were obtained for control group. The maximum retention was found for the soil contained CMC-4 sample. The presence of hydrogel caused the increment of water retention. It can be clearly said that the water-holding ability of soil developed with using hydrogel [1,9].

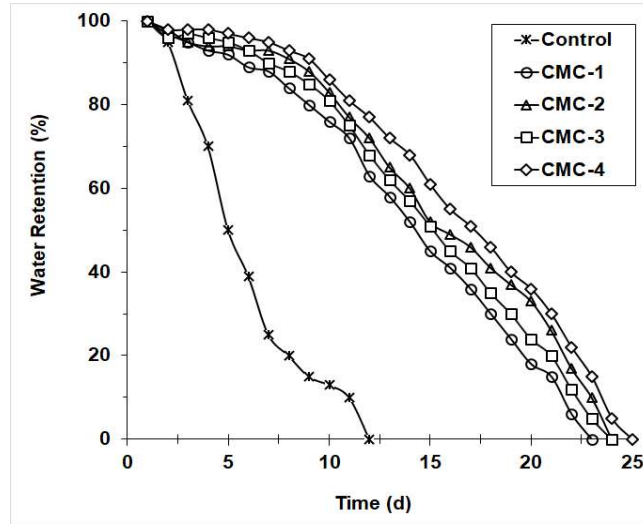


Figure 2. Water retention values of the soil treated with samples

3.4. Release studies

Figure 3 shows manganese release test in water at 25°C. The sustainable manganese release continued during 30 h for NaCMC samples. The values are accordance with the water absorbency percentages. The cumulative release values decreased as FeCl₃ percentage was increased. The lower value was found for CMC-4 hydrogel due to its higher crosslinking [9,10].

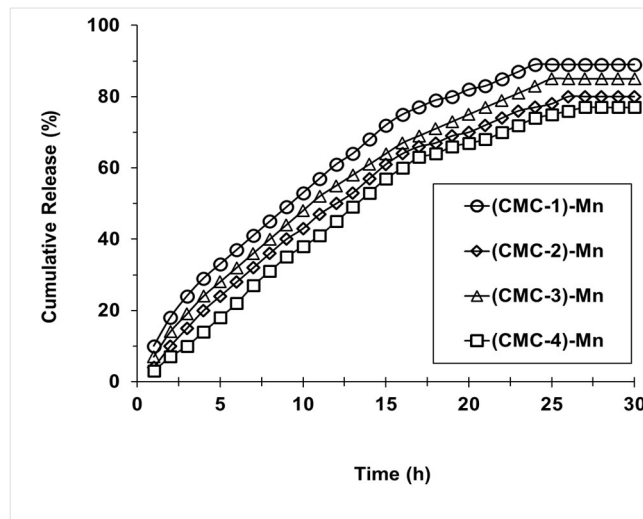


Figure 3. The continuous release degree of samples in water

A new intermittent release experiment was improved for soil experiment. Figure 4 displays manganese intermittent release properties of sample in soil at 25°C. At the beginning, the rates were gradually increased, and stabled at the end of 14 days. The increasing of FeCl₃ (%) decelerated the release rate due to a rise hydrogel network density. There is an obvious difference in constant time contrasting to continuous procedure due to the using method [1,11].

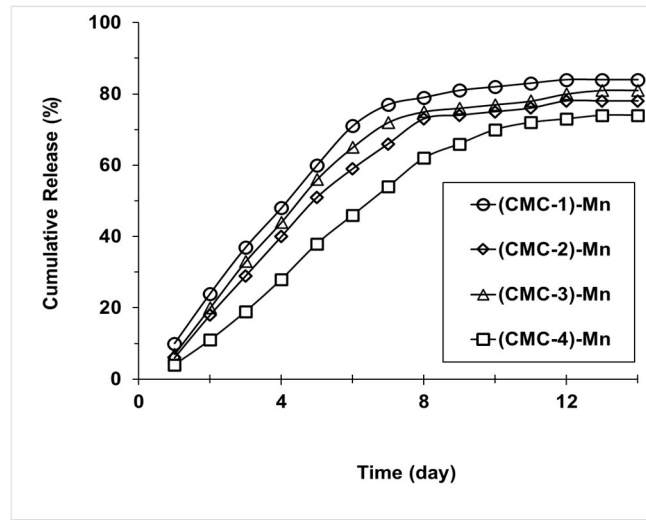


Figure 4. The manganese intermittent release degree of samples

Figure 5 displays the release degrees of samples in soil. The degrees are coherent with intermittent test values. The improved intermittent experiment is a practicable procedure to predict the stable release time in soil. The soil release degrees were slightly lower than in intermittent release degrees. It can be said that manganese release occurs by swelling of the samples in the soil. The plant nutrients diffuse easily through the pores of samples into water, while diffusion of nutrients get difficult in soil [1,12].

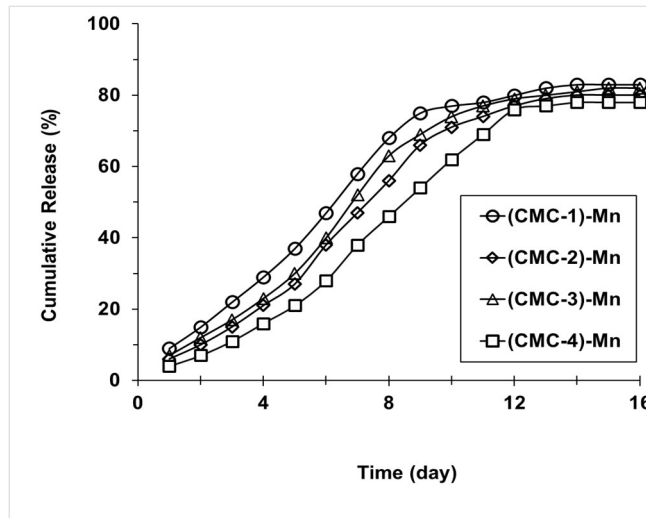


Figure 5. The manganese release degree of samples in soil

3.5. Effect of hydrogels on plant development

The pot experiment was determined by following the changes of plant growth. The height and total dry and fresh masses of plants were examined. The results display in Table 2 and Table 3 [1,13,14].

Table 2. The number of sample per pot, the average total fresh mass and the average total dry mass

Hydrogel	The number of hydrogel (per pot)	Average total fresh mass (g)	Average total dry mass (g)
CRL	-	17.6±0.7	4.4±0.5
CMC-Mn	15	23.3±0.4	6.8±0.5

Table 3. The average number of germinated seed at 14th days and the average plant height at 14th days of wheatgrass plant

Hydrogel	Average the number of germinated seed (per pot) at 14th days	Average plant height (cm) at 14th days
CRL	190±10	20.2±0.5
CMC-Mn	445±23	26.3±0.7

The photos of the plants at 4th and 10th day is given in Figure 6 and Figure 7. The existence of manganese-loaded samples positively affected the height of the wheatgrass plant, the number of germinated seeds, total fresh weight and total dry weight. It can be said that these prepared samples can be used in agricultural practices [13-15].

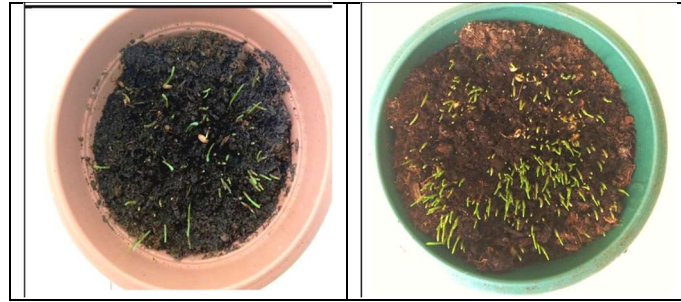


Figure 6. The wheatgrass germination in soil at 4th day after planting: (a) CRL, (b) CMC-Mn



Figure 7. The wheatgrass germination in soil at 10th day after planting: (a) CRL, (b) CMC-Mn

4. Conclusions

The aim of this study is to produce manganese loaded NaCMC hydrogels to investigate their usability in agricultural applications. The different amounts of crosslinker content directly affected the water absorption and gel content of hydrogels. Water retention rate was found higher in soils containing hydrogels. The release behavior of manganese-loaded samples was detected in water and soil. Manganese-loaded hydrogels improved the plant as compared to control group (without any treatment).

Acknowledgements

This work was financially supported by the Scientific Research Projects Coordination Unit of Gazi University (Grant no. 05/2015-08).

5. References

- [1]. Akalin G.O., Pulat M., “Preparation and characterization of κ -carrageenan hydrogel for controlled release of copper and manganese micronutrients” *Polymer Bulletin*, doi: 10.1007/s00289-019-02800-4, 17 pages, 2019.
- [2]. Jia X., Ma Z., Zhang G., Hu J., Liu Z., Wang H., Zhou F., “Polydopamine film coated controlled-release multielement compound fertilizer based on mussel-inspired chemistry” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61, 2919–2924, 2013.
- [3]. Melaj M.A., Daraio M.E., “Preparation and characterization of potassium nitrate controlled-release fertilizers based on chitosan and xanthan layered tablets” *Journal of Applied Polymer Science*, 2422-2428, 2012.
- [4]. Ni B. Liu M., Lü S., “Multifunctional slow-release urea fertilizer from ethylcellulose and superabsorbent coated formulations” *Chemical Engineering Journal*, 155, 892–898, 2009.
- [5]. Raju K.M., Raju M.P., Mohan Y.M., “Synthesis of superabsorbent copolymers as water manageable materials” *Polymer International*, 52,768–772, 2003.
- [6]. Akalin G.O., Pulat M., “Preparation and characterization of nanoporous sodium carboxymethyl cellulose hydrogel beads” *Journal of Nanomaterials*, Article ID 9676949, 12 pages, 2018.
- [7]. Davidson D.W., Verma M.S., Gu F.X., “Controlled root targeted delivery of fertilizer using an ionically crosslinked carboxymethyl cellulose hydrogel matrix” *SpringerPlus*, 2(1),318-327, 2013.
- [8]. Shauk S.A., Qidwai A., Anwar F., Ullah I., Rashid U., “Effects of a novel poly (AA-co-AAM)/alznfe2o4/potassium humate superabsorbent hydrogel nanocomposite on water retention of sandy loam soil and wheat seedling growth” *Molecules*, 17,12587-12602, 2012.
- [9]. Albertsson A., Voepel J., Edlund U., Dahlman O., Söderqvist-Lindblad M., “Design of renewable hydrogel release systems from fiberboard mill wastewater” *Biomacromolecules*, 11,1406–1411, 2010.
- [10]. Yang Y., Tong Z., Geng Y., Li Y., Zhang M., “Biobased polymer composites derived from corn stover and feather meals as double-coating materials for controlled-release and water-retention urea fertilizers” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61,8166–8174, 2013.
- [11]. Borges R., Prevot V., Forano C., Wypych F., “Design and kinetic study of sustainable potential slow-release fertilizer obtained by mechanochemical activation of clay minerals and potassium monohydrogen phosphate” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 708–716, 2017.
- [12]. Patela S., Bajpaia A.K., Bajpaia J., Sainia R.K., Acharyab S, “Facile preparation of iron loaded calcium alginate nanocarriers and study of controlled release of iron” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5,5337–5346, 2017.
- [13]. Zhang J., Liu R., Li A., Wang A, “Preparation, swelling behaviors, and slow-release properties of a poly(acrylicacid-co-acrylamide)/sodium humate superabsorbent composite” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 48-53, 2006.
- [14]. Radhakrishnan R., Kumari B.D.R., “Pulsed magnetic field: A contemporary approach offers to enhance plant growth and yield of soybean” *Plant Physiology and Biochemistry*, 51, 139-144, 2012.
- [15]. Guo M., Liu M., Liang R., Niu A., “Granular urea-formaldehyde slow-release fertilizer with superabsorbent and moisture preservation” *Journal of Applied Polymer Science*, 99,3230–3235, 2006.



Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi: [10.17100/nevbittek.726543](https://doi.org/10.17100/nevbittek.726543)

Geliş Tarihi: 24-04-2020 Kabul Tarihi 30-06-2020



Dry Wear Behaviour of MAO Applied AZ31 Sheet Alloys Containing Neodymium

İsmail Hakkı KARA¹, Galal ELMENSOURI¹, Hayrettin AHLATCI¹, Yunus TUREN¹

¹Karabük University, Engineering Faculty, Metallurgical and Materials Engineering Department, Karabük

ORCID ID:

Abstract

In this study, in the range of 0.2% to 0.5% Nd elements were added to AZ31 alloys produced by low pressure die casting method. The hot rolling process was applied to these produced alloys at 400 °C with 4,7 and 10 meter per minute rolling speeds at 30% deformation rate per pass. Micro arc oxidation (MAO) were applied to produced alloys. The wear resistance of samples extracted from sheets that have included different surface morphology after various Nd adding were investigated at dry condition according to ASTM G-133 of the standard test method for linearly reciprocating ball-on-flat sliding wear. The effect of MAO coating and Nd addition on wear resistance of investigated alloys was studied systematically on the base of microstructure analysis.

Keywords: AZ31, Nd, Wear, Hot rolling, MAO.

Neodim içeren MAO işlemi uygulanmış AZ31 Sac Alaşımların Kuru Ortam Aşınma Davranışı

Özet

Bu çalışmada, %0,2-0,5 arasında Nd içeren AZ31 alaşımları alçak basınçlı kokil kalıba döküm yöntemiyle üretilmiştir. 400°C'de 4,7 ve 10 m/dk hadde hızlarında paso başına %30 deformasyon miktarıyla sac malzemeler üretilmiştir. Sac malzemelere mikro ark oksidasyon (MAO) yüzey kaplaması yapılmıştır. Farklı miktarda Nd içeren sac AZ31 alaşımlarına ASTM G-133 standardına göre kuru ortamda ileri-geri hareketli aşınma testi uygulanmıştır. Hem Nd ilavesinin hem de MAO kaplamasının sac AZ31 Mg alaşımlarının aşınma direnci üzerine etkisi mikroyapısal çalışmalar ile desteklenerek sistematik olarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: AZ31, Nd, Aşınma, Sıcak Haddeleme, MAO. Bu makale, 4. International Conference on Material Science and Technology in Kızılcahamam/ANKARA (IMSTEC 2019) sempozyumunda sözlü sunum yapılmıştır

1. Introduction

Magnesium alloys have drawn excellent attention from the producer of light materials due to their excellent low density, superior specific strength and moderate corrosion resistance [1]. However, the tribological properties of Mg alloys still are under deficient conditions that limit the application areas of their [2]. To embellish the wear properties of Mg alloys, many attempts such as alloying, ion implantation and laser direct melting employed by researches. However, micro-arc oxidation (MAO) is an alternative method to develop corrosion and wear properties of Mg alloys [3]. The formed ceramic coating on the surface of metal develops the surface properties effectively where the wear loss is less than the uncoated sample [4]. Moreover, rare earth metals like yttrium and lanthanum were utilized to augment the tribological properties of Mg alloys at dry and corrosive conditions [5 and 6]. Further, to improve the high-temperature mechanical properties or corrosive resistance, the Nd can be used as an alloying element which introduces secondary phases such as $Al_{11}Nd_3$ are stable at high temperature [7]. On the other hand, how the effect of different Nd amount on dry wear properties of AZ31 Mg sheet alloys is still unclear. This study contains the dry wear test of 0.2% and 0.5% (%wt) Nd added AZ31 Mg sheets deformed at two different rolling speeds with 30% deformation rate per pass following MAO process was applied.

2. Material and Method

Electric resistance furnace which protected by Argon gas from atmosphere was employed to melt the pure Mg, Al and Zn ingots at 775°C for 1 hours following master alloys of Mg-Nd(30wt) and Mg-Mn(10wt) was added to complete the aimed compositions. To eject the liquid into mould of stainless steel with pressure of 2-3 atm at 350°C, the low pressure die casting method was utilized under CO₂- SF₆ mixed gas. XRF- Rigaku ZSX Primus II completed to determine the chemical content of materials. The results of XRF was detailed in Table 1. To eliminate the segregation the materials was homogenized at 400°C for 24 hours. The semi-finished metals with the volume of 12x36x60 mm have been manufactured after homogenization. To obtain 2 mm sheets from 12 mm billets, the hot rolling was applied with deformation rate per pass is 30% and the speeds of rolling is 4.7m/min and 10 m/min at 400°C. The materials was heated at 400°C for 0,5 hours and 5 minutes before rolling and between pass, respectively.

Table 1. Chemical Composition of Materials

Alloys	Al	Zn	Mn	Nd	Mg
AZ31-0,2Nd	2,91	0,97	0,10	0,19	Bal.
AZ31-0,5Nd	2,93	1,03	0,12	0,40	Bal.

The metallography, MAO and surface roughness processes were applied as reported our previous study[8]. Microstructure analysis were monitored by light optical microscopy (LOM – Apparatus: Nikon Eclipse MA200 with Clemex software), scanning electron microscopy (SEM- Apparatus: Carl Zeiss Ultra Plus Gemini Fesem) equipped with an energy dispersive spectroscopy (EDS). The wear test was conducted as ASTM G-133. Loads of wear test is 1N, 2N and 5N. The wear test speed is 5 mm s⁻¹, stroke and total wear distance are 8 m and 50 mm, respectively.

3. Results and Discussion

The LOM images of investigated alloys were showed at Fig. 1. As seen Fig.1, both alloys include equiaxed grains however size of some of them is larger of samples deformed at 4,7m/min rolling speed than 10 m/min. Further, the DRXs is a dominant mechanism of rolled samples at 10m/min speed. The CDRXs was just formed at 0,2Nd alloy deformed at 10 m/min speed. However, the shear band was introduced on 0,5Nd added alloy that deformed at 4,7 m/min.

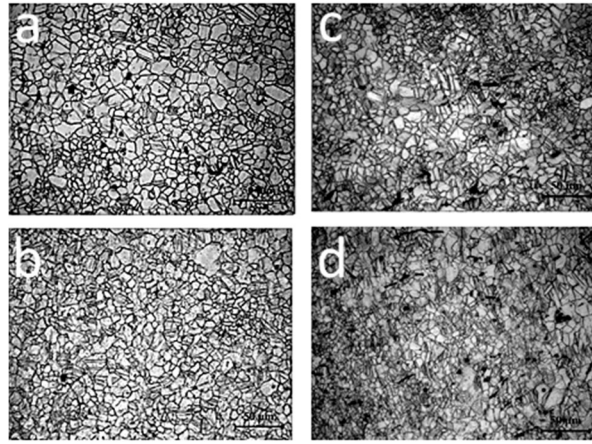


Figure.1. LOM images a) 4,7m/min, b) 10 m/min of AZ31-0,2Nd and c) 4,7 m/min and d) 10 m/min of AZ31-0,5Nd

As presented this Fig.2 the surface roughness is higher for 0,2 Nd added alloys than 0,5 Nd ones (See Fig. 3). However, high speed of rolling increased the Ra values of both alloys.

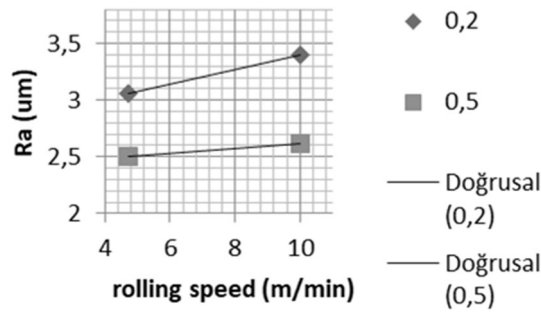


Figure.2. Surface roughness of alloys

SEM images were obtained from surface areas of alloys after MAO process illustrate the holes, cracks and islands (see Fig. 3.). The difference of rolling speed changes the size of holes as seen Fig.3 where diameter size is larger of rolled samples at 4,7m/min, whereas samples of rolled at 10m/min have finer size holes. The islands of samples 10m/min have less holes than 4,7m/min. Furthermore, the formation of cracks more observed at 0,2 Nd added alloys.

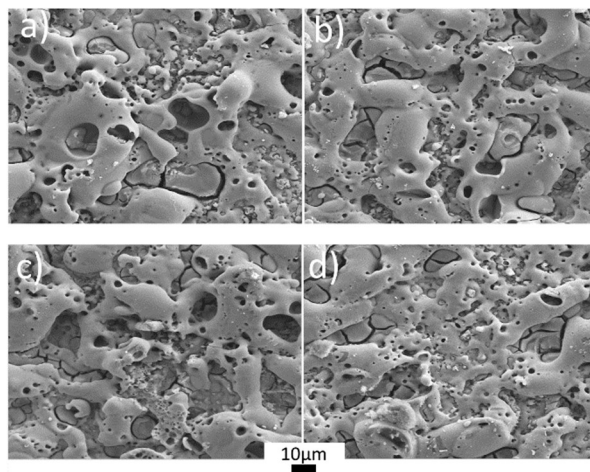


Figure.3. SEM images of MAO coated a) 4.7m/min, b) 10 m/min of AZ31-0,2Nd and c) 4,7 m/min and d) 10 m/min of AZ31-0,5Nd.

The wear test results of 0,2 Nd added alloys for deformed at different rolling speeds were showed at Fig. 4. As seen this Fig.4, the metal loss of 4,7m/min alloy occurred excessively more than 10 m/min.

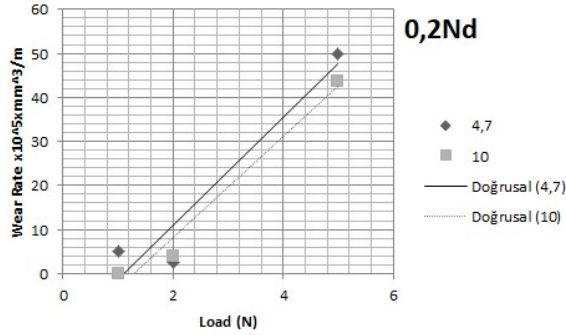


Figure. 4. Wear test result of 0,2 Nd added alloys.

The wear test results of 0,5 Nd added alloys for deformed at different rolling speeds were showed at Fig. 5. As seen this Fig.5, the metal loss of 4,7m/min alloy occurred excessively more than 10 m/min at lower loads. However, the 5N load changed the metal loss amount to increased values for 10 m/min speed rolled sample.

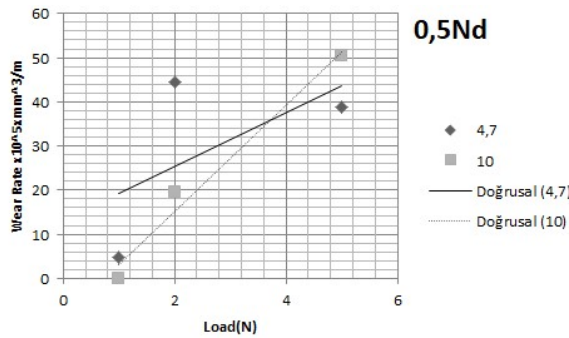


Figure. 5. Wear test result of 0,5 Nd added alloys

The wear test results of 0,2 Nd and 0,5 Nd added alloys for deformed at 4,7m/min rolling speed were showed at Fig. 6. As seen this Fig.6, the metal loss trend is lower at lower loads for sample 0,2 Nd, however it is higher at 5N load.

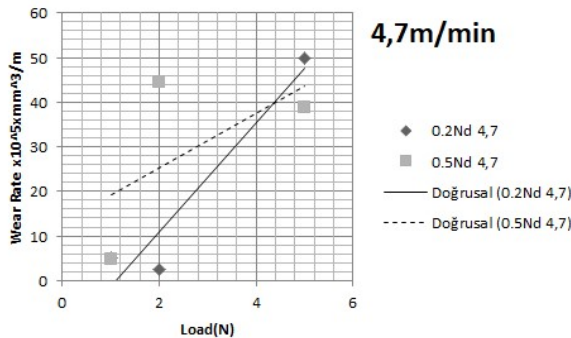


Figure. 6. Wear test result of alloys deformed at 4,7m/min rolling speed.

The wear test results of 0,2 Nd and 0,5 Nd added alloys for deformed at 10m/min rolling speed were showed at Fig. 7. As seen this Fig.7, the metal loss trend is lower sample 0,2 Nd.

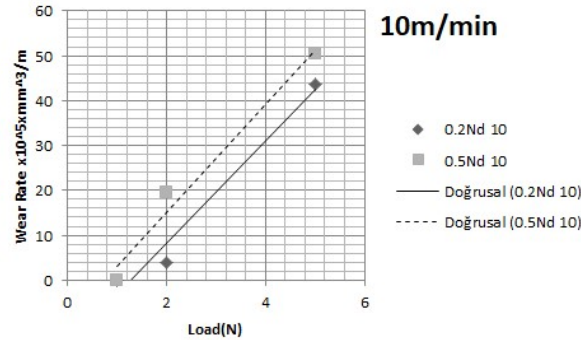


Figure. 7. Wear test result of alloys deformed at 10m/min rolling speed.

4. Conclusions

The result of this study was sequenced as following;

1. The rolling speeds effect the surface properties of MAO applied Mg alloys as regards surface roughness that have higher values at higher speeds. Similarly, alloying amount of Nd prone change surface roughness to higher values when the amount is higher.
2. Wear rate is proportional to surface roughness for 0,2 Nd alloy which have more metal loss when it's Ra values is higher. However, this situation is correct to lower loads for 0,5Nd.

5. References

- [1]. Song, Guang-Ling, ed. "Corrosion prevention of magnesium alloys" *Elsevier*, 545p, 2013.
- [2] López, A. J., Rodrigo, P., Torres, B., & Rams, J., "Dry sliding wear behaviour of ZE41A magnesium alloy." *Wear*, 271,11-12, 2836-2844, 2011.
- [3] Agarwal, S., Curtin, J., Duffy, B., & Jaiswal, S., "Biodegradable magnesium alloys for orthopaedic applications: A review on corrosion, biocompatibility and surface modifications." *Materials Science and Engineering: C*, 68, 948-963, 2016.
- [4] Zhang, X. P., Zhao, Z. P., Wu, F. M., Wang, Y. L., & Wu, J., "Corrosion and wear resistance of AZ91D magnesium alloy with and without microarc oxidation coating in Hank's solution." *Journal of Materials Science*, 42.20, 8523-8528, 2007.
- [5] Sun, X., Nouri, M., Wang, Y., & Li, D. Y., "Corrosive wear resistance of Mg–Al–Zn alloys with alloyed yttrium." *Wear*, 302.1-2, 1624-1632, 2013.
- [6] López, A. J., Rodrigo, P., Torres, B., & Rams, J., "Dry sliding wear behaviour of ZE41A magnesium alloy." *Wear*, 271.11-12, 2836-2844, 2011.
- [7] Zhang, J., Wang, J., Qiu, X., Zhang, D., Tian, Z., Niu, X., ... & Meng, J., "Effect of Nd on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of die-cast Mg–4Al-based alloy." *Journal of Alloys and Compounds*, 464.1-2, 556-564, 2008.
- [8] Elmansouri, G., Kara, I. H., Ahlatci, H., & Turen, Y., "The Immersion Corrosion Resistance of Shot Peening and MAO Applied on AZ31– 0.5% La Sheets". *Engineering, Technology & Applied Science Research*, 10(1), 5201-5204, 2020.



Nevehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi: **10.17100/nevbiltek.726717**

Geliş Tarihi: 25-04-2020

Kabul Tarihi 30-06-2020



Nd katkılı Seramik Malzeme ile Kaplanan Bir Dizel Motorda Yanma Karakteristiğinin Araştırılması ¹

Ömer CİHAN¹, İlker TEMİZER², Mustafa Güven GÖK³, Muhammet KARABAŞ⁴

¹Hakkari Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Hakkari
ORCID ID: 0000-0001-8103-3063

²Cumhuriyet Üniversitesi Teknoloji Fakültesi, Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Sivas
ORCID ID: 0000-0003-1170-3898

³Hakkari Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Hakkari
ORCID ID: 0000-0002-5959-0549

⁴Hakkari Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Hakkari
ORCID ID: 0000-0002-0666-6132

Öz

Motorda yanma odası; silindir kapak (kafa) yüzeyi, piston üst yüzeyi ve silindir cidarından meydana gelmektedir. Klasik pistonlu motorlarda çevrimin yanma ve genişleme sürecinde yanma odasını oluşturan bu elemanlar, yüksek sıcaklık ve basınca maruz kalmaktadır. Yanma odası içerisinde gerçekleşen patlama sonucu yanma odası elemanlarının yüzeylerinde korozyon, termal şoklama, aşınma ve yüzeyel deformasyonlara yol açmaktadır. Bu deformasyonları azaltmanın bir yolu da motor parçalarının termal iletkenliği düşük seramik malzemeler ile kaplanmasıdır. Bu kaplamalara termal bariyer kaplama adı verilir. Termal bariyer kaplama ile motorun performans ve veriminde iyileşme meydana gelebilmektedir. Dizel motorlarda soğutmaya giden enerji, açığa çıkan toplam enerjinin %30 ila %35'ine tekabül etmektedir. Soğutmaya giden bu enerji diliminin bir kısmı bu yöntem ile faydalı enerjiye (motor çıkış mili gücü) dönüşmesi beklenmektedir.

Bu çalışmada; deney motoru olarak hava soğutmalı, tek silindirli, direkt püskürtmeli, 4 zamanlı ve marşlı bir dizel motoru kullanılmıştır. Bu kapsamda deney motorunun silindir kafası, piston, emme ve egzoz supaplarının yüzeyleri öncelikle HVOF (yüksek hızlı oksijen-yakıt püskürtme) yöntemi ile NiCoCrAlY bileşiminde metalik bağ katmanı kaplanmıştır. Ardından da APS (Atmosferik Plazma Sprey) yöntemi ile seramik ara katman olarak CYSZ (Serya-itriya Stabilize Zirkonya) ve seramik en üst katman olarak da $La_{1.4}Nd_{0.6}Zr_{12}O_7$ kullanarak çok katmanlı tasarımda kaplanmıştır. Daha sonra motor tam yük ve farklı motor hızlarında çalıştırılmıştır. Sonuç olarak kaplama ile motorda maksimum silindir için basınç ve ısı salınım oranları tüm hızlarda referans (kaplamasız) motora kıyasla yüksek çıkmıştır. Ayrıca kaplama ile maksimum basıncın üst ölü noktadan daha uzakta meydana geldiği ve yanmanın genişleme sürecine doğru ilerlediği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Dizel motor, Yanma, Termal bariyer kaplama, Atmosferik plazma sprej (APS).

Investigation of Combustion Characteristics in a Diesel Engine Covered with Nd-doped Ceramic Material

Abstract

The combustion chamber of the engine consists of the cylinder head, piston top surface and cylinder wall. In conventional reciprocating engines, these elements which form the combustion chamber during the combustion and expansion process of the cycle are exposed to high temperature and pressure. As a result of the explosion in the combustion chamber, corrosion, thermal shock, abrasion and surface deformations on the surfaces of the combustion chamber elements are caused. One way to reduce these deformations is to coating the engine parts with ceramic materials with low thermal conductivity.

¹ Bu makale, 4. International Conference on Material Science and Technology in Kızılcahamam/ANKARA(IMSTEC 2019) sempozyumunda sözlü sunum yapılmıştır.

Sorumlu yazar e-mail: omercihan@hakkari.edu.tr

These coatings are called thermal barrier coatings. The thermal barrier coating can improve the performance and efficiency of the engine. In diesel engines, the energy for cooling corresponds to 30% to 35% of the total energy released. Some of this energy fraction for cooling is expected to be converted into useful energy (motor output shaft power) by this method.

The test engine was air cooled, single cylinder, direct injection, 4 stroke and starter diesel engine was used in this study. In the scope of the experiment, the surfaces of the cylinder head, piston, intake and exhaust valves of the test engine are coated with metallic bond layer in the composition of NiCoCrAlY by HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) method. Then, it was coated in a multi-layer design using APS (Atmospheric Plasma Spray) method using CYSZ (Ceria Yttria Stabilize Zirkonya) as ceramic interlayer and $La_{1.4}Nd_{0.6}Zr_2O_7$ as the top layer. The engine was operated at full load and different engine speeds. As a result, the maximum cylinder pressure and heat release rates in the engine with coating were higher than the reference (uncoated) engine at all speeds. It was also found that the maximum pressure with the coating occurred further away from the top dead center and the combustion proceeded towards the expansion process.

Keywords: Diesel engine, Combustion, Thermal Barrier Coating, Atmospheric Plasma Spray (APS).

1. Giriş

Termal bariyer kaplamaları, uçak, denizaltılar ve araçlar gibi yüksek çalışma sıcaklıklarına maruz kalan sıcak parçaları korumak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kaplamalar, alt tabaka malzemelerini fiziksel ve kimyasal stabiliteleri nedeniyle agresif sıcak gaz ortamına karşı korur. TBC (Thermal Barrier Coating) sistemi başlangıçta iki farklı katmandan oluşur. Birinci katman metalik bağ kaplama katmanı ve ikinci katman seramik üst katmandır. Metalik bağ tabakası, MCrAlY (M: Ni, Co) bileşimindeki yüksek entropi süper alaşımlarından üretilir ve metalik substratı, termal olarak büyütülen oksit tabakası oluşturarak yüksek sıcaklıkta oksidasyona karşı korur. Seramik üst tabaka genellikle zirkonya esaslı malzemelerden yapılır ve alt tabaka ile düşük ısı iletkenliği olan sıcak ortam arasında bir sıcaklık farkı sağlayarak yalıtım görevi görür [1-5].

Genel olarak bakıldığında, motorda ısı kaybı önlenerek yakıt tüketiminin azaltılması için motor yanma odası elemanlarına termal bariyer kaplamalar yapılmaktadır. Bu kaplama ile motorda egzoz ve soğutma sistemine giden kayıplar azaltılabilir. Ayrıca motorda yanma odası sıcaklığı artacağı için motor verimi de yükselir. Egzoz emisyonları olan CO ve NOx emisyon değerlerinde ise azalma görülür. Çoğu araştırmacı düşük ısı atımı (Low Heat Rejection - LHR) konusu üzerine birçok çalışma yapmıştır. Motorda termal verim, yanma ve egzoz emisyonları konuları üzerine durulmuştur [6].

Parlak ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; 4 zamanlı, ön yanma odalı, tek silindirli bir Ricardo E6 tip motor kullanılmıştır. Farklı sıkıştırma oranlarının denenebildiği bu motorda düşük ısı atımı (Low heat rejection-LHR) konseptine sahiptir. LHR motorlar soğutmaya giden enerji kaybını azaltarak faydalı işi artırmaktadır. LHR'nin motorda faydası; düşük özgül yakıt tüketimi, hidrokarbon, is ve karbonmonoksitte azalma, oda basıncındaki artış düşeceği için gürültü de az olduğu söylenebilir. Motorda piston, supap ve silindir kafası 0,15 mm kalınlığında NiCrAl alaşımlı bağlayıcı katman ve 0,35 mm kalınlığında MgO-ZrO₂ malzemesi ile kaplanmıştır. Sonuç olarak motorda yapılan bu kaplama ile farklı hız ve kısmi yüklerde standart motora göre yapılan bütün sıkıştırma oranı deneylerinde yanma sıcaklığında artma, tutuşma gecikmesi süresinde azalma ve özgül yakıt tüketiminde azalma görülmüştür [7].

Yapılan bir başka çalışmada ise direkt püskürtmeli bir dizel motorunun silindir kafası 0,15 mm kalınlığında bir NiCrAl malzeme ile bağlayıcı bir katman atılmış ve sonrasında 0,35 mm kalınlığında bir CaZrO₃ bileşeni ile kaplanmıştır. Piston ise MgZrO₃ malzemesi ile kaplanmıştır. Kaplamalar plazma sprey yöntemiyle yapılmıştır. Motor tam yük ve farklı hız aralığında seramik kaplama ile yanma veriminin yükseldiği tespit edilmiştir [8].

Diğer bir çalışmada ise yanma odası elemanları Alüminyum oksit-Zirkonyum oksit (Al₂O₃-ZrO₂) (% 20-80), Alüminyum oksit-Titanyum oksit (Al₂O₃-TiO₂) (% 87-13) seramik malzemeleri ile kaplanmıştır. Burada kaplama kalınlığı kadar silindir kapak yüzeyinden talaş kaldırılmıştır (Sıkıştırma oranının etkilenmemesi için). Bu çalışmada, hava soğutmalı, tek silindirli, doğrudan püskürtmeli, 4 zamanlı ve marşlı Solax marka 178FE tipi dizel motorunun yanma odası

elemanlarının termal bariyer malzemelerle kaplanması ve 1600 1/min ile 3200 1/min hızları arasında 400 1/min hız aralıklarında ve tam yük şartları altında % 100 dizel yakıtı ile denenmesi ve termal bariyer kaplamaların motorun egzoz gaz sıcaklığına, egzoz emisyonlarına ve yakıt sarfiyatına etkileri incelenmiştir. Sonuç olarak motor hızına ve kaplamalara bağlı olarak egzoz sıcaklığının arttığı ve yakıt sarfiyatında azalma olduğu görülmüştür [9].

Emme-egzoz supapları ve silindir kapağının MgO içerikli ZrO₂ esaslı malzeme ile kaplı olması motor performansı ve yanma üzerine farklı yük ve hızlarda iyileşmeler sağlandığını göstermektedir. Ayrıca silindir kafasının NiCrAlY alaşımlı bir bağ katmanı (0,15 mm) ile kaplama mukavemetinin arttığı görülmüştür. Üzerine atılan Y₂O₃-ZrO₂ (0,35 mm) seramik malzemesi ile motorda egzoz emisyonlarında önemli derecede bir azalma görülmüştür [10].

Direkt püskürtmeli bir dizel motorda silindir kapağı 0,15 mm NiCrAl bağ katmanı ve 0,35 mm CaZrO₃ seramik malzeme ile kaplanarak motor çalıştırılmıştır. 2400 d/d kadar farklı hızlarda düşük, orta ve tam yükte yapılan deneylerde egzoz giden enerji kaybında seramik malzeme ile standart motora göre bir miktar artış görülmüştür. Fakat soğutmaya giden kayıpta önemli oranda seramik kaplı motorda azalma tespit edilmiştir [11].

Tek silindirli dizel motorlarda yanma odası elemanları kaplanarak motor üzerindeki etkilerinin incelenmesi konusu üzerine literatürde birçok çalışma yer almaktadır. Bir dizel motorda silindir kapağının NiCrAlY ile bağ katmanı (150 mikron), üzerine ZrO₂-%8Y₂O₃ seramik malzeme ile motorun çalıştırılması standart dizel motora göre; yakıt tüketiminde azalma, motor gücü ve yanma veriminde artış ve çalışma yüzey sıcaklığı 100⁰C kadar düşürüldüğü böylece malzeme ömrünün uzadığı görülmüştür [12].

Başka bir deneysel çalışmada, Mercedes-Benz OM364A tipi bir dizel motoruna farklı izolasyon seviyelerindeki düşük ısı kayıplı motor uygulamasının etkileri incelenmiştir. Deney motorunun silindir kapağı ve supapları termal bariyer oluşturmak için (Y₂O₃-ZrO₂) ile kaplanmıştır. Düşük ısı kayıplı motor uygulaması ile motor testlerinde, özgül yakıt tüketiminde % 4-7,1 oranında azalma, egzoz gazı sıcaklıklarında % 3,5-6,8 artış ve hacimsel verimde % 0,9-2,6 artışı tespit edilmiştir. Ayrıca motor performansındaki bu pozitif etkilerin deney motorunun izolasyonu ile ilgili olduğu tespit edilmiştir [13].

Direkt püskürtmeli bir dizel motorunda yanma odası elemanları; NiCrAlY bağ katmanlı (0,15 mm kalınlık) ve üzerine 3Al₂O₃ + 2SiO₂ seramik malzeme ile kaplanmıştır. Böylece fren gücünde %1.8 oranında artış, özgül yakıt tüketiminde %1.76 artış, silindir gaz basıncı ve ısı salınım miktarında artış ve %22 oranında egzoz gaz sıcaklığının arttığı belirlenmiştir [14].

Diğer bir çalışmada yanma odası elemanlarına yapılacak olan termal bariyer kaplama ile motorda malzeme kalitesinin artması ve bunun sonucu uzun ömürlü olması, oksitlenmeye dirençli, termal genişleme katsayısı yüksek, korozyon direnci ve gerilme toleransı yüksek ve termal iletkenliği düşük özellikte yapılacak kaplamalar motor performansı ve yanmayı iyileştirmede önemli kriterler olduğu vurgulanmıştır [15].

Ravikumar ve Senthilkumar'ın yaptığı çalışmada ise direkt püskürtmeli tek silindirli bir deney motoru kullanılmıştır. Motorda yakıt olarak dizel + Radish metil ester yağı karışımı denenmiştir. Dizel motorda silindir kapağı, supaplar ve piston yüzeyine termal bariyer kaplama yapılmıştır. Kaplanacak yüzeylere 100 mikron NiCrAl bağ katmanı, 450 mikron ise TiO₂ ile plazma sprey yöntemi ile kaplanmıştır. Motor 1500 d/d sabit hızda 1,02 ile 5,02 kW güç verecek şekilde 5 deney noktasında çalışılmıştır. Sabit hız ve farklı yüklerde, özgül yakıt tüketimi kaplamasız motora göre hafif bir artış olmuştur. Fakat termal bariyer kaplamalı motorda NO_x, HC, is ve CO emisyonlarında azalma tespit edilmiştir [16].

Klasik pistonlu motorlarda, toplam ısı enerjisinin %60'a yakını egzoz ve soğutma sistemindeki kayba gitmektedir. Bu kaybı önlemek için motor yanma odası elemanlarına termal bariyer kaplama uygulanmakta ve bunun ile ilgili deneysel çalışmalar yapılmaktadır. Yapılan bir deneyde; 5.2 kW gücünde, tek silindirli, su soğutmalı, 661 cm³ strok hacminde bir dizel motor kullanılmıştır. Farklı yüklerde (%20, %40, %60 ve %80) ve farklı sıkıştırma oranlarında ($\epsilon=14$, $\epsilon=16$, $\epsilon=17.5$)

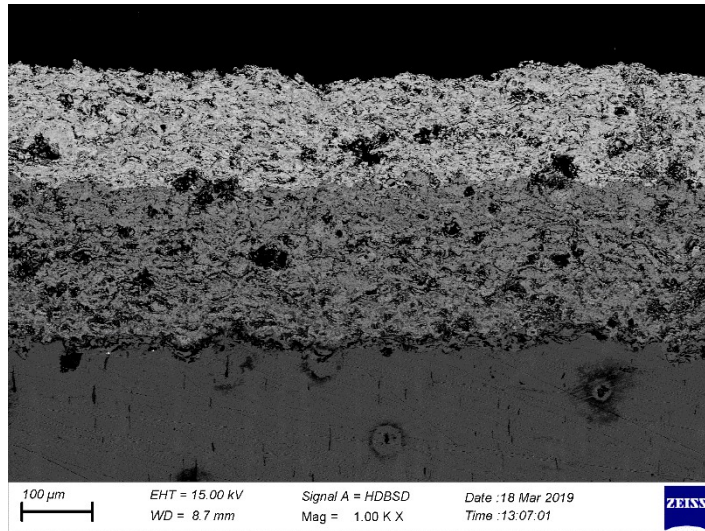
denenmiştir. Motorda supaplar, piston yüzeyi ve silindir kafası 0,35 mm kalınlığında CaZrO_3 seramik malzemesi ile kaplanmıştır. Motor kaplamalı halde farklı yük ve sıkıştırma oranlarında çalıştırıldığında egzoz gaz sıcaklığının arttığı, termal verimi %2-4 oranında artış, özgül yakıt tüketiminin ise %2-10 arasında bir azalma görülmüştür [17].

Diğer bir çalışmada ise dizel motorda silindir kafası, piston üst yüzeyi, supaplar ve silindir gömleği nano seramik malzeme olan Al_2O_3 ile 0.20 mm kalınlığında kaplama yapılmıştır. Kaplamalı motorda güç artarken özgül yakıt tüketiminde bir miktar azalma gözlenmiştir [18].

Bu çalışmada, yanma odası parçalarının yüzeyleri öncelikle yüksek hızlı oksijen-yakıt püskürtme (HVOF) yöntemi ile NiCoCrAlY bileşiminde metalik bağ katmanı ile kaplanmıştır. Ardından APS yöntemi ile ilk katman olarak CYSZ ve ikinci (en üst) katman olarak da Neodyum (Nd) oksit katkılı $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$) seramik tozları kullanarak çift katmanlı tasarımlarda termal bariyer kaplama katmanları elde edilmiştir. Çalışmada en üst katman olarak $\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$ kullanılmasının sebebi termal iletkenlik değerinin geleneksel kaplama malzemelerinden daha düşük olması ve ilk katman olarak da CYSZ kullanılmasının sebebi ise daha yüksek termal genleşme katsayısına sahip olması nedeniyledir. Motor deneylerinde öncelikle standart olarak kaplamasız motor, sonra da kaplanmış parçalar ile motor çalıştırılmıştır. Kaplamanın silindir basıncı ve ısı salınım oranı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu çalışmanın amacı, atmosferik plazma spreyi ile üretilen düşük termal iletkenlikteki lantan zirkonat bazlı kaplamaları kullanarak yanma odasında ısı kaybını önlemektir. Böylece motorun performansı ve verimliliği artırılmak istenmiştir.

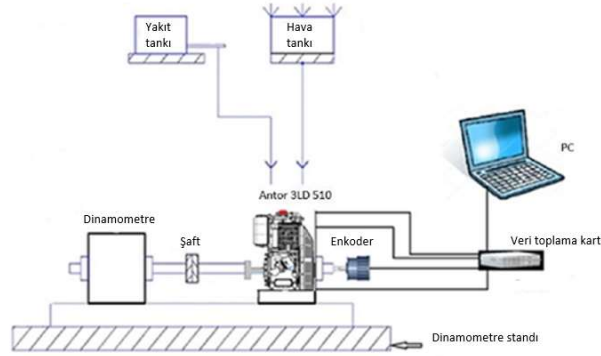
2. Deneysel Çalışma

Bu çalışma, tek silindirli, hava soğutmalı, dört zamanlı direkt püskürtmeli Antor 3LD510 dizel motor kullanılmıştır. Motorun silindir kapağı, piston ve supap yüzeyleri öncelikle yüksek hızlı oksijen-yakıt püskürtme (HVOF) yöntemi ile metalik bağ katmanı ve ardından da Atmosferik Plazma Sprey (APS) yöntemi ile seramik kaplama (Termal Bariyer Kaplama) malzemeleri ile kaplanmıştır. Seramik üst katmanlarda çift katmanlı tasarım kullanılmıştır. İlk katman CYSZ (serya-itriya stabilize zirkonya) ikinci katman ise Neodyum (Nd) oksit katkılı $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$) olacak şekilde tasarımlar yapılmıştır. $\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$ tozu Auer-Remy GMBH (Hamburg-Almanya) firmasından, CYSZ ve bağ katmanı tozları ise Sulzer Metco (sırasıyla AMDRY997 ve Metco 205NS) firmasından temin edilmiştir. Kaplamaların üretimine yönelik HVOF ve APS yöntemi ile detaylı parametreler ve bilgiler daha önceki çalışmamızda verilmiştir [19]. Üretilen kaplamaların kesit mikro yapısı Şekil 1'de verilmiştir. Bu milroyapıdan anlaşılacağı üzere seramik en üst katman (açık renkli katman) $\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$ iken alt katman (koyu renkli katman) CYSZ şeklindedir.



Şekil 1. Üretilen termal bariyer kaplamaların kesit mikro yapısı.

Motor deneyleri tam yükte ve 1200, 1600 ve 2000 d/d motor hızlarında gerçekleştirilmiştir. Direkt enjeksiyonlu dizel motor elektrik dinamometresi ile kontrol edilmiştir. Deney düzeneğinin şematik gösterimi Şekil 2'de verilmiştir ve deney motorunun teknik özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Motorun yanma analizi deneysel olarak incelenmiştir. Yanma analizleri, silindir kafasına yerleştirilmiş bir Oprand fiber optik basınç sensörü ve krank miline bağlı bir Enkoder ile yapılmıştır. Yanma analizi için, her test noktasında 200 çevrim toplanmıştır. Silindir içi basınç ve ısı salınım oranı, 200 çevrimin ortalaması alınarak kaydedilmiştir.



Şekil 2. Deney düzeneği.

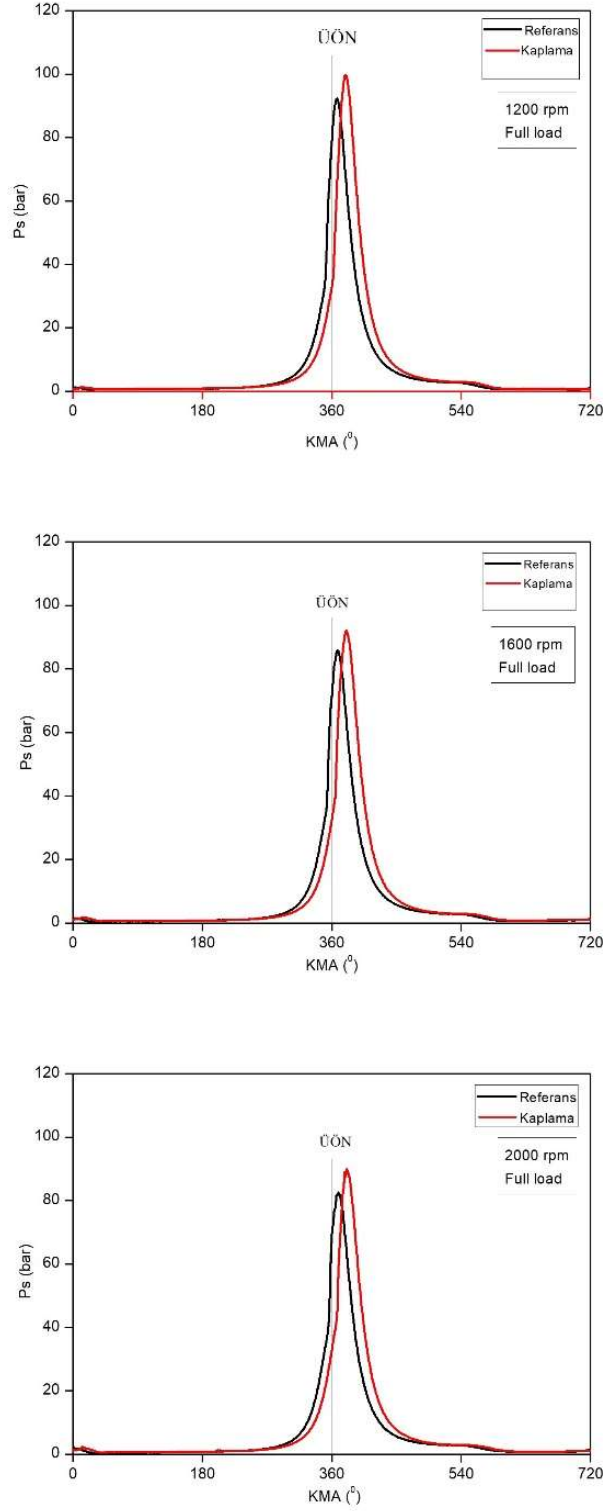
Tablo 1. Deney motorunun teknik özellikleri

Motor Teknik Özellikleri	
Motor Tipi	4- zamanlı, direkt enjeksiyonlu dizel motor
Silindir Sayısı	1
Silindir Hacmi (cm ³)	510
ÇapxStrok (mm x mm)	85 x 90
Sıkıştırma Oranı	17,5:1
Maksimum Güç (kW)	8,8@3000
Maksimum Tork (Nm)	32,8@1800

3. Sonuçlar ve Tartışma

Çalışmada referans motorun yanma odası elemanları, deneysel olarak çok katmanlı Lantanyum zirkonat esaslı Nb katkılı La_{1.4}Nd_{0.6}Zr₂O₇ seramik kaplama ile karşılaştırılmıştır. Deneyler tam yükte ve farklı motor hızlarında (1200, 1600, ve 2000 dev / dak) yapılmıştır. Deneysel çalışmada, kaplanmış yanma odası elemanlarının oluşturduğu yanma odası basıncı ve ısı salınım oranının krank açısına göre değişim parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Yanma odası basıncının, referans yanma odası elemanının krank mili açısına ve farklı motor hızlarında kaplanmış yanma odası elemanına göre değişimi Şekil 3'te gösterilmiştir. Kaplanmış yanma odası elemanlarının maksimum basınçları tüm motor hızlarında referans motordan daha yüksek çıkmıştır. Ek olarak, kaplamadaki maksimum basınçlar Üst ölü noktadan (ÜÖN) daha uzakta elde edilmiştir. Bu durum referans ve kaplanmış elemanların maksimum basınç ve hangi krank mili açısında elde edildiği Tablo 2'de ifade edilmiştir. Yanma odası elemanlarının kaplanmasından sonra, Şekil 3'te yanmanın genişleme zamanına doğru devam ettiği görülmüştür. Kaplanmış oda ile yanma gecikmiştir. Bu durumun ana nedeni, kaplamalı yanma odasındaki sıkıştırma darbesinde ortalama akış hızında azalma ve türbülans yoğunluğudur. Böylece alev hızı

azalmıştır. Ayrıca, yanmanın genişleme sürecine doğru ilerlediği düşünülmektedir. Referans motorda, ağırlık merkezindeki yanma merkezi ÜÖN'ye daha yakın ve bu pozisyon ile yanma odasındaki alev sönme alanı büyümüştür. Öte yandan, yanma sürecinde yüksek hızlarda bir dalgalanma olmuştur. Bu dalgalanma, optik sensörün devirleri arasındaki basınç farkından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3. Farklı motor hızlarında referans ve kaplanmış yanma odası elemanlarının krank mili açısına göre basınç değişimi.

Tablo 2. Farklı motor hızlarında referans ve kaplanmış yanma odası elemanları için elde edilen basınç dataları.

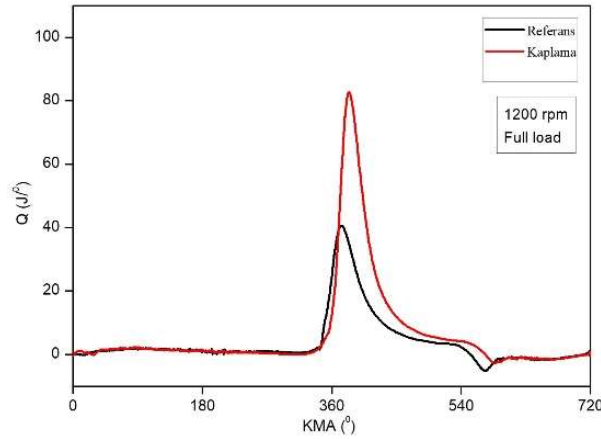
n (d/d)	Terim	Referans	Kaplama
1200	P _{maks} (bar)	92,311	99,63
1200	KMA (°)	367	379
1600	P _{maks} (bar)	85,83	92,071
1600	KMA (°)	368	380
2000	P _{maks} (bar)	82,548	89,859
2000	KMA (°)	369	381

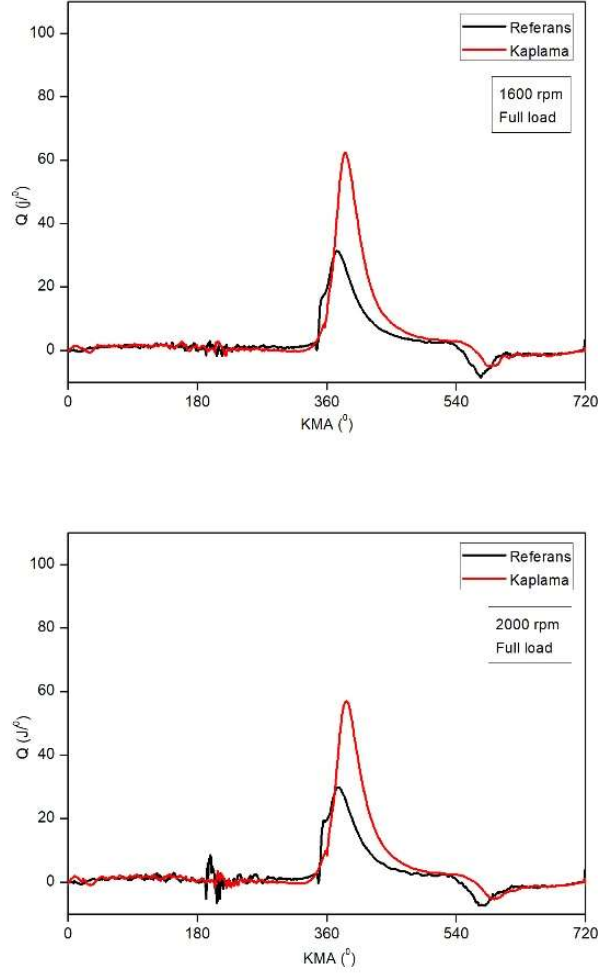
Kaplanmış ve referans yanma odalarına ait ani ısı salınım oranları Şekil 4'te verilmiştir. Kaplamanın, referans yanma odasına kıyasla maksimum ısı salınım oranı tüm hızlarda oldukça yüksektir. Ek olarak, kaplamadaki maksimum ısı salınım oranları ÜÖN'den daha uzakta elde edilmiştir. Bu durum silindir içi basınç grafiğine yakındır.

Çalışmada seramik termal bariyer kaplama katmanlarında ilk (ara) katman olarak kullanılan CYSZ kaplama sistemin termal çevrim ömrünü artırırken; Nd oksit ile katkılı lantan zirkonat kaplamanın termal iletkenlik değerini düşürmüştür. Bu durum, kaplamaların termal döngü performansını arttırmıştır. Ayrıca, kaplamaların düşük ısı iletkenliği motorda ısı kaybını azaltmıştır.

Püskürtme avansı deneyde sabit tutulmuştur. Referans yanma odası için yanmanın daha önce başladığı ve kısa sürede tamamlandığı söylenebilir. Kaplanmış yanma odada ise yanmanın daha sonra ve yavaş bir şekilde başladığı ve yanma işleminin genişleme sürecine doğru uzadığı görülmüştür.

Genel olarak, motordaki ısı kaybını önleyerek yakıt tüketimini azaltmak için motor yanma odası elemanlarına termal bariyer kaplamaları yapılmıştır. Egzoz ve soğutma sistemi kayıplarının motorda bu kaplama ile bir miktar önlendiği görülmüştür. Ayrıca, yanma odasının basıncı ve sıcaklığı arttıkça motor verimi artmıştır. Isı salınım oranı; silindir içi basınç, hacim ve özgül ısı kullanılarak hesaplanmıştır.





Şekil 4. Farklı motor hızlarında referans ve kaplanmış yanma odası elemanları için krank miline bağlı anlık ısı salınım oranları.

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, HVOF yöntemi ile NiCoCrAlY bileşiminde metalik bağ katmanı ve ardından da APS yöntemi ile seramik ara katman olarak CYSZ ve seramik en üst katman olarak da Nd katkılı $\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$ kullanarak çok katmanlı tasarımdaki termal bariyer kaplamalar başarıyla üretilmiştir. Deneyler Antor marka 3LD510 model tek silindirli ve direkt püskürtmeli bir dizel motorunda yapılmıştır. 1200, 1600 ve 2000 d/d motor hızlarında ve tam yük koşulunda çalışılmıştır. Motorun yanma odası elemanları olan silindir kapağı (supaplar dahil) ve piston üst yüzeyi kaplanmıştır. Krank mili açısına bağlı olarak silindir içi basınç ve ısı salınım oranına kaplamanın etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada kaplanmış yanma odası ile tüm hızlarda silindir içi maksimum basınç referans (kaplamasız) motora göre daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca maksimum basınç kaplanmış yanma odası ile ÜÖN 'dan daha uzakta ve yanmanın genişlemeye doğru kaydığı görülmektedir. Bu durumun ana nedeni, kaplamalı yanma odasındaki sıkıştırma darbesinde ortalama akış hızında azalma ve türbülans yoğunluğudur. Böylece alev hızı azalmıştır. Referans motorda, yanmanın ağırlık merkezi ÜÖN 'ye daha yakın ve bu pozisyon ile yanma odasındaki alev sönme alanı büyümüştür. Kaplamadaki maksimum ısı salınım oranları ÜÖN'den daha uzakta elde edilmiştir. Bu durum silindir içi basınç grafiğine yakındır.

Çalışmada seramik üst katman için kullanılan çok katmanlı tasarım sayesinde, kaplama sisteminin hem termal iletkenliği düşmüş ve hem de termal çevrim performansı iyileşmiştir. Ayrıca, kaplamaların düşük ısı iletkenliği motorda

ısı kaybını azaltmıştır. Silindir içi basıncın yüksek olması oda sıcaklığını da yükseltir. Dolayısıyla birim hacimden elde edilen motor gücünün arttığı söylenebilir.

5. Teşekkür

Bu çalışma, Hakkari Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeler birimi FM18BAP12 numaralı proje tarafından desteklenmiştir.

6. Kaynaklar

- [1]. Nicoll A.R., Gruner H., Prince R., Wuest G., “Thermal Spray Coatings for High Temperature Protection” *Surface Engineering*, 1, 1, 59-71, 1985.
- [2]. Darolia R., “Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects” *International Materials Reviews*, 58 (6): 315-348, 2013.
- [3]. Dhomme S., Mahalle A.M., “Thermal barrier coating materials for SI engine” *Journal of Materials Research and Technology*, 8, 1, 1532-1537, 2019.
- [4]. Yin Y., Qi R., Zhang H., Xi S., Zhu Y., Liu Z., “Microstructure design to improve the efficiency of thermal barrier coatings” *Theoretical & Applied Mechanics Letters*, 8, 1, 18-23, 2018.
- [5]. Taymaz İ., “The effect of thermal barrier coatings on diesel engine performance” *Surface and Coating Technology*, 201, 9-11, 5249-5252, 2007.
- [6]. Domakonda V.K., Puli R.K., “Application of Thermal Barrier Coatings in Diesel Engines: a Review” *Energy and Power*, 2, 1, 9-17, 2012.
- [7]. Parlak A., Yasar H., Sahin B., “Performance and exhaust emission characteristics of a lower compression ratio LHR Diesel engine” *Energy Conversion and Management*, 44, 1, 163-175, 2003.
- [8]. Uzun A., Cevik I., Akcil M., “Effects of thermal barrier coating on a turbocharged diesel engine performance” *Surface & Coatings Technology*, 116-119, 505-507, 1999.
- [9]. Gurbuz H., Gokkaya H., “An experimental study on the effects of the thermal barrier plating over engine fuel consumption exhaust temperature and emissions” *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 20, 1, 15-19, 2014.
- [10]. Ciniviz M., Salman M.S., Canlı E., Köse H., Solmaz Ö., “Ceramic coating applications and research fields for internal combustion engines” *Ceramic Coatings-Applications in Engineering*, 195-234, 2012.
- [11]. Taymaz I., Cakir K., Gur M., Mimaroglu A., “Experimental investigation of heat losses in a ceramic coated diesel engine” *Surface & Coatings Technology*, 169-170: 168-170, 2003.
- [12]. Azadi M., Baloo M., Farrahi G.H., Mirsalim S.M., “A review of thermal barrier coating effects on diesel engine performance and components lifetime” *International Journal of Automotive Engineering*, 3, 1, 305-317, 2013.
- [13]. Haşimoğlu C., Ciniviz M., Salman M.S., “Performance Evaluation of A Low Heat Rejection Diesel Engine for Different Insulation Levels” *Pamukkale University Journal of Engineering Science*, 16, 1, 87-94, 2010.
- [14]. Patond S.B., Chaple S.A., Shirao P.N., Shaikh P.I., “Comparative Study of Performance and Combustion Characteristics of Conventional and Low Heat Rejection (Mullite Coated) Diesel Engines” *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 46, 1-9, 2013.
- [15]. Turgut İ., Gumus M., Akçay M., “Thermal barrier coatings for diesel engines” *International Scientific Conference 19-20 November*, 173-177 p, Gabrovo, 2010.

- [16]. Ravikumar V., Senthilkumar D., “Reduction of NO_x emission on NiCrAl-Titanium Oxide coated direct injection diesel engine fuelled with radish (*Raphanus sativus*) biodiesel” *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5, 6, 1-11, 2013.
- [17]. Chandrashekar T.K., Rajshekar C.R., Kumar R.H., “An experimental study on the effect of thermal barrier coating on diesel engine performance” *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2, 8, 3554-3562, 2013.
- [18]. Mohamedmusthafa M., Sivapirakasam S.P., Udayakumar M., Balasubramanian K.R., “Effects of Al₂O₃ coating on diesel engine performance, combustion, and emission characteristics fueled by pongamia methyl ester and its blends with diesel” *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 31, 1, 147-156, 2012.
- [19]. Gök, M , Cihan, Ö , Karabaş, M , Temizer, İ . “Katkılı La₂Zr₂O₇ Esaslı Seramiklerin Termal Bariyer Kaplama Olarak Kaplanabilirliğinin Araştırılması” *Journal of the Institute of Science and Technology*, 10, 456-464, 2020.



Neveehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makelesi (Research Article)

Makale Doi: **10.17100/nevbiltek.748178**

Geliş Tarihi: 04-06-2020

Kabul Tarihi 30-06-2020



Nitrür Esaslı Malzemelerin Yüksek Enerjili Öğütme ile Düşük Maliyetli Üretimi

Semra KURAMA ¹, Haldun KURAMA ²

¹*Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Eskişehir*
ORCID ID: 0000-0002-7554-3419

²*Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir*
ORCID ID: 0000-0002-2773-8326

Öz

Seramik malzemelerin üretiminde, hem performans artışı hem de ekonomi en önemli iki parametredir. Bu iki işlemin yönetimindeki ortak parametre, hammaddelerin başlangıçtaki toz boyutunun kontrol edilmesidir. Nitrür bazlı ileri teknoloji malzemeleri, saflıkları ve üretim sürecindeki mikron boyutları nedeniyle önemli avantajlar sağlar. Bununla birlikte, bu malzemelerin sinterlenmesi hem zor hem de pahalıdır. Sinterleme işleminde kullanılan katkı maddeleri, nihai üründe malzemenin kullanım özelliklerinde bozulmaya neden olabilir. Özellikleri, sertliği ve aşındırıcılığı nedeniyle, öğütme işlemini kullanarak partikül boyutlarını istenen boyuta düşürmek kolay bir şekilde mümkün değildir. Bununla birlikte, tozların süspansiyonda askıda tutulması ile bu işlemi aktif, kısa ve verimli hale getirmek mümkündür. Bu nedenle, sistemdeki toz-toz, toz-bilya etkileşimini arttırmak mümkündür. Bu çalışmada, süreç farklı stabilizatörler ve ortam kullanılarak kontrol edilmiştir. Böylece, tane büyüklüğü 500 µm olan nitrür tozlarının boyutu 100nm'ye düşürülmüş, bu da sinterleme ve mekanik davranışlarının iyileştirilmesi ile sonuçlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bilyalı öğütme; Nitrür tozları; Karışım; Nano toz

Cost Effective Production of Nitride Based Materials by High Energy Ball Milling

Abstract

In the production of ceramic materials, both performance increase and economy are the two most important parameters. The common parameter in the management of these two processes is the control of the initial powder size of the raw materials. Nitride-based advanced technology materials provide significant advantages due to their purity, and micron size in the production process. However, the sintering of these materials is both difficult and expensive. The additives used in the sintering process may cause deterioration in the using properties of the material in the final product. Due to its properties, hardness and abrasiveness, it cannot be easily possible reduce their particle size to the desired size using the grinding process. However, it is possible to make this process be active, short and efficient by suspending the powders in suspension. Therefore, it is possible to increasing the powder-powder, powder-ball interaction in the system. In this study, the process was controlled by using different stabilizers and medium. Thus, the size of nitride powders having a grain size of 500 µm was reduced to 100nm, resulting in improved sintering and mechanical behavior.

Keywords: Ball milling; Nitride powders; Medium; Nano powder

1. Introduction

Nanocrystalline materials as powders, composite or metals forms with a grain sizes usually in the range 10-300 nm, have been of interest more than 20 years and this interest looks like to continue in near future. The main reason of this can be attributed to their unusual properties based on the high concentration of atoms in interfacial structures. [1-4]. Nanocrystalline materials are generally characterized by a large volume fraction of grain boundaries. The extremely small size of the grains and the increased fraction of the atoms located in the grain boundaries lead significant improvement on the mechanical, chemical and physical properties of the powder and thus the material exhibits enhanced combinations of physical, mechanical, and magnetic properties. Except than the structural advantages, the relatively simple ways of their preparation has also made them most widely used material in numerous industrial applications. One of the most common and important application of nano materials can be given for the structural ceramics. Structural ceramics are the most desirable industrial materials because of their excellent mechanical properties, such as strength, fracture toughness, wear resistance and hardness [5]. Within this group, silicon nitride (Si_3N_4) and its solid solutions is remarkably distinguished from the others especially for high-temperature applications. It has excellent strength and toughness at elevated temperatures, good thermal shock resistance, low coefficient of thermal expansion, and the chemical stability [6].

The pressureless/pressured gas sintering, hot isostatic pressing or spark plasma sintering methods are the main methods for the production of silicon nitride based ceramics in commercial applications. Most of them the Y, Ca, Mg or rare-earth oxides are used to provide need liquid phase for densification of the material during sintering [7-8]. However, the remaining of these liquid phase as amorphous or even as crystalline phases after sintering is limited the gaining of desired final properties due to decreased corrosion resistance [9-11]. Therefore, in recent years, the must be stabilized against aggregation. This is frequently performed by addition of the grinding aids/process control agent (inorganic or organic surfactants) into the system. Previous studies performed by Xu et al. indicated that use of polymeric surfactants positively affect the average particle size of the milled powders [12]. However, the choice of polymer surfactants varies from case to preparation of SiAlON ceramics with nano-size precursor powders has received considerable interest as an effective method for both improving the high providing desired decrease on the sintering temperature [13-16]. In these routes, different from the conventional particle size reduction or comminution in which the powder particles either remain unchanged or are fractured into smaller particles, the powder synthesizes are mostly performed in a non-equilibrium state by "energizing and quenching". The energization mainly involves bringing the material into a highly non-equilibrium (metastable) state by some external dynamical forcing, e.g., through melting, evaporation, irradiation, application of pressure, or storing of mechanical energy by plastic deformation. Therefore, for the production nano-structured materials, the milling is performed by high-energy forms to provide needed energy for plastic deformation. Rather than the derivable of need energy, the ability to produce bulk quantities of material in the solid state at room temperature with simple equipment has been found further benefit of the usage of mechanical milling, MM [14, 17-19].

As discuses above, the main advantages of the MM in SiAlON ceramics production is the preparation of the material that having a finesse particle size suitable for further stages. However, this particle size reduction is, in many cases, complicated by particle size enlargement due to particle-particle interaction as the result of van der Waals adhesion forces [20].

Particles in the nanometer size range have a strong tendency to agglomerate owing to their relatively large specific surface area which cause enhancement of their van der Waals interactions between them. Therefore, they case and it should be realized that there is no universal surfactant. One of the other important issues for MM is the nature of the grinding process. Dry fine grinding process is the well-employed method for the produce of nano-sized powder. The surfactant added grinding process generally resultant with lower rate of amorphization and decrease the contamination. Nevertheless, it has been reported that, applications of wet grinding are a more suitable method than dry grinding to obtain finer-ground powders because the solvent molecules are adsorbed on the newly formed surfaces of the particles and lower their surface energy. The less-agglomerated condition of the powder particles in the wet condition is also found as a useful factor for grinding processes [19].

Consequence, in literature, several attempts on SiAlON production showed that addition of nano powders resultant with very encourageable out comes on the structure properties. However, the observed limitations such as increased impurity content of the milled powder due to erosion of vial and balls, non-homogenous grain size distribution and difficulties to obtain nano sized powder due to agglomeration tendency of the fine particles especially for lower ball to powder ratio necessitates the re-evaluate milling stage. Therefore, in this study, the effect of process control agent's type and their ratio on the morphology and particle size of nitride based powders was investigated in detail.

2 Material and Method

a. Material

In this study, the β -SiAlON composition, $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, where the z value is 2, is prepared from a mixture of Si_3N_4 , AlN, Al_2O_3 and Y_2O_3 . The properties of the powders are given at Table 1.

Raw Materials	Impurity (wt.%)	Phases (%)
Si_3N_4 (UBE-E10)	1.6 O	95 α - Si_3N_4 5 β - Si_3N_4
Al_2O_3 (AKP50)	0.08Na ₂ O 0.03SiO 0.03CaO	100 Al_2O_3
AlN (Tokuyama)	1.0 O	100 AlN
Y_2O_3 (Aldrich)	-	100 Y_2O_3

b. Method

The milling of samples was performed by high-energy mechanical mill (Pulverisette 6 Fritsch, Germany). In experiments, two different preparation routes were concerned to observe the process variables effects on milled products. In the first route, the powders were mixed with 5 wt. % Y_2O_3 and placed in to the vial that filled with approx. 2/3 % (v) isopropanol alcohol. The vial was closed and milled for 1.5 h at 300 rpm using the Si_3N_4 balls. The ball to powder ratio, BPR, was 1:1.5. The obtained powder by this method is denoted as “conventional milled powder, C_M ”, due to the generally preferred way in literature. At the second route, the BPR was employed as 12:1 according to filling suspension volume of 10 % in a closed packed system of Si_3N_4 balls (of 5 mm radius and 9 mm length). The milling studies for this case were carried out at 450 rpm for 5 h to 50 hrs.

Run	Ethanol (vol. %)	Methylethylketone (vol. %)	Toluene (vol. %)	Run	Ethanol (vol. %)	Methylethylketone (vol. %)	Toluene (vol. %)
R1	70	30	-	R7	30	30	40
R2	60	40	-	R8	40	40	20
R3	50	30	20	R9	80	-	20
R4	30	40	30	R10	50	-	50
R5	40	-	60	R11	60	-	40
R6	100	-	-	R12	70	-	30

The mixture doped with 3.5 wt. % Y_2O_3 and the impact of various surfactants formulation on powder agglomeration were tested. The agglomeration characteristics of the mixed powder during milling stage were evaluated by sedimentation tests. The gravity settling tests were performed in 15 cm high glass tubes. The received suspensions were at first thoroughly shaken to allow the re-suspension of possible settled solids and the movement of the sediment line through the bottom of the tube was measured.

The surface morphology of samples was observed by scanning electron microscopy (SEM) (Zeiss Evo 50).

3 Results and Discussion

3.1. Effect of surfactant type on powder stability

The impact of grinding aids type and the formulation of them on milling efficiency analysed by sedimentation tests. As can be seen from Fig 1, within the all formulations, lowest sedimentation rate was obtained by ethanol: toluene system of 70: 30. The measured highest non-compacted sedimentation height of the suspension under this condition revealed that

the powder particles during milling is more stable. This results can be attributed the minimizing of cold welding between the powder particles and hence decreasing the agglomeration. Although, this result confirms the usage of the ethanol-toluene mixture is positively affect the true milling of the powders at milling stage, to provide the milled powders as desired finesse with a stable form, the uses of dispersant was also performed in further experiments. In these tests, oleic acid, STPP (sodium tripolyphosphate), PEG (polyethyleneglicol, M.W. 8000) and PVP (polyvinylpyrrolidon) was concerned as a most suitable dispersant according the literature review.

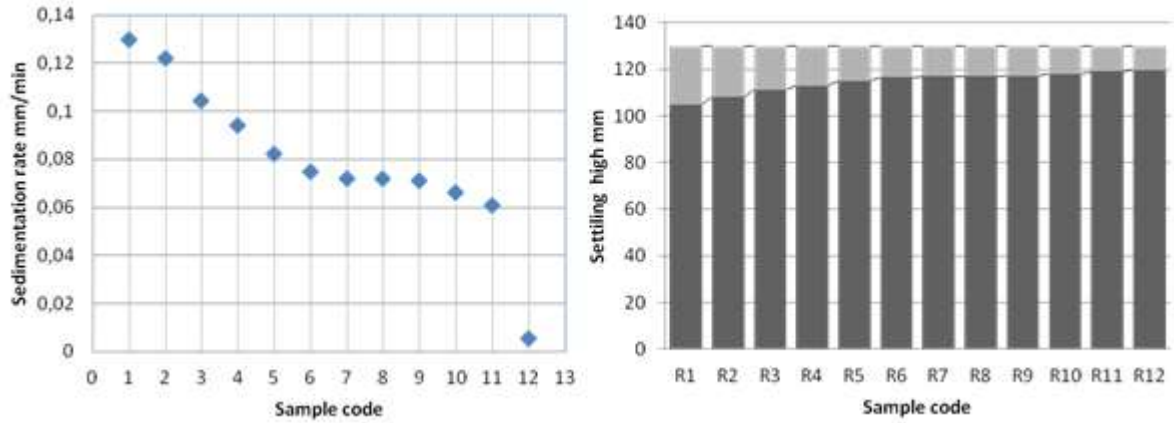


Figure 1. Variation of settling rate of the suspension (a) and sedimentation height as a function of time for different kinds of solvent (b)

The results of sedimentation tests were given at Figure 2. According to the result, it was found that the binary solvent system of ethanol and toluene with 3 wt. % addition of PVP shows the most dispersed behaviour.

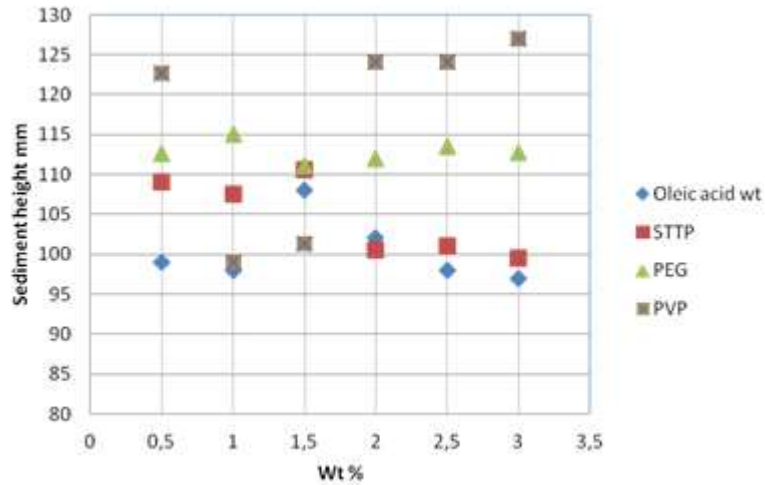


Figure 2. Effect of disperser amount on sedimentation height

3.2. Fineness of product

The effect of milling time on the particle size of the milled powders for determined surfactant formulations was performed by two different methods, dynamic light scattering and BET. The average particle size of the milled powders determined by these method is given in Fig. 3.

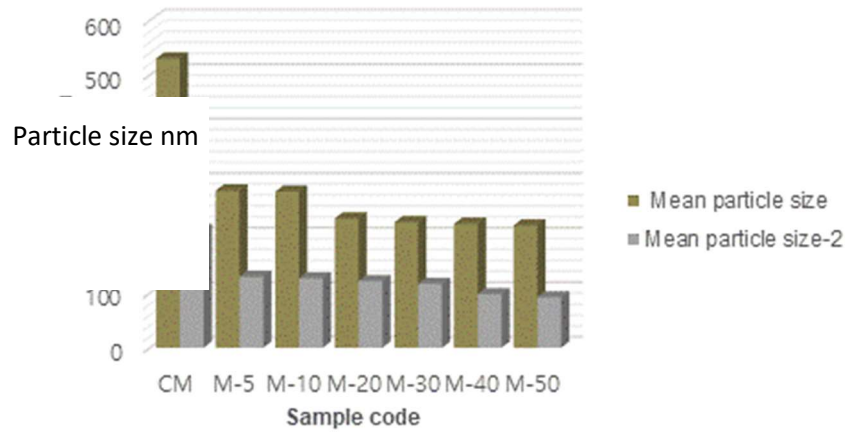


Figure 3. Grain size variation of the powders according to milling time

Figure 3 revealed the powder particle size differences of the milled powders according the employed routes, routes one and two. Compared the conventional way, the grinding and dispersant aids milled resultant with smaller particle size and more homogenous size distributions for both measurement methods. The determined remarkable size difference between CM to M5-M50, clearly indicate the positive contribution effect of surfactant modified grinding on the powder particle size. It also found that, for surfactant modified milling, the particle size of the milled powders decreases steadily with increasing the revolution speed from 300 rpm to 450 rpm and milling time from 5 to 50 hrs., however, for dynamic light scattering method, this effect was found to be very limited especially for the increased milling time of 20 to 50 hrs. This could be attributed the complexity of true measurement of fines particles (below 100 nm) by this method [21]. During milling, the surface energy of the particles increases with decreasing grain size which cause destabilization of the particles with smaller grain sizes. The possibility of the measurements of agglomerate dimension in place of grain size needs to further verification of these results.

In the second method, the measured BET values were used to calculate the grain size of the powders. The following formulation was used mean particle size of (D_{BET}) of the powders and the result is given in Fig. 3.

$$d = 6 / [\text{surface area (BETs)} \times \delta]$$

Where d is grain size, BETs is surface area and δ is density of powder

3.3. Morphology

The SEM images of the CM and MX are given in Fig. 4. As can be seen from Fig. 4.-a, the CM sample has completely different grain size morphology. The recognizable presence of course (1 μm) grains together with fine (50 nm) particles clearly indicates the heterogeneous grain size distribution of the sample compared the MX samples. On the other hand, the particle size differences of the MX powders for increased milling times were not clearly identified throughout the Fig. 4 b-to g, nevertheless, the visible agglomerated particles for M50 (Fig.4-g) could be attributed the increased surface energy of grains with increasing milling time. This possibly cause the increasing of the adhesive force between particles and hence reduced the milling efficiency even prolonged milling time and surfactants usage, hereby limited the further reduction of grain size.

As previous reported by Balaz et al, the distance between particles and the number of contacts plays an important role in the appearance of adhesion. In real poly-disperse systems the presence of very fine particles along with relative coarse particles will greatly promote the formation of aggregates, and this accounts for the marked tendency for aggregation in milled products that have a broad range of particle sizes. Plastic deformation at contact points greatly increases both the area of the adhesion forces and, thereby increases the strength, compactness, and resistance to mechanical effects of particle agglomerates [3].

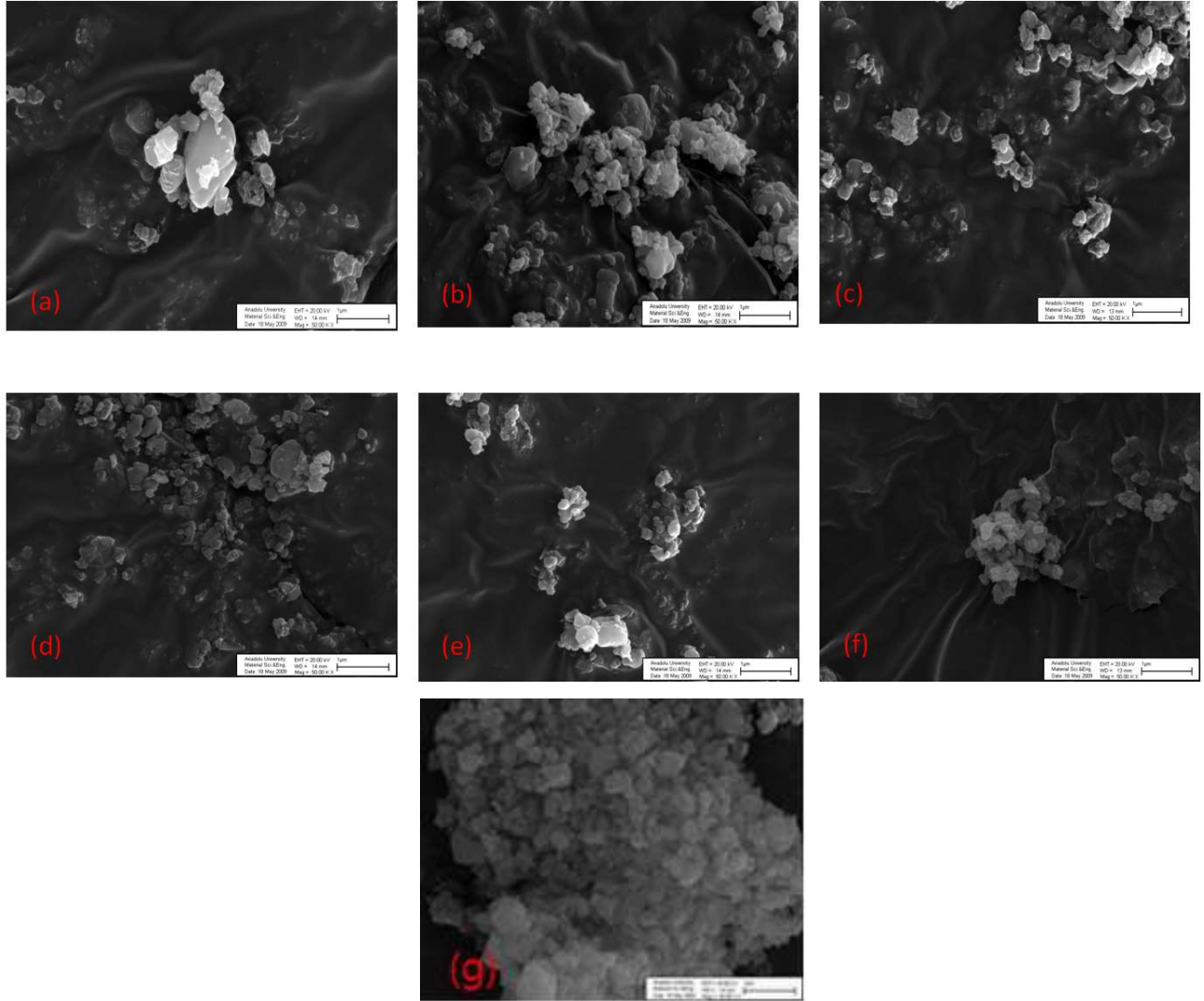


Figure 4. SEM images of samples; **a**-CM, **b**-milled at 5hrs, **c**-milled at 10 hrs, **d**-milled at 20 hrs, **e**-milled at 30 hrs, **f**- milled at 40 hrs, **g**- milled at 50 hrs.

4 Conclusion

In mechanical milling, one of the key parameter for effective grinding is to ensure the balance between cold welding (agglomeration) to fracturing. Particles in the nanometer size range have a strong tendency to agglomerate owing to their relatively large specific surface area, which cause enhancement of their Van der Waals interactions. Therefore, they must be stabilized against aggregation. This is frequently performed by adding surfactants into the system. According to analyses results obtained in this study, it was found that increase on milling speed and true formulation of process control agent usage remarkably affected the particles size of the milled powders compared to conventional synthesis methods. It can be suggested that under true formulation of them and increase of milling speed from 300 to 450 rpm resultant with a 45% decrease in particle size compared the conventional production way.

5 **References**

- [1] Gleiter, H., "Nanostructured Materials, Basic concept and microstructure." *Acta Mater.*, 48, 1-29, 2000
- [2] Murty, B.S., Ranganathan, S., "Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling." *Int. Mater. Rev.*, 43, 101-141, 1998
- [3] Balaz, P., Godocikova, E., Krilova, L., Lobotk, P., Gock, E., "Preparation of nanocrystalline materials by high-energy milling," *Materials Science and Engineering A*, 386, 442-446, 2004
- [4] Jack, K.H., "Sialons and related nitrogen ceramics." *Mater. Sci.*, 11, 1135-1158, 1976
- [5] Deeley, G.C., Herbert, J.M., Moore, N.C., "Dense silicon nitride." *Pow. Met.*, 8, 145, 1961
- [6] Lukianova, O.A., Krasilnikov, V.V., Parkhomenko, A.A., Sirota, V.V., "Microstructure and phase composition of cold isostatically pressed and pressureless sintered silicon nitride." *Research Letters*, 11, 148, 2016
- [7] Hoffmann, M.J., "Relationship between microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics." *Pure Appl. Chem.*, 67, 939-946, 1995
- [8] Ekström, T., Nygren, M., "SiAlON Ceramics." *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 259-276, 1992
- [9] Izhevskiy, V.A, Genova, L.A, Bressiani, J.C, Aldinger, F., "Progress in SiAlON Ceramics,." *J. Euro. Ceram. Soc.*, 20, 2275-2295, 2000
- [10] Shelb, J.E, Kohli, J.T., "Rare-earth aluminosilicate glasses." *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1, 39-42, 1990
- [11] Bulic, F., Zalite, I., Zhilinska, N., "Comparison of plasma-chemical synthesized SiAlON nano-powder and conventional prepared SiAlON powder," *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 3303-3306, 2004
- [12] Xu, X., Oliveira, M, Ferreira, J. M. F., "Effect of solvent composition on dispersing ability of reaction SiAlON suspensions." *Journal of Colloid and Interface Science*, 259, 391-397, 2003
- [13] Li, Q., Zhang, C., Komeya, K., Tatami, J., Meguro, T., Gao, L., "Nano-powders of SiAlON carbothermally produced via a sol-gel process." *Journal of Materials Science Letters*, 22, 885-887, 2003
- [14] Xu, X., Nishimura, T., Hirosaki, N., Xie, R., Yamamoto, Y., Tanaka, H., "Fabrication of α -SiAlON nano ceramics by high-energy mechanical milling and spark plasma sintering." *Nanotechnology*, 16, 1569-1573, 2005
- [15] Lü, Z.J., Ai, X., Zhao, J., "Preparation of agglomerate-free starting powders for TiC-reinforced α -SiAlON nanocomposites." *Materials Science Forum*, 471-472, 282-286, 2004
- [16] Tessier, P., Alamdari, H.D., Dubuc, R., Boily, S., "Nanocrystalline α -SiAlON by reactive of a SiO₂-AlN mixture subjected to high-energy ball milling." *Journal of Alloys and Compounds*, 391, 225-227, 2005
- [17] Xu, X., Nishimura, T., Hirosaki, N., Xie, R., "Fabrication of β -SiAlON Nanoceramics by High-energy mechanical milling and spark plasma sintering." *Institute of Physics Publishing Nanotechnology*, 16, 1569-1573, 2005
- [18] Xu, X., Nishimura, T., Hirosaki, N., Xie, R., Tanaka, H., "New strategies for preparing nano-sized silicon nitride ceramics." *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 4, 934-937, 2005
- [19] Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and Milling.", *Progress in Materials Science*, 46, 1-184, 2001
- [20] Prziwara, P., Breitung-Faes, S., Kwade, A., "Impact of grinding aids on dry grinding performance, bulk properties and surface energy." *Advanced Powder Technology*, 29, 416-425, 2018
- [21] Randall, C. A., Van Tassel, J., Matsko, M., Bowen, C. P., "Electric Field Processing of Ferroelectric Particulate Ceramics and Composites", *IEEE*, 0-7803-3355-1, 189-192, 1996



Nevehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi: **10.17100/nevbiltek.726558**

Geliş Tarihi: 24-04-2020

Kabul Tarihi 30-06-2020



The Effect of Cerium and Twins Fraction on Corrosion Resistance of AZ31-1Ca Sheet Alloys

İsmail Hakkı KARA¹, Taher Ali Issa YOUSEF¹, Hayrettin AHLATÇI¹, Yunus Türen¹

¹Karabük University, Engineering Faculty, Metallurgical and Materials Engineering Department, Karabük

RCID ID:

Abstract

In this study, in the range of 0.2% to 1.0% Ce elements were added to AZ31-1Ca alloys produced by low pressure die casting method. Hot rolling process was applied to these produced alloys at 400 °C with 1,5 m/min rolling speed at 15% deformation rate per pass. The corrosion resistance of samples extracted from sheets that have included different twins fraction after various Ce adding were investigated at 3.5% NaCl solution for 72 hours according to ASTM G31 of Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. The effect of secondary phases, grain size and twins on immersion corrosion resistance of investigated alloys was studied systemically on the base of microstructure analysis.

Keywords: AZ31, Ca, Ce, Hot rolling, immersion corrosion.

AZ31-1Ca Saç Alaşımların Korozyon Direncine Seryum ve İkizlenme Fraksiyonunun Etkisi

Öz

Bu çalışmada, %0,2 ile %1 arasında Ce elementi AZ31-1Ca alaşımına ilave edilmiş ve alçak basınçlı kokil kalıba döküm yöntemiyle alaşımlar üretilmiştir. Üretilen alaşımlara 400 °C'de ve 1,5 m/dk hadde hızında %15 olacak şekilde paso başına kesit daralması yapılarak sıcak haddeleme uygulanmıştır. ASTM G31 standardına göre saç malzemelerden çıkartılan malzemeler üzerinde 72 saat boyunca daldırma korozyon testi yapılmıştır. Ce ilaveli alaşımların korozyon direncine ikincil fazların, ortalama tane boyutunun ve ikizlenme fraksiyonunun etkisi mikroyapısal karakterizasyon bulgularıyla desteklenerek incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: AZ31, Ca, Ce, Sıcak haddeleme, Daldırma korozyon.

Bu makale, 4. International Conference on Material Science and Technology in Kızılcahamam/ANKARA (IMSTEC 2019) sempozyumunda sözlü sunum yapılmıştır

1. Introduction

Mg alloys have many advantages such as low density, high specific strength and excellent damping capability for structural applications of the automotive and space industry. However, the using of Mg alloys was limited by their poor corrosion properties especially that is more correct sheet alloys including many deformation mechanisms such as twinning, shear bands and particle stimulated crystallization (PSN) during the rolling process due to corrosion resistance can be changed with based on microstructure properties [1-4]. Moreover, the corrosive environment behavior of AZ31 Mg alloys is known as poorly due to their lower aluminum content [4]. However, Ca and Ce were utilized to enhance the corrosive properties of Mg alloys containing new secondary phases in the matrix or on grain boundaries [5]. Further, the microstructure of rolled Mg alloys forms during the rolling process according to rolling speed, strain

rate and deformation rate per pass. Some studies about rolling speed on microstructure show that the twins more occupy than dynamically recrystallized grains at low rolling speeds [6-7]. The twins that can make a role to provide higher mechanical properties of Mg alloys providing grain boundary strength [1]. However, the double effect of Ca and Ce on twins fraction and formation of secondary phases during rolling at low rolling speeds is still unclear. This study is aimed to research microstructure and corrosion resistance of Ca and Ce added AZ31 that hot-rolled at 1,5 m/min speed at 400°C.

2. Material and Method

The melting was accomplished in an electric resistance furnace which protected by argon during all process. %99,99 Mg, %99,9 Al and %99,9 Zn metals and Mg-Ca, Mg-Ce and Mg-Mn masters were dissolved at 775°C. The liquids were inserted into the stainless steel cavity which was heated to 350°C in 2-3 atm protecting against the atmosphere by CO₂+1vol% SF₆ gas. X-ray fluorescence (XRF- Machine: Rigaku ZSX Primus II) was used to determine the content and the results were tabulated in Table 1. The homogenization was operated at 400°C for 24 hours. The billets (12x36x60 mm) were preheated at 450°C for 30 min before rolling and were heated for 5 min between all passes. The rollers were neither heated nor lubricated. The rolling speed was used as 1,5m/min.

Table 1. Chemical Composition of Materials

Alloys	Al	Zn	Mn	Ca	Ce	Mg
AZ31-%1Ca	2.69	0.92	0.14	0.80		Bal.
AZ31-%1Ca-0,2%Ce	3	1.08	0.16	1.18	0.18	Bal.
AZ31-%1Ca-0,5%Ce	2.99	0.90	0.24	0.96	0.43	Bal.
AZ31-%1Ca-1,0%Ce	2.82	1.11	0.35	1.02	1.05	Bal.

The metallography was accomplished as reported our previous study [8]. The average grain size was measured by using the standard linear-intercept method for LOM images. 3.5% NaCl solution was used to immersion corrosion at 25°C. 180 g / lt-1 CrO₃ solution was utilized to cleaning after corrosion as following:1 minute in ultrasonic cleaning machine and dried by ethanol before mass loss measure. Morphology of the alloys was examined by SEM after the immersion corrosion test.

3. Results

The LOM images of investigated alloys were shown at Fig. 1. In addition, the average grain size of alloys was illustrated in Fig.4. As seen in Fig.1, grains are almost similar when the amount of Ce in the range of 0.2% to 0.5% although, the more Ce than %0.5 increased the size of grains (See Fig.4).

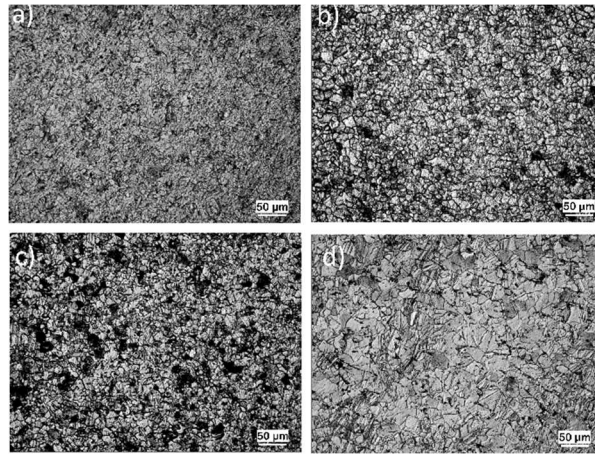


Figure.1. LOM images of sample a) AZ31-1Ca, b) AZ31-1Ca-0.2Ce, c) AZ31-1Ca-0.5Ce and d) AZ31-1Ca-1.0Ce

The SEM images of investigated alloys were shown in Fig.2. The secondary phase distribution was similar for all samples as seen in Fig.2. The same type of them are inside of grains and the others on the grain boundaries. However, the size of the secondary phases was different. AZ31-1Ca alloy includes finer secondary phases which mostly distributed separately on the grain boundaries partially inside of grains. However, when the 0.2%Ce is added to AZ31-1Ca alloy, the secondary phases clearly are becoming larger and the majority of them located on grain boundaries. Moreover, as the amount of Ce is 0.5%, the same secondary phases formed finer and placed inside of grains. On the other hand, many of the secondary phases dissolved in the matrix when the amount of Ce is 1.0%.

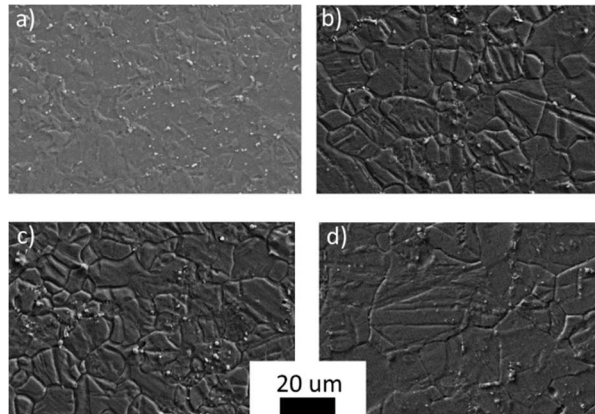


Figure.2 SEM images of sample a) AZ31-1Ca, b) AZ31-1Ca-0.2Ce, c) AZ31-1Ca-0.5Ce and d) AZ31-1Ca-1.0Ce.

As presented in Fig.3 twins more occurred when the amount of Ce is 0.2%, however the more Ce addition limited the twins formation on microstructure. Further, twins fraction is obtained by addition of 1.0%Ce as a minimum amount (See Fig. 3).

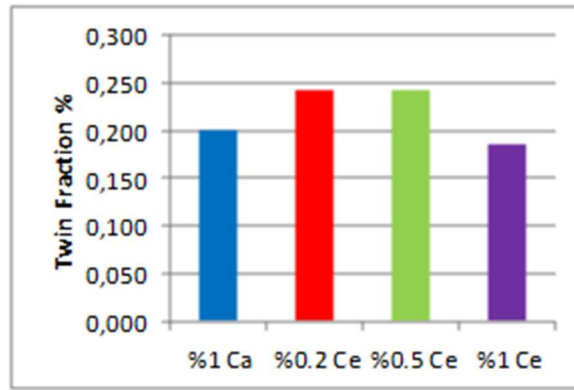


Figure.3. Twins Fraction of Samples

The average grain size of samples was presented in Fig.4. As seen in Fig.4, Ce addition does not make an important difference in size of grains when it is in the range of 0.2% to 0.5%. However, as Ce is 1.0%, the average size of grains is the biggest [9].

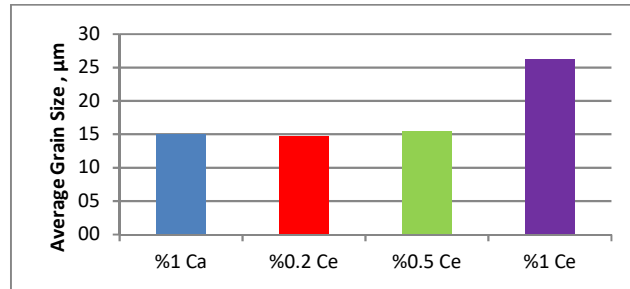


Figure.4. Average grain size of samples.

The immersion test results of the studied materials were shown in Fig. 5. As seen this Fig.5, the metal loss of AZ31-1Ca-1Ce alloy occurred excessively. However, the lowest metal loss was observed at AZ31-1Ca-0,5Ce alloy.

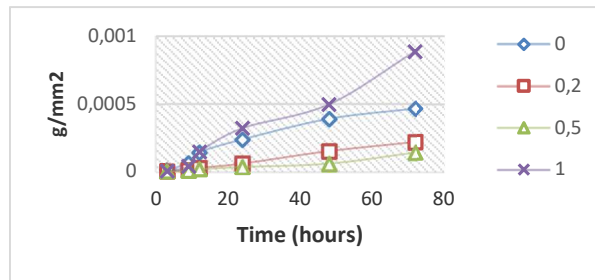


Figure. 5. Immersion corrosion test results of samples.

Fig. 6 illustrates the SEM images of 0.2%Ce and 0.5%Ce added alloys after immersion test in 3.5% NaCl solution for 72 hours. As seen this Fig.6, the corroded section of samples mostly occurred on matrix material. However, the secondary phases resist the corrosion and protect their stable condition. The main and important difference of secondary phases of 0.2%Ce and 0.5%Ce is the location and size of them. 0.2%Ce added alloy have bigger sized secondary phases and they are accumulated on grain boundaries. However, 0.5%Ce added alloy includes finer ones and they mostly distributed inside of grains [10].

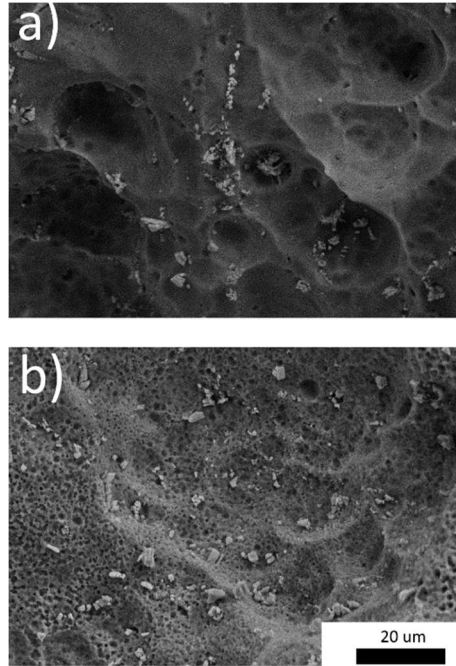


Figure.6. SEM images a) AZ31-1Ca-0.2Ce and b) AZ31-1Ca-0.5Ce after immersion corrosion test

4. Conclusions

The result of this study was sequenced as following;

1. The average grain size is more dominant to determine of corrosion resistance than twins fraction.
2. The distribution and size of secondary phases effect the corrosion resistance effectively where the larger and located on grain boundaries are desirable properties to obtain stronger corrosion resistance.

5. Acknowledgment

This work was financially supported by the Scientific Research Projects Coordination Unit of Karabük University, Project Number: KBÜ-BAP-16/2-DR-081

6. References

- [1]. L. Meng, P. Yang, Q. Xie ve W. Mao, “Analyses on Compression Twins in Magnesium,” **Materials Transactions**, 49, 710-714, 2008.
- [2]. A. Styczynski, C. Hartig, J. Bohlen ve D. Letzig, “Cold rolling textures in AZ31 wrought magnesium alloy,” **Scripta Materialia**, 50, 7, 943-947.
- [3]. F. Cao, G. Song ve A. Atrens, “Corrosion and passivation of magnesium alloys,” **Corrosion Science**, 111, 835-845, 2016.
- [4]. L. Wang, B. Ping Zhang ve T. Shinohara, “Corrosion behavior of AZ91 magnesium alloy in dilute NaCl solutions,” **Materials and Design**, 31, 857-863, 2010.
- [5]. Zhang, L. Tong, Z. Jiang, L. Cheng, S. Kamado ve H. Zhang, “Influence of Ca-Ce/La synergistic alloying on the microstructure and mechanical properties of extruded Mg–Zn alloy,” 708, 11-20, 2017.
- [6]. G. Fei, Z. Dingfei, Y. Xusheng, J. Luyao, C. Sensen ve P. Fusheng, “Influence of rolling speed on microstructure and mechanical properties of AZ31 Mg alloy rolled by large strain hot rolling,” **Materials Science and Engineering: A**, 607, 383-389, 2014.
- [7]. M. Sanjari, High strain rate deformation of Magnesium alloys, Montreal: *McGill University*, 2013.
- [8]. Kara, I. H., Yousef, T. A. I., Ahlatci, H., & Turen, Y., “Ca and Ce Effect on the Corrosion Resistance of Hot-Rolled AZ31 Mg Alloys”. **Engineering, Technology & Applied Science Research**, 10(1), 5113-5116, 2020.
- [9]. S. Li, W. Zheng, B. Tang, D. Zeng ve X. Guo, “Grain Coarsening Behavior of Mg-Al Alloys with Mischmetal Addition,” **Journal of rare earths**, 25, 2, 227-232, 2007.
- [10]. H. Feng, S. Liu, Y. Du, T. Lei, R. Zeng ve T. Yuan, “Effect of the second phases on corrosion behavior of the Mg-Al-Zn alloys,” **Journal of Alloys and Compounds**, 695, 2330-2338, 2017.



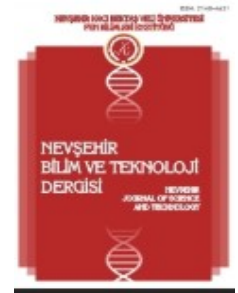
Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi: [10.17100/nevbiltek.726371](https://doi.org/10.17100/nevbiltek.726371)

Geliş Tarihi: 24-04-2020

Kabul Tarihi 30-06-2020



Halojen İçermeyen, Alev Geciktirici Polimer Matrisli Kompozit Üretiminde Ekstrüder Çalışmalarının Yanma Üzerine Etkisi¹

Sümeyya YILDIRIM¹, Bilal DEMİREL²

¹Hasçelik Kablo San. Ve Tic. A.Ş. Kayseri, Türkiye, E-posta syildirim@hascelik.com.tr

ORCID ID:0000-0002-2639-7195

²Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Kayseri

ORCID ID:0000-0002-5390-0630

Özet

Isı ve alevden korunma gerektiren her türlü alanda güç tutuşur dolgu maddeleri kullanmak veya çeşitli güç tutuşurluk işlemleri yapma gerekliliği son dönemlerde büyük önem kazanmaya başlamıştır. Kablo izolasyonunda gün geçtikçe önem kazanan alev geciktirici malzemeler Yapı Malzemeleri Yönetmeliği (CPR) tarafından zorunlu hale getirilmiştir. HFFR (Halojen free flame reterdant) malzemesi olarak en yaygın kullanılan ana bileşenlerden biri Alüminyum trihidroksit ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (ATH))' tır. Bununla birlikte kullanılan malzemeler ise bağlayıcılar, antioksidantlar, yağlayıcı ve polimer dolgulardır. Bu çalışmada numuneleri kompozit malzeme haline getirmek için kullanılan çift vidalı ekstrüder de hazırlanan reçetelerin tek ve çift çekim yapılmasının yanmazlık üzerine etkisi incelenmiştir. Polimer matris olarak Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen (LLDPE), alev geciktirici malzeme olarak ATH kullanılmıştır.

Çalışma sonucunda tek ve çift çekimde XRF sonuçlarına malzemelerin göre homojen dağıldığı gözlemlenmiştir. Tek çekimde gelen 32 gelen Limit Oksijen İndeksi (LOI) sonucunun ikinci çekimde 30 olduğu sunucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alev geciktirici, kompozit, LOI, Ekstrüder

Effect Of Extruder Studies On Combustion In The Production Of Halogen-Free, Flame Retardant Polymer Matrix Composite Production

Abstract

The necessity of using flame retardant fillers or performing various flame retardation processes in all areas requiring heat and flame protection has recently gained importance. Aluminum trihydroxide ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (ATH)) is one of the most well-known components of HFFR (Halogen free flame reterdant), which is becoming more and more important in cable insulation. However, the materials are used binders, antioxidants, lubricants and polymer fillers. In this study, the effect of single and doubled rafting of the recipe sprepared on twin screw extruder used to convert the samples into composite materials was investigated. Linear Low-Density Polyethylene (LLDPE) was used as polymer matrix and ATH was used as flame retardant material. As a result of the study, it was observed that the materials were distributed homogeneously according to XRF results. It was reached that the LOI result from 32 in ones hot was 30 in these conditions.

Keywords: Flame retardant, composite, LOI, Extruder

¹Bu çalışma Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi tarafından 18-20 Ekim 2019 tarihinde düzenlenen International Conference on Materials Science and Technology Sempozyumunda sunulmuştur.

Sorumlu yazar e-mail: bilaldemirel@erciyes.edu.tr

1. Giriş

Alev geciktiricilerin alev geciktirme özelliğine sahip olması ve katkı malzemelerin ana malzeme üzerinde işleme özelliklerine zarar vermemesi gerekmektedir. Belli oranlarda ilave edilen alev geciktirici malzemelerinin ana malzemenin seyreltilmesi ve yanmasına devam etmesi için gerekli olan oksijen miktarını azaltmaktadır. Etkin bir alev geciktiricinin tutuşma hızının yavaş olması gerekmektedir. Yanma hızını azaltabilmeli ve düşük miktarda duman yoğunluğuna sahip olması gerekmektedir. Ayrıca duman zehirli olmamalıdır. [1]

Diler Katırcıoğlu tarafından yapılan çalışmada mineral esaslı alev geciktiriciler ve etkileri üzerine vurgu yapılmıştır. [2] Alev geciktirmede inorganik mineraller önemli rol oynamaktadır [3]

Erkin Erdoğan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada farklı alev geciktirici malzemeler kullanarak hazırladıkları kompozit malzemelerin mekanik özellikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Üretilen kompozitlere çekme, yırtılma, sertlik ve Izod darbe deneyleri uygulamışlardır. Deneylerin sonuçlarında ATH ilavesi ile çekme ve yırtılma dayanımında düşüş olurken MDH ilavesi ile sertlik ve Izod darbe testlerinde olumsuzluğun oluşmadığı gözlemlenmiştir [4].

LOI değeri, bir materyalin havada yanmaya devam etmesi için gereksinim duyduğu % oksijen miktarı anlamına gelmektedir [1]. Yapılan bir çalışmada malzemenin alev geciktirici olarak sınıflandırılması için LOI değerinin %28 olarak sınırlandırıldığı belirlenmiştir [5].

Nihat A İsitman ve Cevdet Kaynak tarafından yapılan çalışmada düşük yoğunluklu polietilen ve dolgu maddesi olarak ATH ve doğal hidrat kalsiyum borat ilavesinin alev geciktirici mekanizma üzerine etkileri incelenmiştir. Yaptıkları çalışmalarda LOI ve UL94 yanma testleri uygulamışlardır. ATH ilavesi ile LOI değerinin %1-4 oranında geliştiği sonucuna varılmıştır [6].

Melih Can Yılmaz ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada %40 polimer bileşen (PE/EVA) ve alev geciktirici olarak %60 ATH kullanmışlardır. EVA ve PE oranlarına göre kompozit malzemenin viskozitelerini incelemişlerdir. Ayrıca EVA katkı oranına göre LOI değerinin değişimi çalışılmıştır. Kompozit içeriğinin %26 EVA olması ile LOI değeri 30, EVA'nın %65'e çıkartılması ile LOI değerinin 32-34 olarak elde edilmiştir. Polimer oranının değiştirilmesi ile mekanik ve yanma özelliklerinin değiştiği görülmüştür [7].

Vidya Gupta ve Devendra Jain çalışmalarda HFFR bileşenlerine genel bir bakış yapmışlardır. Deneysel tasarım metodu olan Design of Experiments (DOE)'yi kullanarak kablo sektöründe kullanılan HFFR bileşenlerini optimize etmişlerdir. Çalışmalarında yaptıkları katkılar ile mekanik özellikleri incelemişlerdir. Bağlayıcı ve diğer katkı maddelerinin kopma mukavemeti ve uzamaları üzerine etkilerine bakmışlardır. Ayrıca çift vidalı ekstrüderin homojen karışım için yeterli olmadığını belirlemişlerdir. [8]

Bu çalışmada üretilen alev geciktirici polimer matrisli kompozit malzemenin ekstrüderde harman aşamasında tek ve çift çekimin yanma özelliği üzerine laboratuvar çalışması

2. Malzemeler ve Yöntem

HFFR kılıf malzemelerinin ekstrüder çekimlerinin LOI sonuçları üzerinde etkisinin görülmesi amacı ile yapılan çalışmalarda alev geciktirici malzeme olarak ATH, polimer matris olarak EVA, üretim sürecinde ve nihai üründe koruma sağlaması amaçlı antioxidant ve fenolik antioxidant, üretim sırasında kaydırıcı etki vermesi için Silicon Masterbatch ve bağlayıcı ajan olarak ise Silane kullanılmıştır.

Belirli oranlarda hazırlanan malzemeler ekstrüder öncesi EVA 50°C'de diğer malzemeler ise 80°C'de nem giderme işlemine tabi tutulmuştur. El ile karıştırılan tüm malzemeler ekstrüderin 1. Besleme noktasından toz miktarının fazla

olmasından dolayı yine el ile beslenmiştir. Çift vidalı ekstrüderle harmanlanan malzemeler ekstrüder sonrası mekanik öğütücü ile granül haline getirilmiştir.

Çalışmalarda ekstrüder çekimlerinin etkisinin görülmesi için aynı reçete öncelikle birinci çalışma olan karıştırma işleminde tek çekim işlemine tabi tutulmuştur. İkinci çalışma olarak adlandırılan çalışmada ise granül halde elde edilen kompozit malzeme ekstrüdere tekrardan beslenerek iki defa çekilmiştir.

Birinci ve ikinci çalışmalarda geçişler için kompozit malzeme de kullanılan polimer matris olan EVA ile temizlik işlemleri yapılarak ekstrüder içerisinde iki çalışmanın birbirine karışmasının önüne geçilmiştir.

Birinci çalışmada bir defa çekim işlemine tabi tutulan malzemeler, ikinci çalışmada granül halde elde edildikten sonra ikinci besleme noktasından beslenmiştir. Birinci ve ikinci çalışmada hazırlanan reçetelerde kullanılan malzemeler ve oranları sabit tutulmuştur. Her iki çalışma için reçete oranları 500'er gr üzerinden hesaplanıp hazırlanmıştır. Malzemelerin ekstrüder çekimleri sırasında kayıplar olması sebebiyle 400-450 gr arası granül elde edilmiştir.



Şekil 1. Hazırlanan karışımın birinci besleme noktasından el ile beslenmesi

Resimde yapılan çalışmalarda birinci besleme noktasından el ile besleme görülmektedir.

Alev geciktirici olarak en çok bilinen malzemelerden ATH 200°C üzerinde bozulmaktadır [9]. Bundan dolayı çalışma sıcaklıkları 200°C' ye yaklaşmadan 170-180°C civarında tutulmuştur. Çalışma sıcaklıkları Tablo 1' deki gibidir.

Tablo 1. Laboratuvar tipi ekstrüderin bölgesel çalışma sıcaklıkları

Ekstrüzyon Sıcaklıkları (°C) (SET)					
Boğaz	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	4.Bölge	5.Bölge
40	170	175	175	175	170

Her iki çalışma sonucunda granül halinde elde edilen kompozit malzemeler laboratuvar tipi enjeksiyon makinesinde LOI ve kaşıkçık (Dog-Bone) basımları yapılmıştır.

Enjeksiyon makinesinde test numunelerinin basımı için sıcaklıklar 170-180°C arasında tutulmuştur. Çalışma sırasında birinci numune basım işlemi sonrasında ikinci çalışma numune basımına geçerken kompozit malzemede kullanılan polimer matris olan EVA ile temizleme işlemleri yapılmıştır. Böylelikle yapılan çalışmaların enjeksiyon içerisinde karışmasının önüne geçilmiştir.



Şekil 2. Laboratuvar tipi enjeksiyon makinesi

Şekil 2' de görülen laboratuvar tipi enjeksiyon makinesinde LOI ve Dog Bone numune basımları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. Enjeksiyon makinesi LOI testi için numune basımı



Şekil 4. Mekanik testler için basılmış kaşıkçık (Dog-bone) numuneleri

Basımları yapılan numuneler çekme-kopma testleri ve LOI için fazla kısımları kesilerek hazırlandı.

3. Analizler ve Testler

a. XRF Analizi

Ekstrüder sonrası granül halde elde edilen numunelerin birinci ve ikinci çekim sonrasında homojen dağılıp dağılmadığının görülmesi amaçlı XRF analizi yapılmıştır. Her iki çalışmadan 3'er gr numune alınarak analizler yapılmıştır. Analiz sonuçlarına göre her iki çalışmada da malzemeler homojen bir şekilde karışmıştır.

Tablo 2. Birinci çalışma XRF analiz sonuçları

Birinci Çalışma		
Element	Ağırlık %	Standart Sapma
Al ₂ O ₃	37,1	0,2
SiO ₂	1,3	0,02
Na ₂ O	0,1	0,005

Tablo 3. İkinci çalışma XRF analiz sonuçları

İkinci Çalışma		
Element	Ağırlık %	Standart Sapma
Al ₂ O ₃	37,9	0,2
SiO ₂	1,5	0,02
Na ₂ O	0,1	0,005

b. Mekanik Testler

Birinci ve ikinci çalışmanın enjeksiyonda dog bone basımlarından sonra numunelere çekme kopma testleri uygulanmıştır. Her çalışma için toplamda 10 adet test yapılmıştır.

Tablo 4. Birinci çalışma mekanik test sonuçları

Birinci Çalışma			
Çekme Dayanımı (MPa)		Kopma Uzaması (%)	
14,7	13,86	62,2	73,6
15,11	14,49	56,9	76,9
14,62	15	49,4	70,2
14,34	15,23	57,8	71,5
14,3	15,55	62,3	71
Ort.	14,720	Ort.	65,18

Tablo 5. Birinci çalışma mekanik test sonuçları

İkinci Çalışma			
Çekme Dayanımı (MPa)		Kopma Uzaması (%)	
14,95	13,37	46,7	66,1
14,7	15,1	53,2	65,7
14,95	14,19	56	68,8
15,19	15,28	44,9	71,4
16,59	15,41	48,5	64
Ort.	14,973	Ort.	58,53

c. LOI Testi

Birinci ve ikinci çalışma sonucu enjeksiyon da basılan LOI test numuneleri ile yapılmıştır. Her çalışma için toplamda 4'er numuneye yanma işlemi uygulanmıştır. Birinci çalışma LOI sonucu 32 gelirken, ikinci çalışmanın LOI sonucu 30 gelmiştir.



Şekil 5. LOI testi sırasında yanan bir numune

4. Sonuçlar ve Tartışma

Yapılan çalışmada halojen içermeyen, alev geciktiricili, polimer matrisli kompozit malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretim aşamasında harmanlama işlemleri için laboratuvar tipi ekstrüzyon ve test numunelerinin basımı için laboratuvar ölçekli enjeksiyon makinesi kullanılmıştır. Ekstrüderde harmanlama işlemlerinin tek ve çift çekim yapılarak yanma mekanizması üzerine etkisi incelenmiştir. Birinci çalışmada malzeme tek çekim işlemine tabi tutulurken, ikinci çalışma da granül halinde elde edilen kompozit malzeme tekrardan beslenerek ikinci defa çekilmiştir.

Yapılan çalışmalara dağılımın homojenliğinin analizi için XRF, mekanik özellikler için çekme-kopma testi ve yanma mekanizması için LOI deneyleri uygulanmıştır.

XRF sonuçlarına göre birinci ve ikinci çalışmalarda malzemeler homojen bir şekilde dağılım göstermiştir. Tek ve çift çekim işlemlerinin malzemenin homojenliği üzerinde bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.

Mekanik test olarak uygulanan çekme-kopma testleri sonuçları Tablo 4 ve Tablo5'te verilmiştir. Sonuçlara göre çekme dayanımında büyük bir değişim gözlemlenmezken, kopma uzamasında %1-2 arasında biraz azalma görülmüştür.

Yanma mekanizmasının incelenmesi için yapılan LOI sonuçlarına göre birinci çalışma sonucu gelen LOI değeri 32 iken ikinci çalışma olan çift çekim sonrası gelen LOI değeri 30 olarak sonuçlanmıştır. İkinci kez çekime maruz kalan malzemeler alev geciktirici özelliğinde azalma görülmektedir.

Çalışmalar sonucunda elde edilen HFFR malzemenin yanma ve mekanik özellikleri için daha fazla çalışmalar yapıp tüm sonuçların birbiri üzerine etkisi incelenebilir. Ayrıca kablo sektöründe kullanımı için elektriksel özellikleri üzerine de çalışmalar yapılabilir.

5. Teşekkürler

Çalışmamız projelendirilmiş olup, 5190071numarası ile TÜBİTAK tarafından1505 kapsamında desteklenmiştir. Ayrıca çalışmamız Hasçelik Kablo San. Tic. A. Ş. Ar-Ge Merkezi bünyesinde gerçekleştirilmiştir. Katkılarından dolayı firmaya teşekkür ederiz.

6. Kaynaklar

- [1]. Yılmaz Aydın D., Gürü M., Ayar B., Çakanyıldırım Ç, ‘‘Bor Bileşiklerinin Alev Geciktirici ve Yüksek Sıcaklığa Dayanıklı Pigment Olarak Uygulanabilirliği’’, *Journal Of Boron*, 1 (1), 33-39 (2016)
- [2]. Katircioğlu D., Alev Geciktirici Mineral Dolgu Maddeleri, *ÖHÜ Mühendisliği Bilimsel Dergisi* 7,3 (2018)1175-1179
- [3]. MUREIMK, R.J., ‘‘Flame Retardants’’, *Industrial Minerals*, 364, 45-49, 1998
- [4]. Akdoğan E., Tarakçılar R. A., Topçu M., Yurtseven R., ‘‘Alüminyum Hidroksit ve Magnezyum Hidroksit Katkısının Termoplastik Poliüretan Malzemelerin Mekanik Özelliklerine Etkisi’’, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(8), 376-380, 2015
- [5]. Giudice C. A. , Benitez J. C., ‘‘Zinc borates as flame-reterdant pigments ins chlorine-containing’’, *Progress in Organic Containings*, 42 (1-2), 82-88, 2001
- [6]. Isıtman N.A., Kaynak C., ‘‘Effect Of Partial Substitution Of Aluminum Hydroxide With Colemanite İn Fire Retarded nLow- Density Polyethylene’’, *Journal Of Fire Science*, 31(1) 73-84, 2012
- [7]. Yılmaz M.C., Ezdeşir A., Ulutan S., Tüzüm Demir A.P., Production Of A Polymeric Composite Material Filled With Halogen Free Flame Retardant, *Polymer And Polymer Composites*, Vol.21, No.3,2013
- [8]. Gupta V., Jain D., ‘‘Optimization Of Halogen Free Flame Retardant Wire And Cable Compounds’’, *Pluss Polymers Pvt.Ltd. Gurgaon*, Haryana, India, 122016
- [9]. Könnicke D, Kühn A, Mahrholz T, Sinapius M. ‘‘Polymer Nanocomposites Based On Epoxy Resin And ATH As A New Flame Retardant For CFRP: Preparation and Thermal Characterisation’’, *Journal Of Materials Science*, 46 (21), 7046-7055, 2011



Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi: **10.17100/nevbiltek.726470**

Geliş Tarihi: 24-04-2020

Kabul Tarihi 30-06-2020



Sıcaklık Değişimi ve Dinamik Yol Yüklerinin Polipropilen Gıda Depolama Kutularının Deformasyonuna Etkisi

Meral Gülsen REİS ¹, Betül GÜLÇİMEN ÇAKAN ², Ali DURMUŞ ³, Murat REİS ⁴

¹ Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bursa
ORCID ID: 0000-0003-0147-9108

² Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bursa
ORCID ID: 0000-0003-1739-1143

³ Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bursa
ORCID ID: 0000-0003-2487-7344

⁴ Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bursa
ORCID ID: 0000-0001-5853-488X

Öz

Statik olarak istif halinde muhafaza edilebilen polipropilen gıda saklama kutuları taşıma esnasındaki iklim koşulları ve yoldan araca gelen dinamik yüklerin etkisiyle deformasyona uğrayarak ezilmesi problemi taşımacılıkta çok sık karşılaşılan bir durumdur. Zira bir termoplastik türevi olan polipropilen de tıpkı diğer termo plastikler gibi sıcaklık değişimine karşı oldukça hassastır. Bununla beraber nakil edilen yükün gıda olması, polimer saklama kabının kırılma dayanımını artıran bir takım katkı maddelerinin kullanımını da sınırlandırmaktadır. Bunun sebebi ise pek çok katkı maddesi saklama kabının dayanımını artırıp kırılganlığını azaltırken, diğer yandan insan sağlığını için risk oluşturan bileşenler içermektedir. Bu durumu bertaraf etmek için özel önlemlerin alınması ya da istif sayısının azaltılması gerekebilir bu da nakliye maliyetlerinin arttırılmasıyla sonuçlanır. Bu çalışmada polipropilen gıda saklama kutularının düzgün olmayan yol şartlarındaki mukavemet analizi deneysel ve bilgisayar simülasyonları (Abaqus yazılımı) yardımı ile yapılmakta ve belirtilen ivme ve yükleme koşulları için riskli sıcaklık değeri belirlenmektedir.

Anahtar Kelimeler: polipropilen, sıcaklık, dinamik yük, ezilme.

The Effect of Temperature Change and Dynamic Road Loads on Deformation of Polypropylene Food Storage Boxes

Abstract

Polypropylene food storage boxes, which can be stored in a statically stacked condition, are commonly exposed to deformation during transportation due to the climatic conditions and dynamic loads from the road. Polypropylene, which is a thermoplastic derivative, is very sensitive to temperature changes like other thermoplastics. Furthermore, the fact that the cargo being transported is food, the use of certain additives that increase the fracture strength of the polymer storage container is restricted. While many additives increase the strength of the storage container and make it less brittle, they also contain ingredients that pose a threat to human health. This requires particular measures to be taken in particular for the transport of foodstuffs or to limit the number of stacks, which means increased transport costs. In this study, strength analysis of polypropylene food storage boxes under uneven road conditions is carried out with the help of experimental and computer simulations (Abaqus software) and the risky temperature value is determined for the specified acceleration and loading conditions.

Keywords: polypropylene, temperature, dynamic load, crushing.

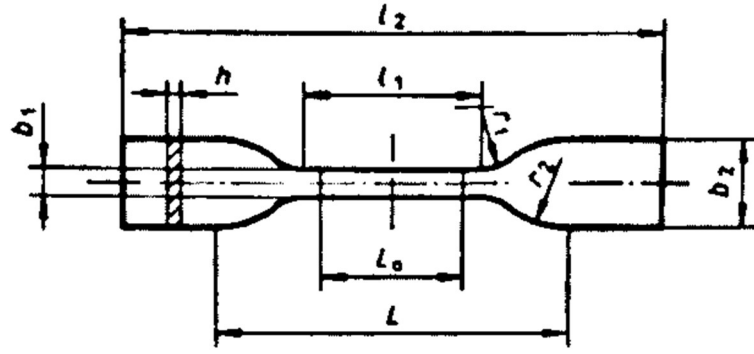
1. Giriş

Polipropilen, kimyasal ve gıda ambalajlarından tekstil, kırtasiye, otomotiv parçaları, yeniden kullanılabilir kaplar ve laboratuvar ekipmanlarına kadar çok sayıda uygulamada kullanılan bir termoplastik polimer türüdür [1,2]. Genel olarak termo-plastik malzemeler ve özellikle de polipropilen malzemelerin mekanik özellikleri sıcaklık değişiminden çok etkilenmektedir. Bunun yanında statik olarak taşıyabildikleri yükün çok daha az bir kısmı ile dahi ezilmeye maruz kalabilirler. Uygulamada en sık karşılaşılan problemlerden biri karayolu taşımacılığında ortaya çıkmaktadır. Zira statik olarak birbiri üzerine konularak muhafaza edilebilen kutular, yol şartlarındaki düzgünlükler ve sıcaklığın tesiri ile deformasyona maruz kalmakta ve tahrip olabilmektedir. Polipropilenin sıcaklığa bağlı mekanik özelliklerini belirleme ve iyileştirme çalışmaları oldukça yeni bir araştırma alanıdır. Bouvard ve diğ. [3] deneysel olarak farklı gerilmeler, sıcaklıklar ve nominal zorlanma hızları altında iki yarı kristalize polimerin; polipropilen (PP) ve kopolimer polipropilen (ko-PP) mekanik davranışlarını incelemiştir. Grala ve diğ. [4], çekme testleriyle -20 ila 120 derecede ısıtılan polipropilenin viskoelastik davranışını gözlemlemiştir. Li ve diğ.[5], sıcaklığın polipropilen polimerinin mekanik davranışı üzerindeki etkisini incelemiştir. Polimerin mekanik özelliklerini sırasıyla düşük sıcaklık ve yüksek sıcaklık için tek eksenli çekme testleriyle yapılmıştır. Sonuç olarak, hem akma gerilmesinin hem de malzemenin elastik modülünün sıcaklık arttıkça azaldığını göstermişlerdir. Son yıllarda, birçok araştırmacı, termoplastiklerin mekanik özelliklerini çeşitli zorlanma oranlarında [1,2,6,7] ve farklı sıcaklıklarda belirlemek için çalışmalar yapmıştır [5,8-11]. Polimerik malzemelerin sıcaklığa bağlı özellikleri bilinmesine ve statik - yarı statik davranışlarına rağmen, polimer malzemeler içerisinde kullanılan farklı katkı maddeleri ile sıcaklık ve dinamik yüklerin etkisini azaltmaya yönelik gelişmeler devam etmektedir. Ancak, bu katkı maddelerinin insan sağlığı üzerindeki etkisi de dikkate alınmalıdır.

Polipropilen kutular dinamik yol yüklerinin etkisi altında yüksek sıcaklıklardaki ezilme ve düşük sıcaklıklarda kırılma riski ile karşı karşıyadır. Bu durum göz önünde bulundurularak çalışmanın ilk bölümünde polipropilen malzemenin düşük ve yüksek sıcaklıklardaki mekanik özellikleri deneylerle tespit edilmektedir. Son bölümde ise elde edilen bu mekanik özellikler kullanılarak sonlu elemanlar yazılımı (Abaqus) yardımıyla mevcut tasarımın emniyetli çalışma şartları ve sıcaklık aralığı belirlenmektedir.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada termoplastik bir malzeme olan polipropilenin sıcaklığa bağlı mekanik özelliklerindeki değişimi belirlemek üzere -20°C, 20°C (oda sıcaklığı) ve +60°C sıcaklık değerlerinde çekme testleri gerçekleştirilmiştir. Çekme testleri için U-Test marka Üniversal Test cihazı kullanılmıştır. Çekme testlerinden elde edilen malzeme modeli sonlu elemanlar yöntemiyle darbe analizi gerçekleştirmek için kullanılacağından çekme testleri maksimum hızda yani numuneler 500 mm/dk çene hızıyla çekilmiştir. Her bir sıcaklık için ISO 527-23 standardına uygun olarak 3 adet numune test edilmiştir. Şekil 1'de ve Tablo 1'de çekme test numunelerine ait şematik ve geometrik boyutlar, Şekil 2'de ise üretilen numunelere yer verilmiştir. Test sonuçları düzenlenerek her bir sıcaklık için ortalama mühendislik gerilme-birim şekil değiştirme eğrileri oluşturulmuştur. Şekil 3'deki mühendislik eğrileri daha sonra gerçek gerilme-birim şekil değiştirme eğrilerine çevrilmiştir. Şekil 4'de gösterildiği gibi her bir sıcaklığa ait gerçek gerilme-birim şekil değiştirme eğrileri üzerinden elastisite modülü, akma gerilmesi ve plastik bölgeye ait gerilme-şekil değiştirme değerleri elde edilmiştir. Akma gerilmesinin belirlenmesinde offset yöntemi kullanılmıştır. Şekil 3'de görüleceği üzere artan sıcaklık elastisite modülü ve çekme dayanımını düşürürken, sünekliliği arttırmıştır. Özellikle -20°C'deki kopmadaki şekil değişiminin diğer sıcaklıklara göre oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu değerler sonlu elemanlar analizlerinde kullanılmıştır.



Şekil 1. 5A tipi çekme numunesi şematik [ISO 527-2: 1996]



Şekil 2. Üretilen ISO 527-2 5A tipi çekme numuneleri

Tablo 1. ISO 527-2 5A tipi çekme numunesi ölçüleri [ISO 527-2: 1996]

Simge	Açıklama	Uzunluk (mm)
l_2	Minimum toplam uzunluk	75
b_2	Uçlarındaki genişlik	12,5
l_1	Dar paralel kenarların uzunluğu	25
b_1	Dar paralel kenarların genişliği	4
r_1	Küçük yarı çap	8
r_2	Büyük yarı çap	12,5
l	Kulplar arasındaki başlangıç mesafesi	50
l_0	Gösterge uzunluğu	20

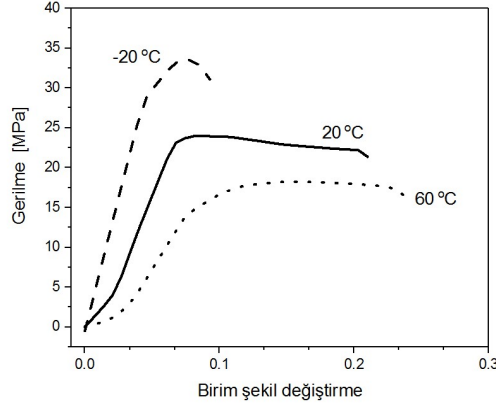
Catia programında oluşturulan dondurma kutularına ait CAD modelleri Abaqus sonlu elemanlar yazılımı içerisine alınarak sonlu elemanlar modeli oluşturulmuştur (Şekil 5). Oluşturulan dinamik analizler Abaqus Explicit çözümleyicisi ile koşturulmuştur.

İlk senaryoda kutular üst üste 8 sıra halinde taşınmaktadır. Bu durumda en alttaki kutu her biri 0,8 kg kütlede 7 adet kutuyu taşımaktadır ve toplam taşınan kütle 5,6 kg'dır. Bu yük 10 mm yüksekten en alttaki kutu üzerine serbest düşürülmektedir.

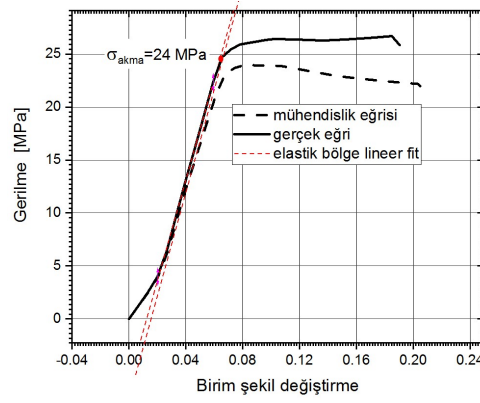
İkinci senaryoda kutular üst üste 15 sıra halinde taşınmaktadır. Bu durumda da en alttaki kutu her biri 0,8 kg kütlede 14 adet kutuyu taşımaktadır ve toplam taşınan kütle 11,2 kg'dır. Bu yük yine 10 mm yüksekten en alttaki kutu üzerine serbest düşürülmektedir.

Üstteki kutunun deformasyonu ihmal edildiği için rijit olarak kabul edilmiştir. Her bir senaryo için ilgili kütle üstteki rijit kutuya tanımlanmıştır.

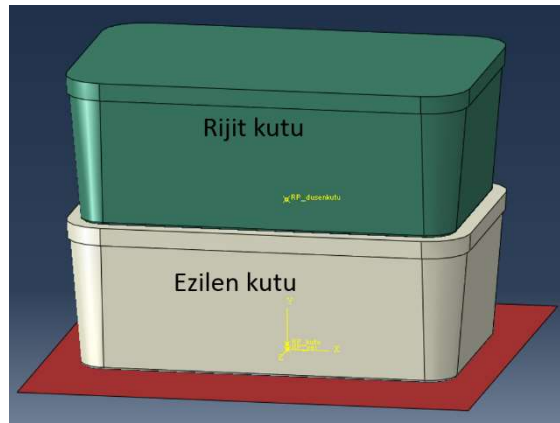
Alttağı şekil değiştiren kutu S4R (4 düğüm noktalı, azaltılmış integrasyon Shell yani kabuk eleman) eleman ile mesh atılmıştır. Üstteki kutu discrete rigid olarak tanımlandığı için bu kutuya da mesh atılmıştır. Tüm modeldeki toplam eleman ve nod sayısı sırasıyla 8973 ve 9151'dir.



Şekil 3. Farklı sıcaklıklara ait ortalama mühendislik gerilme-birim şekil değiştirme eğrileri



Şekil 4. 20 °C ait mühendislik ve gerçek gerilme-birim şekil değiştirme eğrileri ve eğrinin analizi



Şekil 5. Sonlu Elemanlar Modeli

3. Bulgular

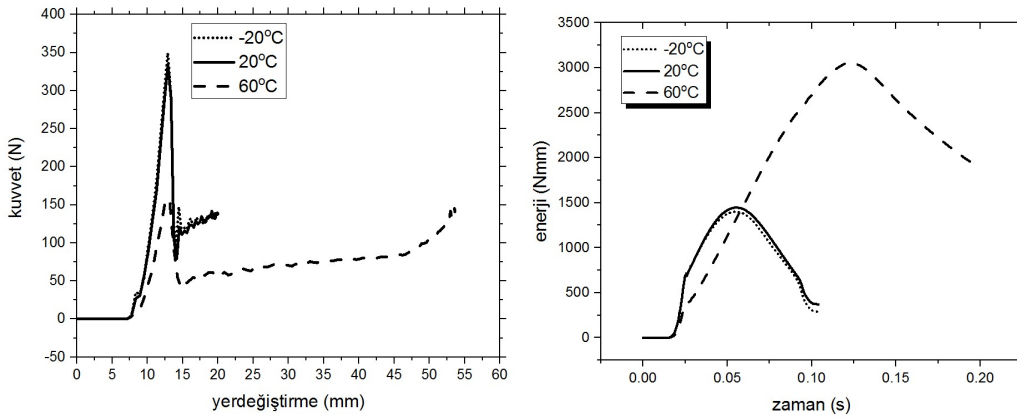
Her iki senaryo için Abaqus yazılımı kullanılarak yürütülen simülasyonlar sonucunda en altta kalan kutuya gelen ezilme kuvveti, sönmülenen enerji, ezilme miktarı, plastik şekil değiştirme ve Von-Mises mukayese gerilmesi eğrileri elde edilmektedir.

Şekil 6'da 8 sıra halinde taşınan kutular için, diğer 7 kutunun en altta kalan kutu üzerine 10 mm yüksekten tek bir cisim gibi düşme senaryosu halinde, en alttaki kutuya gelen ezilme kuvvetinin ezilme miktarı (deplasman) ile değişim eğrisi ve sönmülenen enerjinin zamana göre değişimi verilmektedir. Grafiklerden -20°C ve $+20^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta kuvvet deplasman eğrisinin oldukça benzer olduğu ancak 60°C 'de kuvvet eğrisinin hızlıca düştüğü görülmektedir. Sıcaklık etkisi ile süneleşen yapıda deformasyonlar hızla artmakta buna paralel olarak kuvvet deplasman eğrisi altında kalan alan artarak daha büyük bir çarpışma enerjisinin sönmülenmesine sebep olmaktadır. Zira kutu diğer 7 kutunun yerçekimi potansiyel enerjisini sönmülemektedir ve dikey yer değiştirme ne kadar fazla olursa sönmülenen enerji de o seviyede büyük olacaktır.

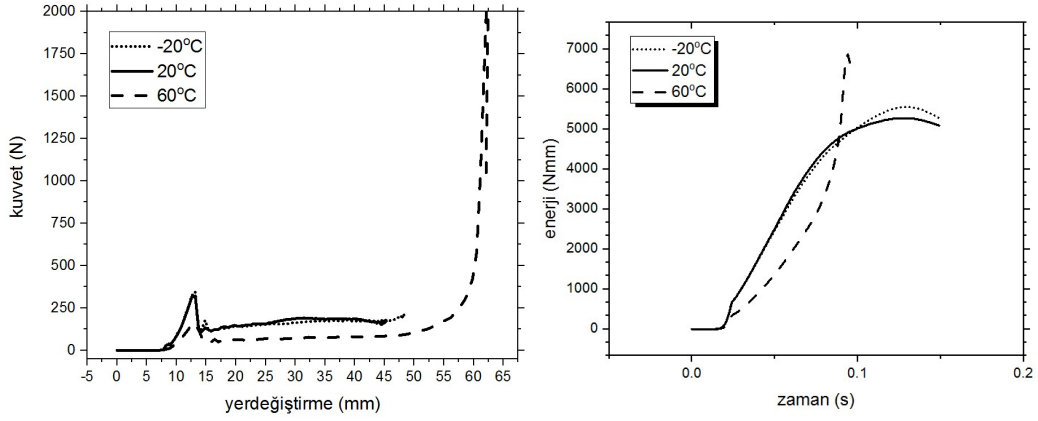
Benzer şekilde Şekil 7'de 14 sıra halinde taşınan kutular (düşen kütle =11,2 kg) için en alttaki kutuya gelen ezilme kuvvetinin ezilme miktarı (deplasman) ve kutu tarafından sönmülenen enerjinin zamanla değişim eğrileri verilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak değerlerdeki değişim, kutuların 8 sıra halinde taşınması durumundakine benzer olduğu görülmektedir.

Şekil 8'de -20°C , $+20^{\circ}\text{C}$ ve $+60^{\circ}\text{C}$ deki düşürme testi simülasyonları için plastik şekil değiştirme görselleri verilmiştir. Buradan -20°C ve $+20^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklardaki kutuların çok ciddi bir plastik deformasyon yapmadan kutuları taşıyabildikleri ancak $+60^{\circ}\text{C}$ deki kutunun ciddi bir plastik deformasyona maruz kaldığı görülmektedir.

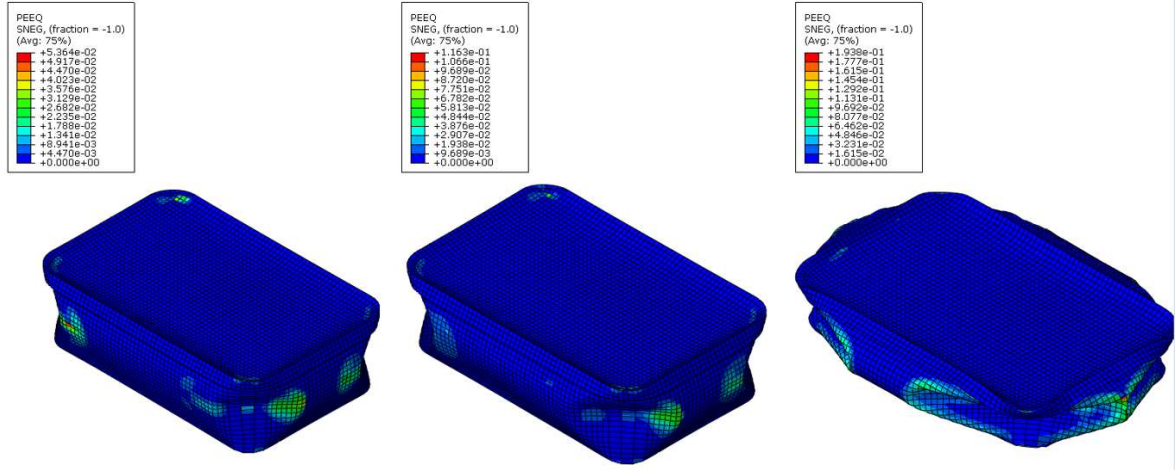
Şekil 9'da -20°C , $+20^{\circ}\text{C}$ ve $+60^{\circ}\text{C}$ deki düşürme testi simülasyonları için von-Mises mukayese gerilmesi görselleri verilmektedir. Buradan -20°C ve $+20^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklardaki kutuların yükü taşımaya devam ettikleri bu nedenle yan yüzeylerde yüksek gerilmelerin oluştuğu ancak $+60^{\circ}\text{C}$ deki kutunun bel verdiği bu nedenle burkularak katlanmış kesitin yükü artık taşıyamadığı anlaşılmaktadır.



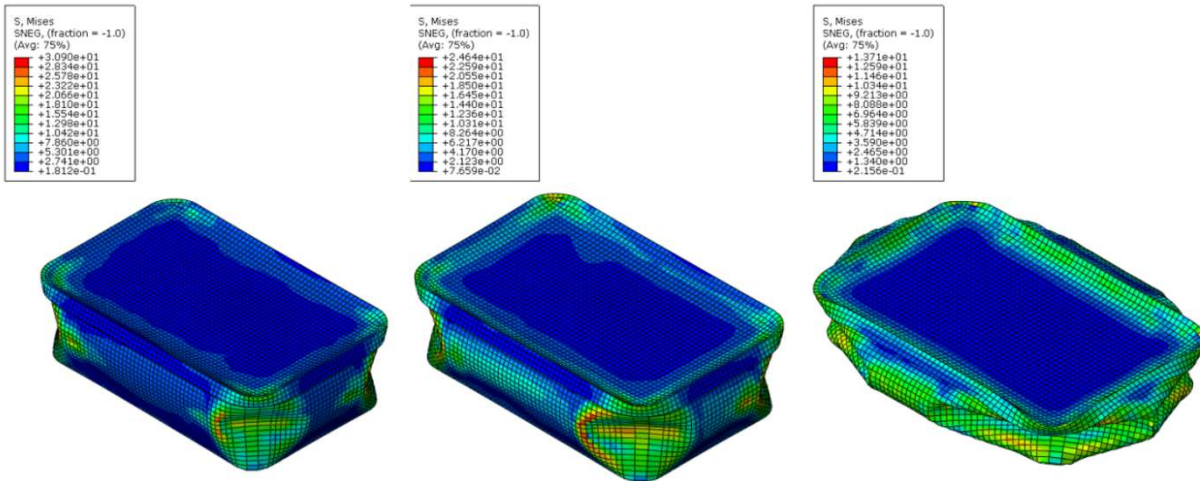
Şekil 6. 5,6 kg düşürme testi için ezilme kuvvetinin ezilme miktarı (yerdeğiştirme) ile değişimi



Şekil 7. 11,2 kg düşürme testi için ezilme kuvveti ve enerjinin zaman ile değişimi



Şekil 8. -20°C. +20°C ve +60°C 'de kutuda gerçekleşen plastik şekil değiştirme dağılımı



Şekil 9. -20°C. +20°C ve +60°C 'de kutuda gerçekleşen Von Mises gerilme dağılımı

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, yoğun kullanım alanına sahip bir termoplastik türü olan polipropilen malzemeden üretilmiş gıda saklama kutularının taşınması esnasında yol düzgünsüzlükleri sonucu ortaya çıkan dinamik yükler ve taşıma esnasında

ortaya çıkan sıcaklık değişimleri etkisi altında oluşan deformasyon ve gerilmeler incelenmiştir. Nümerik sonuçlar statik olarak birbiri üzerine konularak istiflenen kutuların, yol şartlarındaki düzgünsüzlükler, ve sıcaklığın tesiri ile ciddi deformasyona maruz kaldıklarını ve burkularak ezilebildiklerini göstermektedir. Özellikle sıcaklık 60°C'ye çıkarıldığında deformasyonun ciddi oranda arttığı görülmüştür. Ezilme riski söz konusu olduğunda model geometrisinde en kritik bölgeler köşelere yakın yan duvarların orta noktalarıdır. Gerilmelerin yüksek olduğu köşeleri yakın yan cidarlarda yapılacak kısmi kesit artımları ile kutunun hem ezilme, hem de darbe dayanımını artırılabilir.

5. Kaynaklar

- [1] Richeton J., Ahzi S., Vecchio K.S., "Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers: characterization and modeling of the compressive yield stress". *Int. J. Solids Struct.* 43, 2318–2335, 2006.
- [2] Moy P., Gunnarsson C.A., Weerasooriya T., Chen W., "Stress-Strain Response of PMMA as a Function of Strain-Rate and Temperature, Dynamic Behavior of Materials", *Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics*, 1, 125-133, 2011.
- [3] Bouvard J.L., Denton B., Freire L., Horstemeyer M.F., "Modeling the mechanical behavior and impact properties of polypropylene and copolymer polypropylene", *Journal of Polymer Research*, 23, 4, 2016.
- [4] Grala M., Bartczak Z., Morphology R.A., "Thermal and mechanical properties of polypropylene/SiO₂ nano composites obtained by reactive blending". *J. Polym. Res.*, 23, 1–19, 2016.
- [5] Li G., Chen Y., Ruan B., "A constitutive model of polymer at different temperature". *Aust. J. Mech. Eng.*, 52, 67–73, 2016.
- [6] Zhou Y., Mallick P.K., "Effects of temperature and strain rate on the tensile behavior of unfilled and talc-filled polypropylene Part II: constitutive equation." *Polym. Eng. Sci.*, 42, 2461–2470, 2002.
- [7] Dar U.A., Zhang W., Xu Y., "Thermal and strain rate sensitive compressive behavior of polycarbonate polymer – experimental and constitutive analysis". *J. Polym. Res.*, 21, 1–10, 2014.
- [8] Mahieux C.A., Reifsnider K.L., "Property modeling across transition temperatures in polymers: a robust stiffness-temperature model." *Polymer* 42, 3281–3291, 2001.
- [9] Gibson A.G., Torres M.E.O., Browne T.N.A., "High temperature and fire behavior of continuous glass fiber / polypropylene laminates." *Compos A Appl. Sci. Manuf.* 41,1219–1231, 2010.
- [10] Sardon H., Irusta L., Santamaría P., "Thermal and mechanical behaviour of self-curable water borne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES)." *J. Polym. Res.*, 19, 1–9, 2012.
- [11] Cao K., Wang Y., Wang Y., "Experimental investigation and modeling of the tension behavior of polycarbonate with temperature effects from low to high strain rates." *Int.J.Solids Struct.* 51:2539–2548, 2014.



Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi: **10.17100/nevbiltek.734281**

Geliş Tarihi: 08-05-2020

Kabul Tarihi 30-06-2020



1,2344 Sıcak İş Takım Çeliğinin Kutu Sementasyon Yöntemi ile Vc Kaplanabilirliğinin İncelenmesi

Yusuf KARACA

Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Kapadokya Teknopark, BC Teknoloji Danışmanlık İmalat, Nevşehir

ORCID ID: 0000-0002-4885-6612

Öz

Makine ve otomotiv parçalarında genel olarak kullanılan takım çeliklerin ömürleri aşınmalar ile sınırlıdır. Bundan dolayı aşınmaların önlenmesi, ekonomik açıdan ciddi anlamda kazanç sağlayacaktır. Son zamanlarda bu problemleri azaltmak ya da ortadan kaldırmak için yeni nesil takım çelikleri ve takım çeliklerinin iyileştirilmesi üzerine çalışmalar artmıştır. Takım çeliklerinin iyileştirilmesi için yapılan çalışmalardan bir tanesi de kaplama yöntemleridir. Yüzeylerdeki aşınma ve korozyona karşı dayanımları artırmak amacı ile kaplamalar son zamanlarda oldukça öne çıkmaktadır. Bu çalışmada 1,2344 sıcak iş takım çelikleri kutu sementasyon yöntemi (TRD) kullanılarak farklı sıcaklıklarda 2 saat süre ile Vanadyum Karbür (VC) kaplama gerçekleştirilmiştir. VC kaplama ile aşınmaya ve korozyona karşı dayanımı artırmak ve ekonomiye katkı sağlamak amaçlanmıştır. VC ile kaplanmış numunelerin mikroyapı incelemeleri ve sertlik testleri yapılmıştır. Elde edilen mikroyapı ve sertlik değerlerinin literatür ile karşılaştırılarak tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Takım Çeliği, VC Kaplama, Mikroyapı, Sertlik

Investigation of Vc Coatability Of 1.2344 Hot Work Tool Steel With Box Cementation Method

Abstract

The life of tool steels commonly used in machinery and automotive parts is limited to wear. Therefore, preventing abrasions will provide a significant economic gain. Recently, studies on the improvement of new generation tool steels and tool steels have been increased in order to reduce or eliminate these problems. Coating methods are one of the studies carried out to improve tool steels. Coatings have become very prominent recently in order to increase the resistance against abrasion and corrosion on the surfaces. In this study, Vanadium Carbide (VC) coating was carried out for 2 hours at different temperatures using 1.2344 hot work tool steels box cementation method (TRD). With VC coating, it is aimed to increase the resistance against abrasion and corrosion and contribute to the economy. Microstructures and hardness tests of VC coated samples were performed. The microstructure and hardness values obtained were discussed by comparing them with the literature.

Keywords: Tool Steel, VC Coating, Microstructure, Hardness

Bu çalışma, ‘‘The International Conference on Material Science and Technology (IMSTEC)’’ sempozyumunda sözlü sunum gerçekleştirilmiştir.

1. Giriş

Çelikler geliştirilebilir mekanik özelliklerinden dolayı günümüzde otomotiv, inşaat, tıp ve havacılık sektöründe yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal kompozisyonlarının değiştirilmesi yada ısıl işlem uygulanmalarından dolayı yapısal olarak davranışlarının geliştirilmesi birçok uygulamaların kullanılmasının ana sebebidir. Bu uygulamalarda kullanılan çeliklerden biri de sıcak iş takım çelikleridir. Sıcak iş takım çelikleri günümüz endüstriyel uygulamalarında çok büyük öneme sahiptir. Sıcak iş takım çelikleri kullanım alanları demir esaslı ve demir dışı metallerin dövülerek şekillendirilmesi, hafif metal ekstrüzyonu ve yüksek basınçlı döküm uygulamalarıdır [1]. Sıcak iş takım çelikleri içerdikleri prensip alaşım elamanına göre üç grup altında toplanmaktadır. Bunlar, Cr esaslı sıcak iş takım çelikleri, Molibden esaslı sıcak iş takım çelikleri ve Tungsten esaslı takım çelikleridir [2]. Bu çalışmada ise Cr esaslı 1,2344 sıcak iş takım çeliği kullanılmaktadır. Nurşen S. ve arkadaşları tarafından X55NiCrMoV7 (1,2714) sıcak iş takım çeliğine Co esaslı sert kaplama yapılarak aşınma dayanımları incelemiştir. Co içerikli yapılan malzemenin sertliği max 450 HV görülmektedir. [3]

Bu çalışmada, Cr esaslı 1,2344 sıcak iş takım çeliklerine TRD yöntemi ile 900 °C, 1000 °C ve 11100 °C sıcaklıklarda yaklaşık 2 saat bekletilerek VC kaplama yapılarak mikroyapı ve sertlik değerleri incelenmiştir. Sıcak iş takım çeliklerin mikrosertlik değerleri yükseltilerek sektörde ve akademik çalışmaların literatürüne katkı sağlayacaktır.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan 1,2344 sıcak iş takım çelikleri Sağlam Metal A.Ş./İzmir'den temin edilmiştir. Temin edilen Cr esaslı 1,2344 sıcak iş takım çeliklerinin kompozisyonu Tablo 1.'de verilmektedir.

Tablo 1. 1,2344 sıcak iş takım çeliğinin kimyasal kompozisyonu (Ağırlık %)

Malzeme	C (%)	Cr (%)	Mo (%)	V (%)
DIN 1,2344	0,40	5,30	1,40	1

1,2344 sıcak iş takım çelik numuneler 15x15x10 mm boyutlarında kare şeklinde Metkon Metacut 250 markalı hassas kesme cihazında kesilmiştir. Hassas kesilen numuneler Şekil 1'deki çelik sızdırmaz potalar kullanılarak max 1200 °C'lik fırında kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Sızdırmaz pota

Kesim işlemi gerçekleştirilen üç adet numunenin tüm yüzeyleri 120, 400, 800 ve 1200 mesh'lik zımpara ile Metkon Forcipol 2V markalı cihazda zımparalama ve parlatma işlemleri yapılmıştır. Pota içerisine 65 mikron altı Ferro

Vanadyum, Al_2O_3 ve NH_4Cl ilave edilmiştir. Daha sonra numuneler yerleştirilmiş ve bir miktarda silisyum karbür ve dökme demir talaşı eklenerek numunelerin üzeri kapatılmıştır. Böylece numunelere oksijenin difüze olmasının önüne geçmek amaçlanmıştır. Yüzeyle temizlenmiş numuneler potaya yerleştirilmiş ve potanın ağzı sıkıca kapatılmıştır. Hazırlanan pota $900\text{ }^{\circ}C$, $1000\text{ }^{\circ}C$ ve $1100\text{ }^{\circ}C$ 'lerde 2 saat süre tutularak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Fırından çıkarılan pota hava ortamında soğutulmuş ve kapağı açılarak numuneler üzerindeki kalıntıları gidermek amacı ile 800 mesh'lik zımpara ile zımparalanma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Kutu sementasyon tekniği ile VC kaplama yapılan numuneler öncelikli olarak Metkon Ecopress 50 marka sıcak bakalit kalıplama cihazı kullanılarak kalıplama işlemi yapılmıştır. Kalıplanan numuneler 120 mesh'lik zımpara ile ana malzemeye ulaşmaya kadar zımparalanmıştır. Ana malzemeye ulaşıldıktan sonra 400, 800 ve 1200 mesh'lik zımparalar ile zımparalanmış ve parlaklık vermek için 0,25 mikronluk elmas solüsyon ile çuhada parlatılmıştır. Daha sonra %3' lük Nital çözeltisi ile dağlanma işlemi gerçekleştirilerek optik mikroyapılar Nikon MA 100 markalı mikroskop ile incelenmiştir.

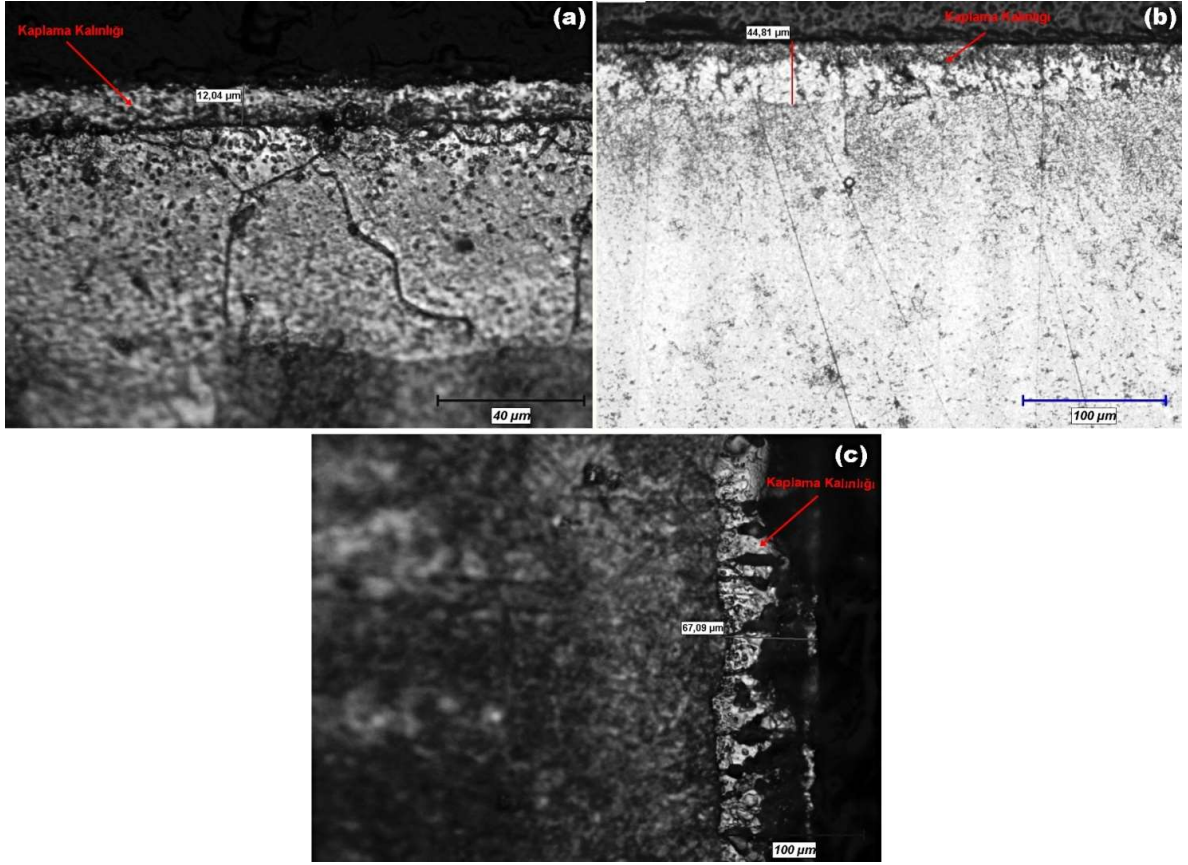
Mikroyapıları incelenen numuneler Future Tech FM-700 marka mikro sertlik cihazı kullanılarak sertlik analizi gerçekleştirilmiştir. Sertlik testi, kaplama tabakasından ve kaplama sonrası ana malzemedeki ölçülmüştür. Mikro sertlik ölçümü 24 gf yük altında, 10 sn. süre ile yapılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada, 1,2344 sıcak iş takım çeliğinin TRD yöntemi kullanılarak, 900, 1000 ve $1100\text{ }^{\circ}C$ 'lik sıcaklıklarda 2 saat sürelerde tutularak VC ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi sonrası, kaplama tabakası optik mikroskop ve sertlik testlerine tabi tutulmuştur. Böylece optimum kaplama kalınlığı ve özelliğine sahip parametreler ile sertlik değeri belirlenmiştir.

a. Kaplama Tabakası Optik Mikroyapısı

1,2344 sıcak iş takım çeliği 900, 1000 ve $1100\text{ }^{\circ}C$ 'lik sıcaklıklar ve 2 saat sürelerde VC kaplanmış ve kaplama tabakası kesitinin optik analiz sonuçları sıcaklık artışına bağlı olarak değerlendirilmiştir. Bu amaçla, Şekil 2'de $900\text{ }^{\circ}C$ 'lik $1000\text{ }^{\circ}C$ ve $1100\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta 2 saat süre bekletilen numunelerden alınan optik fotoğraflar verilmiştir.



Şekil 2. (a) 900 °C’ de ki kaplama görüntüsü, (b) 1000 °C’ de ki kaplama görüntüsü
(c) 1100 °C’ de ki kaplama kalınlığı görüntüsü

Şekil 2. a), b) ve c)’de verilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde sıcaklığın artması ile birlikte tane boyutlarında belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir. Yapılan VC kaplamaların tabakalarının homojen olarak kaplandığı Şekil 2. de görülmektedir. VC kaplama tabakası sıcaklığın yükselmesi ile kaplama kalınlığının arttığı görülmektedir. 900 °C’de VC kaplama kalınlığı 12.04 μm iken, 1100 °C’de VC kaplama kalınlığı 67.09 μm değerine ulaşmıştır. Bu durum sertlik değerlerindeki artış ile paralel olması olumlu görülmüştür. Chicco ve arkadaşları, sıcak iş takım çeliklerini VC ve VN ile kaplama işlemi yapmışlardır. Kaplama işlemi 570°C ve 36 saat süre beklemişlerdir. VC kaplamanın 5 μ değerinde olduğu VN kaplamanın ise yaklaşık olarak 10 μ olduğu görülmüştür [4].

b. Sertlik Analizi

1,2344 sıcak iş takım çeliği 900 °C, 1000 °C ve 1100 °C’lik sıcaklıklar ve 2 saat sürelerde VC kaplanmış ve kaplama tabakası kesitinin sertlik sonuçları sıcaklık artışa bağlı olarak Tablo 2.’de verilmiştir. Sertlik testi; kaplama sonrası ana malzeme ve kaplama olmak üzere iki bölgeden incelenmiştir.

Tablo 2. Kaplama sonrası ana malzeme ve kaplama sertlik değerleri

Sıcaklık	Kaplama Sonrası Ana Malzeme Sertliği (HV)	Kaplama sertliği (HV)
900 °C	584,775	1050,27
1000 °C	694,191	1180,60
1100 °C	809,083	1401,56

Kaplama sonrası ana malzeme sertlikleri, sıcaklık değeri arttıkça sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir. Fakat kaplama sertliği çok yükselmiş ve belirgin bir şekilde 1050 HV değerlerinden sıcaklık arttıkça 1401 HV değerine çıkmıştır. Bu değerler 1,2344 sıcak iş takım çeliğinin aşınma ömrünü ve korozyon direncini arttıracaktır. Batista ve

arkadaşlarının, AISI H13 sıcak iş takım çeliklerinin aşınma testlerini incelemek üzere yapmış oldukları TiN kaplamada ana malzeme yüzeyinde ki sertlik değeri 719 HV iken kaplama kalınlık sertlik değeri 2509 HV görülmektedir [5]. L.H. Chiu ve ark. Tarafından AISI H13 sıcak iş takım çeliklerine krom ve krom nitrür kaplama yapılarak aşınma değişimleri tespiti yapmışlardır. Yapılan kaplamada ana malzeme kaplama sertliği 400 HV iken, kaplama kalınlık sertliği 900 HV civarında olduğu görülmektedir [6].

4. Sonuçlar

1,2344 sıcak iş takım çeliği farklı sıcaklıklarda 2 saat süre ile TRD yöntemi ile VC kaplanmıştır. Kaplama işlemi sonrası numuneler optik mikroskop ile incelenmiş ve mikro sertlik test analizleri yapılmıştır.

- Sıcaklığın artması ile birlikte tane boyutlarında belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir.
- Elde edilen VC kaplama tabakalarının homojen olarak kaplandığı görülmüştür.
- VC kaplama tabakası, sıcaklığın artmasıyla kaplama kalınlığının da arttığı görülmüştür.
- Kaplama sonrası ana malzeme sertlikleri, sıcaklık değeri arttıkça sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir.

5. Kaynaklar

- [1]. Asan, N.Ö., ‘‘Sıcak İş Takım Çeliklerinde Hasar Oluşumu ve Önlemleri’’, *Y.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü*, S.2-6, 2008.
- [2]. Önder, E., ‘‘Termoreaktif difüzyon (TRD) yöntemiyle krom karbür ve vanadyum karbür kaplanan AISI D3 seri soğuk iş takım çeliğinin mikroyapı ve aşınma özelliklerinin incelenmesi’’, *Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, S.1-43, 2012.
- [3]. Saklakoğlu N., Doğan S., Demirok S., Gençalp İrizalp S., ‘‘ X55NiCrMoV7 takım çeliğine Co-esaslı sert kaplamanın aşınma dayanımının incelenmesi’’, **DÜMF Mühendislik Dergisi**, 9:1, 205-213, 2018.
- [4]. B.Chicco, W.E. Borbidge, E. Summerville., ‘‘ Experimental study of vanadium carbide and carbonitride coatings’’, **Materials Science and Engineerin**, A266, 62-67, 1999.
- [5]. J.C.A. Batista., M.C.Joseph., C.Godoy., A.Matthews., ‘‘ Micro-abrasion wear testing of PVD TiN coatings on untreated and plasma nitrided AISI H13 steel.’’, **Wear**, 249, 971-979, 2002.
- [6]. L.H. Chiu., C.F. Yang, W.C. Hsieh, A.S. Cheng., ‘‘Effect of contact pressure on wear resistance of AISI H13 tool steels with chromium nitride and hard chromium coatings’’, **Surface and Coatings Technology** 154, 282–288, 2002.



Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi

Araştırma Makalesi (Research Article)

Makale Doi: 10.17100/nevbiltek.709187

Geliş Tarihi: 25-03-2020

Kabul Tarihi 30-06-2020



Demir-Çelik Üretim Tesisi Fan Tozu Atığının Seramik Sırda Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

Zahide Bayer ÖZTÜRK ¹, Ahmet SARI ²

¹Nevşehir Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir
ORCID ID:

²Nevşehir Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Nevşehir
ORCID ID:

Özet

Tüm endüstriyel alanlarda pigmentler ve boyalar renklendirici olarak kullanılırlar. Pigment ve boyalar seramik bünyeler, engoplar ve sırlar için önemli bir değere sahiptir. Dünyadaki gelişmelere paralel olarak, inşaat ve seramik endüstrilerinin hızlı gelişimi ile birlikte, doğal kaynakların kullanılabilirliği her dönemde önemini koruyacaktır. Son on yılda sürdürülebilir üretim için temel taleplerden biri endüstriyel atıkların geri dönüşümüdür. Bu çalışmada Mersin Çimsataş firmasından temin edilen fan tozunun fritle hazırlanan seramik sırlarına farklı oranlarda ilave edilmesi ile sırlarda renklendirici olarak değerlendirilebilirliği incelenmiştir. Fan tozu ham ve 1000-1100 °C’de kalsine edilerek sırlara eklenmiş ve farklı sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Sinterleme sonrası numunelerin L-a*-b* renk parametreleri incelenmiştir. Herhangi bir çatlak oluşturmadan sırlarda kahve tonlarının elde edildiği ve fan tozunun renklendirici bir hammadde olarak değerlendirilebileceği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Sır, fan tozu atığı, renk parametreleri.

Investigation Of The Usability Of Fan Powder Waste In Iron And Steel Production Plant For Ceramic Glaze

Abstract

Pigments and dyes are used as colorants in all industrial areas. They have an important value for ceramic bodies, engobes and glazes. In parallel with the developments in the world, with the rapid development of the construction and ceramic industries, the availability of natural resources will remain important in every period. One of the main demands for sustainable production in the last decade is the recycling of industrial wastes. In this study, it has been investigated that the fan powder obtained from Mersin Çimsataş Company is added to ceramic glazes prepared with frit in different proportions and evaluated as colorant in glazes. The fan powder is calcined at 1000-1100°C, and added to glazes as raw, calcined forms then sintered at different firing temperatures. After sintering, L-a*-b* color parameters of the samples were examined. It was determined that brown tones were obtained in the glaze without creating any crack and fan powder could be used as a coloring raw material for ceramic glazes

Keywords: Glaze, fan powder waste, color parameters.

“Bu makale, 4. International Conference on Material Science and Technology in Kızılcahamam/ANKARA(IMSTEC 2019) kongresinde sözlü sunum yapılmıştır”

1. Giriş

Son yıllarda endüstriyel gelişmelerin hızlanması ile sanayi alanlarında üretim faaliyetleri artmıştır. Artan üretim faaliyetleri hammadde ihtiyacını da beraberinde getirmektedir. Doğal hammadde kaynaklarının sınırlı olması, nakliye sorunu gibi bazı nedenler alternatif hammadde kaynağı arayışına yönlendirmektedir. Bu noktada gündeme gelen konulardan biri de endüstriyel üretim atıklarının değerlendirilmesine yönelik çalışmalardır. Üretim sonrası ortaya çıkan atıkların seramik sırlarında [1-6], seramik bünyelerinde [7-8], camlarda [9-10], cam-seramiklerde [9,11], bims üretiminde [12] kullanımını araştıran çalışmalar literatürde mevcuttur.

Seramik bünye, sır, astar renklendirmelerinde birçok renk verici bileşen tek başına veya diğer renk verici malzemeler ile birlikte kullanılmaktadır [3]. Doğal pigmentler doğada basit oksitler olarak bulunmaktadır [2]. Bazı atıkların yüksek oranda SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O, ZnO vb. içeriyor olması seramik sır ve bünyelerinde kullanılabilme potansiyelini ortaya koymaktadır [13]. Sır bileşiminde atık oranı değiştirilerek mükemmel renk çeşitliliği ve doku elde edilebilir [14].

Demir ve çelik cevherinin zenginleştirmesinde ve üretiminde konsantre atıklar ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada Mersin’de bulunan, Çukurova İnşaat Makinaları San. Ve Tic. A.Ş.’den temin edilen, demir ve çelik cevherinin üretimi sırasında oluşan fan tozu atıklarının renkli sır üretimi için kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sır bileşimlerine %5-15 oranında ilave edilen ham ve kalsine edilen fan tozlarının seramik yüzeylerde 1000°C ve 1100°C’de sinterlenmesi sonucu oluşan renk etkileri araştırılmıştır. Sırlı karoların renk parametrelerini (L, a *, b *) karşılaştırmak için spektrometre kullanılmıştır. Bu atığın seramik sır sektöründe renklendirici olarak kullanılabilmesi, renkli sır üretimine ve ülke ekonomisine katkı sağlayacaktır.

2. Materyal ve Metot

Öncelikle kullanılacak olan konsantre demir ve çelik cevheri atıkları (fan tozu), 3-4 saat boyunca 1000°C ve 1100°C’de Carbolite marka laboratuvar tipi fırında kalsine edilmiştir. Fan tozunun Ekmekçioğulları Metal ve Kimya SAN. TİC. A.Ş.’de ICP-OES ile gerçekleştirilen kimyasal analiz ve elek analiz sonuçları Tablo 1-2’de sunulmuştur. Gizem Frit (Sakarya) firmasından temin edilen transparant ve opak frit bileşimlerine kalsine edilen atıktan ağırlıkça % 5-15 oranında eklenmiştir. Gizem frit firmasından temin edilen fritlerin kimyasal analiz sonuçları Tablo 3’dedir. %92 frit, %8 oranında kaolen ve ham-kalsine edilen fan tozu ilaveli sır bileşimleri engoplu karolar üzerine daldırma yöntemi ile uygulanarak sırlı karolar 1000°C ve 1100°C’de laboratuvar tipi fırında sinterlenmiştir. Renk parametreleri spektrometre ile ölçülmüştür.

Tablo 1. Fan tozunun kimyasal analiz sonuçları

Element	% Miktar
Alüminyum (Al)	0,112
Arsenik (As)	<0,0003
Altın (Au)	<0,0002
Antimon (Sb)	<0,0002
Bakır (Cu)	0,019
Bor (B)	0,020
Baryum (Ba)	0,001
Berilyum (Be)	0,0003
Bizmut (Bi)	<0,0003
Civa (Hg)	<0,003
Çinko (Zn)	0,008
Demir (Fe)	7,58
Fosfor (P)	0,003

Germanyum (Ge)	<0,001
Kalsiyum (Ca)	0,017
Kadmiyum (Cd)	0,0002
Kobalt (Co)	0,001
Krom (Cr)	0,023
Kalay (Sn)	<0,001
Kükürt (S)	0,045
Kurşun (Pb)	<0,0002
İndiyum (In)	0,002
Potasyum (K)	0,036
Magnezyum (Mg)	0,038
Mangan (Mn)	0,106
Molibden (Mo)	0,007
Nikel (Ni)	0,005
Sodyum (Na)	0,253
Selenyum (Se)	<0,001
Silisyum (Si)	0,416
Stronsiyum	<0,0001
Titanyum (Ti)	0,010
Vanadyum (V)	0,001

Tablo 2. Fan tozunun elek analizi sonuçları

Elek analiz aralıkları	% Miktar
+1 mm	5,34
+500 µm	5,30
+212 µm	29,48
+125 µm	45,48
+75 µm	11,43
-75 µm	2,97

Tablo 3. Kullanılan fritlerin oksit bileşimi

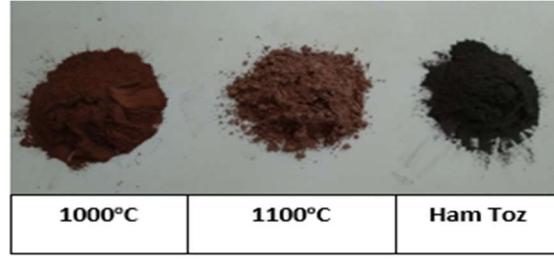
Oksitler	Opak frit	Transparant frit
K ₂ O+Na ₂ O	17,5-18	4,5-5,5
CaO+MgO	3,5-4	7-7,5
Al ₂ O ₃	14-15	10-11
B ₂ O ₃	5-6	19-21
SiO ₂	49-51	56-58
ZrO ₂	8-9	-
Fe ₂ O ₃ +TiO ₂	≤0,1	≤0,1

3. Bulgular

Hazırlanan sır bileşimleri Tablo 4’de verilmiştir. Sırlama ve pişirme sonrası elde edilen sırlı yüzey görüntüleri Şekil 1-4’de sunulmuştur. Minolta C-300 renk ölçüm cihazı ile ölçülen L-a*-b* koordinatları ise Tablo 5-6’da sunulmuştur.

Tablo 4. Hazırlanan bileşimlerin kodlamaları

Değişkenler	Seviyeleri			
	Opak (O)	Transparant (T)	-	-
Frit Türü				
Atık kalsinasyon sıcaklığı (°C)	0	1000	1100	-
Atık katkı miktarı (%)	0	5	10	15
Sinterleme sıcaklığı (°C)	1000	1100	-	-



Şekil 1. Ham halde bulunan, 1000 ve 1100°C'de kalsine edilmiş olan fan tozunun görüntüleri



Şekil 2. 1000°C'de sinterlenen opak sırlı numunelerin görüntüleri



Şekil 3. 1100°C'de sinterlenen opak sırlı numunelerin görüntüleri



Şekil 4. 1000°C'de sinterlenen transparant sırlı numunelerin görüntüleri



Şekil 5. 1100°C'de sinterlenen transparant sırlı numunelerin görüntüleri

Tablo 5. Opak sırlı numunelerin sinterleme sonrası renk ölçüm değerleri

Numuneler	1000°C'de sinterlenen numuneler			1100°C'de sinterlenen numuneler		
	L	a*	b*	L	a*	b*
std	89,62	3,48	6,48	92,56	0,93	1,87
Ham-%5	72,87	8,71	8,93	82,03	4,51	7,80
Ham-%10	73,36	3,33	3,58	83,71	1,43	4,97
Ham- %15	66,58	3,81	3,65	81,54	1,45	7,04
1000°C-%5	68,82	8,57	9,02	86,52	0,34	7,04
1000°C-%10	61,79	9,22	8,45	82,90	2,68	8,62
1000°C-%15	56,34	8,39	7,83	79,46	2,32	8,42
1100°C-%5	67,93	4,22	5,63	83,24	0,52	4,33
1100°C-%10	63,57	4,31	6,30	75,39	0,26	4,13
1100°C-%15	54,07	4,94	6,53	72,21	0,15	4,54

Tablo 6. Transparant sırlı numunelerin sinterleme sonrası renk ölçüm değerleri

Numuneler	1000°C'de sinterlenen numuneler			1100°C'de sinterlenen numuneler		
	L	a*	b*	L	a*	b*
std	87,71	4,50	11,52	91,18	1,19	7,20
Ham-%5	69,54	5,77	11,03	82,08	1,61	9,95
Ham-%10	61,30	3,75	8,04	72,80	2,16	12,74
Ham- %15	55,18	3,65	6,88	62,67	3,62	14,34
1000°C-%5	56,42	12,80	15,53	74,89	3,18	11,61
1000°C-%10	44,54	12,03	12,01	59,19	5,99	12,40
1000°C-%15	41,35	10,72	8,99	55,43	7,57	12,38
1100°C-%5	51,68	4,53	5,83	64,42	2,80	9,69
1100°C-%10	44,42	4,82	4,99	46,82	2,07	7,02
1100°C-%15	40,00	5,93	5,95	38,42	1,45	3,89

4. Tartışma ve Sonuç

Atığın içerdiği demir nedeniyle standarda göre tüm numunelerin L* (açıklık) değerinde bir azalma görülmüştür. L* değerindeki en fazla düşüş standart sıra göre %15 ilaveli sırlarda görülmüştür. Buna göre standart opak sırda L değeri 89,62 iken 1100°C'de kalsine edilen %15 ilave atık içeren numunede bu değer 54,07 bulunmuştur. Transparant standart sırda L değeri 87,71 iken, 1100°C'de kalsine edilen %15 ilave atık içeren numunede bu değer 40,00 olarak bulunmuştur. a* değeri kırmızılık derecesini ve b* değeri de sarılık derecesini göstermektedir. Bu değerlerin yüksek olduğu numunelerinde ilave katkı miktarının yüksek olduğu numunelerde elde edildiği görülmektedir. Çalışma sonucunda seramik karo sırlarında, sır frit bileşimine de bağlı olarak kahve ve gri renk tonlarının kullanıldığı dekorlamalarda renklendirici olarak, Çukurova İnşaat Makinaları San. Ve Tic. A.Ş. firması fan tozu atıklarının özellikleri bozmadan sırda renklendirici hammadde olarak kullanılabilceği tespit edilmiştir. Fan tozunun çok ince taneli olması ve farklı sıcaklıklarda ısı işleme tabi tutulduğunda (1000-1100°C) kahve-gri tonlarını sağlaması önemli avantaj oluşturmuştur. Fan tozu atığının seramik sırlarda renklendirici olarak kullanılması durumunda hem temin edildiği firmanın atık depolama-tozlaşma sorununu ortadan kaldıracak, hem de seramik boya-renklendirici sektörüne katkı sağlayacaktır.

5. Teşekkür

Başta; atığın temin edilmesinde büyük emekleri olan Çukurova İnşaat Makinaları San. Ve Tic. A.Ş.'nin Planlama ve Stok Sorumlusu Hasan YALÇIN'a ve Çimsataş Çevre Sorumlusu, Çevre Mühendisi Ece GÜLER'e; çalışmada kullanılan frit ve desteği için Gizem Frit'e ve Seramik Ar-ge Müdürü Bünyamin ÖZTÜRK'e ve seramik altlıkların temininde yardımcı olan Güray Seramik firmasından Serkan DALKILIÇ'a sonsuz teşekkürler.

6. Kaynaklar

- [1]. Çakı M., "Baca tozlarının sırların renklendirilmesinde kullanılabilirliğinin araştırılması", *Uluslararası Seramik Kongresi* bildiriler kitabı, Türk Seramik Derneği yayınları, 5, 241-249, 1991.
- [2]. Eren Gultekin E., "Fe₂O₃ içeren hammaddelerin şeffaf sırların renklendirme etkisi", *Dicle Üniversitesi Mühendislik dergisi*, 8, 4, 865-870, 2017.

- [3]. Bayer Ozturk Z., Atay B., Çakı M., “Ferrokrom uçucu külünün duvar karosu sıradaki renk etkileri”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri dergisi*, 89-94, özel sayı, 2014.
- [4]. Karasu B., Kaya G., “Potansiyel renklendirici olarak limonitin çeşitli seramik sırlarında değerlendirilmesi”, *4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler kitabı*, 51-58, 2001.
- [5]. Taşçı E., D. Coşkun N., Pekkan K., Uz V., “Doğal zeolitlerin seramik pigment olarak kullanılabilirliği”, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri dergisi*, 14, 213-218, 2014.
- [6]. Yeşilay S., “Mermer atığı ilavesi ile mat sır bileşimlerinin üretimi”, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi dergisi*, 26(3), 123-131, 2018.
- [7]. Kaya G., Çakı M., “Albit flotasyon atıklarının stoneware ve porselen bünyelerin özelliklerine ve mikroyapılarına etkileri”, *Seramik Federasyonu dergisi*, 4, 79-85, 2004.
- [8]. Bayer Ozturk Z., Eriş M., “Usage of wastes of Nevşehir stone cladding in floor tile compositions”, *İmstec 2016 Bildiriler kitabı*, 391-394, 20016.
- [9]. Pelino M., “Recycling of Zinc hydrometallurgy wastes in glass and glass ceramic materials, ‘*Waste Management*’”, 20, 561-568, 2000.
- [10]. Park, Heo J. YJ., “Nucleation and crystallization kinetics of glass derived from in cinerator flyash waste”, *Ceramics International*, 28, 669-673, 2002
- [11]. Erol M., Genç A., Övecoğlu M.L., Yücelen E., Küçükbayrak S., Taptık Y., “Characterization of a glass ceramic produced from thermal power plan fly ashes”, *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 2209-2214, 2002.
- [12]. Arslan L., Sağlar B., Toprakçı O., Aycan Ş., Bağren M.N., Bayer Ozturk Z., “Beton karışımlarında uçucu küllerin ve çinko cevheri atığının kullanımı”, *Imstec 2017 Bildiriler kitabı*, 603, 2017.
- [13]. Kılınç Mirdalı N., İşler F., “Kromit atığının duvar karosu sırlarında renklendirici olarak değerlendirilmesi”, *Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, 17-1, 11-21, 2008.
- [14]. Da Silva R.C., Pionaro S.A., Tebcherani S.M., “Preparation and characterization of glazes from combinations of different industrial wastes”, *Ceramics International*, 38, (4), 2725-2731, 2012.