



# YÜKSEK HIZLI OKSİ YAKIT İLE ÜRETİLEN WCCo-Mo ESASLI KAPLAMALARIN MİKROYAPI KARAKTERİZASYONU

## MICROSTRUCTURE CHARACTERIZATION OF WCCo-Mo BASED COATINGS PRODUCED USING HIGH VELOCITY OXYGEN FUEL

Serkan ISLAK<sup>1\*</sup>, Durmuş KIR<sup>2</sup>, Soner BUYTOZ<sup>3</sup>, Cihan ÖZORAK<sup>1</sup>, Mehmet AKKAŞ<sup>4</sup>, Uğur ÇALIGÜLÜ<sup>3</sup>, M. Mustafa YILDIRIM<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik-Mimarlık Fak, Kastamonu Üniversitesi, Kastamonu, Türkiye.  
serkan@kastamonu.edu.tr, ozorak@kastamonu.edu.tr

<sup>2</sup>Hereke Meslek Yüksekokulu, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.  
durmuskir@gmail.com

<sup>3</sup>Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Teknoloji Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye.  
sbuytoz@firat.edu.tr, ucaligulu@firat.edu.tr

<sup>4</sup>Cide Rifat Ilgaz Meslek Yüksekokulu, Kastamonu Üniversitesi, Kastamonu, Türkiye.  
mehmetakkas@kastamonu.edu.tr

<sup>5</sup>Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, Türkiye.  
mmyildirimprof@gmail.com

Geliş Tarihi/Received: 16.12.2014, Kabul Tarihi/Accepted: 16.01.2015

\* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2015.56933

Özel Sayı Makalesi/Special Issue Article

### Öz

Bu çalışma, yüksek hızlı oksijen yakıt (HVOF) ısı püskürtme yöntemi ile SAE 4140 çeliği üzerinde üretilen WCCo-Mo kompozit kaplamaların mikroyapısal özelliklerini araştırmak için yapılmıştır. Bu amaç için WCCo tozlarına ilave edilen Mo miktarı % ağırlıkta 10, 20, 30 ve 40 olarak değiştirilmiştir. Kaplamalar, faz bileşimi, mikroyapı ve sertlik özellikleri açısından karşılaştırılmıştır. Kaplama tabakalarının faz bileşimi ve mikroyapısı X-ışını difraktogramı (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. XRD sonuçları, WCCo-Mo kaplama tabakasının WC, W<sub>2</sub>C, Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, Mo<sub>2</sub>C, MoO<sub>2</sub>, Mo ve Co fazlardan oluştuğunu göstermiştir. Kaplamaların sertliği Mo artışı ile artmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Mo, WCCo, HVOF, Mikroyapı, Sertlik

### Abstract

The present study has been carried out in order to investigate the microstructural properties of WCCo-Mo composite coatings deposited onto a SAE 4140 steel substrate by high velocity oxygen fuel (HVOF) thermal spray. For this purpose, the Mo quantity added to the WCCo was changed as 10, 20, 30 and 40 wt. % percents. The coatings are compared in terms of their phase composition, microstructure and hardness. Phase compound and microstructure of coating layers were examined using X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM). XRD results showed that WCCo-Mo composite coatings were mainly composed of WC, W<sub>2</sub>C, Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, Mo<sub>2</sub>C, MoO<sub>2</sub>, Mo and Co phases. The average hardness of the coatings increased with increasing Mo content.

**Keywords:** Mo, WCCo, HVOF, Microstructure, Hardness

## 1 Giriş

WCCo esaslı kaplamalar ısı püskürtme teknolojilerinde yaygın olarak üretilen kaplamalardır. Bu ısı püskürtme tekniklerinden yüksek hızlı oksijen yakıt (HVOF) yöntemi yüksek hızı sebebiyle WCCo esaslı tozların kaplanması en iyi metotlardan biridir. Ayrıca düşük sıcaklık sebebiyle WC'ün bozulmasına da imkân vermez. Yüksek sertlik, aşınma direnci ve iyi dayanımdan dolayı WCCo kaplamalar birçok aşınma endeksli alanda kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu kaplamalar elektrolitik olarak kaplanmış sert krom kaplamalara alternatif olarak da kullanılmaktadır. Co sert WC taneciklerini bağlayıcı görev yapmaktadır. WCCo esaslı kaplamaların abrasiv aşınma direnci çok yüksektir. Fakat bu kaplamaların metallere arasındaki aşınma da çok da iyi olmadığı aşıkardır. Bu yüzden bu kaplamalar sürtünme katsayısını düşürücü malzemenin eklenmesi gerekmektedir [1]-[3].

Molibden refrakter bir metaldir. Elementel biçimde o yumuşaktır. Yüksek sıcaklıklardaki işlemlerde, o ince bir oksit tabakası yani MoO<sub>2</sub>'i oluşturur. Bu oksit tabakası malzemenin

kısmen sertliğini arttırmasının yanında, en önemli olay sürtünme katsayısındaki azalmadır. Metal yüzeyleri arasında meydana gelen kaymalı aşınmada Mo esaslı kaplamalar uygun malzeme olmaktadır [4],[5]. Bu özelliklerinden dolayı Mo esaslı kaplamalar otomotiv endüstrisinde kullanılan parçalar için uygundur.

Bu çalışmada WCCo esaslı kaplama tozlarına farklı oranlarda Mo tozu ilave ederek HVOF ile üretilen kaplamaların mikroyapı ve sertlik değişimi deneysel olarak incelenmiştir. Mikroyapı özellikleri taramalı elektron mikroskopu kullanılarak incelenmiş olup, faz oluşumu ise X-ışını difraktogramı ile incelenmiştir. Kaplamaların sertlikleri mikrosertlik ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Daha sonraki bir çalışmada kaplamaların aşınma özellikleri de incelenecektir.

## 2 Deneysel Çalışmalar

SAE 4140 çeliğinin yüzeyinde WCCo-Mo esaslı kaplamaların üretilmesinde yüksek hızlı oksijen yakıt (HVOF) püskürtme yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan alt tabakanın ve tozların kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir. WCCo tozlarının olup ortama tane boyutu -45+15 µm olup, Mo tozunun ortalama

tane boyutu ise  $-53+20 \mu\text{m}$ 'dir. WCCo tozu içerisinde ağırlıkça % olarak 10, 20, 30 ve 40 oranlarında Mo tozu ilave edilmiştir. WCCo-Mo tozları toz karıştırma mikserinde, karışım homojen olacak şekilde 20 d/dk hızda 30 dakika süreyle karıştırılmıştır. Kaplama tozlarının alt tabakaya iyi bağlanmasını sağlamak için %80 Ni ve %20 Cr bileşimine sahip NiCr tozu kullanılmıştır.

Tablo 1: Alt tabaka ve kaplama tozlarının kimyasal bileşimi.

Kimyasal bileşim (% ağı.)	SAE 4140	WCCo Tozu	Mo Tozu
C	0.40	6	-
Mn	0.80	-	-
Si	0.20	-	-
Cr	1	-	-
Fe	Kalan	-	-
Mo	0.20	-	99.9
W	-	82	-
Co	-	12	-

$\emptyset 20 \times 100$  mm ölçülerinde kullanılan alt tabakalar aseton çözeltisinde temizlendikten sonra kaplama tabakasının daha iyi bağlanması için 24-35 mesh arasındaki tane boyutuna sahip  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kumu ile kumlama işlemine tabi tutuldu. Kaplamaların üretiminde Metco Diamond Jet (DJ) 2600 HVOF püskürtme sistemi kullanılmıştır. Kaplama işleminde kullanılan püskürtme parametreleri Tablo 2'de verilmiştir. Kaplanacak alt tabakalar torna tezgâhının aynasına bağlanarak kaplama işlemi gerçekleştirildi. Toz taşıyıcı gaz olarak azot kullanıldı ve kaplama işleminden sonra alt tabakalar yüksek basınçlı hava jetleri ile soğutuldu. Her bir kaplamada, mikroyapı ve faz analizi için taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını difraksiyonu (XRD) analizlerden faydalanılmıştır. Sertlik ölçümü kaplamanın üst yüzeyinden alt malzemeye doğru bir hat boyunca 10 sn bekleme süresinde ve 200 g yük ile dijital mikrosertlik cihazıyla (SHIMADZU) yapılmıştır.

Tablo 2: Püskürtme parametreleri.

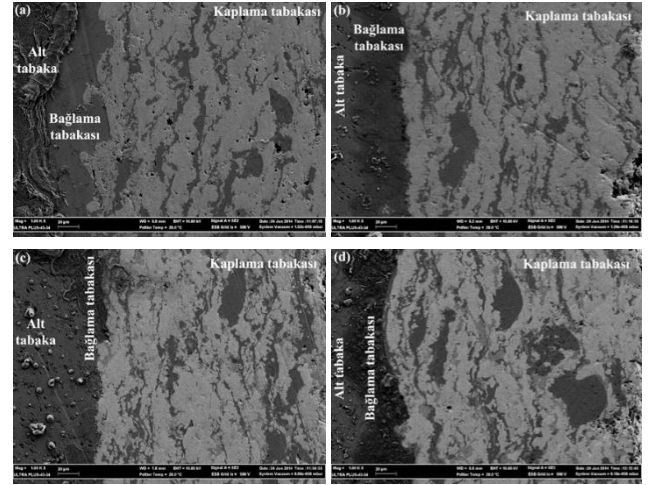
Kaplama Kalınlığı	200-250 $\mu\text{m}$
Bağlayıcı toz adı ve tabaka kalınlığı	NiCr (80/20), 50 $\mu\text{m}$
O <sub>2</sub> akışı (l/dk.)	240
Fuel gaz (Hidrojen) akışı (l/dk.)	600
Toz besleme miktarı (g/dk.)	75
Püskürtme mesafesi (mm)	250
Taşıyıcı gaz (N <sub>2</sub> ) akışı (l/dk.)	16

### 3 Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1 Mikroyapı

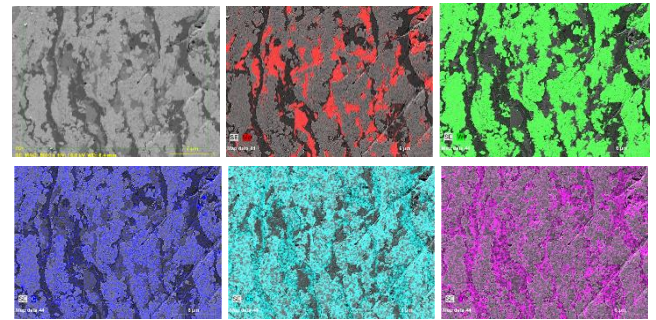
Şekil 1'de HVOF yöntemi ile SAE 4140 çeliğinin yüzeyinde üretilen WCCo-Mo esaslı kaplamalarının kesitten alınan SEM fotoğrafları görülmektedir. WCCo-Mo kaplama kalınlığı ortalama 200-250  $\mu\text{m}$  ve Ni-Cr bağlayıcı tabaka ise ortalama 50  $\mu\text{m}$  olarak SEM fotoğraflarından görülmektedir. Kaplamaların yoğun ve kaplama tabakasının alt malzemeye çok ince bir temasla bağlandığı SEM fotoğraflarından anlaşılmaktadır. Kaplama ve alt tabaka arasında NiCr arayüzey sayesinde iyi bir bağlanma mevcuttur. Kaplamalar çatlaksız olup, kısmen gözenek mevcuttur. Mo ilavesi arttıkça gözenek miktarının azaldığı yine SEM fotoğraflarından görülmektedir. Yani burada Mo'un dolgulama işlevi gördüğü anlaşılmaktadır. Kaplamada molibden nispeten homojen olarak dağılmıştır. Homojen

olarak dağılmasına toz karıştırma mikserinde yeterli karıştırma ve tozların püskürtülmesi esnasında Mo tozlarının yeterince ergimesi olabilir [6]. Ayrıca kaplama bölgesinin, tabakalı bir yapıya sahip olduğu SEM fotoğraflarından görülmektedir.



Şekil 1: Kaplamaların SEM görünümü. (a): WCCo, (b): WCCo-%10 Mo, (c): WCCo-%20 Mo ve (d): WCCo-%40 Mo.

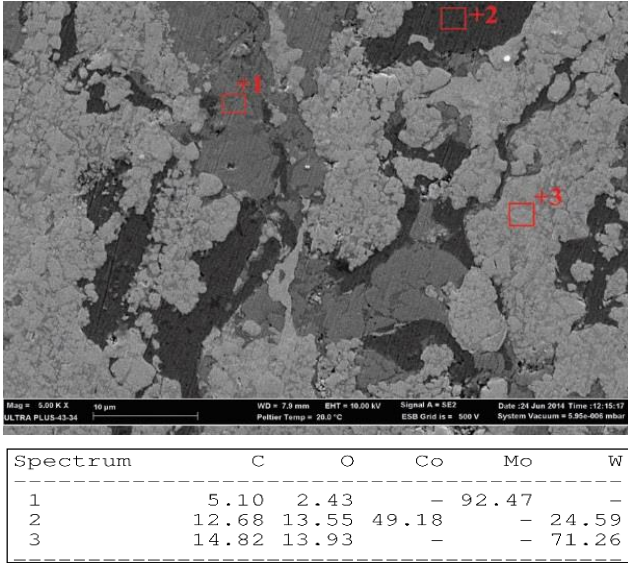
En az iki bileşenli malzemelerde, bileşenlerin birbiri içerisinde dağılımı malzemenin hem fiziksel hem de mekanik olarak önem arz etmektedir. Molibdenin WCCo-Mo kaplamalarında dağılım özelliğini incelemek için yapılan MAP analizi Şekil 2'de verilmiştir. Ayrıca diğer faz bileşenlerinde dağılımı bu analizde görülmektedir. Bu analiz sonucuna göre Mo, kaplamada homojen bir dağılım göstermiştir. WCCo alaşım tozu olduğu için W ve Co ve karbürlerinin homojen dağılımı normal bir durumdur. Zaten W ve Co benzer bölgelerde konumlanmışlardır. Molibdenin konumlandığı bölgelerde oksit elementinin yoğunluğu ayrıca göze çarpmaktadır. Bu durum molibden oksitlerin oluşumunun da bir göstergesi olarak verilebilir. Yine karbonun MAP fotoğrafına bakıldığında molibdenin bulunduğu bazı yerlerde çakışmalar olduğu göze çarpmaktadır. Bu molibden karbürlerinde kaplama tabakasında oluşmuş olabileceğini göstermektedir. Tüm bu faz oluşumları Şekil 4'te verilen XRD analizi ile de örtüşmektedir.



Şekil 2: WCCo-%40 Mo kaplama tabakasının MAP analizi.

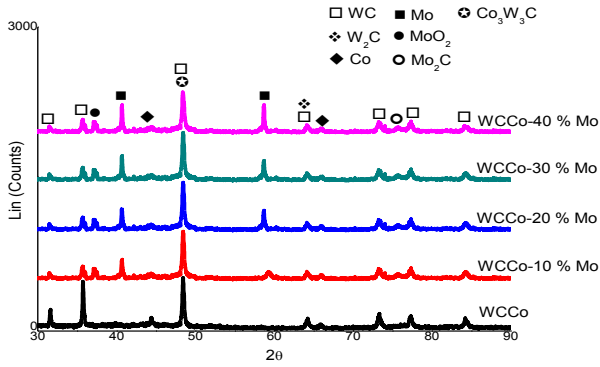
Şekil 3'te WCCo-%40 Mo kaplama tabakasının EDS analizi verilmiştir. Kaplamada üç farklı bölge mevcuttur. 1'nolu bölge (orta gri renkli) yüksek miktarda Mo ve az miktarda C ve O bileşimine sahiptir. 2'nolu bölge (koyu gri renk) yüksek miktarda Co ve orta derecelerde de W, C ve O içermektedir. Son olarak 3'nolu bölge (açık gri renkte) yüksek miktarda W ve az miktarda C ve O içermektedir. Molibdenli bölgede

karbonun varlığı WC'ün püskürtme işlemi esnasında kısmen çözündüğünü göstermektedir.



Şekil 3: WCCo-%40 Mo kaplama tabakasının EDS analizi.

HVOF ile üretilen WCCo-Mo kaplamaların XRD grafiği Şekil 4'te verilmiştir. Kaplama tabakasında WC, W<sub>2</sub>C, Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, Mo<sub>2</sub>C, MoO<sub>2</sub>, Mo ve Co fazları oluşmuştur. Grafikten baskın fazların WC ve Mo olduğu görülmektedir. Püskürtme işlemi esnasında dekarburizasyon sonucunda WC fazı, W<sub>2</sub>C fazına dönüşmüştür. Çok az oranda Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C üçlü fazı oluşmuştur. Mo ilave miktarı arttıkça W, C ve Co elementlerinin oluşturduğu fazlarının şiddetlerinde az miktarda azalma meydana gelmiştir. Yüksek sıcaklıklarda oluşması muhtemel olan MoO<sub>2</sub> fazı kaplama tabakasında oluşmuştur. Yine WC fazının dekarburizasyonu sonucu serbest kalan karbon Mo<sub>2</sub>C karbürünün oluşumunu sağlamıştır [7].

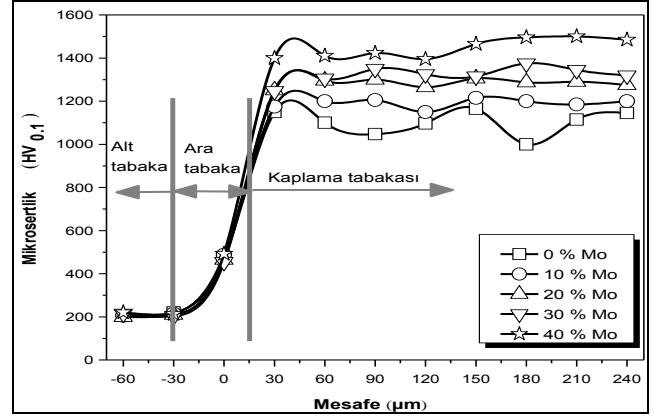


Şekil 4: WCCo-Mo kaplamalarının XRD grafiği.

### 3.2 Mikrosertlik

Şekil 5'te WCCo-Mo kaplamalarının mikrosertlik grafiği verilmiştir. Sertlik ölçümleri alt tabaka-kaplama kesitinden bir hat boyunca 30 µm aralıklarla alınmıştır. Alt tabakanın sertliği yaklaşık 210 HV<sub>0.1</sub>'dir. Ara yüzeydeki sertlik 400-600 HV<sub>0.1</sub> olarak değişmiştir. Kaplama tabakasının sertliği 1050-1500 HV<sub>0.1</sub> aralığında Mo ilavesine bağlı olarak değişmiştir. Mo katkısız kaplamanın ortalama sertliği 1100 HV<sub>0.1</sub>'dir. Mo ilavesine göre %10, %20, %30 ve %40 Mo katkılı kaplamaların sertlikleri sırasıyla 1210 HV<sub>0.1</sub>, 1300 HV<sub>0.1</sub>, 1350

HV<sub>0.1</sub> ve 1500 HV<sub>0.1</sub>'dir. Kaplamaların sertlikleri alt tabakaya göre 5-7 kat daha yüksektir. Bu artış kaplama tabakasında oluşan karbür ve sert fazların varlığı ile ilişkilidir. Molibdenin ilavesi MoO<sub>2</sub> fazının oluşumuna neden olmuş ve neticede sertliğin artmasına katkıda bulunmuştur[4],[5]. Mo ilavesiyle gözenek miktarındaki azalmada sertliklerin artışında etkili olmuştur.



Şekil 5: WCCo-Mo kaplamalarının mikrosertlik grafiği.

## 4 Genel Sonuçlar

HVOF ile SAE 4140 çeliği yüzeyinde WCCo-Mo kaplamaları başarıyla üretilmiştir. SEM fotoğrafları molibdenin mikroyapıda homojen olarak dağıldığını göstermiştir. Molibdenin artışıyla kaplamadaki gözenek miktarında azalma olmuştur. Bu durum molibdenin dolgunula vazifesi görmesiyle ilişkilendirilmiştir. Mikroyapıda ikili ve üçlü karbür ve sert fazların olduğu XRD analizi ile tespit edilmiştir. Kaplamaların mikrosertlikleri 1050-1500 HV<sub>0.1</sub> aralığında değişmiştir. Bu değerler alt malzemeye göre 5-7 kat daha yüksek değerlerdir. Bu sertlik artışı kaplama tabakasında oluşan sert metalografik fazlarla ilişkilendirilmiştir.

## 5 Teşekkür

HVOF numunelerinin elde edilmesinde yardımcı olan Plazma Teknik Sert Metal ve Seramik Kaplama San. Tic. A.Ş.'ye teşekkür ederiz.

## 6 Kaynaklar

- [1] Wayne SF, Sampath S. "Structure-Property Relationship in Sintered and Thermally Sprayed WC-Co". *Journal of Thermal Spray Technology*, 1(4), 307-315, 1992.
- [2] Stewart DA, Shipway PH, McCartney DG. "Abrasive Wear Behaviour of Conventional and Nanocomposite HVOF-Sprayed WC-Co Coatings". *Wear*, 225-229(2), 789-798, 1999.
- [3] Shipway PH, McCartney DG, Sudaprasert T. "Sliding wear Behavior of Conventional and Nanostructured HVOF Sprayed WC/Co coatings". *Wear*, 259(7-12), 820-827, 2005.
- [4] Laribi M, Mesrati N, Vannes AB, Treheux D. "Adhesion and Residual Stresses Determination of Thermally Sprayed Molybdenum on Steel". *Surface and Coatings Technology*, 166(2-3), 206-212, 2003.
- [5] Hwang B, Lee S, Ahn J. "Correlation of Microstructure and Wear Resistance of Molybdenum Blend Coatings Fabricated by Atmospheric Plasma Spraying". *Materials Science and Engineering: A*, 366(1), 152-163, 2004.

- [6] Sidhu TS, Prakash S, Agrawal RD. "Characterisations of HVOF Sprayed NiCrBSi Coatings on Ni- and Fe-Based Superalloys and Evaluation of Cyclic Oxidation Behaviour of Some Ni-Based Superalloys in Molten Salt Environment". *Thin Solid Films*, 515(1), 95-105, 2006.
- [7] Islak S, Buytoz S. "Microstructure Properties of HVOF-Sprayed NiCrBSi/WCCo-Based Composite Coatings on AISI 1040 Steel". *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 7(11-12), 900-903, 2013.