

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALÜMİNA İLAVESİNİN YSZ TERMAL BARIYER
KAPLAMALARIN MİKROYAPI VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ser.Müh. Ufuk SARAL

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr Nil TOPLAN

Haziran 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALÜMİNA İLAVESİNİN YSZ TERMAL BARIYER
KAPLAMALARIN MİKROYAPI VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ser.Müh. Ufuk SARAL

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Bu tez 18 / 06 /2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Yrd. Doç. Dr.
Nil TOPLAN
Jüri Başkanı**

**Doç. Dr.
Ahmet TÜRK
Üye**

**Yrd. Doç. Dr.
Ramazan YILMAZ
Üye**

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin yönetimini üstlenen, maddi manevi her türlü desteği vererek çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan saygıdeğer hocam Yrd.Doç.Dr. Nil TOPLAN'a şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmamın yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, çalışma boyunca her türlü teşvik ve fedakarlığı esirgemeyen değerli hocam Doç.Dr. Fatih ÜSTEL'e sonsuz teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Oğuz GÜLER'e, Arş. Gör. Ramazan KARSLIOĞLU'na, Teknisyen Ebubekir CEBECİ ve Teknisyen Ersan DEMİR'E sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans bursiyeri olarak çalışmalarına maddi olarak destek veren SAÜ-Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı yetkililerine teşekkür ederim.

Bugünlere ulaşmamda kuşkusuz en büyük pay sahibi olan ve her türlü konuda desteklerini gördüğüm aileme teşekkürlerimi sunarım.

UFUK SARAL

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xvi
ÖZET.....	xviii
SUMMARY.....	xix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
TERMAL PÜSKÜRTME KAPLAMA.....	4
2.1. Giriş.....	4
2.2. Termal Püskürtme Kaplama Teknikleri.....	7
2.2.1. Alev püskürtme süreçleri.....	7
2.2.2. Elektrik ark süreci.....	8
2.2.3. Plazma püskürtme süreçleri.....	9
2.2.4. Kinetik enerji süreçleri.....	9
2.3. Termal Püskürtme Kaplama Süreci.....	10
2.3.1. Termal püskürtme kaplamada kullanılan yüzey aşındırma malzemeleri.....	14
2.4. Plazma Püskürtme Kaplama Tekniği.....	15
2.4.1. Plazmanın tanımı ve oluşumu.....	17
2.4.2. Plazma gazları.....	18
2.4.3. Plazma püskürtme kaplama sistemi.....	19

2.4.3.1. Püskürtme tabancası.....	19
2.5. Plazma Püskürtme Teknolojisinde Kullanılan Kaplama Tozları.....	21
2.5.1. Kaplama tozlarının özellikleri.....	22
2.5.1.1. Toz morfolojisi	23
2.5.1.2. Toz tane boyutu.....	25
2.5.1.3. Tozun akış davranışı.....	26
2.5.1.4. Toz akış yoğunluğu.....	27
2.6. Plazma Püskürtme Kaplama Tekniklerinin Sınıflandırılması.....	27
2.7. Plazma Kaplamaların Temel Özellikleri.....	29
2.7.1. Mikroyapı.....	29
2.7.2. Yoğunluk ve porozite.....	31
2.7.3. Yapışma mukavemeti.....	32
2.7.4. Kaplama kalınlığı.....	33
2.7.5. Sertlik.....	33
2.7.6. Termal genleşme ve termal iletkenlik.....	33
2.7.7. Sıcaklık	34
2.8. Plazma Püskürtme Kaplamaların Endüstriyel Kullanım Alanları.....	35
BÖLÜM 3.	
TERMAL BARIYER KAPLAMA PROSESİ	43
3.1. Termal Bariyer Kaplama Sistemi.....	43
3.2. Termal Bariyer Kaplamalara Neden İhtiyaç Duyulur?.....	47
3.3. Termal Bariyer Kaplama Üretimi.....	48
3.4. Plazma Püskürtmeli Termal Bariyer Kaplamaların (ZrO ₂ -ağ. % 8 Y ₂ O ₃) Mekanik Özellikleri.....	52
3.4.1. Mekanik özelliklerin deneysel teknikler ile elde edilmesi.....	53
3.4.1.1. Mukavemet testi.....	53
3.4.1.2. Kırılma tokluğu tespiti.....	54
3.4.1.3. Yorulma (yavaş çatlak büyümesi) tespiti.....	58
3.5. Termal Bariyer Kaplamalarda Termal Şok Testi.....	61
3.6. Termal Bariyer Kaplamalardaki Hata Türleri.....	64
3.6.1. Termal çevrim sonrası ara yüzeyde termal büyüyen oksit	

(TGO) oluşumu.....	65
BÖLÜM 4.	
ZİRKONYA ve ALÜMİNA SERAMİKLER.....	68
4.1. Zirkonya.....	68
4.1.1. Zirkonyanın kristal yapısı.....	69
4.1.2. Zirkonyanın üretimi.....	70
4.1.2.1. Zirkondan zirkonya üretimi.....	70
4.1.2.1.1. Zirkonun ısı bozunması.....	71
4.1.2.1.2. Kuvvetli bir alkali oksit ilavesiyle bozunma....	71
4.1.2.1.3. Fluosilikat ilavesiyle bozunma.....	73
4.1.2.1.4. Kalsiyum oksit (kireç taşı) ilavesiyle ergitme..	73
4.1.3. Zirkonyanın kullanım yerleri.....	75
4.1.4. Zirkonyanın stabilizasyonu.....	76
4.1.4.1. Kısmen stabilize edilmiş zirkonya (PSZ).....	77
4.1.4.2. $ZrO_2 - Y_2O_3$ sistemi.....	79
4.1.5. YSZ tozlarının üretimi.....	82
4.1.5.1. YSZ tozlarının in-situ kararlaştırıcı prosesi ile üretimi.....	82
4.1.5.2. YSZ tozlarının hidrotermal prosesle hazırlanması.....	82
4.1.5.3. YSZ tozlarının sol-jel (pechini method) prosesi ile üretimi.....	84
4.2. Alümina.....	86
4.2.1. Alümina'nın özellikleri.....	87
4.2.2. Alümina üretimi.....	88
4.2.2.1. Asidik yöntemler.....	89
4.2.2.2. Elektrotermik yöntemler.....	90
4.2.2.3. İndirgenme metodu.....	91
4.2.2.4. Kavurma metodu.....	91
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	93
5.1. Çalışmanın Amacı.....	93

5.2. Kullanılan Deney Malzemeleri.....	95
5.2.1. Altlık malzemesi.....	95
5.2.2. Kaplama tozları.....	95
5.3. Kaplama Tozu Bileşimleri.....	96
5.4. Termal Bariyer Kaplamaların (YSZ-Al ₂ O ₃) Üretimi.....	97
5.4.1. Altlık yüzeyinin hazırlanması.....	97
5.4.2. Plazma püskürtme kaplama tekniğiyle gerçekleştirilen kaplama işlemi.....	98
5.5. Termal Bariyer Kaplamaların (YSZ-Al ₂ O ₃) Karakterizasyonu.....	99
5.5.1. Metalografik çalışmalar.....	99
5.5.1.1. Optik mikroskop ile yapılan metalografi çalışmaları.....	99
5.5.1.2. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan mikroyapı analizi.....	100
5.5.2. Yüzey pürüzlülüğü.....	100
5.5.3. Sertlik ölçümü.....	100
5.5.4. X-Işınlari difraktometresi analizleri.....	101
5.5.5. Termal şok deneyi.....	101
5.5.6. Yoğunluk ölçümü.....	103
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME.....	105
6.1. Kaplama Tozlarının Mikroyapısı ve Karakterizasyonu.....	105
6.2. Kaplamaların Yüzey Pürüzlülüğü.....	111
6.3. Kaplamaların Mikroyapısı.....	112
6.4. Kaplamaların XRD İncelemeleri.....	124
6.5. Kaplama Kalınlığı.....	126
6.5. Kaplama Sertliği.....	126
6.6. Yoğunluk.....	128
6.7. Kırık Yüzey İncelemeleri.....	131
6.8. Termal Şok (Çevrim).....	135
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	143

7.1. Sonuçlar	143
7.2. neriler	145
KAYNAKLAR.....	147
ÖZGEÇMİŞ.....	154

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

APS	: Atmosferik plazma püskürtme
ASTM	: Amerikan standart
A _{eff}	: Etkin alan
c _c	: Spesifik ısı, J/kg-°C
DCB	: Çift konsol giriş
E	: Elastik modül, (GN/ m ²)
E _c	: Young modülü, GPa
E _d	: Disosiasyon enerjisi
EB-PVD	: Elektron beam fiziksel buhar biriktirme
FLP	: Alev sprej (tel ve toz)
H	: Sertlik, (HV)
HK	: Knoop sertlik değeri
HPPS	: Yüksek güç plazma püskürtme
HVOF	: Yüksek hızlı oksiyakıt püskürtme
HV	: Vickers sertlik değeri
KSZ	: Kısmen stabilize zirkonya
K _{IC}	: Kırılma tokluğu, MPa
k _c	: Termal iletkenlik, W/m-°C
L	: Boy, (mm)
LPPS	: Düşük basınçta plazma püskürtme
m	: Weibull modülü
m _k	: Kuru ağırlık, (gr)
m _s	: Sudaki ağırlık, (gr)
P	: Uygulanan yük, (N)
% R.Y	: Relatif yoğunluk
T	: Kalınlık, (mm)

SEVNB	: Tek kenarda V çentikli kiriş
SD	: Sprey doğrultusu
sg	: Gerilme ölçme cihazları
TBK	: Termal bariyer kaplama
TGO	: Termal büyüyen oksit
TZP	: Tetragonal zirkonya polikristal
VPS	: Vakum plazma püskürtme
ν_c	: Poisson oranı
V_{eff}	: Efektif hacim
W	: Genişlik, (mm)
YSZ	: Yitriya stabilize zirkonya
ρ	: Yoğunluk, (gr/cm^3)
ρ_B	: Bulk yoğunluk, (gr/cm^3)
ρ_T	: Teorik yoğunluk, (gr/cm^3)
α_c	: Termal genişleme katsayısı, ($10^{-6}/^{\circ}C$)
σ_r	: Kalıntı gerilme
ΔT_c	: Sıcaklık değişimi, ($^{\circ}C$)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Termal püskürtme kaplamanın tarihsel gelişimi.....	5
Şekil 2.2.	Termal püskürtme kaplama prosesinin şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.3.	Termal püskürtme kaplama prosesinin genel gösterimi.....	13
Şekil 2.4.	Termal püskürtme toz prosesinin tipik şekli ve kaplamada oluşan yapılar.....	14
Şekil 2.5.	Plazma püskürtme sistemi.....	16
Şekil 2.6.	Plazma püskürtme kaplama prosesinin prensibi.....	20
Şekil 2.7.	Plazma püskürtmede yüzeye çarpan bir tanecin görünümü.....	20
Şekil 2.8.	Plazma püskürtme teknolojilerinde kullanılan kaplama malzemeleri	22
Şekil 2.9.	Toz morfolojileri (şematik).....	24
Şekil 2.10.	Üretim yöntemine bağlı olarak elde edilen toz morfolojileri.....	25
Şekil 2.11.	Termal püskürtme yöntemine bağlı olarak kullanılan toz tane boyutu dağılımı.....	26
Şekil 2.12.	Plazma püskürtme tekniğinin sınıflandırılması.....	28
Şekil 2.13.	Tipik bir plazma püskürtme kaplamaya ait mikroyapının şematik olarak gösterilişi.....	31
Şekil 2.14.	Bir plazma püskürtme kaplamada yapının ve mevcut gözeneklerin gösterilişi	32
Şekil 2.15.	Termal püskürtme yöntemlerinin çalışma sıcaklıkları.....	34
Şekil 2.16.	Plazma püskürtmenin genel kullanım alanları.....	36
Şekil 2.17.	Termal bariyer kaplanmış gaz türbin geçiş borusu (solda), termal bariyer kaplanmış türbin palesi (sağda).....	38
Şekil 2.18.	Basit bir gaz türbininin şekli.....	39
Şekil 2.19.	Gaz türbin motorlarında kullanılan malzemelerin yıllara göre gelişimi.....	40

Şekil 2.20.	Gaz türbinlerinde kaplama uygulanan bölgeler.....	40
Şekil 2.21.	Termal bariyer kaplanmış dizel motor pistonları.....	41
Şekil 3.1.	Tipik TBK sistemi 3 katmandan oluşur.....	43
Şekil 3.2.	Çeşitli malzemelerin termal genleşme katsayıları, termal iletkenlikleri.....	46
Şekil 3.3.	APS ve EB-PVD ile üretilmiş kaplamanın mikroyapısı ve termal iletkenlik değerleri.....	49
Şekil 3.4.	Gaz türbini mühendislik uygulamaları için termal bariyer kaplama kesiti ve türbin palesi.....	50
Şekil 3.5.	Atmosferik plazma püskürtme ile kaplanmış TBK'nın SEM ve makro görüntüsü.....	51
Şekil 3.6.	EB-PVD yöntemi ile kaplanmış TBK'nın SEM ve makro görüntüsü.....	51
Şekil 3.7.	Plazma Sprey tekniği ile püskürtülmüş ZrO_2 - ağı. %8 Y_2O_3 Y_2O_3 TBK sisteminin Beş farklı yükleme etkisi altında farklı numune konfigürasyonu ve yükleme şekilleri (SD: sprej doğrultusu, sg: gerilme ölçme cihazları).....	54
Şekil 3.8.	TBK sistemin kırılma tokluğu ölçümü için şematik olarak gösterimi a)mod-I simetrik b) mod-II asimetrik 4 nokta eğme yükleme test sistemi.....	55
Şekil 3.9.	Test numunelerinin kırılma modları ve kırılma yüzeyleri.....	55
Şekil 3.10.	TBK'ların kırılma tokluğu mod-I ve mod-II için SEVNB eğme numunelerinin ölçüm sonuçları (K_{IC} : $1.15 \pm 0,07$ (25 °C), $(1,03 \pm 0,07$ (800°C), $0.98 \pm 0,13$ (1316 °C) $MPa\sqrt{m}$) (K_{IC} : $0.73 \pm 0,10$ (25 °C), $(0.65 \pm 0,04$ (1316 °C) $MPa\sqrt{m}$).....	56
Şekil 3.11.	Weibull mukavemet dağılımı.....	59
Şekil 3.12.	TBK'lı numunelerin boyutlarının mukavemeti üzerinde a) efektif alan ve b) efektif hacim etkisi. (Mukavemetin önceden tahmini $m=10$ için belirlenmiştir).....	60
Şekil 3.13.	ZrO_2 -%8 Y_2O_3 (plazma ile püskürtülmüş) termal bariyer kaplamalarda mekanik özellikler üzerinde doğrultunun etkisi için a) kırılma tokluğu üç doğrultuda ölçüm şekli b) knoop sertliği ölçüm şekli.....	60

Şekil 3.14.	Sistematik termal şok düzeneği (Burner ısıtma).....	62
Şekil 3.15.	Burner ısıtma termal şok düzeneğinin makro görüntüsü.....	63
Şekil 3.16.	IN 738 altlık üzerine YSZ kaplamanın a) termal şok (çevrim) öncesi ve b) termal şok (Çevrim) sonrası mikroyapısı.....	63
Şekil 3.17.	Termal çevrim sonrası ara yüzeyde TGO oluşumu ve gelişimi....	66
Şekil 3.18.	Bağ-kaplama/üst-kaplama ara yüzünde TBK içerisinde 1050 °C’ de 18 saat ısıl muameleye tabii tutulduktan sonraki ısıl büyümeli oksit ölçek.....	66
Şekil 3.19.	Termal yük uygulanmış TBK içerisindeki arayüzey ayrılması.....	67
Şekil 4.1.	Zirkonyanın kafes yapıları ve faz dönüşümleri.....	69
Şekil 4.2.	Alkali oksit ve fluosilikat ilavesi ile parçalama yöntemleri kullanılarak $ZrSiO_4$ ’ dan ZrO_2 üretimi için basit akış şeması.....	72
Şekil 4.3.	Zirkonyaya yitriya ilavesi ve oksijen boşluğu oluşumu (YSZ yapısı florit yapısına benzer).....	80
Şekil 4.4.	ZrO_2 - Y_2O_3 ikili denge diyagramı.....	81
Şekil 4.5.	YSZ tozlarının hidro termal proses ile üretilmesi.....	84
Şekil 4.6.	YSZ tozlarının üretimini gösteren bir sol-jel akış şeması.....	85
Şekil 5.1.	Deney çalışma programı.....	94
Şekil 5.2.	Plazma püskürtme kaplama tekniği ile metalografik çalışmalar için, yapılan kaplamalar	99
Şekil 5.3.	Termal şok deneyi yapılan kaplamaların, a) fırına yerleştirirken b) numuneleri ısıttıktan sonraki görüntüler.....	102
Şekil 5.4.	Yoğunluk ölçüm setinin şematik olarak gösterimi.....	104
Şekil 5.5.	Yoğunluk testi için hazırlanan, grafit altlıklar (çubuk) üzerinde elde edilmiş kaplama bileşimleri.....	104
Şekil 6.1.	Z toz bileşiminin, a) 250 büyütmede SEM görüntüsü b) EDS analizi (genel).....	105
Şekil 6.2.	Z10A toz bileşiminin, a) 250 büyütmede SEM görüntüsü b) EDS analizi (genel).....	106
Şekil 6.3.	Z20A toz bileşiminin, a) 250 büyütmede SEM görüntüsü b) EDS analizi (genel).....	106
Şekil 6.4.	Z30A toz bileşiminin, a) 250 büyütmede SEM görüntüsü b) EDS analizi (genel).....	107

Şekil 6.5.	Z50A toz bileşiminin, a) 250 büyütmede SEM görüntüsü b) EDS analizi (genel).....	107
Şekil 6.6.	Z80A toz bileşiminin, a) 250 büyütmede SEM görüntüsü b) EDS analizi (genel).....	108
Şekil 6.7.	A toz bileşiminin, a) 250 büyütmede SEM görüntüleri b) EDS analizi (genel).....	108
Şekil 6.8.	Z, Z10A ve Z20A kodlu kaplama toz bileşimlerinin XRD paternleri	110
Şekil 6.9.	Z30A ve Z50A kodlu kaplama toz bileşimlerinin XRD paternleri	110
Şekil 6.10.	A ve Z80A kodlu kaplama toz bileşimlerinin XRD paternleri	111
Şekil 6.11.	Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri.....	112
Şekil 6.12.	Altlık kaplama arayüzeyinin mikroyapısı (Z50A kaplama bileşimi).....	113
Şekil 6.13.	Plazma püskürtme tekniği ile kaplanmış bileşimlerin mikroyapısı: a) Z kodlu bileşimi, b) Z10A kodlu bileşimin, optik mikroyapısı.....	114
Şekil 6.13. (Devamı)	Plazma püskürtme tekniği ile kaplanmış bileşimlerin mikroyapısı: c) Z20A kodlu bileşimi, d) Z30A kodlu bileşimin, optik mikroyapısı.....	115
Şekil 6.13. (Devamı)	Plazma püskürtme tekniği ile kaplanmış bileşimlerin mikroyapısı: e) Z80A kodlu bileşimi, f) A kodlu bileşimin, optik mikroyapısı.....	116
Şekil 6.14.	a) Z10A kodlu kaplama bileşiminin SEM görüntüsü, b) 1 nolu bölgenin, c) 2 nolu bölgenin, d) 3 nolu bölgenin, e) 4 nolu bölgenin, noktasal EDS analizleri.....	117
Şekil 6.15.	a) Z30A kodlu kaplama bileşiminin SEM görüntüsü, b) 1 nolu bölgenin, c) 2 nolu bölgenin, d) 3 nolu bölgenin, noktasal EDS analizleri.....	118
Şekil 6.16.	a) Z50A kodlu kaplama bileşiminin SEM görüntüsü, b) 1 nolu bölgenin, c) 2 nolu bölgenin, d) 3 nolu bölgenin, e) 4 nolu bölgenin, noktasal EDS analizleri.....	119
Şekil 6.17.	Plazma püskürtme yöntemi ile kaplanmış, a) Z20A kodlu, b) Z30A kodlu bileşimlerin, SEM görüntüleri.....	120

Şekil 6.17.	Plazma püskürtme yöntemi ile kaplanmış, c) Z80A kodlu, d) A (Devamı) kodlu bileşimlerin, SEM görüntüleri.....	121
Şekil 6.18.	Z bileşimindeki kaplamanın NiCrAlY bağ kaplamasından alınmış SEM mikroyapısı.....	122
Şekil 6.19.	SEM mikroyapıları, a) Z20A, b) Z10A kaplama SEM mikroyapısında ergimemiş partikül görüntüsü.....	123
Şekil 6.20.	Z, Z10A ve Z20A kodlu kaplama bileşimlerinin XRD paternleri.	124
Şekil 6.21.	Z30A, Z50A kodlu kaplama bileşimlerinin XRD paternleri	125
Şekil 6.22.	A ve Z80A kodlu kaplama bileşimlerinin XRD paternleri	125
Şekil 6.23.	Farklı bileşimlerdeki kaplamaların yüzeyden altlığa doğru sertlik değişimleri.....	127
Şekil 6.24.	Kaplamalardaki alümina ilavesine bağlı olarak sertliğin değişimi	128
Şekil 6.25.	Kaplama bileşiminde alümina ilavesinin artış oranına göre Relatif yoğunluk değişimi.....	129
Şekil 6.26.	Relatif yoğunluk (%) ve sertlik değerlerinin (HV) aynı grafikte gösterilişi.....	131
Şekil 6.27.	a) Z kodlu, b) Z10A kodlu kaplama bileşimlerinin, kırık yüzey SEM görüntüsü	132
Şekil 6.28.	a) Z20A kodlu kaplama bileşiminin, b) Z30A kodlu kaplama bileşiminin, kırık yüzey SEM görüntüsü	133
Şekil 6.29.	a) Z50A kaplama bileşiminin, b) Z80A kaplama bileşiminin, kırık yüzey SEM görüntüsü	134
Şekil 6.30.	Z kodlu bileşimine sahip kaplamanın termal şok öncesi makro görüntüsü	135
Şekil 6.31.	Z kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1000 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri	136
Şekil 6.32.	Z10A kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1000 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri.....	136
Şekil 6.34.	Z30A kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1000 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri.....	137
Şekil 6.35.	Z50A kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1000 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri.....	138
Şekil 6.36.	Z80A kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1000	

	°C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri.....	138
Şekil 6.37.	A kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1000 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri	139
Şekil 6.38.	Alümina ilavesine bağlı kaplamaların farklı sıcaklıklarda dayandığı çevrim sayısının grafik şeklinde gösterimi.....	140
Şekil 6.39.	Z kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1200 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri.....	141
Şekil 6.40.	Z50A kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1200 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri.....	141
Şekil 6.41.	A kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1200 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri.....	142

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Termal püskürtme proseslerinin karşılaştırılması.....	10
Tablo 2.2.	Kullanım alanlarına göre termal püskürtme proses yöntemleri ve malzemeleri.....	42
Tablo 3.1.	Bazı malzeme ve kaplamaların termal genleşme katsayıları.....	45
Tablo 3.2.	EB-PVD ile plazma püskürtme yöntemlerinin özelliklerinin birbiri ile karşılaştırılması.....	50
Tablo 3.3.	Plazma püskürtme tekniği ile püskürtülmüş zirkonya-ağ. %8 yitriya esaslı TBK'da oda sıcaklığında (25 °C) beş farklı yükleme koşullarında mukavemet ölçüm sonuçları.....	59
Tablo 3.4.	Kırılma tokluğu ve knoop sertlik değerleri doğrultu ve açığa bağlı olarak değişimi.....	61
Tablo 4.1.	Zirkonyanın bazı fiziksel özellikleri.....	69
Tablo 4.2.	Monoklinik, tetragonal ve kübik zirkonyanın latis parametreleri..	70
Tablo 4.3.	Farklı KSZ seramiklerinin mekanik özellikleri.....	78
Tablo 4.4.	YSZ sentezinde kullanılan hammaddeler.....	86
Tablo 4.5.	Alüminanın bazı özellikleri.....	88
Tablo 5.1.	Altlık olarak kullanılan AISI 304 östenitik paslanmaz çeliği ve Ç1030 martenzitik paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi (% Ağ.).....	95
Tablo 5.2.	Kullanılan altlığın (AISI 304 L), bağ tabakasının (NiCrAlY), YSZ ve alümina (Al ₂ O ₃) tozunun bazı fiziksel özellikleri.....	96
Tablo 5.3.	Kullanılan tozların kimyasal bileşimi, tane boyutu ve ergime sıcaklıkları ve bazı özellikleri.....	96
Tablo 5.4.	Kaplamada kullanılacak toz karışımlarının ağırlık oranları.....	97
Tablo 5.5.	Kaplama işleminde kullanılan püskürtme parametreleri.....	98

Tablo 6.1.	Yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçları.....	112
Tablo 6.2.	Farklı bileşimlerde elde edilen kaplama kalınlıkları.....	126
Tablo 6.3.	Farklı bileşimdeki kaplamaların yüzeyden altlığa doğru sertlik değerleri.....	127
Tablo 6.4.	Kaplama bileşimlerinin sertlik değerleri.....	128
Tablo 6.5.	Kaplama bileşimlerinin bulk, teorik, relatif yoğunluk değerleri...	129
Tablo 6.6.	Alümina ilavesine bağlı olarak kaplamaların termal şoka dayandığı çevrim sayısı.....	140

ÖZET

Anahtar kelimeler: Termal bariyer kaplama, plazma püskürtme kaplama, ZrO_2/Al_2O_3 kaplama tozları, sertlik, yoğunluk, termal şok direnci

Termal bariyer kaplama (TBK) malzemesi olarak genellikle düşük termal iletkenlik ve nispeten yüksek termal genişleme katsayısına sahip yitriya stabilize zirkonya (YSZ) kullanılır. Son zamanlarda hızla gelişen TBK uygulamalarında, YSZ kaplamalar bağ kaplama ile birlikte uygulanmaktadır (NiCrAlY yada NiCoCrAlY metalik bağ tabakalar). Metalik bağ tabaka oksidasyon direnci sağlamaktadır.

Bu çalışmanın amacı; Jet motorları, gaz türbinleri ve dizel motorları için alternatif olarak kullanılabilen YSZ- Al_2O_3 kaplama tozlarının, kaplamalarının üretilmesi ve kaplamaların bazı mekanik ve mikroyapı özelliklerinin belirlenmesidir. Çalışmada başlangıç tozları olarak YSZ ve alümina tozları kullanılmıştır. Kaplama tozları belli oranlarda, YSZ-10, 20, 30, 50, 80 ağırlık % Al_2O_3 olacak şekilde, ZrO_2 bilya kullanılarak bilyalı değirmende 2 saat süreyle homojen karıştırılmıştır. Kaplamalar bileşimleri METCO 3MB plazma püskürtme tabancası ile paslanmaz çelik altlıklar üzerine başarı ile uygulanmıştır. Kaplama içerisindeki alümina içeriğinin kaplamaların sertlik, yoğunluk, yüzey pürüzlülüğü ve mikroyapılarına olan etkisi araştırılmıştır.

Sonuçlar; alümina ilavesi kaplamaların sertliklerini arttırmakta ve yüzey pürüzlülük değerlerinin düşmesini sağlamaktadır. Kaplamanın relatif yoğunluk değerlerini belli kaplama bileşimine kadar arttırmakta ve yüksek relatif yoğunluk değeri YSZ-ağırlık % 30 Al_2O_3 kaplamalarda elde edilmektedir. Aynı zamanda alumina ilavesi termal şok direncini azaltmaktadır.

THE EFFECT OF MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF YSZ/Al₂O₃ THERMAL BARRIER COATINGS DEPENDING ON Al₂O₃ ADDITION

SUMMARY

Keywords: Thermal barrier coatings, plasma spray coating, ZrO₂/Al₂O₃ coating powders, hardness, density, thermal shock resistance

The thermal barrier coating (TBCs) material used most commonly is yttria-stabilized zirconia (YSZ) because of its low thermal conductivity and relatively high thermal expansion coefficient. The usage of YSZ coatings are normally deposited together with a bond coat, is the most preferred way in developing TBC applications in recent years. NiCrAlY or NiCoCrAlY is employed as an oxidation-resistant metallic bond coat. The metallic bondcoat must be resistant to both thermomechanical fatigue and oxidation since YSZ coating is essentially a porous layer that is transparent to oxygen penetration. Thermally grown oxide scales can provide high-temperature oxidation protection if they are slow growing, sound and adherent to the substrate.

The objective of the present work is to produce YSZ and Al₂O₃ powders and coatings which are used for jet engines, gas turbines and diesel engines. Starting powders were YSZ, and Al₂O₃ powders. The coating powders were mixed in the compositions of YSZ – 10, 20, 30, 50 and 80 wt % Al₂O₃. The mixtures were ball milled for 2h by using ZrO₂ balls to provide homogenous mixtures. The coatings were formed using a METCO 3MB plasma spray gun on stainless steel substrates. Electron microscopy and optic microscopy were used to analyze the microstructures of powders and coated samples. The alumina contents in coatings' effects on the coatings'; hardness, relative density, surface roughness and microstructures were investigated.

According to the results; alumina contents increases the hardness of the coatings and decreases the surface roughness. In addition to this, relative density values increase until certain coating composition, the additive alumina content decreases the thermal shock resistance and the most high relative value is obtained in YSZ- wt% 30 Al₂O₃ coatings.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Teknoloji devriminin temel unsuru malzemedir. Teknolojik ilerlemenin bir çoğunun malzeme biliminde yapılacak gelişmeler ile mümkün olmaktadır. Bu bağlamda yüksek sıcaklığa, aşınmaya, oksidasyona kararlılık gibi birçok üstün özellikleri nedeni ile tercih edilen ve metalik malzemelerin yerini almaya başlayan seramik malzemelerin önemi ve kullanım sahası her geçen gün artmaktadır. Gelişmiş ülkeler özellikle iletişim, elektronik, bilgisayar, uzay ve savunma sanayiinde ve daha birçok alanda anahtar rolü üstlenen seramik malzemelerin önemini ve ülke teknolojisi ile bağlantılı olarak ekonomilerini öncelikli konuma geçirici rolünü kavramakta gecikmeyerek, hem ilgili eğitim – öğretim programlarını açmışlar, hem de ilgili AR-GE çalışmalarını desteklemişlerdir. ABD, Japonya, Almanya, Fransa gibi devletler seramik araştırmalarına büyük bütçeler ayırmaktadırlar. İleri teknoloji seramikleri, metal esaslı malzeme yüzeyine; oksit, karbür, nitrür veya sermetler şeklinde farklı yüzey kaplama teknikleri ile uygulanır [1].

Bu tekniklerden biride plazma püskürtme kaplama tekniğidir. Plazma, eşit sayıda serbest elektron ve pozitif iyon bulunduran genellikle maddenin 4. hali olarak nitelendirilen bir gazdır. Normal gazlar ısıtıldıklarında klasik fizik ve termodinamik kanunlarına göre davranış gösterirler. Plazma ise bu kavramların dışında bir davranış göstermektedir.

Plazmanın iki avantajı vardır. Birincisi oldukça yüksek sıcaklık, ikincisi maddelere daha iyi ısı transferi sağlamasıdır. Isıtıcı ortam ile ısıtılan malzeme arasındaki sıcaklık farkı ne kadar yüksek ise ısıtma hızı da o derece yüksek olmaktadır. Plazma için gerekli enerjiyi gaz kütesine mekanik, ısı, ışın, magnetik ve elektrik enerjisi şeklinde vermek mümkündür [2].

Plazma püskürtme kaplama tekniğinin yüksek proses sıcaklığı; ergime noktası yüksek metal ve alaşımlar, seramikler, polimerler, sermetler, kompozit malzemeler ve intermetaliklerle çalışma imkanı sağlamaktadır. Ayrıca, inert atmosferde kullanılabilmesi yöntemin avantajıdır. Belirli tane boyutlarında toz formunda üretilebilen, ergime sıcaklığı ve altında süblime olmayan tüm malzemeler bu proseste başarı ile kullanılmaktadır. Tekniğin aşınma, ısınma yada korozyon nedeniyle bozulmuş yüzeylerin tamirat işlerinde de kullanılması ile malzemelerin servis ömrü uzatılmaktadır [3].

Plazma püskürtme kaplama prosesine etki eden çok sayıda parametre vardır. Bu parametrelerin bir kısmı plazma püskürtme tabancasına, bir kısmı ise kaplama tozuna bağlıdır. Tabanca ile ilgili olan parametreler; taşıyıcı gaz, plazma gazı, gerilim, akım ve püskürtme mesafesi vb tozlarla ilgili olan parametreler ise; tozun boyutu, akıcılığı, dağılımı ve morfolojisidir [4].

Plazma püskürtme kaplama tekniğiyle üretilen kaplamalarda porozite, iğne deliği (pinhole) ve mikro çatlak gibi yapısal hatalar bulunmaktadır. Bu yapısal hatalar kaplama ile altlık arasında bağlantı kanalcıkları oluşturmaktadır. Bu durumda korozif sıvı ve gazlar kaplama-altlık arayüzeyine nüfuz ederek korozyona neden olmaktadır. Kaplamalardaki küçük yapısal hatalar doldurulduğunda korozyona dirençli yüzeyler elde edilir. Kaplamanın korozyon direncine yapışma mukavemeti ve kaplama kalınlığı etki eden parametrelerdendir. Kaplamanın kalınlığının artmasıyla tabakadaki iç gerilmeler artmakta, bu gerilmelerin bağ mukavemetini aştığı anda kaplama tabakasında kopma meydana gelmektedir. Uygulamalarda ise amaca uygun olan en ince kaplama tabakası ile çalışmak daha uygundur. Kaplamanın yapışma mukavemetini artırmak için altlığın yüzeyini pürüzlendirmek yanında metal ile kaplama tabakası arasındaki termal genleşme uyumsuzlukları ve elastik modül gibi farklı özelliklerin etkilerini azaltmak amacıyla ara bağlayıcı kullanılmaktadır. Genellikle seramiklerin elastik modülleri metallere göre daha yüksek, lineer termal genleşme katsayıları ise daha düşüktür. Kaplamalarda uygulanan ara tabaka, esas kaplama tabakası içindeki iç gerilmelerin olumsuz etkilerinin azaltılmasına imkan sağlamaktadır [4].

Plazma püskürtülerek üretilen TBK günümüzde türbinlerde, nükleer reaktörlerde, uzay uçaklarında ve uçak parçalarında, erozyon, korozyon ve aşınma dayanımı gerektiren makine elemanlarında koruyucu kaplamalar olarak kullanılmaktadır. TBK'ların en büyük avantajları; TBK malzemesinin düşük termal iletkenliğe, altlık malzemesinin termal genleşme katsayısına çok yakın olan bir termal genleşme katsayısına sahip olması ve termal şoklara karşı iyi direnç göstermesidir. TBK'larda üst tabaka olarak bu özellikleri taşıyan yitriya stabilize zirkonya (YSZ) kullanılmaktadır [2,5].

YSZ kaplamalar; uzay-uçak ve otomotiv endüstrilerinde yaygın bir şekilde kullanılmakta olup, bu kaplamalar metal altlığın sıcaklığını azaltır ve ana gövdeyi sıcak korozyondan oksidasyonlardan ve aşınma hasarlarından korur. Uzay endüstrisinde TBK' lar, türbin kanat soğutma etkinliğini artırarak bileşenlerin kullanım süreçlerini artırır ve NiCrAlY bağ kaplamaları birleşmesi ile eriyik tozlar ve aşındırıcı gazların süper alaşımı sıcak korozyona uğratmasını engeller. Artırılmış mekanik özelliklere sahip kalın TBK' nin gelişimi (3 mm'ye kadar) yüksek yanma odası sıcaklığı için çok önemlidir. Ancak artan kalınlık ise TBK'da; büyüyen bir artık gerilmeye neden olur ve adhezyon mukavemetinde düşürür.

TBK'yı geliştirmek için bir başka aktif araştırma sahası özellikle de oksijen difüzyonunu azaltmada kompozit kaplamaların gelişim sahasıdır. Plazma püskürtme ve fiziksel buhar çökeltme (EB-PVD) ile değişken ZrO_2 ve Al_2O_3 katmanlar çökeltilir. TBK' ya oksijen difüzyon engeli geliştirmek, bağ-kaplama / zirkonya ara yüzünde ısıl olarak büyüyen oksit katmanını azaltır. Türbin kanat performansını artırmada hayati öneme sahiptir [6-9].

Bu çalışmada, plazma püskürtme tekniğinde belli toz karışımları kullanılarak, YSZ- Al_2O_3 seramik kaplamanın gelişimi araştırılmıştır. Üretilen toz bileşimleri YSZ kaplama tozuna ağırlık % 20, 30, 50, 80 oranında Al_2O_3 kaplama tozu karıştırılarak hazırlanmıştır. Bu araştırmanın amacı TBK'nın termal özelliklerini tehlikeye atmadan iyi bir mekanik ve kimyasal özelliğe sahip kalın bir TBK geliştirmektir. Çalışma TBK üretimi ile birlikte kaplama tozu üretimini de kapsamaktadır.

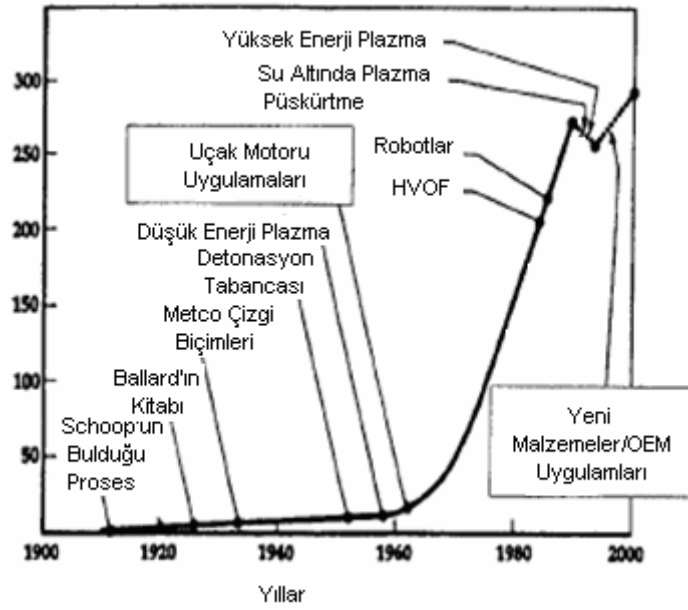
BÖLÜM 2. TERMAL PÜSKÜRTME KAPLAMA

2.1. Giriş

Termal püskürtme kaplama teknolojisinde ana düşünce, metal ve alaşım yüzeylerinde ince ve koruyucu değeri yüksek aşınmaya dayanıklı bir kaplama tabakası meydana getirmektir. Böylece kaplanmış malzeme aynı anda metallerin tokluk ve şekillendirilebilme ile seramiklerin aşınma, korozyon ve yüksek sıcaklık dayanımı gibi üstün özelliklerine bir arada sahip olmaktadır.

Termal püskürtme kaplama konusundaki ilk çalışmalar 1920'li yıllarda yapılmıştır. Termal püskürtme teknolojisinin tarihçesi incelendiğinde, akla ilk olarak 20 yy'ın başlarında yaşayan İsviçreli bilim adamı Dr. M. Schoop gelmektedir. Dr. Schoop sıvı kurşunu oyuncak topa püskürttüğünde kurşunun bütün yüzeye yapışıp tutunduğunu gördükten sonra, ısı kaynağı olarak oksijen ve asetilenin; erimiş malzemeyi püskürtmek içinse basınçlı havanın kullanıldığı bir tabanca dizayn etmiş ve böylece termal püskürtme teknolojisinin temellerini atmıştır. Bu proses daha sonra amerika'da R. Axline, G. Lufkin ve H. Ingham tarafından geliştirilmiş ve 1933 yılında Metco Inc.'ın kurulmasıyla; hızlı bir gelişme ve endüstriye uygulanma sürecine girmiştir [10].

Termal püskürtme teknolojisinin geçmişten günümüze tarihinde yer tutan önemli olaylar Şekil 2.1'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi termal püskürtme kaplama teknolojisi 1960 ile 1990'ların sonları arasında olağanüstü bir gelişme göstermiştir. Bu gelişmede asıl payı olanlar plazma püskürtme ve elektrik arkının ve HVOF'un tanıtılması ile gelişmiş süreç kontrol ekipmanları ve yeni materyallerin ve orijinal ekipman üreticilerinin uygulamalarının (OEM) tanıtılmasıdır. Şekil 2.1 ayrıca uçak motoru uygulamalarının sektörün gelişmesindeki etkisini de göstermek



Şekil 2.1. Termal püskürtme kaplamaların tarihsel gelişimi [11]

Seramik kaplamalar çok geniş bir perspektif de kullanım alanı bulmaktadır. Termal püskürtme kaplamaları kompresör bıçakları, labirent mühürleri gibi ileri gaz türbün parçalarında 1960'tan beri kullanılmaktadır. Business Communications Şirketine göre 1997-2002 yılları arasında kuzey Amerika'da termal püskürtme kaplama pazarının yıllık büyüme oranı %6,1 dir [12].

Termal püskürtme kaplama teknolojisi, ülkemizde 1980'li yıllarda bilimsel anlamda araştırılmaya başlanmıştır. Teknoloji, özel sektörde 2000 yılından itibaren büyük bir gelişme göstermiş, bu sahada faaliyet göstermek üzere birçok yeni firma kurulmuştur. Teknolojinin donanım ve teçhizat kaynakları ile uygulamalarda kullanılan kaplama (toz) hammaddelerinin tamamı yurt dışından temin edilmektedir.

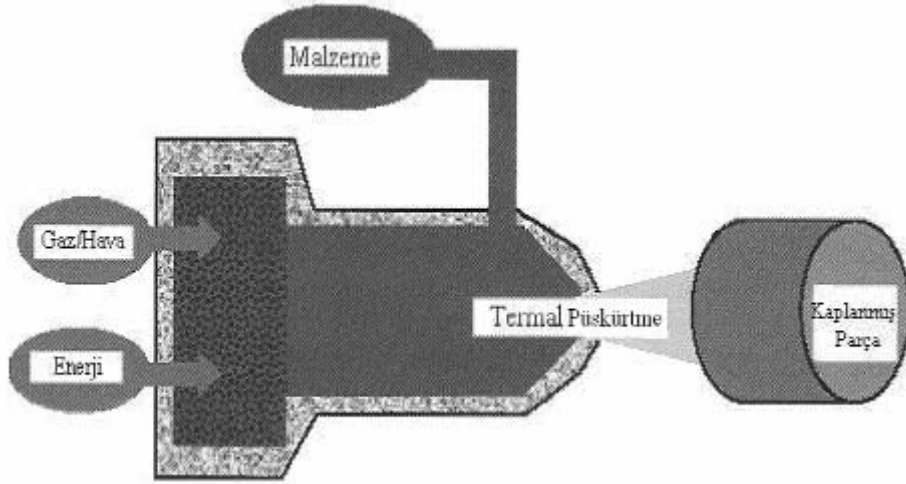
Türkiye'de toz üretimi ve uygulamaları genellikle toz metalurjisi ile şekilli parça üretimine yönelik olarak gelişmiştir. Bu sahada faaliyet gösteren firmalar özellikle demir ve bakır esaslı tozları kullanarak üretim gerçekleştirmektedir. Söz konusu firmalar, üretmeyi planladıkları parçaya bağlı olarak toz üretimi ve şekillendirme proseslerini bir bütün olarak kendi bünyelerinde yapmaktadır. Ülkemizde toz metalurjisine yönelik detaylı çalışmalar mevcuttur ve bu firmaların termal püskürtme amaçlı toz üretimi konusundaki faaliyetleri çok sınırlıdır.

Termal püskürtme sahasında sektörel inceleme iki grup altında yapılabilir. Birinci grup, geleneksel kaplama uygulamaların gerçekleştirildiği özel sektör, ikinci grup ise kurumsal faaliyet gösteren kamu veya yarı kamusal profesyonel kuruluşlardır. Birinci grubun analizi şu şekilde yapılabilir. Bu grubun oyuncuları özel sektör olup faaliyet sahaları, kritik ve katma değeri yüksek olmayan kaplama uygulamalarını kapsamaktadır. Aşınma ve korozyon uygulamalarının en çok görüldüğü tekstil, petro-kimya ve makine tamir bakım uygulamaları en çok çalışılan sahalardır. Dolayısıyla sektörün kullandığı sarf malzeme olan toz maliyeti uygulamalara paralellik gösterecek şekilde en önemli girdiyi oluşturmaktadır.

İkinci grubu oluşturan kamu ve yarı kamusal tesisler özellikle, uçak bakım-tamir amaçlı uygulamalar (THY-İstanbul, I. Ana Tamir ve Bakım Merkezi) ve yeni parça kaplamaları (TUSAŞ-Eskişehir) şeklinde çalışmaktadır. Bu sektörde kullanılan kaplama uygulamaları ve toz kalitesi, kritiktir. Söz konusu firmalar çok sıkı şartnameler altında toz sarflarını temin etmekte olup tozların kalite değeri yüksektir. Bu sektör uygulamalarında maliyet önemli bir faktör değildir. Sektörün kullandığı tozlar, özel proseslerle üretilen süper alaşım tozları ve kompozit tozlardır. Kullanılan tozların birim fiyatı minimum 100 Euro/kg dan başlayıp 300 Euro/kg mertebesine ulaşabilmektedir (Birinci grup kaplama uygulayıcılarının toz fiyatı 10 Euro/kg ila 50 Euro/kg arasındadır). Uçak ve uzay sektörü kullandığı tozları, tonlar mertebesinde stoklamak durumundadır. Birinci grup kaplama uygulayıcıları, üretime yönelik yurtdışına toz siparişi vermek süretiyle tozları temin yoluna gitmektedir.

Türkiye’de termal püskürtme kaplamalar sahasında kullanılan tozların; miktar, kalite, ihtiyaç ve sarf malzemelerin durumu, maliyeti konusunda yeterli ve güvenilir istatistiksel bir veri bulunmamaktadır [8, 13].

Kaplama işlemi Şekil 2.2’de gösterildiği gibi; tel yada çoğunlukla toz şeklindeki kaplama malzemesinin bir yüksek sıcaklık alevinde ergitilip aynı anda önceden hazırlanmış metal yüzeylerine çok hızlı bir şekilde püskürtülmesinden ibarettir. Kaplama malzemesini ergitmek için kullanılan termal enerji, elektrik ark yada alev ısıtmasıyla sağlanmaktadır. Elektrikle ısıtmada ark ve plazma proseslerinden yararlanılırken; alevle ısıtmada ise yanıcı gazlar kullanılır.



Şekil 2.2. Termal püskürtme kaplama prosesinin şematik gösterimi [10]

2.2. Termal Püskürtme Kaplama Teknikleri

Termal püskürtme ailesindeki süreçler genel olarak üç ana kategoriye ayrılır: alev püskürtme, elektrik ark püskürtme ve plazma ark püskürtme ile bunların altındaki alt kategoriler. Soğuk püskürtme bu aileye yeni katılmıştır. Bu süreçte genellikle çok az ön ısıtma kullanılır ama çoğunlukla kinetik enerji sürecidir. Ticari olarak daha önemli olan termal püskürtme süreçleri aşağıda verilmiştir. Tablo 2.1’de bu proseslerin karşılaştırılması yapılmıştır [14].

Uygun termal püskürtme metodunun seçimi genellikle şunlara bağlıdır:

- İstenen kaplama materyali,
- Kaplama performansı gereksinimleri,
- Ekonomi,
- Parça boyutu ve taşınabilirliği.

2.2.1. Alev püskürtme süreçleri

Alev püskürtme az hızlı toz alevi, çubuk alevi, tel alevi ve HVOF gibi yüksek hızlı süreçleri ile ateşleme tabancasını içerir.

Toz alevi; alev tozu sürecinde toz halindeki besleme stoğu oksifuel alevine maruz bırakılarak eritilir. Alev ve hava jetleri tarafından çalışma alanına taşınır. Parçacık hızı nispeten azdır ve parçaların birbirine tutunma gücü yüksek hızlı süreçlere göre daha azdır. Porozite yüksek olabilir. Püskürtme oranları daha yüksek püskürtme oranına sahip düşük erime noktasına sahip materyaller hariç 0,5 ile 9 arasındadır. Alev etkisi nedeniyle yüzey sıcaklığı epey yüksek olabilir [14].

Tel alevi; tel alevi ile püskürtmede alevin asıl işlevi besleme materyalini eritmektir. Bir hava akımı eriyen materyali püskürtür ve çalışma alanına gönderir. Paslanmaz çelik gibi materyaller için püskürtme oranı 0,5 ile 9 arasındadır. Çinko gibi düşük erime noktasına sahip materyaller daha yüksek oranlarda püskürtülürler. Materyal sıcaklığı alevlerin eritmesi için gereken aşırı enerji yüzünden sık sık 95 ile 205 °C arasında bulunur. Çoğu termal püskürtme sürecinde verilen enerjinin %10'undan daha azı besleme materyalini eritmek için kullanılır.

Yüksek hızlı oksiyakit; HVOF'da hidrojen gibi bir gaz 2500 ile 3000 °C arasında bir ateşleme jeti oluşturmak için kullanılır. Ateşleme çok yüksek oda basınçlarında içerde oluşur, 8 ile 9 mm arası küçük çapta bir yerden dışarı çıkar. Süreç sonucunda oldukça sıkı bağlanmış bir kaplama ortaya çıkar. Toz veya tel besleme stoğu püskürtülür.

Ateşleme tabancası(D-Gun); ateşleme tabancası sürecinde toz halindeki besleme stoğu, oksijen ve fuel gaz ile birlikte gönderilir. Bunun sonucunda kontrollü bir patlama gerçekleşir. Çok yüksek bir ısı oluşur. Bu süreç sonucunda yüksek güç ve düşük oksit içeriği elde edilir [14].

2.2.2. Elektrik ark süreci

Elektrik arkı püskürtme sürecinde; yüksek akıma bağlı iki tel elektrot püskürtme tabancasına verilir. Aralarında oluşan ark metali eritir. Eriyen metal daha sonra hava akımı ile püskürtülür. Bu süreçte tüm verilen enerji metali eritmek için kullanılır. Püskürtme oranları kullanılan akım ve erime noktalarına göre değişir. Bakır veya demir karışımları gibi materyaller genellikle 4,5 kg ile pükürtülür, çinko 11 kg ile

püskürtülür. Materyal sıcaklıkları çok düşük olabilir. Çünkü gaz ile doğrudan bir teması yoktur. Elektrik ark püskürtme kontrollü ortamlarda da kullanılabilir.

2.2.3. Plazma püskürtme süreçleri

Geleneksel plazma; Atmosferik plazma püskürtme süreci genellikle hava yada atmosfer plazma püskürtme olarak anılır. Toz ısıtma bölgesindeki plazma sıcaklıkları 6000 ile 15000°C arasında değişir bu da bilinen tüm materyallerin erime noktasından yüksektir. Plazmayı oluşturmak için bir argon yada argon hidrojen karışımı gibi etkisiz bir gaz direkt akım arkı kullanılarak ısıtılır.

Toz besleme stoğu taşıyıcı bir gaz tarafından sağlanır ve bir plazma jeti tarafından çalışma ortamına taşınır. 95 ile 205 °C arası materyal ısını elde etmek için soğutma veya püskürtme oranını ayarlama gerekebilir. Ticari püskürtme tabancaları 20 ile 200 kW arasında çalışır. Aynı şekilde püskürtme oranları tabancanın dizaynına, plazma gazlarına ve tozun ateşlenmesine, materyalin özelliğine, boyut dağılımı erime noktası ve yoğunluk gibi parça özelliklerine göre değişir.

Vakum plazma; Vakum plazma püskürtme, ayrıca düşük basınç püskürtme olarak da bilinir, değiştirilmiş plazma püskürtme ateşi kullanır. 10 ile 50 kPa arası oda basıncı vardır. Düşük basınçlarda plazmanın çapı ve uzunluğu artar ve birleştirici ayırıcı ağızlıkların kullanılması ile yüksek gaz hızına ulaşır. Oksijenin olmayışı ve yüksek materyal sıcaklıklarında ayrılma özelliği yoğun ve daha yapışık az oksit içeren kaplamaların oluşmasına neden olur [14].

2.2.4. Kinetik enerji süreçleri

Soğuk püskürtme; Bir materyal kaplama sürecidir. Bu süreçte kaplama 300-1200 m/s arası bir hızda hızlandırılmış toz besleme stoğuyla uygulanır. Dinamik-gaz tekniği uygulanır, bu süreçte kullanılan gazlar ise azot yada helyumdur. Bu sürecin soğuk gaz-dinamik püskürtme olarak anılmasının nedeni genişleyen gazın ve ağızlıktan çıkan parçacık akımının sıcaklığının nispeten düşük 0 – 800 °C arasında olmasıdır. Toz besleme oranı 14 kg/h'a kadar çıkabilir [14].

Tablo 2.1. Termal püskürtme proseslerinin karşılaştırılması [14]

Termal Püskürtme yöntemleri	Partikül Çarpma Hızı (m/s)	Yapışma Gücü	Oksit İçeriği (%)	Maksimum Püskürtme Oranı (kg/h)	Güç (kw)	Eritme İçin Gerekli Enerji (kW/kg)
Toz alev	30	Düşük	6	7	25-75	11-22
Tel alev	180	Orta	4	9	50-100	11-22
HVOF	610-1060	Çok Yüksek	0,2	14	100-270	22-220
Detanasyon tabancası	910	Çok Yüksek	0,1	1	100-270	220
Elektrikli tel	240	Yüksek	0,5-3	16	4-6	0,2 - 0,4
Geleneksel plazma	240	Yüksek	0,5-1	5	30-80	11-22
Yüksek enerjili plazma	240-1220	Çok Yüksek	0,1	23	100-250	9- 13
Vakum plazma	240-610	Çok Yüksek	-----	10	50- 100	11-22

2.3. Termal Püskürtme Kaplama Süreci

Termal püskürtme kaplamaya düzgün bir yüzey hazırlanarak başlanır. Bu hazırlık aşamaları temizleme, grit üfleme ile aşındırma, makro işleme, püskürtme ile kaplayıcı malzemeyi yüzeye bağlama şeklinde ifade edilebilir.

Ön ısıtma püskürtmeye geçmeden önce yapılır. Nemi almak ve püskürtülen ilk katman parçacıkları için kuru ve ılık bir yüzey sağlamak görevini görür. Alüminyum, bakır, ve titanyum altlıklar normal şartlarda önısıtma işlemine tabii tutulmazlar. Aşırı önısıtmalardan kaçınılmalıdır. Aksi halde yüzeyde oksitlenme oluşur ve bağlanan parçacıkların sağlamlığı deforme olur.

Temizlik aşamasından sonra kaplamada en önemli ikinci proses pürüzleme basamağıdır ve iyi bir kaplama eldesi için kritik bir öneme sahiptir. Yüzeyi pürüzlendirmek için bir takım metodlar geliştirilmiş olup bu teknikler;

- Kuru aşındırıcı partikül püskürtme,
- İşletme ve makroişletme,
- Bağ kaplaması uygulaması.

şeklinde sıralanabilir. Bu metodların bir kaçının kombinasyonu ile uygulama yapılır, en iyi ve en uygun makrosertlikte yüzey oluşumuna gidilir. İyi temizlenmiş ve pürüzlendirilmiş bir yüzey ilk katmanda ergitilen ve yumuşatılan kaplama partiküllerinin yüzey ile etkileşim faktörünü artırıcı niteliğe sahiptir. İyi temizleme ve pürüzlendirme basamakları, düzgünce hazırlanmış bir yüzey kaplama süreci için şu artılar sağlar;

- Temizlik,
- Pürüzlendirme ile artan yüzey alanı kaplamayı olumlu yönde etkiler (maksimum tutunma oranı sağladığı için.),
- Pürüzleştirme ile metalurjik etkileşim de bir çok artı sağlanır,
- Makro pürüzleme ile boylamsal alan gerilimi azaltılır, bu da herbir tabaka için kaplama kalınlığının daha ince ve hassas olması anlamına gelir.

Altlık materyal tipi, sağlamlığı, sertliği, ön ısıtma işleminde ne şekilde davranılmasını gerektiğini bilmek ve değerlendirmek için tanımlanmak zorundadır. Bu basit analizde kullanıcıya hangi altlığın ne şekilde kullanılacağına dair bilgiler verilmektedir. Metal tipi ve ısıl özellik kullanıcıya püskürtme süresince en doğru ön ısıtma sıcaklığının ne olduğunu da belirleyecektir.

Püskürtme yapmadan önce kaplanacak alan tanımlanmalı ve parçanın kaplama bölgesi ile simetri durumları varsa bunlar belirlenmeli ve bu bölge püskürtme tabancası ile dik yuvalanmalıdır. Püskürtülen parçacık akışı hedef bölgenin normali (90°) ile etkileşime tabii tutulmalıdır.

Termal püskürtmeli kaplamalar gerçekte ağaç, plastik, cam, kağıt ve diğer tüm yüzeylere uygulanabilir. Fakat en sık kullanılan altlık kaplama materyalleri, çelik, demir, nikel alaşımları, titanyum, alüminyum, bakır ve magnezyumdur. Karbon ve çelik alaşımları, sağlamlık özelliği göstergesi olarak ısıl davranış şartında kullanılır. 40 HRC' nin altındaki altlıklar standart bazı teknikler yardımıyla sertleştirilebilir. 40 HRC' nin üstündeki altlıklar da ise prosesin başarılı olması zor olup bu ters tepki oluşturabilir.

Yüzeyin hazırlık aşamasının tamamlanmasından hemen sonra termal püskürtme işlemine başlanması iyi bir zamanlamadır. Temiz metal, metalurjik karakteristik bakımından aktif olup çevreden kolayca etkilenir özellik gösterir. Parmak izleri ve yabancı materyal teması ile kaplama bozuluma uğruyabilir, bu durumda yapışma tam sağlanamaz. Yeni hazırlanan bir yüzey püskürtmeden önce yüklenmelidir ve kaplama işlemi sıcaklığın 40° C olduğu temiz ve kuru bir alanda yapılmalıdır [14] .

Termal püskürtme kaplamanın avantaj ve dezavantajlarını şöyle sıralayabiliriz.

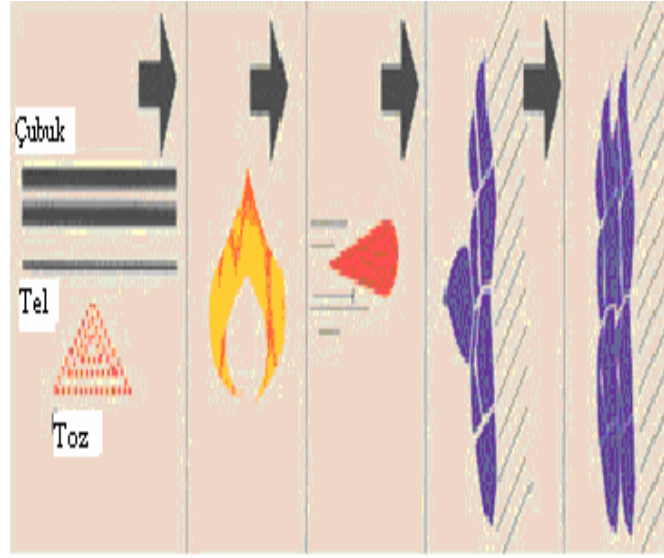
Avantajları;

- Geniş bir malzeme skalası,
- Düşük proses maliyetleri,
- Geniş skalalı bir kaplama kalınlığı (50 µm den 6.5 mm ye kadar),
- Geniş kullanım aralığı,
- Malzeme maliyetleri,
- Düzenli kontroller ile altlık yüzeyinde minimal termal alçaltma.

Dezavantajları;

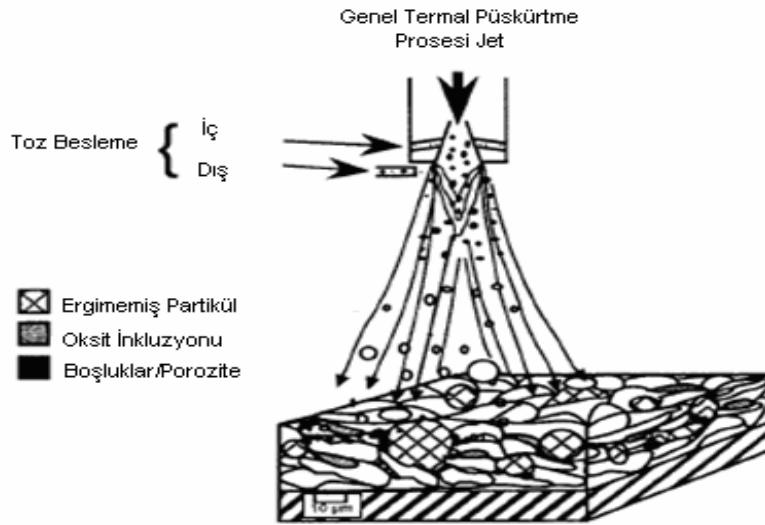
- Düşük bağlanma dayanımı,
- Gözeneklilik,
- Anizotropik özellikler,
- Zayıf yük kapasitesi,
- Basit geometrik şekilli kaplamalarda kolay kullanılır fakat kompleks şekillerde kullanımı zordur [14].

Şekil 2.3’de yüksek entalpiye sahip bir bölge oluşturmak için kullanılan ısı kaynaklarını göstermektedir. Toz, tel ya da çubuk halindeki materyal bu bölgeye enjekte edilir ve erimiş yada plastik halde olan damlacıklar oluşur. Bu damlacıklar daha önceden hazırlanan yüzeye hızlandırılarak etki ederler ve koruyucu kaplama için bağ oluştururlar.



Şekil 2.3. Termal püskürtme kaplama prosesinin genel gösterimi [10]

Şekil 2.4’de termal püskürtme toz prosesinin şekli görülmektedir. Termal püskürtme sürecinin sınırlandırmaları genellikle düşük bağ kuvvetleri, kaplamadaki gözeneklilik oranı, kaplamanın kalınlığı ve kör delikleri kaplayamamasıdır. Termal püskürtülen kaplamaların yapısı lamelli, yüzeye etki edince düzleşen ve hızlı bir şekilde soğuyan parçacıklardan oluşur. Püskürtülen materyaller genellikle püskürtme sürecinde oluşan dağılmış oksitler yüzünden karşısındaki altlık metale göre daha serttir [13].



Şekil 2.4. Termal püskürtme toz prosesinin tipik şekli ve kaplamada oluşan yapılar [15]

2.3.1. Termal püskürtme kaplamada kullanılan yüzey aşındırma malzemeleri

Kumlama işlemi için genellikle SiC, Al₂O₃ tozları ile kuvars kumu kullanılır. Yüzey hazırlama işleminin tipi ve yüzeyin pürüzlülük derecesi kaplamanın cinsine ve kalınlığına bağlıdır. Kumlama için kullanılan havanın ve kumlama malzemesinin kuru olması gerekmektedir. Ayrıca kumlama malzemelerinin daha önce başka bir amaç için kullanılmamış olması, yağsız ve temiz olması önemlidir. Arzu edilen yüzey pürüzlülüğüne keskin köşeli kumlarla ulaşmak mümkündür. Kumlama sonucu elde edilen pürüzlülük derecesi; aşındırıcının tane boyutuna, hava basıncına, ana malzemenin yüzey sertliğine, püskürtme açısına, aşındırıcının şekline vs. bağlıdır. Kumlama işleminden sonra kaplama için çok fazla beklenmemelidir. Böylelikle kaplanacak yüzeyin istenmeyen bir şekilde tekrar oksitlenmesi azaltılabilir. Aşağıda kumlamada kullanılan aşındırıcılardan bahsedilmiştir.

a-Alümina; Al₂O₃ püskürtme kabinlerinde çok iyi iş görür. Yüksek hava basıncı ile sertleştirilmiş çelik ve diğer sert altlık materyaller kullanılmadığı sürece bozulma oranı düşük mertebelere sahiptir. Alümina ergitilmiş ve saf olup oldukça serttir ve köşelerde düzgün ve keskin dövme yapmaya imkan sağlar. İki tipi vardır: C tipi (kaba) ve F tipi (düzgün). Her tür kullanımda iyi olan gritler, bunlar üfleme kabininde kullanılır.

b- Silika Kum: dış işlerde sıkça kullanılır ve temizlik oranı yüksek düzgün genişlikteki kum ile düşük maliyet ve geniş kullanılabilirlik imkanı sunar. En genel dezavantajı tehlikeli olmalarıdır. Özellikle operatör için bu dezavantaj ciddi bir problemdir. Yakın temas halinde solunum ters reaksiyonu oluşturur. ABD'nin bazı eyaletlerinde silika kumu kullanımı sınırlandırılmış olup, İngiltere'de ise sadece bazı özel kullanımlara izin verilmektedir.

c- Dövülmüş Filint: Tüm elek boyutları için üfleme yapmaya uygundur. Bazı kullanıcılar dövülmüş filintin silika kumundan daha etkin olduğunu ifade eder. Dövülmüş filint çok temiz olup, parçacıkları çok açışal ve keskindir.

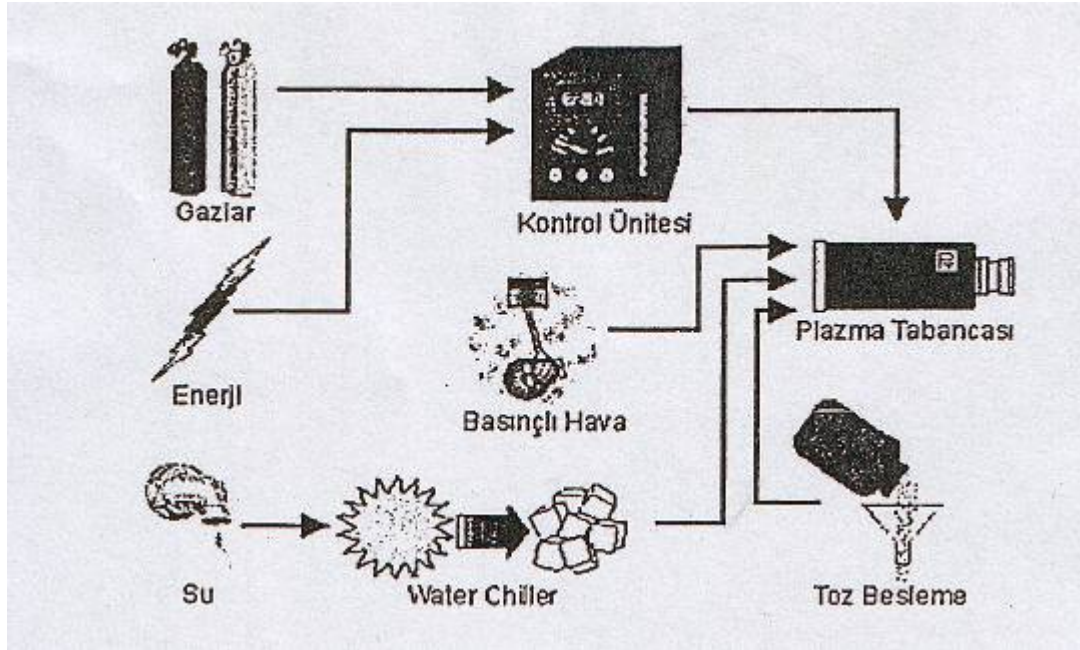
d- Dövülmüş Garnet (Tarak): Bir çok bölgede çıkarılır özellikle üfleme kullanımı için en uygun garnetler Birleşik Devletlerin Idoha eyaletinde çıkarılır. Fakat bu da solunum ters reaksiyonuna neden olacak özelihtedir. Beklenildiği üzere bozulma oranı garnet kaynaklarına göre değişir, bazı garnet tiplerinde üfleme süresince serbest-toz özelliği görülür dövülmüş garnetli çalışma çok uygun bir çalışma biçimi değildir [13,16].

2.4. Plazma Püskürtme Kaplama Tekniği

Plazma püskürtme 50 yıldan daha uzun bir süredir kullanılmaktadır. 50'li yılların sonunda, 60'lı yılların başında ilk önemli incelemeler temel refrakter malzemelerinin püskürtülmesi için plazma tozları kullanılarak rapor edilmiştir. Bugün, herhangi bir malzeme, herhangi bir altlık üzerine plazma püskürtme için kullanılabilir. Bu esneklik, bu teknolojinin hızlı gelişmesi için temel nedenlerden biridir. Plazma püskürtmenin uygulamaları korozyon, sıcaklık ve abrazyona direnç kaplamalarını ve aynı zamanda hızlı soğuma prosesinin avantajını alan monolitik ve son ürün şekillerini kapsamaktadır. Cam metallerrinin tozları, onların amorf karakteristiklerini değiştirmeksizin plazma ile püskürtülebilmektedir. Son zamanlarda yüksek sıcaklık süper iletken malzemeler plazma püskürtme prosesleri ile kaplanmaktadır [17].

Plazma püskürtme yönteminde kaplama işlemi, kaplama malzemesi olarak kullanılan tozların yüksek sıcaklıklara (6000-15000°C) ısıtılmış bir plazma alevinde ergitilerek

önceden hazırlanmış ana malzeme yüzeylerine püskürtülmesinden ibarettir. Elde edilen kaplamalar, lamelli bir yapıya sahiptir ve özellikleri kullanılan kaplama sistemi tarafından önemli oranda etkilenir. Şekil 2.5’de plazma püskürtme kaplama sisteminin şematik görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 2.5. Plazma püskürtme sistemi [21]

Kontrol kabini ünitesi, plazma püskürtme tabancası dahil, ark akımı kontrolü, püskürtme başlatma ve durdurma kontrolü, kaplama malzemesi olan tozların akışı ve oranının kontrolü, plazma akışı kontrolü, karışım veya yardımcı gazların kontrolünün yapıldığı kısımdır. Kaplanacak malzemenin hareketi otomatik veya yarı otomatik tezgahlarda kontrol edilir [19].

Plazma kaplama işlemi esnasında ana metal sıcaklıklarını düşük tutarak hassas parçaların ısıl deformasyonlara uğrama endişesi ortadan kaldırılır. Daha yüksek sıcaklıklarda kullanım için gerekli olan malzeme kalitesinin düşürülmesi maliyetin azalmasına neden olur. Ayrıca yanma odaları gibi yerlerde seramik kaplamalar sayesinde elde edilen yalıtım nedeniyle, hem daha yüksek sıcaklıklarda çalışma imkanı sağlanır hem de ısı kaybı azaltılır.

Plazma püskürtme yöntemiyle üretilen kaplamaların belirli bir avantajı vardır. Bu yöntemle metalleri, seramikleri, plastikleri veya bunların kombinasyonlarını püskürtmek mümkündür. Camsı metallerin tozları, amorf yapılarında değişiklik olmadan plazma ile püskürtülebilir. Ayrıca, yüksek sıcaklık süper iletken malzemelerinin de plazma püskürtme prosesi ile püskürtüldüğü bilinmektedir. Plazma kaplamalar, altlık malzemeye metalurjik olarak etki etmezler; çünkü altlık sıcaklığını fazla arttırmazlar. Argon ve Helyum gibi soy gazların kombinasyonlarının kullanımı ile plazma püskürtme işlemi esnasında kaplamanın oksidasyonu minimize edilir. Plazma kaplamaların kirlenmesi herhangi bir yanma ürününün bulunmayışından dolayı oldukça düşük seviyelerdedir. Yüksek yoğunlaşma hızı nedeniyle kompozisyonda önemli bir değişiklik olmaz [18].

2.4.1. Plazmanın tanımı ve oluşumu

Langmuir, yaklaşık yüz yıl önce iyonize olmuş gaza plazma adını verdiği için beri plazma üzerine birçok deneysel ve kuramsal araştırma yapılmıştır. Plazma maddenin dördüncü hali olarak kabul edilir ve pozitif (+) ve negatif (-) yüklü parçacıkların birlikteki hareketliliklerinin tamamıdır. Pozitif yükle, daha çok kısmen ya da tamamen iyonize olmuş atomlar belirtilir. Her yüklü parçacığın bulunduğu iyonize olmuş sistemlere plazma denilmez. Plazmanın en önemli özelliklerinden biri; sanki yüksüz olmasıdır. Artı ve eksi elektrik yüklü parçacıklar birbirinden bağımsız hareket ederken, sistemin bütünüyle sanki yüksüz olmasıdır. Bunun yanı sıra, bir sistemin plazma olabilmesi için birim hacim içinde yeteri kadar plazma yoğunluğu bulunması gerekir. Sistem yüksüzlükten uzaklaştıkça plazma tarafından da uzaklaşır. Plazma, içerisinde iyon, elektron, uyarılmış atom, foton, nötral atom veya molekül içeren bir karışımdır.

Bilindiği gibi bir atom, ortada (+) yüklü bir çekirdek ve bunun çevresinde belirli yörüngelerde bulunan (-) yükler yani elektronlar içerir. Plazma karışımını meydana getiren elemanlar şöyle özetlenebilir:

Plazma, malzemenin buharının normal gaz halinden daha yüksek bir enerji seviyesine yükseldiği hali ifade etmektedir. Normal gazlar ayrı moleküllerden

oluşurken plazma parçalanmış ve ayrılmış aynı moleküllerden oluşur. Yani plazma, içerisinde pozitif iyon, uyarılmış ve nötral atom, molekül, serbest elektron ve foton bulunan, gaz durumundan daha yüksek enerji düzeyine yükseltilmiş malzemelerin buharıdır. Bir cm^3 plazmada yaklaşık 10^9 ile 10^{10} yüklenmiş partikül mevcuttur.

Plazma ışının hızı, taşıyıcı gazın akış hızının artmasıyla önemli derecede etkilenir ve böylece plazma sıcaklığı ve hızı azalır. Modern plazma torcunun daha yüksek hızlara çıkartılması amaçlanmaktadır. Plazma ışını yüksek sıcaklıklarla birlikte oldukça yüksek hızla beslenen tozları ergitmek ve püskürtmek için uygulanmaktadır [16].

Plazmanın iki önemli avantajı vardır: Birincisi oldukça yüksek sıcaklık, ikincisi maddelere daha iyi ısı transferi sağlamasıdır. Isıtıcı ortam ile ısıtılan malzeme arasındaki sıcaklık farkı ne kadar yüksek ise ısıtma hızı da o derece yüksek olmaktadır. Plazma içindeki parçacıkların hızlarının yüksek oluşu nedeniyle, özellikle elektronlar, elektrik ve ısı iletiminde esas rolü oynarlar.

Plazma ortamı yüksek sıcaklık ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Plazmanın sıcaklığı ve enerji yoğunluğu, plazma ekseninde maksimum olup, radyal yönde dışarı doğru değerler hızla azalır. Plazmayı magnetik olarak sıkıştırmak, dolayısıyla enerji yoğunluğunu ve sıcaklığını yükseltmek mümkündür. Plazma anizotropiktir, yani özellikleri farklı doğrultularda değişir ve elektrik ve manyetik alandan etkilenir.

Bu proses yüksek ısı transferi sağlamasına rağmen plazma püskürtme tabancası ile elde edilen termal enerjinin ancak % 3-5'i kaplanacak olan malzemenin ergitilmesinde kullanılır [16].

2.4.2. Plazma gazları

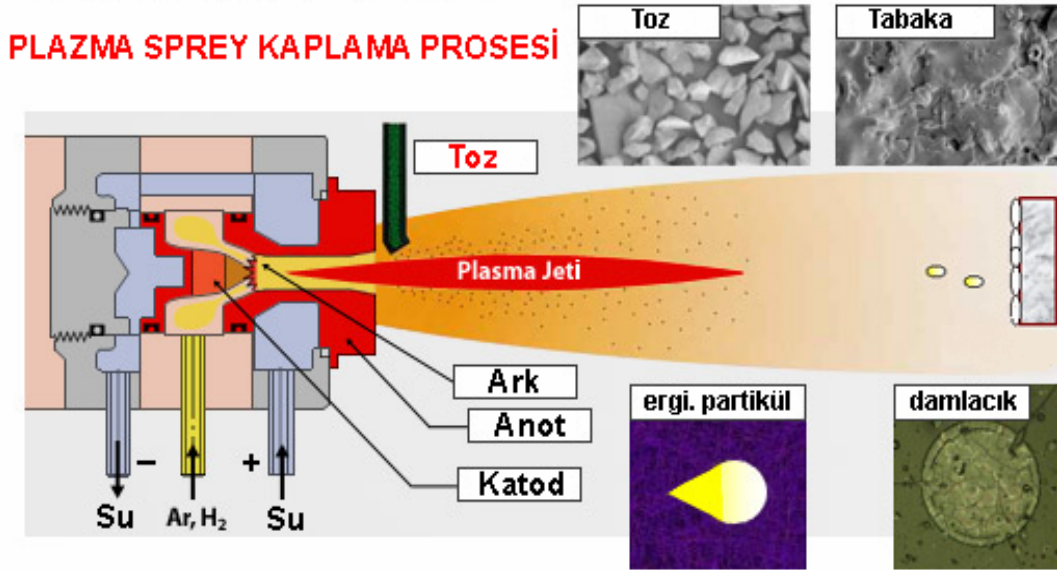
Plazma gazının fonksiyonu püskürtülen malzemeyi ısıtmak, parçacıkları hızlandırmak ve kaplama yüzeyine taşımaktır. Ayrıca parçacıkların etrafını sararak atmosferin kimyasal etkisinde sıcak yüzeyi koruma görevi de vardır. % 5-25 oranında azot karıştırılan hidrojen atmosferik oksijen ile yanarak iyi bir koruyucu görevi görür. Plazma torkundaki gaz ortamı; plazma oluşumunu, elektrotları

oksitlemeye karşı korumayı ve soğumasını sağlamaktadır. Kullanılan gazlar azot, argon, hidrojen ve helyum olup; plazma gazları tek tek kullanılabilirler gibi çoğunlukla belli oranlarda karışımlar halinde kullanılırlar. Burada amaç, plazma alevinin entalpisini ve hızını arttırmaktır. Yaygın olarak kullanılan gaz karışımları Ar+H₂ ve Ar+N₂ sistemleridir [19].

2.4.3. Plazma püskürtme kaplama sistemi

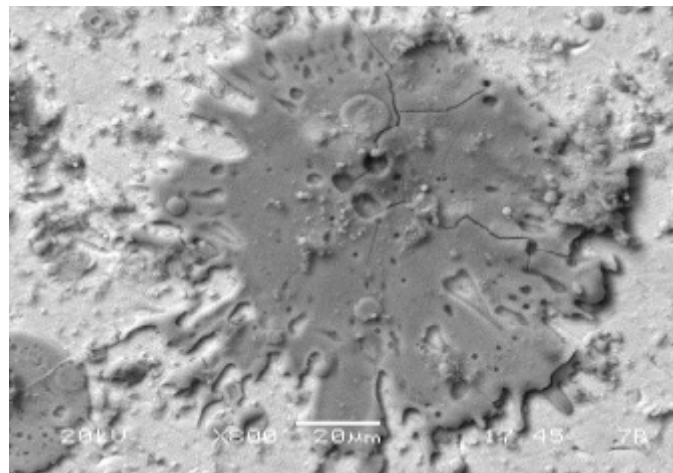
2.4.3.1. Püskürtme tabancası

Plazma püskürtme kaplama sisteminde plazma jeti, genellikle Ar, N₂, H₂ veya He olan soygazın, nozul içinde oluşturulan bir elektrik akımı ile 20000°C gibi çok yüksek sıcaklıklara ısıtılması ile elde edilmektedir. Şekil 2.6'da plazma püskürtme kaplama tabancası şematik olarak görülmektedir. Anot olarak saf bakır ve katot olarak %2 toryumlu tungstenin kullanıldığı plazma püskürtme tabancasında plazma, anot-katot teması ile ateşlenen doğru akım elektrik arkında plazma gazlarının iyonizasyonu ile elde edilir. Kullanılan plazma gazları, katodun etrafından ve aynı zamanda nozul görevini gören anodun içerisinden geçirilmektedir. Katot boyunca verilen plazma gazı, bu ark içerisinde ısıtılmakta ve plazma sıcaklığına erişen gaz nozul anottan plazma alevi olarak püskürtülmektedir. Plazma alevine beslenen seramik tozları, plazma ışının yüksek termal ve kinetik enerjisinin etkisi ile ergiyerek, kaplama yapılacak yüzeye yüksek bir hızla çarparak katılaşmaktadır. Püskürtme tabancasında katot, anot ve cidar eksenlerinin birbirine çakışacak şekilde dizayn edilmesi gereklidir. Ayrıca izolasyonların ve cidarların direkt olarak plazma ile teması önlenmelidir. Plazmaya beslenen plazma gazları ve kaplama tozları plazma eksenine göre simetrik beslenmelidir. Ark akımı ve voltajı; anod/katod dizaynı, gaz akış hızı ve gaz bileşimi gibi değişkenlere bağlı olarak belirlenmektedir [19].



Şekil 2.6. Plazma püskürtme kaplama prosesinin prensibi [20]

Kullanılan güç ünitesi yapılan kaplamaların kalitesine etki etmektedir. Başlangıçta 40 kW güce sahip olan plazma püskürtme sistemi kullanırken, daha sonra 80, 120, 220 kW'lık güç üniteleri kullanılmaya başlanmıştır. Daha verimli güçlü sistemler kullanılması durumunda plazma gazı çarpma etkisi ile iyonize olmaktadır. Nozülde çıkan kaplama partikülleri daha hızlı olarak yüzeye çarpmakta ve daha yoğun kaplama eldesine imkan sağlamaktadır[19]. Şekil 2.7'de plazma püskürtmede yüzeye çarpan bir taneciğin şekli görülmektedir.



Şekil 2.7. Plazma püskürtmede yüzeye çarpan bir taneciğin görünümü [13]

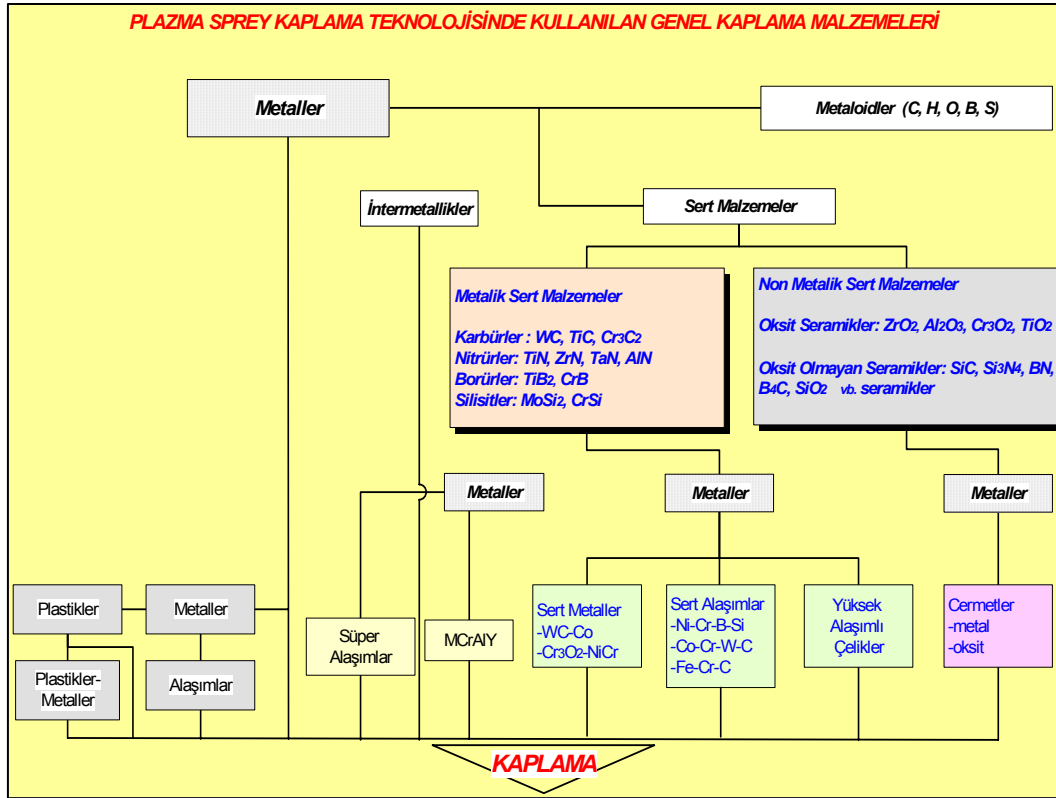
Ulaşılabilen yüksek proses sıcaklıkları sayesinde metaller, alaşımlar, intermetalikler, seramikler, polimerler, sermetler, kompozit malzemeler gibi geniş bir malzeme grubunun plazma püskürtme tekniği ile kaplama mümkün olmaktadır. Kullanılan tozlar, kimyasal bileşimlerine, tane boyutlarına ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılır. Proseste kullanılan tozlarla ilgili çalışma parametreleri daha ziyade üretici firma tavsiyelerine göre ayarlanmaktadır.

2.5. Plazma Püskürtme Teknolojisinde Kullanılan Kaplama Tozları

Kaplama teknolojisinde kullanılan enerji türlerinin ve yoğunluklarının farklı olması, kaplama prosesinde kullanılan tozları daha da önemli kılmaktadır. Proseste kullanılan tozlar çok farklı üretim teknikleri ile üretilmiş olup, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Performansı ve koruyucu vasfı yüksek bir kaplama eldesi, uygun kaplama prosesinin seçimi yanında, kullanılacak tozların kalitesine de bağlıdır.

Termal püskürtme teknolojisi yardımıyla kaplama uygulamalarında sınırsız bir malzeme grubu ile çalışmak mümkündür. Toz formunda üretilebilen ve süblime olmayan tüm malzemeler, plastikler, seramikler, karbürler ve metaller kaplama malzemesi olarak kullanılabilir (Şekil 2.8).

Kaplama proseslerinde kullanılan tozlar farklı tane boyut dağılım aralığında ve morfolojide olabilir. Tozlardan beklenen en önemli özellikler; ergitme ortamına iyi beslenebilme (akışkanlık) özelliği ve homojen ergime davranışıdır.



Şekil 2.8. Plazma püskürtme teknolojilerinde kullanılan kaplama malzemeleri [22]

2.5.1. Kaplama tozlarının özellikleri

Termal püskürtme kaplamalarda, optimum tabaka özelliklerine amaca uygun proses ve malzeme seçimi ile ulaşılır. Kaplamanın yüzey kalitesi ve mikroyapı özelliği olan; porozite, lamellar mikroyapı, kimyasal bileşim ve faz yapısı özelliklere doğrudan etki eder. Kaplama özellikleri, kullanılan toz özellikleri, sprej teknolojisi ve kaplama şartlarından etkilenir. Örneğin plazma sprej teknolojisinde ergitmede kullanılan yüksek enerji yoğunluğu ergime noktası yüksek tozların kullanılmasına imkan sağlar. Buna karşılık HVOF teknolojisinde kullanılan tozlarda, toz boyutunda ciddi sınırlamalar söz konusudur. Kaplama prosesinde, ergitilen toz partiküllerinin süpersonik hızla yüzeye püskürtülmesi nedeniyle, partiküllerin çok kısa uçuş yörüngesinde ergimiş olması açısından önemlidir. Toz boyutunun büyük olması yeterli ergime için zaman yok demektir. Bu durumda üretilen kaplama bünyesinde ergimemiş partiküllere rastlanabilir. Uygulamalarda seçilen HVOF yöntemine (kerosen, hidrojen veya propanlı sistem) bağlı olarak, toz seçiminde kaplanacak tozların ergime sıcaklığına da dikkate alınmalıdır [22].

Plazma püskürtme prosesinde kaplama kalitesine etki eden faktörlerden biri de kaplamada kullanılan tozlardır. Toz morfolojisinin kaplama yoğunluğu ve yapısı üzerine önemli etkisi vardır. Kaplama kalitesinin kontrol altında tutulmasının istendiği durumlarda tozların karakterizasyonun iyi yapılıp, kaplama kalitesi üzerine olan etkilerinin iyi tanımlanması gerekir. Ortalama toz boyutu, toz boyut dağılımı, spesifik yüzey alanı, tozların akıcıkları, kaplama kalitesine etkirken bunlar da üretim yöntemlerine bağlı olarak değişiklikler gösterir [22].

Tozların sahip olduğu bu özelliklere bağlı olarak, aynı kimyasal kompozisyona sahip tozların her zaman benzer fiziksel davranışlar göstermeyecekleri sonucuna varılabilir. Bu nedenle püskürtme parametreleri kullanılan tozun özelliklerine bağlı olarak ayarlanmalıdır [23].

Kaplamaların kalitesi, kullanılan tozların tane boyut dağılımına, tane şekli ve morfolojisi ile kimyasal bileşimine bağlıdır. Bu özellikler aşağıda kısaca incelenmiştir.

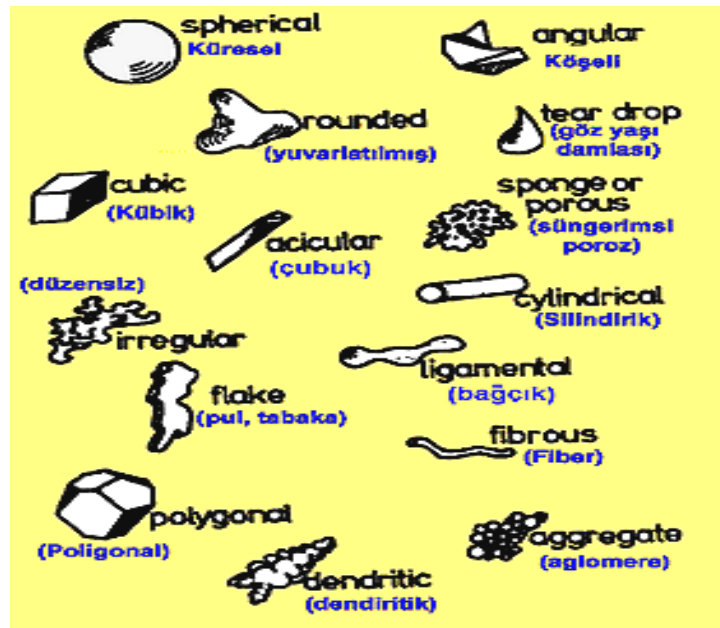
2.5.1.1. Toz morfolojisi

Termal püskürtme kaplama uygulamalarında kullanılan tozların morfolojisi, yoğunluğu ve akış özellikleri, tozun ergitme zonuna beslenmesinde önemlidir. Tozun ergime zonuna düzensiz beslenmesi, tozun homojen ergimemesine ve üretilen kaplamada kalınlık ve bileşim farklılığına yol açabilir. Şekil 2.9'da kaplama uygulamalarında kullanılan tozların morfolojileri şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.9'dan da görüldüğü gibi; kaplama uygulamalarında kullanılan tozlar çok farklı morfolojilere sahiptir. Kaplama prosesinde tozun enerji kaynağına beslenmesine ve püskürtme hüzmesi içinde ergime davranışına partikülün/tozun dış şekli etki eder. Küresel toz şekli, bir taraftan, akış davranışını (ergitme zonuna mükemmel beslenebilme) geliştirirken diğer taraftan tozun minimum yüzey/hacim oranı nedeniyle ısı transferini ve buna bağlı olarak partiküllerin ergime davranışını olumsuz yönde etkiler.

Buna karşılık, tozun düzensiz (irregular) şekilli (küçük dal benzeri çıkıntılarının) olması, tozun çok hızlı ergimesini sağlar. Bu tür morfolojiye sahip tozlar çok çabuk birbirlerine yapışır ve bunun sonucunda tozlar tabancanın ergitme zonuna zayıf bir şekilde beslenir.

Genel bir ifade ile metal karakterli tozlar; küresel veya aglomere edilerek yuvarlatılmış bir şekilde kullanılmaktadır. Seramik karakterli tozlar ise genellikle köşeli, keskin köşeli ve düzensiz formda üretilmektedir. Özel uygulamalarda, fiberimsi tozların, metal tozları ile karıştırılması veya kaplama ortamı atmosferinden etkilenen tozların ise kaplanmış bir şekilde termal sprey uygulamalarında kullanılması mümkündür.

Tozların şekil ve boyutları kullanılan üretim sürecine ve yöntemine kuvvetle bağlıdır. Şekil 2.10'da üretim yöntemine bağlı olarak elde edilen toz çeşitleri görülmektedir. Üretim prosesi, sinterleme, ergitme ve öğütme olan tozlar bulk, yoğun, iri veya ince taneli ve alaşım ürünü olabilir. Sinterlenmiş toz kütlelerinde/tanesinde porozite varlığı söz konusudur. Aglomerasyon ile üretilmiş tozlar, küresel formda, porozitesi yüksek, nisbeten orta ve ince taneli heterojen bir yapı arz etmektedir. Gaz veya su ortamında atomize edilen tozlar, küresel (gaz atomize) veya düzensiz küresel (su atomize) morfolojide olabilir [22].



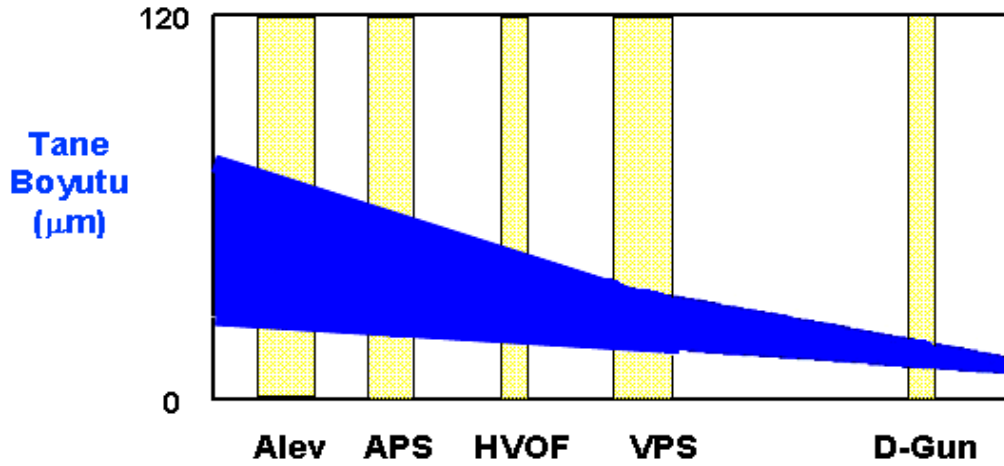
Şekil 2.9. Toz morfolojileri (şematik), [22]

<u>Toz Tipi</u> <u>Üretim</u>	Eritilmiş Öğütülmüş	Sinterlenmiş Öğütülmüş	aglomere sinterlenmiş	küresel	atomize edilmiş
<u>Partikül Şekli</u>	bulk-köşeli	bulk-köşeli	küresel	küresel	küresel -düzensiz
<u>Mikroyapı</u> <u>- Porozite</u> <u>-Tane boyutu</u>	yoğun iri- ince	yoğun-poroz iri- ince	Poroz orta - ince	yoğun - içi boş orta - ince	poroz - içi boş ince
<u>Homojenite</u>	alaşımli	alaşımli	alaşımli (heterojen)	alaşımli (heterojen)	alaşımli

Şekil 2.10. Üretim yöntemine bağlı olarak elde edilen toz morfolojileri [22]

2.5.1.2. Toz tane boyutu

Kaplama uygulamalarında kullanılan tozun tane boyutu ve boyut dağılım aralığı en önemli parametrelerden biridir. Seçilen kaplama yöntemine bağlı olarak kullanılan tozun tane boyut dağılımı +5-120 μm arasında değişmektedir (Şekil 2.11). Genel kaide olarak -5 μm altındaki tozlar termal sprey uygulamalarında kullanılmazlar. İnce boyutlu tozlar, toz besleme ünitesinin tıkanmasına veya arızalanmasına yol açabilir. Uygulamalarda kullanılan her kaplama yöntemi ve her toz için belirli bir tane boyut dağılım aralığına ihtiyaç duyulur. Toz boyut dağılımında genellikle alt ve üst limitler belirtilir. Tane boyutunun seçilen kaplama yöntemine uygun olmaması veya istenen limitlerin çok altında veya üzerinde olması kaplama üzerine olumsuz etki yapar. Tane boyutunun çok büyük olması, tozların yeterince ergimemesine çok küçük olması ise ergitme zonuna kötü beslenebilmesine yol açar [22].



Şekil 2.11. Termal püskürtme yöntemine bağlı olarak kullanılan toz tane boyutu dağılımı [22]

Toz boyutunun kaplama yoğunluğu üzerine etkisinin anlaşılması için yapılmış çalışmalara göre, belli aralıktaki toz boyutuna sahip tozlarla çalışmanın maksimum yoğunluğu sağladığı gösterilmiştir. Partiküllerin kütlesi arttıkça onların hızlanması ve son hızları düşmektedir. Ayrıca büyük partikül boyutuna sahip tozların ergimeleri diğerlerine nazaran daha güç olduğundan, belirli bir toz boyutundan daha büyük değerlerde, yoğunluk düşer. Daha düşük boyuttaki tozlarla çalışmada ise buharlaşmadan dolayı büyük kayıplar söz konusu olmaktadır [23].

2.5.1.3. Tozun akış davranışı

Termal püskürtme kaplama tozları için en önemli kalite kriteri, kaplama malzemesinin düzenli bir şekilde tabancaya beslenmesini sağlayan akışkanlık kabiliyetidir. Akışkanlık kabiliyeti, toz üretimi ve geliştirilmesinde esas amaçtır. Bir tozun akışkanlığını, tozu oluşturan taneciklerin birbiri üzerinden kolayca akması veya birbirine yapışmasına neden olan toz morfolojisi belirler. Tozun akış davranışı, üretilen kaplama verimine etki eder. Kullanılan termal sprej yöntemine bağlı olarak tozun akış davranışı ve ergitme zonuna beslenebilmesi farklılık arz eder. Alev püskürtme yönteminde, kaplama tozları, tabanca ucunda oluşturulan bir vakum yardımıyla emilerek, ergitme zonuna beslenirken, plazma sprej, HVOF ve D-Gun proseslerinde toz tabancaya taşıyıcı gaz yardımıyla taşınır. Besleme sistemlerinin türü tozun akış davranışına etki eder. Ayrıca tozun nem içeriği deney sonuçlarını

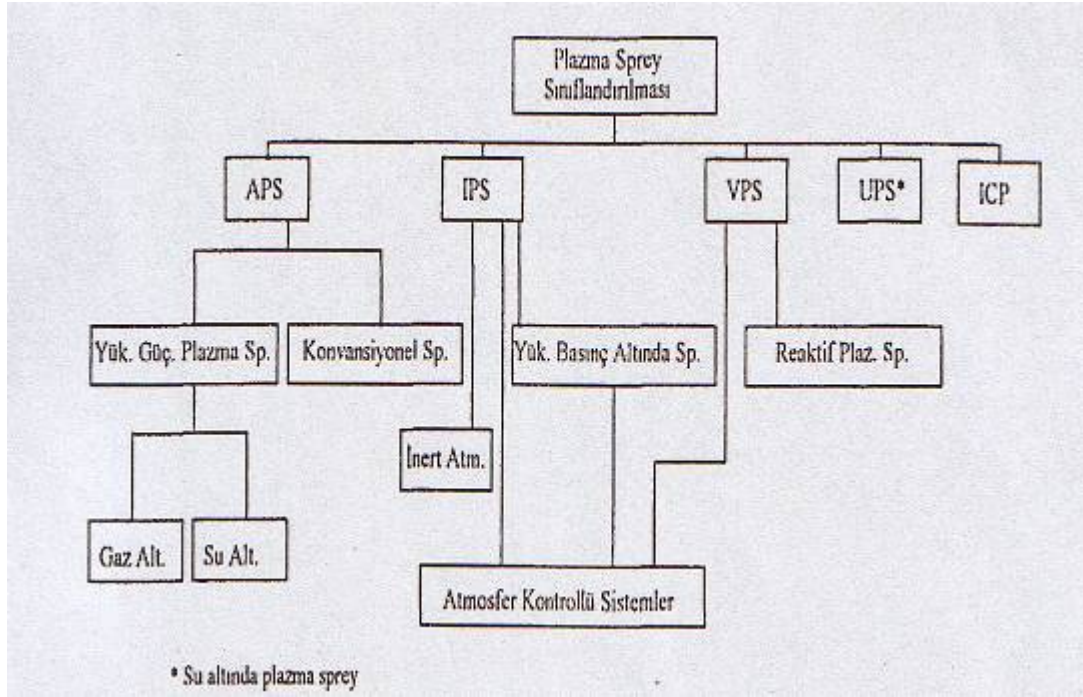
olumsuz yönde etkileyebilir. Toz akışkanlığı DIN ISO 4490 yöntemine göre kalibre edilmiş huni (Akışmetre-Hall flowmeter) yardımıyla bulunur [22].

2.5.1.4. Toz akış yoğunluğu

Ham yoğunluk ile teorik yoğunluğun karşılaştırılması bir tozun doldurduğu alanı, tane büyüklüğü dağılımı ve morfolojiye bağlı olarak ifade edilmesine izin verir. Toz akış yoğunluğu yardımıyla özellikle aglomere edilmiş tozların, (mikropeletleri) içerisindeki kapalı porozite hesaplanabilir. Bu özellik aglomeratların stabilitesi ve kaplama prosesindeki davranışının daha önceden tahmin edilmesine yardımcı olmaktadır. Tozların akış yoğunluğunun bilinmesi, ergitme zonuna beslenen tozların homojen ergimesi ve kaplamanın birikme verimi açısından da önemlidir. Ham yoğunluk DIN ISO 3923-I'e göre (Scott-Hacim-Yöntemi) bulunur. Bu yöntemde, hacmi bilinen (100 cm^3) bir beheri dolduran tozun ağırlığı ölçülür. Elde edilen değer, kaplama uygulamasında tozun yoğunluğuna bağlı olarak akış hızını verir. Toz imalatçısı firmalar, her toz için akışkanlık değerini belirli bir zaman değeri için g/cm^3 olarak kullanıcılara bildirirler. Örneğin atomize edilmiş metalik Ni-20Cr tozu için akış yoğunluğu 3.4 g/cm^3 (22 sn) iken, aglomerasyon+sinterleme ile üretilen $\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$ tozu için akış yoğunluğu 29 saniye ölçme zamanında 2.3g/cm^3 tür [22].

2.6. Plazma Püskürtme Kaplama Tekniklerinin Sınıflandırılması

Plazma püskürtme işleminin yapıldığı atmosfere göre yapılan sınıflandırma şöyledir: APS (Atmosferik Plazma Püskürtme) tekniği, VPS (Vakum Plazma Püskürtme) ve LPPS (Düşük Basıncıta Plazma Püskürtme) tekniği, HPPS (Yüksek Güç Plazma Püskürtme), Tünel tip plazma püskürtme tekniği, su altı plazma püskürtme tekniği. Bu sınıflandırma Şekil 2.12'de görülmektedir.



Şekil 2.12. Plazma püskürtme kaplama tekniğinin sınıflandırılması [21]

APS ile yapılan kaplamalar, endüstride en fazla olarak metal ve seramik kaplamalarda kullanılmaktadır. Püskürtme, normal çevre atmosferinde uygulanır. Hava ile püskürtülen toz tanecikleri arasındaki reaksiyon, soy gaz plazma jetinin koruyucu etkisi ve kısa geniş zamanı ile önemli ölçüde sınırlandırılmıştır. Belirli metal ve alaşımların tozları yüzeyde bir miktar oksitlenmeye uğrayabilir. Oksit tabakaları kaplamaya entegre olurlar. Oldukça yüksek katılma ve soğuma hızlarına bağlı olarak plazma püskürtme kaplamalar, kaplamayı oluşturmada kullanılan toz biçimindeki malzemeye göre daha sert ve çok daha aşınma dirençlidir.

Vakum altında plazma püskürtme tekniği oksijen afinitesi yüksek malzemelerin kaplanmasında kullanılır. Atmosfer basıncından daha az basınçla Ar gazı bulunan bir ortamda plazma püskürtmenin gerçekleştirilmesi durumunda atmosfer-plazma jeti ve püskürtme kaplama - esas metal arasındaki reaksiyonlar ortadan kaldırılır. Ayrıca alaşım elementlerinin yanarak kaybolmaması gibi önemli bir avantajı vardır. Yüksek yoğunluğa sahip kaplamalar elde edilir.

Düşük basınç altında plazma püskürtme tekniğinde 50-70 mbar gibi düşük basınçlarla çalışılmaktadır. Bu teknikle reaktif malzemelerin havada püskürtülebilmesi sağlanmıştır. Plazma torcu iyi ayarlanarak düşük gözenekli kaplamalar yapılabilmektedir.

HPPS (Yüksek Güç Plazma Püskürtme) tekniğinde özel olarak tasarlanmış bir plazma tabancası kullanılmaktadır. Bu teknikte oksit seramik malzemeler yüksek enerji seviyelerinde ve yüksek plazma gaz hızı ile özel olarak imal edilmiş tabancadan püskürtülerek iyi kalitede kaplamalar elde edilmektedir. Azot ve hidrojen esas gaz veya ikincil gaz olarak kullanılmaktadır. Yüksek güç plazma tekniği ile yüksek mikrosertliğe sahip ve düşük poroziteli kaplamalar yapılmaktadır. Bu sistemin plazma gücü diğer plazma sistemlerinden daha yüksektir ve plazma gücü, tozu enjekte ve tozu taşıyıcı gaza önemli ölçüde bağlıdır.

Tünel tipi plazma püskürtme tekniği; geleneksel plazma püskürtme aparatlarında püskürtme sırasına toz eksen doğrultusunda torhun katotundan gelmektedir. Toz torchun içinde birikebilir. Bu da püskürtülecek tozların hızlanmasını ve etkili bir ergime elde edilmesini zorlaştırır. Tünel tip plazma püskürtme aparatında torcun merkezinde bulunan elektrodun delinmiş kısmından eksen boyunca tozun geçişi çok kolaydır. Etkili ısıtma ve püskürtülecek tozların hızlandırılması bu methodla sağlanır. Yüksek kalitede kaplama elde etmek mümkündür.

Su altı plazma püskürtme tekniği; bakım, onarım ve su içerisinde bulunan parçaların gerektiği zaman yüzeylerinin kaplanması gibi durumlar için özel dizayn edilmiş plazma tabancası kullanılarak gerçekleştirilir. Su altında ve kısa püskürtme mesafesinde gerçekleştirilen kaplama ile plastiklerin kaplanması mümkündür. Su altında gerçekleşmesi ile altlık malzemenin iyi soğuması sonucu kalın kaplama kalınlıkları ve daha yüksek yapışma özelliği elde edilir [24].

2.7. Plazma Kaplamaların Temel Özellikleri

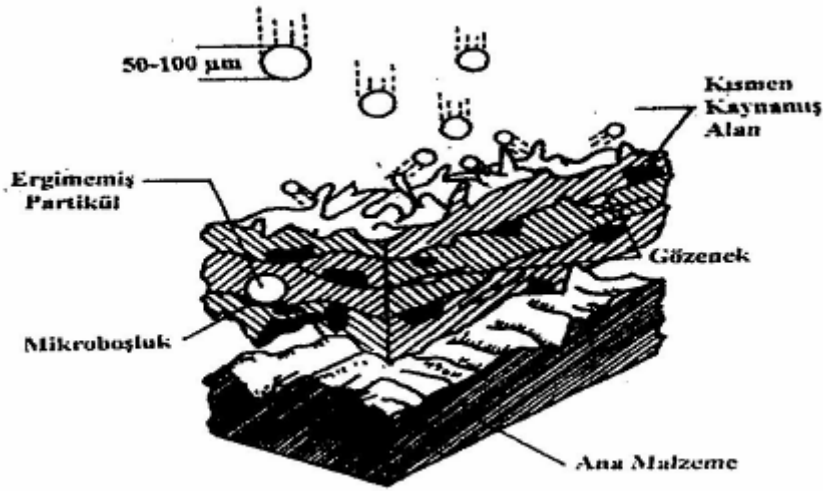
2.7.1. Mikroyapı

Plazma püskürtme prosesi, püskürtme yönüne bağlı bir proses olduğu için, sonuç kaplama lamelli yapıda ve anizotropiktir. Bundan dolayı, kaplamaların fiziksel özellikleri yöne bağlıdır. Lamelleşme çok büyük olasılıkla altlık malzeme yüzeyine paraleldir.

Plazma püskürtme prosesi ile düşük poroziteye sahip kaplamaların eldesi mümkündür. Ancak, bu tür kaplamaların elastisite modülleri yüksek olur ve kırılmaya neden olur. Seramik kaplamaların gevrekliği çok tabakalı katmanlar kullanılarak azaltılabilir. Kaplamanın bir miktar porozite içermesi de elastisite modülünü düşürerek kırılabilirliği azaltabilir. Steffens ve Fischer yaptıkları çalışmada, artan porozite miktarı ile elastisite modülünün azaldığını ve elastisite modülünün porozitenin bir fonksiyonu olduğunu ileri sürmüşlerdir. Poisson katsayısındaki değişim gözenek miktarına bağlı olmadığı ifade edilmektedir.

Porozitenin diğer bir avantajı termal bariyer kaplamalar seçeneğinde karşımıza çıkar. Poroz kaplamaların termal iletkenliği daha yoğun kaplamaların sahip olduğu değerlerden daha düşüktür. Ancak birbirine bağlanmış porozite sayısının kaplama içerisinde fazla olması, korozif etkenlerin altlık malzemeye ulaşarak, zararlı bir etkiye neden olmaktadır.

Plazma püskürtme prosesi ile üretilen seramik kaplamalarda ergitilerek altlık malzemeye püskürtülen her bir partikül altlık malzemeye hızla çarparak katılır. Gelen partikülün sıcak olmasından dolayı, katılması esnasında büzülerek çekme gerilimlerinin oluşmasına neden olur. Yüze püskürtülen partiküller altlık malzemeden daha sıcak olduğundan, ergimiş veya yarı ergimiş partiküllerden altlık malzemeye ısı transferi oluşmaktadır. Gelen partiküllerin büzülmesi ile oluşan çekme gerilimleri kaplama içinde çatlakları oluşturarak altlık malzeme de basma gerilimleri meydana gelir. Kaplama tabakası içinde çatlakların oluşması altlık malzeme ve kaplama malzemesi arasındaki termal genişleme katsayısının uyumsuzluğundan kaynaklanabilir. Yüksek sıcaklıklarda, altlık malzeme genellikle seramik kaplamadan daha yüksek termal genişleme katsayısına sahip olduğundan, altlık malzemenin genişmesi kaplama içerisinde çekme gerilimlerine ve bundan dolayı da çatlakların oluşmasına neden olabilir. Şekil 2.13'de bir kaplama tabakasında proses şartlarına bağlı olarak ergimemiş partiküller, inklüzyonlar, mikro boşluklar, oksitler ve gözenekler görülmektedir [25].

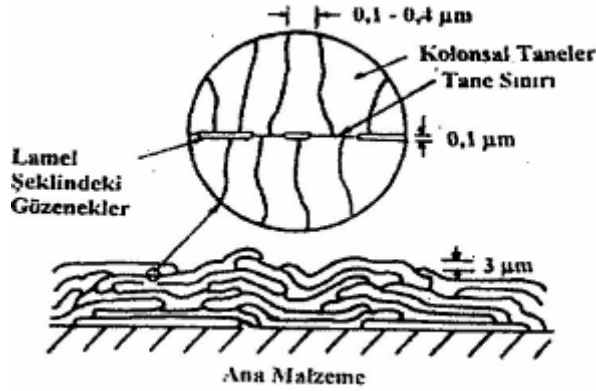


Şekil 2.13. Tipik bir plazma püskürtme kaplamaya ait mikroyapının şematik olarak gösterilişi [25]

2.7.2. Yoğunluk ve porozite

Porozite, püskürtme kaplamaların karakteristik bir özelliği olup yapısal göstergesidir. Viskozitesi yüksek tozlar ve yüksek güçlü plazma üniteleri kullanılması ile daha yoğun bir kaplama tabakası elde edilebilir. Gevrek ve sert tozlardan elde edilmiş kaplamalar yüksek porozite oranlarına sahiptirler. Ancak uygun toz boyutu ve püskürtme parametreleri seçildiğinde, sert tozlardan bile yoğun bir kaplama eldesi mümkün olmaktadır. Özellikle kaplamaların mekanik özellikleri üzerine olumsuz bir etkiye sahip olan yüksek porozite miktarı, termal izolasyon ve filtrasyon gibi uygulamalar için arzu edilen bir durumdur. Yüksek poroziteye sahip kaplamalar, uzun püskürtme mesafesi ve iri taneli tozlar kullanılması ile kolaylıkla elde edilebilir.

Plazma kaplamalarda iki tip porozite mevcuttur. Birincisi, çökeltilmiş partiküller arasındaki boşlukların tam olarak doldurulamaması nedeniyle yapıdaki kusurlarla birleşmiş iri (açık) porozitedir. Diğeri ise, kaplamaların doğal bir özelliği olan ince porlar (mikroböşlükler)'dir ve Şekil 2.14'de şematik olarak gösterilmiştir. Plazma püskürtme kaplamaların yoğunluğu, aynı tozlardan yapılmış kompakt malzemelerin yoğunluğundan düşüktür ve genellikle teorik yoğunluğun % 85-95'i arasında değişir [25].



Şekil 2.14. Bir plazma püskürtme kaplamada yapının ve mevcut gözeneklerin gösterilişi [25]

2.7.3. Yapışma mukavemeti

Püskürtülerek oluşturulan katman altlık üzerine mekanik kumlama, valans ve Van der Waals kuvvetlerin kombinasyonları olarak yapışmaktadır. Genellikle püskürtülen kaplama tok olan metal altlıktan daha fazla kırılımandır. Seramik kaplamalar altlığın yüzeyi ile metalik olarak bağlanmaz. Bu nedenle seramik kaplamaların yapışması metalik kaplamalara göre daha zayıftır. Metaller üzerine püskürtülen metalik kaplamalar difüzyonla bağlanmaktadır. Benzer şekilde seramik yüzeyler üzerine yapılan seramik kaplamalarda da difüzyon olabilir. Bütün püskürtülen kaplamalar için altlığa yapışma, artan kaplama kalınlığı ile azalır.

Seramik kaplamalardaki mekanik yapışmada etkili olan arabağlayıcıda kimyasal bağlanma önem kazanmaktadır. Temas sıcaklığı, yüzey kompozisyonu ve püskürtülen partiküllerin katılma zamanı kaplama tabakasının yapışma mukavemetine etki etmektedir. Püskürtülen metal ve seramik partiküllerin altlık ile olan kimyasal metalurjik etkileşimler ve farklı miktarlarda porozite ve oksit içerdiklerinden dolayı yapışma mukavemeti de değişmektedir.

Kaplamanın yapışma mukavemeti arttıkça korozyon direnci de artmaktadır. Mekanik yapışmada en önemli faktör yüzey hazırlama işlemleridir. Bu işlemler kaplamanın kalınlığına, cinsine ve yüzey pürüzlendirme yöntemlerine bağlı olarak kaliteyi arttırmaktadır. Standartlara uygun olarak yüzeyi pürüzlendirilmiş altlıklarla kaplama tabakası birbirine daha iyi bir şekilde yapışarak korozyona daha iyi direnç gösterir.

Kaplamanın yapışma mukavemetini arttırmak için geliştirilen en son yöntem kaplamanın tokluğunun geliştirilmesidir. Kaplamanın tokluğunun geliştirilmesi iki veya daha fazla fazın birlikte çökeltilmesi ile gerçekleşir. Yapıda yer alan 2. faz çatlak ilerlemesini önler. Seramik malzemelere seramik matrisi çok ince fiberler takviye edildiğinde tokluk artar. Örneğin alümina matrisin SiC lifleri ile kuvvetlendirilmesi sonucu seramik kompozitlerde tokluğun artmasına neden olur [26].

2.7.4. Kaplama kalınlığı

Seramik kaplamanın artan kalınlığı ile yapışma mukavemeti değerleri azaldığı için yaklaşık 0,1 mm kaplama kalınlığında 30-49 MPa iken, 0,3 mm kalınlıklarında bu değer 5-10 MPa'a, 0.5 mm'de ise 4 - 7 MPa'a düşer.

Bu azalma farklı termal genişleme katsayıları ve farklı ergime noktaları nedeniyle iç gerilmelere sebep olur. Kaplamaların hızlı soğumasıyla oluşan bu tür iç gerilmeler kaplamada çatlak başlangıcına neden olur. Kaplamaların homojen olmayan dağılımı ve ısıtılması, plazma tabancasının faaliyetinde yerel değişimlerin meydana gelmesi ve iç gerilmelerin artmasıyla sonuçlanır.

2.7.5. Sertlik

Sertlik, plazma püskürtme kaplamaların önemli bir özelliğidir ve kullanılan kaplama tozuna bağlı olarak 200-1500 HV arasında değişir. Genel olarak kaplama malzemelerinin püskürtme hızı ne kadar yüksekse, kaplamaların sertliği o kadar yüksek olur. Tabaka bünyesinde bulunan oksitler genellikle kaplamanın sertliğini artırırken; yapışma(bağ) mukavemetini düşürür. Kaplama tabakalarının sertliği; porozite, tabakanın heterojen yapısı ve uygulanan yük değerlerine bağlı olarak farklılık göstermektedir.

2.7.6. Termal genişleme ve termal iletkenlik

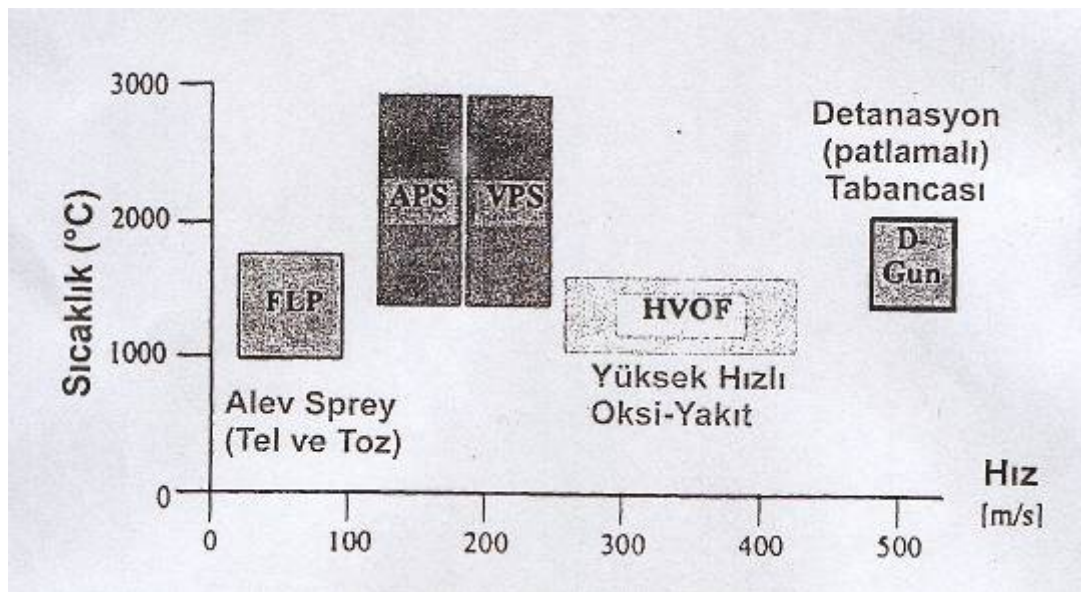
Yüksek sıcaklıklarda çalışan roket nozulları ve gaz türbinlerinin yanma odalarında kullanılan seramik kaplamaların gösterdiği termal genişleme davranışları, bu tip uygulamalarda kaplamalardan beklenen performansın elde edilmesinde bilinmesi gereken

en temel özelliğidir. Farklı özelliklere sahip tozlarla gerçekleştirilen kaplama tabakaları ve metal esaslı altlık malzemeler farklı termal genişleme katsayılarına sahiptir. Kaplama tabakalarının termal genişleme davranışı ısıtma ve soğutma şartlarında önem arz etmektedir. Genelde metalik malzemelerin termal genişleme katsayısı, seramik malzemelerin termal genişleme katsayısından daha büyüktür. Her iki malzemenin termal genişleme katsayıları birbirine ne kadar yakın ise kaplama altlık uyumu o kadar iyi olmaktadır.

Kaplamanın termal iletkenliği kaplama malzemesinin yoğunluğuna bağlı olduğu gibi aynı zamanda sıcaklığa bağlı olarak da değişmektedir. Termal iletkenliğin düşük ve minimum değerleri plazma kaplamaların bazı uygulamaları için geçerlidir [26].

2.7.7. Sıcaklık

Plazma kaplama tekniği bir tabakanın kuvvetlendirilmiş yüzey özellikleri ile bir ana metalin farklı nitelikli bir tabaka ile kombinasyonuna imkan sağlar. Endüstride kullanılan plazma sprej yardımıyla aşınma, ısınma veya korozyon ile bozulmuş bölgelerin kaplanmasıyla tamirata da mümkündür. Plazma kaplama aynı zamanda işlem esnasında ana metal sıcaklıklarını düşük tutarak hassas parçaların ısıl deformasyonlara uğrama endişesini ortadan kaldırır. Şekil 2.15'de termal sprej yöntemlerinin çalışma sıcaklıkları gösterilmiştir [10].



Şekil 2.15. Termal püskürtme yöntemlerinin çalışma sıcaklıkları [10]

2.8. Plazma Püskürtme Kaplamaların Endüstriyel Kullanım Alanları

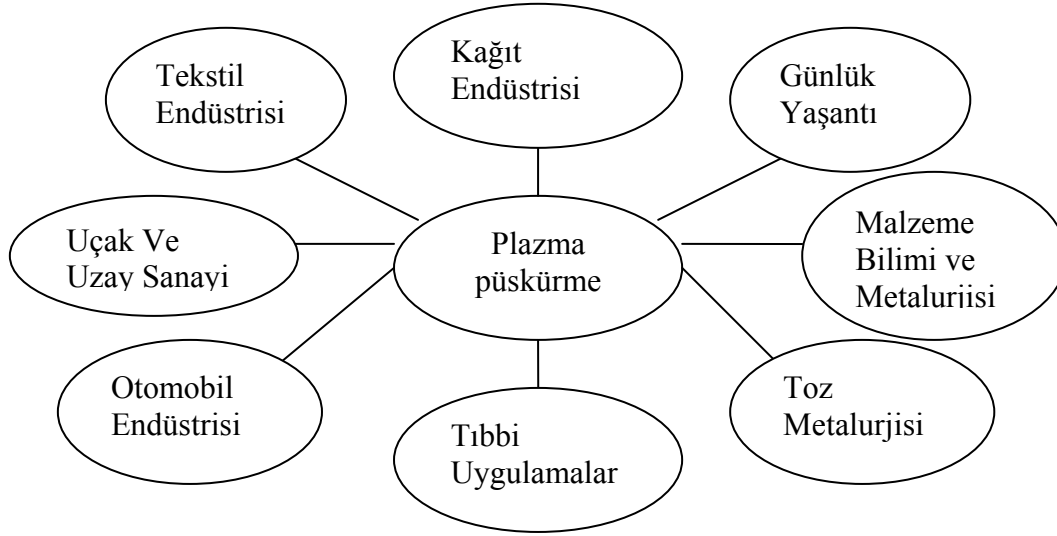
Plazma püskürtme tekniğinin yüksek proses sıcaklığı ergime noktası yüksek metal ve alaşımlarla çalışma imkanı sağlamaktadır. Ayrıca inert ortamlarda, vakum ortamında kullanılabilmesi bu yöntemin avantajlarındanıdır. Toz formunda ve belirli tane boyutlarında üretilen tüm malzemeler bu proseste başarı ile kullanılmaktadır. Plazma püskürtme yöntemi malzemelerin kaplanması yanında aşınma, ısınma ya da korozyon sebebiyle bozulmuş alanların tamirat işlerinde de kullanılır. Böylece malzemelerin kullanım ömrü uzamaktadır. Plazma püskürtme ile kaplanmış malzemelerin bazı kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir. Şekil 2.16'da plazma püskürtme kaplamaların kullanım alanları şematik olarak verilmektedir [27].

-Uçak ve uzay endüstrisinde yüksek sıcaklığa karşı, türbin kanatçıklarında, yanma odasında, pervane platformlarında termal bariyer kaplamaları olarak,

-Matbaa ve kağıt endüstrisinde, kesme bıçaklarında ve hadde silindirlerinde aşınmaya karşı, makine imalat endüstrisinde sürtünme ve aşınmaya maruz kalan hareketli makine elemanlarında,

-Tekstil endüstrisinde özellikle bobin ve çözgü makinaları, katlama, büküm makineleri, ipliğin hızla geçtiği iplik yönlendiricilerinde aşınmaya karşı, termik santraller, gaz ve dizel türbinlerinde, uçak motorlarındaki türbin palelerinde erozif aşınmaya karşı,

-İçten yanmalı motorların yanma odasını oluşturan elemanlarında (piston, supap, silindir kapaklarında) termal bariyer olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.16. Plazma püskürtmenin genel kullanım alanları [27]

Otomotiv endüstrisinde plazma püskürtülmüş kaplamalar aşınma, kaviteasyon, korozyon direnci ve termal bariyer özelliklerin istendiği alanlarda kullanılmaktadır. Dizel motorlarının valflerinde yüksek sıcaklık ve basınçlardan dolayı yanma ürünlerinden dolayı yüksek sıcaklık korozyonuna uğramasını önlemek amacıyla $Al_2O_3+TiO_2+Y_2O_3$ esaslı kaplamalar yapılmaktadır. Valf başlıklarında yüksek sıcaklık korozyonuna karşı direnç sağlamada NiCr/Al veya valf disklerinin üzerine termal izolasyon ve yüksek sıcaklıkta korozyona karşı direnç sağlamada ise NiCr, NiCrAl, NiCrAlY arakatmanlı ZrO_2+CaO , ZrO_2+MgO veya $ZrO_2-Y_2O_3$ kaplamalar uygulanmaktadır. Kimyasal ünitelerde çeşitli şaftlar, tüpler, brülör, bıçaklar ve soğutma sistemleri gibi makine bileşenleri çalışma ortamına bağlı olarak aşınma ve korozyona uğramasını önlemek amacıyla MoCrBSi, $Al_2O_3+TiO_2$, $ZrSiO_4$ ve Cr_3C_2+NiCr kaplamalar uygulanır.

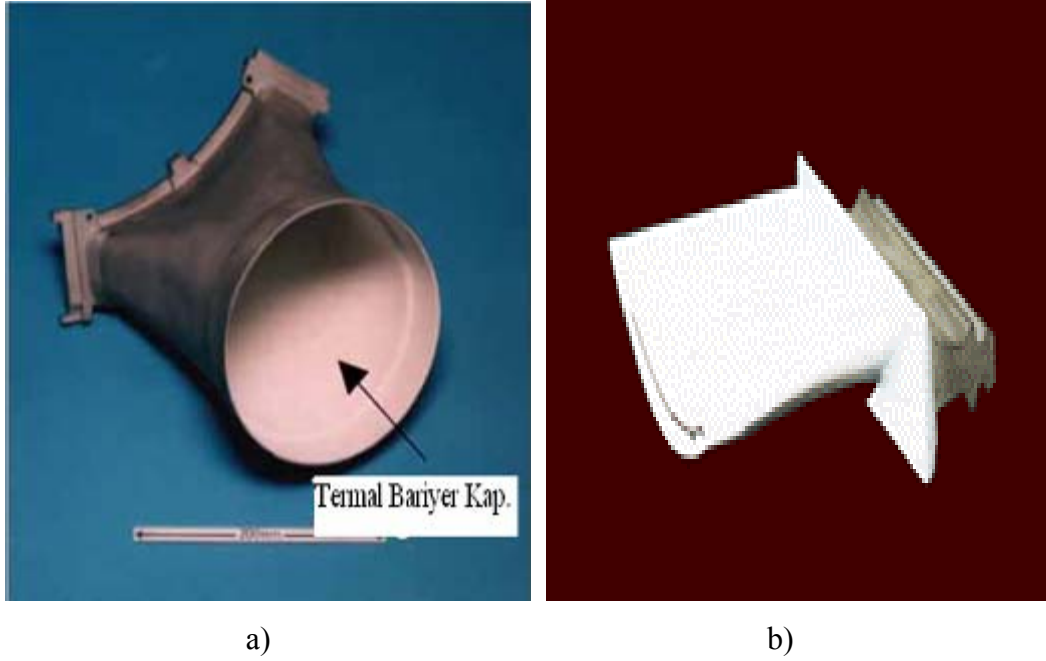
Ergimiş camın termal, abrasif ve korozif etkileri işlem esnasında temas ettiği metalik aletler ve yüzeyler hızlı bir şekilde aşınır. Bu durumda dökme demir üzerine 0,15-30 mm kalınlığında NiAl intermetalik tozlarla kaplanır. Aşınmaya direnç ve termal izolasyon amaçlı ZrO_2 , $Al_2O_3+TiO_2$ ve $ZrSiO_4$ seramik kaplamalar kullanılarak ergimiş camların yapışması da önlenmektedir.

Uçak gaz türbinlerinin yanma odaları, pervane statörleri, türbin paleleri ve pervane platformları gibi çeşitli gaz türbin parçaları özellikle sıcak gaz korozyonuna karşı dirençleri ile yüksek sıcaklık kararlılıklarını artırmak amacıyla TBK esaslı kaplamalar uygulanmaktadır [3,27].

TBK'ların ticari ve askeri amaçlı uçakların motor parçalarına plazma püskürtme yoluyla kaplanması tüm uçak motorları üreticileri tarafından kullanılan ve iyi bilinen bir prosestir. Kaplamalar yanıcı kutularına veya türbin pervane parçalarına altlık malzemesini yüksek çalışma sıcaklıklarından veya çok şiddetli termal şoklardan korumak için uygulanır. Tipik olarak, 0.3mm kalınlığındaki ZrO_2 -ağ.%8 Y_2O_3 , malzemesi içeren kaplama izolasyon malzemesi olarak kullanılır. Kaplama, yeterli adhezyon ve oksidasyon koruması sağlayan bir MCrAlY bağlama kaplamasına püskürtülür.

Askeri motorların gelişimindeki kuvvetli eğilimin amacı; türbin parçalarının üzerindeki termal yüklenmeyi artıran motordaki sıcak bölüm parçalarının soğutulması için kullanılan araçların miktarını azaltmaktır. Hesaplamalar gelecekte uygulamalarda kaplama yüzey sıcaklığının 1400°C'ye kadar çıkabileceğini göstermektedir. Bu da düşük termal iletkenlik katsayısına sahip, termal şoka ve yüksek sıcaklığa dayanıklı yeni kaplama malzemelerinin geliştirilmesine neden olacaktır.

Yüksek kaplama sıcaklıklarını içine alan benzer bir eğilim ticari uçak motorları için bulunmuştur. Buna rağmen, sıcaklıklar 1250°C civarlarında tutulacaktır. Diğer taraftan, askeri motorla kıyaslandığında servis ömrü 10 kat fazladır ve kalite ve maliyetin azaltılması için büyük gayret sarfedilmektedir. Sonuçta, yeterli bir çalışma ömrü için oksidasyon ve termal yüklenmenin bir fonksiyonu olarak kaplama mekanizmalarını içeren çalışmaların yapılması gerekmektedir [5].

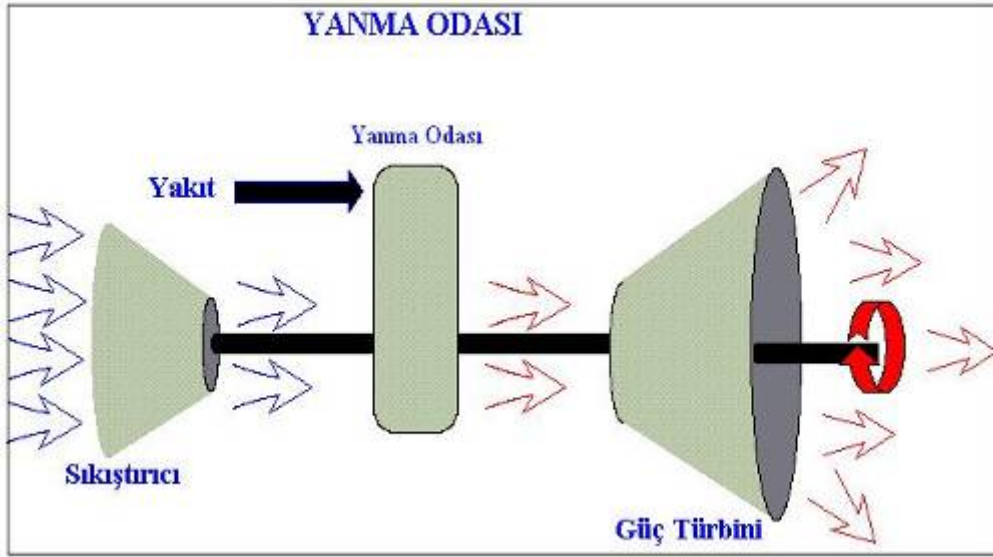


Şekil 2.17. a) Termal bariyer kaplanmış gaz türbin geçiş borusu , b) termal bariyer kaplanmış türbin palesi [28]

Bugün, hava motorları uygulamaları termal bariyer kaplamalar için en büyük pazar payını oluşturmaktadır, bu oran toplamda %30-40 dır, ve bunun içinde hizmet, tüketimler ve donanım vardır. Termal bariyer kaplamalar hava-motorlarında aşağıdaki parçalarda kullanılır:

- Fan-kanat valflerinde stator kanatlarda, meşale tüpü bölgelerinde(aşınma dayanımlı kaplamalar),
- Türbin pervaneleri, türbün kanatları, (oksidasyon ve korozyon dayanımlı kaplamalar),
- Yanma odaları, patlama pervaneleri, türbin kanatları (TBK Şekil 2.17),
- temizlik kontrol (aşındırıcı kaplamalar ile temas halinde olan aşınabilir kaplamalar) [29].

Gaz türbin motoru, yakıt enerjisini yüksek hızlı bir mekanik enerjili bir forma dönüştüren bir motordur. Bu motorlar güvenilir ve çok amaçlı motorlardır. Basit bir gaz türbini 3 ana bölümden oluşur: kompresör, yanma odası ve türbin. Yanan hava yakıtla beraber karıştırılır ve yanma odasında yakılır. Şekill 2.18'de basit bir gaz türbinin şematik görüntüsü verilmektedir. Üretilen sıcak gaz türbine girer ve genişlemeyle çalışır [30-31].

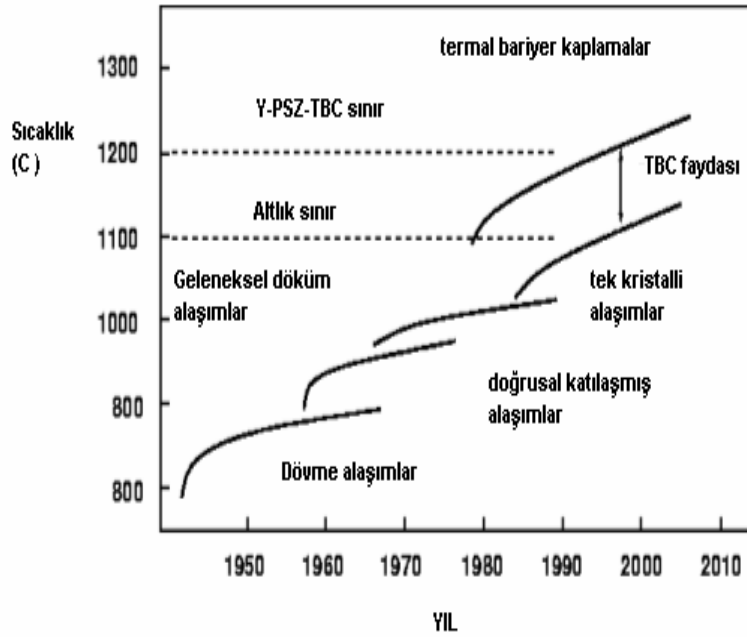


Şekil 2.18. Basit bir gaz türbininin şekli [30]

Gaz türbin motor bileşenlerinin görevleri aşağıdaki gibidir.

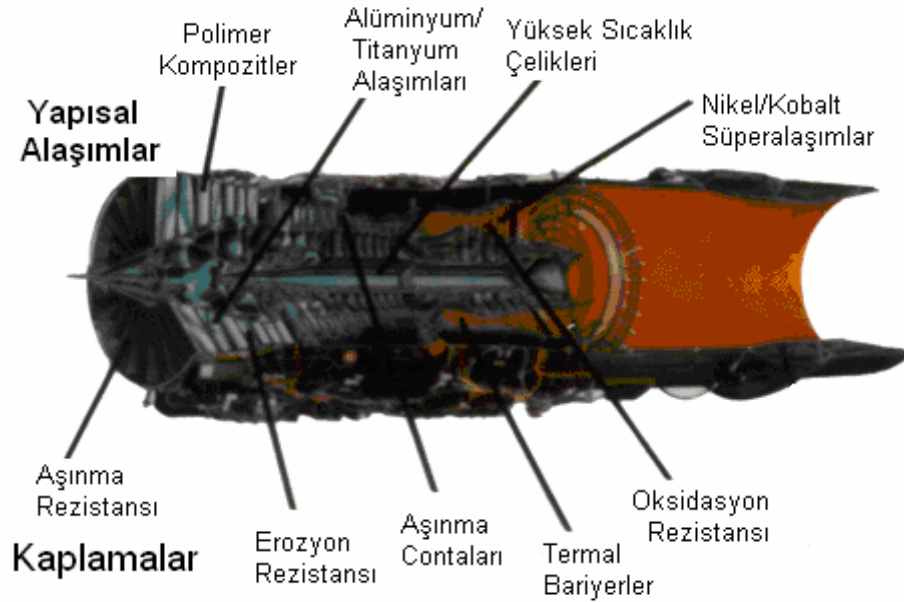
- Kompresör: gelen havanın basıncını artırarak yanma ve güç çekme sürecinin daha verimli olmasını sağlamak,
- Yanma odası: yakıt/hava karışımını yanma reaksiyonu,
- Türbin: yanma odasından çıkarak genişleyen gazdaki kinetik enerjiyi alır ve tahrik için gerekli mil gücüne çevirmek [30]

Şekil 2.19'da gaz türbin motorlarında kullanılan malzemelerin yıllara göre gelişimi görülmektedir. Şekil 2,19'da görüldüğü TBK'lar gaz türbinlerinde 1975 yılları sonrası kullanılmaya başlanmış ve gaz türbinlerine 100-300 °C avantaj sağlamıştır.



Şekil 2.19. Gaz türbin motorlarında kullanılan malzemelerin yıllara göre gelişimi [32]

Şekil 2.20’de bu kaplamaların hangi bölgelerde kullanıldıkları gösterilmiştir.



Şekil 2.20. Gaz türbinlerinde kaplama uygulanan bölgeler [30]

Dizel motorlarında, termal bariyer amaçlı kaplamalarda (TBK) soğutma sistemine transfer edilen enerjinin azaltılması, hatta soğutma sisteminin ortadan kaldırılması hedeflenmektedir. Bununla birlikte, TBK`ın dizel motorlarında maruz kaldığı şartların ağırlığı, kaplamanın dayanımı yönünde ortaya çıkan problemlerin çözümünü gerektirmektedir. Bu problemin en önemlileri ana malzeme, ara tabaka ve kaplama malzemesi arasındaki ısıl genleşme uyumsuzluğu ve oksidasyon problemidir. Şekil 3.12`de içten yanmalı motorların TBK`lanmış piston hazneleri görülmektedir. Araştırmalar göstermektedir ki kaplamanın oksidasyona karşı direnci arttıkça kaplamanın dayanımı önemli ölçüde artmaktadır [33].



Şekil 2.21. Termal bariyer kaplanmış dizel motor pistonları [34]

Tablo 2.2`de kullanım alanlarına göre termal püskürtme yöntemleri görülmektedir.

Tablo 2.2. Kullanım alanlarına göre termal püskürtme proses yöntemleri ve malzemeleri [35]

Kullanım Alanı	Uygulama alanı	Proses şekli	Kaplama Malzemesi
Çelik mamuller	Makaralı yol makaraları, Çubuk döküm makarası, İç yapı kaplamaları, Dümen makaraları	Toz-alev püsk. Tel-alev püsk. HVOF	Ni Cr B Si+WC/Co alaşimleri NiCr-alaşımı WC/Co, WC/Ni
Enerji su-santrali	Kaplama turbini-döner çarkı, Sevk kanadı halkası, Turbin döner çarkı dış yüzeyi	Tel-Alev püsk.	%13 Cr-Çelik
Enerji Gaz türbinleri	Sevk kanadı, yanma hücresi	Plazma püsk.	Nikel esaslı alaşım, ZrO ₂ -Y ₂ O ₃
Plastik Endüstrisi	Burma dişlileri, haddeler	Plazma/HVOF	Mo esaslı alaşım, Cr ₂ C ₃ -NiCr-alaşımı Antiyapışma-Kapl. C ₂ O ₃ +Teflon, Al ₂ O ₃ +Teflon, WC/Co+Teflon, Cr ₂ C ₃ -NiCr+Teflon
Sağlık	Kalça mafsalı, Diş implantasyonu, Cerrahi aletler	Plazma	Hydroxylapatit Titan-alaşımı
Havacılık	Kompresör-kanat ayakları, kompresör- stator, kanatlar	Plazma/HVOF	Cr/Ni/In, AlSi-polyester, ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ , Cr ₂ C ₃ -NiCr
Hidrolik	Piston kolları, Koruma burcu ,Tulumba Milleri	Plazma/HVOF	NiCr-alaşimleri C ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ +TiO ₂
Cam endüstrisi	Damga, kalıp yalancı dipleri	İzabeli Alev püskürtme	NiCrBSi-alaşimleri
Kağıt endüstrisi	Kurutma silindir, İşleme silindiri, Yankee dryer	HVOF	WC/Co, WC/Co/Cr, C ₃ C ₂ -NiCr
Textil-Endüstrisi	İplik kılavuzu parçaları, çekme haddesi, makaralı zincir çarkları, vs.	Plazma	Al ₂ O ₃ +TiO ₂

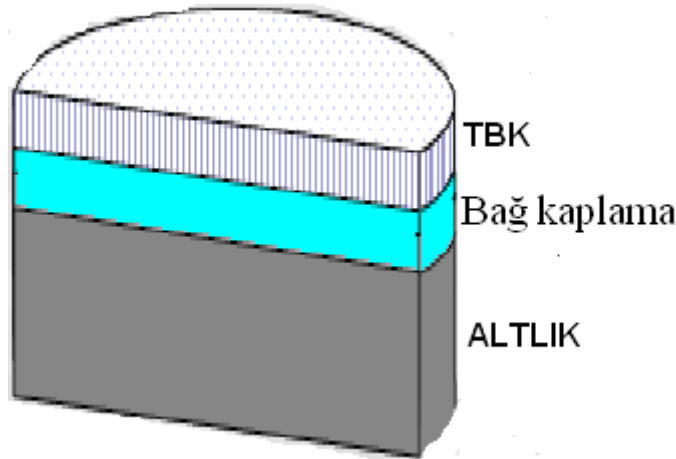
BÖLÜM 3. TERMAL BARIYER KAPLAMA PROSESİ

3.1. Termal Bariyer Kaplama Sistemi

Termal bariyer kaplamalar ince (300 -1500 μ m) seramik bir izolasyon tabakası (üst kaplama) ve seramik ile zemin arasındaki metalik bir iç tabakadan (bağ kaplama) oluşur. TBK'da amaç, yüksek sıcaklık uygulamalarında altlık metali yüksek sıcaklık korozyonundan (oksidasyon) korumaya yönelik yapılan bir kaplama uygulamasıdır.

Metalik tabaka, bağ tabakası olarak adlandırılır ve MCrAlY (M: Co, Fe, Ni) olarak bilinen süper alaşım esaslı bir kaplamadır. Bağ tabakasının TBK'daki fonksiyonu, altlığı anti-oksidan olarak korumak ve üst seramik tabakanın altlık yüzeyine yapışmasını sağlamaktır.

Seramik üst tabaka ise; TBK'ların vazgeçilmez favori malzemesi olan ısı iletkenliği düşük, termal genleşme katsayısı nisbeten yüksek, muhtelif katkılarla (Örn. Y₂O₃, CaO, MgO) kimyasal kararlılığı sağlanmış zirkonyum oksittir [18]. Şekil 3.1'de tipik bir termal bariyer sistemi görülmektedir.



Şekil 3.1. Tipik TBK sistemi 3 katmandan oluşur [36]

Seramik TBK, günümüzde özellikle uçak – uzay endüstrisinde ve enerji santrallerinde kullanılmaktadır. TBK konusundaki çalışmalar 1950 yıllarından beri NASA laboratuvarlarında yapılmaktadır. Bu araştırmaların hedefi, uçak motoru ile roket motor parçalarının yüzeylerinin korunmasına yöneliktir. Zirkonya, ısı iletkenliğinin düşük ve termal genleşme katsayısının nispeten yüksek (Tablo 3.1 ve Şekil 3.2'ye bakınız), ayrıca kimyasal kararlılığının üstün olması nedeniyle termal bariyer kaplama için tercih edilen bir malzemedir. Magnezyum oksitle stabilize edilmiş zirkonya, termal bariyer olarak, 25 yıldan beri kullanılmaktadır. Plazma püskürtmeyle yapılan kaplamada porozitenin yer alması, termal koruma ve termal gerilme direncinin gelişmesinde katkıda bulunmakla birlikte, poroz yapı, korozif sıvı ve gazların penetrasyonuna imkan verdiği için kaplamanın bozulmasına neden olmaktadır [4].

1970'li yılların ortalarına kadar yapılan çalışmalardan, % 12 yitriya içeren zirkonyanın, NiCrAlY bağlayıcı katman üzerine uygulamasının uçak türbinleri için yararlı olduğu tespit edilmiş, ancak, bu sistemde kaplamanın dayanıklılığının artmasının sebebi anlaşılabilmiştir. Bağlayıcı katmanın bileşiminde nadir toprak elementlerinin bulunması, alüminyum oksit koruyucu filminin parçalanmasını önlemektedir. PWA 1422 Ni esaslı süper alaşım üzerine uygulanan Ni-17Cr-4Al bağlayıcı alaşıma, Yitriya ilavesinin yanı sıra, silisyum ilavesinin, kaplamanın dayanıklılığını daha da arttırdığını göstermiştir.

Üç katmanlı zirkonya kaplamaların dayanıklılığı ile ilgili tüm testler, 1150 °C'ye kadar denenmiştir. Bu deneylerde, kaplamanın bozulmasının, NiCrAlY'nin içten oksitlenmesi ile NiO, Cr₂O₃ ve Al₂O₃ 'e dönüşmesinden kaynaklandığı saptanmıştır. % 8 Yitriya içeren Zirkonya/NiCrAlY kaplamada ise, kaplamanın 900 °C'ye kadar dayandığı görülmüştür. Bu kaplamada da bozulmanın, bağlayıcı katman yüzeyinde yer alan alümina filminden kaynaklandığı saptanmıştır bu oksit filmin oluşması, şüphesiz yapışma problemlerine neden olacaktır.

Zirkonya kaplamanın gelişmesi ile ilgili araştırmalar günümüzde bileşim ve mikroyapı modifikasyonuna dayalı olarak sürdürülmektedir. TBK'lar, gelişmiş türbinli motorların sıcak kısım parçalarında kullanılan daha önce mümkün olandan daha yüksek türbin giriş sıcaklıkları sağlayan kaplamalardan iyidir. Bir TBK sistemi, temel amacı zemin malzemesini gaz ışının sıcaklığından korumak olan bir yada daha

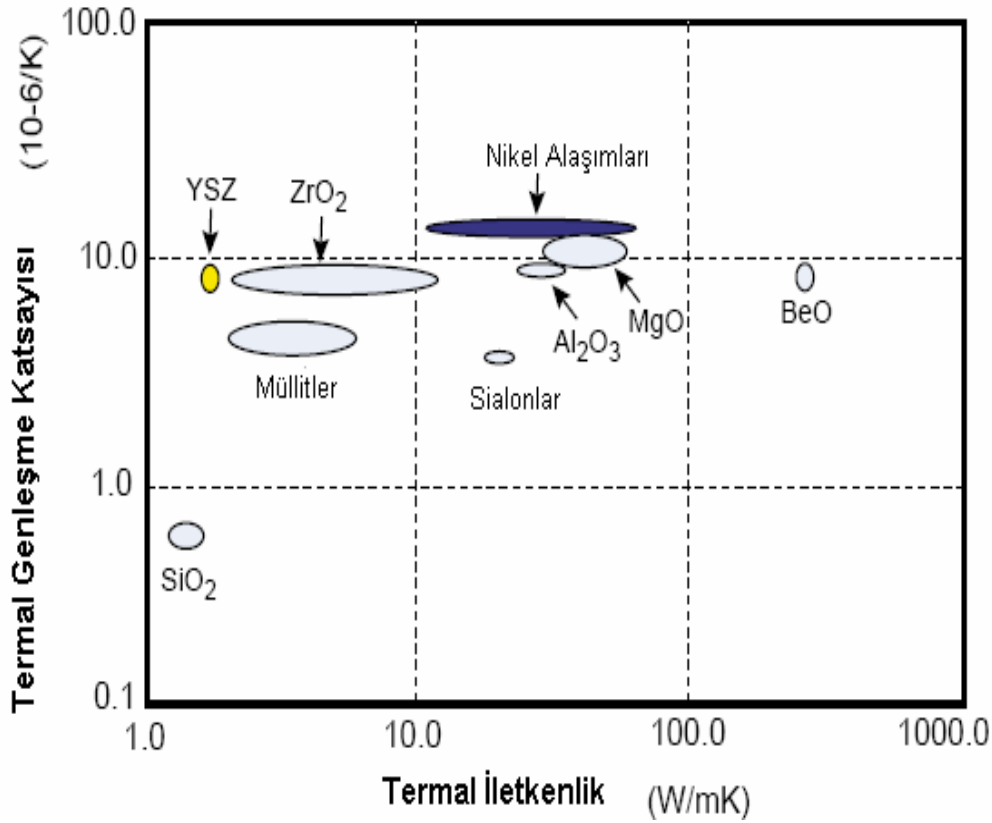
fazla kaplama tabakasından oluşur. Düşük termal iletkenliğe sahip bir tabaka oluşturarak durgun hal (steady state) çalışmaları sırasında zemin sıcaklığını düşürür. Bunun etkin olması için sıcak gaz tarafından süpürülen madde ile içerideki daha serin zemin yüzeyi arasında bir sıcaklık gradyanı oluşmalıdır. Bu şekilde durgun hal çalışmaları esnasında zemin sıcaklığını düşürür. Bu genelde durgun hal çalışmaları esnasında iç kısımdaki zemin yüzeyine yönlendirilmiş soğutulmuş hava kullanılarak gerçekleştirilir [4, 8].

Tablo 3.1. Bazı malzeme ve kaplamaların termal genleşme katsayıları [8]

Malzeme	Sıcaklık aralığı (°C)		Genleşme Katsayısı (x 10 ⁻⁶ /°C)
Al ₂ O ₃	25-1000		8,5
	-	c-paralel	8,3
	-	c-dik	9,0
% 99 Al ₂ O ₃	20-980		6,8
Al ₂ O ₃ (Plazma püskürtülmüş)	25-1000		7,6
Y ₂ O ₃	20-1020		7,9/9,3
ZrO ₂	-		5,4-12,6
ZrO ₂ -%8 Y ₂ O ₃	25-1000		9,8
ZrO ₂ -%5 CaO	25-1000		9,5
Al ₂ O ₃ - ZrO ₂	200-1000		7,4
Cr ₂ O ₃ - ZrO ₂	200-1000		8,0

c-dik: c eksenine dik

c-paralel: c-ekseni doğrultusu



Şekil 3.2. Çeşitli malzemelerin termal genleşme katsayıları, termal iletkenlikleri [37]

Havacılıkta kullanılan gaz türbin motorlarındaki tipik TBK uygulamaları yanma odaları, yanma boruları, yakıt buharlaştırıcıları, nozül kılavuz kanatçık platformları gibi statik parçalar ve hava profilleridir. Bunlara bir örnek olarak Prait & Whitney aircraft 265 kaplama sistemi verilebilir. Bu sistem pale ve kanatçıklardan daha çok yanma odası ve diğer türbin parçalarında kullanılmaktadır.

TBK yüzey boyunca ısı akışını sınırlayan düşük ısı iletkenliğe sahip malzemelerden oluşur. Soğutulmuş bıçak veya palelerin sıcaklığı düşürülmesi ile parçanın ömrü artar. Malzemedeki bu sıcaklık düşüşü ana malzemenin daha yüksek sıcaklıklarda kullanılmasını sağlar. TBK'nın diğer bir avantajı ısı iletkenliğidir. TBK olarak düşünülen malzemeler oksitler ve nitrürlerdir. Kaplama malzemesinin mukavemeti, termal iletkenliği, kararlılığı ve ana malzeme ile olan uyumu önemlidir.

TBK ile alt yapının uyumunu sınırlayan temel etken kaplama ile alt yapı arasındaki ısı iletkenliği farklılığıdır. Tekrarlı ısı iletkenliği altında termal bariyer

kaplamanın ömrünü arttırmak için gözenek kontrolü, mikroçatlaklar oluşturma, stabilize zirkonyum ve kaplama yapılırken alt yapının sıcaklığının kontrolü yapılmaktadır. Bu kaplamalar şiddetli ısıl erime ve yüksek sıcaklıklarda kritik uygulamalarda denenmektedir. [5].

3.2. Termal Bariyer Kaplamalara Neden İhtiyaç Duyulur?

TBK'lar uçaklardaki gaz türbin motorlarındaki havayla soğutulan metal parçaları yüksek sıcaklığa karşı korurlar.

Termal bariyer kaplamalar:

- 0.25 mm kalınlığında bağlayıcı kaplama (genellikle $MgAl_2O_4$ veya Al_2O_3 -Aluminit), ara kaplama (Al_2O_3 -alümina),
 - %7 Y_2O_3 ile stabilize edilmiş 0.13 mm kalınlığında seramik tabaka'dan oluşurlar.
- Bu kaplamalar motordaki sıcak gazlarla metal parçalar arasında bir bariyer oluştururlar. Seramik tabaka ise yalıtım sağlar ve aşağıdaki öğelere izin verir:
- Motor performansını artırır (motorlarda sıkıştırma oranının artırılmasına imkan sağlarlar),
 - Düşük parça sıcaklıkları (böylece yüksek sıcaklık uygulamalarında yetersiz kalmazlar),
 - Daha az soğutma hava ihtiyacı,
 - Termal süreksizliklerin modernizasyonu.

Bu öğeler performans, dayanıklılık ve parça ömrünü arttırırlar. Mevcut termal bariyer kaplamalar normal şartlar altında metal sıcaklıklarını 50 ile 80 °C arasında düşürürken sıcak noktalarda bu düşüş 140 °C 'ye çıkar [5].

Gelecekteki gaz türbinlerinde muhtemelen termal bariyer kaplamaların uygulanması beklenmektedir. Bu da onların davranışları hakkında görüş ayrılıklarıyla beraber geliştirilmelerinin zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır.

Termal bariyer baplama malzemelerinden beklentiler şu şekilde sıralanır

- Altlık malzeme ile genleşme katsayılarının yakın veya eşdeğer olması,

- Altlık malzemeye iyi yapışma direnci,
- Yüksek ergime sıcaklığı,
- Oda sıcaklığında ve uygulama sıcaklığında faz dönüşümü göstermemesi (faz stabilitesi),
- Kimyasal inertlik (yakıt atıkları ile reaksiyon riskine karşın),
- Düşük ısı iletkenliğe sahip olması,
- Yüksek erozyon direnci,
- Por morfoloji stabilitesi (düşük sinterlenme hızı),
- İyi soyulma, dökülme (spallation) direnci

3.3. Termal Bariyer Kaplama Üretimi

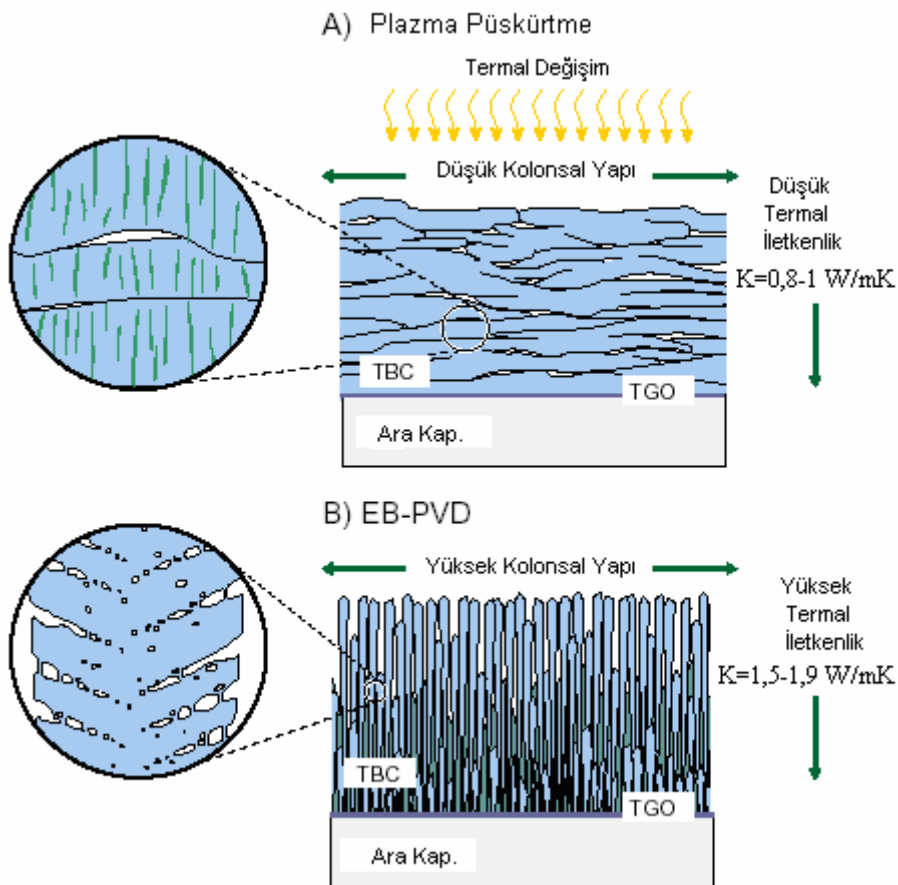
Termal bariyer kaplamalar türbin bıçaklarına iki şekilde uygulanmaktadır. Bunlardan biri Atmosferik Plazma Sprey, diğeri Elektron Işını Fiziksel Buhar Biriktirme (EB-PVD) yöntemidir. Plazma sprej ile kaplanmış kısmen stabilize edilmiş zirkonya (PSZ) kaplamalar oldukça pürüzlü bir yüzeye ve yüksek porozite içeriğine sahiptir. Kaplama içerisinde gözenek olması termal şok dayanımını arttırmaktadır.

EB-PVD kaplamalarını inceleyecek olursak bu kaplamalar gerilme toleransı göstermekte olup dış yüzeyi oldukça düzgündür. EB-PVD kaplamaların yüksek sıcaklık oksidasyonuna ve gerilme toleransından dolayı uçustaki çalışma koşullarına dayanımı oldukça yüksektir. EB-PVD kaplamalarının kolonsal mikroyapısı termal şoklara ve mekanik genlemelere karşı göze çarpan bir direnç sağlar. Bu da türbin bıçaklarının yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta kullanımına imkan verir. Plazma sprej kaplamalar laminer mikroyapı gösterir. Bu da TBK'nın yaşam ömrünü etkileyen ve yüzeye paralel çatlaklara neden olur [37-38].

Buna rağmen bu tabakaların (spallation) ufalanma dayanımı EB-PVD ile üretilen termal bariyer kaplama tabakalarından daha düşüktür. Bu sebeple EB-PVD kaplamalarının uçak parçaları için daha uygun olduğu kabul edilmiştir (Tablo 3.2). Sonuç olarak EB-PVD ile üretilen kaplamalar gaz türbin uygulamalarında kullanılmaktadır [37].

EB-PVD gaz türbin motor parçalarına seramik termal bariyer kaplaması uygulamak amacıyla kullanılan, kaplanacak malzemenin ertilmesi, vakum altında buharlaştırılması ve iş parçasının üzerine biriktirilmesi ile gerçekleştirilen bir kaplama tekniğidir. Diğer yöntemlerle üretilen kaplamalarla karşılaştırıldığında EB-PVD kaplamalarının yüksek dayanıklılığı sebebiyle TBK'ları için tercih edilen bir biriktirme prosesidir. EB-PVD güçlü mekanik bağ, uniform mikroyapı ve iyi bir biriktirme hızı ile çok yönlü bir kaplama prosesi olarak ilgi çekmektedir. Bu yöntemde üretilen kaplamalar termal şoklara ve mekanik gerilmelere çok iyi dayanım sağlayan kolonsal mikroyapı gösterirler [39-40].

Şekil 3.3'de de gösterildiği gibi Plazma Sprey ile üretilen kaplamalar oda sıcaklığında 0.8 – 1.0 W/Mk termal iletkenliğe sahiptir. Bu değerler termal iletkenliği 1.5-1.9 W/Mk olan EB-PVD kaplamalardan oldukça düşük olmakta ve APS kaplamalar çok daha üstün bir termal koruma sağlamaktadır [37-38].

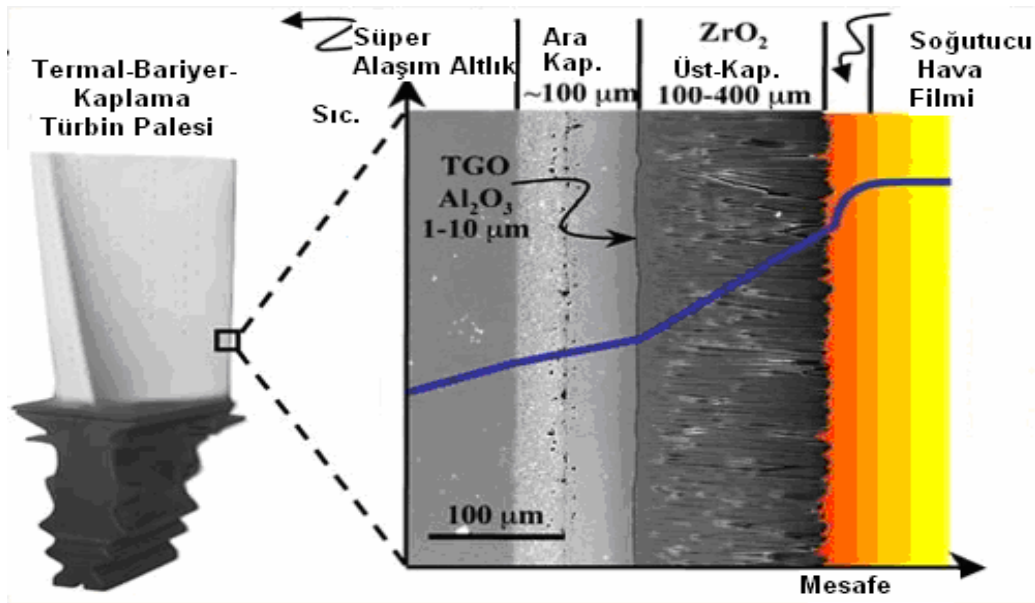


Şekil 3.3. a) APS, b) EB-PVD ile üretilmiş kaplamanın mikroyapısı ve termal iletkenlik değerleri [37]

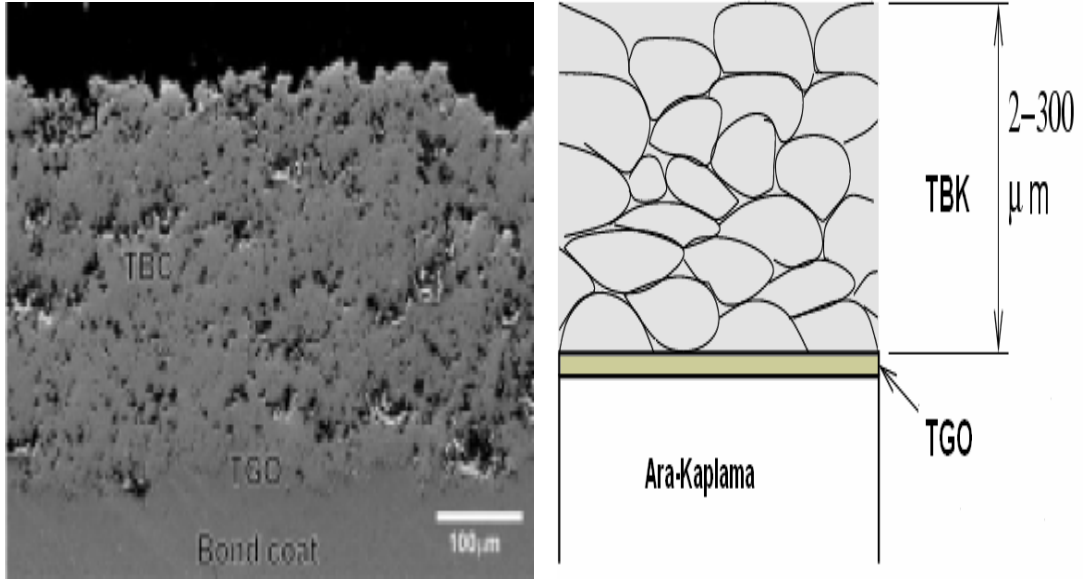
Tablo 3.2. EB-PVD ile plazma püskürtme yöntemlerinin özelliklerinin birbiri ile karşılaştırılması [41]

ÖZELLİKLER	EB-PVD	Atmosferik plazma sprej (APS)
Termal İletkenlik (W/m-K)	1.5-2	0.8-0.9
Yüzey Pürüzlülüğü (μm)	1.0	10.0
Yapışma/Adhezyon Mukavemeti (Mpa)	400	20-40
Elastik Modülü (Gpa)	90	200
Erozyon Hızı (relatif)	1	7
TBK ömrü-termal çevrim testi (relatif)	5	1
Mikroyapı	Kolonsal	Lamelli/Katmanlı

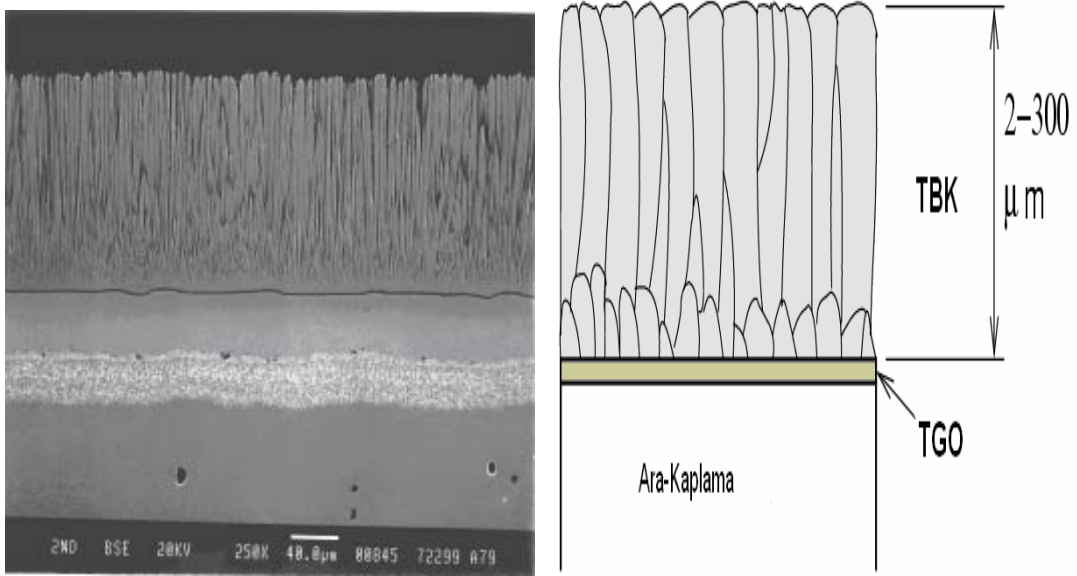
EB-PVD tekniği Geniş bir yelpazede kaplama üretimine elverişlidir. Yine de mevcut durumda yöntemi çekici kılabilen otomatik teçhizat, uygun bir maliyet ve yeterli eğitimi almış personel ya da araştırmacı bulmak gerekmektedir. Son amaç birikme hızını çevre ile eş zamanlı ve kaplama kalınlığını da bağımsız olarak kontrol etme yeterliliğine sahip olmaktır [39-40]. Şekil 3.4'de gaz türbinlerinde kullanılan EB-PVD tekniğiyle kaplanmış türbin paleti kesiti görülmektedir. Şekil 3.5 ve 3.6 ise plazma püskürtme ve EB-PVD tekniğiyle kaplanmış malzemelerin SEM ve makro görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.4. Gaz türbin mühendislik uygulamaları için termal bariyer kaplama kesiti ve türbin paleti [42]



Şekil 3.5. Atmosferik plazma püskürtme ile kaplanmış TBK'nın SEM ve makro görüntüsü [43]



Şekil 3.6. EB-PVD yöntemi ile kaplanmış TBK'nın SEM ve makro görüntüsü [43]

Şekil 3.5 ve 3.6'nın SEM görüntülerinden görüldüğü gibi plazma püskürtme ile üretilen kaplama katmansal bir yapı EB-PVD ile üretilen kaplama ise kolonsal bir yapı sergiler.

3.4. Plazma Püskürtmeli Termal Bariyer Kaplamaların (ZrO_2 -ağ.% 8 Y_2O_3) Mekanik Özellikleri

Termal bariyer kaplamalar ileri gaz türbini ve dizel motor uygulamalarında motor bileşenleri arasında ısı yalıtım sağladıklarından dolayı artan bir dikkati üzerine çekmektedir. Seramik TBK'ların bu önemi çok iyi bir şekilde tanımlanmış olup, motorun çalışma sıcaklığında ihtiyaç duyulan soğutma gereksinimi daha da azalmış ve bu da ısı etkinliği, performans ve güvenilirlik gibi faktörlerin artması ile neticelenmiştir. Plazma püskürtmeli zirkonya esaslı seramikler, düşük ısı iletkenlikleri, nispeten daha yüksek ısı genleşme gibi özelliklerinden dolayı en önemli kaplama malzemesidir. Ancak, TBK'ların ısı motorlarının çok yüksek ısı ve mekanik yük şartları altında kalmaları neticesinde dayanıklılığını muhafaza etmeleri çok önemli bir problemdir. Sonuç olarak, TBK'ların gelişimi yapılan kaplamaların hem mekaniksel hem de ısı davranışlarının daha iyi bilinmesi ile motor bileşenlerinin güvenilirliği ve ömrü garantiye alınır.

Son yirmi yıl süresince birçok plazma püskürtmeli termal bariyer kaplama sistemleri geliştirildi ve mukavemet, çatlaklık, deformasyon, elastik modül, yorulma ve atmosfer ve/veya yüksek sıcaklıklarda arayüzel dayanıklılık gibi özellikleri karakterize eden mekanik özellikler tesbit edilmiştir. Yapılan bu girişimler, hem şekilli parça (freestanding) TBK'lar hem de TBK-altlık sistemleri kullanılarak oluşturulmuştur. Ancak, bazı çalışmalarda, özelliklerin tasarım veritabanında uygun bir şekilde kullanılabildiği tek bir yerde verilen herhangi bir TBK'nın çoklu mekanik özellikleri sağlaması için yapılmıştır. Plazma püskürtmeli ZrO_2 -ağ. % 8 Y_2O_3 'nin ısı ve mekanik özellikleri, NASA Glenn'de birçok test şartları altında değerlendirilmiştir. Bu mekanik özellikler arasında farklı yük numuneleri konfigürasyonlarında tanımlanan mukavemet, kırılma dayanımı, yorulma (yavaş çatlak gelişimi), yapısal ilişki (deformasyon), elastisite modülü ve Poisson oranı vardır. TBK'lar mikroçatlak, porozite ve yaprağımsı damlacık (splat) morfolojisi ile tanımlanan eşsiz mikroyapı özelliği gösterir [44].

3.4.1. Mekanik özelliklerin deneysel teknikler ile elde edilmesi

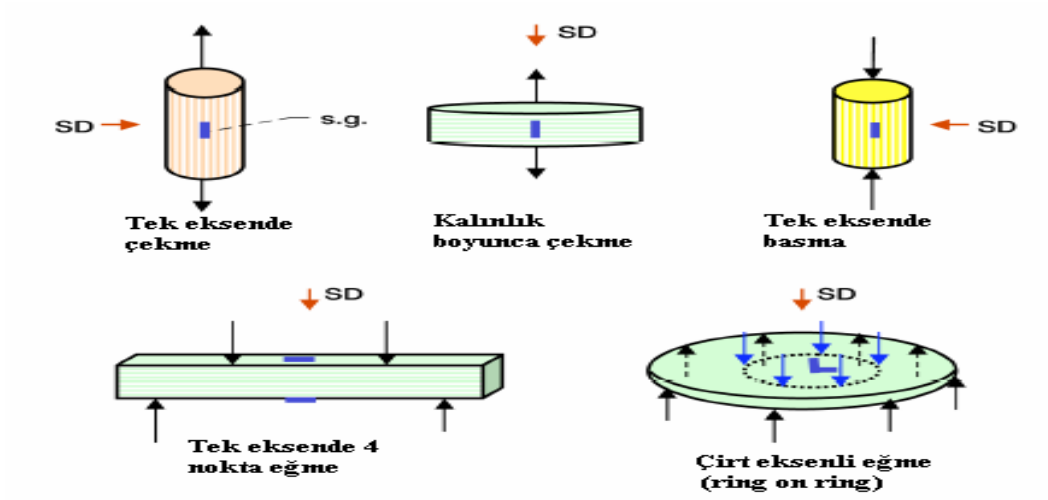
Yoğun seramiklerden farklı olarak püskürtmeli TBK'nın gerilme davranışı lineer elastik değildir. Dolayısıyla, yoğun malzemelerde uygun olmayan konvansiyonel test metodları TBK' lar için uygulanabilir olmuştur. Bununla beraber, TBK'lar için standardize edilmiş bir test metodu bulunmadığından, burada TBK'ların mekaniksel özelliklerini belirleyecek ve yoğun gelişkin seramiklerde öncelikli olarak uygulanarak izotropik ve homojen karakter gösteren ASTM test standartlarıyla prensipsel uygunlukta olan deneysel teknikler kullanılmıştır.

3.4.1.1. Mukavemet testi

Mukavemet testleri atmosfer ortamında (25°C) beş farklı yükleme ile gerçekleştirilir. Bunlar; tek eksenle çekme, kalınlık boyunca çekme, tek eksenle basma, tek eksenle dört nokta eğme ve iki eksenli bükülmelerdir. Test numunelerinin şemaları ve uygulanan yükün plazma püskürtme yönündeki doğrultusu Şekil 3.7'de gösterilmiştir. Bazı durumlarda, test numunelerinin ilgili spesifikasyonu yapılmış ASTM test standartlarında belirtilen boyutlardan farklı olması durumu kaplama malzemesinin sınırlı olan boyutlarından dolayı kaçınılmaz olmuştur. Yuvarlak kesitli test numuneleri için, yüzeysel ve silindirik zımpara kombinasyonu kullanılmıştır. Test işlemi 0.5mm/dak test oranında elektromekanik test çerçevesinde (Model 8562, Instron Corporation, Canton, MA) yapılmıştır [44].

Mukavemetin büyüklüğü üst yüzeyin gerilmesi veya alt yüzeyin grafit altlık ile temasından önceki gerilmesinden bağımsız bir şekilde dört nokta eğme numuneleri ile belirlenmiştir.

TBK sistemlerinin weibull modülü m , tek eksenli eğme için 6 ile kalınlık boyunca çekme için 13 arasında değişmektedir. Bu durum birçok monolitik yoğun seramiklerle benzerdir [44].



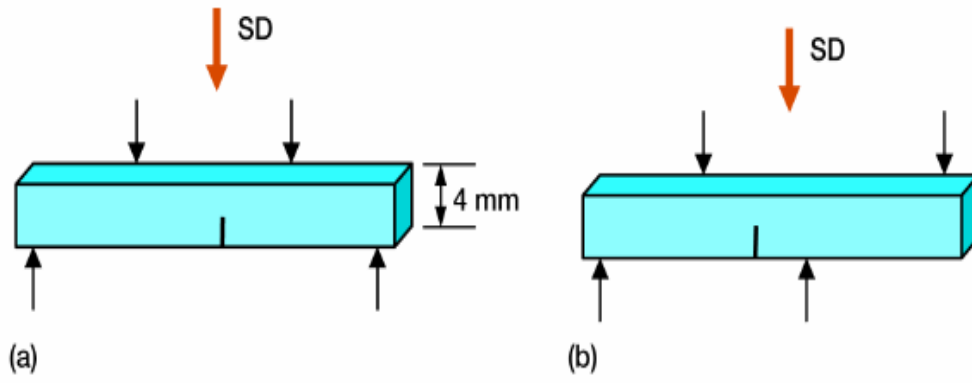
Şekil 3.7. Plazma Sprey tekniği ile püskürtülmüş ZrO_2 - ağırlık %8 Y_2O_3 TBK sisteminin Beş farklı yükleme etkisi altında farklı numune konfigürasyonu ve yükleme şekilleri (SD: sprej doğrultusu, sg: gerilme ölçme cihazları) [44]

3.4.1.2. Kırılma tokluğu tespiti

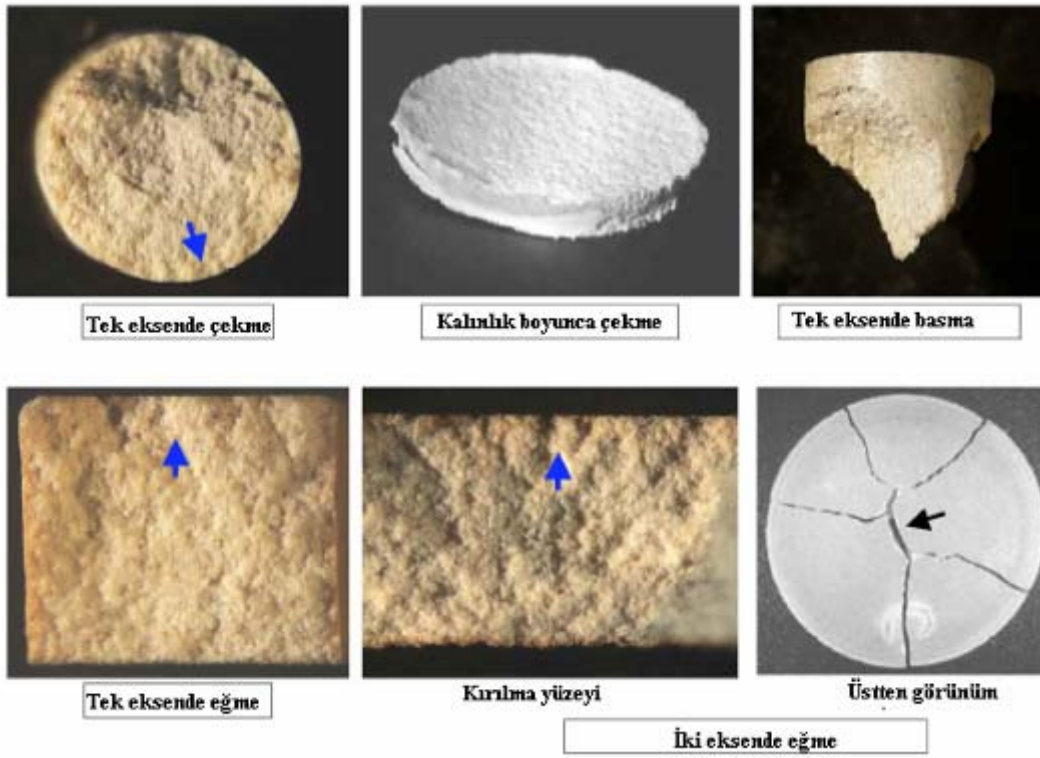
Kırılma tokluğunu tespit etmek için iki farklı yükleme altında (mod-I ve mod-II) 25, 800 ve 1316 °C' de tek kenarlı V çentikli numuneler (single edge V notched beam, SEVNB) test edilmiştir [44].

Keskin V çentiğindeki en son çentik derinliği ve kök yarıçapı sırasıyla 2.0 mm ve 20 ila 50 μm ' dir ve bu bükülme test numunelerinde gösterilmiştir. Hazırlanan iç kalınlıklık keskin çentikler plazma püskürtme doğrultusuna paralel olacak şekilde aynı hizaya getirildi. Diğer metotlar, keskin çatlaklar oluşumunun tahmini için kullanılmıştır. Şekil 3.8'de TBK sistemin kırılma tokluğu ölçümü şematik olarak verilmiştir. Mod-I ve Mod-II kırılma toklukları simetrik ve asimetric olarak 4 nokta eğme testi sonucunda bulunmuştur [44].

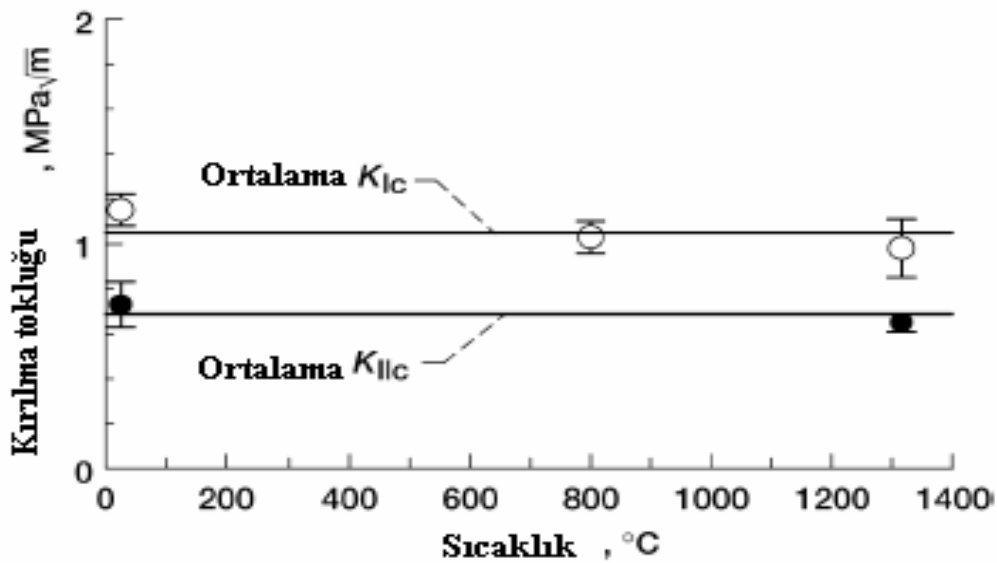
Şekil 3.9' de test numunelerinin kırılma modları ve kırılma yüzeyleri, Şekil 3.10' da ise TBK'ların kırılma tokluğu mod-I ve mod-II için SEVNB eğme numunelerinin ölçüm sonuçları verilmiştir.



Şekil 3.8. TBK sistemin kırılma tokluğu ölçümü için şematik olarak gösterimi a) mod-I simetrik b) mod-II asimetric 4 nokta eğme yüklemeye test sistemi [44]



Şekil 3.9. Test numunelerinin kırılma modları ve kırılma yüzeyleri [44]



Şekil 3.10. TBK'ların kırılma tokluğu mod-I ve mod-II için SEVNB eğme numunelerinin ölçüm sonuçları (K_{Ic} : $1.15 \pm 0,07$ (25 °C), $(1,03 \pm 0,07$ (800°C), $0.98 \pm 0,13$ (1316 °C) Mpa√m) (K_{IIc} : $0.73 \pm 0,10$ (25 °C), $(0.65 \pm 0,04$ (1316 °C) Mpa√m) [44]

Seramik malzemelerin kırılma tokluğunun belirlenmesinde büyük çatlaklı; bir kenarı çatlaklı çubuk, bir kenarı V çentikli çubuk ya da mikroçatlaklı; indentasyon mikroçatlak, indentasyon gerilmesi ile eğme gibi çeşitli teknikler kullanılabilir. Bu metotların içinde indentasyon metodunun kullanımı diğer metotlarla karşılaştırıldığında oldukça kolaydır. Ağır makinelerin kullanımı, kompleks numune geometrileri ve deneysel prosedür gerektirmeden sadece iyi parlatılmış bir yüzey üzerinde standart bir sertlik ölçer ile indentasyon izi ve çatlak oluşumunu içerir.

Seramik malzemelerin sertlikleri parlatılmış yüzey üzerinde Vickers ya da Knoop sertlik testi ile ölçülür. Vickers ya da Knoop sertlik değeri batıcı ucun belirli bir yük altında, belirli bir süre uygulanması ile malzeme yüzeyinde meydana getirdiği izin büyüklüğü ile ilgili bir değerdir. Vickers sertlik değeri HV Denklem 3.1. Knoop sertlik değeri HK ise Denklem 3.2 ile kgf/mm^2 olarak hesaplanır [45].

$$HV = \frac{1,854P}{a^2}, a = (a_1 + a_2)/2 \quad (3.1)$$

$$HK = \frac{14,229P}{a^2}, \quad a = \text{uzun köşöşegen} \quad (3.2)$$

Sertlik testinde uygulanan yüke bağlı olarak indentasyon izinin köşelerinden radyal çatlaklar üretilebilir. Yük uygulandığında elastik limit aşıldığında piramit ucun altında plastik deformasyon bölgesi oluşur. Piramit uç bir kama gibi etki eder ve malzeme yüzeyinde onu saran çekme gerilmeleri üretir. Yükleme fazı esnasında çekme gerilmeleri uygulanan yükün basma gerilmeleri ile çatışır. Maksimum yüke ulaşıncaya çatlaklar oluşmaya başlar ve yük, elmas piramitten kaldırılınca basma gerilmesi alanı (bu zamana kadar çatlakların ilerlemesini sınırlandırmıştır) kaybolur ve oluşan çatlaklar nihai son boyuta ulaşır, malzemenin tokluğuyla dengede olan gerilme şiddetine kadar büyür.

Kırılma tokluğunun belirlenmesinde genellikle Vickers uç kullanılır ve malzemeye bağlı olarak iki tür çatlak oluşur. Bunlardan birincisi sertlik izinin altında altyüzey çekme gerilmeleri ile başlayan yarı dairesel çatlaklar, diğeri ise daha düşük yüklerde ve daha tok olan malzemelerde (WC-Co Sermetleri gibi) sertlik izinin köşe noktalarından başlayarak yüzeye yakın bir şekilde radyal olarak çoğalan Palmqvist çatlaklardır.

Sertlik testi ile oluşturulan çatlakların uzunluğunu seramiğin kırılma tokluğu, indentasyon kalıntı gerilmeleri ve indentasyon yükü arasındaki ilişki belirler. Bu buluş kırılma tokluğunun belirlenmesinde indentasyon metodunun kullanımına sebep olmuştur.

1976'da Evans ve Charles, 1980'de Lawn, 1981'de Anstis ve 1982'de Niihara kırılma tokluğunu indentasyon metodu ile oluşturulan çatlakların uzunluğu ve uygulanan yükü kullanarak belirlemişlerdir. Yarı dairesel çatlaklar için kırılma tokluğunun belirlenmesinde kullanılan formül Denklem 3.3 ile verilmiştir [45].

$$K_{IC} = 0,016 \sqrt{\frac{E}{H}} P c^{-3/2} \quad (3.3)$$

E = Elastik modül

H = Sertlik

P = Uygulanan yük

3.4.1.3. Yorulma (yavaş çatlak büyümesi) tespiti

ASTM C 1368 ve C 1465'ye uygun olarak, dinamik yorulma (sabit gerilme oranı) testi bükülmüş olarak 25 ve 800°C' de havada ısıtılarak kaplama malzemesinin yavaş çatlak oluşumu davranışı değerlendirilmiştir. Test numunelerinin boyutları dört nokta eğme testi ve kırılma tokluluğuyla eşdeğerdir. Üç farklı gerilme hızında (50, 0,05, 0,0005 Mpa/ s) test yapılmıştır ve her bir gerilme oranı için test numunelerinin sayısı beştir. Döngüsel yorulma (döngüsel gerilme) testi 10Hz frekansında R= 0.1 gerilme oranında 25 °C' de hava ortamında tek ekseninde çekme test numunelerinin kullanılmasıyla yapılmıştır. Dinamik ve döngüsel yorulma testleri elektromekanik (Moel 8562) ve servo-hidrolik (Model 8502, Instron, Canton, MA) test tertibatı kullanılarak yapılmıştır [44].

Tablo 3.3'de beş farklı yük numunesi konfigürasyonunda yapılan mukavemet özeti gösterilmiştir. Bu beş yük numunelerinde kalınlık boyunca çekme mukavemeti en düşük (11 ± 1 Mpa) olup tek ekseninde çekme mukavemeti (15 ± 1 Mpa)dir. İki ekseninde eğme (Ring-on-ring) çift ekseninde bükülme mukavemeti en yüksek değer olarak 40 ± 4 Mpa'dır. Tek ekseninde dört nokta eğme mukavemeti 30 adet test numunesi ile belirlenmiş olup, 33 ± 7 Mpa'dır. Bu değer sıcak preslenmiş 270 Mpa 10mol% yitriya dengeli zirkonya (YSZ) çok daha düşük bir değerdir. Tek ekseninde basma mukavemetin üründen çok az etkilendiği ve yıllarca plazma püskürtmeli proseslemelerde tutarlılık gösterdiği gözlemlenmiştir.

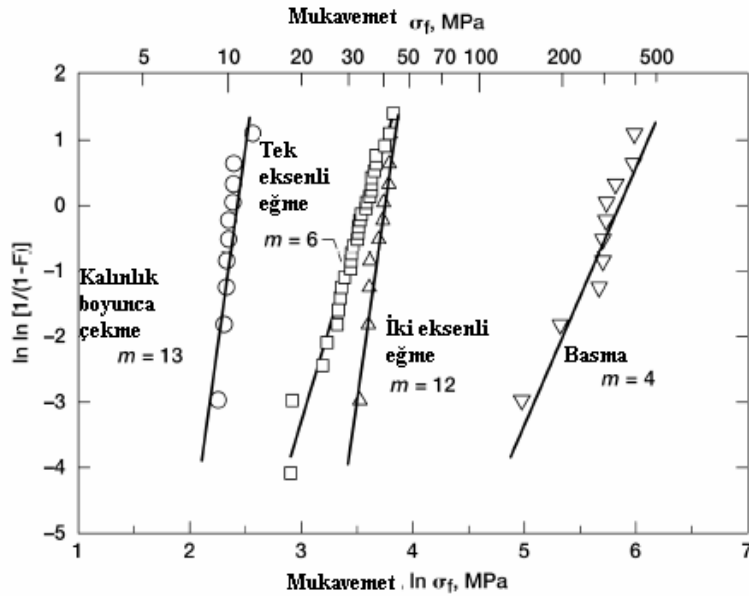
İki-parametrelili Weilbull mukavemeti dağılımları, yetersiz sayıda numune testlerine dayanıklı olmadığı (dört-noktalı bükülme da 30 kez hariç, 10 kez) ve bunun karşılaştırılması Şekil 3.11' de yapılmıştır. TBK' ların Weilbull modulu (m) tek eksenli eğme için 6 kalınlık boyunca çekme için 13 arasında olup buna benzer tipik bir skala yoğun monolitik seramiklerde gözlemlenmiştir. Numunenin boyutunun mukavemet üzerindeki etkisi Şekil 3.12' de gösterilmiş olup; birçok test numuneleri

için etkin alan A_{eff} (a), ve efektif hacim V_{eff} (b) ile ifade edilerek mukavemet figürize edilmiştir. Şekil 3.13’de ZrO_2 -ağ. %8 Y_2O_3 (plazma ile püskürtülmüş) termal bariyer kaplamalarda mekanik özellikler üzerinde doğrultunun etkisi şematik olarak gösterilmiştir.

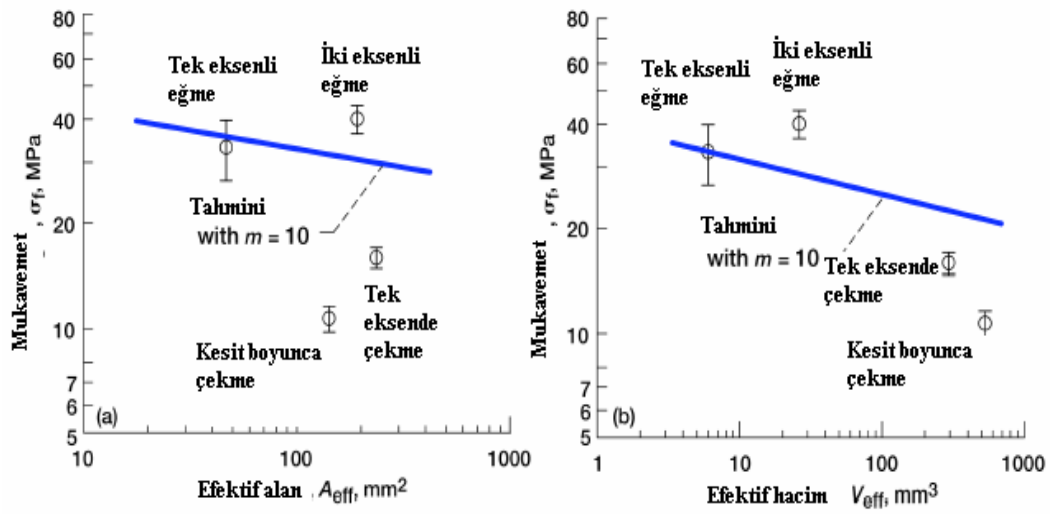
Tablo 3.3. Plazma püskürtme tekniği ile püskürtülmüş zirkonya-ağ. %8 yitriya esaslı TBK’da oda sıcaklığında (25 °C) beş farklı yüklenme koşullarında belirlenen mukavemet ölçüm sonuçları [44]

Test türü	Test Metodu	Numune Boyutları mm	Numune Sayısı	Kırılma yönü	Ortalama Mukavemet MPa	Weibull modülü m
Tek eksende çekme	ASTM C 1273	5x15 (diamxL)	10	P	15(1)	7
Kalınlık boyunca çekme	ASTM C 1468	15x3 (diamxT)	10	N	11(1)	13
Tek eksende basma	ASTM C 1424	5x10 (diamxL)	10	P/N	300(77)	4
Tek eksende 4 nokta eğme	ASTM C 1161	3x4x25 to 50 (HxWxL), 20/40- or 10/20-mm spans	30	P	33(7)	6
İki eksende eğme (ring on ring)	-----	25x3 (diamxT) (11/22 mm rings)	10	P	40(4)	12

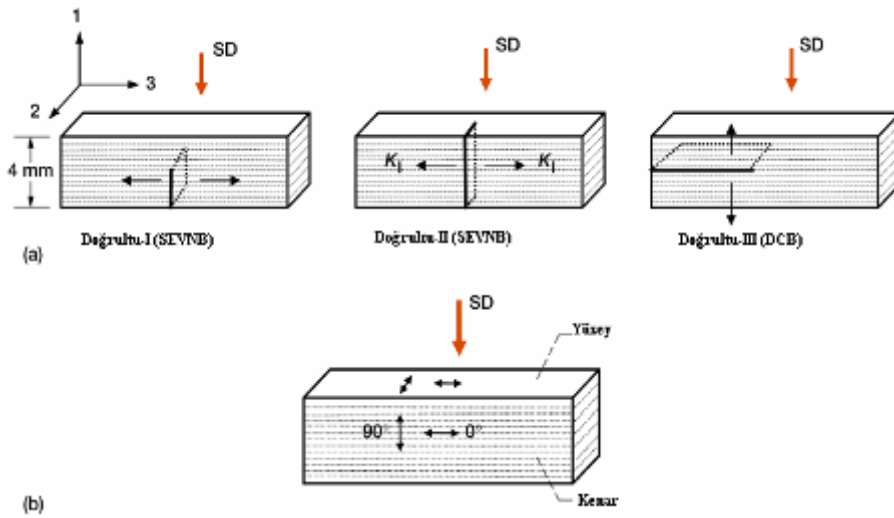
Diam: çap, L:boy, T: kalınlık, H: yükseklik, W: genişlik
Plazma püskürtme doğrultusun karşılık kırılma yönü P:paralel, N:dik
Ortalama mukavemet sütununda parantez içi standart sapma miktarını gösterir



Şekil 3.11. Weibull mukavemet dağılımı [44]



Şekil 3.12. TBK'lı numunelerin boyutlarının mukavemeti üzerinde a) efektif alan ve b) efektif hacim etkisi. (Mukavemetin önceden tahmini $m=10$ için belirlenmiştir) [44]



Şekil 3.13. ZrO_2 -%8 Y_2O_3 (plazma ile püskürtülmüş) termal bariyer kaplamalarda mekanik özellikler üzerinde doğrultunun etkisi için a) kırılma tokluğu üç doğrultuda ölçüm şekli b) knoop sertliği ölçüm şekli [44]

Tablo 3.4'de ise kırılma tokluğu ve knoop sertlik değerleri doğrultu ve açığa bağlı olarak değişimi görülmektedir.

Tablo 3.4. Kırılma tokluğu ve knoop sertlik değerleri doğrultu ve açığa bağlı olarak değişimi [44]

Test Türü	Doğrultu	Yöntem	Numune sayısı	Ortalama değer
Kırılma Tokluğu K_{Ic} , MPa \sqrt{m}	1	SEVNB	5	1.15(0.07)
	2	SEVNB	4	1.04(0.11)
	3	DCB	4	1.04(0.05)
			Genel ortalama	1.08(0.06)
Mikro sertlik H , GPa	0°, side	Knoop	5	3.25(0.32)
	90°, side	Knoop	5	3.19(0.86)
	0°, top	Knoop	5	3.31(0.55)
	90°, top	Knoop	5	3.68(1.27)
			Genel ortalama	3.36(0.45)

SEVNB: tek kenardan V çentikli kiriş (single edge V notched beam)

DCB:çift konsol kiriş (double cantilaver beam)

İndentasyon yükü 9.8N

3.5. Termal Bariyer Kaplamalarda Termal Şok Testi

Malzemelerin termomekanik özelliklerini değerlendirmek amacıyla yüksek sıcaklıkta ısıtma testleri uygulanır. Bu testler:

- Lazer ışınıyla termal şok testi,
- Burner ısıtma termal şok testi,
- Su verme termal şok testi,
- Plazma ısıtma termal şok testi.

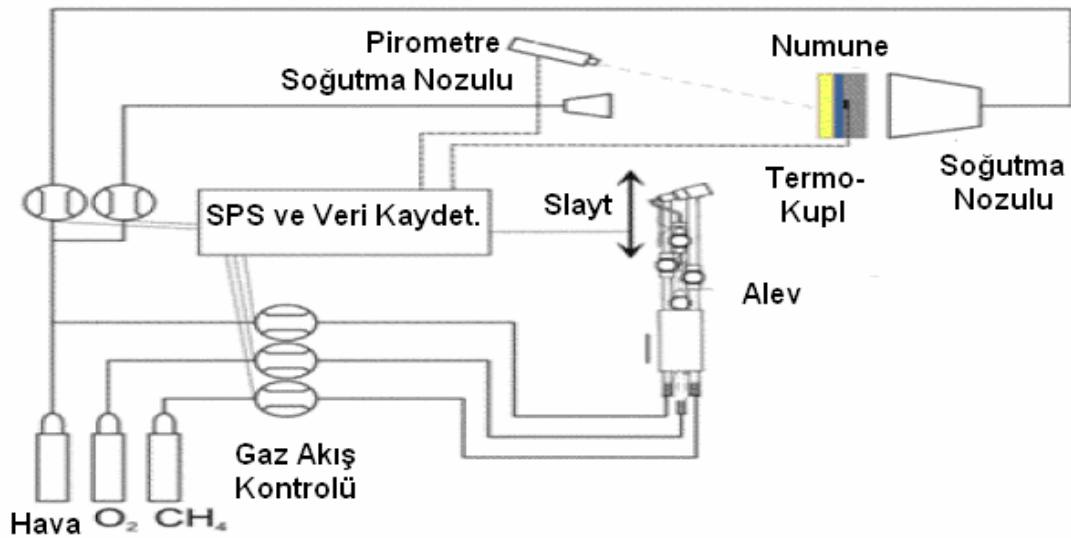
Seramiklerin termal şok davranışının karakterize edilmesinde kullanılan en önemli deney su verme testidir. Genellikle su verme deneylerinde, seramik numune T_1 sıcaklığına kadar fırında yavaşça ısıtılır ve daha sonra T_0 sıcaklığındaki su verme ortamına atılır. Numunelerin kalıntı gerilmeleri σ_r ölçülür ve $T_1 - T_0 = \Delta T_c$ olan sıcaklık farkıyla ilişkisi kurulur. Yüksek biot sayılarıyla çok güçlü termal şoklar elde edilir ve su ortamında termal şok direnç parametresi R ile orantılıdır.

Su verme ortamı olarak yağ veya sıkıştırılmış hava kullanılırsa, numunelerin ısı transferi, su ortamına göre daha da düşürülmüş olacağından daha düşük ΔT_c değeri elde edilecektir. Bu nedenle termal şok direnç parametresi R ile ilişkilidir.

Su verme yönteminin avantajı T_1 ve T_0 'ın ayarlanabilmesidir. Bu yöntemle termal şok uygulanmak istenirse;

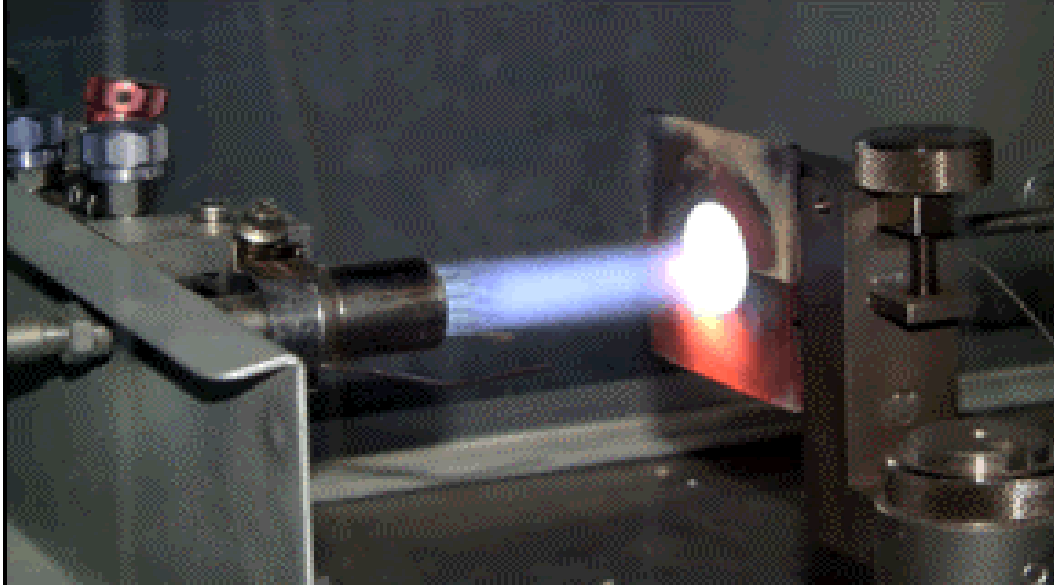
- Sıcaklık ve termal gerilme alanının kantitatif değerlendirilmesi,
- 1000 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda termal şok uygulanması,
- 1000'den daha fazla döngü kullanılmak isteniyorsa kısa periyotlar kullanılması gerekir [46].

Termal bariyer kaplamada Burner ısıtma termal şok testi şu şekilde yapılır. Termal şok testi doğalgaz ve oksijenle birlikte çalışan ve gazla yakılan bir test ortamında uygulanır. Test ortamında, büyük alevle yanan gaz test örneğinin merkezine homojen bir sıcaklık dağılımı vermek için kullanılır. Yüzey sıcaklığı ve altlık malzemesi sıcaklığı, bir pirometre ve altlık malzemesinin merkezine doğru açılmış deliğe yerleştirilen bir termokupl ile ölçülür. Test numunesi 1250°C'deki yüzey sıcaklığında 20 saniye ısıtılır ve bu sıcaklıkta 5 dakika tutulur. Isıtma sırasında, test numunesinin arka tarafı, numunenin üzerinde kontrollü bir sıcaklık gradyanı elde etmek için sıkıştırılmış hava ile soğutulur. Böylece, altlığın sıcaklığı yaklaşık 950° C olur. Şekil 3.14'de sistematik termal şok düzeneği görülmektedir. Isıtma işlemi bittikten sonra yakıcı gaz otomatik olarak kaplama yüzeyinden uzaklaştırılır ve numune 100 K/s hızda sıkıştırılmış havayla birlikte 2 dakika boyunca her iki tarafından soğutulur [28].

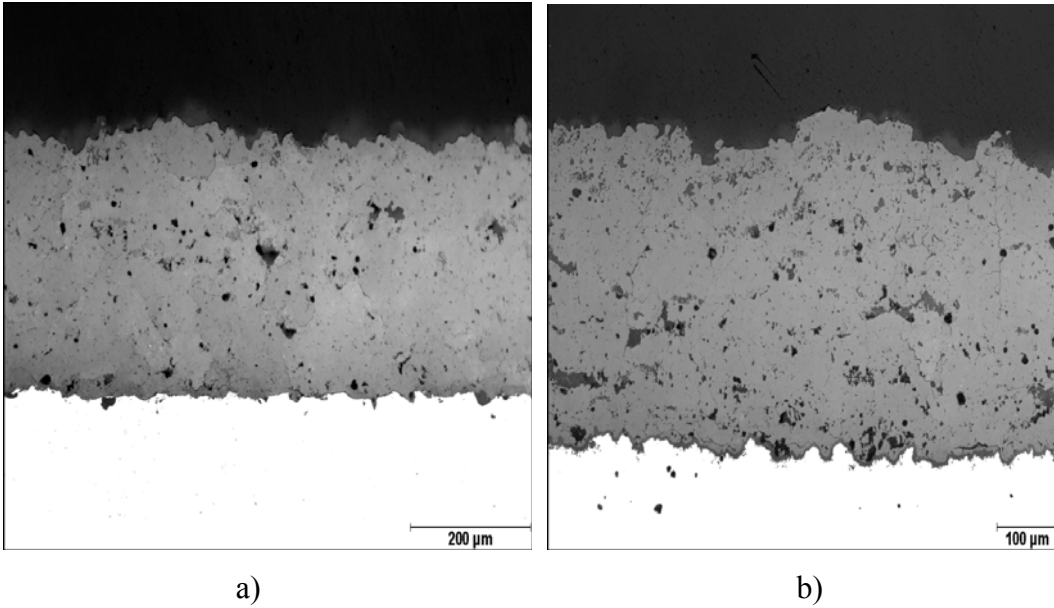


Şekil 3.14. Sistematik termal şok düzeneği (Burner ısıtma) [28, 47]

Şekil 3.15’de sistematik termal şok düzeneğinin makro görüntüsü verilmektedir.



Şekil 3.15. Burner ısıtma termal şok düzeneğinin makro görüntüsü [28, 47]



Şekil 3.16. IN 738 altlık üzerine YSZ kaplamanın a) termal şok (çevrim) öncesi ve b) termal şok (Çevrim) sonrası Mikroyapısı [28]

Yukarıdaki yöntem kullanılarak (Şekil 3.15) termal şok (çevrim) yapılmış Şekil 3.16’de YSZ Kaplamaların mikroyapıları gösterilmektedir. Bu örneklerde çevrim ile yüzey/altlık sıcaklıkları 1248/1016 °C olmuş ve 2817 çevrim dayanmıştır. Numuneler yüksek sıcaklıklarda 1337/1027 °C 586 çevrim dayanmıştır [28].

3.6. Termal Bariyer Kaplamalardaki Hata Türleri

Termal bariyer kaplamalar gelişmiş gaz türbinlerinde ve dizel motorlarında sıcak bölge metal parçalarını korumak ve izole etmek için kullanılırlar. Termal bariyer kaplamaların kullanımı metal yüzeyinde 100°C ile 300°C arasında sıcaklık düşüşüne neden olur, böylece metal parçasının dayanıklılığı ve motor performansı artmış olur.

Mevcut plazma püskürtülmüş termal bariyer kaplama sistemleri 4 tabakadan oluşmaktadır:

- İçten soğutulmuş Ni bazlı süper alaşım (altlık),
- Oksidasyona dayanıklı MCrAlY bağlayıcı kaplama (-125 µm kalınlığında),
- Termal olarak gelişen ince oksit tabakası (bağlayıcı kaplamanın ısıya maruz kalmasından ve oksidasyonundan dolayı oluşur.),
- %6-8 oranında Y_2O_3 içeren plazma püskürtülmüş ZrO_2 dış kaplama.

Bazı durumlarda, termal bariyer kaplamalar sıçrama yüzünden çalışma sırasında çıplak metali tehlikeli sıcak gazlara maruz bırakarak hataya neden olurlar. Termal bariyer kaplama hataları yüksek verim için dizayn edilmiş gaz türbin motorlarının tasarım çalışması için çok tehlikelidir.

Plazma püskürtülmüş termal bariyer kaplamaların termal yük altındaki hataları karmaşık bir işlemdir. Bu hatalar aşağıda sıralanmıştır:

- Termal genişleme geriliminin uyumsuzluğu,
- Termal olarak gelişen oksitin, bağlayıcı kaplamanın oksidasyonunun sonucu olarak bağlayıcı kaplama ve termal bariyer kaplama ara yüzeyinde gelişimi,
- Bağlayıcı kaplamanın periyodik sürünmesi,
- Bağlayıcı kaplamadaki Al nin tükenmesi,
- Gözenekli yapıya sahip termal bariyer kaplamanın sinterlenmesi,
- Metal – seramik ara yüzey tokluğunun azalması,
- Çatlak oluşumu,
- Çatlakların birleşimi.

Plazma püskürtülmüş termal bariyer kaplamaların hatalarının termal olarak gelişen oksitin hemen üstündeki dış kaplamada meydana geldiği belirtilmektedir. Termal olarak gelişen oksitin kalınlığının artmasıyla ara yüzeylerde çatlak oluşumlarına rastlanmıştır.

Termal bariyer kaplamalardaki ana hata tipleri; ara kaplama / termal olarak gelişen oksit ara yüzeyindeki çatlaklar, dış kaplama içindeki çatlaklar ve bu çatlaklar birleşmesiyle termal bariyer kaplamanın çatlamasıdır.

Termal bariyer kaplamalardaki çatlak tiplerini açıklamak için basit bir hata modeli kullanılmıştır. Bu modelin önemli özellikleri aşağıda sıralanmıştır:

- Termal genişleme ve elastik modül uyumsuzlukları dikkate alınmalıdır,
- Maksimum sıcaklıklarda termal olarak gelişen oksitle veya dış kaplamada gerilim oluşmamaktadır,
- Dış kaplamadaki düzlem dışındaki gerilimler termal olarak genişleyen oksitin kalınlığındaki farklılıktan dolayı değişirler.

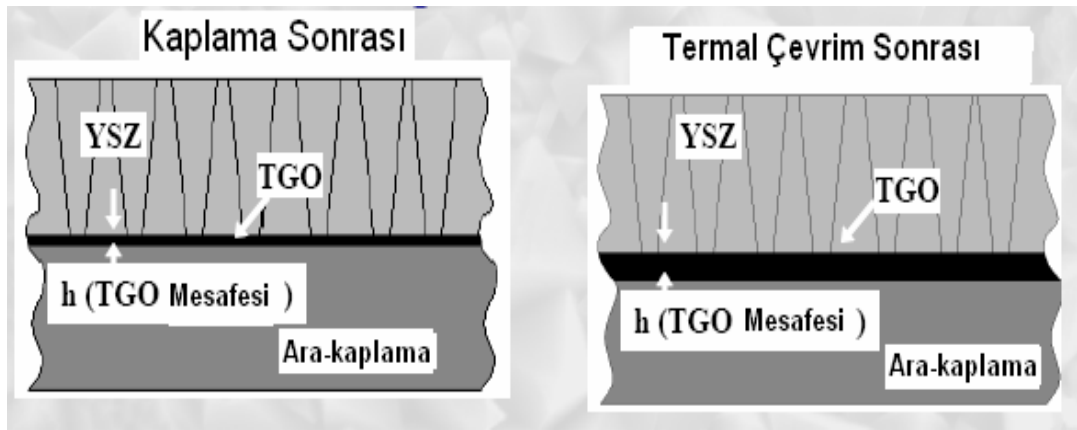
Bu modele bağlı olarak termal bariyer kaplamaların performanslarını geliştirmek için bazı modeller oluşturulmuştur. Yüksek çatlak yoğunluğuna sahip bölgeler termal bariyer kaplamaların termal devir dayanıklılığını artırmaktadır. Kalın termal bariyer kaplamaların hata mekanizmaları ince termal bariyer kaplamalarınkinden farklıdır. Kalın termal bariyer kaplamaların hataları sadece kaplama ve altlık arasındaki termal genişleme uyumsuzluğuna bağlı değildir. İlave olarak, kaplamanın serbest kenarındaki gerilmenin tek olması kaplamanın hatalı olmasına neden olmaktadır [1].

3.6.1. Termal çevrim sonrası ara yüzeyde termal büyüyen oksit (TGO) oluşumu

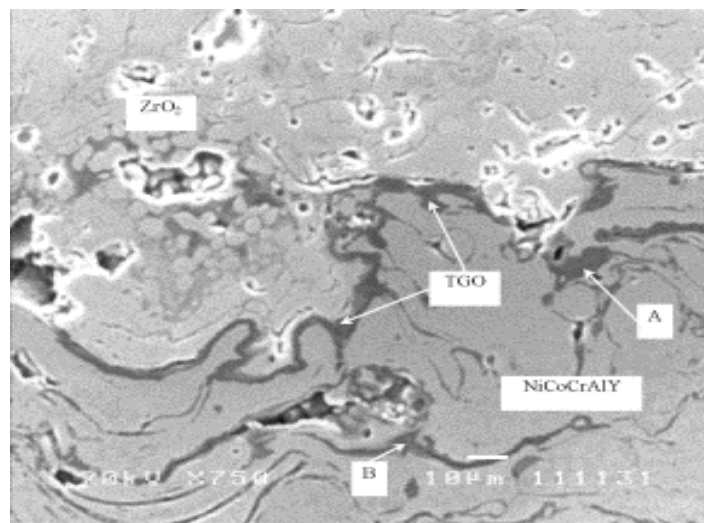
TBK'nın sorun çıkarabileceği birçok bozulma mekanizması olduğundan dolayı, bağ-kaplama oksidasyonu tekrarlı olarak ZrO_2 üst-kaplamasının çalışma süresi boyunca dayanıklılığını etkileyen en önemli bir faktör olarak tanımlanmıştır. Ağırlıklı olarak $\alpha-Al_2O_3$ 'den oluşmuş olan ısıl olarak büyüyen oksit ölçeği (TGO) düzensiz bir bağ

kaplama/üst-kaplama boyunca meydana gelir. Kaplamanın ayrılmasına neden olabilecek bağ-kaplama/TGO ve TGO/üst-kaplama arayüzlerinde oluşan yüksek sıcaklığa maruz kalma, daha geniş artık gerilme gelişimi gibi oluşumlardan dolayı oksit ölçek kalınlığı artar. Şekil 3.17’de kaplama sonrası ve termal çevrim sonrası arayüzde TGO tabakası gelişimi görülmektedir.

TGO ölçeğinin büyümesini bastırmak için, TBK sistemlerine ilave bir oksijen engel katman eklenebilir. Alüminyum oksit daha düşük oksijen difüzyon hızı sağladığından ara-katman engel olarak önerilmiştir, böylelikle metalik altlık üzerine yapılan daha fazla bir oksijen penetrasyonu azaltılmış olur [48].



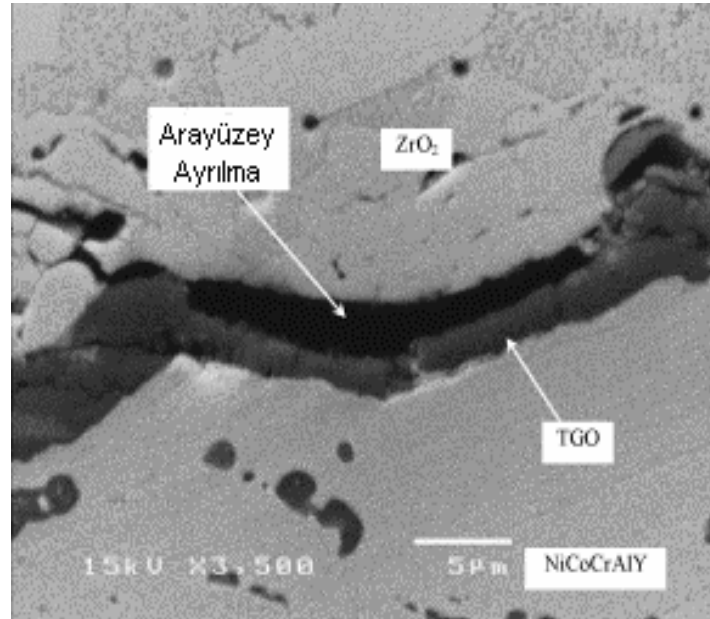
Şekil 3.17. Termal çevrim sonrası ara yüzünde TGO oluşumu ve gelişimi [49]



Şekil 3.18. Bağ-kaplama/üst-kaplama ara yüzünde TBK içerisinde 1050 °C’ de 18 saat ısıl muameleye tabii tutulduktan sonraki ısıl büyümeli oksit ölçek (TGO) [48]

Şekil.3.18 1050 °C’ de 18 saat boyunca oksidasyona tabii tutulan bir TBK’nın mikroyapısal gözlemlenmesini göstermektedir. 6 µm kalınlığında bir Isıl olarak büyümüş oksit ölçeği (TGO) bağ-kaplama/üst-kaplama arayüzü boyunca oluşmuştur. Bağ-kaplama katmanındaki gözeneklere yakın diğer bazı alanlar (A ve B alanları olarak gösterilmiştir) ayrıca okside edilmiştir. Bu da göstermektedir ki; oksijen bağ-kaplamanın içinde içe-bağlı poroziteden oksidasyonun gerçekleşeceği şekilde penetrasyon geçirmiştir.

Oksidasyon büyük bir düzlemsel sıkıştırıcı gerilmesi (3Gpa ya kadar) ve belirleyici bir düzlem dışı çekme gerilmesini endükleyerek ve arayüze paralel olacak şekilde ayrı katlara bölünmüş çatlaklar oluşması ile neticelenebilir. Bu, aynı zamanda okside edilmiş TBK numunesinde de görüldüğü gibi, pürüzlü bağ-kaplama arayüzü ayrılmasına bile sebep olabilir (Şekil 3.19) [48].



Şekil 3.19. Termal yük uygulanmış TBK içerisindeki arayüzey ayrılması [48]

BÖLÜM 4. ZİRKONYA ve ALÜMİNA SERAMİKLER

4.1. Zirkonya

Zirkonya, yer kabuğunda %0.02-0,03 oranında ve Cu, Ni, Pb ve Zn gibi metallere daha bol miktarda bulunur. Zirkonya, doğada başlıca iki mineral formunda bulunur. Bunlardan ilki, Baddeleyit (ZrO_2) olup özellikle % 80-90 ZrO_2 zenginlikte Brezilya'da bulunmaktadır. İkincisi ise, Zirkon ($ZrSiO_4$) olup bol miktarda Kerala (Hindistan), Avustralya ve Florida' da bulunmaktadır. Baddeleyit %1-1,5 silika ve demir oksit içerir ve doğada zirkondan daha az rastlanır.

Zirkonyanın son yıllarda keşfedilen dönüşüm toklaşması sayesinde tokluğu artırılmış seramiklerin elde edilmesi mümkün olmaktadır. Bu da zirkonya seramiklerinin ileri teknoloji seramikleri içinde çok önemli bir yere sahip olmasını sağlamıştır. Zirkonya içeren seramiklerin ileri teknoloji malzemeleri olarak kabul edilmesinin nedenleri sırasıyla;

- Ergime sıcaklığının yüksek olması,
- Asidik kimyasal maddeler, cürufa ve cama karşı direncinin yüksek olması,
- Korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması,
- Düşük termal genişleme katsayısına sahip olması (termal şoka dayanıklı olması),
- Kırılma indisinin yüksek olması,
- Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olmasıdır.[8]

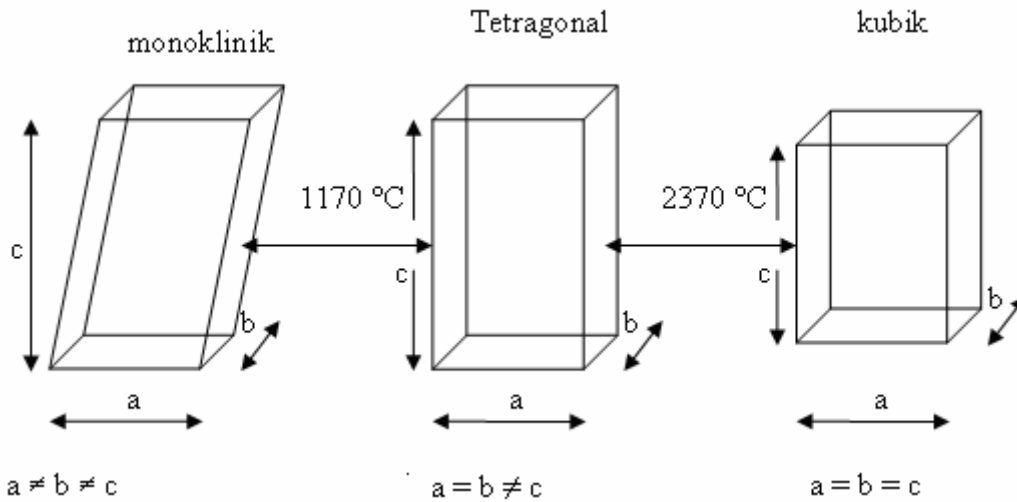
Zirkonyaya ait bazı fiziksel özellikler Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Zirkonyanın bazı fiziksel özellikleri [50]

Özellikler	Değerler
Termal iletkenlik	$k_c = 2.2 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$
Spesifik ısı	$c_c = 460.6 \text{ J/kg} \cdot ^\circ\text{C}$
Yoğunluk	$\rho = 5900 \text{ kg/m}^3 (5,9 \text{ gr/cm}^3)$
Young modülü	$E_c = 200 \text{ Gpa}$
Termal genleşme katsayısı	$\alpha_c = 10,2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
Poisson oranı	$\nu_c = 0,23$

4.1.1. Zirkonyanın kristal yapısı

Zirkonya (Şekil 4.2)' de gösterildiği gibi 3 farklı kristal yapıda bulunur. Bunlar monoklinik (m), tetragonal (t) ve kübik (k) yapıdadır. Monoklinik yapı, oda sıcaklığında $1170 \text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar kararlı olup, bu sıcaklığın üzerinde tetragonal yapıya dönüşür. Tetragonal yapıda $2370 \text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar kararlıdır. Bu sıcaklıkta kübik yapıya dönüşüm gözlenir ve ergime sıcaklığı olan $2680 \text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar kübik fazda kalır. Bu fazların kafes parametreleri Tablo 4.2'de verilmiştir [8].



Şekil 4.1. Zirkonyanın kafes yapıları ve faz dönüşümleri [43]

Tablo 4.2. Monoklinik, tetragonal ve kübik zirkonyanın latis parametreleri [8, 51]

Latis Parametresi	Monoklinik	Tetragonal	Kübik
a	5,156 Å	5,094 Å	5,124 Å
b	5,119 Å	5,177 Å	-
c	5,304 Å	-	-
β	98,9 °	-	-
ρ (yoğ.)	5,830 gr/cm ³	6,100 gr/cm ³	6,090 gr/cm ³

Zirkonyanın monoklinik fazdan tetragonal faza dönüşümü difüzyonsuz gerçekleşen bir olay olup martensit oluşumuna benzer bir hızla gerçekleşmektedir. Garvie bu dönüşümün tersinir olup 1174 ± 6 °C de gerçekleştiğini ve tane yapısına bağlı olarak, ince taneli zirkonyanın iri taneliye göre daha düşük sıcaklıkta dönüşüme uğradığını bildirmektedir. Soğutma sırasında tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm % 3-5'lik bir hacim artışı ile gerçekleşmektedir. Bu olayın seramik malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmede kullanılabileceğini ilk kez Garvie ve arkadaşları önermişler, bu da mühendislik seramikleri arasında bir devrim olarak nitelendirilmiştir [8].

4.1.2. Zirkonyanın Üretimi

Zirkonya genellikle Hafniya (HfO₂) ile birlikte bulunmaktadır. Zirkonyum ve hafniyum atomlarının yarı çaplarının birbirine yakın oluşu ve kimyasal özelliklerinin benzerliği nedeniyle zirkonyanın hafniyum oksitten tamamen arıtılması güçtür ve genellikle saf zirkonya dahi bir miktar hafniya içermektedir. Zirkonya, badeleyit ve zirkon minerallerinden aşağıda özetlenen çeşitli yöntemlerle elde edilmektedir [8].

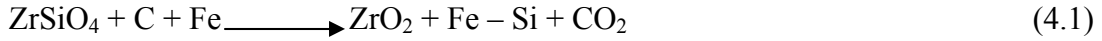
4.1.2.1. Zirkondan zirkonya üretimi

Zirkon kimyasal olarak çok stabildir. Zirkondan zirkonyayı üretmek için, kimyasal bağları koparmada önemli derecede enerji gerekmektedir. Zirkon yüksek sıcaklıklar dışında sadece OH⁻ ve F⁻ iyonlarından etkilenmektedir. Asidik bor kayaçlar da yaygın bir eklenti mineral olarak bulunan zirkonya, başkalaşım kayaçlarında da rastlanır. Dünyanın pek çok yerinde, özellikle de Avustralya, Hindistan, Brezilya ve Amerika'daki kumlarda ve tortul kayaçlarda ağır mineral halinde bulunur. Zirkon minerali, ZrO₂ ve SiO₂'den başka TiO₂, FeO, Al₂O₃ ve MgO'de içerir. Zirkondan

zirkonya üretiminde kullanılan başlıca yöntemler aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır [52].

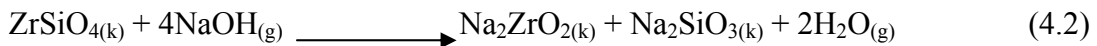
4.1.2.1.1. Zirkonun ısıl bozunması

Toz haline getirilmiş edilmiş zirkon içeriği oksijenin yarısını indirgeyecek miktarda kok ile karıştırılıp, pik demir ilave edilir ve elektrikli fırında 2000°C' de ergitilir ve zirkonya ile ferro silis elde edilir. Proses enerji açısından pahalı olmakla birlikte yan ürün olarak elde edilen ferro silis prosesi ekonomik hale getirmektedir.



4.1.2.1.2. Kuvvetli bir alkali oksit ilavesiyle bozunma

Daha düşük sıcaklıklarda bir alkali ile reaksiyon sonucu daha saf zirkonya üretilmesi en yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Zirkon kostik soda ile karıştırılıp 600°C' ye ısıtılır. Sodyum zirkonat ile sodyum silikat oluşur. Sodyum zirkonat hidroklorik asit ile çözülerek zirkonyum oksiklorür haline getirilir. Zirkonyum oksiklorür ya 1400 °C' da kalsine edilerek ZrO₂ elde edilir veya suda çözülüp amonyakla zirkonyum hidroksit çöktürüldükten sonra 800-1200 °C' de kalsine edilerek ZrO₂ elde edilir.



Bu reaksiyonda zirkon/NaOH oranı, sıcaklık ve atmosfer basıncı kontrol edilmelidir. Reaksiyona giren ZrSiO₄ oranı (y) ve reaksiyona giren NaOH oranı (z) arasındaki bağıntı % olarak eşitlik (4.3)'de verilmiştir.

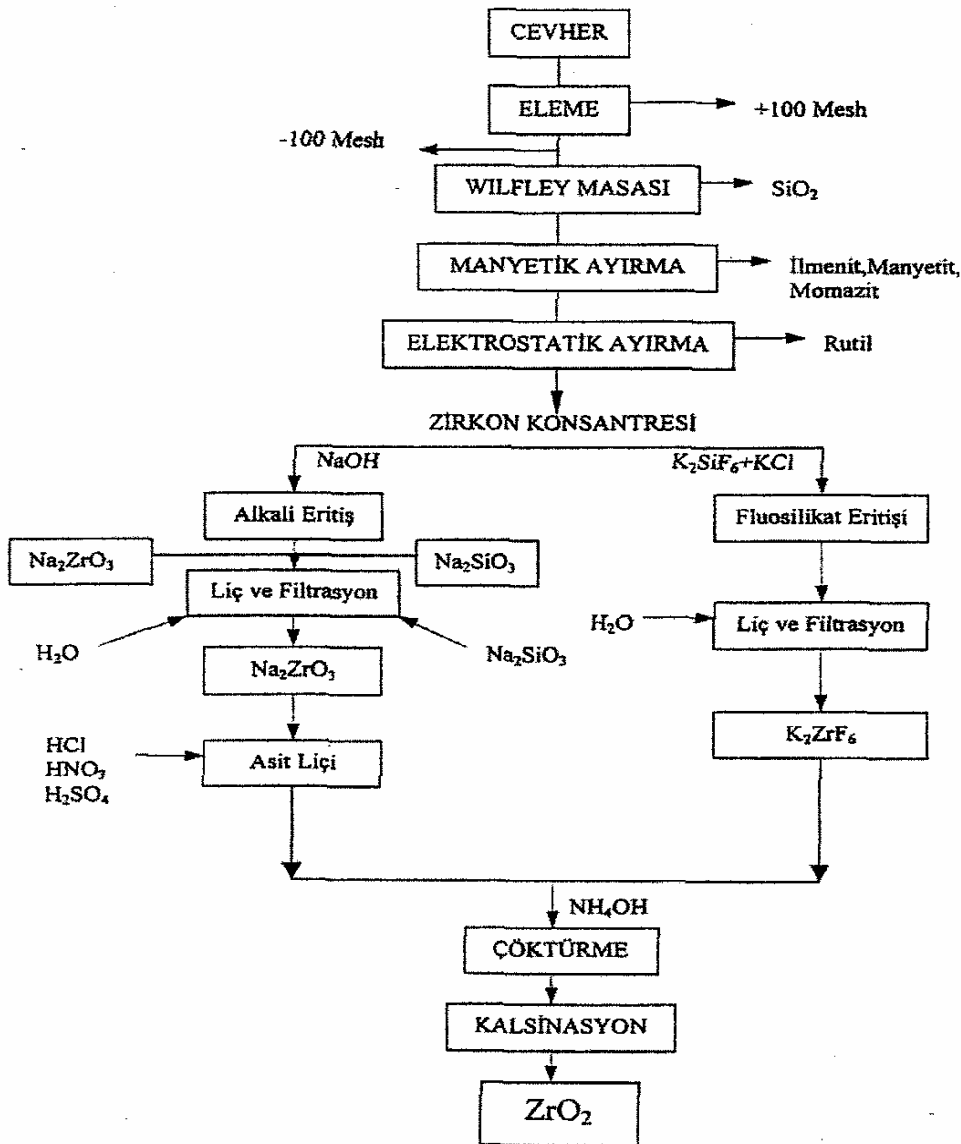
$$Y = 100 - \exp(4,858 - 1,866 c) \quad z = 0,873/c \quad (4.3)$$

x = NaOH kütlesi/ ZrSiO₄ kütlesi (reaksiyondan önceki)

Eğer ortamda aşırı miktarda sıvı halde NaOH çözeltisi mevcut değil ise kırılğan ve gözenekli bir yapı meydana gelir. Burada Na₂SiO₃ ve reaksiyona girmeyen NaOH'i

sistemden uzaklaştırmak için HNO_3 , H_2SO_4 ve HCl asitlerinden birisi ilave edilerek liç işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra yıkama işlemi yapılarak asit giderilir. Arta kalan $\text{Zr}(\text{OH})_2$ çözeltisi filtre edilerek $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilir ve ZrO_2 tozları elde edilmiş olur [52].

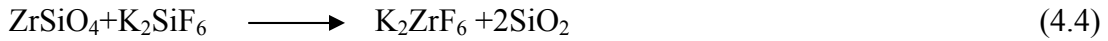
Şekil 4.2'de alkali oksit ve fluosilikat ilavesi ile parçalama yöntemleri kullanılarak zirkondan zirkonya üretimi için basit akış şeması verilmiştir [52-53].



Şekil 4.2. Alkali oksit ve fluosilikat ilavesi ile parçalama yöntemleri kullanılarak ZrSiO_4 ' dan ZrO_2 üretimi için basit akış şeması [53].

4.1.2.1.3. Fluosilikat ilavesiyle bozunma

Fluosilikat ilavesi ile parçalama yönteminin basit akım şeması Şekil 54'de verilmiştir. Bu proseste, zirkonun 200 mesh tane boyutuna kadar öğütülerek K_2SiF_6 ve KCl katalizörleri ile karıştırılarak 600 -700 °C'de sinterlenmesi ile oluşan reaksiyon denklem (4.4)'de verilmiştir.



Karışım $ZrSiO_4 / K_2SiF_6 / KCl = 1/1,5/0,4$ oranlarında, 125 °C/saat hızla ısıtılarak 700 °C'de 4 saat süre içinde sinterlenir. Sinterlenmiş karışım, soğutulduktan sonra -100 mesh tane boyutuna kadar öğütülür. Suda çözünebilen zirkonyum tozlarının ekstraksiyonu için % 1'lik HCl ile liç edilir. Bu işlem $K_2ZrF_6 / Su = 1/7$ oranında, liç süresi 7 saat ve liç sıcaklığı 85-90 °C'de filtre edilerek, 25-30 °C'ye kadar soğutulur. Bundan sonra oluşan K_2ZrF_6 kristalleri ortamdan filtre edilerek uzaklaştırılır. K_2ZrF_6 kristalleri 50-60 °C'deki damıtık suyla çözünür ve bu çökelti stokiometrik olarak ihtiyacın % 150 fazlası NH_4OH içine yavaş yavaş ilave edilir. Sonra bu karışım, 85 °C'ye kadar ısıtılır ve sonra çökmeye bırakılır. Yıkanmış $Zr(OH)_2$, 105 °C'de kurutulduktan sonra 850 °C'de 2,5 saat süreyle kalsine edilerek ZrO_2 'ye dönüştürülür [51, 52].

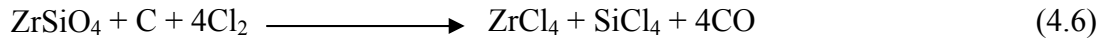
4.1.2.1.4. Kalsiyum oksit (kireç taşı) ilavesiyle ergitme

Zirkon içerdiği silika oranına göre hesaplanan miktarda kalsiyum oksit ile karıştırılıp 1600 °C' ye ısıtıldığında zirkonya ve kalsiyum silikat oluşur. Kalsiyum silikat hidroklorik asitle liç edilir, kalan zirkonya yıkanır ve kurutulur.

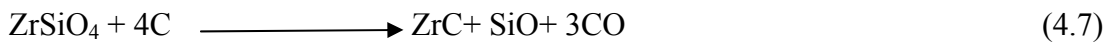


Klorlama ile ısıl bozunma;

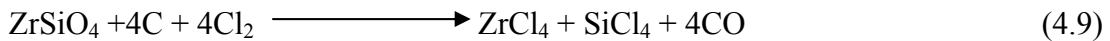
Zirkon kok ile karıştırılıp 800-900 °C de ısıtılırken klor gazı geçirilir. Oluşan zirkonyum tetra klorür distillenir, 150-180 °C’de yoğunlaştırılır ve hidrolize edilerek zirkonyum oksit klorür elde edilir. Bu çözelti 20 °C’ ye soğutulduğunda kristalleşir. Bu kristaller 1200°C de kalsine edildiğinde iri taneli zirkonya elde edilir. İri taneli zirkonya üretimi için oksit klorür çözeltisine amonyak katılarak zirkonyum hidroksit çökmesi sağlanır, daha sonra zirkonyum hidroksit kalsine edildiğinde çok ince taneli zirkonya oluşur.



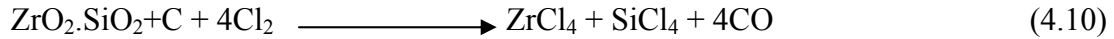
Zirkon 1800 °C’de grafit kaplı bir ark fırınında karbonla birlikte ısıtılarak reaksiyona girer. Zirkonun bileşimindeki ZrO_2 ve SiO_2 , 1750 °C’nin üzerinde parçalanır. Öncelikle ZrC bileşiği elde edilir. Ve daha sonra 1800 °C’de uçucu olan SiO_2 damıtılarak uzaklaştırıldıktan sonra 500 °C’de ZrC klorlanarak Zirkonyum tetraklorüre (ZrCl_4) dönüştürülür. Oluşan reaksiyonlar Denklem (4,7) ve (4,8)’de verilmiştir.



Zirkon ve karbon karışımı, 1200 °C’de klorlanarak denklem (4.9)’daki gibi tek kademede ZrCl_4 , elde edilir. ZrCl_4 150 °C ile 180 °C’de $\text{SiCl}_4 - 10^\circ\text{C}$ ’de yoğunlaştığından ZrCl_4 kolayca ayrılabilir.



Bir başka şekilde ZrO_2 ve SiO_2 1750 °C’nin üzerinde parçalandıktan sonra, denklem (4.10)’daki gibi silika gaz haline gelen (buharlaşılabilen) silisyum monoksit indirgenir ve fırın ağzında reaksiyona uğrar. Hazır bulunan karbon ve zirkon direkt kullanılabilir. Genellikle değirmenden ve peletten sonra iyi bir karışım bulunur [53].



ZrCl₄, zirkonyumoksiklorür (ZrOCl₄) üretmek için kısmen hidroliz edilebilir. Buradan ZrO₂ kalsine edilir veya suda çözümlendirilerek yeniden çöktürülür.

Zirkonun termal ayrışması sırasında gerçekleşen reaksiyon, akışkan yatakta SiC ilave edilerek zirkonun ısıtılması ile elde edilir. Isıtma işlemi, 800 -1200 °C'de şaft fırınında da yapılabilir. ZrSiO₄, 1750 °C'nin üzerine ısıtıldığında ZrO₂ ve SiO₂ ayrışır [52-53].



Plazma tekniği ile parçalama yöntemi;

Zirkon kumunun, yüksek sıcaklıktaki plazma arkı içinde ısıtılmasıyla zirkonya elde edilir. Bu yöntemde, ZrO₂ ve SiO₂ ergiyerek birbirinden ayrılır. Plazma bölgesi dışına çıkan ve soğuyarak katılaştıran parçacıklar ZrO₂ dendritlerine yapışır. Hızlı soğuma ve termal büzölmeler sonucu katılaştırmakta olan parçacıkların merkezinde boşluklar meydana gelir. Kapalı şartlar altında, artık ZrO₂ sodyum-metasilikat ve silisin uzaklaştırılması için bu parçacıklar kostik soda ile kaynatılır. Parçalanma sırasındaki şartların kontrolü ile nihai yıkama işlemleri zirkonya tozlarının fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre değişebilir.

0,001 mm.'den daha ince kristaller şeklinde tane boyutunda zirkonya, nadiren yüksek hızda soğutma ile elde edilir. Gelişen teknoloji ile 2100-2300 °C'de ısıtılan zirkonun parçalanması sonucu sıvı silis, katı zirkonyadan ayrılmaktadır. Böylece ince taneli ve yoğunluğu yüksek olan zirkonya kristalleri elde edilebilir [54].

4.1.3. Zirkonyanın kullanım yerleri

Zirkonyanın keşfedilen dönüşüm toklaştırması özelliği sayesinde tokluğu arttırılmış seramiklerin elde edilmesi mümkün olmaktadır. Bu da zirkonya seramiklerinin ileri teknoloji seramikleri içinde çok önemli bir yere sahip olmasını sağlamıştır.

Zirkonya dayanım, tokluk ve kimyasal inertlik gibi özelliklerinden dolayı kesici takımlarda, kesilmesi güç olan endüstri ürünlerinin kesilmesinde, evde kullanılan bıçak, makas, gibi kesici aletlerde kullanılmaktadır. Tel çekme ve sıcak ekstrüzyon kalıplarında ve valflerde kullanıldığı gibi ticari olarak zirkonya pompa imal edilmektedir. Özellikle otomotiv endüstrisinde, piston başları yüzeyleri gibi motor parçalarında zirkonya kullanılması, aşınma düşük olduğu için piston ömrünü uzatmaktadır [8].

Dengeli zirkonyum dioksit, arttırılmış sertlik yüksek ısıl şok direnci gibi özelliklerinden dolayı öğütme araçlarında ve mühendislik seramiklerinde kullanılır [55].

Gaz türbinlerinde, türbin kanatları zirkonya ile kaplanarak metal yüzeyinin fazla ısınmasına engel olmakta ve motor veriminde % 6-12 gibi bir artış sağlamaktadır.

Zirkonyanın elektriksel özellikleri nedeniyle bir başka kullanım alanı oksijen sensörleridir. Egzoz gazlarındaki çok az miktarda mevcut olan oksijenin kısmi basıncını ölçerek iyi bir yanma sağlanıp sağlanmadığının kontrolünde, ısıl işlem fırınlarının atmosfer kontrolünde, ergimiş çelikteki oksijen miktarının tayininde zirkonyadan üretilmiş oksijen sensörleri başarı ile kullanılmaktadır.

Su buharının yüksek sıcaklıkta elektrolizi yöntemi ile hidrojen üretiminde zirkonya membran kullanılmaktadır. Zirkonyadan yapılmış ısıtıcı elementler 2000 °C'ye kadar kullanılabilir. Zirkonyanın geniş kullanım alanlarından birisi de PZT (kurşun zirkonat titanat) seramikleridir [8].

4.1.4. Zirkonyanın stabilizasyonu

Saf zirkonya yüksek bir erime sıcaklığına (2700 °C) ve düşük bir ısıl iletkenliğe sahiptir. Polimorfik yapısı zirkonyum dioksit in seramik endüstrisinde geniş bir kullanım alanına sahip olmasını sınırlamaktadır. Kısmen stabilize edilmiş zirkonya, yetersiz kübik faz formu oksit (dengeleyici) ilave edilmesi ve kübik artı yarı kararlı tetragonal ZrO₂ karışımı ilavesi dolayısıyla, bir zirkonya polimorfu karışımıdır.

Genel olarak, zirkonyada 16 mol % CaO (ağ. %7.9), 16 mol% MgO (ağ. %5.86) veya 8 mol % Y_2O_3 (ağ. %13.75) oranlarından fazla olan oranlar tam dengeli bir zirkonya oluşturmaya ihtiyaç duyar. Yapı kübik katı çözelti haline gelir. Bir ısıtma prosesi süresince zirkonya bir faz değişimi süreci yaşar. Değişimden kaynaklanan hacimsel farklılaşma saf zirkonyum dioksitin bir çok uygulamalarda kullanılmasını imkansız hale getirmektedir. CaO, MgO ve Y_2O_3 oksitlerinin zirkonyum dioksit yapısına bazı derecelerden ilavesi katı bir çözelti ile neticelenmiş böylelikle oluşan kübik yapı ısıtma ve soğutma sürecince oluşan değişimlerin önünü kesmiştir. Bu katı çözelti malzemesi kararlı zirkonya olarak adlandırılır ve sıcaklığa daha dayanıklı bir yapıya sahiptir [55].

4.1.4.1. Kısmen stabilize edilmiş zirkonya (KSZ)

Kısmen stabilize edilmiş zirkonya, yetersiz kübik faz formulu oksit (kararlaştırıcı) ilave edilmesi ve kübik artı yarı kararlı tetragonal ZrO_2 karışımı ilavesi dolayısıyla, bir zirkonya polimorfu karışımıdır. Saf zirkonyum dioksite 1000 °C' den daha yüksek sıcaklıklarda daha düşük oranlarda kararlaştırıcı ilavesi saf zirkonya yapısının tetragonal bir faza sahip olmasını sağlarken daha düşük sıcaklıklarda kübik bir faz karışımı ve monoklinik (veya tetragonal) faza sahip bir yapı oluşur. Bundan dolayı, kısmen stabilize edilmiş zirkonya, tetragonal zirkonya polikristal (TZP) olarak da adlandırılır. Genellikle bu PSZ, 8 mol % (ağ. % 2.77) MgO, 8 mol % (ağ. % 3.81) CaO, veya 3-4 mol % (5.4-7.1 ağ. %) Y_2O_3 oranlarından daha büyük oranlardan meydana gelir. PSZ, bir transformasyon sertlikli malzemedir. Mikro çatlaklar ve indirgenmiş gerilme; kısmen stabilize zirkonyada sertleştirme için iki açıklama olarak ifade edilebilir.

Mikro çatlak açıklamaları KSZ içerisinde kübik faz parçacığı ve monoklinik (veya tetragonal) faz parçacıkları arasındaki ısıl genleşme farklılığına dayanır. Monoklinik form için ısıl genleşme katsayısı 1200°' ye kadar $6.5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$ dir ve kübik form için bu değer $10.5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}C$ dir. Bu fark mikro çatlaklar oluşturmaktadır ve çatlaklardan enerjinin kaybolmasına neden olur. İndirgenmiş gerilme açıklaması, tetragonal (monoklinik) değişime bağlıdır, uygulama sıcaklığı 1000°C civarında değişim sıcaklığının üzerindedir. KSZ içerisindeki, saf zirkonya parçacıkları yüksek

sıcaklıklı tetragonal fazı yarı kararlı halde tutabilmektedir. Kübik matris tetragonal fazı koruyan sıkıştırıcı bir kuvvet sağlar. Çatlaklardan boşalan gerilme enerjileri, yarı kararlı tetragonalden sabit monoklinik zirkonyaya geçişe neden olur. Bu değişimde kullanılan enerji, çatlaklardaki boşalmayı durduracak veya yavaşlatacak yeterliliktedir. Kısmen stabilize edilmiş zirkonya oldukça yüksek sıcaklıkların gerekli olduğu yerlerde kullanılır. Düşük ısı iletkenlik (8 Btu/ft²/in/° F at 1800° F civarında) düşük bir ısı kaybını temin eder ve ≥ 2200 °C (4000° F) de nötr veya okside edilmiş atmosferler içerisinde, yüksek erime sıcaklığı noktası sıcaklığa dayanıklı kısmen stabilize edilmiş zirkonyalarda sürekli veya kesintili olarak kullanıma izin verir. 1650°C üzerinde, karbonla temas geçerek zirkonya, zirkonya karbide dönüşür. Zirkonya birçok metal tarafından ıslatılmaz (wetting) ve dolayısıyla cüruf oluşmadığı sürece mükemmel bir ısıya dayanım sağlar. Kısmen stabilize edilmiş Zirkonyum dioksit alaşım çelikler ve zengin metallerin ergitilmesinde çok başarılı bir şekilde kullanılır. Ateşe dayanıklı KSZ malzemeleri, ferrit ve titilat üretimi için düzenleyici plakalar olarak, matris elementleri olarak hızlı bulma uygulamalarında ve tünel kanat astarı olarak havacılık endüstrisinde kullanılır. PSZ, ayrıca silindirik astar, piston kaplaması ve valf koltukları gibi, ısı makinesi bileşenleri olarak deneysel olarak kullanılmaktadır [55].

Tablo 4.3’de farklı KSZ seramiklerinin mekanik özellikleri görülmektedir.

Tablo 4.3. Farklı KSZ seramiklerinin mekanik özellikleri [56]

Özellik	Mg –KSZ	Ca –KSZ	Y-KSZ
Stabilleştirici oksit (ağ.%)	2.5 -3,6	3,0 –4,5	5-10
Sertlik (Gpa)	10-14	14-17	8-12
Young Modülü (Gpa)	170- 210	200-220	180 – 220
Eğme Mukavemeti (Mpa)	440- 720	400-650	650 –1000
Kırılma Tokluğu (Mpa .m ^{1/2})	6-20	6-12	6-8

Y: Y₂O₃

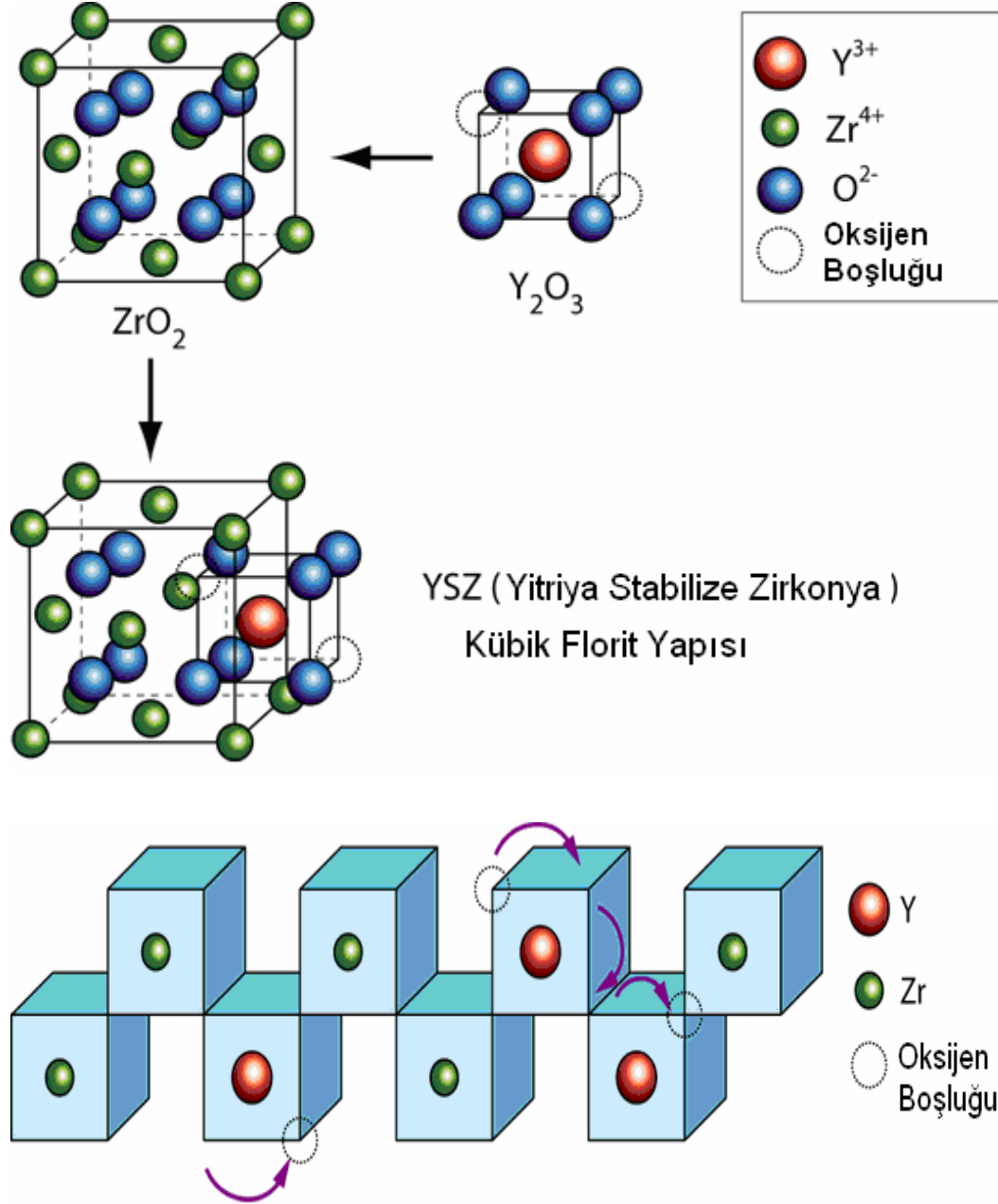
Bütün KSZ seramiklerinde özellikler, malzemenin stabilleştirici içeriğine ve üretim pratiğine göre geniş bir aralıkta değişmektedir. Mekanik özelliklerin yanında; KSZ 'lerin özellikle termal iletkenlik ve termal genleşme karakteristikleri de yüksek sıcaklık uygulamaları için önem arz etmektedir. KSZ'nin termal genleşme özelliği ise, diğer yaygın kullanılan seramiklerden yüksek, metallerin termal genleşme katsayısına yakındır [19].

4.1.4.2. ZrO₂-Y₂O₃ sistemi

Zirkonya saf formda yüksek ergime sıcaklığına sahip olup, düşük ısıl iletkenlik gösterir. Saf zirkonya polimorfik yapısından dolayı uygulamalarda sınırlıdır. Oda sıcaklığında monoklinik yapıda olup yaklaşık 1000 °C' de daha yoğun tetragonal faz formuna değişim gösterir. Bu durum hacimde büyük bir değişiklik oluşturup aşırı çatlaklıklara sebebiyet verir. Bu sebepten dolayı, zirkonyum dioksit düşük bir ısıl şok direncine sahiptir. Bir miktar oksit ilavesiyle (Y₂O₃) dengeli kübik bir faz yapısı oluşur ve böylelikle bir oksijen boşluğu oluşumu görülür [57].

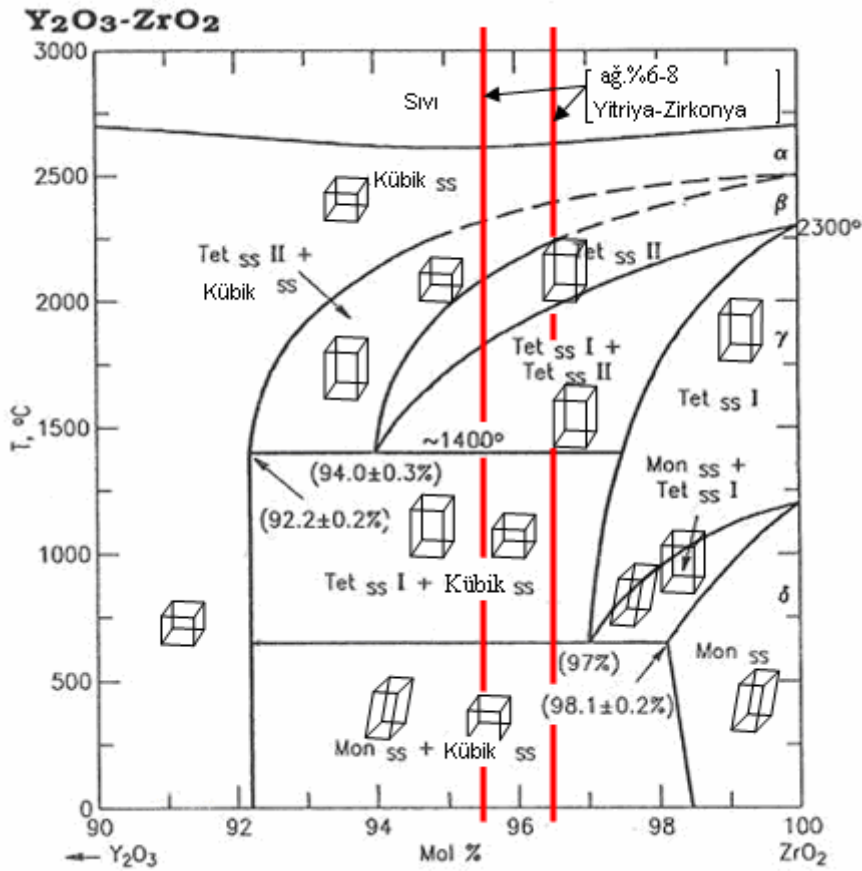


Şekil 4.3' de zirkonyaya ilavesi ve oksijen boşluğu oluşumu şematik olarak görülmektedir.



Şekil 4.3. Zirkonyaya yitriya ilavesi ve oksijen boşluğu oluşumu (YSZ yapısı florit yapısına benzer) [57].

Florit yapısının ilginç bir özelliği de yüksek düzeyde yerdeğiştirmeyi gerçekleyebilmesidir. Buradan oldukça düzensiz yapı malzemelerin oluşumu netice verir bu da iyonik iletkenliği artırır [57]. Şekil 4.4'de ZrO_2 - Y_2O_3 ikili denge diyagramı verilmiştir.



Şekil 4.4. ZrO_2 - Y_2O_3 ikili denge diyagramı [43]

Plazma püskürtmeyle yapılan zirkonya kaplamada yüksek sıcaklık nedeniyle CaO ve MgO 'in buharlaşması yer aldığından, yitriya ile stabilize edilmiş zirkonya tercih edilmektedir. Ağ.% 8 yitriya stabilize zirkonyanın mekanik özelliklerinin üstün, ve dayanıklı kaplamalar olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle plazma püskürtmede çoğunlukla Ağ.% 8 YSZ kullanılır.

ZrO_2 - Y_2O_3 sistemlerinde iki oksidin katı eriyik meydana getirmesi;

- Bunların yapılarındaki atom dizilişlerinin benzer olması,
- Yitriya kafesinde fazla oksijen atomlarının yerleşebileceği boş köşelerin bulunması,
- Kübik zirkonya kafesinin bütün oksijen köşelerinin dolmaması halinde de dengeli olabilmesi gerçekleriyle izah edilebilmektedir.

Y_2O_3 ile alaşımlandırma yapılmış zirkonya seramiklerinin üretiminde dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır;

- Zirkonya içindeki Y_2O_3 konsantrasyon oranı çok kritiktir. Katı çözeltili içerisinde homojen bir şekilde % 8 oranında dağılmış Y_2O_3 içeren PSZ dökülmeye karşı mükemmel direnç gösterir,
- Toz birikimi boyunca kalıntı gerilme ve poroziteleri kontrol etmek gerekir. ZrO_2 'deki porozite içten dışa doğru artar,
- Toz üretim metodunun kalite kontrolünün yapılması gereklidir.

$ZrO_2 - Y_2O_3$ sisteminde % 2,5 mole kadar Y_2O_3 tetragonal çözeltili alınabilir. Ötektoid sıcaklıkta bu düşer. Dolayısı ile tam olarak stabilize edilmiş zirkonya TZP üretmek mümkün olur. Faz diyagramında da görüldüğü gibi, kısmen stabilize zirkonya üretimini sağlayan geniş bir kübik+tetragonal faz alanı mevcuttur [58-59].

4.1.5. YSZ tozlarının üretimi

4.1.5.1. YSZ tozlarının in-situ kararlaştırıcı prosesi ile üretilmesi

Yapı içerisindeki kübik ve tetragonal fazların sağlanması ihtiyacının karşılanması için dengeleyiciler (yitriya) sinterlenme öncesinde saf zirkonya tozlarına ilave edilmelidir. Kısmen stabilize zirkonya in-situ kararlaştırıcı adı verilen bir proses boyunca oluşturulabilir. Ergitme, presleme ve kalıplama gibi oluşturma süreçleri boyunca kararlaştırıcı ve monoklinik zirkonya parçacıkları iyice karıştırılır. Daha sonra bu karışım, yeşil yapıyı oluşturmak için kullanılır. Faz dönüşümü zirkonya ve katkının 1700 C' de sinterlenmesiyle başlar. Ateşleme boyunca (sinterleme), faz dönüşümü meydana gelir [55].

4.1.5.2. YSZ tozlarının hidrotermal prosesle üretilmesi

Yüksek kaliteli kısmen stabilize zirkonyum dioksit tozları ortak çökeltme (ko-çökeltme) prosesi ile yapılır [60]. Kararlaştırıcılar (Y_2O_3), zirkonyum hidroksitlerin çökeltmesinden önce kimyasal bir prosese tabii tutulur (Bkz. Şekil 4.5).

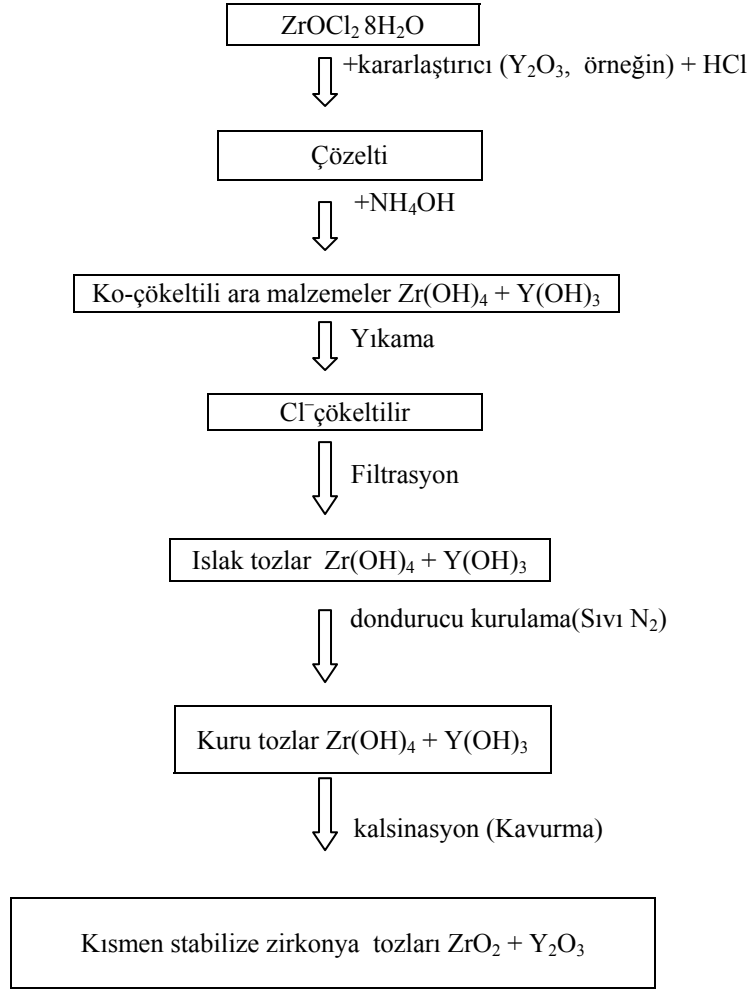
Kimyasal olarak ara maddeleri gevrekletirme (Kalsinasyon) süresince kübik bir zirkonyum dioksit fazı (veya tetragonal) oluşturulur. Bu tozlar, in-situ kararlaştırıcı tozlarından daha yüksek bir kimyasal uniformluğa sahip olup, bunlar ateşe dayanıklı malzemeler, mühendislik seramikleri ve TBK'ları gibi uygulamalarda kullanılabilir.

Tozların hazırlanması boyunca; birincil parçacık boyutu dağılımı, agglomerasyon ve gevrekletirmeyi kontrol edilmesi için özel çabalara gereksinim vardır.

A. Parçacık boyutu: Parçacık boyutu çoğunlukla, toz hazırlanmasının erken aşamalarında ve çökeltme süresince oluşturulan aglomerenin boyutu tarafından belirlenir. Kurulama veya gevrekletirme adımı süresince, gevrekletirme sıcaklığının farklı sıcaklıklar veya farklı zaman periyotları için bile, parçacık boyutu üzerinde herhangi bir etki yoktur veya çok küçük bir etki oluşur.

B. Kristalit boyutu: Kristalit boyutu gevrekletirme (Kalsinasyon) süresi boyunca kristal büyümeye bağlı olarak belirlenir. Son kristal boyutu üzerinde; gevrekletirme sıcaklığı (kalsinasyon), gevrekletirme süresinden daha fazla bir etkiye sahiptir.

C. Spesifik yüzey alanı: Kristalit boyutu gibi, spesifik yüzey alanı da özellikle de gevrekletirme (kalsinasyon) sıcaklığı gibi, gevrekletirme parametrelerinden kuvvetli bir şekilde etkilenmektedir [55].

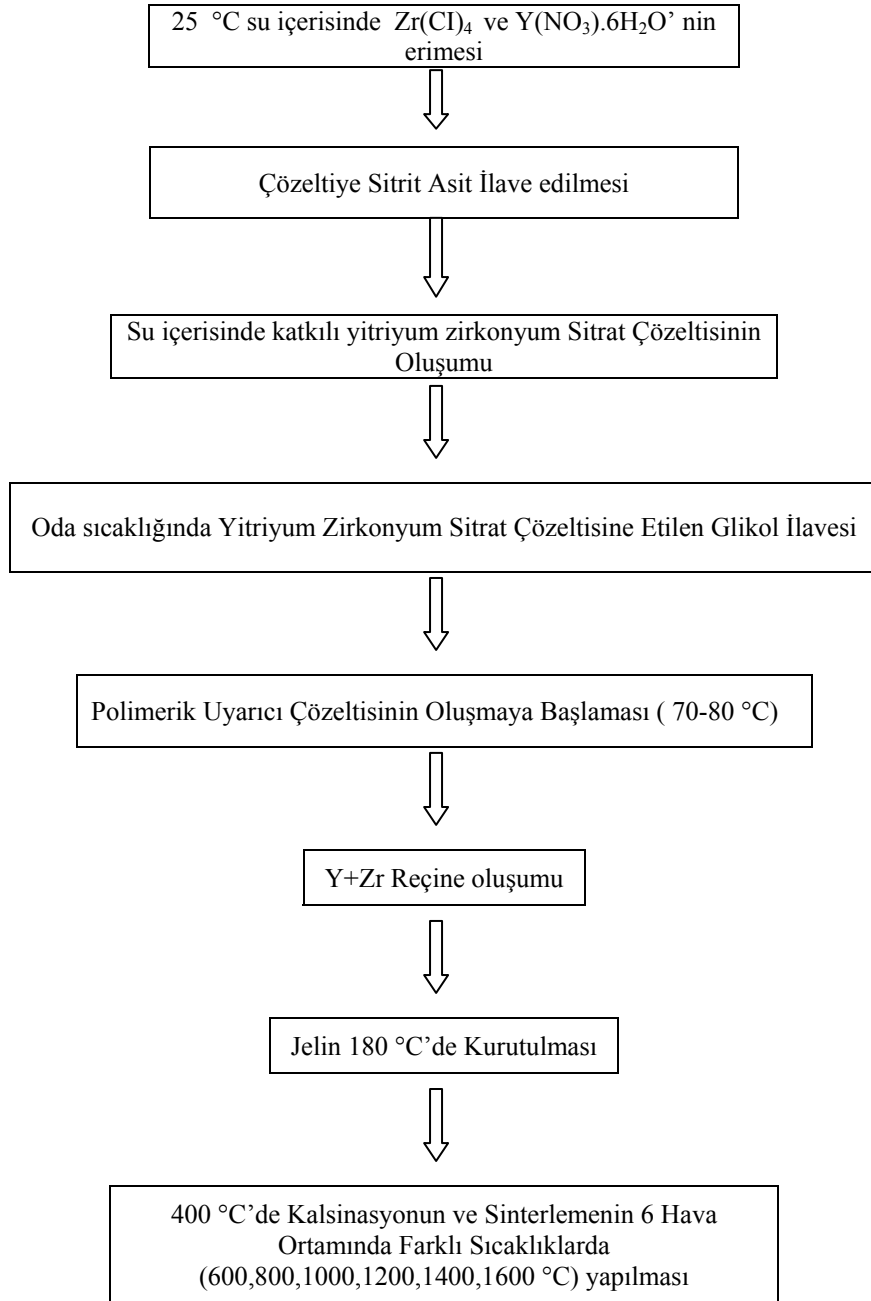


Şekil 4.5. YSZ tozlarının hidro termal proses ile üretilmesi [55].

4.1.5.3. YSZ tozlarının sol-jel (pechini method) prosesi ile üretilmesi

Düzenli tanecikli YSZ'nin sentezlenmesi için, sol-jel prosesi kullanılmıştır (Bkz. Şekil 4.6.) Gerçektende, bu metot özellikle düzenli inorganik tozlarının hazırlanması için gayet güzel bir sentetik metottur. Çözelti içerisinde moleküler seviyede birçok bileşiğin karışımının homojen bir şekilde olması oldukça kolay elde edilmiştir. Elde edilen son ürünün daha çok homojen olması ve daha saf olmasına ilaveten, sol-jel metodu düşük bir prosesleme sıcaklığı ve süper düzenli boyutlar mertebesinde üniform kristalin parçacık boyutunun morfolojik bir kontrolüne izin verir. YSZ tozları basitliği, yeniden üretilebilirliği ve kolayca büyütülüp-küçültülebilirliği gibi özelliklerinden ötürü, değişik bir pechini yoluyla hazırlanmıştır. Nano boyutlu tozlar, seramiklerin detaylandırılması için kullanılmaktadır. Amaç kübik simetriyi

koruyarak seramikteki nano boyutlu tanecikleri tutmaktır. Bunu başarmak için, çalışmanın esnasında iki basamaklı bir sinterleme prosesi önerilmektedir. Bu proses bir ısıtma programında tanecik sınırı difüzyonu ile tanecik sınırı göçü arasında kinetik olarak bir farklılığın oluşmasında rol oynar. Böylelikle kübik yapıda, düzgün tanecikli yoğun yitriya stabilize zirkonya hazırlanabilir [61].



Şekil 4.6. YSZ tozlarının üretimini gösteren bir sol-jel akış şeması [61]

Yitriya katkılı zirkonya nanokristalin tozlar sol-jel metodu ile hazırlanmıştır. Sitrat çözeltisi için uyarıcı olarak zirkonyum klorit $ZrCl_4$ ve yitriyum nitrat ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) kullanılmıştır. Etilen glikol ve sitrik asit proses için polimerizasyon/kompleksizasyon elemanları olarak kullanılmıştır. Yitriyum oksit ile stabilize edilmiş Sitrat çözeltisi, Şekil 4.7’ de görüldüğü gibi sitrik asit içerisinde uygun oranlarda zirkonyum (IV) klorit ($ZrCl_4$) ve yitriyum nitrat ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) çözünmesiyle hazırlanmıştır. Katyon içeren çözeltinin homojenizasyonundan sonra, etilen glikon ilave edildi polyesterleme reaksiyonları kullanılarak, karışık sitrat polimerizasyonu arttırılmıştır. Tablo 4.4 YSZ sentezinde kullanılan hammaddeleri göstermektedir.

Tablo 4.4. YSZ sentezinde kullanılan hammaddeler [61]

Malzeme	Marka	Safılık
$ZrCl_4$	Merck	> 98
$(Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O)$	Aldrich	99,9
Sitrit Asit	Aldrich	99
Etilen glikol	prolabo	99

Sabit karıştırma altında deney bardağının 80 °C gibi sıcak bir yüzeyde tutulması ile, çözelti daha yapışkan ve görünür bir faz ayrılması yaşanmadan saydam jel haline gelmiştir. Daha sonra bu jel 180°C sıcaklıkta hava ortamında bir gece kurutulmuştur. Bu malzemeye kurutulmuş jel adı verilir. 6 saat süresince West programlayıcısına sahip bir Adamel CT5HT örtülü fırında farklı sıcaklıklarda (600, 800, 1000 °C) hava ortamında en son yapılan sinterlemeden önce, hava ortamında 400 °C’de bu jel kalsine edilerek gevrek duruma getirilmiştir. Son sıcaklık, 10 °C/saat gibi sabit bir artış hızına ulaşmıştır, ve kavrulma sıcaklığı 2 saat boyunca bu sıcaklığa ayarlanmıştır. Sinterlemenin ısıl proseslemesi yüksek sıcaklıklı ampüsü therm örtülü fırınında (maksimum sıcaklık 1600°C) yapılmıştır. Bu fırın bir Eurotherm programlayıcısı ile donatılmıştır [61].

4.2. Alümina

Alüminanın bilimsel keşfi geçen yüzyıla tarihlenir. Mamafih, ticari olarak kullanımı, 1907 yılında yüksek alümina seramik üretimine ait bir patentle başlamıştır. Geniş çapta ticari üretimi ve kullanımı ise 1920’lerin sonu ile 1930’ların başlarına rastlar. Alüminanın

ilk ticari kullanımı alanı, buji ve laboratuvar malzemeleridir. Üretimindeki imkanlarının gelişmesi ve araştırmalarından oluşan bilgi birikimi sonucu günümüzde alüminanın kullanım alanı önemli miktarda artmıştır. Alüminyum oksit (Al_2O_3) yaygın kullanım alanına sahip çok önemli bir oksit seramik olup Üretim yaklaşık 35 milyon tonun üzerindedir (1993 verileri). Bu üretimin yaklaşık %93'ü alüminyum metalinin üretiminde kullanılmaktadır. Kalan miktar aşındırıcı ve parlaticı endüstrisinde ve refrakter, elektronik endüstrisinde, zırh yapımında ve seramik sektöründe yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadır.

Yüzde 99.99 safiyette olan tozlar hariç tüm Al_2O_3 tozları Bayer Prosesi ile Boksit mineralinden üretilmektedir. Bu işlemde ıslak alkali yöntemi kullanılmaktadır. Yöntemde sodyum aluminat oluşturmak suretiyle Al_2O_3 'i Fe_2O_3 ve diğer oksitlerden ayrıştırılmaktadır. Hidroliz yöntemi ile sodyum aluminat $Al(OH)_3$ ve daha sonra kalsinasyon işlemi ile Al_2O_3 'te dönüştürülmektedir. Alüminyum oksit seramikler yaygın kullanım alanına sahip olup dayanımlarını %90 oranında 1100 °C 'nin üzerlerinde sıcaklıklarda dahi koruyabilmektedirler. Bu nedenle kesme takımlarında, aşındırıcılarda, yüksek sıcaklıklarda çalışan yatak ve burçlar gibi çok çeşitli mekaniksel parçalarda kullanılmaktadır. Yüksek safiyette alüminyum oksit tozları alüminyum tabanlı tuzların (sülfat, klorat, nitrat) ayrıştırılması ile üretilirler [8, 62-63].

4.2.1. Alümina'nın özellikleri

Alumina (Al_2O_3) çok sert bir malzemedir, termal ve kimyasal olarak kararlıdır. Kristalin alumina birçok seramiğe nazaran daha dayanımlıdır fakat kırılmandır. Dayanımı, aşınma direnci, kimyasal kararlılığı dişçilik ve kemik implant/protez uygulamaları için idealdir. Alumina parçalar; alumina tozların organik bağlayıcı ile karıştırılması ve daha sonra preslenip sinterlenmesi ile imal edilebilir. Saf alumina yaklaşık 1900 °C kadar yüksek derecelerde sinterlenebilirken alkali (sodyum veya potasyum) oksit gibi katışıklarla daha düşük sıcaklıklarda sinterlenmesi mümkün olabilmektedir. Ancak alüminanın dayanımı ve kimyasal özellikleri bu katışıklardan etkilenmektedir. Alumina seramikler çok mukavemetli ve sert malzemeler olup teknolojik olarak birçok kullanım alanına sahiptir. Bu malzemelerin tek olumsuz özelliği kırılğan olmalarıdır. Al_2O_3 matriks içine kuvvetlendirici vazifesi gören ikinci

bir faz dağıtılarak daha yüksek sertlikte, mukavemette, ve kırılma tokluğunda kompozit malzemeler üretilmekte ve yeni ve güvenilir kullanım alanları geliştirilmektedir

Ergime noktası 2000 ± 30 °C olan alümina, vasat sıcaklıklarda kimyasal maddelere ve mekanik yüklere karşı en dayanıklı refrakter malzemelerden birisidir. Kullanımındaki sınırlama nispeten düşük ergime noktasından kaynaklanmaktadır. Alümina, suda ve şayet iyi kalsine edilmişse hem mineral asitlerinde ve hem de bazlarda çözünmez. Alümina, HF'e karşı da dayanıklıdır. Sodyum karbonat, kostik soda ve sodyum peroksit, saf alümina potalarda çok az tahribatla eritebilir. 1700-1800 °C gibi yüksek sıcaklıklarda, flor gazı dışında bütün gazlara karşı direnç gösterir. Alümina, oksitleyici ve redükleyici atmosferde 1900 °C'ye kadar kullanılabilir [8, 64-65]. Tablo 4.5'de alüminanın bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.5. Alüminanın bazı özellikleri [66-67]

ÖZELLİKLER	ALÜMİNA
Yoğunluk (gr/cm^3)	3,7-3,9
Sertlik	Mohs 9
Erime noktası	2015 °C
Termal genişleme katsayısı ($\text{cm}/\text{cm} \text{ } ^\circ\text{C} \cdot 10^{-6}$)	6-10
Çalışma Sıcaklığı (°C)	
Havada	1600-1700
Azot ortamında	2000
Termal iletkenlik Watt/metre °C	17-30
Elastik Modül (GN/m^2)	370
Oksidasyon direnci	iyi
Erozyon direnci	iyi

4.2.2. Alümina Üretimi

Doğal alümina, korundum halinde fakat, feldispat ve killerde olduğu gibi genellikle silikatlarla birlikte bulunur. Alümina aynı zamanda, boksit, diaspor, kriyolit, silimanit, kyanit, nefelit ve diğer birçok mineralin bileşiminde yer almaktadır. İstenilen özelliklerde ve çok küçük tane boyutlarında alümina tozlarının üretilmesi

yönünde pek çok araştırma yapılmış olup, bu çalışmaların sonunda aranılan özellikleri verebilecek seramik tozlarının hazırlanması için değişik yöntemler geliştirilmiştir.

Halen dünyanın ticari alümina ihtiyacının çoğu hammadde olarak boksitin kullanıldığı Bayer prosesi ile üretilen alüminadan karşılanmaktadır. Boksit rezervi bakımından farklı olan bazı ülkeler alümina ekstraksiyonu için alternatif metotlar geliştirmiştir. Alümina üretim yöntemlerini; asidik yöntemler, elektrotermik yöntemler, indirgeme metodu, kavurma metodu, bazik yöntemler ve sinter metodu şeklinde sınıflandırmak mümkündür.

4.2.2.1. Asidik yöntemler

Asidik yöntemlerle üretilen alümina Bayer ve diğer proseslerden elde edilen ürüne yakın kalitede olmaktadır. Bu metotlarda genellikle alüminalı cevher kalsinasyon sonrası asidik ortamda liç edilmektedir.

Boksit cevherlerinde silisyum bileşenlerinin yüksek olmasının fazlaca alüminyum kaybına neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle boksit cevherlerinin düşük silisli olması istenmektedir. Ancak yüksek silisli boksit cevherlerinin de alümina eldesinde daha verimli kullanılması amacıyla asidik çözeltilerle çözündürme prosesleri geliştirmek üzere çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle büyük miktarlarda yüksek silisli boksit cevherlerine sahip olan ülkeler, asidik yöntemlerle boksit cevherlerini değerlendirmeye çalışmaktadırlar.

Asidik yöntemlerle boksit cevherlerinden doğrudan ya da kalsinasyon sonrasında HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ çözeltileri içinde liç işlemi uygulanmaktadır. Kullanılan aside bağlı olarak AlCl₃, Al(NO₃)₃ veya Al₂(SO₄)₃ çözeltileri elde edilirken demir oksitler de bu çözeltilerde çözüldüğünden çözeltilerde demir iyonları bulunmaktadır. Bazik yöntemlerden farklı olarak demir bileşenlerinin de çözelti fazında bulunması, yan bileşen olan demir bileşenlerinin de değerlendirilebilmesi söz konusu olmuştur. Demir bileşenlerinin kristalizasyon vb.yöntemlerle ayrılmasından sonra geriye kalan AlCl₃, Al(NO₃)₃ veya Al₂(SO₄)₃ çözeltilerinin önce buharlaştırılması ve ardından kalsinasyonu ile Al₂O₃ elde edilebilmektedir. Buharlaştırma esnasında asit çözeltileri

geri kazanılabilmektedir. Asidik proseslerin zorlukları ise; çözünme esnasında kullanılan asidin korozyona sebep olması ve çözelti fazındaki alüminyum ve demir bileşenlerinin ayrılmasında ortaya çıkmaktadır.

Asidik prosesler çözündürme işleminde kullanılan çözeltinin türüne ve prosesin uygulanması biçimine bağlı olarak değişik isimler almaktadır. Bunlar;

- Amonyum sülfat prosesi,
- Hidroklorik asit prosesi,
- Nitrik asit prosesi,
- Sülfirik asit prosesi,
- Hidroflorik asit prosesi,

4.2.2.2. Elektrotermik yöntemler

Bu yöntemlerde cevher ve indirgeyici bir madde karışımına bazen CaCO_3 ve BaCO_3 gibi katkıları yapılarak bir elektrik fırınında beraberce eritilmektedir. Sıvı bir faz olarak ve katkı maddesine bağlı olarak kalsiyum alüminat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) yahut baryum alüminat ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) şeklinde ayrılan alümina alkalizasyon işlemine tabi tutularak çözündürülmektedir. Ayrılan çözeltiden daha sonra alümina trihidrat şeklinde kristallendirilmektedir. Bu prosesler çok fazla elektrik enerjisi gerektirdiğinden ekonomik olmayıp, sadece enerjinin çok ucuz olduğu yerlerde uygulanabilmektedir. Bunun yanında üretilen alümina elektroliz yoluyla alüminyum üretimi için gereken özellikleri tam olarak karşılayamamaktadır. Bazı elektrotermik yöntemler aşağıda verilmiştir.

- Serpek prosesi,
- Hanglund prosesi,
- Hall prosesi,

4.2.2.3. İndirgenme metodu

Bu yöntemle endüstrideki yan ürünler değerlendirilebilmektedir. Çok çeşitli indirgenme yöntemleri vardır. Bunlar;

- Pedersen prosesi,
- Baryum prosesi,

4.2.2.4. Kavurma metodu

Bayer metodunun geliştirilmesinden önce alümina, boksit, anhidrit, kostik karışımının fırınlarda kavrulması ile elde edilmekteydi. Prensipte olarak boksit, kireç taşı, baryum karbonat, sodyum-sülfat ve benzeri maddelerden birisi ile karıştırılır. Bu karışım fırınlarda kavrularak suda çözünebilir alkali alüminat oluşturduktan sonra thidroksit alümina çöktürülür. Bazı kavurma metodları aşağıda verilmiştir.

- Kireç-soda prosesi,
- Sülfat-soda prosesi,

Bazik yöntemler;

Bazik yöntemler günümüzde yaygın olarak kullanılan en önemli alümina üretim prosesleridir. Bu yöntemlerde temel prensip; alüminanın basınç ve sıcaklık yardımıyla boksitten bir alkali eriyiği kullanılarak çözülüp alınması, daha sonra doymuş çözeltiden kristallendirmek suretiyle tekrar elde edilmesine dayanır.

Bu yöntemlerde değişik şartlarda NaOH ve Na₂CO₃ çözeltilerinde çözündürme yapılır. Boksit cevheri doğrudan kullanıldığı gibi bazen CaO veya CaCO₃ ile kalsine edilmiş olarak kullanılmaktadır.

Bazik yöntemlerle çözündürme esnasında cevherdeki alüminyum miktarı şartlara bağlı olarak çözeltiliye geçmektedir. Diğer bileşenlerden silis ise kısmen çözeltiliye geçmekte ve bu kısım aktif silis olarak bilinmektedir. Çözünmeyen SiO₂'e ise serbest silis adı verilmektedir. Aktif silis, silikat halinde bağlı bulunan silisyum ve serbest silis ise kuvars halindeki silisyum bileşiklerini temsil etmektedir. Kuvars bazik çözelti içinde değil ancak yüksek sıcaklıklarda bazik eritiş ile çözeltiliye alınabilmektedir.

Bayer prosesi; Avustralyalı Kral Joseph Bayer tarafından 1887 yılında uygulanmaya başlanmıştır. Günümüzde halen kullanılan kullanılan en genel prosestir. Dünya alümina üretimimim %90'dan fazlası, yüksek saflıkta ürün veren, genel olarak basit bir teknolojiye sahip olan Bayer prosesi ile sağlanmaktadır. Prosesin beş ana bölümü vardır;

- Hammadde hazırlama bölümü
- Çözündürme ve kırmızı çamur bölümü
- Ayrışma ve hidrat filtrasyonu bölümü
- Buharlaştırma bölümü
- Kalsinasyon bölümü

Sinter(kireç) metodu;

ABD'deki yüksek evsafli boksit yataklarının tükenmeye başlaması, alüminyum oksidin; kil, kaolen ve ihtiva ettiği yüksek miktardaki silis sebebi ile standart metodlar yardımı ile işlenmesi elverişli olmayan düşük evsafli boksit cevherlerinden hazırlanması için bir takım usullerin araştırılmasına yol açmıştır. Bu arayışın bir sonucu olarak sinter metodu doğmuştur [66].

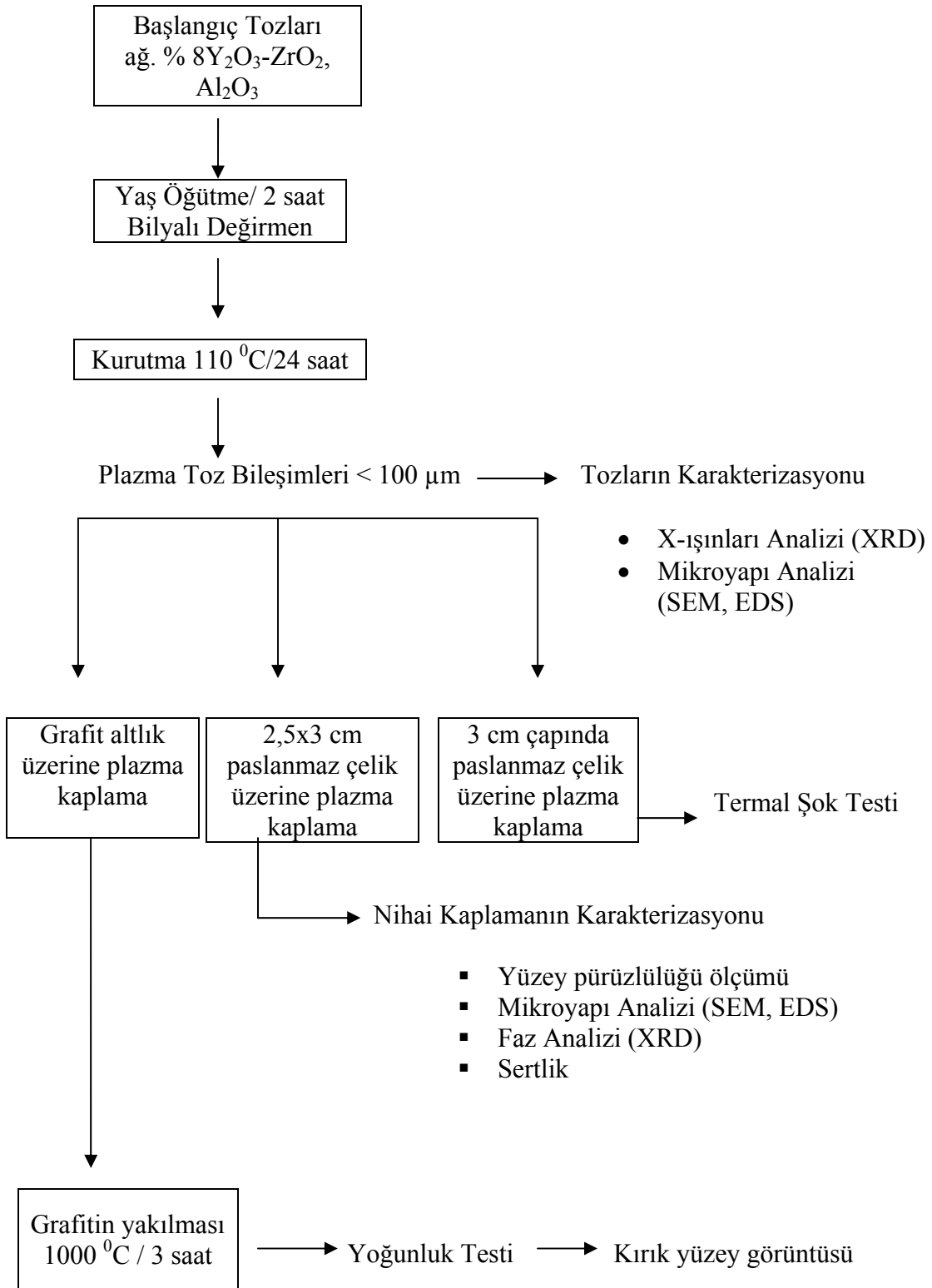
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Çalışmanın Amacı

Mevcut çalışmada uçak, gaz türbinlerinde yanma odaları, pervane statörleri, türbin paleleri gibi çeşitli parçalarda ve dizel motorlarında kullanılan ZrO_2 -ağ.% 8 Y_2O_3 termal bariyer kaplamalara farklı oranlarda alümina kaplama tozu ilave edilmiştir. Al_2O_3 katkılı YSZ toz karışımının kaplamanın özelliklerine olan etkisini araştırmak amacıyla gerçekleştirilen çalışmada, plazma püskürtme kaplama yöntemiyle; hazırlanan YSZ- Al_2O_3 toz karışımları ile seramik kaplamanın gelişimi araştırılmıştır. TBK'nın termal özelliklerini tehlikeye atmadan yeterli bir mekanik özelliğe sahip bir TBK geliştirilmesinin avantajı; alümina tabakasının oksijen difüzyonu engelli gibi davranarak alümina ve YSZ arasındaki termal genleşme uyumsuzluğunun kesin bir şekilde elimine edilmesini sağlamasıdır. Plazma püskürtme kaplama yöntemi ile yapılan bu tür kompozit TBK'ler YSZ tozuna ağ. % 10, 20, 30, 50, 80 arasında Al_2O_3 ilavesi ile yapılmıştır.

Üretilen kaplama tozlarının mikroyapısı ve faz analizleri SEM-EDS ve XRD analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Optik mikroskop, X-ışınları, SEM ve EDS ile analiz edilmiş kaplamalar üzerinde sertlik ve yüzey pürüzlülüğü ölçümleri yapılmıştır. Karakterize edilen bu numunelere daha sonra yoğunluk, termal şok deneyleri uygulanmıştır.

Şekil 5.1'de verilen çalışma programı doğrultusunda kaplamalar üretilmiştir. Plazma kaplama tozuna ve elde edilen kaplamalara uygulanan karakterizasyon çalışmaları da şekilde görülmektedir.



Şekil 5.1. Deney çalışma programı

5.2. Kullanılan Deney Malzemeleri

5.2.1. Altlık malzemesi

Yapılan çalışmada, altlık malzemesi olarak, AISI 304 L östenitik paslanmaz çeliği ve Ç1030 sade karbonlu çelik kullanılmıştır. İki farklı boyutta altlık malzemesi kullanılmış, 2,5x3 cm olanlar metalografik inceleme için, 3 cm çapında olanlar ise termal şok testinde kullanılmıştır. Bu çeliklerin kimyasal bileşimi Tablo.5.1’de görülmektedir.

Tablo 5.1. Altlık olarak kullanılan AISI 304 östenitik paslanmaz çeliği ve Ç1030 martenzitik yapıda sade karbonlu paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi (ağ.%)

Element	Bileşimleri (%) (AISI 304 L)	Bileşimleri (%) (Ç1030)
C	0,028	0,285
Cu	0,520	0,140
Cr	17,19	15,30
Si	0,474	0,731
V	0,073	0,030
Ni	10,24	0,553
P	0,038	0,037
Ti	0,003	0,004
Mo	2,084	0,041
S	0,001	0,016
Al	0,006	0,002
Mn	1,479	0,892
W	< 0,01	< 0,01
Sn	0,012	0,014

5.2.2. Kaplama tozları

Deneylerde kaplama malzemesi olarak, Metco firması tarafından üretilen ZrO_2 –ağ. % 8 Y_2O_3 (Metco 204 NS-G) ve Al_2O_3 (Metco 105 NS Beyaz) ve NiCrAlY(GTV mbH) tozları kullanılmıştır. Tablo 5.2’de ise kullanılan altlığın (AISI 304 L), bağ tabakasının (NiCrAlY), YSZ ve alümina (Al_2O_3) tozunun bazı fiziksel özellikleri

verilmiştir. Bu tozların kimyasal bileşimi, tane boyutu ve ergime sıcaklıkları Tablo 5.3’de görülmektedir.

Tablo 5.2. Kullanılan altlığın (AISI 304 L) [68], bağ tabakasının (NiCrAlY), YSZ ve alümina (Al_2O_3) tozunun bazı fiziksel özellikleri

Özellikler	AISI 304 L	Al_2O_3	YSZ	NiCrAlY
Yoğunluk (gr/cm^3)	8,03	3,7-3,9	6,0	7,87
Ergime sıcaklığı ($^{\circ}C$)	1400-1455	2015	2700	1420
Termal genişleme katsayısı, ($10^{-6}/^{\circ}C$)	17,8	6-10	9,1-11,5	12
Termal iletkenlik, ($W/m^{\circ}C$)	0,2	17-30	1,56-2,12	0,2

Tablo 5.3. Kullanılan tozların kimyasal bileşimi, tane boyutu ve teorik yoğunluk değerleri

Kaplama tozu	Kimyasal Bileşim	Tane Boyutu	Teorik Yoğunluk(g/cm^3)
YSZ	7-8 ağırlık % Y_2O_3 – 92 ağırlık % ZrO_2	-106 +11 μm	6,0
Al_2O_3	5 ağırlık % SiO_2 - 95 ağırlık % Al_2O_3	-53 +15 μm	3.53

5.3. Kaplama Tozu Bileşimleri

Plazma Püskürtme kaplamada kullanılacak başlangıç tozlarının, tane boyutu, tane morfolojisi, tane şekli hakkında bilgi edinmek için SEM (Scanner Elektron Mikroskop) ve EDS görüntüleri alınmıştır. Hazırlanan farklı toz bileşimleri Tablo 5.4’de verilmiştir.

Tablo 5.4. Üretilen kaplama toz karışımlarının ağırlık oranları.

Bileşim adı	YSZ (ağ.%)	Al ₂ O ₃ (ağ.%)
Z	100	----
Z10A	90	10
Z20A	80	20
Z30A	70	30
Z50A	50	50
Z80A	20	80
A	-----	100

Tablo 5.4.'de verilen oranlarda tartılan tozlar bilyalı değirmende yaş olarak karıştırılmıştır. Mikron ve mikronaltı boyutundaki tozlar için daha verimli ve güvenilir olduğundan yaş karıştırma tercih edilmiştir. Yaş öğütmede sıvı olarak saf su kullanılmaktadır. Bilyalı değirmende bilyalar malzemeyi kirleteceğinden, öğütülen malzemenin cinsinden seramik bilya tercih edilmelidir. Mevcut çalışmada hazırlanan toz bileşimleri bilyalı değirmende zirkonya bilya kullanılarak 2 saat süre ile karıştırılmış, daha sonra Nüve FN 400 tip etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kuruyan tozda topaklaşma olduğundan 100µm'luk elekten geçirilen tozlar plazma püskürtme kaplama prosesi için ayrılmıştır.

5.4. Termal Bariyer Kaplamaların (YSZ-Al₂O₃) Üretimi

5.4.1. Altlık yüzeyinin hazırlanması

Kaplama tabakasının özelliklerine etki eden parametrelerden biri de yüzey hazırlama işlemidir. Plazma spreycaplamalarda, altlık-kaplama arasındaki bağlanma türü mekanik olduğu için, yapışma mukavemetini artırmak amacıyla kaplama öncesi altlık yüzeyinin pürüzlendirilmesi çok önemli bir işlemdir.

Altlık-kaplama arasında güçlü bir bağlanma, yüzey üzerindeki nem, yağ ve oksit filmlerinin kaldırılması ve uygun bir yüzey pürüzlülüğünün elde edilmesiyle sağlanabilir. Aşındırıcı malzeme olarak 30-36 gritlik alümina toz kullanılarak

kumlama yapılmıştır. Maksimum yüzey pürüzlülüğünün elde edilmesi için kumlama esnasında tabanca, numune yüzeyine 90° lik bir açı ile tutulmuş ve tüm numunelere 85 Psi'lik kumlama basıncı uygulanmıştır.

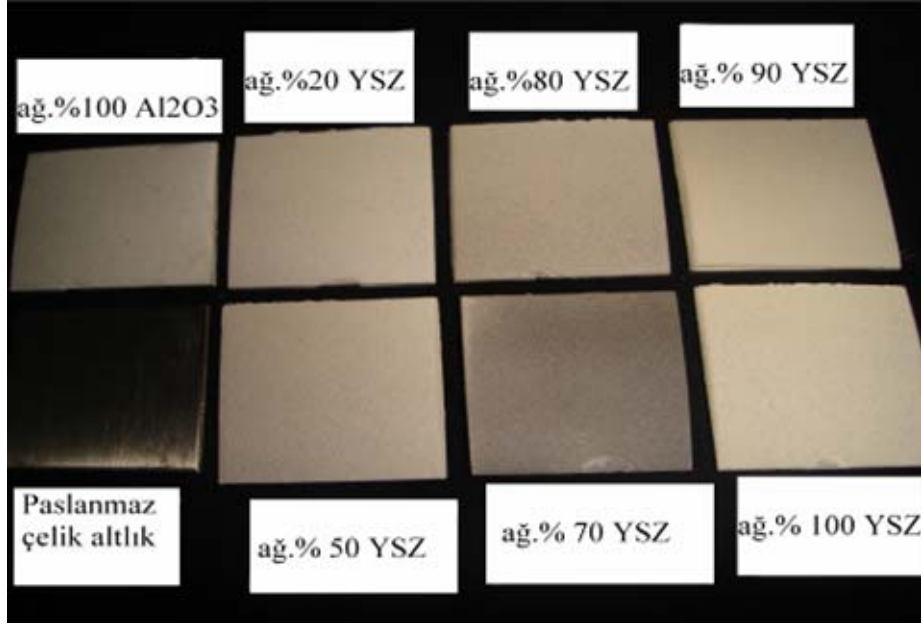
5.4.2. Plazma püskürtme kaplama tekniğiyle gerçekleştirilen kaplama işlemi

Kaplama işlemleri, Sakarya Üniversitesi Plazma Kaplama Laboratuvarında manuel olarak çalışan 40 Kw'lık bir güç ünitesi ve 3MB tipi bir plazma tabancasına sahip atmosferik plazma kaplama sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve kaplama işleminde, primer gaz olarak argon, sekonder gaz olarak da hidrojen kullanılmıştır. Plazma kaplamalar sırasında METCO firmasının tavsiyelerine göre ayarlanan kaplama parametreleri, Tablo 5.5'de verilmiştir. Hazırlanan bütün kaplama bileşimleri için aynı parametreler kullanılmıştır. Tüm bileşimler aynı parametrelerle kaplanmış olup; karakterizasyon ve termal şok testleri için gerçekleştirilen kaplama makro görüntüleri Şekil 5.2'de görülmektedir.

Al_2O_3 ile yüzeyi pürüzlendirilen altlık malzemeler üzerine Tablo 5.5'de verilen kaplama parametreleri ile önce NiCrAlY tozları ile ara tabaka yapılmıştır. Ara tabakadan sonra üretilen kaplama tozları ile TBK'lar gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.5. Kaplama işleminde kullanılan püskürtme parametreleri

Kaplama parametreleri	Kaplama bileşimleri	NiCrAlY kaplama
Primer gaz akış hızı (Ar lt/dk)	80	80
seconder gaz akış hızı (H ₂ lt/dk)	15	20
Taşıyıcı gaz akış hızı (Ar lt/dk)	40	40
Püskürtme mesafesi (mm)	100	125-150
Akım (A)	500	500
Voltaj (V)	65-70	60



Şekil 5.2. Plazma püskürtme kaplama tekniği ile gerçekleştirilen kaplamalar

5.5. Termal Bariyer Kaplamaların (YSZ- Al_2O_3) Karakterizasyonu

Manuel olarak uygulanan atmosferik plazma püskürtme tekniğiyle üretilen kaplamaların karakterizasyon çalışmaları çerçevesinde;

- Metalografik çalışma (Optik mikroskop),
- Yüzey pürüzlülüğü ölçümü,
- Mikrosertlik deneyi,
- Taramalı elektron mikroskobu
- Enerji dağılımlı X-ışınları spektrometresi
- X- ışınları difraktometresi analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.5.1. Metalografik çalışmalar

5.5.1.1. Optik mikroskop ile yapılan metalografi çalışmaları

Kaplanmış numuneler laboratuvar tipi METKON FINOCUT marka bir kesme cihazıyla, kaplama tabakasının altlıktan ayrılmasını engellemek amacıyla kaplamadan altlığa doğru kesilmiştir ve kesilen numuneler Struers Labopres-1 marka

makineyle iletken bakalite (Condufest Marka) alınarak, yarı otomatik bir cihazda ve SiC zımparalar kullanılarak zımparalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonraki parlatma kademesinde, parlatıcı olarak alümina kullanılmıştır.

Bu şekilde hazırlanan numunelerin metalografik incelemesi, Olympus BHM-313U marka bir optik mikroskop yardımıyla gerçekleştirilmiş ve metalografik inceleme ile kaplamanın yapısı, kaplama kalınlığı, kaplamanın porozitesi hakkında bilgilere ulaşılmıştır.

5.5.1.2. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan mikroyapı analizi

Üretilen plazma kaplama tozlarının ve YSZ-Al₂O₃ kaplamalarının parlatılmış ve kırık yüzey görüntüleri JEOL JSM-6060LV marka taramalı bir elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların EDS görüntüleride alınmıştır.

5.5.2. Yüzey pürüzlülüğü

Kaplama işlemi sonucu elde edilen farklı bileşimlerin kaplama sonrası yüzey pürüzlülük değeri (Ra), Mitutoyo Sufitest 211 marka cihazla µm cinsinden ölçülmüştür.

5.5.3. Sertlik ölçümü

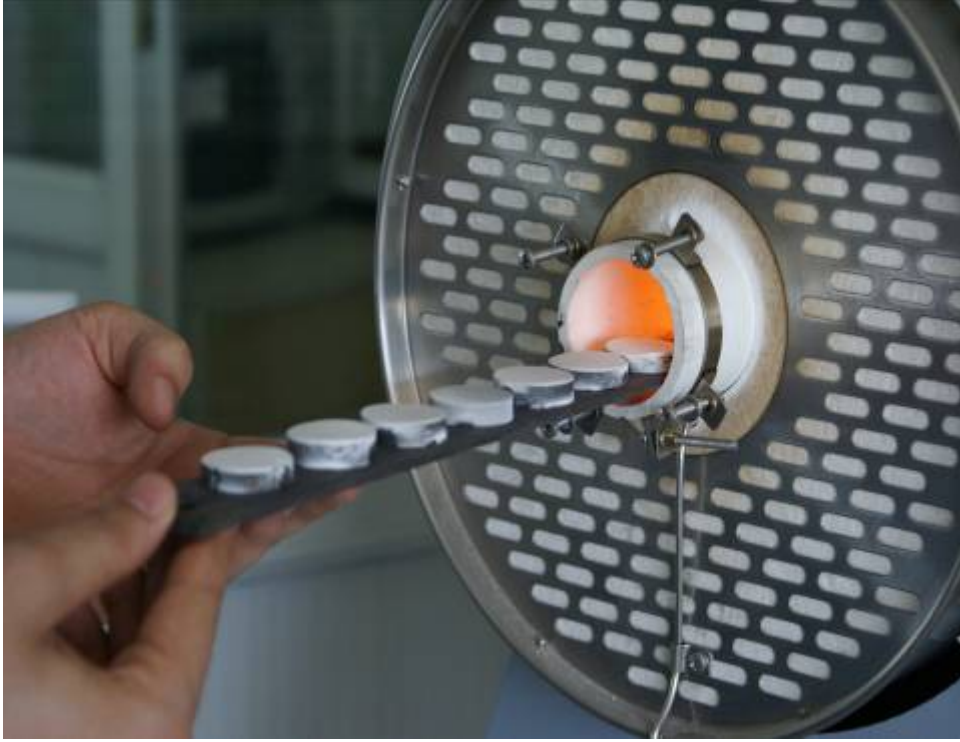
Kaplamaların sertlikleri parlatılmış yüzeyde kaplama kesiti üzerinde bir LEICA VMHT MOT marka cihazla mikro sertlik ölçme yöntemi kullanılarak 30 saniye süre ile belirlenmiş, sertlik ölçümü için 50 gr yük uygulanmıştır. Sertlik izleri ve çatlak boyları aynı cihaza bağlı kalınlık ölçme cihazı ile ölçülmüştür. Sertlik ölçüm değerleri, yüzeyden itibaren yaklaşık 30 µm aralıklarla ve her kaplamadan 3'er sıra halinde ölçümlerin aritmetik ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

5.5.4. X-Işınları difraktometresi analizleri

7 bileşim üzerinde gerçekleştirilen analizler RIGAKU D/MAX/2200/PC marka X-ışınları difraktometresi ve Cu K α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Z, Z10A, Z20A, Z30A, Z50A, Z80A, A şeklinde kodlanmış farklı oranlarda karıştırılmış tozlar ve bu tozlardan elde edilen TBK'ların faz analizleri yapılmıştır.

5.5.5. Termal şok deneyi

Bu deney; 1000 ve 1200 °C'lik sıcaklıklarda, 5 dakika fırında ısıtma ve 2 dakika fırın dışında hava ile soğutma şeklinde, bir çevrim toplam 7 dakika olarak belirlenmiştir. Bu çevrimler sonucu kaplamalarda çatlak, delaminasyon, altlıktan ayrılma ve dökülmeler görülmüştür. Isıtma işlemi Protherm marka tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3'de numuneler tüp fırına yerleştirilirken ve ısıtma sonrası tüp fırından çıkartırken makro görüntüleri verilmiştir. Deneyde değişken parametre sıcaklıktır. 1000 ve 1200°C' de kaplamaların termal şok davranışları hakkında bilgi edinilmiştir.



a)



b)

Şekil 5.3. Termal şok deneyi yapılan kaplamaların, a) fırına yerleştirirken b) fırından çıkarılırken makro görüntüleri.

5.5.6. Yoğunluk ölçümü

Plazma püskürtme kaplama tekniği kullanılarak grafit altlık üzerine gerçekleştirilen ve 1000 °C'de 3 saat süre ile kaplama ile grafit altlıktan ayrılan kaplama tabakalarının yoğunlukları Şekil 5.4'de şematik olarak gösterilen Metler-Toledo yoğunluk ölçüm setinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Grafit altlıklar üzerine yapılan kaplamalar Şekil 5.5'de gösterilmiştir.

Archimed prensibine göre numunelerin öncelikle havadaki ağırlıkları daha sonrada saf sudaki ağırlıkları tartılmış Eşitlik (5.1) yardımıyla yoğunluk hesabı yapılmıştır.

$$\rho = \frac{m_k \cdot \rho_{su}}{m_k - (m_s - m_{askı})} = \frac{m_k}{m_k - m_s} \quad (5.1)$$

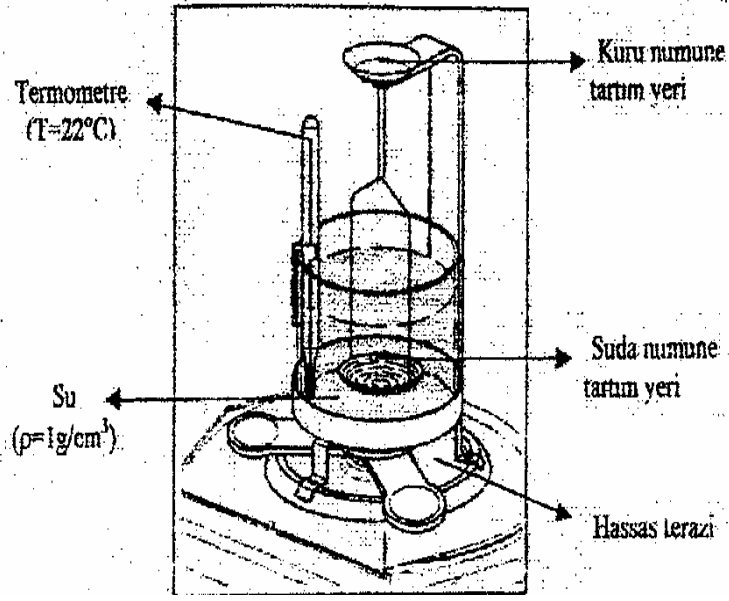
Eşitlik (5.1)'de, m_k numunenin kuru ağırlığı, m_s numunenin sudaki ağırlığı, $m_{askı}$ askının ağırlığı ve ρ_{su} suyun yoğunluğudur. Suyun yoğunluğu 1 gr/cm³ ve askının darası alınarak sıfırlanmıştır. Hazırlanan kaplama toz bileşimlerinin teorik yoğunlukları Eşitlik (5.2) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\frac{1}{TeorikYoğ.} = \frac{ağ.\%Y_2O_3}{d_{Y_2O_3}} + \frac{ağ.\%ZrO_2}{d_{ZrO_2}} + \frac{ağ.\%Al_2O_3}{d_{Al_2O_3}} \quad (5.2)$$

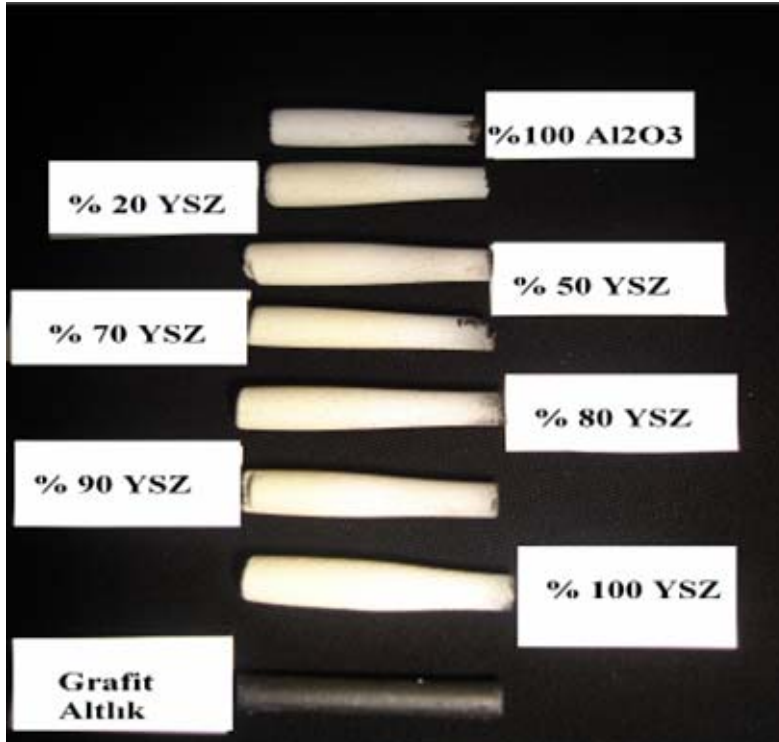
Malzemenin relatif yoğunluk değeri ise Eşitlik (5.3)'i yardımı ile hesaplanmıştır.

$$\%R.Y = \frac{\rho_B}{\rho_T} \times 100 \quad (5.3)$$

Eşitlik (5.3)de “% R.Y.” relatif yoğunluğu, “ ρ_B ” bulk yoğunluğu ve “ ρ_T ” teorik yoğunluğu tanımlamaktadır.



Şekil 5.4. Yoğunluk ölçüm setinin şematik olarak gösterimi

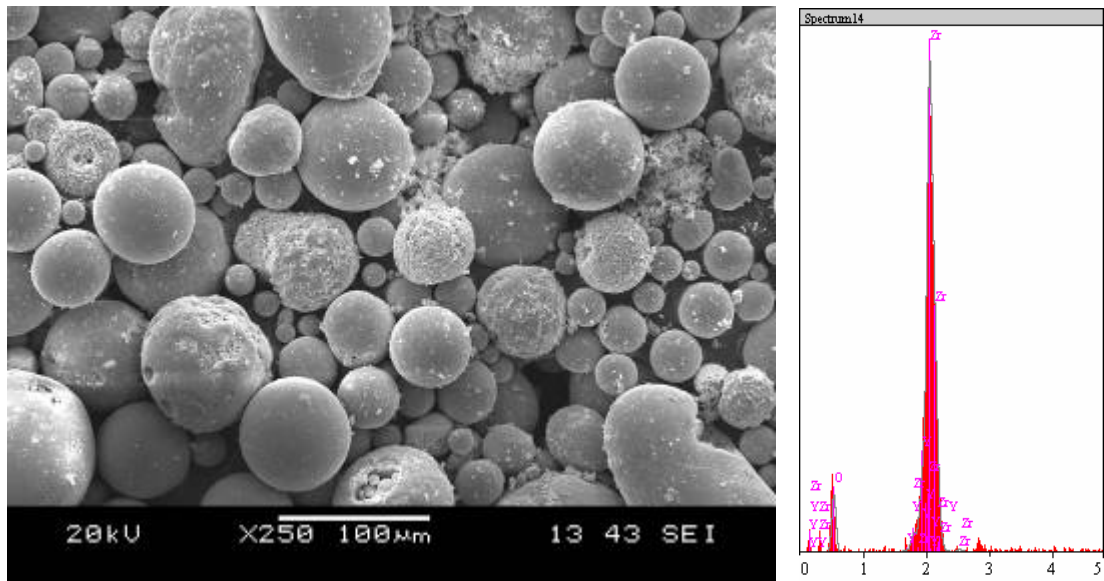


Şekil 5.5. Yoğunluk testi için hazırlanan, grafit altıklar (çubuk) üzerinde elde edilmiş kaplama bileşimleri

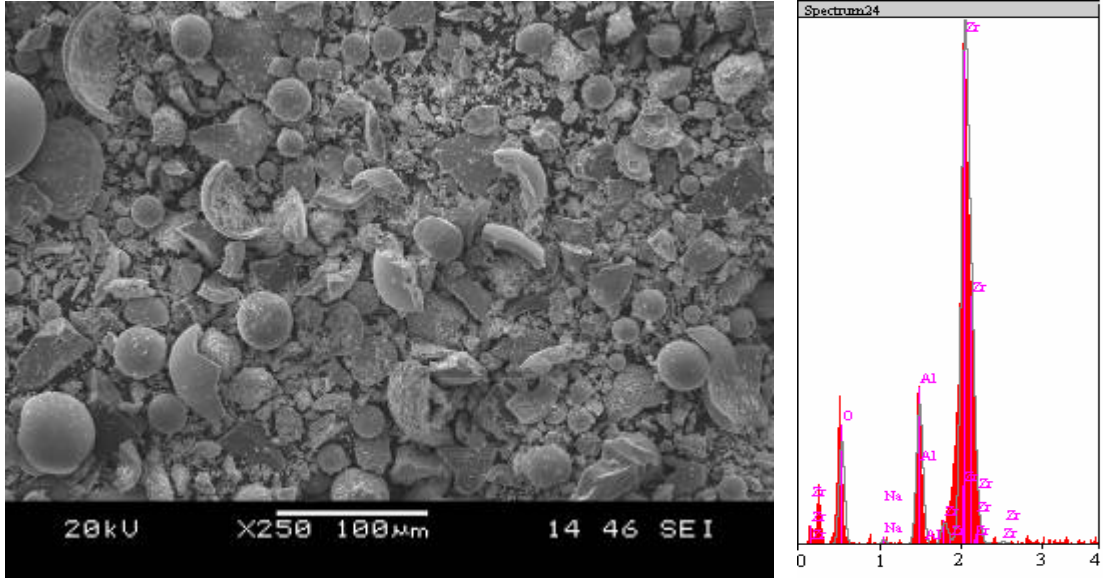
BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR ve İRDELEME

6.1. Kaplama Tozlarının Mikroyapısı ve Karakterizasyonu

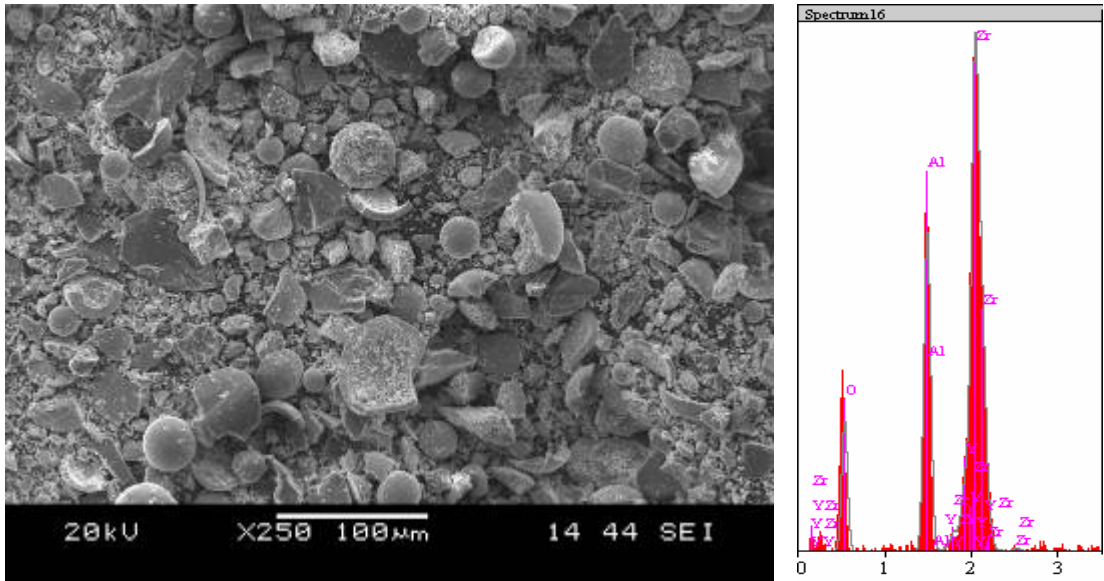
Hazırlanan farklı bileşimlerdeki kaplama tozlarının SEM mikroyapıları ve bu mikroyapılar üzerinden alınan EDS analizleri Şekil 6.1-6.7'de verilmiştir. Kaplama tozlarının SEM mikroyapıları, tane morfolojileri, tane boyutları hakkında bilgiler vermektedir.



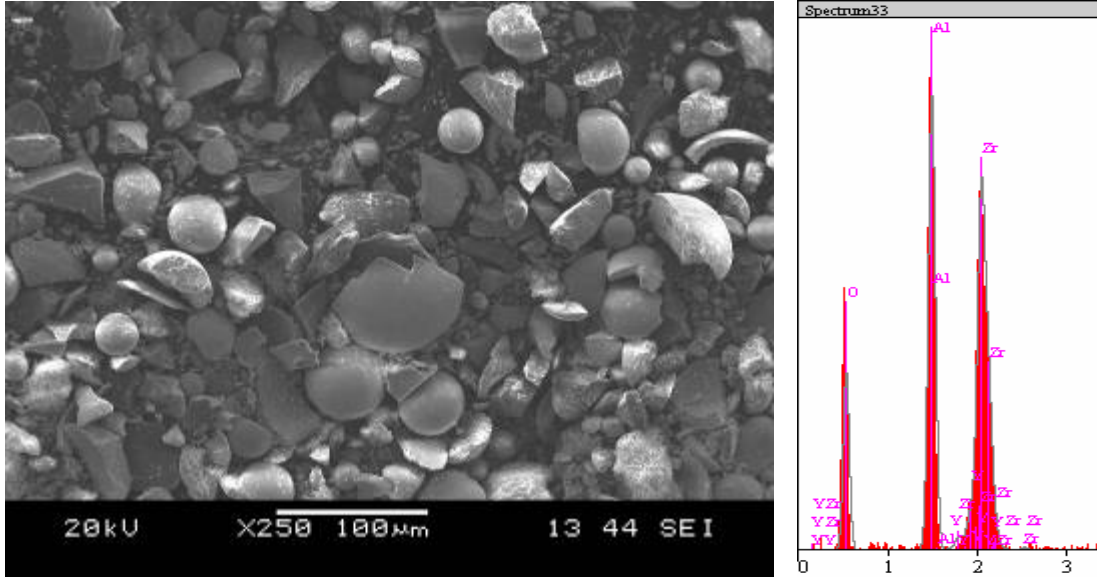
Şekil 6.1. Z kodlu toz bileşiminin SEM görüntüsü ve EDS analizi (genel)



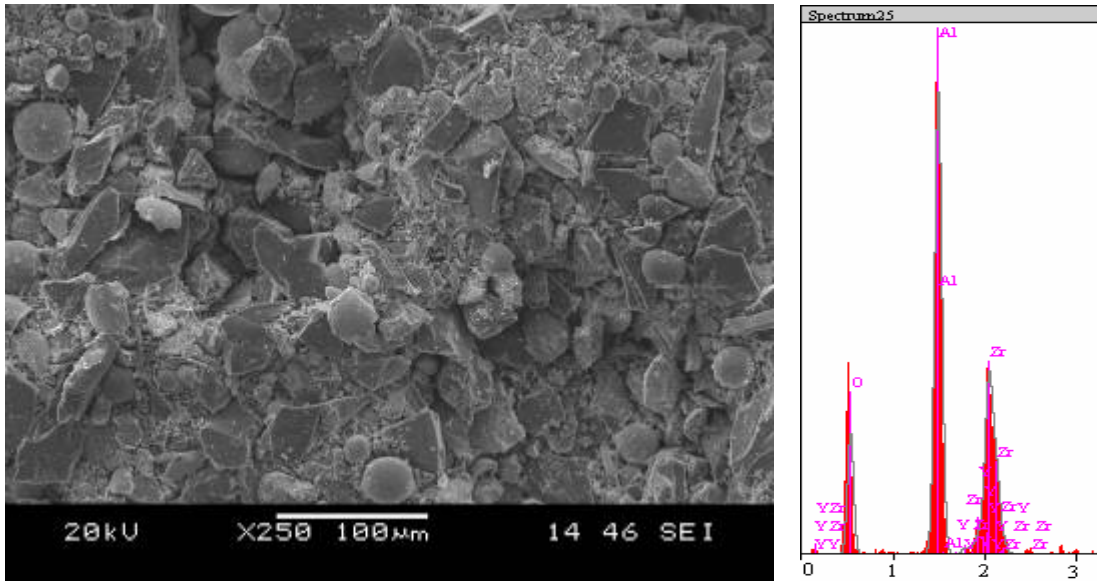
Şekil 6.2. Z10A kodlu toz bileşiminin SEM görüntüsü ve EDS analizi (genel)



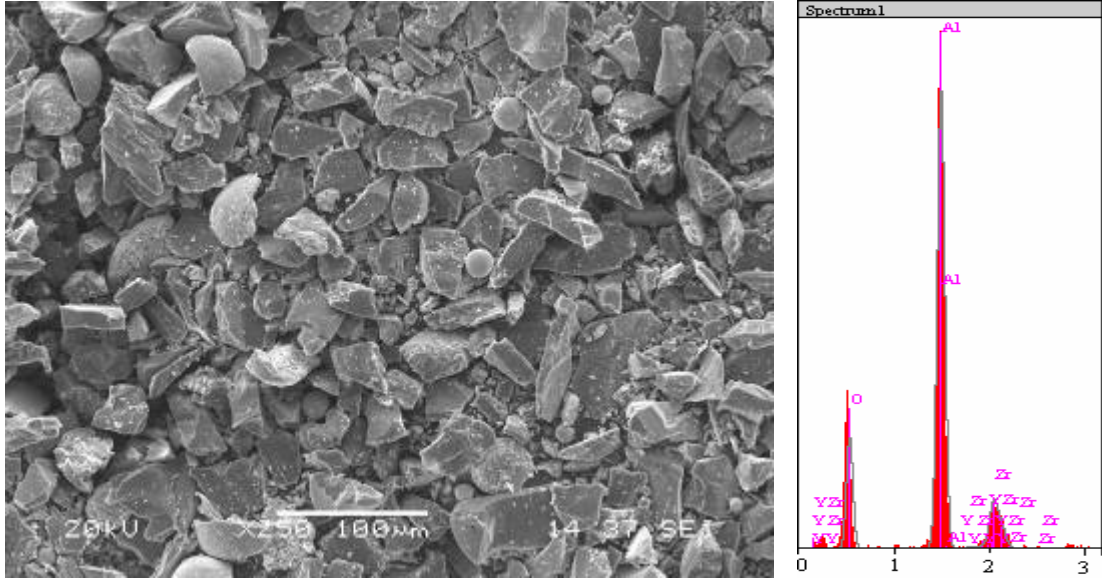
Şekil 6.3. Z20A kodlu toz bileşiminin SEM görüntüsü ve EDS analizi (genel)



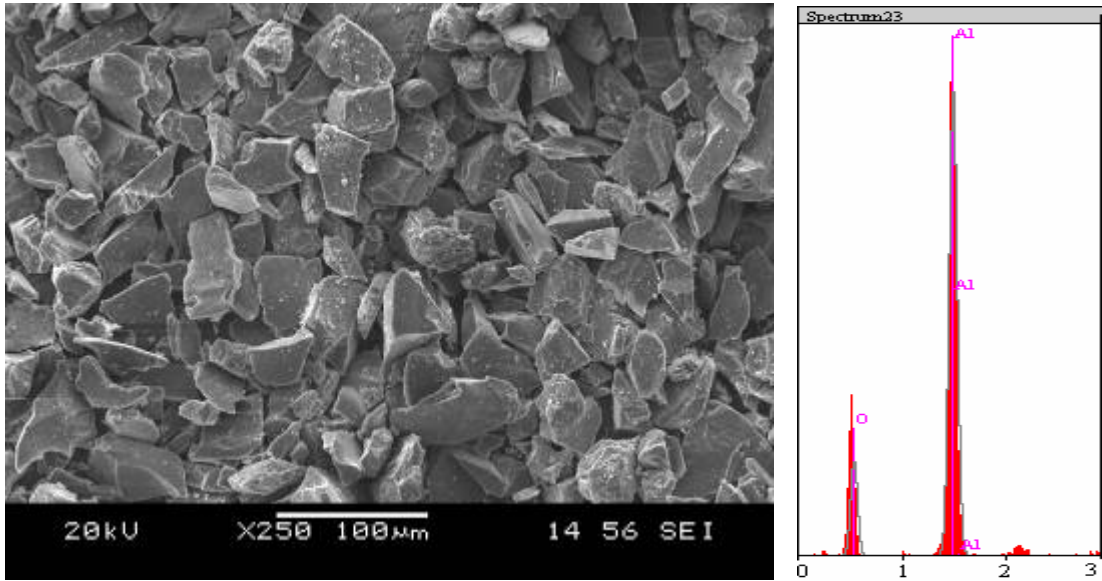
Şekil 6.4. Z30A kodlu toz bileşiminin SEM görüntüsü ve EDS analizi (genel)



Şekil 6.5. Z50A kodlu toz bileşiminin SEM görüntüsü ve EDS analizi (genel)



Şekil 6.6. Z80A kodlu toz bileşiminin SEM görüntüsü ve EDS analizi (genel)



Şekil 6.7. A kodlu toz bileşiminin SEM görüntüsü ve EDS analizi (genel)

Mikroyapılardan görüldüğü üzere, Şekil 6.1’de Z kodlu toz bileşiminin tane morfolojisi içi boş küreler şeklindedir. Bu tozlar METCON firması tarafından plazma füzyonu (HOSP) ile üretilmiştir. Bu yöntem ortası boş küresel partiküller üretmek için tasarlanmıştır. Bu yolla üretilen tozların akma kabiliyetleri, toz besleme özellikleri iyidir, kimyasal olarak homojendirler [22].

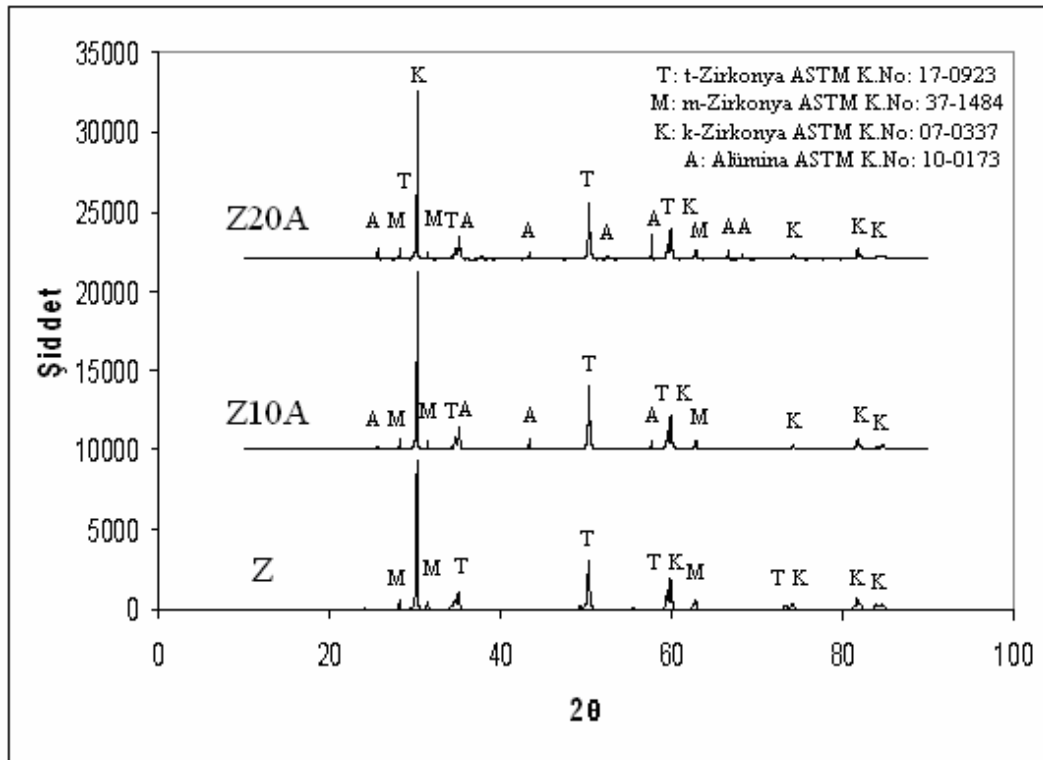
Şekil 6.7’de A kodlu bileşiminin kaplama tozu morfolojisi köşeli ve düzensiz bir yapı gösterir. Al_2O_3 tozuda METCON firması ergitme kırma yöntemiyle üretilmiştir.

Kaplama toz bileşimlerinde alümina ilavesi arttıkça; ağırlık % 100 YSZ’nin içerisine % 10-80 arasında alümina ilavesi ile içi boş kürelerin kırıldığını ve alümina oranı % 80 olduğunda içi boş kürelerin hemen hemen kaybolduğunu ve daha düzensiz ve karmaşık yapı, köşeli tane morfolojileri görülmektedir. Ayrıca YSZ- Al_2O_3 kaplama tozları, yağ karıştırma ile bilyalı değirmende 2 saat süreyle hazırlanmış olup, tozların tane morfolojileri karıştırmanın türü ve süresinden etkilenmektedir [17].

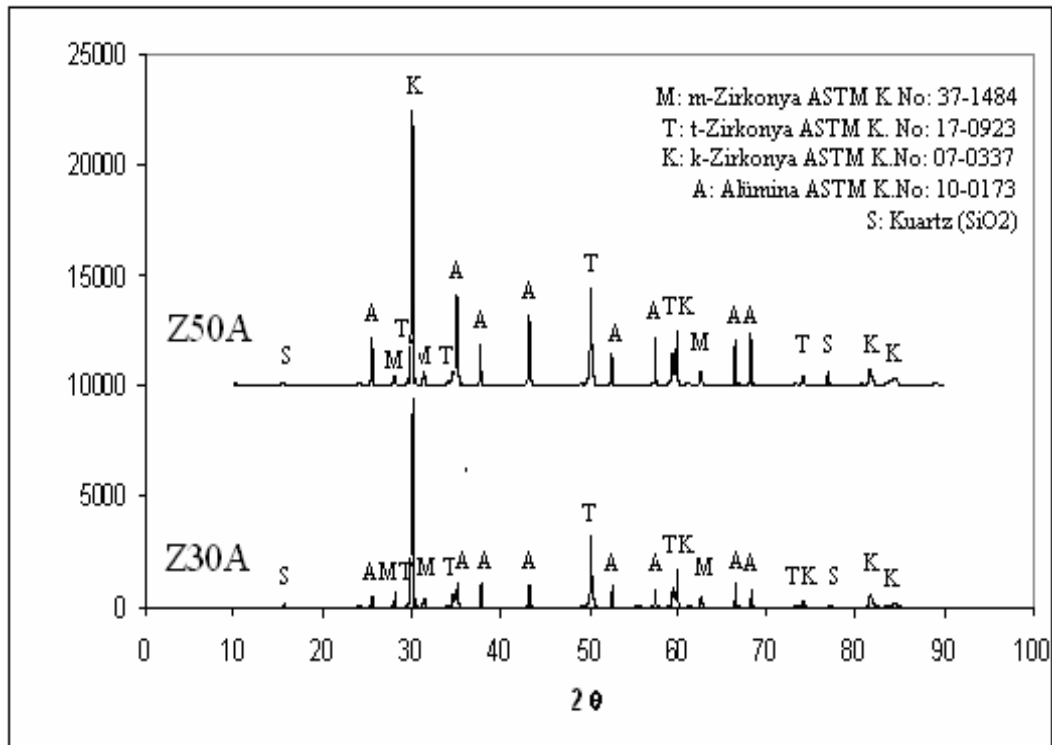
EDS analizleri, bu çalışmada kullanılan tozlarda alümina, zirkonya ve yitriya dışında herhangi bir element göstermemektedir. EDS yarı kantitatif analiz sonuçlarına göre YSZ- Al_2O_3 toz karışımında alümina ilavesi arttıkça Al elementine ait piklerde artmaktadır.

Şekil 6.8-6.10 hazırlanan kaplama tozlarının XRD paternlerini vermektedir. Z kodlu toz bileşiminin paternlerine baktığımızda kübik, tetragonal ve monoklinik zirkonya fazı görülmekte olup, Z10A kodlu toz bileşiminin paternlerinde kübik, tetragonal ve monoklinik zirkonyaya ilaveten alümina fazı görülmektedir (Şekil 6.8). Z30A toz bileşiminin paterni ile Z50A toz bileşiminin paterni benzerlik göstermektedir (Şekil 6.9). Fakat Z50A toz bileşiminde alümina faz oranı daha fazladır.

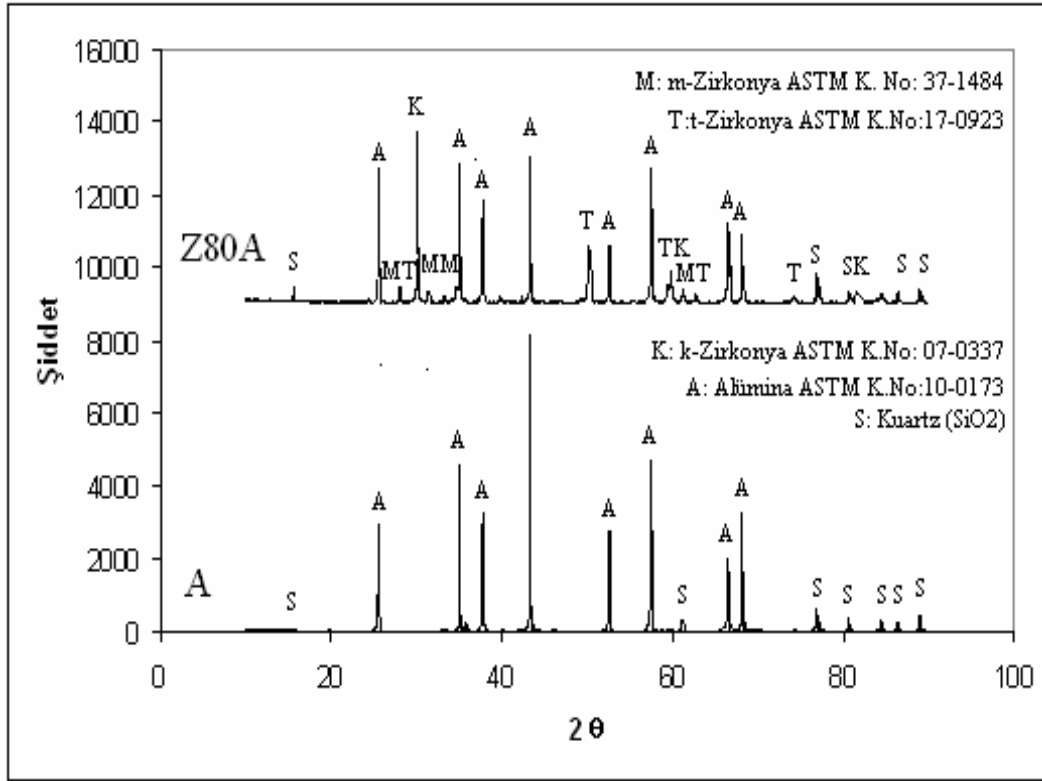
Alümina oranı arttıkça XRD paternlerinde SiO_2 ’de görülmüştür. SiO_2 görünmesinin nedeni başlangıç alümina tozunun ağırlık % 5 SiO_2 içermesidir. SiO_2 pikleri ağırlık % 30-50-80-100 Al_2O_3 oranlarında görülmüştür.



Şekil 6.8. Z, Z10A ve Z20A kodlu kaplama toz bileşimlerinin XRD paternleri



Şekil 6.9: Z30A ve Z50A kodlu kaplama toz bileşimlerinin XRD paternleri



Şekil 6.10. A ve Z80A kodlu kaplama toz bileşimlerinin XRD paternleri

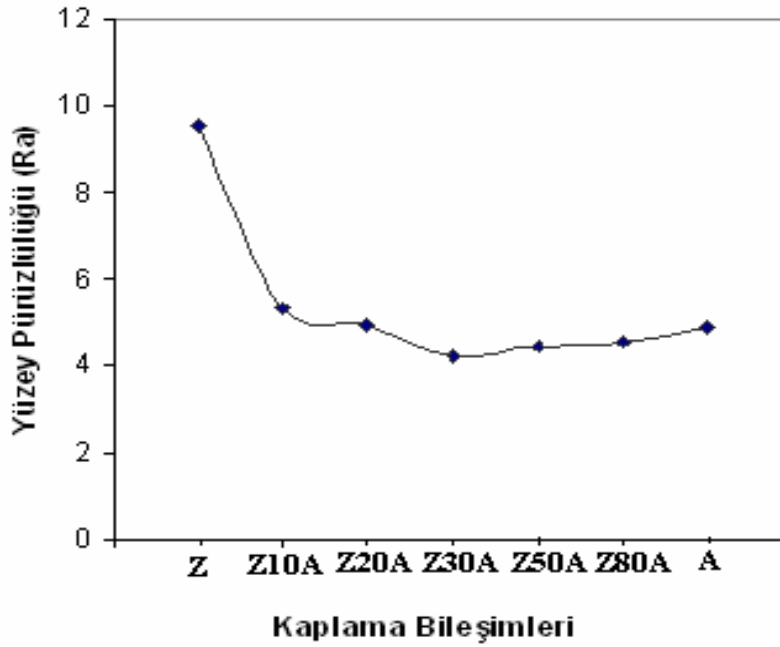
Şekil 6.10'da A kodlu kaplama toz bileşimine baktığımızda, yalnızca alümina ve SiO_2 fazının varolduğu görülmektedir. Yine Z80A kodlu kaplama toz bileşiminde bu fazlara ilaveten kübik, tetragonal ve monoklinik zirkonya fazları bulunmaktadır.

6.2. Kaplamaların Yüzey Pürüzlülüğü

R_a cinsinden ölçülen yüzey pürüzlülüğü değerleri kaplanmış numuneler üzerinde ölçümü gerçekleştirilmiştir. Z, Z10A, Z20A, Z30A, Z50A, Z80A bileşimlerinde kaplanmış mevcut 7 tane numunenin yüzey pürüzlülüğü değerleri ölçülmüştür. Yüzey pürüzlülüğünün artması, kaplamaların açık porozitesini artırmakta ve korozyona hassas bir yapı oluşturmaktadır. Yapılan incelemeler sonunda, YSZ içerisinde alümina ilavesinin artması yüzey pürüzlülüğü değerlerini düşürmüştür. Bu düşüş Z30A bileşiminden sonra az da olsa artan yönde değişmiştir. Ayrıca altlık malzemesinin kumlama sonrası yüzey pürüzlülük değerleride ölçülmüş, R_a değeri 3,140 bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.1'de verilmiş olup, sonuçların grafik olarak değerlendirilmesi ise Şekil 6.11'de görülmektedir.

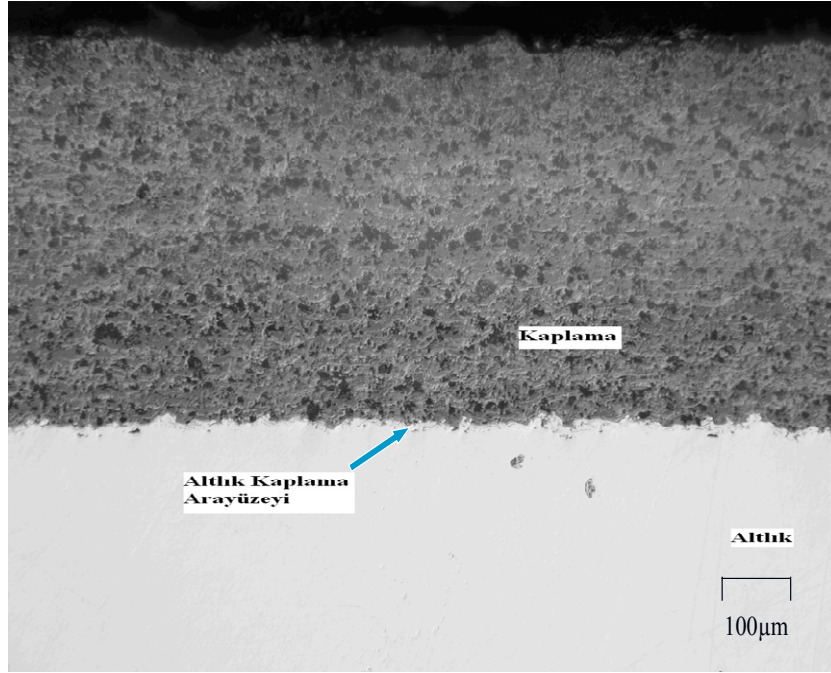
Tablo 6.1. Yüzey pürüzlülük ölçüm sonuçları

Kaplama Bileşimleri	Z	Z10A	Z20A	Z30A	Z50A	Z80A	A
R_a , (μm)	9,535	5,309	4,950	4,233	4,435	4,568	4,902
R_z , (μm)	50,4	31,6	27,4	27,7	26,7	28,4	28,0
R_{max} , (μm)	76,7	37,5	31,8	31,0	29,0	34,9	32,4

Şekil 6.11. Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri (R_a)

6.3. Kaplamaların Mikroyapısı

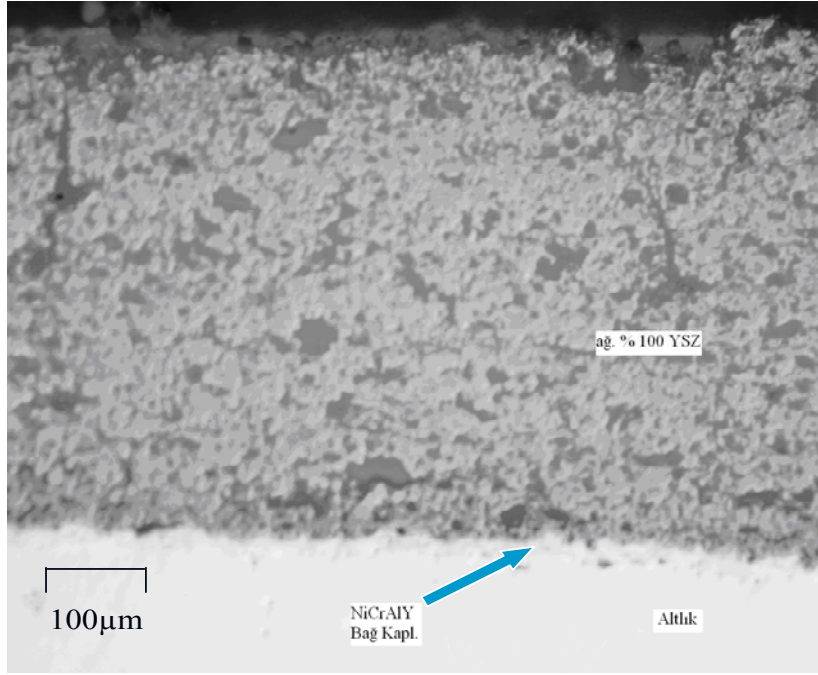
Plazma püskürtme kaplama tekniğiyle üretilen TBK'larda, optik mikroyapıdan da görüldüğü üzere kaplama-altlık arayüzeyinde difüzyona bağlı bir kimyasal bir bağ yerine mekanik bir bağ oluşmaktadır (Şekil 6.12).



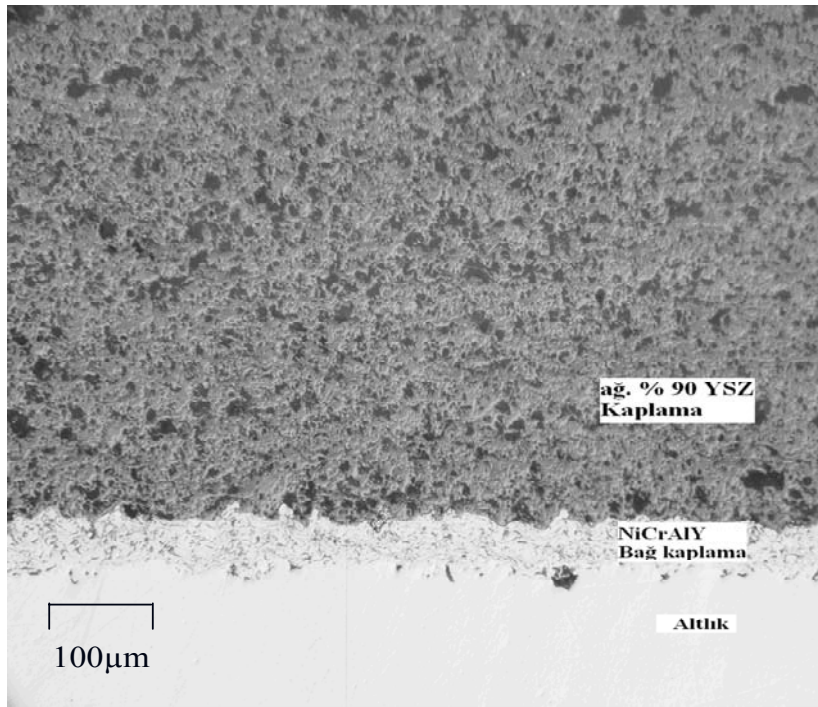
Şekil 6.12. Altık kaplama arayüzeyinin mikroyapısı (Z50A kaplama bileşimi)

Şekil 6.13.(a-f)'de ise plazma püskürtme sonrası parlatılmış numunelerin optik mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Yapılan metalografik çalışmalar sonunda farklı bileşimdeki, Z, Z10A, Z20A, Z30A, Z50A, Z80A ve A kodlu kaplamaların optik mikroskop yardımıyla incelemeleri gerçekleştirilmiş ve metalografik inceleme ile kaplama kalınlığı, kaplamanın porozitesi hakkında bilgilere ulaşılmıştır. Ayrıca kaplanmış bazı bileşimlerde (A, Z30A) kaplama sonrası NiCrAlY-Seramik arayüzeyde ayrılmalara imkan sağlayacak boşlukların olduğu görülmüştür (Şekil 6.13 f).

Paslanmaz çelik altlık üzerine NiCrAlY aratabaka ve üretilen Al_2O_3 -YSZ kaplama tozlarının kaplanmasıyla gerçekleştirilen çalışmanın optik mikroyapı görüntülerinden homojen bir kaplamanın yapılabildiği bağ tabaka ile kaplama tabakasının uyumlu olduğu, altlığa yeterli pürüzlendirmenin yapılabildiği söylenebilir.

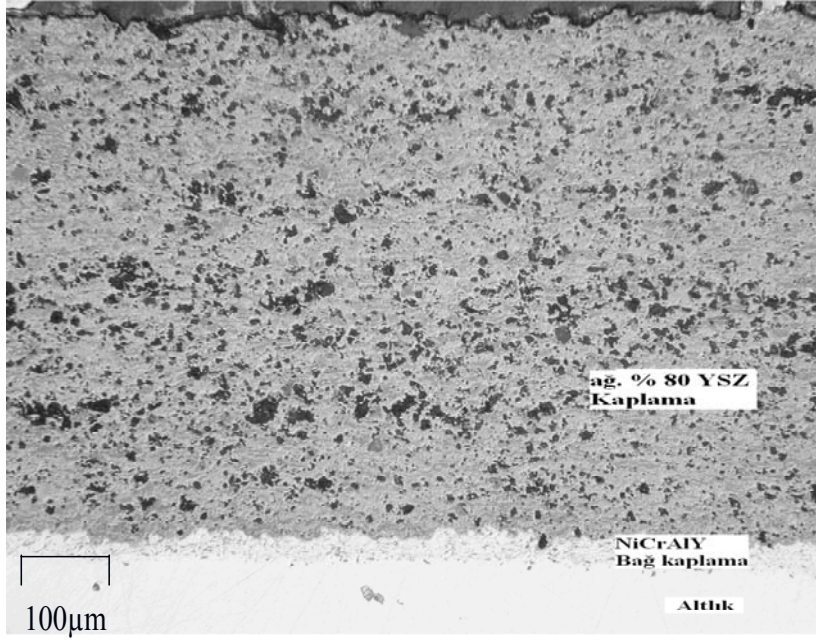


a)

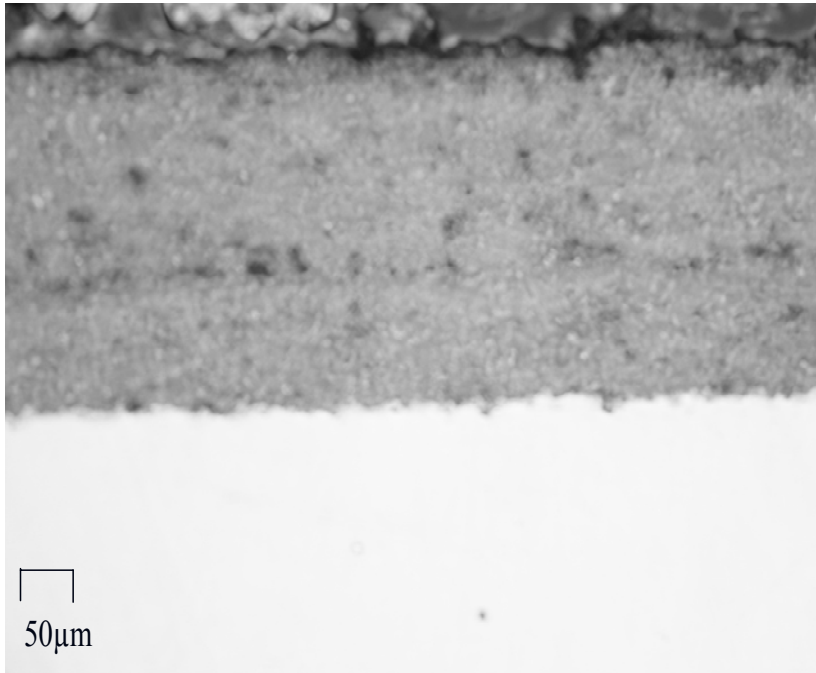


b)

Şekil 6.13. Plazma püskürtme tekniği ile kaplanmış bileşimlerin mikroyapısı: a) Z kodlu bileşimi, b) Z10A kodlu bileşimin, optik mikroyapısı

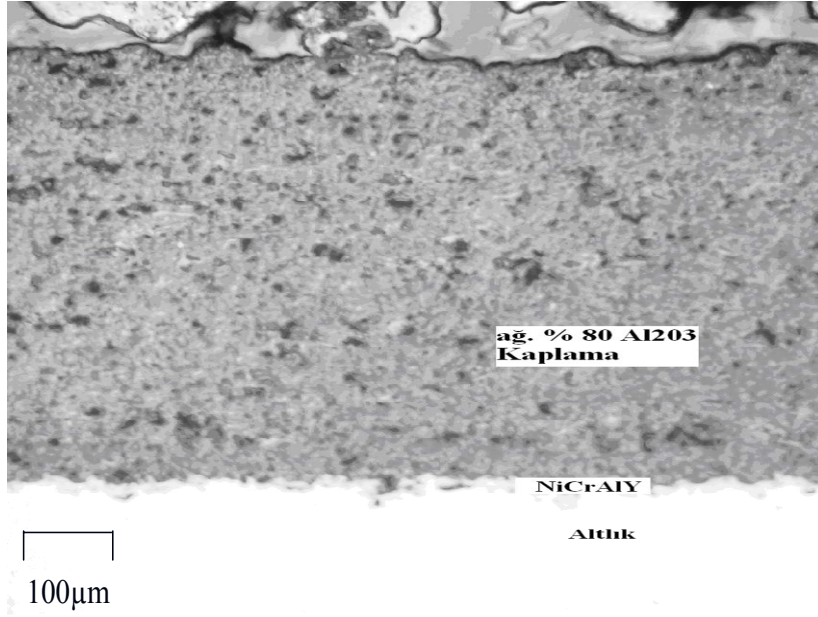


c)

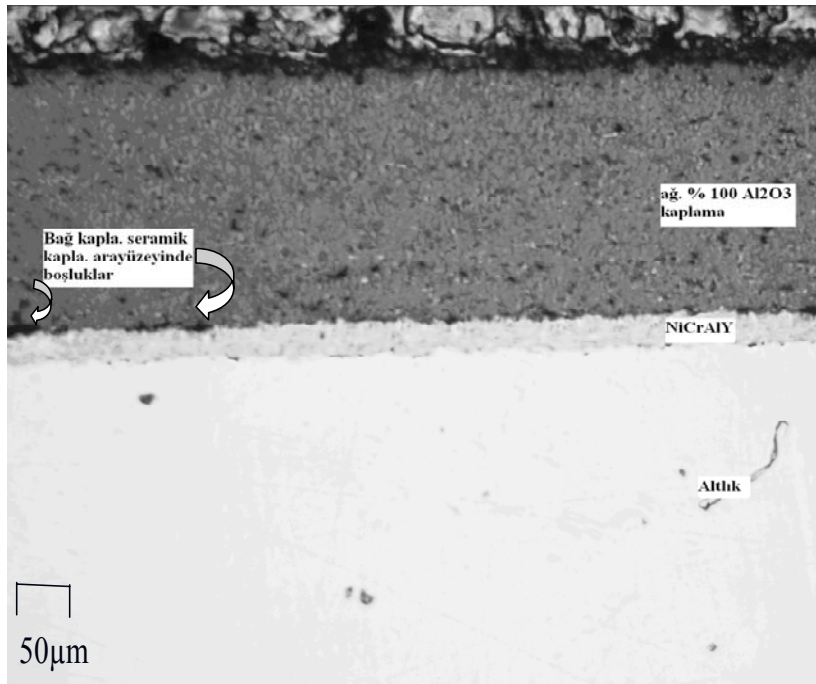


d)

Şekil 6.13 (Devamı). Plazma püskürtme tekniği ile kaplanmış bileşimlerin mikroyapısı: c) Z20A kodlu bileşimi, d) Z30A kodlu bileşimin, optik mikroyapısı.



e)

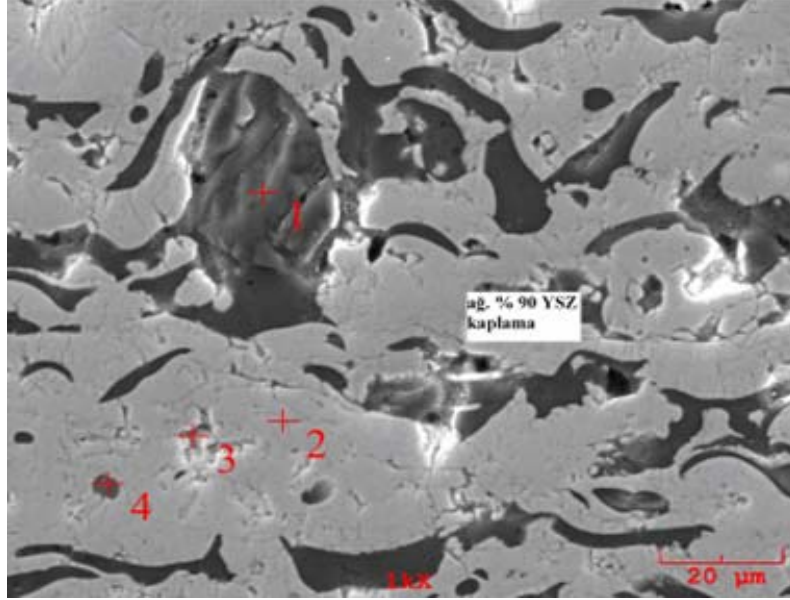


f)

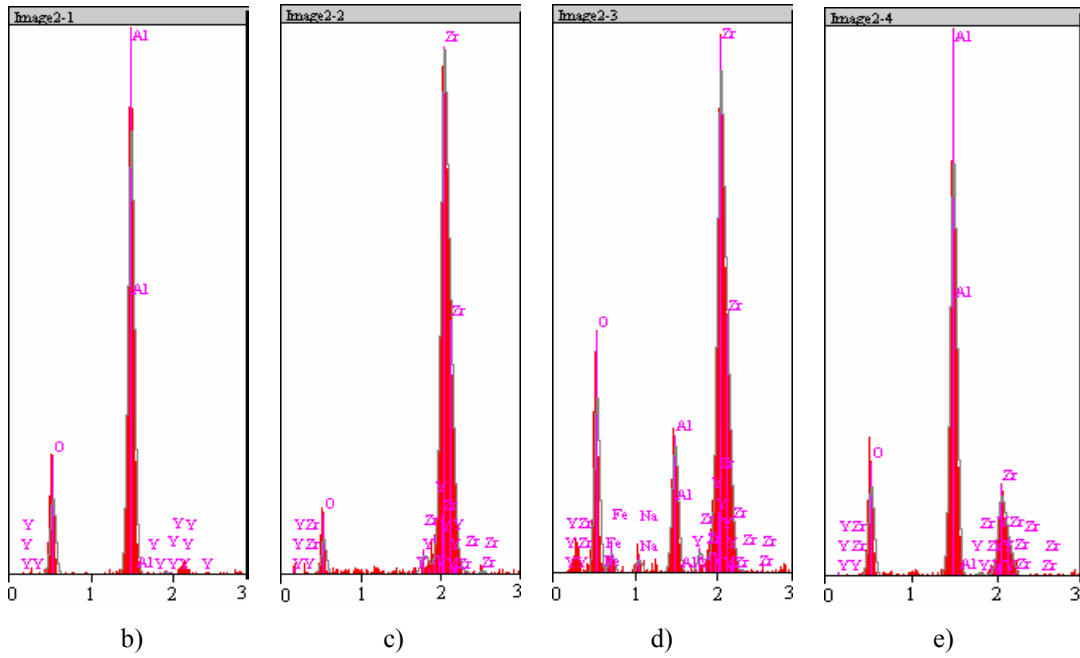
Şekil 6.13 (Devamı). Plazma püskürtme tekniği ile kaplanmış bileşimlerin mikroyapısı: e) Z80A kodlu bileşimi, f) A kodlu bileşimin, optik mikroyapısı.

Şekil 6.13'deki kaplama bileşimlerinin optik mikroyapılarına bakıldığında, herhangi bir çatlak ve üst tabakanın, NiCrAlY bağ kaplamadan ayrılmasını sağlayacak delaminasyon görülmemektedir. Alümina ilavesi arttıkça kaplamalarda porozite miktarının kısmen düştüğünü görülmüştür. Şekil 6.14'de Z10A kodlu kaplama

bileşiminin parlatılmış kaplama arayüzeyinin SEM ve bu görüntü üzerinden noktasal EDS analizi verilmiştir.



a)



b)

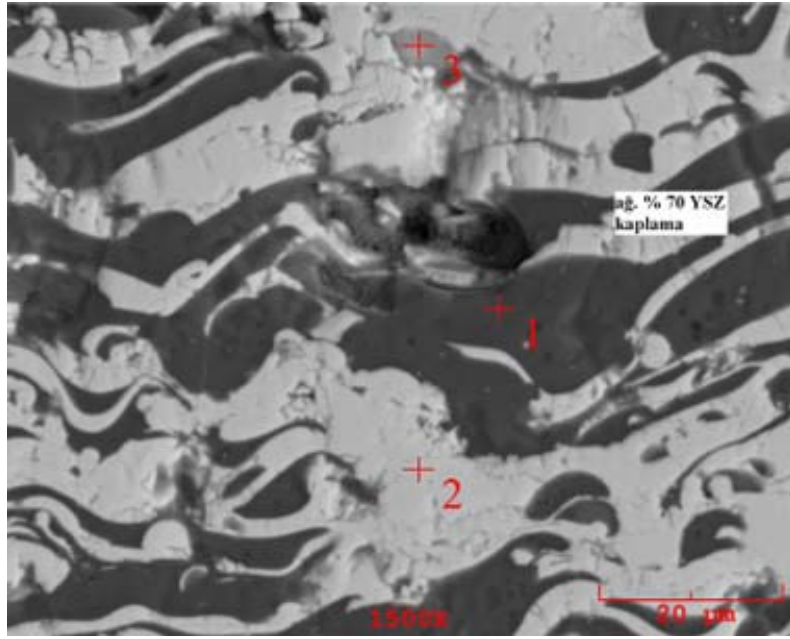
c)

d)

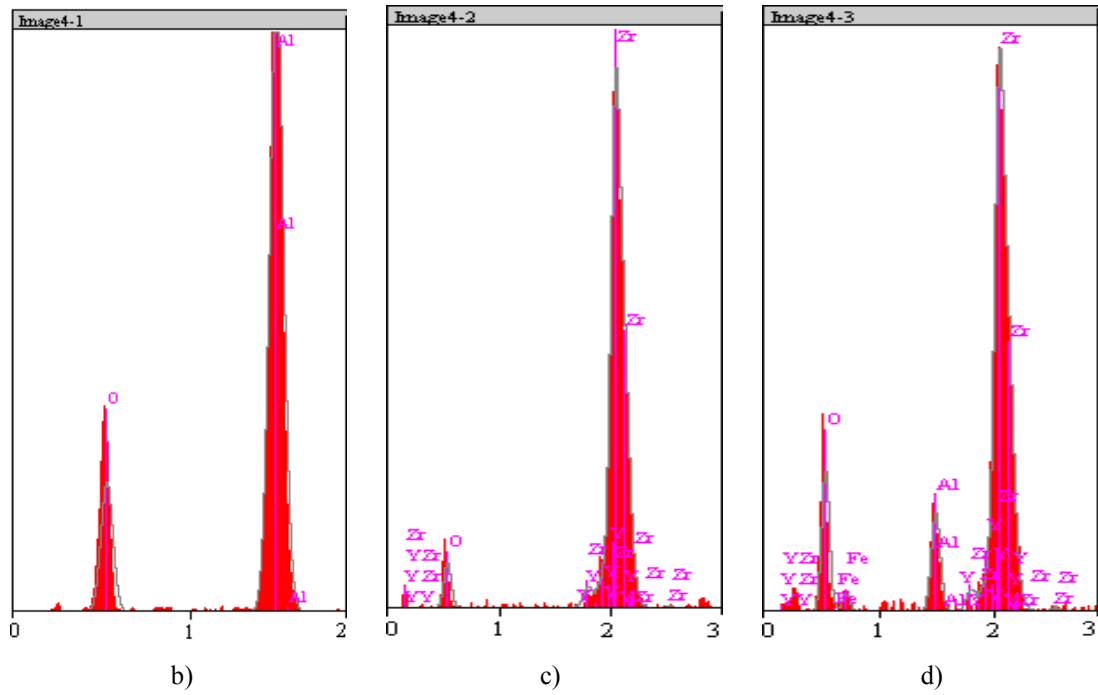
e)

Şekil 6.14. a) Z10A kodlu kaplama bileşiminin SEM görüntüsü, b) 1 nolu bölgenin, c) 2 nolu bölgenin, d) 3 nolu bölgenin, e) 4 nolu bölgenin, noktasal EDS analizleri

Şekil 6.14'de Z10A kodlu bileşimin SEM görüntüsünde koyu bölgelerin alümina, açık bölgelerin zirkonya olduğu EDS analizlerinde tespit edilmiştir.

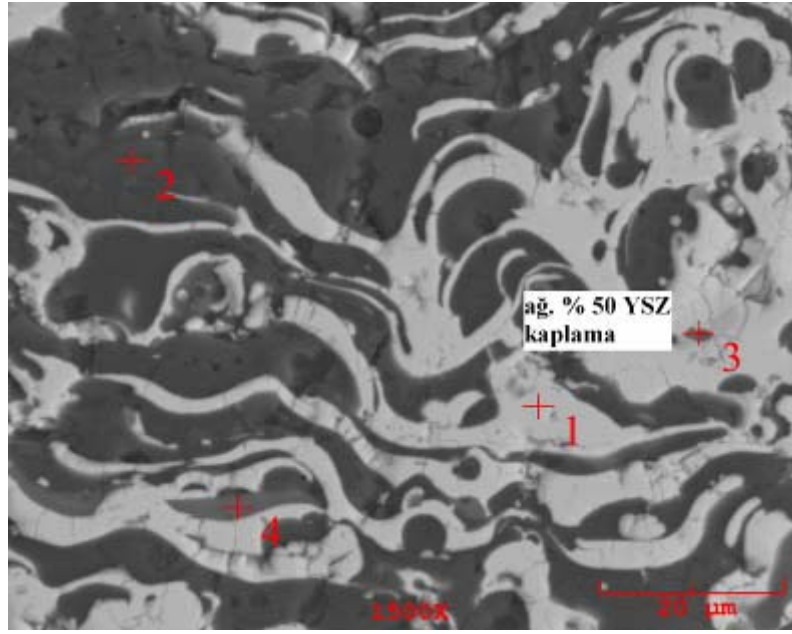


a)

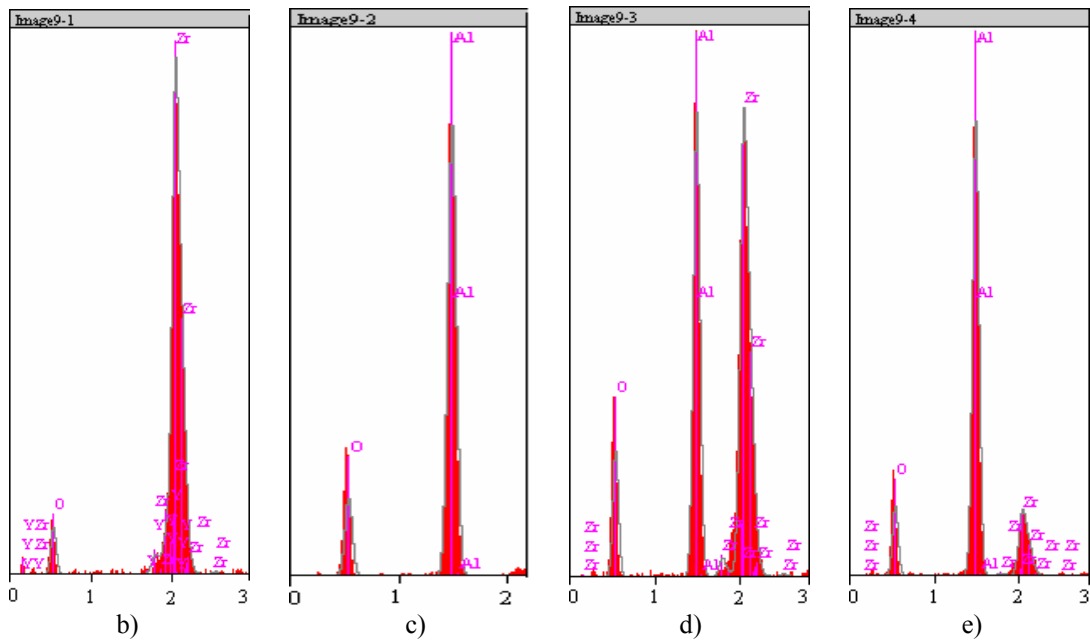


Şekil 6.15. a) Z30A kodlu kaplama bileşiminin SEM görüntüsü, b) 1 nolu bölgenin, c) 2 nolu bölgenin, d) 3 nolu bölgenin, noktasal EDS analizleri

Şekil 6.15’de Z30A bileşiminin SEM görüntüsünde aynı şekilde koyu bölgelerin alümina, açık bölgelerin zirkonya olduğu tespit edilmiştir.



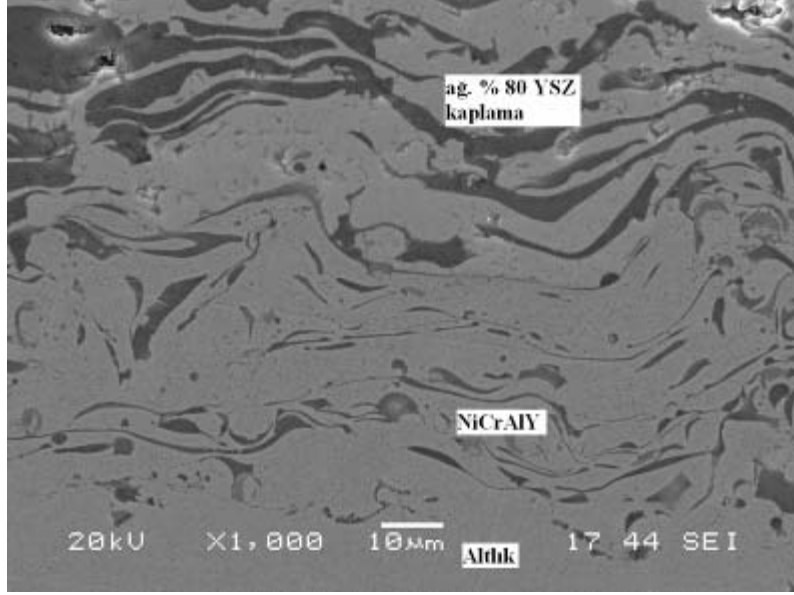
a)



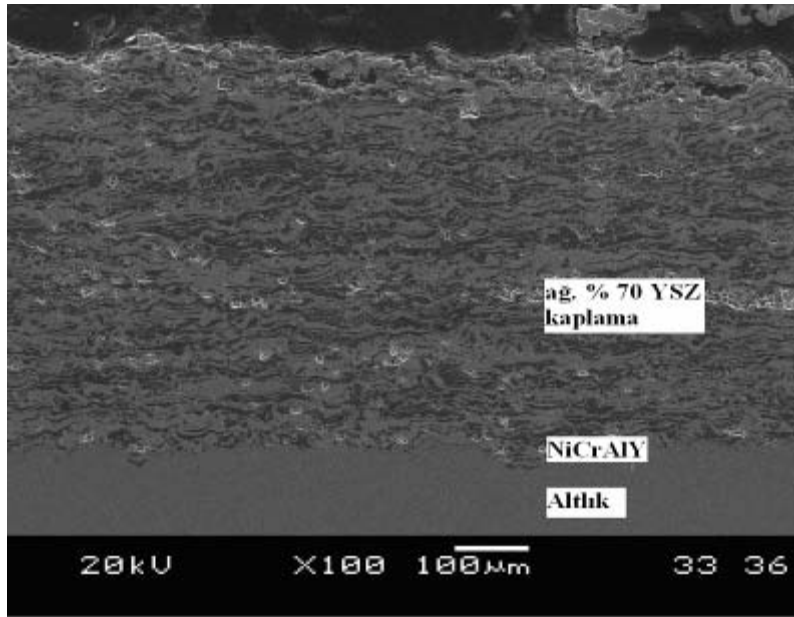
Şekil 6.16. a) Z50A kodlu kaplama bileşiminin SEM görüntüsü, b) 1 nolu bölgenin, c) 2 nolu bölgenin, d) 3 nolu bölgenin, e) 4 nolu bölgenin, noktasal EDS analizleri

Şekil 6.16'da Z50A bileşiminin SEM görüntüsünde de koyu bölgeler alümina, açık bölgeler zirkonya olduğu EDS analizleri yardımıyla tespit edilmiştir. EDS analizleri sonucunda tüm kaplama bileşimlerimizde koyu bölgeler alümina ve açık bölgeler zirkonya olarak tespit edilmiştir. EDS analizleri sonucunda kaplama bileşimlerimizde zirkonya, alümina, yitriyadan başka element görülmemiştir.

Şekil 6.17’de Z20A, Z30A, Z80A ve A kaplama bileşimlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu SEM görüntülerinden faydalanarak plazma kaplamaların tipik yapısı olan deniz dalgası şeklinde birikmiş kaplama mikroyapısı tespit edilmiştir.

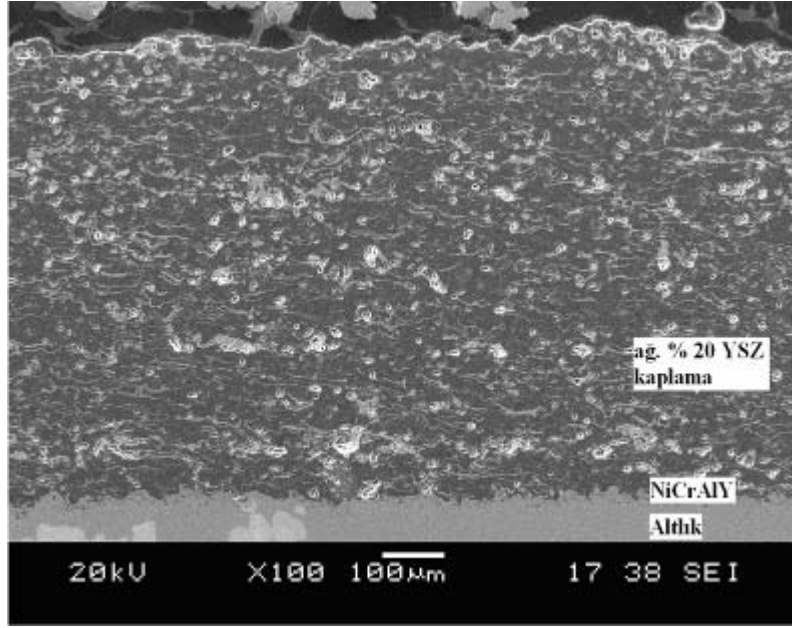


a)

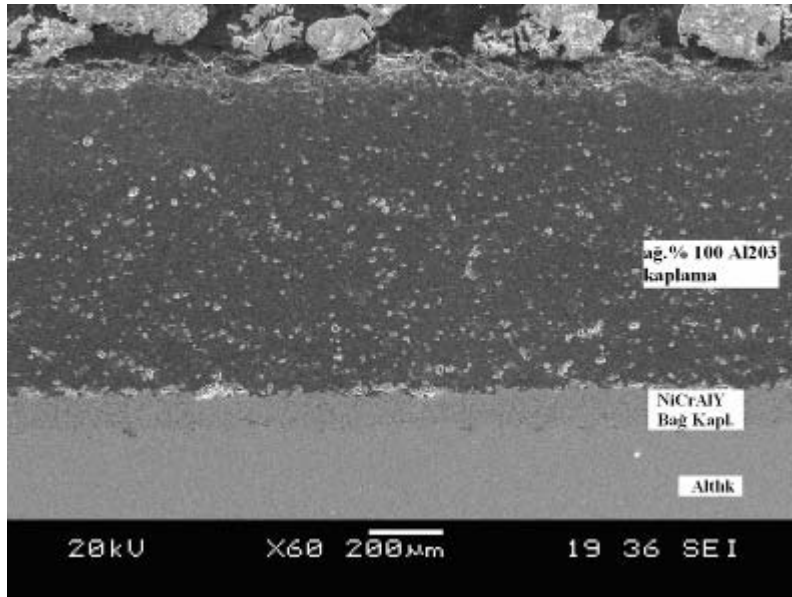


b)

Şekil 6.17. Plazma püskürtme yöntemi ile kaplanmış, a) Z20A kodlu, b) Z30A kodlu bileşimlerin, SEM görüntüleri



c)

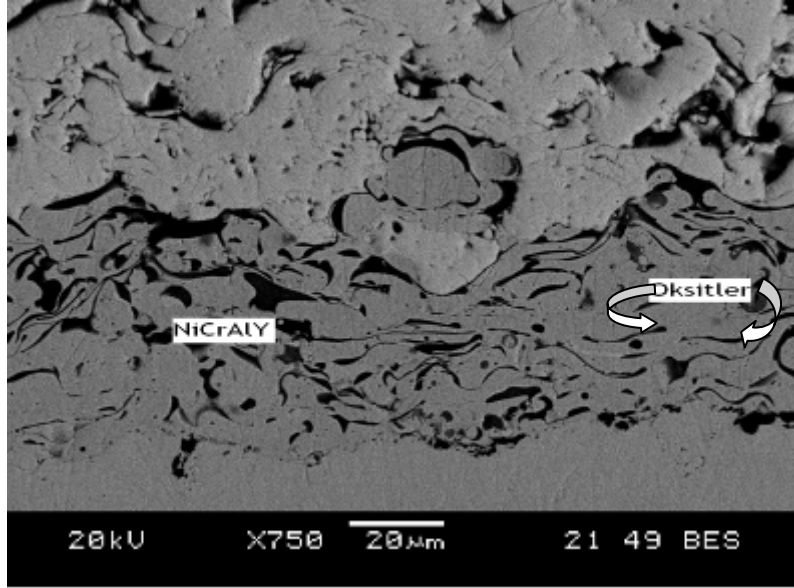


d)

Şekil 6.17 (devamı). Plazma püskürtme yöntemi ile kaplanmış, c) Z80A kodlu, d) A kodlu bileşimlerin SEM görüntüleri

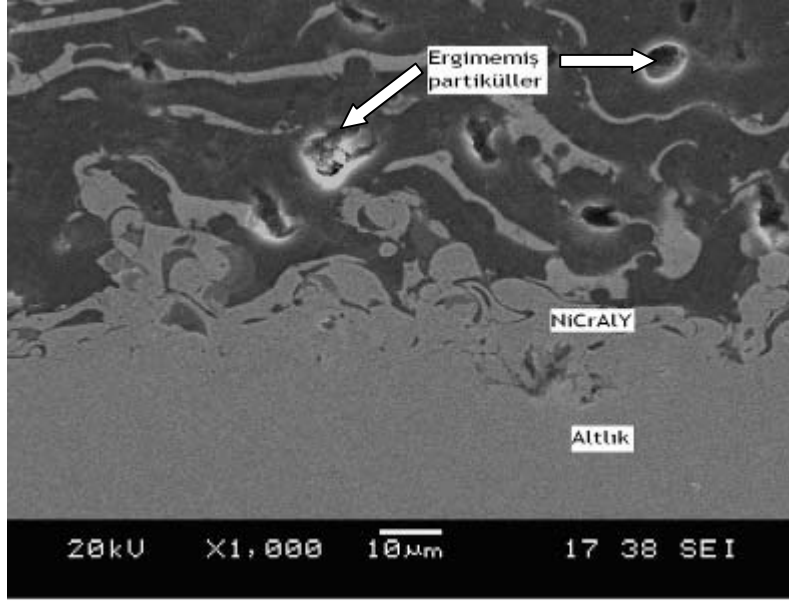
Kaplama yapılarında oksit, ergimemiş partiküllerin ve porozitelerin mevcut olduğu belirtilebilir. Bu yapılar Şekil 6.18 ve Şekil 6.19'da detaylandırılmıştır.

Oksit yapısı: Kaplamalarda yüksek sıcaklık nedeniyle oksit içeriği gözlenmiştir. Oksitlenme özellikle NiCrAlY bağ kaplamasında görülmüştür. Şekil 6.18’de NiCrAlY bağ kaplamasında ince çizgiler halinde oksit yapıları görülmüştür. Bütün kaplama bileşimlerinin NiCrAlY bağ kaplamasında ince çizgiler halinde oksit yapıları gözlenmiştir.

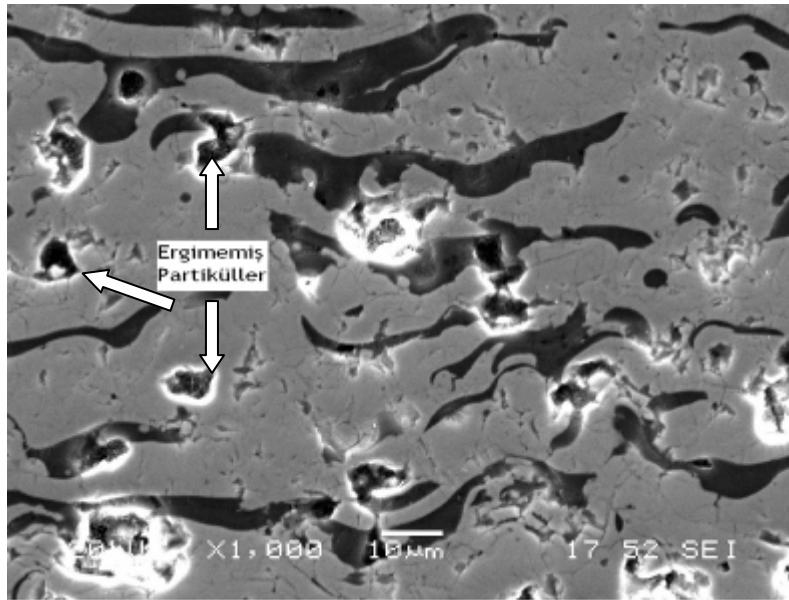


Şekil 6.18. Z bileşimindeki kaplamanın NiCrAlY bağ kaplamasından alınmış SEM mikroyapısı

Ergimemiş partikül: Plazma püskürtme kaplamalarda mevcut yapılardan biri de ergimemiş partiküldür. Kaplama bileşimlerinin hemen hemen hepsinde ergimemiş partikül içeriği gözükmemektedir. Şekil 6.19’da Z20A ve Z10A kodlu kaplamaların ergimemiş partikül içerikleri görülmektedir. Ergimemiş partiküllerin etrafı oksit tabakasıyla çevrilidir.



a)



b)

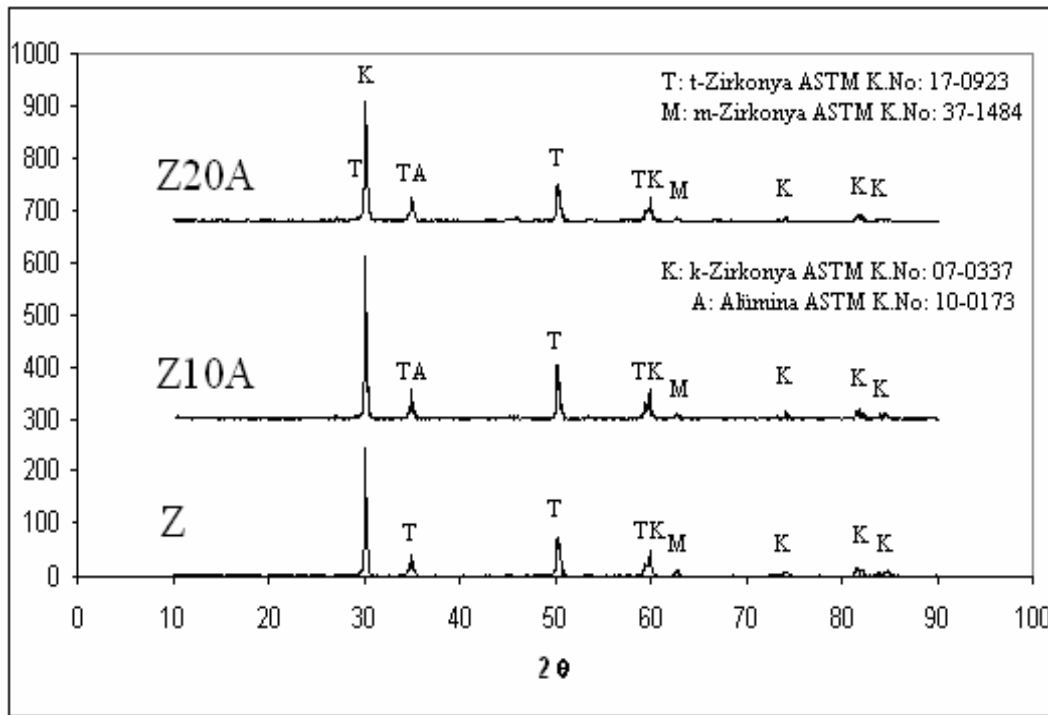
Şekil 6.19. SEM mikroyapıları, a) Z20A, b) Z10A kaplama SEM mikroyapısında ergimemiş partikül görüntüsü.

Porozite: porozitenin mevcudiyeti plazma püskürtme kaplamaların karakteristik bir özelliğidir. Kullanılan toz malzemesinin cinsine bağlı olarak kaplamalarda % 20'lere kadar porozite bulunabilir [2]. Şekil 6.13'de verilen optik mikroyapılarından alümina ilavesinin kaplamalarda porozite miktarını düşürdüğü gözlenmiştir. Sujanta Widjaja ve arkadaşlarının gaz tünel tipli plazma püskürtme ile yaptığı çalışmada; YSZ kaplama tozu içerisinde Al_2O_3 miktarı arttığında kaplamalarda porozitede azalma

meydana geldiği tespit edilmiştir. Porozite oranı kaplamanın yapıldığı çalışma gücüne de bağlıdır [6].

6.4. Kaplamaların XRD İncelemeleri

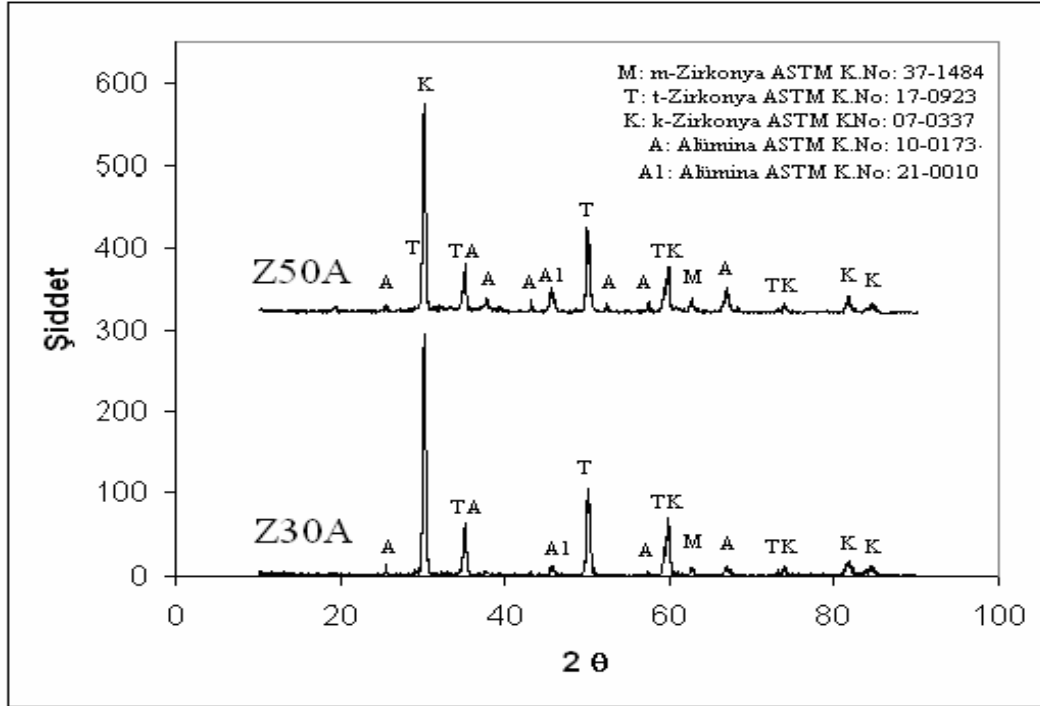
Kaplamaların XRD paternleri Şekil 6.20-22 arasında gösterilmiştir. Kaplama tozlarının XRD paternlerini, kaplamaların XRD paternleriyle karşılaştırdığımız da pik şiddetlerinde bir azalma söz konusudur. Bu azalma alümina piklerinde daha fazladır. Zirkonyanın ergime ve kaynama sıcaklıkları alümina'dan sırasıyla 800°C ve 400°C daha yüksektir. Alüminanın ergime sıcaklığı daha düşük olduğu için daha çok çözülmüştür ve pik şiddetleri zirkonyaya göre daha fazla düşmüştür [6].



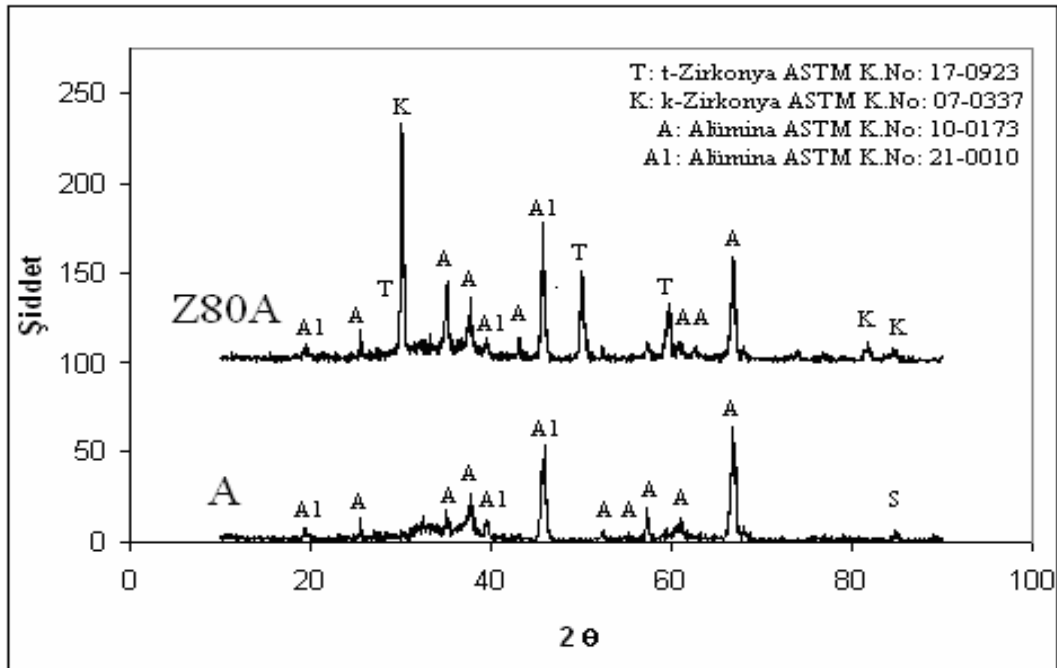
Şekil 6.20. Z, Z10A ve Z20A kodlu kaplama bileşimlerinin XRD paternleri

Şekil 6.20'de Z kodlu kaplama bileşiminde; kübik, tetragonal ve monoklinik fazları görülmüştür. Z10A ve Z20A kaplama bileşiminde, kübik, tetragonal ve monoklinik zirkonyaya ilaveten alümina fazı görülmüştür. Z10A ve Z20A kodlu toz bileşimlerinin XRD paternlerinde (Şekil 6.20) daha fazla görülen alümina ve

monoklinik zirkonya fazı kaplama bileşimlerinde daha az oranda tespit edilmiştir. Z, Z10A, Z20A kaplama bileşimleri benzer pik değerleri verir.



Şekil 6.21. Z30A, Z50A kodlu kaplama bileşimlerinin XRD paternleri



Şekil 6.22. A ve Z80A kodlu kaplama bileşimlerinin XRD paternleri

Şekil 6.21 ve Şekil 6.22’de A, Z80A, Z50A, Z30A kodlu kaplama bileşimlerinin XRD paternlerinde; kübik, tetragonal ve monoklinik zirkonya, alümina fazları görülmüştür. Bu kaplama bileşimlerinin XRD paternleri ile başlangıç tozlarının XRD paternlerini karşılaştırdığımızda, pik şiddetleri kaplama bileşiminde daha düşüktür. Çünkü plazma kaplama sırasında tozlar yüksek sıcaklıklara maruz kalıyorlar. Yine Z30A ve Z50A kaplama bileşimleri birbirine benzer pik görüntüleri vermiştir.

6.5. Kaplama Kalınlığı

Üretilen kaplamaların kaplama kalınlıkları SEM ve optik görüntülerindeki ölçekler yardımıyla tespit edilmiştir. Kaplama işlemi manuel bir sistem yardımıyla gerçekleştirildiği için tüm numunelerde farklı sonuçlarla karşılaşmış olup, ortalama kalınlık değerleri Tablo 6.2’de gösterilmiştir. Ortalama kalınlık sadece kaplama tabakasından alınmıştır

Tablo 6.2. Farklı bileşimlerde elde edilen kaplama kalınlıkları

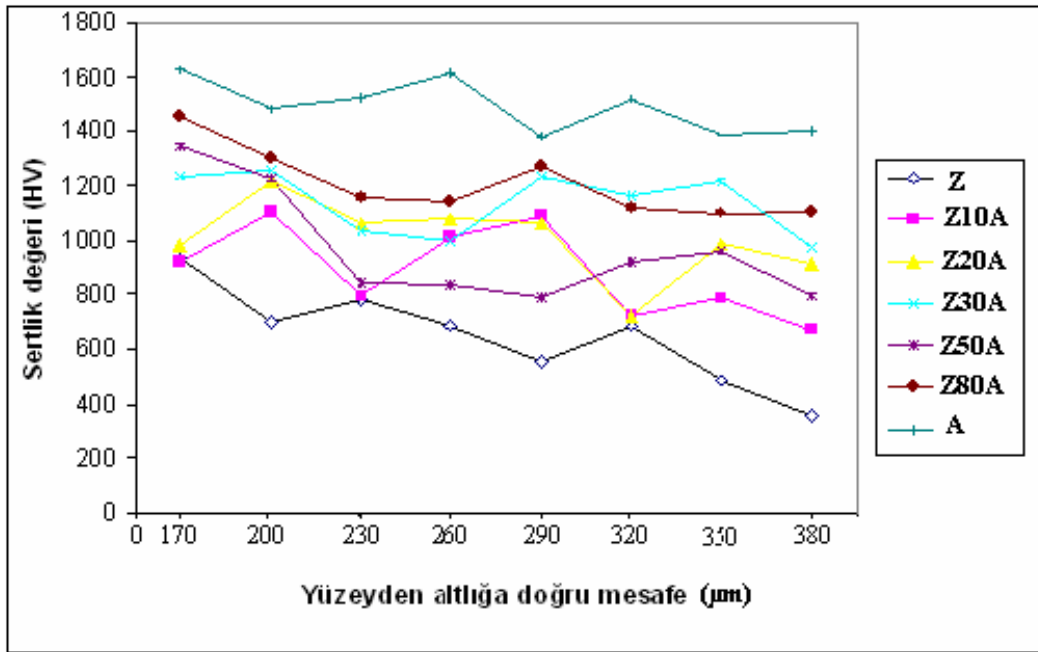
Bileşimler	Z	Z10A	Z20A	Z30A	Z50A	Z80A	A
Toplam Kalınlıklar (μm)	640	685	720	433	500	610	715

6.6. Kaplama Sertliği

30 μm aralıklarla ve 50 gr yük uygulanarak yapılan ölçümler sonucunda elde edilen sertlik değerleri Tablo 6.3’de verilmiştir. En üst tabakaya 170 μm yakınlığa kadar kaplamayı temsil eden sertlik değerleri ölçülebilmştir. 170 μm ’dan başlanmamızın nedeni yüzeye yakın yerlerden sertlik ölçülememiştir. Literatürde [6], 150 μm ’luk bir kaplama için yüzeye 50 μm mesafeden başlanarak sıra sertlik alınmıştır. Kaplamanın olduğu gri bölgelerde izleri görmek mümkün değildir. Farklı bölgelerde 3’er sıra halinde yapılan ölçümlerin aritmetik ortalaması alınarak bir grafik oluşturulduğunda yüzeyden matrise doğru gidildikçe sertliğin düştüğü görülmüştür. Tablo 6.3’de farklı bileşimdeki kaplamaların yüzeyden altlığa doğru sertlik değerleri, Şekil 6.23’de ise sertliğin yüzeyden altlığa doğru değişimini gösteren grafik görülmektedir

Tablo 6.3. Kaplamaların yüzeyden altlığa doğru mikrosertlik değerleri

Kaplama bileşimleri ve sertlik değer. (HV)	Yüzeyden altlığa doğru mesafe (μm)							
	170	200	230	260	290	320	350	380
Z kodlu	931	699	782	685	560	690	486	357
Z10A "	918	1109	796	1013	781	726	1088	669
Z20A "	985	1217	1060	1077	1064	726	988	913
Z30A "	1238	1258	1032	995	1234	1166	1213	978
Z50A "	1347	1230	848	838	785	916	960	798
Z80A "	1454	1304	1155	1140	1373	1124	1100	1108
A "	1623	1480	1522	1611	1381	1515	1386	1405

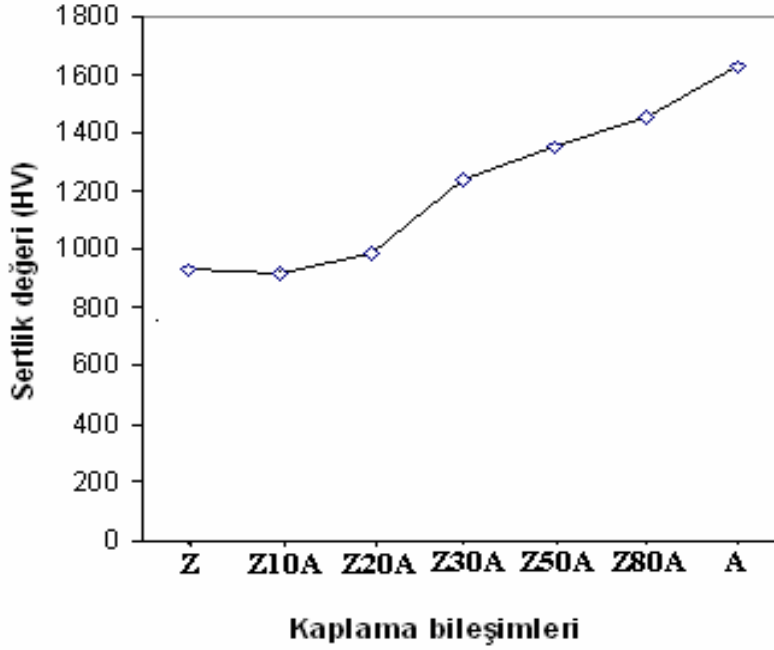


Şekil 6.23. Kaplama bileşimlerinin yüzeyden altlığa doğru sertlik değişimleri grafiği

Yüzeye en yakın mesafe olan 170 μm 'dan alınan sertlik değerleri kaplamaların yüzey sertlik değerleri olarak kabul edilirse, alümina ilavesine bağlı olarak sertliğin değişimi Şekil 6.24'de ve Tablo 6.4' de ise seçilen sertlik değerleri görülmektedir.

Tablo 6.4. Kaplama bileşimlerinin sertlik değerleri

Kaplama Bileşimleri	Z	Z10A	Z20A	Z30A	Z50A	Z80A	A
Sertlik değeri (HV)	931	918	985	1238	1347	1454	1623



Şekil 6.24. Kaplamalardaki alümina ilavesine bağlı olarak sertliğin değişimi

Şekil 6.24’de görüldüğü gibi alümina ilavesine bağlı olarak sertliğin arttığı görülmektedir. Z bileşiminde sertlik 931 HV iken, Z50A bileşiminde bu değer 1347 HV’ye çıkmıştır. Literatürde, Z30A kodlu kaplamanın sertliği 1100 HV, Z50A kodlu kaplamanın sertliği 1300 HV civarında ve Z20A kodlu kaplamanın sertliği 950 HV civarında bulunmuştur [6]. Mevcut çalışmada literatüre yakın değerler tespit edilmiştir.

6.7. Yoğunluk

Kaplamaların yoğunluk testi için grafit altlıklar kullanılarak mevcut bileşimlerin kaplanması aynı kaplama parametreleri ile gerçekleştirilmiştir. Kapladığımız grafitler (Şekil 5.4 a), 1000 °C’de üç saat süre ile HERAUS marka bir fırında tutulan

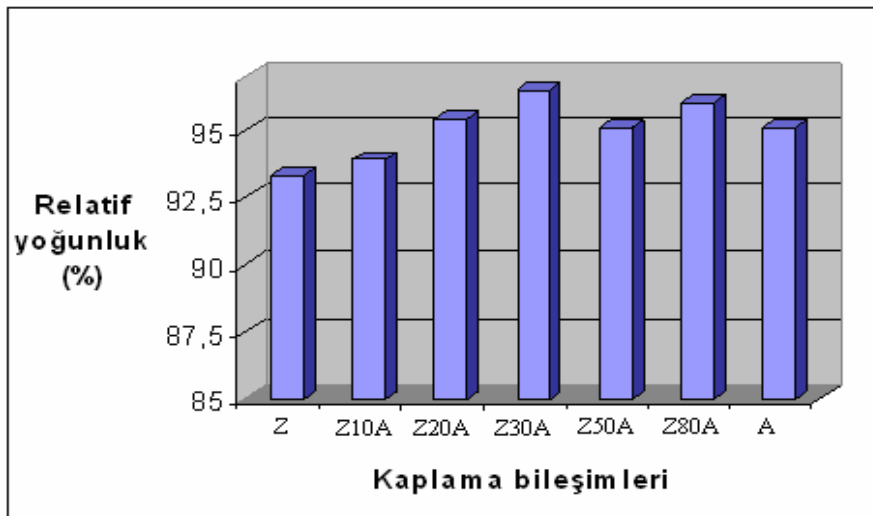
numunelerde kaplama ile grafit altlık ayrımı sağlanmıştır. Grafitlerin yanmasından sonra kalan kaplama tabakalarının arşimed prensibiyle yoğunlukları ölçülmüştür.

Archimedes prensibi ile ölçülen relatif ve bulk yoğunlukların değerleri Tablo 6.5’de ve alümina ilavesine bağlı olarak relatif yoğunlukların değişimi Şekil 6.25’de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Grafit altlık tamamen uzaklaştırıldıktan sonra, üretilen kaplamalar küçük tüp şeklini almıştır. Daha sonra bu tüplerinin Metler-Toledo yoğunluk seti yardımıyla Bulk ve Relatif yoğunlukları Denklem (5.1) ve (5.3) yardımıyla bulunmuştur.

Tablo 6.5. Kaplama bileşimlerinin bulk, teorik ve relatif yoğunluk değerleri

Kaplama bileşimleri	Yoğunluklar		
	Teorik yoğunluk (g/cm ³)	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Relatif yoğunluk (%)
Z	6,0	5,60	93,33
Z10A	5,60	5,26	93,9
Z20A	5,26	5,02	95,4
Z30A	4,97	4,80	96,5
Z50A	4,44	4,25	95,07
Z80A	3,84	3,69	96
A	3,53	3,35	95,1

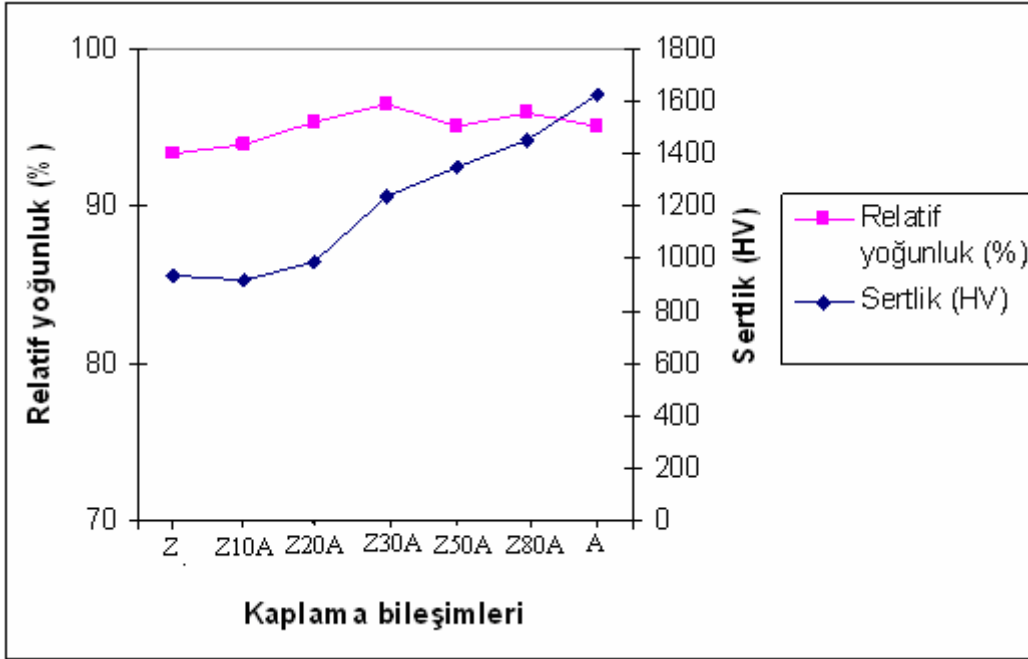


Şekil 6.25. Kaplama bileşiminde alümina ilavesinin artış oranına göre Relatif yoğunluk değişimi.

Şekil 6.25’de görüldüğü gibi alümina ilavesine bağlı olarak relatif yoğunluklar belli bir orana kadar artmış daha sonra relatif yoğunluk değeri düşüşe geçmiştir. Z kaplama bileşiminde % 93,33 relatif yoğunluk değeri en düşük yoğunluk değeridir. Kaplama bileşimlerimizde alümina oranı arttığında, örneğin; Z30A kaplama bileşimimizde en yüksek relatif yoğunluk değeri % 96,5 bulunmuştur. Bu bileşimden sonra relatif yoğunluk değerleri düşmeye başlamıştır. Şekil 6.25’de görüldüğü gibi Z50A bileşiminde yoğunluk değeri düşmüş, Z80A kodlu bileşiminde artmış ve A kodlu bileşiminde tekrar düşmüştür.

Üretilen kaplamaların yoğunlukları ölçmek için kaplama tabakası ile altlık malzemesinin birbirinden ayrılması hedeflenmiştir. Bu amaç için literatürde [44, 69-71], çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunun için kullanılan yöntemlerden biri; altlık malzemenin seramik kaplama işleminden önce NaCl, KNO₃, NaNO₃ gibi suda çözülebilir bir tabaka ile kaplanmasıdır. Diğer bir yöntem püskürtülen malzemedeki farklı termal genleşme katsayısına sahip olan bir altlık malzemenin kullanılmasıdır. Bu şekilde püskürtülen seramik parça soğutularak veya ısıtılarak altlık malzemedeki ayrılacaktır. HCl asit içerisinde dağlama yapılarak, grafit altlık kullanıldığında fırın ortamında 1000°C civarında yakılarak veya Mo altlık kullanıldığında 970°C’de kısa süreli oksidasyon yapılması yöntemi de kaplama tabakası ile altlık malzemesinin birbirinden ayrılma yöntemlerindedir. Mevcut çalışmada bu yöntemlerden grafit altlığın yakılarak uzaklaştırılması tercih edilmiştir.

Şekil 6.26’de sertlik değerleri ile relatif yoğunluk değerleri aynı grafikte gösterilmiştir. Bu grafikte görüldüğü gibi sertlik değeri arttıkça relatif yoğunluk değeri belli bir yere kadar artmış daha sonra kısmen düşüşe geçmiştir. Şekil 6.26 incelendiğinde hem sertlik hemde relatif yoğunluk değeri yüksek olan kaplama bileşiminin Z30A kodlu bileşim olduğu görülmektedir.



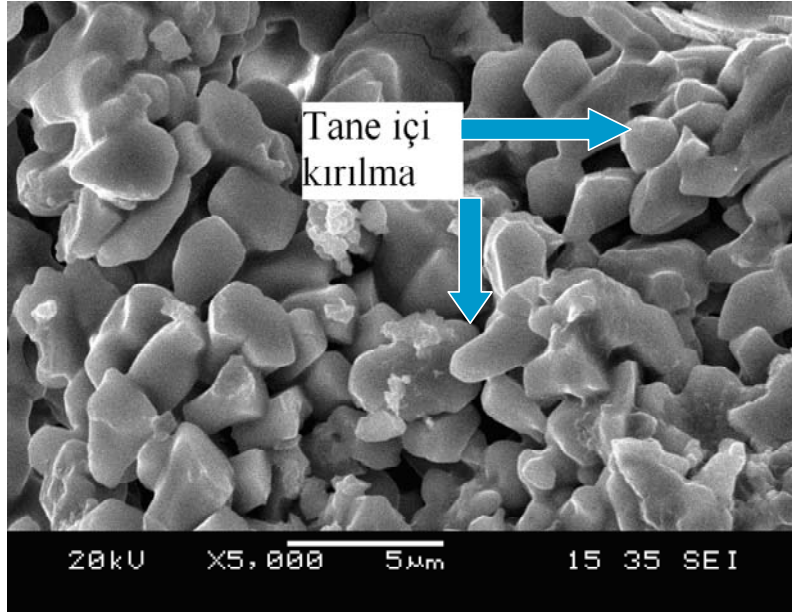
Şekil 6.26. Relatif yoğunluk (%) ve sertlik değerlerinin (HV) aynı grafikte gösterilişi.

K. Brinkiene ve R. Kezelis'in yaptığı çalışmada; plazma püskürtme yöntemiyle üretilen kaplamalarda; YSZ tozları içerisine az miktarda ağırlık % 3-4 civarında alümina ilave edilerek; yapılan kaplamaların sinterlenebilirliğini artırmışlar dolayısı ile daha yüksek yoğunluk değerleri elde etmişlerdir [72].

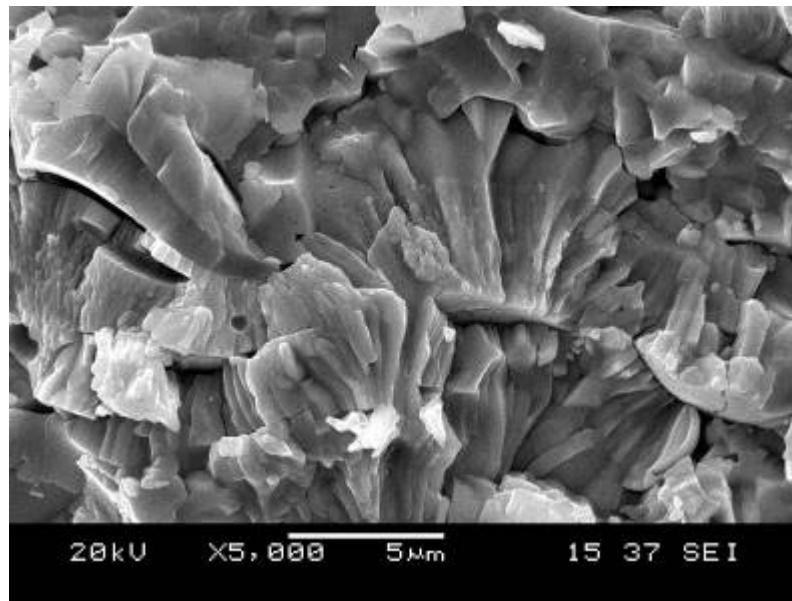
6.8. Kırık Yüzey İncelemeleri

Kırık yüzey incelemeleri, yoğunluk ölçümü için üretilmiş kaplama tabakasından kırılan numunelere yapılmıştır. Kırık yüzey incelemeleri SEM yardımıyla yapılmıştır. Kaplamalarda yaptığımız EDS analizi sayesinde açık ve koyu renkteki tanelerin hangi bileşime sahip olduğu tespit edilmiştir.

Literatürde monoklinik faza sahip zirkonyanın tanelerarası, tetragonal faza sahip zirkonyanın ise ikizlenme ile birlikte düzensiz tane içi davranışı sergilediği belirtilmektedir [45]. Şekil 6.27-6.29 arasında kırık yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.27 a'da Z kaplama bileşiminin kırık yüzey görüntüsünde tane içi kırılmanın daha etkin olduğu gösterilmiştir.



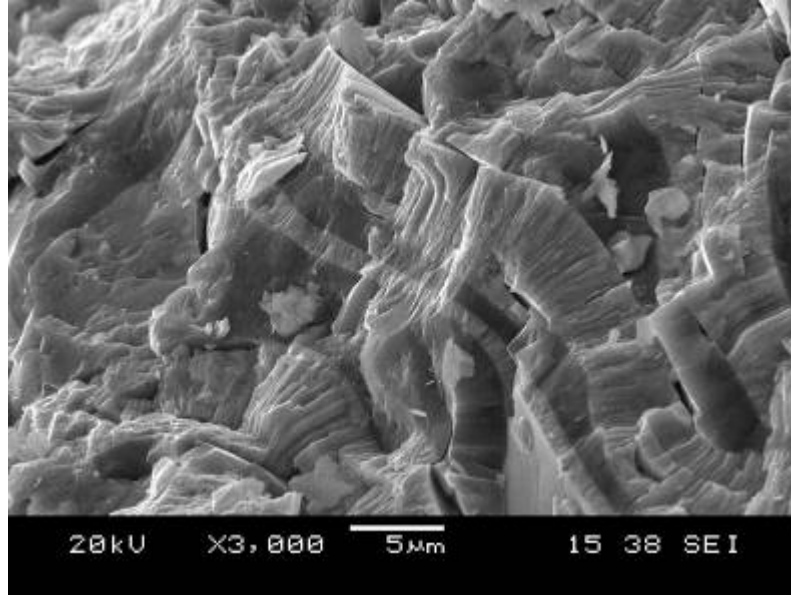
a)



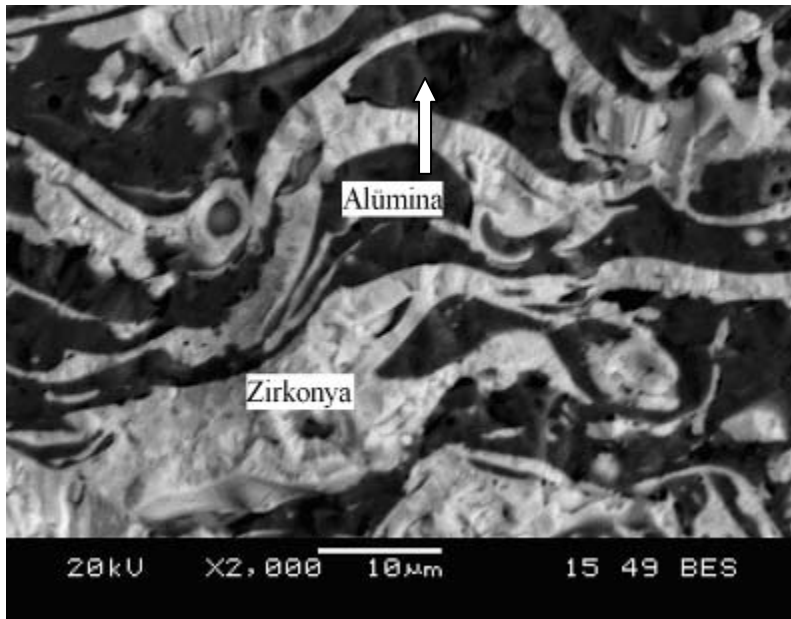
b)

Şekil 6.27. a) Z kodlu, b) Z10A kodlu kaplama bileşimlerinin, kırık yüzey SEM görüntüsü

Z10A kodlu numunenin kırık yüzey SEM görüntüsünde (Şekil 6.27.b) tipik plazma püskürtme kaplama yapısı olan tabakalı kaplama yapısının yanı sıra tane içi ve tanelerarası kırılmanın mevcudiyeti mevcuttur.



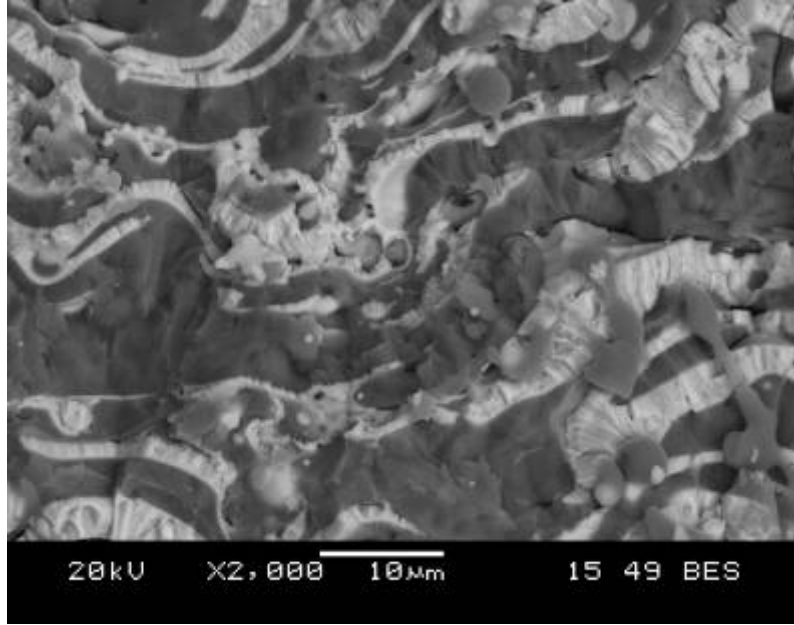
a)



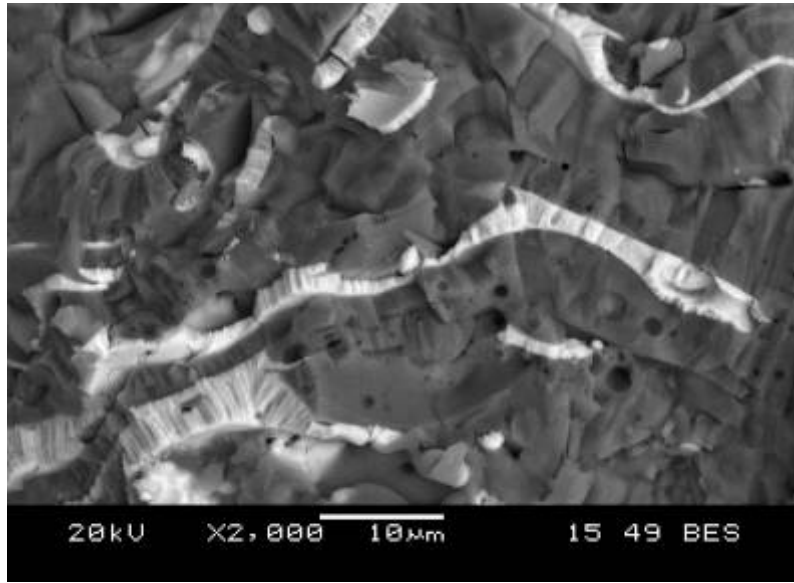
b)

Şekil 6.28. a) Z20A kodlu kaplama bileşiminin, b) Z30A kodlu kaplama bileşiminin, kırık yüzey SEM görüntüsü

Şekil 6.28a'da görüldüğü gibi Z20A kodlu bileşimin kırık yüzey görüntüsünde tane içi kırılma davranışı temsil ettiği tespit edilmiştir.



a)



b)

Şekil 6.29. a) Z50A kaplama bileşiminin, b) Z80A kaplama bileşiminin, kırık yüzey SEM görüntüsü

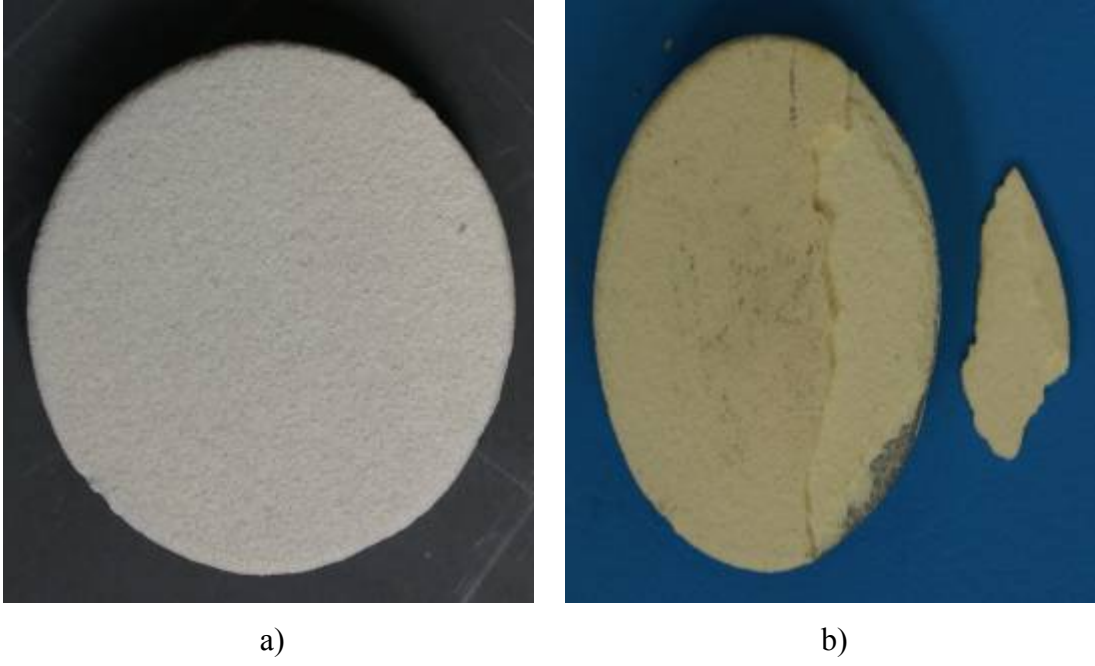
Kaplamaların kırık yüzey SEM görüntülerinden plazma püskürtme kaplama tekniğinin tipik lameli yapısı rahatlıkla görülmektedir (Şekil 6.28a-6.29). Kırık yüzey görüntülerinden de görüldüğü üzere Al_2O_3 ilavesinin artması ile yapıda açık renkli olarak görülen YSZ bölgelerinin azaldığı ve tane içi kırılma mekanizmasının daha etkin olduğu söylenebilir. Şekil 29 b.'de ergimemiş partiküllerden kaynaklanan porozitelerde gözlenmiştir.

6.8. Termal Şok (Çevrim)

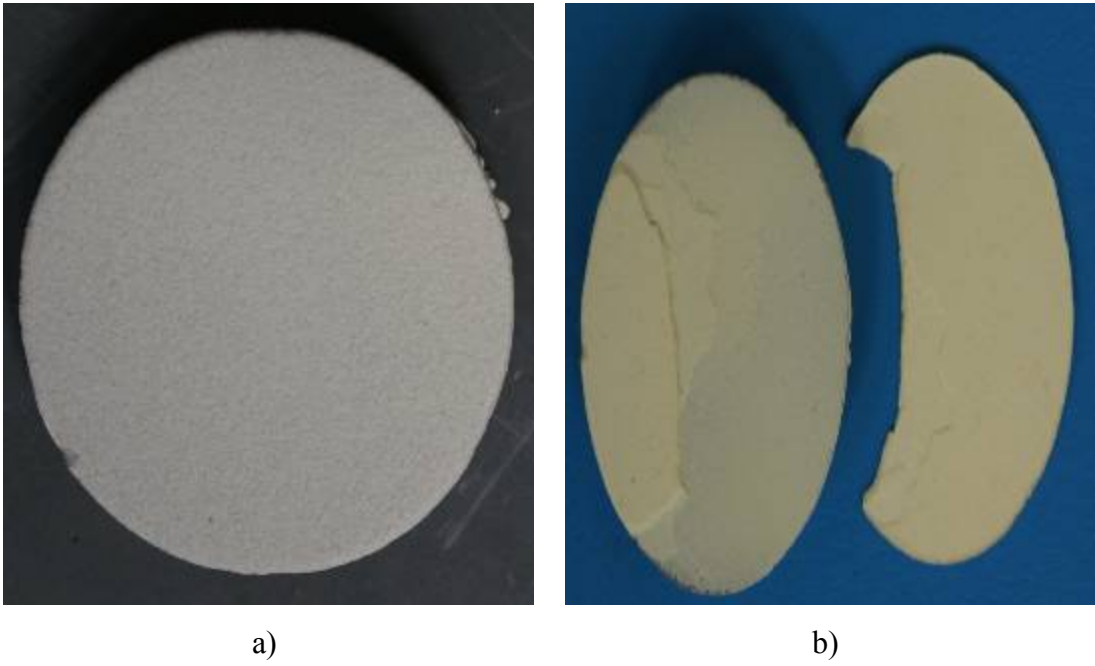
Termal şok deneyleri; 5 dakika tüp fırında ısıtma ve 2 dakika atmosfer ortamında (fırın dışında) sıkıştırılmış hava ile soğutma olacak şekilde yapılmıştır. Bir çevrim toplam 7 dakika olarak belirlenmiştir. Çevrimlerde farklı iki sıcaklık, 1000 ve 1200 °C seçilmiştir. Çevrimler sırasında farklı bileşimlerdeki kaplamaların yüzeylerinde çatlak olup olmadığı kontrol edilmiş ve makro görüntülerinin fotoğrafları çekilmiştir. Yüzeylerinde çatlak oluşan kaplamaların makro görüntüleri çekildikten sonra tekrar çevrimlere devam edilmiştir. Kaplamalarda dökülme, delaminasyon veya kalkma olduğu zaman dökülen kaplamanın çevrimi durdurulmuştur. Farklı bileşimdeki kaplamalar 3 cm çapında (madeni paradan biraz büyük) 3 mm kalınlığında paslanmaz çelik kuponlar üzerine yapılmıştır(Şekil 6.30). Kaplama yüzeylerinin termal şok öncesi ve termal şok (çevrim) sonrası görüntüleri Şekil 6.31-6.37 arasında verilmiş ve başlangıçtaki yüzeyler ile çevrimler sonrası yüzeyler karşılaştırılmıştır. Kaplama bileşimlerinde kaç çevrim sonrası çatlak ve dökülme olduğu tespit edilmiş ve termal şok direnci hakkında yorum yapılmıştır.



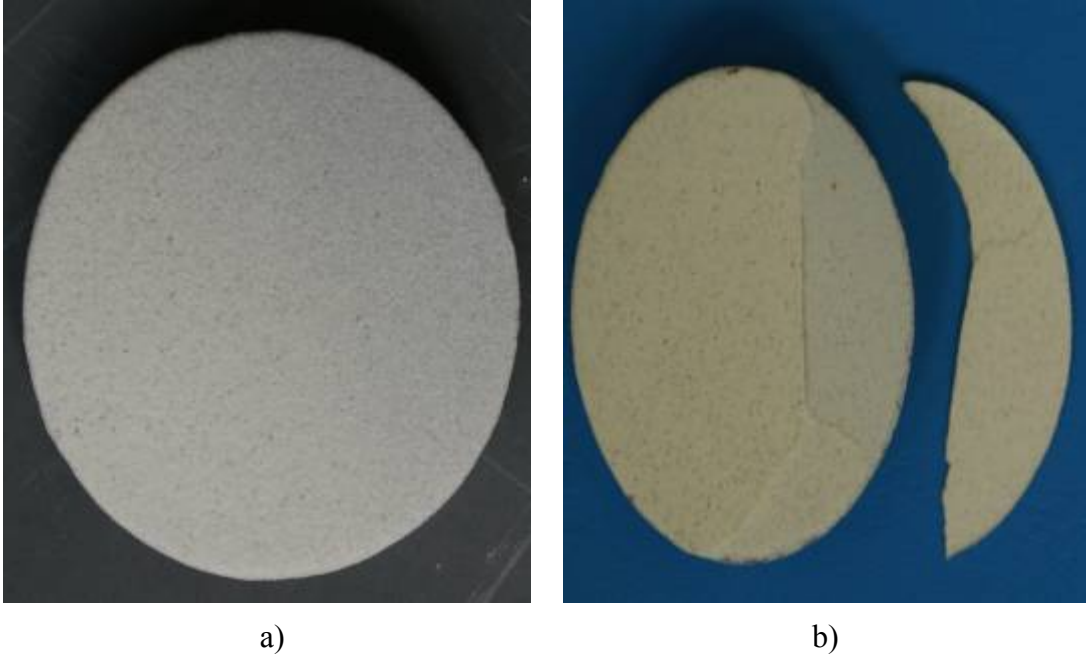
Şekil 6.30. Z kodlu bileşimine sahip kaplamanın termal şok öncesi makro görüntüsü



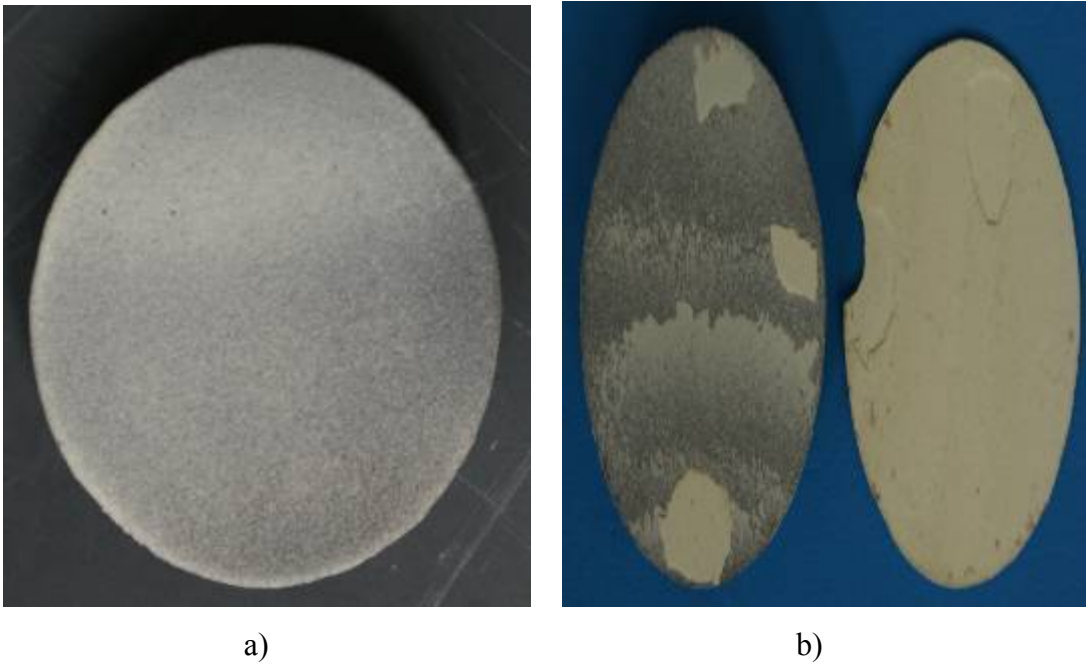
Şekil 6.31. Z kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1000 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri



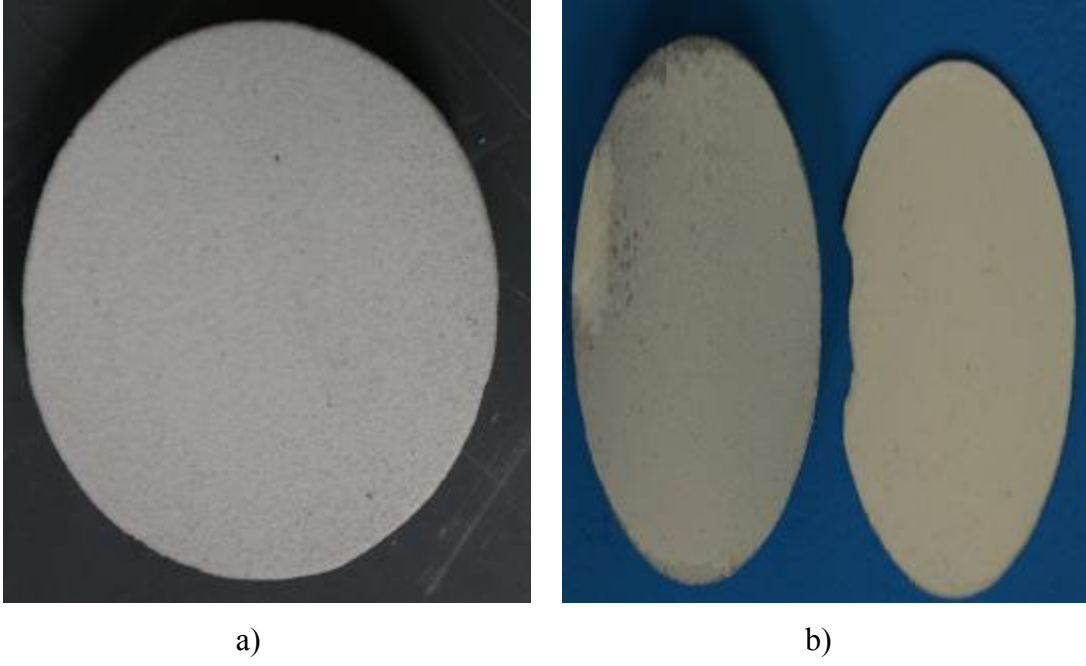
Şekil 6.32. Z10A kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1000 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri



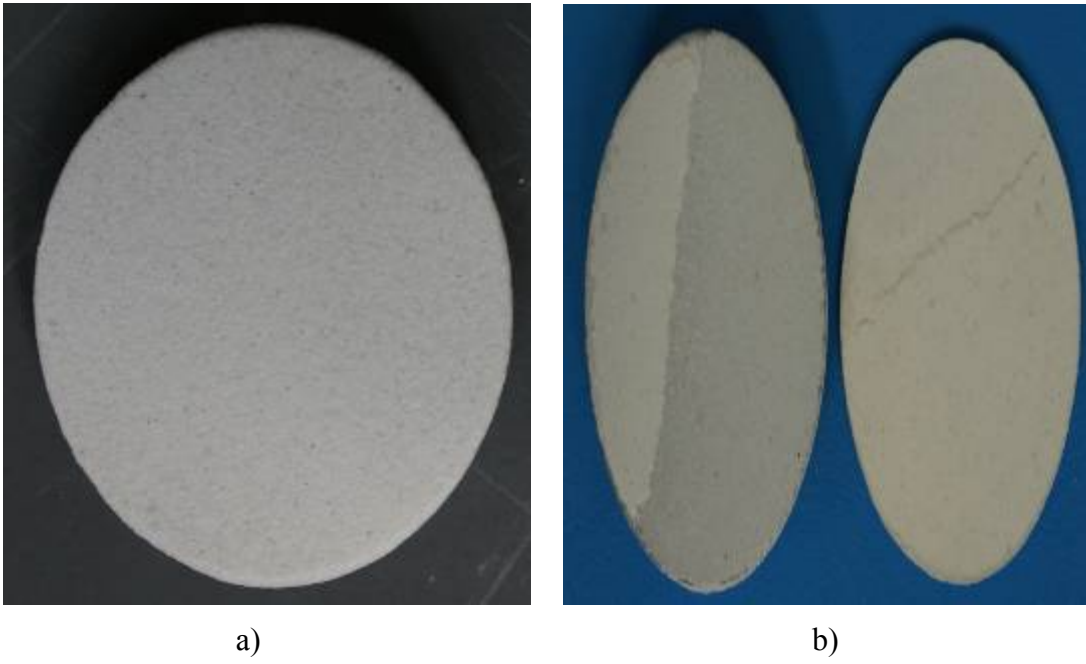
Şekil 6.33. Z20A kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1000 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri



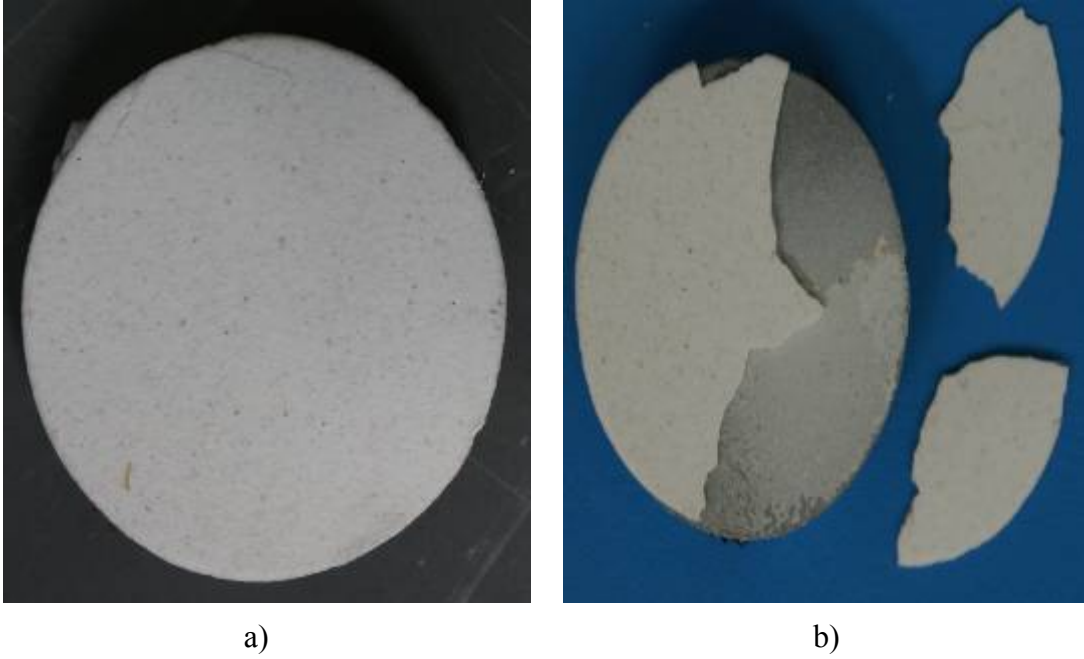
Şekil 6.34. Z30A kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1000 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri



Şekil 6.35. Z50A kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1000 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri



Şekil 6.36. Z80A kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1000 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri



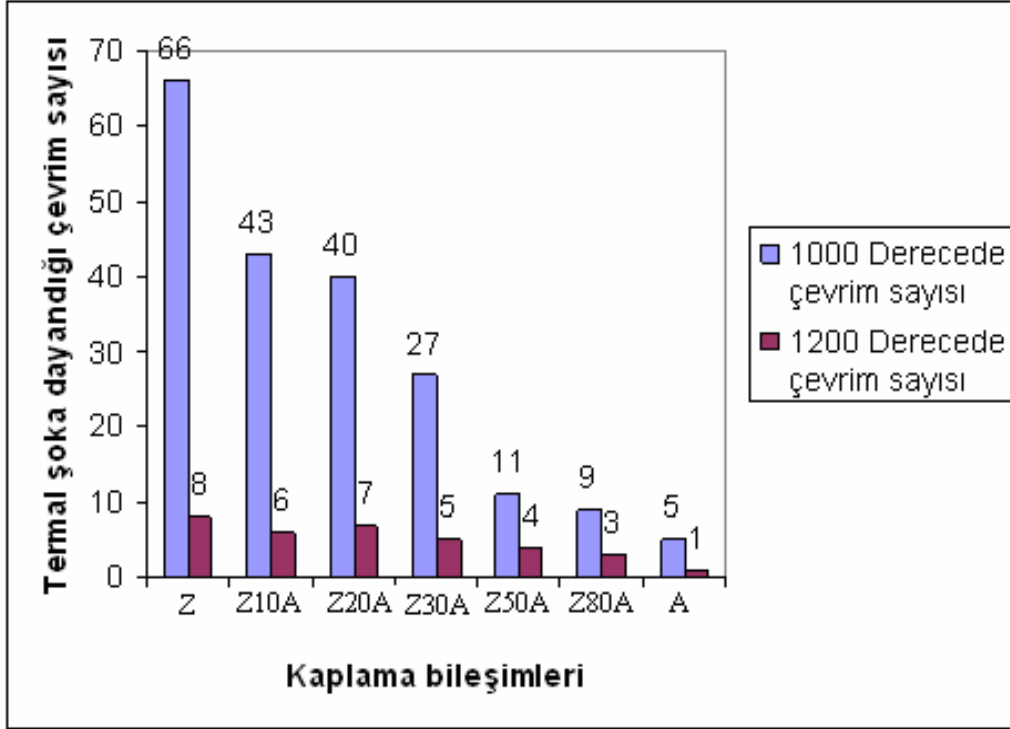
Şekil 6.37. A kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1000 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri

1000 °C'de yapılan termal şok (çevrim) deneylerini incelediğimizde; A bileşimine sahip kaplamanın 5. çevrim sonunda altlıktan üzerinden bazı kaplama parçalarının ayrıldığı Şekil 6.37.b'de görülmektedir. Z80A bileşiminde ise 9. çevrim sırasında hava ile kaplamayı soğuturken ilk bir dakikada çatlak oluşmuş ve soğutma bitiminde (2 dakika bittikten sonra) kaplama altlıktan tamamen kalkmıştır (Şekil 6.36.b). Z50A bileşiminde ise kaplamanın, altlıktan 11. çevrim sonunda tamamen ayrıldığı Şekil 6.35.b'de görülmektedir. Aynı şekilde Z30A bileşiminde kaplamanın, altlıktan 23. çevrim sonunda kalktığı Şekil 6.34.b'de gösterilmiştir. Z20A bileşiminde kaplamanın, altlıktan 40. çevrim sonunda bir parça kopmuştur (Şekil 6.33.b). Z10A bileşiminde kaplama yüzeyinde 42. çevrim sonunda çatlak, 43. çevrim sonunda ise altlıktan büyük bir kaplama parçası kopmuştur (Şekil 6.32.b). Z bileşiminde ise 66. çevrim sonunda altlıktan ufak kaplama parçası kopmuştur (Şekil 6.31.b).

Çevrim sonuçlarından; kaplama bileşimlerinde alümina ilavesi arttıkça, termal şok dayanımının (direnci) düştüğü tespit edilmiştir. Alümina ilavesinin artması kaplamanın termal şok direncini olumsuz yönde etkilemiştir. Alümina ilavesine bağlı olarak kaplamaların 1000 ve 1200 °C'de kaç çevrim dayandığı Tablo 6.6. ve Şekil 6.38'de gösterilmiştir.

Tablo 6.6. Alümina ilavesine bağlı olarak kaplamaların termal şoka dayandığı çevrim sayısı

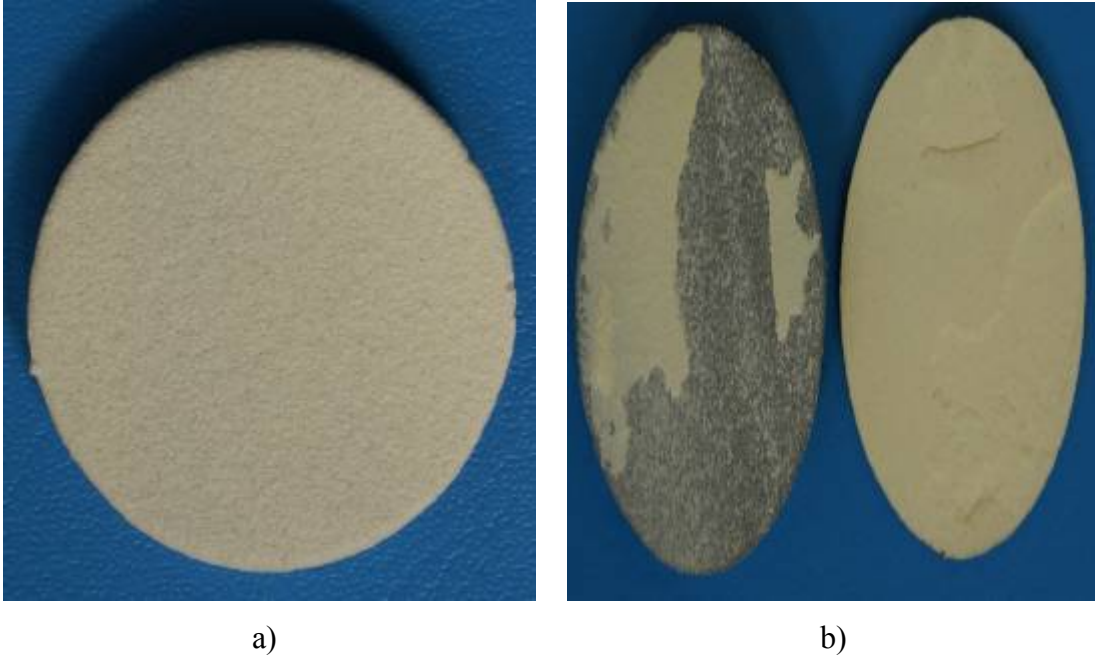
Çevrim Sıcaklıkları (°C)	Kaplama bileşimleri						
	Z	Z10A	Z20A	Z30A	Z50A	Z80A	A
Dayandığı çevrim sayısı (1000 °C)	66	43	40	27	11	9	5
Dayandığı çevrim sayısı (1200 °C)	8	6	7	5	4	3	1



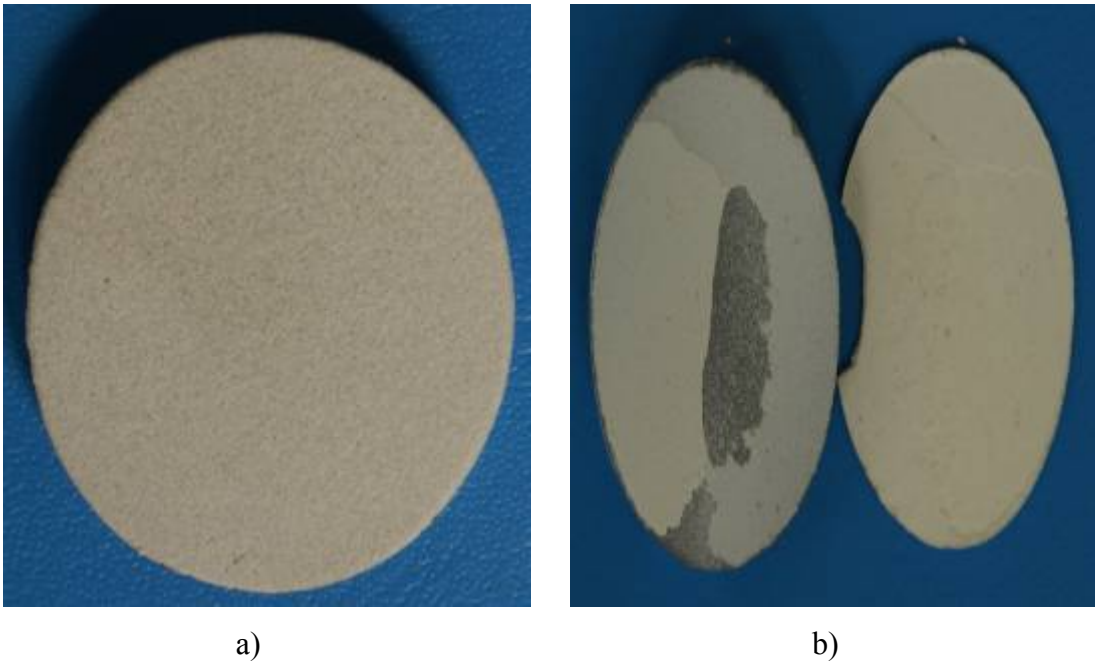
Şekil 6.38. Alümina ilavesine bağlı kaplamaların farklı sıcaklıklarda dayandığı çevrim sayısının grafiği

Şekil 6.38’de çevrim sıcaklığı 1000 °C’den 1200 °C’ye çıktığında kaplamaların dayandığı çevrim sayısı çok büyük düşüş göstermiştir. Bu yüzden yapılan termal şok deneyinde sıcaklık önemli bir parametredir.

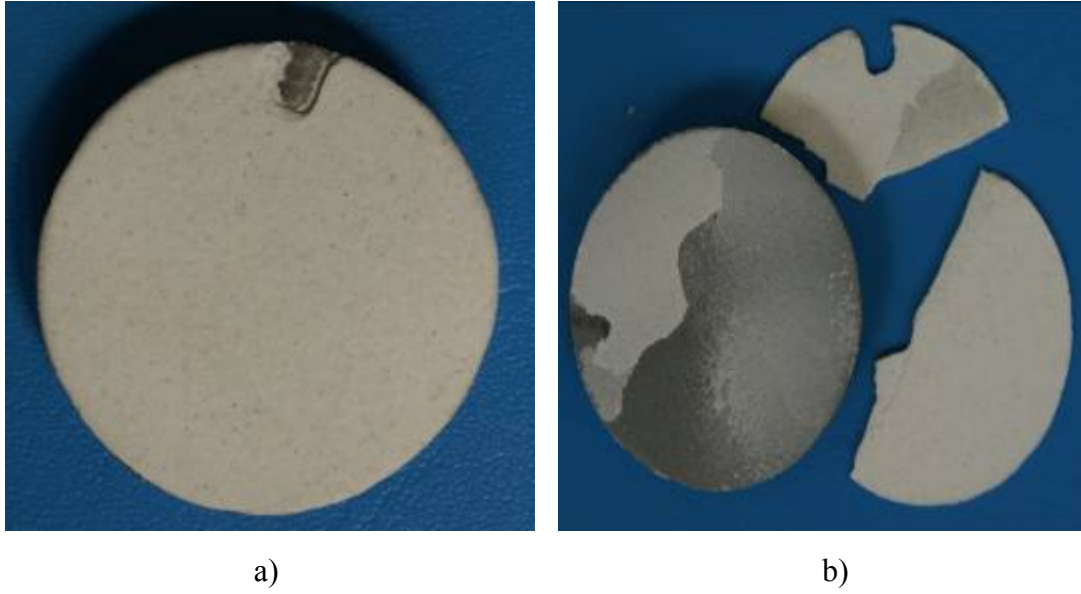
1200 °C’de kaplamaların termal şok öncesi ve termal şok sonrası yüzey görüntüleri Şekil 6.39- 6.41 arasında verilmiştir.



Şekil 6.39. Z kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1200 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri



Şekil 6.40. Z50A kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1200 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri



Şekil 6.41. A kodlu kaplamanın, a) Termal çevrim (şok) öncesi, b) 1200 °C'deki termal çevrim (şok) sonrası, yüzey görüntüleri

1200 °C'deki termal çevrim (şok) deneylerinde; genelde kaplamalar tamamen altlıktan ayrılmıştır. Sıcaklık artınca altlık ve kaplama termal genleşmeleri birbirini karşılayamadığından kaplama ile altlık arasında tamamen bir ayrılma olmuştur. 1200 °C'deki termal çevrim (şok) dayanımı 1000°C'dekine göre daha azdır. Termal çevrim deneyinde sıcaklık önemli bir parametredir. Sonuç olarak elde ettiğimiz kaplamalarda, alümina ilavesi arttıkça termal şok dayanımı düşmektedir.

A. N. Khan ve arkadaşları ağ. % 7 YSZ kaplamalara yaptıkları termal şok testlerinde 1020 °C'de 5 dakika fırında tuttuktan sonra suyla ve havayla soğutma yöntemini kullanmışlardır. Termal çevrim sonunda 300 µm'luk kaplama kalınlığında hava ile soğutarak kaplamanın 171 çevrim dayandığını bulmuşlardır. Yapılan çalışmalarında kaplama kalınlığı arttıkça (400 µm) çevrim sayısının 29'a düştüğünü tespit etmişlerdir [73].

Marta Szulc'un YSZ kaplamalara Burner ısıtma termal şok düzeneği ile yaptığı çalışmada ise; kaplama yüzey sıcaklığı/altlık sıcaklığı (1248°C /1016°C) olduğunda kaplamaların termal şoka dayandığı çevrim sayısı 2187 iken; kaplama yüzey sıcaklığı/altlık sıcaklığı (1337°C /1027°C) arttırılırsa, kaplamaların dayandığı çevrim sayısı 586 bulunmuştur [28].

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Alümina ilavesinin YSZ TBK'ların mikroyapısal ve mekanik özelliklere etkisinin araştırıldığı mevcut çalışmada aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçlar sırasıyla şöyledir;

-Al₂O₃ kaplama tozu YSZ kaplama tozu içerisine farklı oranlarda ağırlık % 10-80 arası katılmıştır. Bu tozlar bilyalı değirmende sulu olarak 2 saat süre ile karıştırılmış, etüvde 24 saat kurutulmuş ve 100 µm altı tozlar kaplama prosesi için Z, Z10A, Z20A, Z30A, Z50A, Z80A ve A olarak kodlandırılmıştır.

-Hazırlanan kaplama tozlarının karakterizasyonu, SEM-EDS ve XRD ile yapılmıştır. SEM analizleri sonucu başlangıç YSZ tozlarının küresel tane morfolojisinde olduğu ve alümina tozlarının ise köşeli tane morfolojisine sahip olduğu görülmüştür. Z10A, Z20A, Z30A, Z50A, Z80A kaplama tozlarının SEM görüntülerinde bilyalı değirmende öğütme işleminin sonucu olarak küresel YSZ tanelerinde parçalanmalar neticesinde alümina ilavesine de bağlı olarak karmaşık şekle sahip toz morfolojileri gözlenmiştir. Kaplama tozlarımızın XRD paternlerinde; kübik, tetragonal ve monoklinik zirkonya ve alümina fazları tespit edilmiştir.

-Hazırlanan ve Al₂O₃ karışımı kaplama tozlarından plazma püskürtme kaplama tekniği ile paslanmaz çelik ve grafit altlıklar üzerine kompozit kaplamalar üretilmiştir. Grafit altlıklar üzerine gerçekleştirilen kaplamalardan yoğunluk ölçümü ve kırık yüzey analizleri yapılmıştır.

-Alümina miktarının artışı yüzey pürüzlülük değerlerini ve kaplamanın yüzeyindeki açık porozite miktarını da düşürmektedir. Alümina miktarının artması ile daha düzgün bir kaplama yüzeyi elde edilebilmektedir.

-Üretilen kaplamaların mikroyapı ve faz analizleri; optik mikroskop, SEM-EDS, XRD analizleri ile yapılmıştır. Optik mikroskop görüntülerinden kaplamalarda herhangi bir çatlak, kaplamaların altlıktan ayrılmasına neden olacak delaminasyon görülmemiştir.

-Ayrıca tüm kaplama bileşimlerinde plazma kaplamaların karakteristik özelliği takakalı kaplama yapısı gözlenmiş; olan mevcuttur. kaplama bileşimlerinde porozitenin varlığı ve ergimemiş partiküller gözlenmiştir. Kaplamaların NiCrAlY bağ tabakasında ince çizgiler halinde oksitler görülmüştür. Alümina ilavesi oksijen difüzyonunu önleyerek üst kaplamanın kalkmasını önleyebilmektedir.

-Kaplama kalınlığı plazma kaplamalarda önemli bir parametre olup, üretilen kaplamaların kalınlıkları optik mikroskop ve SEM görüntüleri üzerindeki ölçeklerden yararlanarak belirlenmiştir. Kaplama kalınlıklarındaki farklılık plazma kaplamanın manuel olarak yapılmasından kaynaklanmaktadır. En yüksek kaplama kalınlığı Z20A kodlu kaplama bileşiminde 720µm olarak elde edilmiştir. Alümina ilavesi yeterli bir mekanik özelliğe sahip kalın kaplama üretilmesine imkan sağlamaktadır (çalışmada elde edilen kaplama kalınlıkları 433-720 µm arasında değişmektedir).

-Kaplamaların parlatılmış kesitlerinden mikrosertlik ölçüm yöntemiyle sertlik değerleri ölçülmüştür. Sertlik yüzeyden 170 µm'dan başlamak üzere sıra halinde alınmıştır. Tüm kaplama bileşimlerinde kaplama yüzeyinden altlığa doğru gidildikçe sertlik değerlerinin düştüğü görülmüştür. Ayrıca alümina ilavesi arttıkça sertlik değerlerinin arttığı tespit edilmiş; alümina ilavesinin mekanik özellikleri iyileştirdiği belirtilebilir.

-Grafit altlıklar üzerine kaplanan tabakaların, grafit altlıklar 1000 °C'de üç saat süreyle uzaklaştırıldıktan sonra yoğunlukları archimed yöntemiyle ölçülmüştür. Daha

sonra formül yardımıyla relatif yoğunlukları hesaplanmıştır. Alümina ilavesi belli bir bileşime kadar relatif yoğunluğu arttırmıştır. En yüksek relatif (görünür) yoğunluk değeri ise Z30A kodlu bileşiminde elde edilmiştir.

-Kırık yüzey SEM görüntülerinden koyu kısımların alümina, açık kısımların zirkonya olduğu tespit edilmiştir. Kırık yüzey görüntülerinden plazma kaplamaların tipik deniz dalgası yapısında görülmüştür.

-Termal çevrim deneylerinden elde edilen sonuçlara göre kaplama bileşimlerinde alümina ilavesinin artması termal şok direncini düşürmüştür. 1000°C'de A kodlu bileşime sahip kaplamanın dayandığı en düşük çevrim sayısı 5 iken, Z bileşimine sahip kaplamanın dayandığı termal çevrim sayısı 66'dır. Çevrim sıcaklığı arttıkça kaplamaların termal şoka dayandığı çevrim sayısı düşüş göstermiştir. 1200 °C'de Z kodlu kaplama 8 çevrim, A kodlu kaplama ise 1 çevrim dayanmıştır.

Sonuç olarak farklı oranlarda YSZ ve Al₂O₃ kaplama tozları karıştırılarak yeterli mekanik özelliğe sahip; fakat yeterli termomekanik özelliğe sahip olmayan kalın kompozit kaplamalar rahatlıkla üretilebilir.

7.2. Öneriler

-YSZ-Al₂O₃ tozları bilyalı değirmende karıştırılarak farklı bileşimde kaplama tozları rahatlıkla elde edilebilir.

-Elde edilen ağırlık % 10-80 YSZ-Al₂O₃ kaplama tozlarından farklı toz bileşimleri hazırlanabilir. Tozların değirmende karıştırma süreleri artırılarak tozların morfolojileri ve akış özelliği iyileştirilebilir. Bu tozlardan elde edilen kaplamaların özellikleri incelenebilir.

-Üretilen bütün kaplamaların yoğunluk ölçümleri arşimed prensibi yanısıra civa porozimetresi yardımıyla ölçülebilir.

-Üretilen kaplamalara yapılan sertlik testine ilave olarak kırılma tokluğu tespiti yapılabilir. Alümina ilavesinin kaplamanın kırılma tokluğuna etkisi araştırılabilir.

-Kaplamalara tüp fırında çalışmada da bahsedildiği gibi termal çevrim deneyleri farklı çevrim sıcaklıklarında da yapılabilir. Fakat termal şok deneyi literatürde olduğu standartlaştırılabilir. Literatürde termal çevrim deneyleri; bir nozül içinden verilen alev kaplama yüzeyine etki ettirilerek yapılır. Aynı zamanda altlığın soğutulduğu bu sistemde çevrimler sonunda kaplamaların termal şok özellikleri tespit edilebilir.

-Atmosferik plazma püskürtme kaplama yöntemi ile gerçekleştirilen mevcut alışma; HVOF, EB-PVD teknikleri ile de üretilip karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] YILMAZ F., Yüzey İşlemleri Dergisi, Temmuz-Ağustos, 2002; 30-33.
- [2] KAÇAR Y.E., KARAOĞLANLI A.C., “Kaplama teknolojileri ve karakterizasyonu”, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, 2005; 1:18-25.
- [3] BAYHAN D., YILDIZ K., TOPLAN H.Ö., TOPLAN N., “Plazma püskürtme kaplama tekniği ile mullit-zirkonya esaslı kompozit üretimi”, IV. Uluslar arası Seramik Kongresi, 30 Ekim-1 Kasım 2006, Sakarya Üniversitesi, Adapazarı; 404.
- [4] ÇELİK, E., “Plazma sprej tekniğiyle üretilen seramik kaplamaların korozyon davranışlarının incelenmesi “ Yüksek Lisans Tezi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Sakarya Üniversitesi, 1995; 3-5.
- [5] YÖRÜK B., “Uçak malzemelerinin yapı ve özellikleri” Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivil Havacılık Anabilim Dalı, Tezli Yüksek Lisans Programı, Ocak 2004; 14-25.
- [6] SHARAFAT, S., KOBAYASHI, A., CHEN, Y., GHONIEM N.M., ”Plasma spraying of micro-composite thermal barrier coatings”, Vacuum vol: 65, pp: 415-425, 2002.
- [7] KALEMTAŞ, A., A.Ü.Müh-Mim.Fak.,Seramik Bülteni,Yıl 1, 34, Ocak 1998.
- [8] GEÇGİNLİ, E. A., İleri Teknoloji Malzemeleri, İ.T.Ü Matbaası, Gümüşsuyu, 1991; 2, 250-254.
- [9] SHULLE W., Feverteste Werkstafte, Deutscher Verlag für, Grund Steffindustic,1990; 23-25.
- [10] SOYKAN, Ş. H., ÜSTEL, F., ÇELİK, E., ”Termal sprej teknolojisi”, Erdemir Bilim Ve Teknoloji Serisi, Çelik Yüzeylerin Kaplanması, 2006; 222-224.
- [11] <http://www.azom.com/sale.aspx?saleID=260>,

- [12] DAVIS, J.R., SMITH, R.W., Materials Resources, Inc. Source;,” Historical development of thermal spray processing and equipment”, *Handbook of Thermal Spray Technology*” ASM International, Materials Park, p;9-10, ISBN 0-87170-795-0, Ohio, USA.,2004
- [13] DAVIS, J.R., FRANK, N. LONGO.,” Thermal sprej processing and design, *Handbook of Thermal Spray Technology*” ASM International, Materials Park, p;103-117, ISBN 0-87170-795-0, Ohio, USA.2004
- [14] THORPE, M.L., Thermal Spray: Industry in Transition, *Adv.Mater. Process.*, Vol 143 (No. 5), p: 50–56, 1993.
- [15] KNIGHT, R., SMITH, R.W., Thermal Spray Forming of Materials, Powder Metal Technologies and Applications, Vol 7, ASM Handbook, ASM International, p: 408–419, 1998.
- [16] YENİHAYAT, Ö.F., “Seramik kaplamalarda kırılma tokluğunun sonlu elemanlar yöntemi ile analizi”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ, Ocak, 1996; 14, 22
- [17] FAUCHAIS, P., VARDELLE, M., “Plasma spraying: present and future, *rupac, pure & appl. Chem.*, Vol 66 (6), pp. 1247-1258, Britain, 1994.
- [18] ÖKSÜZ, L., “Plazma gerçeği”, *Bilim ve Teknik Dergisi*, pp. 75, Şubat, 2001.
- [19] TOPLAN, N., “ Plazma püskürtme kaplama tekniği ile seramik esaslı şekilli parça (ZrO₂ Esaslı Tüp) üretimi”, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Eylül 2001; 25, 27, 35
- [20] ÜSTEL, F., YILMAZ, M B., “Termal ve çevresel bariyer kaplamalar ve uygulamaları”, IV. Uluslar arası Seramik Kongresi, 30 Ekim -1 Kasım 2006, Sakarya Üniversitesi; 413, Adapazarı
- [21] ÜSTEL,F., ”Plazma Sprej Kaplama Teknolojisi”, Yük.Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 24-26, 1995.
- [22] ÜSTEL, F., YILMAZ, F., “Termal sprej kaplama teknolojisinde kullanılan kaplama tozları ve karakterizasyonu” Kaplama Laboratuvarı Uygulamaları, Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü 54187, Esentepe Kampusü Serdivan-Adapazarı /Türkiye.
- [23] HOCKING, M. G., VASANTASREE, V., SIDKY, P. S., “Metallic & ceramic coatings production, high temperature properties & applications”, John Wiley & Sons Inc, New York, printed in Great Britain, pp. 258, 1989.
- [24] SALMAN, S., “Plazma ve alev püskürtme tekniği ile Al₂O₃ - %13 TiO₂

ve Cr_2O_3 - %5 SiO_2 - % 3 TiO_2 seramik kaplanan malzemelerin özellikleri”, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Ekim, İstanbul, 1995.

- [25] ÇALIŞKAN, O., Termal püskürtme teknolojisinde alternatif uygulamalar”, Yüksek Lisans Tezi, Mayıs, Sakarya, 15-20, 2004.
- [26] ÇİMEN, M. Ş., AKKUŞ, A., “Plazma ile yüzey kaplama”, Kaynak Teknolojisi I. Ulusal Kongresi, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, 13-15 Kasım, Bildiriler Kitabı; 155-164, 1997.
- [27] BÜYÜKKAYA E., “Termal bariyer kaplamanın turbodoldurmalı bir dizel motorunun egzoz emisyonlarına etkileri Doktora Tezi, SAÜ Makine Mühendisliği, 23-24, 1997.
- [28] SZULC, M., “Manufacture and characterization of plasma-sprayed, segmented $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – based thermal barrier coatings” Master Thesis, Silesian University of Technology Dept. Material Engineering and Metallurgy Katowice University of Applied Sciences Steinfurt p: 1-2, 9, 14, 2004.
- [29] PAWLOWSKI, L., “The science and engineering of thermal spray coating”, wiley & sons, New York, NY, p: 32-35, 1995.
- [30] <http://www.rpi.edu/dept/materials/COURSES/NANO/stewart/index.html>, (Using Nano structured Materials in Thermal Barrier Coatings for Aircraft Gas Turbine Engines)
- [31] <http://www.grc.nasa.gov/www/RT1997/5000/5160brindley.htm> Termal
- [32] www.msm.cam.ac.uk/.../coatings/index.html (University of cambridge coatings for turbine blades)
- [33] PARLAK,A., YAŞAR,H., GÖREN,R.,”İçten yanmalı dizel motorlarında seramik kaplama kusurları ve iyileştirme yöntemleri” makalesi, İstanbul, 2-3, 2002.
- [34] www.parkwaykew.com/images/pic_corrosion2.jpg
- [35] http://btinternet.com/catechnology/surfaceweb/swebjournalspage_files/powders.html
- [36] www.netl.doe.gov/publications/proceedings/99/99ats/p-13.pdf
- [37] <http://www.ipm.virginia.edu/research/PVD/Pubs/thesis6/home.html> (HASS, D.D., ‘Thermal barrier coatings via directed vapor deposition’, university of Virginia, May, 2001.)
- [38] BERNIER, J., MANIRUZZAMAN, MD., FONTECCHIO, M., SISSON,

- JR, R.D., “Microstructural evolution of EB-PVD TBCs on cylindrical surfaces”, Worcester Polytechnic Institute, 2001.
- [39] BERNIER, J., “Evolution and characterization of partially stabilized zirconia (7wt% Y_2O_3) thermal barrier coatings deposited by electron beam physical vapor deposition”, A master’s Thesis Submitted to the faculty of the Worcester Polytechnic Institute, May 18, 2001.
- [40] PRABHU, V., ‘Intelligent automation of electron beam physical vapor deposition using LabVIEW’, Penn State University
- [41] SINGH, J., SINGH, D., E.,W.J., “Architecture of thermal barrier coatings produced by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD)”, Journal of Materials Science 37 3261 – 3267, 2002
- [42] www.matsceng.ohio-state.edu/fac_staff/faculty, (Padture et al., Science, 2002)
- [43] www.ing.unitn.it/.../principale.htm
- [44] SUNG, R., OHIO, C., “Mechanical properties of plasma-sprayed ZrO_2 -8 wt % Y_2O_3 thermal barrier coatings”, NASA/TM-2002-213216, November 2004
- [45] İPEK, M., “İki farklı yolla üretilmiş alümina-zirkonya kompozitlerin sinterlenme ve kırılma davranışlarının incelenmesi”, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi; 4, 40-42, Mayıs 2005.
- [46] DEMİRKIRAN, Ş., “ $MgZrO_3$ esaslı fonksiyonel değişken kaplamaların incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ., Müh,Fak.Metalurji ve Malzeme Müh.Böl. Haziran Sakarya, 1997; 1-2, 42
- [47] <http://images.google.com.tr/imgres?imgurl=http://www.fzjuelich.de/iwv/iwv1/datapool/page/20/Zyklier2.gif&imgrefurl=http://www.fzjuelich.de/iwv/iwv1/index.php%3Findex%3D94%26print%3D1&h=189&w=290&sz=31&hl=tr&start=17&um=1>
- [48] WIDJAJA, S., LIMARGA, A. M., YIP, T, H., “Oxidation behavior of a plasma-sprayed functionally graded ZrO_2/Al_2O_3 thermal barrier coating”, Materials Letters, Volume 57, Issues 9-10, P: 628-634, 2002.
- [49] <http://seca.doe.gov/Technologie/coalpower/turbines/refshelf/peer-review/Presentation-Sohn.pdf>
- [50] KOKINI, K., “Transient thermal fracture of ceramic-to-metal interfaces” NATO ASI Ser-E, pp.531-541, 1993.
- [51] HEIMANN, R. B., “Advanced ceramic materials: products, applications and economic Outlook” Chair of Technical Mineralogy, Department of

Mineralogy Freiberg University of Mining and Technology, Brennhausgasse 14, p: 6, 09596 Freiberg – Germany

- [52] HERMANN, H., “Advances in Thermal –Spray Technology”, Advanced Materials and Processes, pp-41-42, 1990.
- [53] STEVENS, R., “Zirconia and zirconia Ceramics”, Written for Magnesium Electron, Department of Ceramics, University of Leeds, 12-13, 1996.
- [54] GÜNAY, V., “Seramik üretiminde Sol-jel yöntemi”, Metalurji Dergisi, Sayı: 82, 47-52.
- [55] [www. Stanfordmaterials.com/zr.html](http://www.Stanfordmaterials.com/zr.html) (“Applications and preparations of zirconia and stabilized zirconia powders”, Technical Support Team, Stanford Materials Corporation, Aliso Viejo, California, USA)
- [56] WILLIAM, E., PHIL, L. D., MARK, W., RAINFORTH, P. D., “Ceramic microstructures property control by processing”, Department of Engineering Materials and Sorby Centre for Electron Microscopy Sheffield University, Sheffield, UK, p: 319, 1992.
- [57] [www. doitpoms@msm.cam.ac.uk](http://www.doitpoms@msm.cam.ac.uk). (DoITPoMS, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge)
- [58] YEI, F., LEI T.C., ZHOU, Y., “Microstructure and mechanical properties of SiC whisker reinforced $ZrO_2 - Y_2O_3$ ” Materials Science and Technology, p: 529-539, 1995.
- [59] RIVAS, P.C., LARACOCHE, M.C., PASQUEVICH A.F., MARTINEZ, J.A., MINTZER, S., RODRÍGUEZ, A.M., “Characterization of metastable tetragonal forms in $ZrO_2 - 2,5 \text{ mol } Y_2O_3$ Ceramics”, J.Am.Cer.Soc, p: 831-836, 1996.
- [60] DELL’AGLI, G., MASCOLO, G., “Zirconia-yttria (8 mol%) powders hydrothermally synthesized from different Y-based precursors”, Journal of the European Ceramic Society, vol: 24, p: 915–918, 2004.
- [61] CHRISTEL, L. R., FLORENCE, A., CELINE, D., MANUEL, G., ABEL, R., “Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure”, Ceramics International, vol: 29, p: 151–158, 2003.
- [62] SARITAŞ, S., Toz Metalurjisi, “Makine Müh. El Kitabı”, 2. Baskı, I.Cilt, MMO., s.2/64 – 2/82, 1994.
- [63] KIRAN, M., EMRULLAHOĞLU, Ö.F., “Alüminanın ekstrüzyonla şekillendirilmesi, IV. Uluslar arası Seramik Kongresi, 30 Ekim -1 Kasım 2006, Sakarya Üniversitesi; 338, Adapazarı.
- [64] ERGUN, C., ELMAS, N., OLCAY, E.,” Biyoseramik malzemelerin

özellikleri ve uygulamaları” 10. Denizli Malzeme Sempozyumu ve Sergisi, 14-15-16 Nisan 2004; 543.

- [65] GÖKTAŞ, A.A.,” B₄C kompozit seramiklerin sinterlenmesi ve karakterizasyonu”, TÜBİTAK-MAM, Malzeme Bölümü, Gebze-Kocaeli, 2002.
- [66] Eti Holding A.Ş. Genel Müdürlüğü,”Bor nitrür ön fizibilite etüdü”, planlama ve bilgi işlem dairesi başkanlığı; 4, Ankara, Mayıs 2003
- [67] CAN, E.,” Alümina özellikleri ve üretim yöntemleri”, Mühendislik Tasarımı I Dersi, SAÜ., Müh,Fak.Metalurji ve Malzeme Müh.Böl, 2007.
- [68] KESKİN, İ., Malzeme El Kitabı, Dem-Ay Pazarlama Koll. Şt. Yayınları; 76-77.
- [69] SCAGLIOTTI, M., PARMIGIAN, F., SAMOGGIA, G., LANZI, G., RICHON, D., “Structural properties of plasma sprayed zirconia-based electrolytes”, J. Mat. Sci., v.23, pp.3764-3770, 1988
- [70] GANSERT, R., SAMPATH, S., BERNDT, C., HERMAN, H., CHRASKA, P., “Free-standing ceramic forms fabricated By plasma technology” Proc. Of 8th NTSC, Houston, Texas, pp.723-28, 11-15 September 1995.
- [71] PERRIN, N., BURLET, H., BOUSSUGE, M., “Thermomechinal Experiments and Numerical Simulation of Ceramic Coatings”, Surface and Coatings Technology, Vol.56, pp.151-156, 1993.
- [72] BRINKIENE. K., KEZELIS. R., “Effect of alumina addition on the microstructure of plasma sprayed YSZ”, Journal of the European Ceramic Society vol:25 pp: 2181-2184, 2005.
- [73] NUSAIR, A, K., LU, J., “Thermal cyclic behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings sprayed on stainless steel substrates”, Surface&Coating Technology vol: 201, pp: 4653-4658, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

Ufuk Saral, 16.07.1982'de Kocaeli'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Gölcük'te tamamladı. 1999 yılında Gölcük Barbaros Hayrettin Lisesinden mezun oldu. 2000 yılında başladığı SAÜ Sakarya Meslek Yüksekokulu Seramik bölümünü 2002 yılında bitirdi. 2002 yılında girdiği DGS'nı kazanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümüne girdi 2005 yılında mezun oldu. Şu an Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans öğrencisidir.