

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**%8 YSZ (İTRİYUM İLE STABİLİZE EDİLMİŞ ZRO₂) TERMAL BARIYER
KAPLAMALARIN (TBK) ÜRETİLMESİ VE PROSES PARAMETRELERİ
OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Engin ÇİFTYÜREK**

Anabilim Dalı : İleri Teknolojiler

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İ. Yılmaz TAPTIK

EYLÜL 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**%8 YSZ (İTRİYUM İLE STABİLİZE EDİLMİŞ ZRO₂) TERMAL BARIYER
KAPLAMALARIN (TBK) ÜRETİLMESİ VE PROSES PARAMETRELERİ
OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Engin ÇİFTYÜREK**

521061005

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 1 Eylül 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Eylül 2009

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. İ. Yılmaz TAPTIK (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)
Yrd. Doç. Dr. Özgül KELEŞ (İTÜ)**

EYLÜL 2009

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmamın her aşamasında öneri ve eleştirileriyle bana yol gösteren, maddi manevi her türlü olanağı sunarak çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan saygıdeğer hocam Prof. Dr. İ. Yılmaz TAPTIK'a çok teşekkür ederim.

Tezimin yürütülmesi ve deneysel çalışmalarımın gerçekleştirilmesi sırasında göstermiş olduğu destekle yanımda olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Özgül KELEŞ'e içten teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın yürütülmesine destek veren arkadaşlarım Fırat EŞİT, Tolga BENGİ, Mert Ali MİNİSKER'e teşekkür ederim.

Bugünlere ulaşmamda kuşkusuz en büyük pay sahibi olan ve her konuda sonsuz desteklerini gördüğüm anneme, babama ve kardeşim Canbeg'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fiz. Müh. Engin Y. ÇİFTYÜREK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	v
KSALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	3
2. TERMAL BARIYER KAPLAMALARA (TBK) GENEL BAKIŞ	5
2.1 Termal Bariyer Kaplama Sistemi	5
2.2 Termal Bariyer Kaplamaların Tarihsel Gelişimi.....	9
2.3 Termal Sprey Kaplama'nın Teknolojik Uygulama Alanları.....	13
2.3.1 Otomotiv endüstrisi	14
2.3.2 Gaz türbinleri	15
2.3.2.1 Gaz türbinlerinde termal bariyer kaplamalar	17
2.3.2.2 Türbin malzemelerinin teknolojik gelişimi.....	20
2.4 Termal Bariyer Kaplamanın Görevi.....	25
2.5 Termal Bariyer Amaçlı Seramik Kaplamaların Üretim Yöntemleri.....	31
2.5.1 Atmosferik plazma sprej (APS)	34
2.5.1.1 Maddenin plazma hali	35
2.5.1.2 Plazma kaplama sistemi bileşenleri	36
2.5.2 EB-PVD	38
2.5.3 HVOF	38
2.5.4 TBK'ların üretim yöntemlerine göre karşılaştırılması	40
2.5.5 Kaplama konfigürasyonları ve tercih nedenleri	41
2.6 Termal Bariyer Kaplama Malzemeleri.....	44
2.6.1 Zirkonyum oksit (ZrO_2)	46
2.6.1.1 Kısmen stabilize zirkonyum (PSZ) ve ZrO_2 – Y_2O_3 sistemi.....	48
2.6.2 Alüminyum oksit (Al_2O_3)	50
2.6.3 Müllit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)	51
2.6.4 Bağlanma katmanı (MCrAlY)	51
3. TERMAL BARIYER KAPLAMALARDA PROSES PARAMETRELERİ..	55
3.1 Termal Bariyer Kaplamalarda Proses Parametreleri.....	55
3.2 TBK Performansına Etki Eden Faktörler	57
3.3 TBK'da Hasar Oluşumu ve Önlemler	60
4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLAR	67
4.1 Deneylerin Amacı ve İşleyişi	67
4.2 Deney Malzemeleri	71
4.2.1 Altlık malzemesi	71
4.2.2 Kaplama tozları	71
4.3 Termal Bariyer Kaplamaların Üretilmesi.....	73

4.3.1 Altlık yüzeyinin hazırlanması	74
4.3.2 Kaplamaların üretimi.....	74
4.4 Termal Bariyer Kaplamaların Karakterizasyonu	76
4.4.1 Metalografik çalışmalar.....	77
4.4.1.1 Mikroskop incelemeleri ve kaplama kalınlığı tespiti	77
4.4.1.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS analizleri	80
4.4.2 Yapışma mukavemeti ölçümü	84
4.4.3 Porozite ölçümü.....	88
4.4.4 Partiküllerin ortalama hız ve sıcaklık ölçümleri	91
4.4.4.1 Partikül hızı	92
4.4.4.2 Partikül sıcaklığı.....	94
5. DENEYSEL SONUÇLAR ÜZERİNE TARTIŞMA	97
5.1. Proses Parametrelerinin Partikül Hızı ve Sıcaklığı Üzerine Etkisi	97
5.1.1 Partiküllerin ortalama hız ölçümleri.....	97
5.1.2 Partiküllerin ortalama sıcaklık ölçümleri	98
5.2 Proses Parametrelerinin Kaplama Kalınlığı Üzerine Etkisi	99
5.3 Proses Parametreleri Porozite İlişkisi	99
5.4 Yapışma Mukavemeti Proses Parametreleri İlişkisi.....	100
KAYNAKLAR.....	103
EKLER.....	109
ÖZGEÇMİŞ.....	119

KSALTMALAR

TBK	: Termal bariyer kaplama
YSZ	: İttriya ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit
YKSZ	: İttriya ile kısmen stabilize edilmiş zirkonyum oksit
PSZ	: Kısmi dengelenmiş zirkonyum oksit
TZP	: Tetragonal zirkonya polikristal
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TGS	: Türbin giriş sıcaklığı
APS	: Atmosferik plazma kaplama sistemi
EB-PVD	: Elektron demeti fiziksel buhar biriktirme
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
HVOF	: Yüksek Hızlı Oksi Yakıt
VPS	: Vakum plazma kaplama sistemi
LPPS	: Düşük-basınçlı plazma sprey
DBK	: Düşük basınçlı kompresör bölgesi
YBK	: Yüksek basınçlı kompresör bölgesi
YBT	: Yüksek basınçlı türbin bölgesi
DBT	: Düşük basınçlı türbin bölgesi
E	: Elastik modül ($\text{GN/ m}^2=\text{GPa}$)
TGO	: Termal Gelişmiş Oksit
α	: Termal genleşme katsayısı ($10^{-6} / ^\circ\text{C}$)
k	: Termal iletkenlik
ΔT_c	: Sıcaklık değişimi ($^\circ\text{C}$)
Cp	: Isı kapasitesi
CSZ	: Seryum ile stabilize zirkonyum oksit
Y₂O₃	: İttriyum oksit
ZrO₂	: Zirkonyum oksit
CaO	: Kalsiyum oksit
MgO	: Magnezyum oksit
Al₂O₃	: Alüminyum oksit
MCrAlY	: M= Co ve/veya Ni, Cr, Al, Y
Si	: Silisyum
Mo	: Molibden
Zn	: Çinko
Al	: Alüminyum
Cu	: Bakır
Ta	: Tantal
Hf	: Hafniyum
ağ.	: Ağırlıkça
DC	: Doğru akım
μm	: Mikrometre
LPT	: Düşük basınçlı türbin bölgesi
IPT	: Orta basınçlı türbin bölgesi

HPT	: Yüksek basınçlı türbin bölgesi
LPC	: Düşük basınçlı kompresör bölgesi
HPC	: Yüksek basınçlı kompresör bölgesi
Y₃Al₅O₁₂	: İttriya-alümina-garnet
D_{th}:	: Termal Difüzyon
T_m	: Ergime Noktası

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 : TBK sisteminin kullanıldığı ticari turbo-jet motorları [19].....	8
Çizelge 2.2 : Aşınma dayanımı için kaplama malzemeleri [29].....	14
Çizelge 2.3 : Alaşım elementlerinin fonksiyonel katkıları [15].	22
Çizelge 2.4 : Metallerin güçlendirilme mekanizmaları.	23
Çizelge 2.5 : Modern türbin kanatçıklarında kullanılan malzemeler.	25
Çizelge 2.6 : APS ve EB-PVD kaplamaların kıyaslanması [15].	32
Çizelge 2.7 : Oksidasyon direnci yüksek kaplamalara dair ticari örnekleri.	42
Çizelge 2.8 : TBK'nın kullanıldığı türbin bileşenlerine dair ticari örnekler.	43
Çizelge 2.9 : TBK malzemelerinin bazı fiziksel özellikler [20].	45
Çizelge 2.10 : TBK malzemelerinin avantaj ve dezavantajları [20].	46
Çizelge 4.1 : Proses parametreleri ve seviyeleri.	70
Çizelge 4.2 : Box-Behnken tasarımı ile oluşturulmuş deney planı.	70
Çizelge 4.3 : Metalik katmanın oluşumunu sağlayan HVOF parametreleri.	71
Çizelge 4.4 : Box-Behnken tasarım matrisinde yer alan parametreler.	76
Çizelge 4.5 : Kaplama kalınlığı değerleri.	78
Çizelge 4.6 : Yapışma mukavemeti değerleri.	87
Çizelge 4.7 : Porozite (%) değerleri.	90
Çizelge 4.8 : Partikül ortalama hız değerleri (m/s).	92
Çizelge 4.9 : Partikül ortalama sıcaklık değerleri (°C).	94

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 : TGS'nin gelişimi ve TBK'nın TGS üzerindeki etkisi [4].	2
Şekil 1.2 : Türbin giriş sıcaklığının yıllara göre değişimi [5].	2
Şekil 2.1 : Standart formda TBK'ya ait kesit görüntüsü [19].	6
Şekil 2.2 : Standart bir TBK'ya ait şematik gösterim[14].	6
Şekil 2.3 : TBK uygulanmış 2.seviye sabit yüksek basınç türbin kanatçığı [19].	9
Şekil 2.4 : Servis hasarına uğramış 2. seviye sabit YBT kanatçığı [19].	9
Şekil 2.5 : a-) Türbin kanatçığı TBK b-) Dizel motor pistonu TBK uygulaması [3].	15
Şekil 2.6 : a) CAT b) CUMMIN/UTRC derecelendirilmiş TBK [3].	15
Şekil 2.7 : Modern jet motoru [19].	16
Şekil 2.8 : Modern jet motoru kompresör ve türbin bölgeleri [19]	17
Şekil 2.9 : Türbin bileşenlerinin servis sıcaklıklarındaki artış [24].	18
Şekil 2.10 : TBK üretim yöntemi-ısıl iletkenlik grafiği [1].	19
Şekil 2.11 : Turbo-jet motorun sıcaklık-basınç bölgeleri [19].	20
Şekil 2.12 : Turbo-jet motorlarda kullanılan malzemeler [24].	21
Şekil 2.13 : Nikel tabanlı süper alaşımların bileşimindeki değişim [33].	22
Şekil 2.14 : Çeşitli alaşım tiplerinin sıcaklık-dayanım eğrileri.	23
Şekil 2.15 : Değişik tane yapılarında süper alaşım türbin bıçakları [15].	24
Şekil 2.16 : TBK kullanımının malzeme ömür/performansına etkisi [1].	26
Şekil 2.17 : Türbin kanadı soğutma sistemleri [37].	26
Şekil 2.18 : TBK'nın ısı yalıtım potansiyeli [1].	27
Şekil 2.19 : Soğutma kanallı bir türbin kanatçığı kesiti [38].	28
Şekil 2.20 : Türbin ve motorların kullanım sıcaklığındaki artış [11].	29
Şekil 2.21 : Termal bariyer kaplama kesit görüntüsü [15].	30
Şekil 2.22 : Enerji, turbo-jet ve helikopter motoru türbin paleleri [1].	32
Şekil 2.23 : YSZ'nin üretim yöntemine göre termal iletkenliği [40].	33
Şekil 2.24 : VPS ve HVOF üretimi MCrAlY oksidasyon analizi [28].	34
Şekil 2.25 : APS prosesinin şematik gösterimi [41].	34
Şekil 2.26 : APS sistemi bileşenleri.	37
Şekil 2.27 : HVOF prosesi şematik gösterimi [42].	39
Şekil 2.28 : APS ve EB-PVD ile üretilmiş kaplamaların karşılaştırılması [38].	40
Şekil 2.29 : Termal genleşme katsayıları (α) [38].	47
Şekil 2.30 : Seramiklerin termal iletkenliklerinin (k) karşılaştırılması [40].	47
Şekil 2.31 : Y_2O_3 - ZrO_2 faz diyagramı.	49
Şekil 2.32 : Y_2O_3 miktarına bağlı kaplamanın ısı çevrim sayısı [25].	49
Şekil 2.33 : Alaşım elementleri oksidasyon ve korozyon ilişkisi[14].	52
Şekil 2.34 : Yüksek sıcaklık korozyonu, oksidasyon sıcaklık etkileşimi[44].	53
Şekil 2.35 : TBK malzemelerin termal genleşme eğrileri [14].	54
Şekil 3.1 : TBK proses parametreleri.	55
Şekil 3.2 : Kaplama kalınlığı ile yapışma mukavemetinin değişimi [47].	58
Şekil 3.3 : Metalik katmanın yüzeye bağlanmasının şematik gösterimi [42].	59
Şekil 3.4 : APS ve EB-PVD kaplamaların kopma bölgelerinin karşılaştırılması.	61
Şekil 3.5 : Isıl iletkenlik ve termal genleşme katsayılarının gösterimi [38].	63
Şekil 3.6 : Termal çevrim sürecinde gerilmeler.	64
Şekil 3.7 : Başlangıç çatlaklarının oluşumu.	64

Şekil 3.8 : Çatlakların birleşmesi ve gelişmesi.....	65
Şekil 3.9 : Termal testler, a) uygulanmamış TBK b) uygulanmış TBK [11].	65
Şekil 4.1 : Her işlem kademesi sonucu numune yüzey görüntüsü.....	71
Şekil 4.2 : Tozların elenmesinde kullanılan elek.....	72
Şekil 4.3 : +11–45 µm aralığına elenmiş tozlara ait SEM fotoğrafı.....	72
Şekil 4.4 : +45–75 µm aralığına elenmiş tozlara ait SEM fotoğrafı.....	72
Şekil 4.5 : +75–125 µm aralığına elenmiş tozlara ait SEM fotoğrafı.....	73
Şekil 4.6 : Tozların nem giderme işlemine tabi tutulması.....	73
Şekil 4.7 : Kumlanmış numuneye ait profilometre görüntüsü.....	74
Şekil 4.8 : APS sisteminin çalışması ve 3-eksenli CNC tezgah.....	75
Şekil 4.9: HVOF sistemi, CNC tezgah, numune tutucusu işlem sırasında.....	75
Şekil 4.10: Plazma uygulaması sonrası seramik kaplanmış numune.....	76
Şekil 4.11 : 12.deneye (0,+1,-1).(+45–75µm,100 mm,8) ait mikroskop görüntüsü..	78
Şekil 4.12 : 13.deneye (0, 0, 0).(+45–75µm, 75 mm, 6) ait mikroskop görüntüsü. ..	79
Şekil 4.13 : Plazma gücü-sprey mesafesi kaplama kalınlığı etki grafiği.....	79
Şekil 4.14 : Sprey mesafesi-toz boyutu kaplama kalınlığı etki grafiği.....	80
Şekil 4.15 : Plazma gücü-toz boyutu kaplama kalınlığı etki grafiği.....	80
Şekil 4.16 : Porozite ölçümünde kullanılan SEM fotoğrafları.....	81
Şekil 4.17 : 1000x büyütmede 4. numuneden alınmış kesit SEM görüntüsü.....	82
Şekil 4.18 : 2 numaralı numuneye ait elementsel analiz haritası.....	83
Şekil 4.19 : 2.numunenin (+1, -1, 0) kesitindeki poroziteden alınmış EDS analizi. .	84
Şekil 4.20 : 2.numunenin (+1, -1, 0) yüzeyden alınmış topografya fotoğrafı.....	84
Şekil 4.21 : Çekme testinin yapıldığı Instron marka çekme cihazı.....	85
Şekil 4.22 : Çekme testinde kullanılan numune tutucular.....	86
Şekil 4.23 : Kopma bölgesine göre geçersiz test ve uygun test.....	86
Şekil 4.24 : Sprey mesafesi-toz boyutu yapışma mukavemeti etki grafiği.....	87
Şekil 4.25 : Plazma gücü-sprey mesafesi yapışma mukavemeti etki grafiği.....	88
Şekil 4.26 : Plazma gücü-toz boyutu yapışma mukavemeti etki grafiği.....	88
Şekil 4.27 : 5 numaralı (-1, 0, +1) deneye ait kesit SEM görüntüsü.....	89
Şekil 4.28 : Plazma gücü-sprey mesafesi ikilisinin porozite üzerine etki grafiği.....	90
Şekil 4.29 : Sprey mesafesi-toz boyutu ikilisinin porozite üzerine etki grafiği.....	91
Şekil 4.30 : Toz boyutu-plazma gücü ikilisinin porozite üzerine etki grafiği.....	91
Şekil 4.31 : Accurasprey ölçüm ve görüntüleme cihazı ve ekran görüntüsü.....	92
Şekil 4.32 : Plazma gücü-sprey mesafesi partikül hızı etki grafiği.....	93
Şekil 4.33 : Sprey mesafesi-toz boyutu partikül hızı etki grafiği.....	93
Şekil 4.34 : Plazma gücü-toz boyutu partikül hızı etki grafiği.....	93
Şekil 4.35 : Sprey mesafesi-toz boyutu partikül sıcaklığı etki grafiği.....	94
Şekil 4.36 : Sprey mesafesi-plazma gücü partikül sıcaklığı etki grafiği.....	95
Şekil 4.37 : Plazma gücü-toz boyut partikül sıcaklığı etki grafiği.....	95
Şekil A.1 : Kopma yüzey görüntüleri.....	117

%8 YSZ (İTRİYUM İLE STABİLİZE EDİLMİŞ ZrO₂) TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN (TBK) ÜRETİLMESİ VE PROSES PARAMETRELERİ OPTİMİZASYONU

ÖZET

Termal bariyer kaplamalar (TBK), enerji ve uçak-uzay sanayisine ait gaz türbinlerinde yapısal bileşenlerin yüksek sıcaklığa karşı korunmasında çok geniş uygulama alanına sahiptir. Bununla birlikte, güç üretici motorların yüksek verimliliğe sahip olması operasyon sıcaklığının artması olarak düşünülebilir. Termal bariyer kaplama kavramı; soğutulan metalik malzeme ile sıcak gaz katmanı arasına, iş parçasına ısı transferini engelleyecek\yavaşlatacak termal yalıtım yeteneği yüksek malzeme katmanını içermektedir. Günümüzde geliştirmiş en iyi ve yaygın Termal Bariyer Kaplama örneği %8 İtiryum ile stabilize edilmiş zirkonyum (YSZ) dur. TBK, seramik bir kaplama olup, oda sıcaklığından 1200 °C'ye kadar kullanılabilir, düşük termal iletkenliğe, yüksek termal şok dayanımına sahiptir. Zirkonya oda sıcaklığından 1170 °C'ye kadar monoklinik kristal yapıdadır ve artan sıcaklıklarda tetragonal (1170-2370°C) yapıdan kübik kristal yapıya (>2700°C) allotropik dönüşümler gösterir. Bu dönüşümler % 3-5'lik hacim değişimini de beraberinde getirdiğinden kaplamaların bütünlüğü ve servis ömrü kısalmır. Tetragonal ve kübik fazlarının stabilizasyonu (kararlılığı) için magnezyum oksit (MgO), itriyum oksit (Y₂O₃), kalsiyum oksit (CaO) gibi oksitlerin zirkonyum oksite ilave edilmesi gereklidir. Bu ilaveler içerisinde, servis koşullarında uzun süre dayanabilen itriyum oksit en çok tercih edilenidir. Zirkonyum oksit polikristali itriyum ile stabilize edildiğinde itriyum ile stabilize edilmiş Zirkonyum oksit (YSZ) elde edilir. Isıl yalıtım katmanı olarak da bilinen seramik esaslı kaplamanın (YSZ) işlevini tam olarak görebilmesi için taban malzemeye yapışmasının iyi olması gereklidir. Yapışma, oksidasyon ve korozyon direncini arttırmak için kaplama ile taban malzeme arasına bağlanma katmanı olarak bilinen metalik bir katman, MCrAlY (M=Co,Ni) kaplanır. Bu çalışma kapsamında termal bariyer kaplamalar, laboratuvarımızda bulunan HVOF (Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt) sistemi ile metalik bağlanma katmanı uygulaması ve APS (Atmosferik Plazma Sprey) sistemi ile seramik ısı yalıtım katmanı uygulaması yapılarak üretilmiştir. Proses parametrelerinin ürün karakteristikleri üzerine etkileri Deneysel Tasarım yöntemi (Design of experiement) kullanılarak yapılan deneyler ve yürütülen karakterizasyon çalışmaları ile ortaya konmuştur. Bu karakterizasyon çalışmalarını; metalografik çalışmalar, mikroyapı analizi, porozite ölçümü, kaplama kalınlığı tespiti, SEM incelemeleri ve yapışma mukavemetinin belirlemesinden oluşan performans testleri oluşmaktadır.

Bu çalışmada amaç, ülkemiz uzay, havacılık ve enerji sektörlerindeki kullanımı hızlı bir şekilde artan Termal Bariyer Kaplamaların, özellikle %8 YSZ TBK'ların kalite karakteristiklerini ve performans kriterleri üzerine etkili proses parametrelerini inceleyerek yüksek kaliteli kaplamaların üretiminde önemli olan parametrelerinin optimizasyonunu sağlamaktır.

DEPOSITION AND OPTIMIZATION 8 wt. % YSZ (Yttria Stabilized ZrO₂) THERMAL BARRIER COATINGS (TBCs)

SUMMARY

Thermal Barrier Coatings (TBC) find a large application as a protection shield against high temperature for the structural components in stationary and aerospace gas turbines. The Thermal Barrier Coating (TBC) concept involves placing a thermally insulating layer between a cooled metallic component and the hot working gas to reduce heat transfer to the component. However, to achieve higher efficiencies in power engines, increasing the operation temperature is envisaged. State of the art TBC's based on yttria stabilized zirconia (YSZ) may be used at temperatures up to 1200°C, have the ability of low thermal conductivity and high thermal shock resistance. Pure zirconia exists in three crystal phases at different temperatures. At very high temperatures (> 2370°C) the material has a cubic structure. At intermediate temperatures (1170 to 2370°C) it has a tetragonal structure. At low temperatures (below 1170°C) the material transforms to the monoclinic structure. The tetragonal-to-monoclinic phase transformation is martensitic and can be observed in heating and cooling periods. The transformation occurs while cooling zirconia from high temperatures and involves a 3-5% volume increase. The volume change induces a significant shear strain in the structure, affecting the integrity and the service life of the coating. Alloying zirconia with other oxides such as CaO, MgO, Y₂O₃, inhibits the phase transformation, stabilizes the hightemperature phase, and eliminates the volume change. Of these stabilizers, the most widely used is yttria, because of the long term stability of the resulting oxide alloy. TBC system occurs from two different layers as one metallic based and the other is ceramic. A TBC consists of a heat-resistant ceramic top coat and a metallic bond coat. Depositing metallic bond coat, MCrAlY alloys to substrate material enhance the ability of binding YSZ layer and oxidizing resistance of the substrates. This includes bond coat and top coat applications, which will be conducted by HVOF (High Velocity Oxi-Fuel) and APS (Atmospheric Plasma Spray) systems installed in thermal spray laboratory. Characterization studies on bond strength, determining porosity and coating thickness, microstructure and SEM analysis are going to be realized in order to optimize the process parameters.

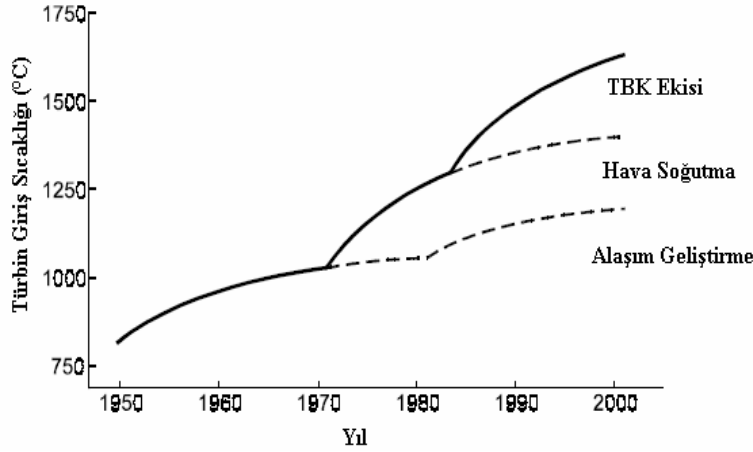
The purpose of this thesis is to define the factors affecting the coating properties and to design and realize well-qualified thermal barrier coatings, especially 8YSZ inclusive coatings, since they are preferred with accelerating rates in domestic aerospace and energy industries.

1. GİRİŞ

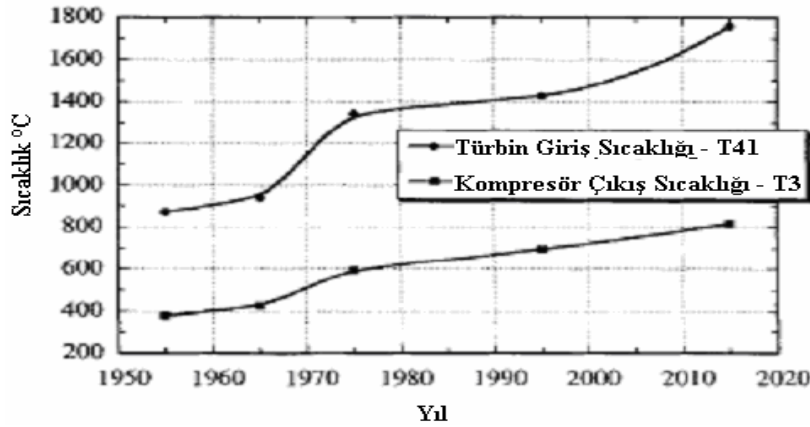
Korozyona, ısıya, oksidasyona ve aşınmaya dirençli malzemeler için seramik kaplama yapılması çoğu kez daha ekonomiktir. Yapılan kaplama ile sağlanan yüzey modifikasyonu sayesinde istenen bu özellikler sağlanabildiği gibi tokluk ve kolay şekillendirilebilme gibi metallere özgü diğer özellikler de korunabilmektedir. Böylece seramik kaplama ile metal ve seramik malzemelerin üstün özelliklerinin bir araya gelmesine imkân sağlanmaktadır. Günümüzde metal ve alaşımlarının, yüksek sıcaklık şartları, oksidatif ve koroziv ortamlar gibi ağırlaşan çalışma şartlarında arzu edilen özelliklerin sağlanamadığı durumlarda, metallerin yüksek sıcaklık, korozyona ve oksidasyona karşı dirençlerinin artırılması seramik kaplamalarla gerçekleştirilmektedir. Özelde ise hemen hemen metalin ergime noktasına yakın yüksek sıcaklık şartlarının kendisinden ve söz edilen olumsuz etkilerinden korumak amacıyla, göre en az iki katmandan oluşan bu kaplamalar Termal bariyer kaplama (TBK) olarak adlandırılır.

Son yıllarda havacılık ve uzay endüstrisinde yapılan çalışmaların birçoğu termal bariyer kaplamalar (TBK) alanında toplanmaktadır. Turbo-jet motorları ya da gaz türbinlerinin türbin kanatları ve pervaneleri, mühendislik malzemeleri içinde en yüksek stres altında çalışan bileşenleri olarak gösterilebilir [1]. Bunun en önemli sebeplerinden biri söz edilen yapısal bileşenlerin, kullanım sırasında limit sıcaklık değerlerine ulaşmasıdır. Türbinlerdeki Nikel tabanlı süper alaşımlar sürekli olarak 1000-1400 °C civarında çalıştırmaktadır ki; bu metalin ergime sıcaklığının hemen hemen %90'nına eş değerdir. Sıcak yanma gazlarına maruz kalan bu bölgelerdeki alaşımların ergime noktası değerleri 1230–1315 °C civarındadır [2]. Seramik termal bariyer kaplamalar, türbinlerde verimi artırmak, yakıt ekonomisi sağlamak ve taban malzemenin servis ömrünü uzatmak amacıyla kullanılır. Termal bariyer kaplama kavramı; soğutulan metalik malzeme ile sıcak gaz katmanı arasına, servis parçasına ısı transferini engelleyecek/yavaşlatacak ısı yalıtım yeteneği yüksek malzeme katmanını yerleştirmeyi içermektedir [3]. Termal bariyer kaplamalar iletim parçaları, yanma hattı, motor bıçak ve kanatçıkları ve diğer sıcak hat parçaları denilen yanma

sistemi parçalarına uygulanmaktadır. Termal bariyer kaplamalar kullanılarak türbin giriş sıcaklığı (TGS) artırılarak daha yüksek verim elde etmek veya gerekli soğutma sisteminin azaltılması ile ağırlık ve maliyet azalması sağlanmaktadır. Şekil 1.1 ve Şekil 1.2’de son elli yıl içinde Türbin giriş sıcaklığının (TGS) değişimi ve TBK’nın TGS üzerindeki geliştirici etkisi görülmektedir.



Şekil 1.1 : TGS'nin gelişimi ve TBK'nın TGS üzerindeki etkisi [4].



Şekil 1.2 : Türbin giriş sıcaklığının yıllara göre değişimi [5].

Termal bariyer kaplama sistemleri günümüzde, yüksek sıcaklık koşullarında çalışan gaz türbini ya da motor parçalarına uygulanarak, metal esaslı bu parçaların sıcaklıklarının düşürülmesi ve çeşitli fiziksel özelliklerinin artırılması amacıyla kullanılmaktadır. TBK'ların ısı direnci ve servis ömrü, seramik üst tabaka ve metalik bağ tabakaya bağlıdır. Bağ tabakanın temel amacı, üst tabakayı altlığa yapıştırmaktır. Fakat aynı zamanda oksidasyonun altlığa ulaşmasını önler veya geciktirir [6]. TBK'nın uygulandığı parçalar oksidasyon direnci yüksek bağlanma katmanı aracılığıyla oksitlenme ve korozyon direnci bakımından daha dayanıklı bir seviyeye

ulaşır, daha yüksek sıcaklıkta çalışmaya elverişli bir duruma gelir ve böylece hem genel performansın artışı hem de parça ve sistem servis ömrünün uzaması sağlanır. Yanma hattı parçalarının sıcaklığının kontrolü genel olarak çeşitli soğutma işlemleriyle sağlanır. Hava soğutması en çok kullanılan yöntemlerden biridir, ancak bu işlemin verimliliği kompresörün verimine bağlı olarak sınırlanır. Süper alaşım üzerine uygulanabilecek çeşitli termal bariyer kaplamalar (TBK) soğutma verimini arttırabilir. 1.5 mm kalınlığında bir kaplamanın parçayı aynı sıcaklıkta tutabilmek için gerekli soğutucu hava miktarını %60 oranında azalttığı gözlenmiştir [7]. Soğutma hava akışı oranında elde edilen böyle bir kazanç, motor verimi artışına ve yakıt tasarrufuna imkân verir [8].

1.1 Tezin Amacı

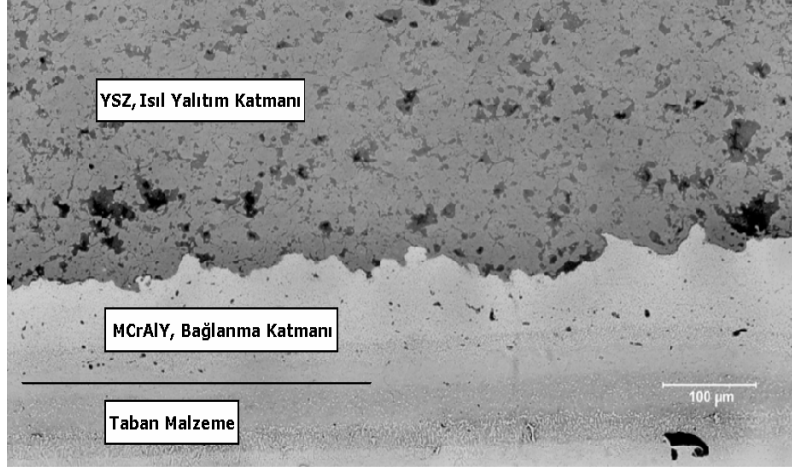
Seramik malzemelerin en genel özellikleri kırılgan ve düşük ısı iletkenlik katsayısına sahip olmalarıdır. Bu zellikler seramikleri, geçici ya da sürekli ısı transferinin sebep olduğu termal gerilmelere karşı hassas kılar. Seramik malzemeler, ani sıcaklık değişimlerine maruz kaldıklarında malzemede hasar verici hatalarla sonuçlanabilecek önemli gerilmeler meydana gelir. TBK'ların çalışma şartları ani sıcaklık değişimlerinin çevrimsel olarak etkin olduğu sistemlerdir. Özellikle uçak-uzay sanayi, turbo-jet motorlarının yapısal bileşenleri ve enerji üretim santralleri gaz türbinlerinde kullanımı dünyada yaygın olan ve üretim doğası ve malzeme etkisiyle doğuştan hataya açık olan bu kaplamaların proses parametrelerinin ürün kalitesi üzerine etkisinin incelenerek sonuçların ortaya çıkarılması ülkemizin gelişen uçak uzay sanayi açısından önemlidir. Bu alışmada, Yüksek Hızlı Oksi Yakıt (HVOF) kaplama sistemi bağlanma katmanının, Atmosferik Plazma Sprey (APS) yöntemi ise seramik ısı ıalıtım katmanının biriktirilmesinde kullanılmış olan termal spre yöntemleridir. Yanıt yüzey yöntemine göre optimize edilmiş performans kriterleri yapışma dayanımı, porozite ve mikroyapı karakteristiğidir Performans kriterlerinin; toz boyutu, spre y mesafesi, plazma ark gücü parametreleri ile yakından ilişkili olduğu bilindiğinden proses parametreleri olarak bunlar seçilmiştir [1, 9-13, 21]. Seçilen proses parametrelerinin performans kriterleri üzerindeki etkilerini görmek amacıyla deneyler Box-Behnken (response surface model) deneysel tasarım metodu kullanılarak tasarlanmıştır. Her proses parametresi için üç seviye belirlenmiş ve deneysel tasarım matrisine uygun 13 deney yapılmıştır. Tam faktöriyel tasarıma

oranla deney sayısı (27) oldukça azaltılmış ek olarak parametrelerin sonuç değerler (performans kriterleri) üzerine ikili etkileşimleri görülebilmektedir. Elde edilen sonuçlar istatistiksel analiz yöntemleri (regresyon analizi) kullanılarak değerlendirilmiş ve güvenilirlikleri kontrol edilmiştir. Bu çalışmaya paralel olarak, termal sprey kaplamaların kalitesi (performans ölçütleri) direkt olarak toz partiküllerin plazma gazı içindeki birincil fiziksel özellikleri olan ortalama hız ve sıcaklıkla ilişkili olduğundan, partiküllerin plazma kaplama süreci içerisindeki hız ve sıcaklık değerlerinin tespiti Accurasprey ölçüm ve görüntüleme cihazı aracılığıyla yapılmıştır. Öncelikle kaplamada kullanılan tozlar, altlık malzeme ve bağlanma katmanı karakterize edilmiş sonrasında üretilen kaplamalarda metalografik mikroyapısal, yüzeysel ve fiziksel (SEM-EDS, optik mikroskop) analizler yapılmış ve kaplama kalınlıkları, porozite oranları ve yapışma mukavemeti değerleri tespit edilmiştir.

2. TERMAL BARIYER KAPLAMALARA (TBK) GENEL BAKIŞ

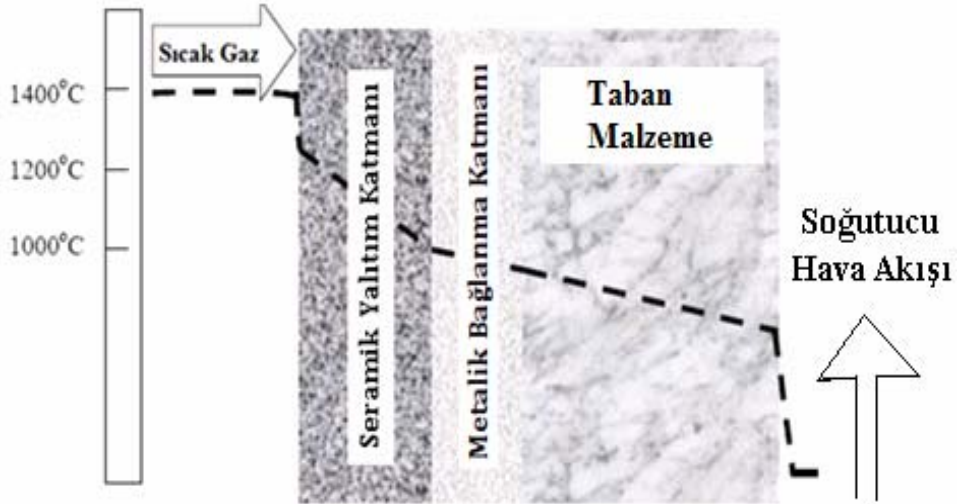
2.1 Termal Bariyer Kaplama Sistemi

Seramik Termal Bariyer Kaplama (TBK), özellikle uçak-uzay endüstrisinde ve enerji santrallerinde kullanılmaktadır. Termal bariyer amaçlı kaplamalar ilk olarak 1950'li yıllarda NASA laboratuvarlarında geliştirilmeye başlanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda çalışan metalik malzemelerin yüzeylerini; gaz türbinleri, dizel motor pistonları, türbin kanatları, kanatçıkları, fan bıçakları, yanma panelleri gibi parçaları, yüksek sıcaklıktan, korozyondan ve oksidasyondan korumak amacıyla, metalik bağlanma katmanı seramik katman adında en az iki katmandan oluşan; sistemlere termal bariyer kaplama (TBK) adı verilmektedir. Standart bir sistemde en altta taban malzeme bulunur. Bu yüksek ısı ve korozyondan korunmak istediğimiz malzemedir. Bu parçanın üzerine bağlanma katmanı isimi verilen bir tabaka kaplanır. Bağlanma katmanı, oksijen geçirgenliği yüksek seramik ısı yalıtım katmanının altında yer alarak sistemde üç önemli görev üstlenirler. Bunlar; yüksek oksidasyon ve korozyon direnci ile taban malzemeyi koruması, ikinci özelliği ise seramik üst katmanın taban malzemeye uyumlu bir şekilde yapışıp bağlanması, son olarak da termal genleşme katsayıları (α) arasında büyük fark bulunan seramik katman ile taban malzeme arasında uyumlu bir geçiş bölgesi yaratmasıdır. Bağlayıcı malzemenin çalışma sıcaklığında oksidasyona ve/veya korozyona karşı direncinin yüksek olması gerekir. Bu niteliklere sahip MCrAlY alaşımı türbin kanatları için bağlayıcı olarak geliştirilmiştir [14–18, 21]. Metalik bağlanma katmanı platin-alüminyum gibi difüzyon kaplaması ile üretilebilir olabileceği gibi ve MCrAlY genel formunda Termal Sprey veya Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD) ile üretilebilir kompozisyonlar da olabilirler. Şekil 2.1'de Atmosferik Plazma Sprey (APS) yöntemiyle üretilmiş örnek bir TBK mikroyapısı ve katmanları görülmektedir.



Şekil 2.1 : Standart formda TBK'ya ait kesit görüntüsü [19].

Seramik üst katman ise, ısı iletkenliği düşük, termal genleşme katsayısı (α) görece olarak yüksek ve mekanik gerilmelere karşı dayanıklı olan, tetragonal ve kübik fazlarının kararlılığı için magnezyum oksit (MgO), itriyum oksit (Y_2O_3), kalsiyum oksit (CaO) gibi oksitlerin katılması ile stabilize edilmiş, değişen sıcaklık koşullarında faz yapısını koruyan ZrO_2 (zirkonyum oksit)'tir [9, 16, 21].



Şekil 2.2 : Standart bir TBK'ya ait şematik gösterim[14].

Şekil 2.2'de şematik gösterimi yapılan, yüksek ısı akısına karşı malzemeyi korumak için kullanılan termal bariyer kaplamanın görevi türbin kanatçıklarının maruz kaldığı ısı akısını azaltarak, motorun daha yüksek sıcaklıklarda çalışmasına imkan vererek motor verimini arttırmaktır. YSZ iyi bir ısı iletken malzeme olup, iletkenliği 1-2 W/mK değerleri arasında üretim prosesine bağlı olarak değişmektedir. TBK'lar taban malzemeye bağlanma katmanı olmaksızın uygulanamazlar. Bağlanma katmanına

yüklenen görev, alt malzemeyi oksidasyondan korumak ve seramik kaplama ile taban malzemenin termal genleşme katsayıları arasındaki farkı dengelenmektedir.

Termal bariyer kaplamaların kullanım amaçları doğrultusunda adı geçen kaplama tabakalarının sahip olması gerekli özellikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir [20, 21]:

- Yüksek ergime noktası
- Faz Kararlılığı, kristal yapının sıcaklık ile değişmemesi
- Düşük termal iletkenlik
- Kimyasal inertlik (yüksek oksitlenme ve korozyon direnci)
- Mekanik gerilmelere karşı dirençli olması
- Yüksek aşınma ve erozyon direnci,
- Düşük maliyet,
- Düşük elastisite modülü,
- Kaplanacak metal ile termal genleşme katsayıları arasında uyum
- Taban malzemeye iyi yapışma
- Porlu yapının düşük sinterleme oranı
- Reflektivitesinin yüksek olması
- Kullanılan ortamda termodinamik kararlılık göstermesi
- Yüksek korozyon ve oksidasyon direnci

Yukarıda sayılan özelliklerin tümünü birden karşılayan herhangi bir seramik malzeme yoktur. Fakat ısı yalıtım katmanı olarak müllit, alüminyum oksit (Al_2O_3), seryum oksit (CeO_2), özellikle son zamanlarda kullanılmaya başlanan lantanyum zirkonat (La_2ZrO_7) gibi seramikler de tercih edilebilir ki lantanyum zirkonat'ın standart YSZ oranla daha iyi sonuçlar verdiği ortaya konmuştur. Plazma sprey uygulamasında ulaşılan yüksek sıcaklık nedeniyle CaO ve MgO'nin bularlaşmasından dolayı, genel olarak TBK'larda itriyum ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit ağırlık %8 $Y_2O_3-ZrO_2$ (YSZ) kullanılır. Bunun nedeni yüksek termal kararlılık, düşük termal geçirgenlik, iyi kırılma tokluğu ve göreceli olarak yüksek termal genleşme katsayısına sahip olmasının yanında maliyetinin düşük olmasıdır [20, 21].

Termal bariyer kaplamalar genel olarak uçak-uzay endüstrisinde, otomotiv sanayinde, dizel motorlarda, enerji santrallerinde mühendislik malzemelerini yüksek sıcaklıktan koruma amacıyla kullanılırlar. Havacılıkta kullanılan gaz türbin motorlarındaki tipik TBK uygulamaları yanma odaları, yanma boruları, yakıt buharlaştırıcıları, nozül kılavuz kanatçık platformları gibi statik parçalar ve hava profilleridir Sivil havacılıkta kullanılan modern jet motorlarda, yanma odasından çıkan ve sıcaklığı yaklaşık olarak 1500 °C veya daha yüksek olan gazlar türbin bölümüne girerler. Maruz kaldıkları bu yüksek sıcaklıktan ötürü teknolojik soğutma yöntemleri ve özel kaplamalar ile korunan yüksek teknoloji malzemeleri kullanılarak üretilmiş türbin kanatçıklarının bu yüksek sıcaklıktaki gaz akışına, onarım görmeden ve/veya değiştirilmeden 20.000 saat dayanabilmesi garanti altına alınmaya çalışılır [19]. Termal bariyer kaplama sisteminin kullanıldığı ticari uçaklara ait türbin kanatçıkları ve palelerine ilişkin örnekler Çizelge 2.1’de görülmektedir.

Çizelge 2.1 : TBK sisteminin kullanıldığı ticari turbo-jet motorları [19].

Bağlanma Katmanı	VPS MCrAlY	APS MCrAlY (aluminized)	Aluminit	PtAl	EB-PVD MCrAlY
Seramik Katman	APS TBK	APS TBK	EB-PVD TBK	EB PVD TBK	EB PVD TBK
GE Örneği	CF6-50 2. seviye kanatçık	CF6-80 2. seviye kanatçık	CFM56-7 2. seviye kanatçık	CF6-80 1. seviye pale	-
PW Örneği	V2500 1. seviye kanatçık	-	-	-	PW 2000 1. seviye pale

Şekil 2.3 ve Şekil 2.4’de sivil turbo-jet motoruna ait ikinci seviye hareketsiz yüksek basınç türbin kanatçığının servis öncesi TBK uygulamalı hali ve servis hasarına uğramış, kaplamanın kısmi olarak yüzeyden ayrılmış haldeki durumları görülmektedir.



Şekil 2.3 : TBK uygulanmış 2.seviye sabit yüksek basınç türbin kanatçığı [19].



Şekil 2.4 : Servis hasarına uğramış 2. seviye sabit YBT kanatçığı [19].

2.2 Termal Bariyer Kaplamaların Tarihsel Gelişimi

Termal bariyer kaplama konusundaki çalışmalar 1950 yıllarından beri NASA Laboratuvarlarında yapılmaktadır. Bu araştırmaların hedefi, uçak motoru ile roket parçalarının yüzeylerinin korunmasına yöneliktir. TBK'lar ilk olarak 1970'li yılların ortasında gaz türbin motorlarının yanma odasında başarıyla kullanılmıştır. 1980'li yılların başında uçak türbin motorlarının kanatlarına kaplama yapılması başlanılmıştır [22]. Uçakların ve gaz türbin kanatlarının kaplanması ilk olarak emaye kaplamalar kullanılmıştır. Bu sürecin ardından alev sprej tekniği geliştirilmiştir, bu yöntemle birlikte çeşitli metal ve seramik kompozisyonlarının

karışımı kaplama olarak denenmiştir. TBK'lar için CaO , Al_2O_3 , ZrO_2 denenmiştir. Altlık/tabana malzemesi olarak da Ni ve Mo denenmiştir. Bunların kullanılmasıyla daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı kaplamalar geliştirilmeye başlanılmıştır. Al_2O_3 'ün termal iletkenliğinin diğer bileşenlerle olan uyumsuzluğu bu alanda gelişimini önlemiştir. Bu uyumsuzluk, kaplamaların üretimi ve servis koşulları içerisinde aşırı ısınma ve soğuma kökenli, çekme gerilmeleri oluşturması sonucu kaplama ömrünü kısaltmaktadır.

Termal bariyer kaplamada aranan özellikler şöyle sıralanabilir:

- Düşük termal iletkenlik
- Kaplanacak metal ile seramik kaplamanın termal genleşme karakteristikleri birbirine yakın olması
- Mekanik gerilmelere karşı dayanıklı olması
- Kristal yapının sıcaklık ile değişmemesi
- Kullanılan ortamda, termodinamik kararlılık göstermesi
- Reflektivitesinin yüksek olması
- Kolayca tamir edilebilmesi

Zirkonyum oksit, ısı iletkenliğinin düşük ve termal genleşme katsayısının nispeten yüksek olması, ayrıca kimyasal kararlılığının üstün olması nedeniyle termal bariyer kaplama için tercih edilen bir malzemedir. ZrO_2 'ün faz kararlılığı sorunu ise dengeleyicilerin (stabilizatör) ilavesiyle çözülmeye çalışılmaktadır. 1970'lerin başında plazma sprey tekniği sayesinde TBK'nın gelişiminde, NASA tarafından iki katmanlı kaplama yapılarak önemli bir adım atılmıştır. Magnezyum oksitle stabilize edilmiş Zirkonyum oksit termal bariyer olarak 25 yıldan beri kullanılmaktadır. ZrO_2 - MgO kaplamalar için $950\text{ }^\circ\text{C}$ pratik kullanım sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu alanda düşük ısı iletkenlik katsayısına sahip itriyum oksit stabilize zirkonyum oksit (YSZ) üzerine kurulu termal bariyer kaplamalar önemli bir gelişim göstermiştir. Bu seramik kaplamanın altlık malzemeye doğrudan uygulanmasının termal genleşme uyumsuzluğu doğurmasından dolayı, termal genleşme katsayısı kaplama malzemesiyle uyumlu olan bir bağ kaplama uygulaması geliştirilmiştir. Bu katman ise kısaca MCrAlY (M burada Co veya Ni 'yi göstermektedir) diye isimlendirilmektedir. Ara katman uygulamasının bir diğer esas fonksiyonu, metal

yüzeyi ile seramik katman arasındaki yapışmayı sağlamasıdır. Bağlayıcı malzemenin, işlem sıcaklığında oksidasyona ve/veya korozyona karşı direncinin yüksek olması gerekir. Bu niteliklere sahip MCrAlY alaşımı türbin kanatları için bağlayıcı olarak geliştirilmiştir. Ancak gaz türbinlerinin performansını arttırmak için termal bariyer kaplamanın seramik ısı yalıtım katmanının geliştirilmesi gerekmektedir. İki veya üç katmanlı kaplamaların yeterli olmadığı buna karşılık bileşimin sürekli değiştiği (continuously graded coating) kaplamalarda termal çevrim ömrünün arttığı ve kaplamamın uzun süre özelliklerini koruduğu saptanmıştır [21, 23].

1970'li yılların ortalarına kadar yapılan çalışmalardan, ağırlık %12 İtiryum içeren zirkonyumun oksidin, NiCrAlY bağlayıcı katmanı üzerine uygulanmasının uçak türbinleri için yararlı olduğu tespit edilmiştir. Bağlayıcı katmanın bileşiminde nadir toprak elementlerinin bulunması, servis süresi içinde gelişen ve bir yönüyle istenmeyen bir yönüyle de koruyucu olarak görev yapan Alüminyum oksit katmanının bozulmasını ve diğer katmanlara yapışma problemini önlemektedir. PWA 1422 Ni esaslı süper alaşım üzerine uygulanan Ni-17Cr-4Al bağlanma katmanı, İtiryum ilavesinin yanı sıra, Silisyum ilavesinin, kaplamanın dayanıklılığını daha da arttırdığını göstermiştir [21]. YSZ kaplamaların bağlanma katmanı NiCrAlY alaşımından üretilmiş olan kaplamalar, bağ tabakası itiryum ilaveli kaplamalara göre daha düşük bir termal şok dayanımı gösterdiği bilinmektedir. Bu durum yukarıda daha önce de bahsedildiği gibi İtiryum'un ara tabakanın üst tabakaya yapışmasına yardım edici özelliğini doğrulamaktadır [24].

1980'lerin başına kadar APS ile üretilmiş, kalsiyum oksit, magnezyum oksit ile dengelenmiş zirkonyum oksit TBK'lar geniş bir kullanım alanına sahipti. 20 yıl boyunca yaygın bir şekilde kullanılan bu malzemeler yerini daha üstün mekanik, kimyasal ve termal özelliklere sahip olan YSZ'ye bırakmıştır. Plazma spre y yöntemiyle kaplamada yüksek sıcaklık nedeniyle CaO ve MgO'nin buharlaşması yer aldığından, itiryum ile dengelenmiş zirkonyum oksit tercih edilmektedir. Ağırlık %7 veya ağırlık %20 itiryum ile kısmen stabilize edilmiş zirkonyum oksit kaplamaların mekanik özellikleri üstün, ve en dayanıklı kaplamalar olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte çeşitli kompozisyon denemeleri yapılmıştır. Saf zirkonyum oksit içerisinde çözünebilen birçok oksit sıcaklık değişimi ile kristal yapıdaki faz geçişini yavaşlatabilir ya da tamamen durdurabilir. CaO, MgO, Y₂O₃, CeO₂, Sc₂O₃ ve In₂O₃

gibi birçok oksit yüksek sıcaklık fazını oda sıcaklığında kararlı duruma getirir. Bu oksitler içerisinde sanayide en çok kullanılanı itriyum oksittir (Y_2O_3). İtiryumun katkı olarak tercih edilmesinin en önemli sebeplerinden biri zirkonyumu geniş bir sıcaklık aralığında kararlı halde tutabilmesidir. 1985 yılında NASA tarafından yapılan testler sonucunda zirkonyum okside yapılacak itriyum katkısı optimize edilmiştir. Bu amaç çerçevesinde %12–20 arasında farklı yüzdelerde Y_2O_3 ilave edilmiş, sonuç olarak; ağırlık %8 itriyum ile stabilize edilmiş zirkonyum oksit yapısının en yüksek düzeyde dönüşüm göstermeyen (non-transformable) t' fazını içerdiği ve yüksek termal çevrim dayanımı sergilediği gözlemlenmiştir [25]. Ek olarak Y_2O_3 miktarının 6-8% aralığına indirmenin termal çevrim testlerine tabi tutulmuş numunelerde en az monoklinik faza rastlanması açısından iyi sonuç vermektedir [21].

Y_2O_3 stabilize ZrO_2 seramik ısı bariyer katmanının optimize edilmesinin ardından ikinci adım oksidasyon direnci yüksek, seramik kaplama ile altlık malzeme arasında uyumu arttıran bir kaplama olan MCrAlY kullanılmasıdır. En son olarak ise bu kaplamaların üzerinde çalışacağı ve termal gerilme uyumsuzluklarını en az düzeye indirecek alaşım geliştirmektir. Bunun sonucunda ZrO_2 - Y_2O_3 /MCrAlY kaplama mimarisinden ve Nikel tabanlı süper alaşımlardan meydana gelen TBK sistemi geliştirilmiştir [22].

EB-PVD tekniği ise ilk defa Pratt ve Whitney tarafında 1970'li yıllarda ZrO_2 - Y_2O_3 kaplanmasıyla başlanmış olup bu alanda yenileştirmeler hala devam etmektedir [22].

Günümüzde ise TBK'ların üretilmesinde genellikle iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlar atmosferik plazma sprey (APS) yöntemi ve elektron demeti-fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) tekniğidir. Atmosferik plazma sprey TBK üretiminde EB-PVD'ye göre daha düşük termal çevrim dayanımı sağlar. Fakat EB-PVD'ye nispeten kolay uygulanabilirliği, düşük termal iletkenliği, uygun maliyeti, yüksek verimi APS tekniğinin oturmuş yaygın bir teknik haline gelmesini sağlamıştır [26]. Bağlanma katmanının oluşturulmasında tercih edilen yöntem Vakum Plazma Sprey (VPS) veya diğer bir isimlendirme ile Düşük Basıncılı Plazma Sprey (LPPS) yöntemi olmasına karşın, son yıllarda VPS, LPPS ile benzer başarımlı özelliklerinde ve çok daha ucuz maliyet ile üretim yapılmasına olanak sağlayan Yüksek-Hızlı Oksi Yakıt (HVOF) sisteminin kullanımı hızlı bir şekilde artmış ve ciddi bir alternatif olarak konumuna gelmiştir [27]. VPS sistemine oranla çok daha düşük üretim maliyetine sahip olan

HVOF sistemi benzer yoğunlukta ve yapışma mukavemetine sahip, düşük poroziteli, ayrıca oksitlenmeye karşı yüksek dirence sahip kaplamalar üretilebilir. HVOF kaplamaların düşük oksidasyon oranı, ince taneli ve homojen olarak dağılmış α - Al_2O_3 , partiküllerinin tane sınırlarında difüzyona engel olması şeklinde açıklanabilir [27, 28].

2.3 Termal Sprey Kaplama'nın Teknolojik Uygulama Alanları

Termal sprej kaplama teknolojisi konusundaki ilk çalışmalar, 1920'li yıllarda S.M.U SHOOP tarafından gerçekleştirilmiştir. İlk yıllarında eriyik bir metal sıvısının püskürtülmesini kapsayan yöntem, daha sonraları çok hızlı bir şekilde gelişim göstermiştir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan termal sprej yöntemleri olarak, alevle toz ve tel püskürtme, elektrik ark sprej, yüksek hızlı oksijen yakıt sprej yöntemi ve en yaygın olarak karşımıza çıkan plazma sprej olarak sayılabilir. Termal sprej kaplama teknolojisi endüstriyel olarak ilk defa 1939 yılında Reinecke tarafından uygulanmış ve Amerikan şirketleri tarafından geliştirilmiştir. Çok geniş aralıktaki malzemelerin kaplamasını yapabilecek duruma zaman içerisinde birçok basamaktan geçerek gelen termal sprej ailesinin bir üyesi olan plazma sprej yöntemiyle üretilen seramik kaplamalar uçak ve uzay endüstrisinde kullanılan parçaların yüksek sıcaklık oksidasyonuna karşı korunmasına yönelik ilk çözümdür. Termal bariyer amaçlı seramik kaplama uygulamalarının, uçak ve gaz türbin motorlarında verimliliği ve türbin ömrünü arttırdığına yukarıdaki bölümlerde değinilmiştir. Endüstrinin çeşitli kollarında halen sürekli veya otomatik/ yarı otomatik kontrollü plazma püskürtme sistemleri ile metalik, inter-metalik, alaşım, plastik, oksitli, karbürlü, nitrürlü seramik veya cermet gibi kompozit esaslı kaplama malzemeleri tek katman veya çok katman olarak altlık malzemeye kaplanabilmektedir.

Termal sprej tekniğinin başlıca kullanım alanları:

- Sürtünme, aşınma, erozyon direnci
- Korozyon-oksidasyon direnci
- Termal bariyer uygulamaları
- Elektrik yalıtımı
- Biyo uyumluluk (hidroksiapatit uygulamaları)

Çizelge 2.2’de aşınma direncini arttırıcı kaplama türleri ve kullanıldıkları endüstri kolları belirtilmiştir.

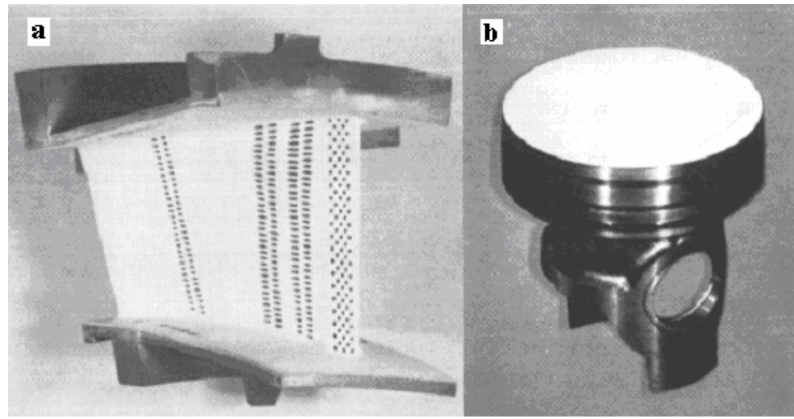
Çizelge 2.2 : Aşınma dayanımı için kaplama malzemeleri [29].

Uygulama alanı	Kaplanan parça	Kaplama malzemesi
Otomotiv	Segmanlar, supaplar, yanma odaları	ZrO ₂ -MgO, Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -Y ₂ O ₃
Kimya	Şaftlar, yatak yüzeyleri, borular, brülörler	Al ₂ O ₃ -TiO ₂ , ZrSiO ₄ , Cr ₂ O ₃
Tekstil	İplik yönlendirme elementleri, yönlendirme, sarma ve dağıtma silindirleri, germe kasnakları, iplik durdurucuları, iplik kılavuzları	WC-Co, Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Kağıt, Matbaacılık	Kağıt Kurutma Silindirleri, elekler, filtreler	Cr ₂ O ₃ , MnO ₂ , Al ₂ O ₃ -TiO ₂
Hidrolik Makineler	Türbin nozülleri, santrifüj pompa gövdeleri, pompa ağızları, piston çubukları	Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
Uçak Jet Motorları	Kılavuz yatakları, yakıt nozülleri, kompresör pale ve bıçakları	WC-Co, Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ -TiO ₂
Metalürji	Pistonlar, kalıplar, elektrotlar, merdaneler	Al ₂ O ₃ , MgO-ZrO ₂ , ZrSiO ₄ , Al ₂ O ₃ -TiO ₂

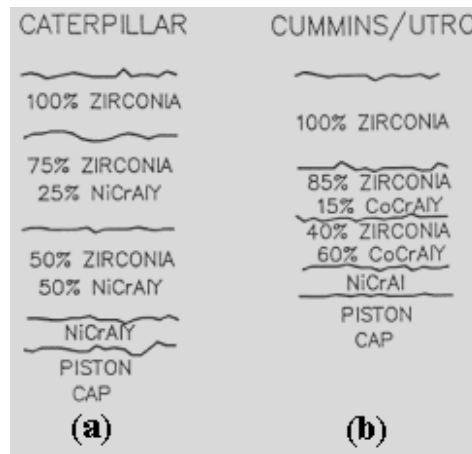
2.3.1 Otomotiv endüstrisi

Otomotiv endüstrisinde dizel motorların piston başlıkları, supap yüzeyleri ve silindir kapakları, yakıtın daha yüksek yanma sıcaklıklarına ulaşması, ısı kayıpların azaltılması ve motor veriminin artırılması için ZrO₂ esaslı malzemelerle kaplanmaktadır. Temel fiziksel prensibi düşük termal iletkenlik özelliği ile ısı yalıtım olsa da, özel uygulamalar için mevcut TBK uygulaması ciddi farklılıklar taşıyabilir. Şekil 2.5’de hava taşıtı türbin motorları ve LHR dizel motorları için tasarlanmış TBK uygulamaları görülmektedir.[3] Hava araçları türbinleri ve LHR dizel motorları için kullanılan TBK’lar birbirinden maruz kaldıkları çalışma şartları gereği farklılık göstermektedirler. Teknolojik olarak türbin motorlarda kullanılan TBK’da ulaşılmış son nokta, 130 µm’den 380 µm’ye değişen kalınlıklarda ısı yalıtım katmanı (veya diğer bir değişle üst katman) ZrO₂-ağ (6-8)% Y₂O₃ (kısmi olarak stabilize edilmiş zirkonyum oksit) ve 130 µm kalınlığında oksidasyon direnci yüksek MCrAlY ("M" genellikle Ni, Co veya bunların birlikte kullanımı) alaşımı iç katmandan (diğer bir değişle bağlama katmanı) oluşmaktadır. Adı geçen iki katmanında biriktirilmesinde kullanılan genel yöntem plazma spretey tekniğidir. Dizel motorlar için üretilmiş TBK’lar bu tip sistemlerde ortaya çıkan, ısı akısı koşullarında yeterli ısı yalıtımı sağlamak için kalın kısmen ya da tamamıyla dengelenmiş edilmiş zirkonyum ısı yalıtım katmanı barındırmaktadır. Kalın kısmen dengelenmiş edilmiş

zirkonyum oksit kaplamalar, üst katman-taban malzeme ara yüzeyinde yüksek termal genleşme uyumsuzluğu kökenli stres barındırdığından ötürü kısa ömürlüdürler. Kalın kaplamaların dayanıklılığını arttırmak için kaplama kalınlığı boyunca farklı termal genleşme katsayılarına (α) sahip katmanlar oluşturulur. Katmanlı yapı, tamamıyla metalik bağlanma katmanı ile oluşturulmuş yapının, seramik katmanın kütlece yüzdesinin artışı ve metalik katmanın kütlece yüzde bileşiminin azalması ile oluşturulan katmanlardan elde edilir. Bu tip kaplamalar taban malzeme ara yüzeyinden kaplama dış yüzeyine kadar giderek değişen α değerine sahiptir. Şekil 2.6'da ticari olarak kullanılan derecelendirilmiş kaplamalara ilişkin bağlanma yüzeyinden, iş parçası dış yüzeyine kadar dört katman içeren ve toplam kalınlığı 2500 μm veya daha kalın olan kaplamalar şematik olarak görülmektedir [3].



Şekil 2.5 : a-) Türbin kanatçığı TBK b-) Dizel motor pistonu TBK uygulaması [3].



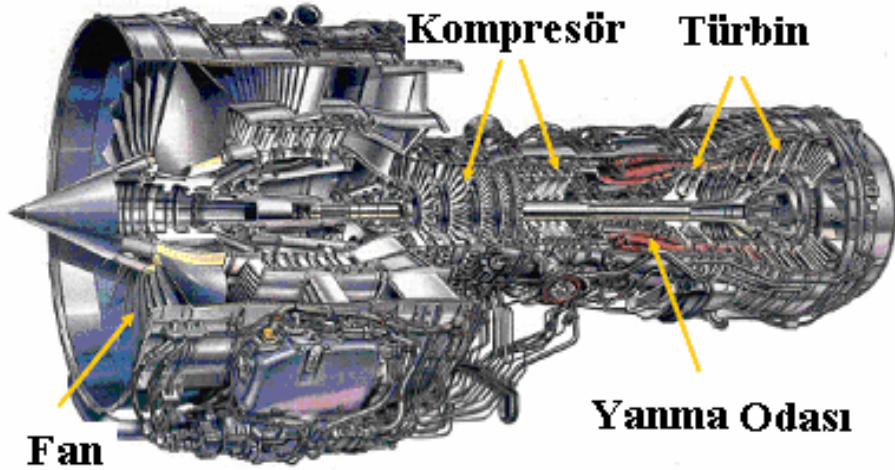
Şekil 2.6 : a) CAT b) CUMMIN/UTRC derecelendirilmiş TBK [3].

2.3.2 Gaz türbinleri

Gaz türbinlerinin gerek sivil-askeri havacılık gerekse endüstriyel enerji üretiminde kullanılan tüm tipleri aynı prensibe bağlı olarak çalışır. Yanma odasına, kompresör

bölgesinde basıncı arttırılarak gelen havanın, yakıt ile karıştırılıp yakılarak basıncı daha da arttırılır ve türbin bölgesinde bu akışkanın basıncı kademeli olarak azaltılarak hızı arttırılır ve itme sağlanır.

Gaz türbinleri ve bileşenleri, en yüksek güvenilirlik, en az ağırlık, en yüksek başarımlık, ekonomiklik ve uzun süre dayanıklılık ölçütleri göz önünde bulundurarak üretilmektedirler. Uçak motorları için faaliyet giderleri “Özel Yakıt Tüketimi” (Specific Fuel Consumption (SFC), uzun bakım aralıkları ve düşük onarım maliyetleri olarak sıralanabilecek etkenler tarafından belirlenir, bunun azaltılabilmesi yeni üretilen bir motorun kabul görmesi açısından en önemli etkenlerdendir. Bunun için motorun veriminin arttırılması gerekmektedir. Tüm motorlardaki, yüksek basınçlı sıcak gaz akışına maruz kaldığından, en kritik parça yüksek basınçlı türbin bölgesidir. YBT (High Pressure Turbine Section: HPT) yanma odasının (combustion chamber) ardından gelen, dolayısıyla sıcak ve yüksek basınçlı gaza ilk olarak maruz kalan türbin bölgesidir. Yukarıda bahsedilen verimi arttırma probleminin ardında YBT bölgesinin çalışma sıcaklığının arttırılması yatmaktadır. Bu sağlandığı takdirde TGS arttırılmış ve motor verimi buna paralel olarak geliştirilmiş olacaktır. Şekil 2.7 ve Şekil 2.11’de modern jet motoru ve bu motorun çalışma anında yüksek ve düşük basınç bölgeleri gösterilmiştir.

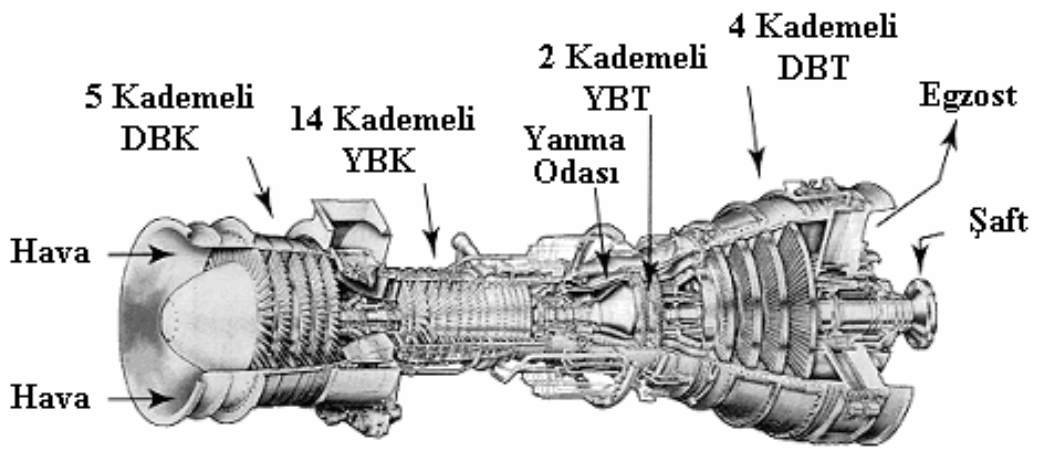


Şekil 2.7 : Modern jet motoru [19].

Bir jet motoru (Rolls-Royce Trent 800), birbirinden farklı derecelerde sıkıştırma yapabilecek bölümlerden oluşur. Bu bölümler aşağıda belirtilmiştir.

- Fan

- Orta/düşük basınçlı kompresör bölgesi (DBK). Bunlar Şekil 2.8’de görüldüğü gibi beş kademeden oluşmaktadır.
- Yüksek basınçlı kompresör bölgesi (YBK), bunlar 14 seviyeden oluşmaktadır.
- Yanma odası
- İki kademeli yüksek basınçlı türbin bölgesi (YBT)
- Dört kademeli düşük basınçlı türbin bölgesi (DBT)

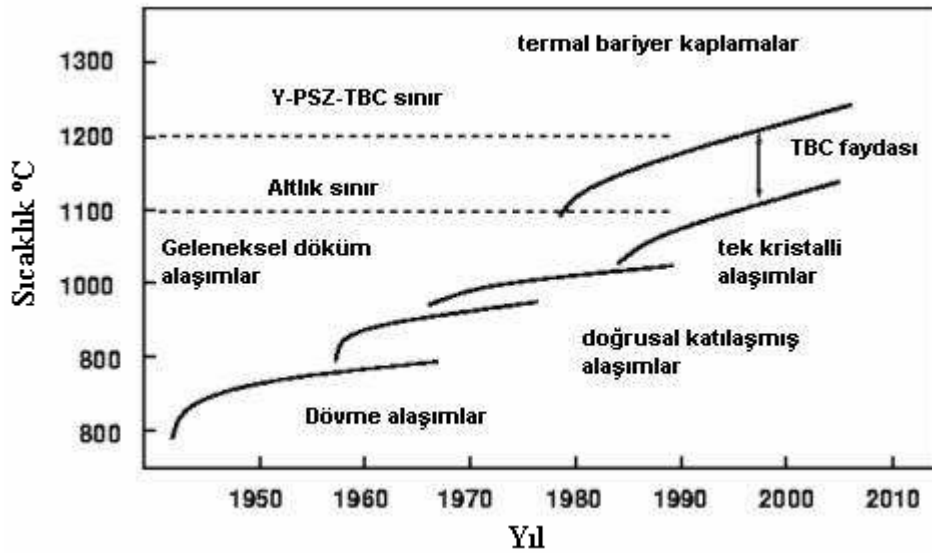


Şekil 2.8 : Modern jet motoru kompresör ve türbin bölgeleri [19]

2.3.2.1 Gaz türbinlerinde termal bariyer kaplamalar

Turbo-jet motorları yada gaz türbinlerinin türbin paleleri ve kanatları, havacılık endüstrisi mühendislik malzemelerinin içinde en yüksek stres altında çalışan bileşenleri olarak gösterilebilir. İçten soğutma sistemi ile çalışan bu sistemlerde malzeme teknolojisi, yüksek sıcaklıkta korozyon ve oksitlenmeye karşı mükemmel direnci, YMK kristal yapısı ile yüksek işlenebilirlik özelliklerini bir arada bulunduran Nikel elementinin özelliklerini bu uygulama alanı için geliştirmektedir. Türbinlerdeki Ni tabanlı süper alaşımlar sürekli olarak 1000-1400 °C civarında çalıştırmaktır ki; bu metalin ergime sıcaklığının hemen hemen %90'nına eş değerdir. Sıcak yanma gazlarına maruz kalan bu bölgelerdeki alaşımların ergime noktası değerleri 1230-1315 °C civarındadır. Bu sıcaklıklarda çalışmanın süregelen bir şekilde devam edebilmesi için, yüksek teknoloji ve sofistike yaklaşımların kullanıldığı soğutma sistemleri veya ısı yalıtım amaçlı kaplamaların uygulanması kaçınılmaz bir gerekliliktir [30]. İleri teknoloji soğutma sistemleri ile 1 MW/m² mertebesinde ısı

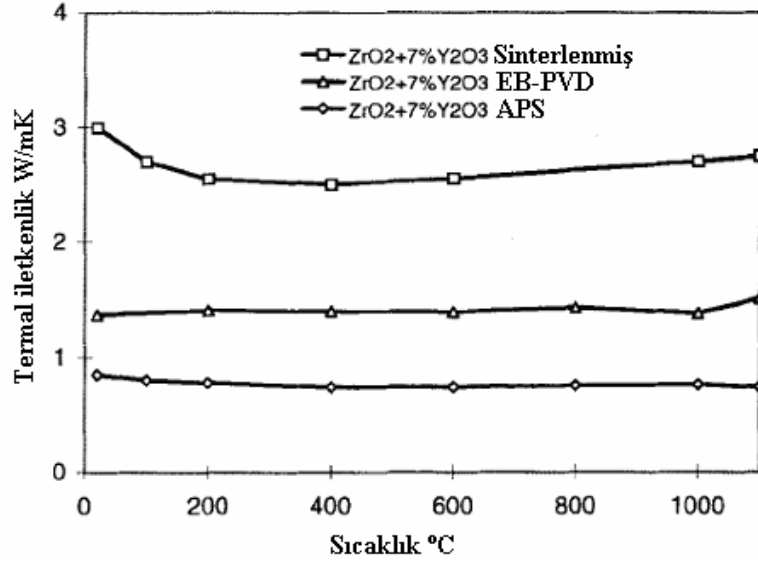
iş parçasından çekilmesi ki; buda motorun ortalama yakıt tüketimi veriminde, kompresör ünitesinde yanma için sıkıştırılan gazın bir kısmının soğutma için harcanması demektir, düşüşe neden olmaktadır. Malzemenin maruz kaldığı sıcaklığın hassas bir şekilde kontrol altında tutulmasının nedeni basitçe, sıcaklıktaki 10-15 °C artışın, sürünme kökenli hasar mekanizmasına bağlı olarak malzeme servis ömrünün yarıya düşmesine neden olması olarak açıklanabilir [31]. Şekil 2.9’da yıllara göre değişen türbin bileşenlerinin çalışma sıcaklıkları görülmektedir ve ilerleyen yıllarla birlikte türbin giriş sıcaklıklarının yükseltilmesi yönündeki çalışmaların devam etmesi beklenmektedir. Bu amaca sadece maliyetli soğutma teknikleri ve yüksek sıcaklık uygulamalarına uyumlu malzeme teknolojileri geliştirerek varmak mümkün değildir, özel olarak kaplama tekniklerinin gelişiminin de katkısıyla ulaşılabilir bir hedeftir [1].



Şekil 2.9 : Türbin bileşenlerinin servis sıcaklıklarındaki artış [24].

Sistem kaplama yönünden değerlendirildiğinde, yüksek ısı akısına karşı malzemeyi korumak için kullanılan Termal Bariyer Kaplama (TBK) malzemesi, İtiryum ile dengelenmiş Zirkonyum’dur. TBK’nın görevi türbin kanatçıklarının maruz kaldığı ısı akısını azaltarak, motorun daha yüksek sıcaklıklarda çalışmasına imkan verip, motor verimini arttırmaktır. Termal bariyer kaplamaların soğutma potansiyelinin belirlenmesindeki en kritik özellik, ısı akısını kaplama kalınlığı yönünde en aza indirmesidir. Bu özellik fiziksel olarak tanımlandığında, kaplamanın termal iletkenliği, geometrisi ve çevresel termal şartlar belirleyici olmaktadır. Termal iletkenlik değerleri göz önüne alındığında, en çok kullanılan EB-PVD ve APS

yöntemleri ile üretilmiş kaplamaların farklı mikroyapılarına bağlı olarak farklı ısı iletkenlik değeri sergiledikleri görülmektedir. Şekil 2.10'da görüldüğü gibi 0,8 W/mK–3,0 W/mK gibi dar bir aralıkta değışim gösteren bu değeri sıcaklığın değışiminden çok etkilenmemekte ve yüksek sıcaklıklarda da kararlı davranışlarını büyük ölçüde sergilemektedirler [1].



Şekil 2.10 : TBK üretim yöntemi-ısı iletkenlik grafiğı [1].

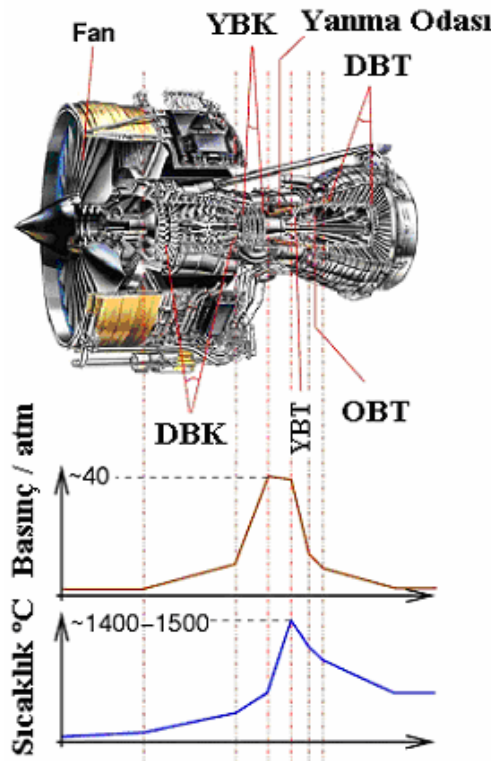
Seramik katmanın yapışmasını sağlayacak pürüzlü bir yüzey yaratmanın yanında, bağlanma katmanına yüklenen görev, alt malzemeyi oksidasyondan korumak ve seramik kaplama ile taban malzemenin termal genleşme katsayıları arasındaki farkı dengelenmektir. Y₂O₃ stabilize ZrO₂'ten (YSZ) yapılan seramik üst kaplamalar 30 yıldan fazladır gaz türbini motor uygulamalarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi YSZ TBK'ların kullanım anlamında bir üst sınırı vardır. İleri motor gereksinimleriyle, performans ve artırılmış dayanıklılık, daha yüksek işletme sıcaklıklarına izin veren yeni nesil termal bariyer kaplamalara ihtiyaç belirginleşmektedir. Bu maksatla yapılan çalışmalarda temel yönelimler:

- Düşük ısı iletim katsayısına sahip potansiyel seramik TBK adaylarını tespit etmek
- Termal iletkenliklerini analiz etmek ve ölçmek
- Sıcak korozyon davranışlarını belirlemek
- Termal bariyer kaplamaların termo-mekanik performanslarını değerlendirmek

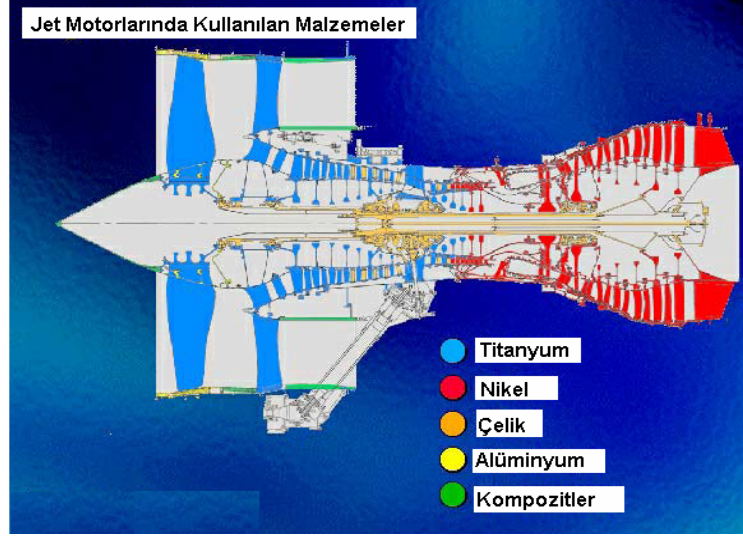
- Hata mekanizmalarını belirlemek ve servis ömrünü önceden belirli sınırlar çerçevesinde belirleyebilmek ya da tahribatsız malzeme muayenesi yöntemleriyle (NDT) kullanımda olan parçanın kalan servis ömrüne ilişkin gerçekçi tahminler yapabilmek.

2.3.2.2 Türbin malzemelerinin teknolojik gelişimi

Sivil havacılıkta kullanılan motorlarda, yanma odasından çıkan ve sıcaklığı yaklaşık olarak 1500 °C sıcaklık ve 40 atm basınçla türbin bölümüne girerler. Bundan dolayı, teknolojik soğutma yöntemleri, özel kaplamalar (TBK), yüksek sıcaklık dayanımı geliştirilmiş ileri teknoloji malzemeleri kullanılarak, türbin kanatçıklarının bu yüksek sıcaklıktaki gaz akışına, onarım görmeden ve/veya değiştirilmeden 20.000 saat dayanabilmesini garanti altına alınmaya çalışılır [19]. Şekil 2.11 ve Şekil 2.12’de turbo-jet motorun yüksek-düşük sıcaklık ve basınç bölgeleri ve bu bölgelerde kullanılan malzemeler gösterilmiştir.

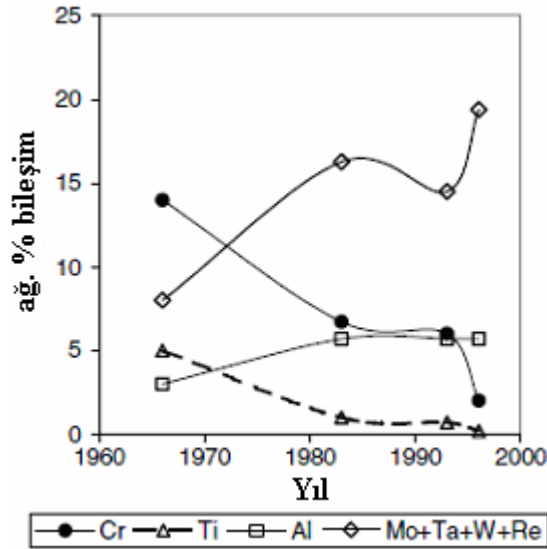


Şekil 2.11 : Turbo-jet motorun sıcaklık-basınç bölgeleri [19].



Şekil 2.12 : Turbo-jet motorlarda kullanılan malzemeler [24].

Malzeme bilimi, yüksek sıcaklıkta korozyon ve oksitlenmeye karşı mükemmel direnci, YMK kristal yapısı ile yüksek işlenebilirlik özelliklerini bir arada bulunduran Nikel elementi havacılık uygulamaları için geliştirmektedir. Yüksek sıcaklıklara dayanabilen, yüksek oksitlenme ve sürünme dirençli alaşımları gerektiren gaz türbinlerin yapısal bileşenlerinin üretiminde kullanılmak üzere bir dizi nikel tabanlı süper alaşım geliştirilmiştir. Nikel asıllı süper alaşımların çoğu yaklaşık ağırlık %50-60 nikel, ağırlık %15-20 krom ve ağırlık %15-20 kobalt içerir. Çökelme sertleşmesi içinde az miktarda alüminyum (ağırlık %1-6) ve titanyum (ağırlık %1-4) katılır. Nikel tabanlı süper alaşımlarında, alaşım elementlerinin fiziksel özelliklerinin kompozisyonel katkısı bu alaşımların 1990'ların başında teknik anlamda olgunluk düzeyine ulaşmasını sağlamıştır. 1965 yılından itibaren Nikel tabanlı süper alaşımların kimyasal kompozisyonundaki değişimi süreci içinde, alaşım içindeki krom yüzdesinin ağırlık %15'den ağırlık %3 civarına gerilemesi, alüminyum içeriğinin ağırlık %5 civarına artması göze çarpmaktadır. Şekil 2.13'de dikkat çeken bir başka nokta ise; alaşım içindeki refraktör element (tantal, molibden, renyum, tungsten) katkısının ağırlık %8'den %20 mertebesine artışıdır. Bu refraktör elementler ile alaşımlandırmada Nikel'e sıkı bağlamalarından ötürü alaşımın mukavemeti ciddi bir şekilde artar. Alaşımlandırma ile kafes yapısı içinde dağılmış refraktör elementler ile dislokasyon hareketi zorlaşır, mukavemet artar. Nikel ve refraktör elementler arasındaki atomlar arası bağlar ile malzemenin sürünme direncinde artış sağlanır. Sonuç olarak refraktör elementin bileşimdeki yüzdesi arttıkça, alaşım mukavemet kazanmakta ve sürünme direnci artmaktadır [32].



Şekil 2.13 : Nikel tabanlı süper alaşımların bileşimindeki değişim [33].

Bu değişimin nedeni, Nikel tabanlı süper alaşımın, güçlendirilirken 1100 °C civarında optimum bir sürünme dayanımı göstermesi amaçlanmaktadır. Alaşım elementleri ve bu elementlerin bütün kompozisyon içindeki üstlendikleri görevler Çizelge 2.3’de verilmiştir.

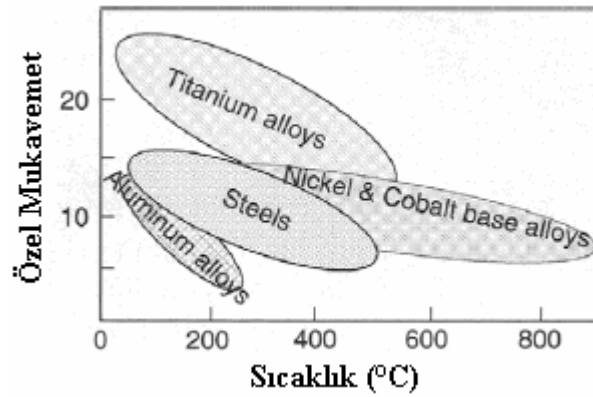
Çizelge 2.3 : Alaşım elementlerinin fonksiyonel katkıları [15].

Bileşen	Görevi	Zayıf yönü
Nikel (Ni)	Taban malzemenin (TM) temel bileşeni olup mukavemet sağlar.	Sülfür ile zararlı sonuçlar doğurabilecek etkileşime açık
Kobalt (Co)	TB temel bileşeni olup mikroyapısal kararlılık ve mukavemet sağlar.	Sülfür ile zararlı sonuçlar doğurabilecek etkileşime açık
Alüminyum (Al)	Mukavemet ve oksidasyon dayanımı sağlar.	Yüksek oranda kullanılması ergime noktasını düşürür.
Krom (Cr)	- Oksidasyon dayanımına 816 °C’ye kadar katkı - Oluşacak Al₂O₃ katmanı Al gereksinimin azaltır. - Yüksek sıcaklık korozyonuna dayanım	Düşük sürünme direnci
Tantal (Ta)	Yüksek sıcaklık korozyonu, oksidasyon direncini ve mukavemeti artırır.	—
Hafniyum (Hf), İttriyum (Y), İttriyum oksit (Y ₂ O ₃)	Oluşan Alüminyum ve Krom oksit’in yapışma özelliğini geliştirir.	Yüksek oranlarda kullanılmaları kötü sonuçlar doğurur.
Platin (Pt)	Yüksek sıcaklık korozyonu ve oksidasyon direncini artırır.	—

Titanyum, çelik, alüminyum, kobalt ve nikel elementlerinde sıcaklığın dayanım üzerindeki etkisi Şekil 2.14’de verilmiştir. Görüldüğü gibi tüm metal tiplerinde sıcaklık artışı ile dayanımda önemli ölçüde kayıplar verilmektedir. Metaller saf halde istenilen ölçüde çevresel koşullara karşı direnç gösteremezler. Bu nedenden ötürü güçlendirilmeye, dayanımlarının artırılmasına ihtiyaç duyarlar. Çizelge 2.4’de metallerin güçlendirilme mekanizmaları verilmiştir [15].

Çizelge 2.4 : Metallerin güçlendirilme mekanizmaları.

Mekanizma	Etkin Sıcaklık
Katı çözelti mukavemetlendirmesi	Yüksek sıcaklık
Çökelti sertleştirilmesi	Yüksek sıcaklık
Tane boyu kontrolü	Orta sıcaklık
ODS	Orta sıcaklık
Martenzitik dönüşüm sertleştirilmesi	Özel metaller için düşük sıcaklık
Pekleşme	Düşük sıcaklık

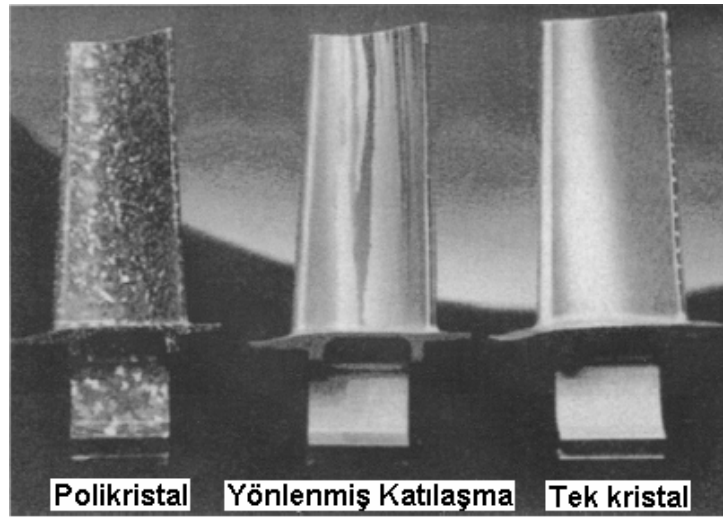


Şekil 2.14 : Çeşitli alaşım tiplerinin sıcaklık-dayanım eğrileri.

Bu alaşımlar zaman içerisinde birçok teknolojik ilerleme aşamasından geçerek geliştirilmişlerdir. γ fazlarının çökmesi ise sertleştirme, katı hal solüsyonu ile güçlendirme, yöne bağımlı olarak katılaştırma ve sürünme dayanımı, yüksek tek kristalin olarak büyütme bunlardan bazılarıdır. Kristal yapısının gelişimi Şekil 2.15’de görülebilir. Nikel asıllı süper alaşımlar esas olarak üç ana faza sahiptir;

- i. γ östenit ana fazı
- ii. Gamma üstü (γ') adı verilen Ni_3Al ve Ni_3Ti çökelti fazları
- iii. Karbür parçacıkları (%0,001-0,004 C katılmasıyla)

γ' fazı bu alaşımlarda aykırı yerleşim çiftlerinin gerilme altındaki hareketlerini güçleştirerek yüksek sıcaklık dayanımını artırır, karbürler ise yüksek sıcaklıklarda tane sınırı kararlılığını sağlarlar.[34]. Daha güvenilir ve uzun servis ömrüne sahip TBK'ların üretilmesinde tek kristal malzemelerin kullanımı daha yüksek gerinim toleransı karakteristiğine sahip MCrAlY alaşımlarının kullanılması ileri bir aşama olarak tanımlanabilir [1].



Şekil 2.15 : Değişik tane yapılarında süper alaşım türbin bıçakları [15].

Motor malzemeleri, iyi işlenmeyi sağlayacak mekanik özellikleri ve özel mukavemet değerleri ile tanımlanmaktadır. Örneğin, 1960'ların başlarında geliştirilen titanyum alaşımlar, geniş kesitli fan kanatçıklarında ve yüksek basınç kompresör rotorunda kullanılmıştır. Daha çok güç ve verim sağlamak için, türbin giriş sıcaklığı sürekli arttırılmaktadır. Bu sıcaklığın kanatçık malzemesinin ergime sıcaklığını aşmaması için, etkili iç soğutma sistemleri geliştirilmekte ve kanatçık malzeme dokusu olarak da, çatlak ilerlemesine dirençli, tekli kristal yapıya geçilmektedir. Eski teknoloji motorlarda Kobalt tabanlı malzemeler statik türbin kanatçıklarda (static vane) kullanılırdı ve şimdi yerini nikel tabanlı malzemelere bırakmıştır. Dönme hareketi yapan türbin kanatçıklarında ise sadece nikel tabanlı malzemeler kullanılmaktadır. Modern türbin motorlarında kullanılan tipik bazı malzemeler Çizelge 2.5'de gösterilmiştir [19].

Çizelge 2.5 : Modern türbin kanatçıklarında kullanılan malzemeler.

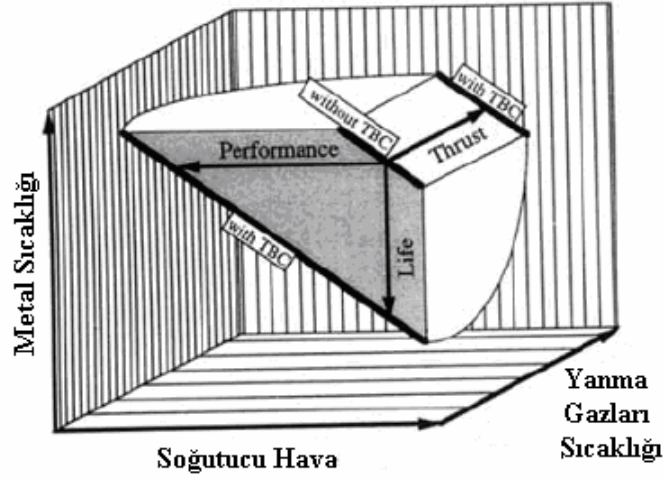
Ticari Uygulama	Malzeme Mikroyapısı		
	Polikristalin	Yönlenmiş Katılaşma	Tek Kristal
GE uygulaması	Rene 80	Rene 142	Rene N5
PW uygulaması	IN 713	PWA 1426	PWA 1484

Türbinlerdeki tüm sabit ve hareketli kanatçıklar, döküm olarak elde edilmektedir. Dövme malzemenin kullanılmamasının nedenleri, termo-mekanik özelliklerinin, sürünme ve kuvvet altında kırılma mukavemetinin, taşıma özelliklerinin döküm malzemeye göre daha düşük kalmasıdır. Son yıllarda farklı çalışma sıcaklıklarına sahip çeşitli alaşımlar geliştirilmiştir. Bunlardan en önemlilerinden IN718 süper alaşımdır. Dökümü, polikristal ve eş eksenli bir mikroyapıya sahiptir. Günümüzde IN718, sıcaklığın türbinlere göre daha düşük olduğu düşük basınç kompresörünün arka kademelerdeki sabit ve hareketli kanatçıklarda uygulanmaktadır. IN 100 ise yüksek sıcaklık mukavemetine sahip (IN 713 alaşımına göre yaklaşık çalışma üst sınırı +30 °C ve üstü), düşük yoğunluklu ($\rho=7.75 \text{ g/cm}^3$) bir özelliğe sahiptir. Bu alaşımın IN 713 ile bir başka farkı, katılaşmanın kontrol edilebilmesidir. Söz konusu malzeme, yönlenmiş katılaşma kristal yapısına sahip ise tane sınırları eş eksenli olarak merkezkaç kuvvet yönünde olmakta ve sürünme mukavemeti düşüş göstermektedir. Tek kristalli yapıda ise, tane sınırları yoktur ve bu nedenle en iyi sürünme mukavemeti gösterir. Yönlü katılaşmalı ve tek kristalli yapılanmalar için, döküm teknolojilerinde özel katılaşma teknikleri geliştirilmiştir. Şu anda bu malzemelerin en gelişmişleri tek kristalli olan PWA 1484 veya CMSX10'dır. Yüksek yoğunluk ($\rho=9 \text{ g/cm}^3$) ve IN 100'e göre +100 °C'lik bir sıcaklık üst sınırına sahiptir [35].

2.4 Termal Bariyer Kaplamanın Görevi

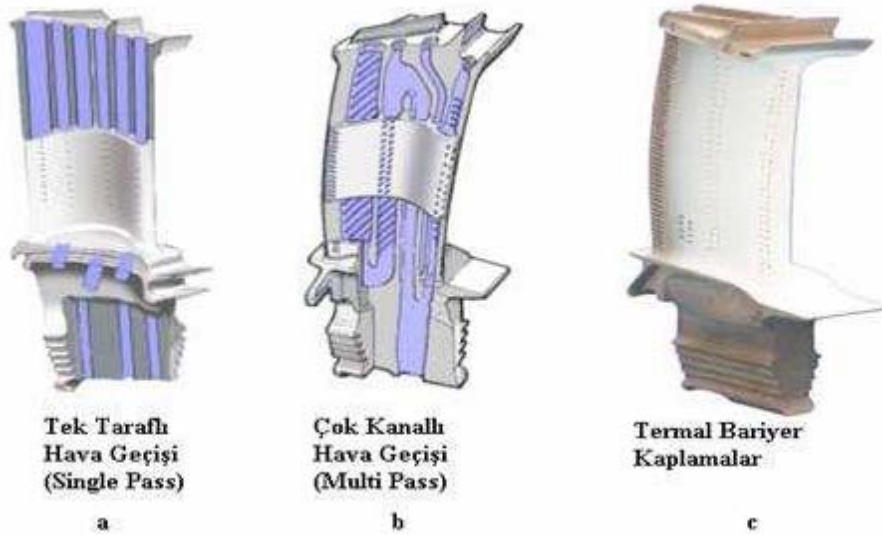
İleri teknoloji soğutma sistemleri ile 1 MW/m^2 mertebesinde ısıнын iş parçasından çekilmesi motorun ortalama veriminde, kompresör ünitesinde yanma için sıkıştırılan gazın bir kısmının soğutma için harcanması, düşüşe neden olmaktadır. TBK uygulaması ile motor performansı, Türbin Giriş Sıcaklığını (TGS) arttırarak ya da soğutma için gerekli hava debisini azaltarak sağlanmaktadır. Başka bir deyişle, Şekil.2.16'da gösterildiği gibi, türbin bıçaklarının servis ömürleri, servis sırasında

maruz kaldıkları sıcaklık düşürülerek uzatılabilir. Malzemenin servis ömrü süresi uzatılırken, soğutucu hava gereksinimi azalmasına bağlı olarak performansta artış sağlanır [1, 36].



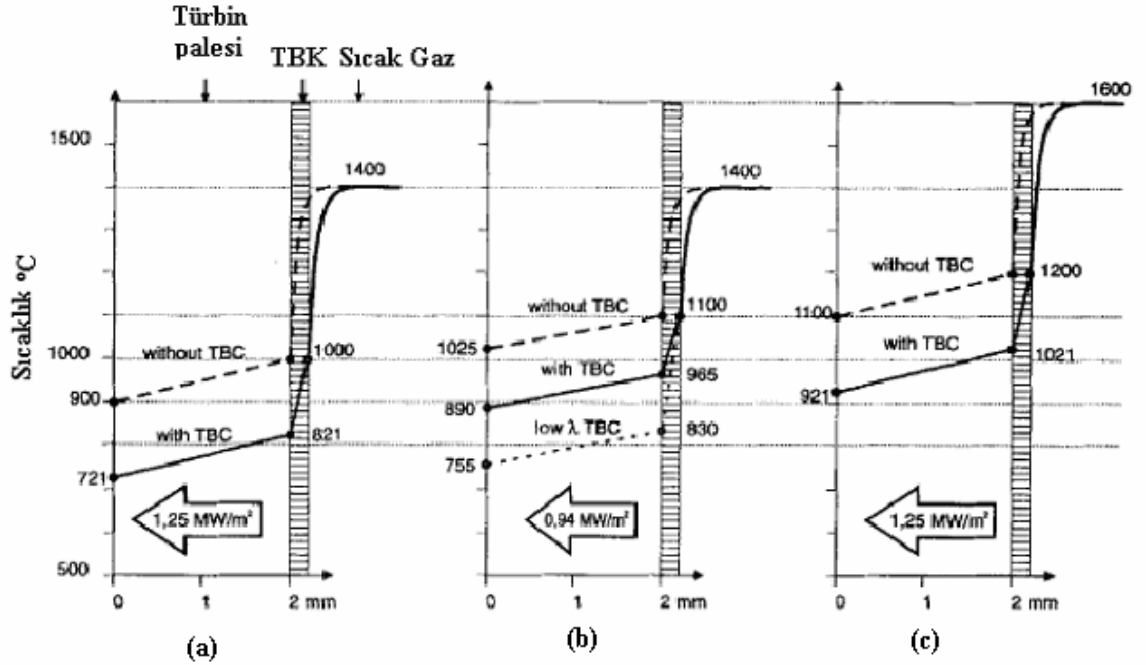
Şekil 2.16 : TBK kullanımının malzeme ömür/performansına etkisi [1].

Gaz türbin motorlarının gelişiminde çeşitli soğutma sistemlerinden yararlanılmıştır. İlk olarak Şekil 2.17 ve Şekil 2.19’da görülebileceği üzere, hava akışının türbin kanadı içindeki kanallardan geçerek soğutulması ile daha sonrasında çok sayıda kanal içinde hava geçişi ile birlikte dıştan soğutma ile bunu takiben ise çok kanallı geçiş sistemleri ile türbin kanadı soğutulmaya çalışılmıştır [37].



Şekil 2.17 : Türbin kanadı soğutma sistemleri [37].

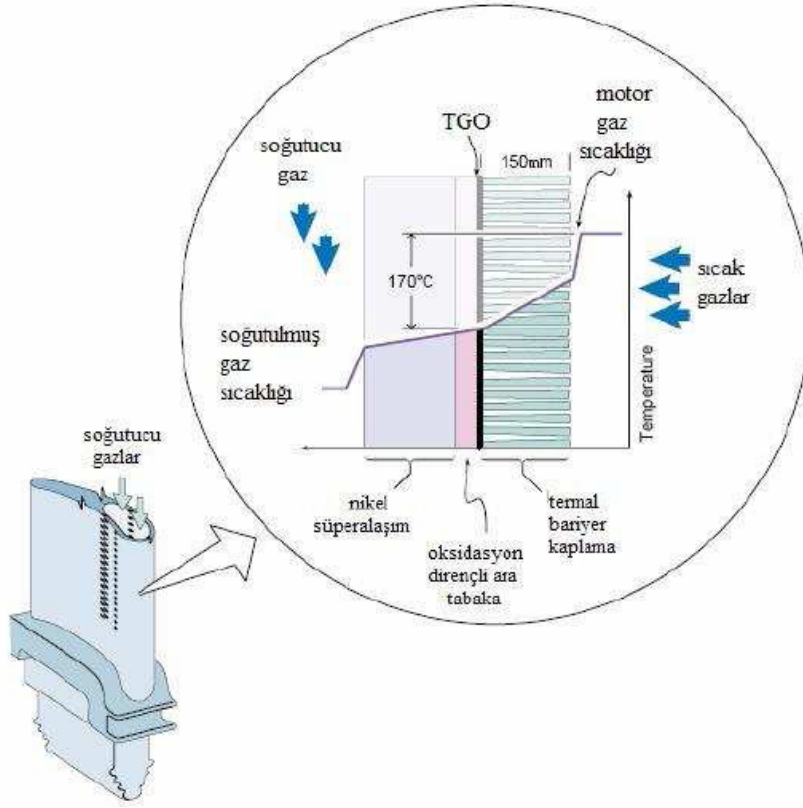
Bu tür soğutma sistemlerin çalışma prensibi kanat yüzeyi ile sıcak gazlar arasında tampon görevi yaparak soğuk hava akışı vasıtasıyla kaplama ve metal sıcaklığında düşme sağlanmaktadır.



Şekil 2.18 : TBK'nın ısı yalıtım potansiyeli [1].

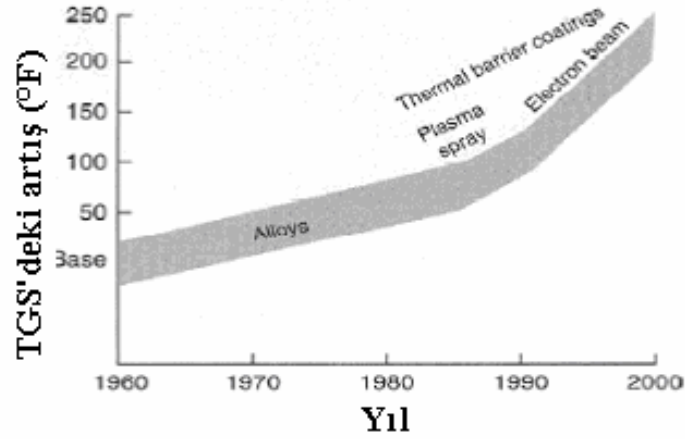
Şekil 2.18'de, TBK uygulaması, türbin kanatları için soğutucu hava gereksiniminin azalmasına ve türbin giriş sıcaklığının artmasına olanak sağladığı gösterilmektedir. TBK uygulaması ile TGS (Türbin Giriş Sıcaklığı) ve kompresör bölgesinden alınan soğutucu hava akışı azaltılmaksızın, parçanın servis ömrünün uzayacağını Şekil 2.18 (a)'da görülmektedir. Türbin bıçaklarını soğutan hava gereksiniminin %25 azaltılması ile 1,25 MW/m² yerine 0,94 MW/m² lük ısı yüzeyden alınır. Şekil 2.18 (b)'de TGS sabit tutulurken, soğutucu hava akışının azaltılması ile verim de artış sağlandığı görülmektedir. Kesikli çizgilerle görülen bölge ise termal iletkenliği şu anda kullanılan TBK'lara oranla daha düşük olan bir termal bariyer kaplamanın soğutma potansiyeline ilişkin bilgi vermektedir. Yaklaşık 135 °C'lık bir düşüş gözlenmektedir [1]. Üçüncü alternatif olan TGS sıcaklığının, türbinin soğutulma hızını azaltmaksızın, artırılması Şekil 2.18 (c)'de görüldüğü gibi TBK ile mümkündür. Fakat bu durumda TBK'nın yüzeyden kalkması ya da kısmi olarak ayrılması ile taban malzeme normal şartlarda maruz bırakılmaması gereken yüksek sıcaklıklar ile karşılaşacak ve büyük risk oluşacaktır. Termal bariyer kaplamaların

hata türleri ve mekanizmalarının anlaşılması ve araştırılması bu açıdan büyük önem taşımaktadır [4].



Şekil 2.19 : Soğutma kanallı bir türbin kanatçığı kesiti [38].

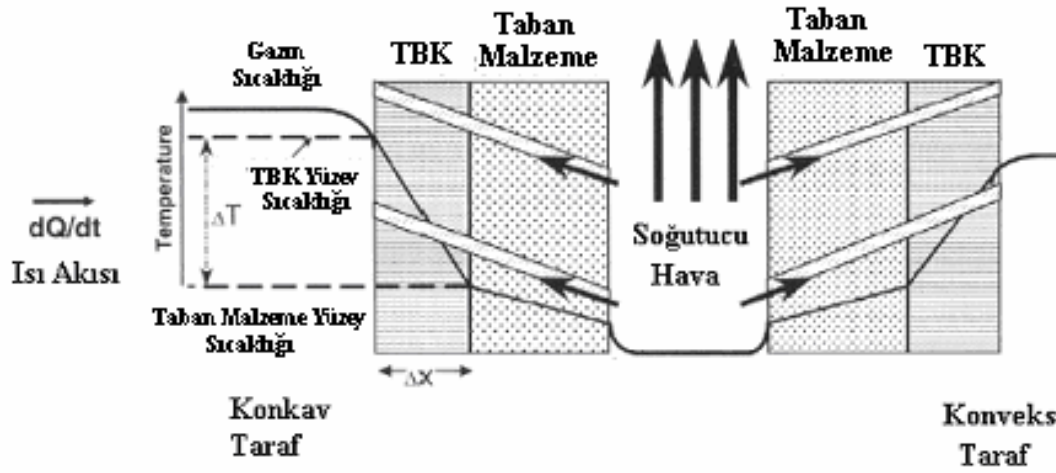
Günümüzde özellikle modern hava motorlarında çalışma verimini artırmak için işlem sıcaklığını artıracak uygulamaların araştırılmasına devam edilmektedir. Düşük emisyon ve yüksek verimlilik için yanma odasının yüksek sıcaklıklarda olması beklenmektedir. Ayrıca türbin giriş sıcaklığındaki artış yakıt ekonomisine de katkı sağlamaktadır. Termal bariyer kaplamaların gaz türbinleri üzerindeki en önemli katkısı kullanım sıcaklığını arttırmasıdır. Kullanım sıcaklığının yükselmesi türbin ya da motorun verimini doğrudan etkiler. Bu yönde, 1965 yılından 1985 yılına kadar kullanılan nikel esaslı çeşitli tek kristallerin malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar Şekil 2.20’de görüldüğü üzere, parçaların sürünme ve yorulma dirençleri artmış ve 80 °C’lik bir kullanım sıcaklığı artışı sağlanabilmiştir.



Şekil 2.20 : Türbin ve motorların kullanım sıcaklığındaki artış [11].

Bu tarihten sonra gelişim süreci, Şekil 2.19 ve Şekil 2.21’de ısı yalıtım mekanizması şematik olarak gösterilen TBK uygulaması ile devam etmiş ve türbin kanatlarının kullanım sıcaklığında 200 °C’ye varan artışlar sağlamıştır. Bu durumda motorun verimliliği % 6-12 arası artış göstermiş olup, bir motordan yılda 250.000\$ civarında tasarruf yapılabilir [39]. Yine termal bariyer kaplamaların kullanılmasıyla oksitlenme direnci artmış ve sürünmeden ileri gelen hasarlar en alt seviyeye indirilmiştir. Bunun yanında TBK kullanımıyla parça üzerindeki farklı sıcaklık bölgeleri azaltılmış, böylece malzemenin termal yorulma süresi uzatılmıştır [15]. Termal yorulma süresinin uzaması parça üzerine kaplanan seramik malzemenin termal iletkenliğinin düşük olmasının bir sonucudur. Düşük termal iletkenliğe sahip seramik tabaka, ani ve süreksiz sıcaklık artışlarına metalik tabakalardan daha yavaş tepki vererek, sıcaklık artışı alt tabakada (korunan metal) daha yavaş olacaktır. Böylece termal bariyer kaplamalar ani sıcaklık artışlarının etkisinin parça üzerinde hissedilmesini önleyerek termal yorulma süresini uzatır.

Şekil 2.21’de tipik TBK katmanları görülmektedir. Burada seramik katmanın düşük termal iletkenliğine bağlı olarak kaplama kalınlığı boyunca 200 C°’a varan ısı yalıtımı aşağıdaki şekilde ifade edilebilir **(2.1)**.



Şekil 2.21 : Termal bariyer kaplama kesit görüntüsü [15].

$$\frac{\partial(iQ_x + jQ_y + kQ_z)}{\partial t} = -KA(i \frac{\partial T}{\partial x} + j \frac{\partial T}{\partial y} + k \frac{\partial T}{\partial z}) \quad (2.1)$$

K =termal iletkenlik, i, j, k birim vektörler ve x, y, z kartezyen koordinatlardır.

$\partial Q / dt$, A kesitinden X kartezyen koordinatı boyunca geçen ısı akısıdır. Malzeme kesit alanı anlamında düşünüldüğünde denklemi sadece kalınlığı belirten x yönü boyunca akan ısı akısını belirtmesi için tek boyutta aşağıdaki şekilde indirgeyebiliriz (2.2).

$$\frac{dQ}{dt} = -KA \frac{dT}{dx} \quad (2.2)$$

Kalın kaplamalar için yukarıdaki dT / dx ifadesi $\Delta T / \Delta x$ şeklinde ifade edilebilir. Burada ΔT , Δx (kaplamanın kalınlığı) boyunca sıcaklıktaki düşmeyi ifade etmektedir. Denklem aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir (2.3).

$$\Delta T = \frac{1}{KA} \Delta x \frac{dQ}{dt} \quad (2.3)$$

Yukarıdaki denklemden çıkan önemli dört sonuç;

- Sonuç olarak gelişen kaplama teknolojisine ek olarak soğutma kanallı türbin kanatlarının üretilmesi ve kanatlar üzerinde yapılan aerodinamik çalışmalar neticesinde altlık ile sıcak gaz yüzeyi arasında 100–300 °C bir azalma sağlanmıştır.

- Metalik katmanın görece olarak yüksek termal iletkenliğinden ötürü bu katmanda meydana gelen sıcaklık azalması ihmal edilebileceğinden Δx sadece seramik katmanın kalınlığını ifade etmek de kullanılır.
- Seramik katmanın termal iletkenliği ne kadar düşük olursa sıcaklık azalması o kadar yüksek olur.
- Seramik katmanın kalınlığı ne kadar fazla olursa sıcaklık azalması (ΔT) o denli yüksek olur.

Isıl yalıtım mekanizması ve teknolojik anlamda sağladığı faydalar anlatılan termal bariyer kaplamalar genel olarak;

- 0.1-0.2 mm kalınlığında bağlayıcı kaplama (genellikle MCrAlY veya Pl-Aluminit)
- Ağırlıkça 7-8 Y_2O_3 ile dengelenmiş 0,4 mm kalınlığında seramik ısı yalıtım katmanı

Bu kaplamalar motordaki sıcak gazlarla metal parçalar arasında bir bariyer oluşturarak aşağıdaki faydaları sağlar:

- Motor performansını artırır (motorlarda sıkıştırma oranının artırılmasına olanak sağlarlar)
- Düşük parça sıcaklıkları
- Soğutma için daha az hava ihtiyacı

2.5 Termal Bariyer Amaçlı Seramik Kaplamaların Üretim Yöntemleri

Enerji üretim gaz türbinleri ya da sivil-askeri havacılık alanlarında kullanılan TBK'lar birçok yönüyle benzer olup, üretim yöntemleri yapısal bileşeni oldukları motorun hangi bölgesinde çalıştıklarına bağlı olarak değişir. Şekil 2.22'de açıklayıcı olması bakımından helikopter, turbo jet-motoru ve gaz santrali yüksek basınç türbinine ait paleler görülmektedir. TBK'ların ısı yalıtım katmanının oluşturulmasında en genel olarak kullanılan yöntemler APS ve EP-PVD yöntemleridir. Bu yöntemlerin servis parçasının çalışma şartlarına uygun olarak birbirlerine karşı çeşitli üstünlük ve kısıtları vardır.



Şekil 2.22 : Enerji, turbo-jet ve helikopter motoru türbin paleleri [1].

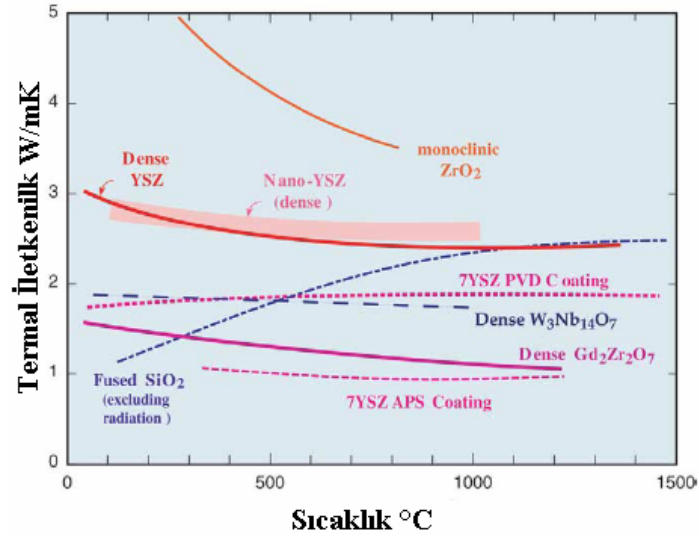
TBK'nın üretilmesinde APS (Atmosferik Plazma Sprey) yöntemi türbinlerin sıcak bölgelerinde çalışan türbin kanatçıkları, yanma hattı bileşenleri gibi parçalar için sıkça kullanılan bir yöntemdir. Daha yüksek sıcaklık ve dönme hareketinden ötürü oluşan kuvvetlerin eşliğinde çalışan türbin paleleri için ise, kolonsal mikroyapıya sahip stres ve termal şok toleransı yüksek EB-PVD kaplamalar daha uzun servis ömrü süreleri sergilemektedirler [1]. Çizelge 2.6'da APS ve EB-PVD yöntemleri ile üretilmiş TBK'lar çeşitli yönleriyle karşılaştırılmaktadır.

Çizelge 2.6 : APS ve EB-PVD kaplamaların kıyaslanması [15].

Karakteristik Özellik	APS	EB-PVD
Yüzey özelliği	Parlatma ile düzeltilebilir	Mükemmel
Bağlanma katmanı yüzey pürüzlülüğü	Kumlama niteliğinde	Düzgün
Bağlanma mekanizması	Mekanik	Kimyasal
Kullanılabilir alaşım çeşitliliği	Yüksek	Sınırlı
Uygulanabilir kalınlık	0.2-3 mm	0.1-0.3 mm
Kaplama kaynağı	Hareket edebilir	Sabit olmalı
Parça geometrisine uyum	Uyumlu	Masraflı
Yatırım maliyeti	Düşük	Yüksek

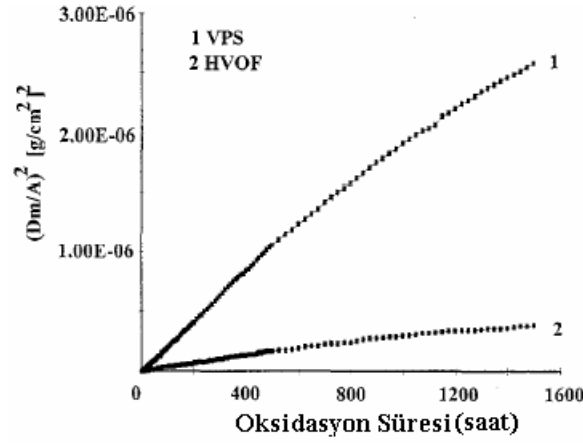
Atmosferik plazma sprej (APS) TBK üretiminde EB-PVD'ye göre daha düşük termal çevrim dayanımı sağlar; fakat uygun maliyetli, Şekil 2.23'de görülebileceği gibi daha düşük termal iletkenlik değeri, yüksek birikim oranı ve verimi APS tekniğinin yaygın bir teknik haline gelmesini sağlamıştır. Seramik kaplamalar için porozlu yapı yoğun yapıya göre daha fazla gerilme toleransı sağlar ve bu sayede termal çevrim-şok dayanımı daha iyi, termal iletkenlik değeri daha düşük olur. YSZ

termal bariyer kaplamaların yüksek termal çevrim ömrü ve düşük termal iletkenlik için %15 ve üzeri oranda porozite ile üretilmeleri makuldür.



Şekil 2.23 : YSZ'nin üretim yöntemine göre termal iletkenliği [40].

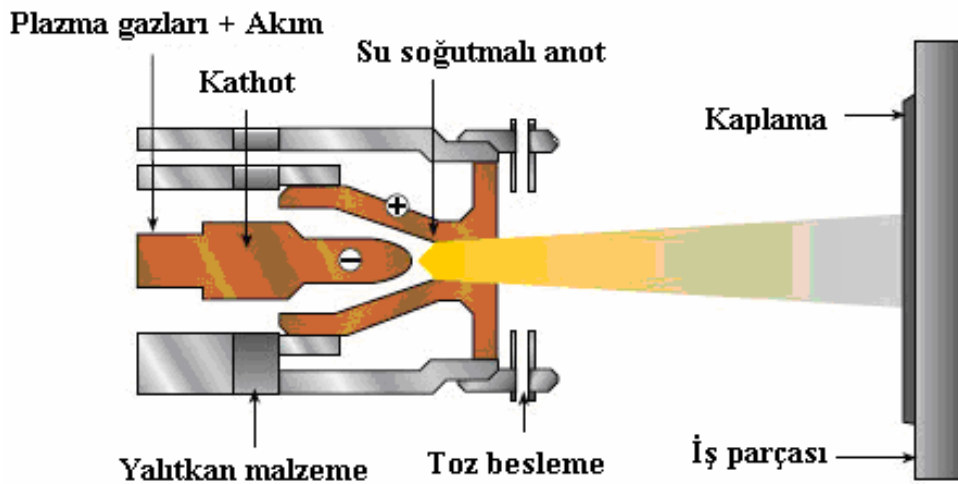
Metalik bağlanma katmanının üretilmesinde ise VPS ve HVOF teknikleri tercih edilmektedir. Plazma alev sıcaklığı $1,5 \times 10^4$ K'e erişebilir. Plazma sprey işlemi sırasında seramik veya metalik partiküller plazma alevinin içine enjekte edilerek hızlandırılır ve erimiş partiküllerin altlık yüzeyinde birikmesi sonucu lamelli bir yapı oluşur. APS ile yapılan kaplamalar genellikle çok yüksek çalışma sıcaklığı, düşük partikül hızı, yüksek oksit içeriği ve hızlı soğumaya bağlı olarak porozite ve mikroçatlak barındırırken, bağlanma katmanından yoğun olması ve oksit içermemesi beklenir. HVOF ve VPS yöntemlerinin her ikisi de bu gereksinimleri karşılar; fakat birbirleriyle kıyaslandıklarında HVOF maliyet anlamında VPS'den önde, ürün karakteristiği olarak oksidasyon direnci, bağ mukavemeti anlamında ise VPS ile benzer durumdadır [27, 28].



Şekil 2.24 : VPS ve HVOF üretimi MCrAlY oksidasyon analizi [28].

2.5.1 Atmosferik plazma sprej (APS)

Plazma sprej kaplama teknolojisi, termal sprej başlığının bir alt grubu olarak ele alınabilir. Plazma sprejin ilk endüstriyel uygulamaları 1960'lı yıllar da havacılık sahasında görülmüştür. Kaplama teknolojisinde iş parçası yüzeyine biriktirilmek istenen metalik, seramik, karbür, oksit veya kompozit karakterli tozların plazma enerjisinde ergitilmesi esastır. Plazma, sürecinin temel enerji kaynağıdır. En yalın haliyle plazma, bünyesinde eşit sayıda serbest elektron ve pozitif iyon bulunduran, genellikle maddenin 4.hali olarak nitelenen yüksek enerji seviyesine yükseltilmiş bir gaz buharı olarak tarif edilebilir. Plazma oluşumu için gaz kütlesine elektrik aracılığı ile enerji vermek gereklidir. Plazmanın en önemli avantajı, çok yüksek sıcaklığa çıkabilmesi ve maddelere iyi ısı transferi sağlamasıdır.



Şekil 2.25 : APS prosesinin şematik gösterimi [41].

Plazmanın yüksek ısı ve bu yüksek ısıyı iletme yeteneği, yüksek ergime noktasına sahip seramik ve metal esaslı alaşım tozlarının kaplama uygulamalarında

kullanılmasına olanak sağlar. Seramikler, yüksek aşınma ve sertlik özellikleri, ham maddesinin yaygınlığı ve ucuzluğu, korozyon, oksidasyon ve termal özelliklerinin avantajıyla önemli bir kaplama malzemesi grubunu temsil etmektedir. Bu malzemelerin kaplama uygulamalarında kullanılabilirliği/ergitilebilirliği ancak çok yüksek sıcaklıklarda mümkündür. Plazma, Şekil 2.25’de şematik olarak gösterilmiş kaplama tabancası içerisinde su soğutmalı bakır anot ile katot arasında oluşturulan yüksek voltaj doğru akım içerisinde plazma gazları olarak nitelendirilen Ar, H₂, N₂ ve He gazının geçirilmesiyle elde edilir. Plazma gazlarının elektrik arkı içerisinde nötr durumları bozulur, iyonizasyonlar sonucu 15.000°K kadar çıkan yüksek sıcaklık oluşumu sağlanır. Kaplama tozları, plazma alevinin içerisine, Argon gazı yardımıyla beslenir. İyonize gaz içerisinde ergiyen tozlar, çok hızlı bir şekilde önceden hazırlanmış altlığın/iş parçasının yüzeyine püskürtülür. Yüzeye çarpan ergimiş veya yarı ergimiş tozlar/partiküller yassılaşır (flattening), lamelli bir hal alır ve çok ani soğumayla (hızlı katılaşma) (10^{-6} K/sn) katılaşır.

2.5.1.1 Maddenin plazma hali

Plazma, Kimya ve Fizikte “iyonize olmuş gaz” anlamına gelmektedir. İyonize gaz için kullanılan plazma kelimesi 1920’li yıllardan beri fizik literatüründe yer etmeye başlamıştır. Kendine özgü niteliklere sahip olduğundan, plazma hali maddenin katı, sıvı ve gaz halinden ayrı olarak incelenir. Katı bir maddede moleküllerin hareketi çok azdır, moleküllerin ortalama kinetik enerjisi herhangi bir yöntemle (örneğin ısıtarak) arttırıldığında önce sıvı sonra da gaz faz dönüşümü olur ki gaz fazında elektronlar gayet hızlı hareket ederler. Eğer gaz halinden sonra da ısı verilmeye devam edilirse iyonlaşma başlayabilir, elektronlar çekirdek çekiminden kurtulup ve serbest bir elektron uzayı meydana getirerek maddeye yeni bir form kazandırır. Yeterince ısıtılmış gaz içinde iyonlaşma defalarca tekrarlanır ve serbest elektron ve iyon bulutları oluşmaya başlar. Fakat bazı atomlar nötr kalmaya devam eder. Oluşan bu iyon, elektron ve nötr atom karışımı, plazma olarak adlandırılır.

İyonize olma durumu, en az bir elektronun atom ya da molekülden ayrıldığı anlamına gelir. Serbest elektrik yükü sayesinde plazma yüksek bir elektrik ve termal iletkenliğe sahip olur ve elektromanyetik alanlardan kolaylıkla etkilenir. Mikroskobik açıdan plazma, sürekli hareket eden ve etkileşen yüklü parçacıklar topluluğu olarak ifade edilir. Plazma içinde nötr atom ya da moleküllerin olması

plazma halini değiştirmez. Plazmanın birim hacmi içindeki negatif yüklü parçacıkların sayısı (genelde elektronlar) pozitif yüklü parçacık sayısına (genelde iyonlar) yaklaşık olarak eşit olduğundan, plazma elektriksel olarak nötrdür.

İlk bakışta plazma halinin, özellikleri açısından gaz halinden çok farklı olmadığı izlenimi oluşmaktadır. Oysaki plazma gaz halinden çok farklı ve önemli özelliklere sahiptir. Plazmanın temel karakteristik özellikleri aşağıda verilmiştir,

- Plazma elektriksel olarak nötrdür ve çok iyi bir ısı ve elektrik iletkenidir. Bazen gümüşün ve bakırın iletkenliğinden 100 kat daha fazla iletkenlik gösterebilmektedir. Burada şu da belirtilmelidir ki normal gazlar yalıtkandır.
- Plazmanın içinde bir noktada bir pertürbasyon oluşursa, bu pertürbasyonun etkisi tüm plazmaya elektromagnetik dalga hızı ile taşınır. Gaz halinde bu taşınım, akustik dalgaların hızıyla, akustik sinyalin taşınımına benzer. Gazların taşınımı sırasında parçacıklar arasındaki çarpışma kısa mesafelidir. Plazmanın taşınımı durumunda ise yüklü parçacıklar arasındaki etkileşim elektromagnetik dalgalar yardımıyla uzun mesafede olur.
- Plazma elektriksel olarak nötr olmasına rağmen elektrik ve manyetik alanlarla etkileşebilir.
- Plazma koşullarındaki kimyasal reaksiyonlar (plazma-kimyasal reaksiyonlar), gaz fazındaki kimyasal reaksiyonlardan büyüklük mertebesi açısından çok daha hızlıdır.

2.5.1.2 Plazma kaplama sistemi bileşenleri

Plazma sprej sistemi Şekil 2.26’da temsili olarak görülen; güç ve toz besleme üniteleri, gaz hattı, soğutma sistemi, sprej tabancası ve kontrol ünitesinden meydana gelmektedir.



Şekil 2.26 : APS sistemi bileşenleri.

Kontrol ünitesi programlanabilir lojik kontrol temelli olup, bu ünite ile plazma sistemi üzerinde hassas ve tekrarlanabilir yarı-otomatik kontrol, görüntüleme yapılabilir. Sulzer-Metco 9MC kontrol ünitesi birçok gazla uyumlu olup plazma sprej parametrelerini argon, azot, helyum, argon/hidrojen, azot/hidrojen, azot/helyum gazlarının basınç ve debisi, kaynak akımı ile kontrol etmektedir.

Güç ünitesi, kaplamaların kalitesi üzerinde doğrudan etkisi bilinen plazma ark gücü için gerekli akımı sağlayan ünedir. Erken dönemlerde plazma sprej sisteminin gücü 40 kW iken daha sonraları 80 ve 120 kW'lık güç üniteleri kullanılmaya başlamıştır. Güç ünitesi gerekli akımı amper kontrollü olarak sağlamaktadır.

Plazma sisteminde kullanılan gazların fonksiyonu, püskürtülen toz formundaki kaplama malzemesini eritmek, hızlandırmak ve kaplama yüzeyine taşımaktır. Ayrıca parçacıkların etrafını sarma ve atmosferin kimyasal etkisinden sıcak yüzeyi koruma görevi de vardır. Plazma sprej kaplama teknolojisinde kullanılan gazlar, farklı ısı kapasiteleri, farklı iyonlaşma özelliği ve atomlarına ayrışma özellikleri gösterdiklerinden dolayı önemlidir. Kaplama prosesinde kullanılan plazma gazları Ar, N₂, H₂ ve Helyum dur.

Toz besleme ünitesinin sistemdeki görevi, farklı yöntemlerle üretilen ve farklı akış özellikleri gösteren tozları plazma alevi içerisine taşımak, toz besleme oranının kesin ölçümü, görüntülenmesi ve toz besleme oranında tekrarlanabilirliği sağlamak şeklinde özetlenebilir. Tozların düzenli ve istenen miktarlarda eritme ortamına taşınması homojen kalınlık ve kaliteli bir tabaka oluşturulması ve tekrarlanabilirlik

için önemlidir. Tozların taşınmasında genellikle azot (N₂) veya argon (Ar) gazları kullanılır.

Plazma sprey tabancası, prosesin temel bileşenidir. Plazma enerjisinin üretilmesi ve aktarılmasındaki tüm süreçler tabanca içinde oluşur. Plazma tabancasının tip, dizayn ve g özelliklerinin kaplama mikroyapısı ve kaplamanın birikme verimi (depositon efficiency) zerinde doğrudan etkili olduğu bilinmektedir.

Plazma spreyn varyasyonları, temelde aynı fiziksel prensip ile çalışmaktadır. Sınıflandırma kaplama işleminin yapıldığı ortama göre gelişmektedir. Kaplama tabancası, açık atmosfer ortamı ve basıncında bulunuyorsa atmosferik plazma sprey (APS), eğer inert gaz veya vakum altında bulunuyor ise, inert plazma sprey (IPS) ve vakum plazma sprey (VPS, LPPS) olarak isimlendirilir.

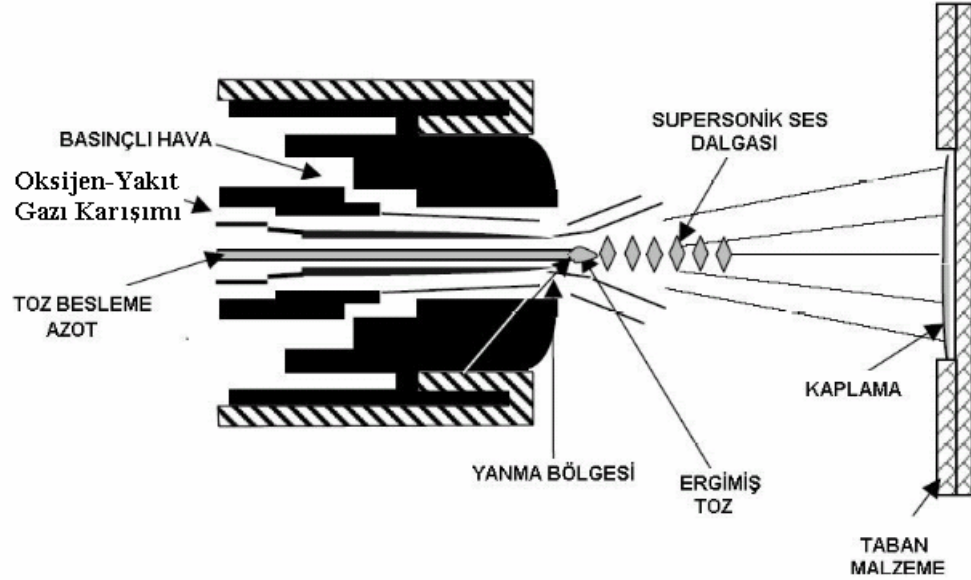
2.5.2 EB-PVD

EB-PVD yüksek basınçlı türbin bölgesi pale ve kanatçıklarına seramik ısıl bariyer kaplaması uygulamak için kullanılan, kaplanacak malzemenin ergitilerek vakum altında buharlaştırılması ve taban malzeme üzerine biriktirilmesi ile gerçekleştirilen bir kaplama tekniğidir. Diğer yöntemlerle üretilen kaplamalarla karşılaştırıldığında EB-PVD kaplamalarının yüksek dayanıklılığı sebebiyle daha önce söz edildiği gibi türbinlerin yüksek basınç bölgelerinde kullanılan bir kaplamadır. EB-PVD güçlü mekanik bağ (temelinde kimyasal bağlanma mekanizması vardır), biçimini kaplama kalınlığı boyunca koruyan mikroyapı ve kaplama sonrası elde edilen çok düzgün yüzey gibi özellikleri ile ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemde üretilen kaplamalar termal şoklara ve mekanik gerilmelere çok iyi dayanım sağlayan kolonsal mikroyapı formuna sahiptirler. Bu kaplamalar yüksek gerilme mukavemeti göstermekte olup yüksek sıcaklık oksidasyonuna dayanımından dolayı havacılık endüstrisinde en zor mekanik ve termal şartlar altında çalışan yüksek basınçlı türbin bileşenlerine uygulanır.

2.5.3 HVOF

Yüksek hızlı olarak nitelendirilen HVOF sisteminde şekil 2.27’de şematik olarak gösterildiği gibi, tabancanın yanma odasında yakıt, (propan, propilen ve hidrojen) oksijen ile yanmaktadır ve plazma prosesinden farklı olarak toz yanma odasından geçerek ısıtılmakta ve namlu çıkışına yönelerek taban malzemeye ulaşmaktadır.

HVOF (Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt) sprej yönteminde, kaplama malzemesi olan tozlar, plazma sprej yöntemine göre daha az ısı enerjisi alarak, daha yüksek bir hızla, önceden yüzey hazırlığı yapılmış taban malzemeye püskürtülür. Yüzeye daha yüksek bir kinetik enerjiyle çarpan partiküller, daha yoğun ve yüzeye daha iyi yapışan kaplamalar üretilmesine olanak tanır.

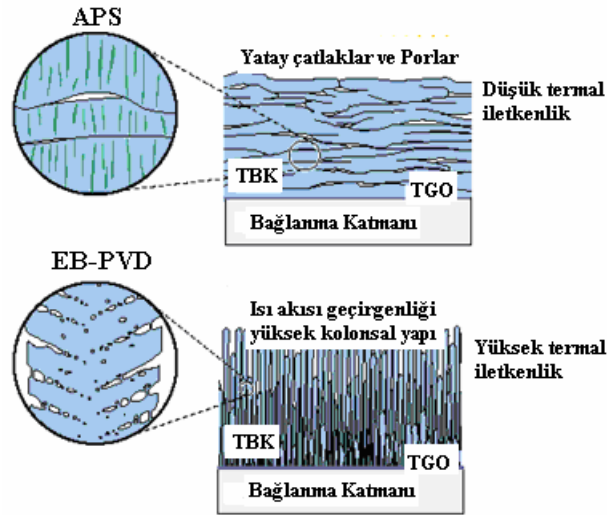


Şekil 2.27 : HVOF prosesi şematik gösterimi [42].

Yanıcı gaz basıncı 60-90 psi arasında değişebilir. Bunun sonucu olarak püskürtme hızı da değişeceğinden kontrollü olarak sık dokulu ve sert kaplamalar yapmak mümkündür. Alev sıcaklığı 2500-3000 °C civarındadır. Partikül hızı 600-1000 m/sn dir [43]. Partikül namlu çıkış hızında ulaşılan bu değer, termal sprej ailesi içinde ulaşılan en yüksek hızdır. Bu proses ile yapılan kaplamaların yapışma direnci diğer termal sprej yöntemlere göre daha yüksektir (>70 MPa). Kaplama kalınlığı uygulamaya bağlı olarak 0.2-2 mm. arasında değişmektedir. HVOF ile yapılan kaplamalarda kullanılan malzemeler; Karbürler (Tungsten karbür, Krom karbür) Nikel-Krom alaşımları, paslanmaz çelik, Al-Bronz, Süper alaşımlar (Inconel, Hastelloy C, Triballoy 800, Stellite, MCrAlY). Bu sistemin dezavantajı olarak aşırı gaz tüketimi ve çalışma parçasının diğer yöntemleri göre daha çok ısınmasını, ergime noktası yüksek metal ve metal alaşımları, seramiklerin kullanılamaması olarak sayılabilir.

2.5.4 TBK'ların üretim yöntemlerine göre karşılaştırılması

APS yöntemi ile üretilmiş TBK'ların yüzeyden kalkma (spallation) dayanımı EB-PVD ile üretilen termal bariyer kaplama tabakalarından daha düşüktür. APS tekniğiyle üretilmiş TBK'lara nispeten çok daha yüksek gerilme toleransına sahip kaplamaların üretilbildiği EB-PVD bu özelliğini birbirinden bağımsız olarak gelişen kolansal büyüme morfolojisine borçludur. Kolansal yapının bir diğer avantajı da nispeten daha yüksek termal genleşme katsayısı ile taban malzeme ve bağlanma katmanına uyum göstermedir. Bu sebeplerden EB-PVD kaplamalarının uçak parçaları için özellikle uçak motoru yapısal bileşenleri içinde en yüksek mekanik ve termal zorlama altında çalışan yüksek basınçlı türbin paleleri için tercih edilir bir kaplama türüdür.



Şekil 2.28 : APS ve EB-PVD ile üretilmiş kaplamaların karşılaştırılması [38].

Şekil 2.28’de mikroyapı karakteristiği görülen plazma sprej ile üretilen kaplamalar oda sıcaklığında 0.8-1.0 W/mK ısı iletkenlik değerine sahiptir. Bu değerler ısı iletkenliği 1.5-1.9 W/mK olan EB-PVD kaplamalardan oldukça düşük olmakta ve APS kaplamalar çok daha üstün bir termal koruma sağlamaktadır. Bu şartlar altında birbirine göre üstünlükleri ve kısıtları olan iki yöntem söz konusudur. Bu kaplama yöntemlerinin her ikisinin de üstün özelliklerine göre uygulama alanları mevcuttur.

APS, VPS, LPPS, HVOF yöntemlerinin tümü ile bağlanma katmanını oluşturmak mümkündür; fakat bağlanma katmanından beklenen yüksek oksidasyon direnci, kaplamanın yüksek yoğunluğu ve düşük maliyet gibi özellikler HVOF seçeneğini öne çıkarmaktadır. İlk yapılan kaplamalar APS yöntemiyle gerçekleştirilirken, daha

sonra yüksek oksidasyon ve porozitenin giderilmesi amacıyla işlem vakum altında ya da inert gaz destekli ortamlarda gerçekleştirilmiştir (VPS). Ancak VPS sistemi zaman, maliyet ve uygulanabilirlik açılarından değerlendirildiğinde HVOF'un gerisinde kalan bir süreçtir. Bu yöntemin üstünlüğü, tozları plazma sprey yönteminden daha düşük sıcaklıklarda fakat çok daha yüksek hızlarda, plastik durumda püskürterek VPS kadar yoğun ve düşük oksit içerikli katmanlar üretebilmesi, bunun yanında maliyetinin ve işlem süresinin daha düşük olmasıdır. Sonuç olarak HVOF işlemi ile hedeflenen yapışma ve korozyon direnci son derece yüksek kaplamalar elde edilebilir [17, 27, 40].

2.5.5 Kaplama konfigürasyonları ve tercih nedenleri

Şimdiye kadar anlatılandan anlaşılacağı üzere türbin motorlarının farklı bölgelerine, farklı malzemeler kullanılarak ve farklı korunma ihtiyaçlarına uygun olarak değişik tipte kaplamalar uygulanmaktadır. Kaplama tarafında sistem değerlendirildiğinde, yüksek ısı akısına karşı malzemeyi korumak için kullanılan Termal Bariyer Kaplama malzemesi, İttriyum-Stabilize Zirkonyum'un görevidir. TBK'nın görevi türbin kanatçıklarının maruz kaldığı ısı akısını azaltarak, motorun daha yüksek sıcaklıklarda çalışmasına olanak vererek, motor verimini arttırmaktır. YSZ iyi bir termal yalıtkan malzeme olup, ısı iletkenliği 1-2 W/mK seviyelerinde üretim prosesine bağlı olarak değişmektedir. TBK'lar taban malzemeye bağlanma katmanı olmaksızın uygulanamazlar. Bağlanma katmanına yüklenen görev, alt malzemeyi oksidasyondan korumak, seramik kaplama ile taban malzemenin termal genleşme katsayıları arasındaki farkı dengelenmektir ve YSZ'nin yüzeye mekanik olarak kilitlenmesi için yüzey hazırlamaktır. Bağlanma katmanı olarak bilinen oksidasyon direnci yüksek kaplama tiplerini özetleyecek olursak [19] :

MCrAlY (M= Ni ve/veya Co) kompozisyonundaki metalik kaplama üretmek için en ucuz yöntem Atmosferik Plazma Sprey yöntemidir. Buna rağmen; bu yöntemle üretilen kaplamalar üretim esnasında oksitlenemeye başlar ve diğer yandan yeterince yoğun değildir. Bundan dolayı; APS yöntemiyle üretilmiş MCrAlY kaplamaların oksidasyon direncini arttırmak için yüzeyleri Alüminyum ile kaplanır. HVOF ve VPS yöntemleri ile daha gelişmiş özellikleri sahip MCrAlY kaplamalar üretilebilir. Bu iki yöntemde APS üretimi MCrAlY kaplamalar göre daha yoğun ve daha az oksit içerikli kaplamalar üretilmektedir. HVOF tekniğinde üretim maliyeti APS ile aynı

seviyede VPS'ye göre ise oldukça ucuzdur. Ek olarak HVOF tekniği ile üretilmiş kaplamalarla VPS (LPPS) ile üretilmiş kaplamaların oksit içeriği ve oksidasyon karakteristiği benzerlik göstermektedir [27, 28]. Diğer bir MCrAlY kaplama yöntemi Fiziksel Buhar Biriktirme özellikle EB-PVD yöntemidir. Bu teknik ile üretilmiş kaplamalar yüksek performans özelliklerine sahiptir. Bunun nedeni temiz ve yoğun olmalarıdır. En zor şartlar altında çalışan türbin bölgelerine uygulanırlar.

Alüminyum difüzyon kaplamaları; bu tip kaplamalar Alüminyum, Nikel ve Kobalt bileşiminde intermetaliklerdir. Bu kaplamalar, kaplanacak malzemenin 760 °C ile 1100 °C arasında ısıtılması ve Alüminyum içeren malzemenin sıcak yüzeye beslenmesi ve yüzeye difüze olmasıyla oluşturulmaktadır. Alüminyumun yüzeye toz halinde veya buharlaştırılarak difüze edilmesi sağlanabilir.

Soy metal ile güçlendirilmiş alümina kaplamalar; Bu tip kaplamalar normal Alüminyum difüzyon kaplamalara oranla soy metal ilavesi, çoğu zaman Platin (Pt) ile daha iyi performans göstermektedirler. Soy metal kaplama normal şartlarda Alüminyum difüzyon kaplamadan önce oluşturulmaktadır. Sözü edilen kaplama tiplerine dair ticari örnekler Çizelge 2.7'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.7 : Oksidasyon direnci yüksek kaplamalara dair ticari örnekleri.

Ticari Örnek	MCrAlY (EB-PVD)	Aluminit (NiAl)	Platin Aluminitler (PtAl)
GE Uygulaması	-	CF6-80 1. seviye Türbin kanatçığı	CF6-80 1. seviye Pale
PW Uygulaması	PW2000 1.seviye Pale	V2500 1. seviye Pale	-

Oksidasyon direnci yüksek kaplamalar ve bunların ısı yalıtım katmanları ile birleşik yapılandırmaları ve kullanım yerlerini sıralayacak olursak; Termal bariyer kaplama sistemi; daha önce de söz edildiği gibi tüm TBK sistemleri gerekli kaplama kullanım süresini yakalayabilmek için bağlanma katmanına ihtiyaç duymaktadır. Kullanılan TBK'lara ait yaygın kombinasyonlar aşağıda bu kombinasyonlara ilişkin ticari uygulama örnekleri Çizelge 2.8'de verilmiştir [19].

- VPS MCrAlY+APS TBK sistemi; özellikle türbin kanatçıklarında kullanılan ilk sistemdir. Plazma yöntemi ile üretilmiş TBK yapısı düşük termal

iletkenlik değerine sahiptir. Kanatçıklar plazma yöntemi ile kaplanmadığından ötürü ek olarak oksidasyon direnci arttırmak için, taban malzemeye alüminyum difüzyon kaplaması yapılmalıdır.

- APS (MCrAlY+TBK) sistemi; VPS+APS TBK kaplama sisteminin eş değeri fakat maliyet olarak daha ucuzu olmasının nedeni VPS sistemine ihtiyaç duyulmamasıdır. Bağlanma katmanında istenen yoğunluk düzeyine ulaşamamasından dolayı, gerekli oksidasyon direnci alüminyum difüzyon kaplaması ile sağlanmaktadır.
- Aluminit+EB-PVD TBK sistemi; EB-PVD kullanılarak oluşturulmuş ilk sistemdir. EB-PVD kaplamalar kolonsal yapıya sahip olduklarından dolayı, APS TBK'lara göre daha yüksek stres toleransına sahip olarak daha uzun çalışma süresi sergilemesine karşın, daha yüksek yoğunluk, termal iletkenlik ve üretim maliyetine sahiptir.
- PtAl+EB-PVD TBK bileşimi; Aluminit + EB-PVD TBK kombinasyonuna göre PtAl bağlanma katmanının daha iyi performansına bağlı olarak daha uzun servis süresine sahiptir, fakat üretim maliyeti ekstra olarak platin kaplama prosesi nedeniyle daha yüksektir.
- EB-PVD (MCrAlY+TBK) sistemi çok iyi bir performans sergilemektedir. Fakat ekstra olarak yapılan EB-PVD MCrAlY kaplama üretim maliyetini arttırmaktadır.

Çizelge 2.8 : TBK'nın kullanıldığı türbin bileşenlerine dair ticari örnekler.

Bağ. Katmanı	VPS MCrAlY	APS MCrAlY	Aluminit	PtAl	EB-PVD MCrAlY
TBK	APS	APS	EB-PVD	EB-PVD	EB-PVD
GE	CF6-50 (2.seviye türbin kanatçığı)	CF6-80 (2.seviye türbin kanatçığı)	CFM56-7 (1.seviye türbin kanatçığı)	CF6-80 (1.seviye pale)	—
PW	V2500 (1.seviye türbin kanatçığı)	—	—	—	PW2000 (1 seviye pale)

2.6 Termal Bariyer Kaplama Malzemeleri

Termal bariyer kaplamaların tasarım ve çalışma koşulları düşünüldüğünde malzeme seçiminde oldukça hassas ve birçok ölçütün göz önünde bulundurarak davranılması gerekmektedir. Kullanım sırasında uygun değerli sonuçları alabilmek için seçilecek malzemelerin sahip olması gerekli özellikler şu şekilde sıralanabilir:

- Yüksek ergime noktası
- Düşük termal iletkenlik
- Yüksek termal genleşme katsayısı
- Faz kararlılığı
- Yüksek oksidasyon ve korozyon direnci.
- Yüksek aşınma ve erozyon direnci
- Düşük sinterleme oranı
- Yüksek deformasyon dayanım
- Yüksek termal şok dayanımı
- Düşük yoğunluk
- Elastik modül
- Sertlik

Bu özelliklerin sağlanmasında ise en önemli olan, proses parametreleri ve seçilecek olan malzemenin cinsidir. Yukarıda sayılan bu gereksinimler TBK malzemelerini sınırlandırmaktadır. Bu gereksinimleri sağlayan birkaç tane TBK malzemesi mevcuttur. Bu malzemeler ile yapılan kaplamalar, kaplama parametrelerinin de uygun seçilmesi ile optimum seviyede gerçekleşmektedir. Çizelge 2.9’da belli başlı TBK malzemeleri, en genel olarak kullanılan bağlama katmanı ve kıyaslama açısından kullanılan taban malzemeye ait çeşitli fiziksel özellikler verilmektedir. Termal bariyer kaplama malzemesinin düşük ısı iletkenliğe sahip olması en temelde beklenen değerdir, çünkü TBK’nın soğutulmasına rağmen ısıyı hızlı bir şekilde iletmemesi korunan malzeme açısından önem taşır. Düşük termal iletkenlik ısı yalıtım yeteneğinde çok önemli yarar sağlar, şöyle ki; düşük ısı iletkenliğe sahip bir malzeme aynı kalınlıkta daha yüksek sıcaklıklarda çalışma imkânı sağlar kendisinden daha yüksek ısı iletkenliğe sahip bir malzemeye göre. Termal genleşme katsayısının nispi olarak büyük olması tercih edilmesinin nedeni taban malzeme olarak kullanılan malzeme ile ısı çevrim süreci içerisinde termal genleşme katsayısı kökenli stresi azaltmaktır. TGS (türbin giriş sıcaklığının) arttırılması ve yakıt ekonomisi, parça

servis süresinin uzatılması için yüksek sıcaklık şartlarında çalışabilecek yüksek ergime noktasına sahip olması TBK malzeme seçiminde önemli bir kistas oluşturmaktadır. Sertlik değerinin 6 GPa ve üzerinde olması TBK malzemesinin gerekli aşınma ve erozyon direncine sahip olmasını sağlamaya yöneliktir. Yüksek eksenel kuvvetler altında çalışan türbin parçalarına yönelik bu kaplamaların uygulandığı taban malzemeye ağırlık etkisi yaratmaması ve yakıt tüketimi değerlerini arttırmaması için düşük yoğunlukta olması tercih nedenidir [45].

Çizelge 2.9 : TBK malzemelerinin bazı fiziksel özellikler [20].

Termal Bariyer Kaplamalarda kullanılan Malzemeler ve Fiziksel Özellikleri			
ZrO₂ T _m =2973 K D _{th} =0.43x10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹ λ=2.17 W m ⁻¹ K ⁻¹ E=21 GPa α=15,3x10 ⁻⁶ K ⁻¹ ν=0.25	NiCoCrAlY E=86 GPa (293 K) α=17.5x10 ⁻⁶ K ⁻¹ (293–1273 K) ν=0.3	Al₂O₃(TGO) E=360 GPa (293 K) α=8x10 ⁻⁶ K ⁻¹ ν=0.22	8YSZ E=40 GPa (293 K) α=10.7x10 ⁻⁶ K ⁻¹ (293–1273 K) ν=0.22 T _m =2123 K E=181 GPa (293 K) α=8x10 ⁻⁶ K ⁻¹
	Al₂O₃ T _m =2323 K D _{th} =0.47x10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹ (1273 K) λ=5.8 W m ⁻¹ K ⁻¹ (1400 K) E=30 GPa (293 K) α=9.6x10 ⁻⁶ K ⁻¹ (1273 K, ν=0.26	Al₂O₃+TiO₂ D _{th} =0.65x10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹ α=5.5x10 ⁻⁶ K ⁻¹	Y₃Al₅O₁₂ T _m =2243 K α=9.1x10 ⁻⁶ K ⁻¹ λ=3.0 W m ⁻¹ K ⁻¹
CeO₂ T _m =2873 K D _{th} =0.86x10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹ 1273 K C _p =0.47J g ⁻¹ K ⁻¹ 1273K λ=2.7Wm ⁻¹ K ⁻¹ E=172GPa (293 K) α=13x10 ⁻⁶ K ⁻¹ ν=0.27–0.31	IN737 Süper alaşım E=197 GPa (293 K) α=16x10 ⁻⁶ K ⁻¹ (293–1273 K) ν=0.3	3YSZ T _m =2973 K D _{th} =0.58x10 ⁻⁶ m ² s ⁻¹ (1273 K) λ=2.12 W m ⁻¹ K ⁻¹ C _p =0.64Jg ⁻¹ K ⁻¹ α=11.5x10 ⁻⁶ K ⁻¹ (293–1273 K)	Mullite T _m =2123 K λ=3.3 W m ⁻¹ K ⁻¹ (1400 K) E=30 GPa (293 K) α=5.3x10 ⁻⁶ K ⁻¹ (293–1273 K)
		(LaMgAl₁₁O₁₉) λ=1.7 W m ⁻¹ K ⁻¹ α=10.1x10 ⁻⁶ K ⁻¹	

TBK ürünlerinin servis koşullarındaki performansı açısından malzemelerin önemli fiziksel özelliklerini belirttikten sonra, bu malzemelerin birbirleriyle kıyaslanması avantajları ve dezavantajları Çizelge 2.10’de verilmiştir.

Çizelge 2.10 : TBK malzemelerinin avantaj ve dezavantajları [20].

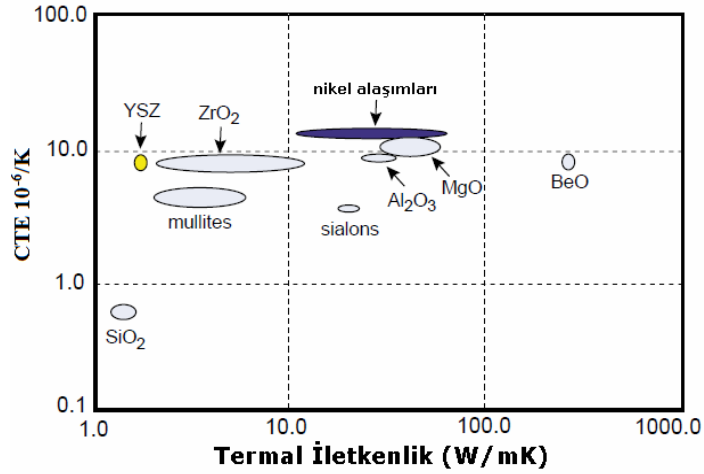
MALZEME	AVANTAJ	DEZAVANTAJ
7-8 YSZ	- Yüksek termal genleşme katsayısı - Düşük ısı iletkenlik - Yüksek termal şok dayanımı	1473 K üzerinde sinterleme özelliği 1443 K' de faz dönüşümü - Korozyon - Oksijen geçirgenliği yüksek
Mullite	- Yüksek korozyon Dayanımı - Düşük termal iletkenlik 1273 K sıcaklık altında iyi Termal şok dayanımı - Oksijen geçirgenliği yok	1023-1273 K sıcaklığında kristalleşme - Çok düşük termal genleşme katsayısı
Alumina	- Yüksek korozyon dayanımı - Yüksek sertlik - Oksijen geçirgenliği yok	1273 K' faz dönüşümü - Yüksek termal iletkenlik - Çok düşük termal genleşme katsayısı
YSZ+CeO₂	- Yüksek termal genleşme katsayısı - Düşük ısı iletkenlik - Yüksek korozyon dayanımı - YSZ'ye kıyasla monoklinik, tetragonal faz dönüşümünün düşük olması - Yüksek termal şok dayanımı	- Yüksek sinterlenme 1373 K'in üzerindeki sıcaklıklarda CeO₂ çökmesi - Spreyleme sürecinde CeO₂ kaybı
La₂Zr₂O₇	- Çok yüksek termal dayanım - Düşük ısı iletkenlik - Düşük sıcaklıklarda sinterleme - Oksijen geçirgenliği yok	Nispi olarak düşük termal genleşme katsayısı
Silikatlar	- Düşük fiyat, temin edilmesi kolay - Yüksek korozyon dayanımı	- Proses sırasında ZrO₂ ve SiO₂'ye bozunması - Çok düşük termal genleşme katsayısı

Termal bariyer olarak kullanılan malzemelerin bazı fiziksel özelliklerine yukarıda değindik şimdi bunlardan en yaygın olarak kullanılanlarını inceleyelim.

2.6.1 Zirkonyum oksit (ZrO₂)

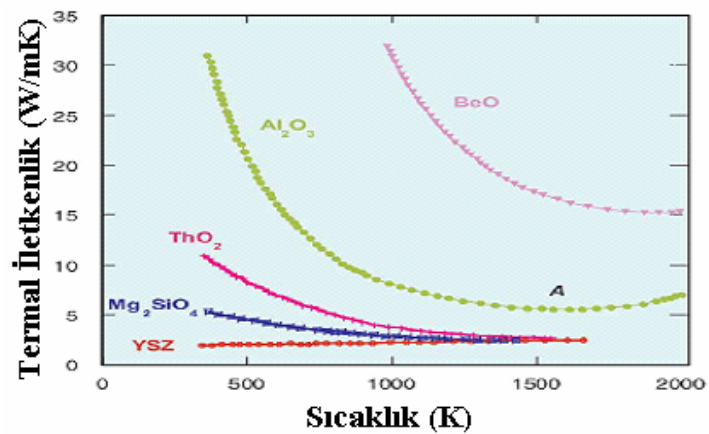
Zirkonyum yer kabuğunda %0.02-0.03 oranında ve Cu, Ni, Pb ve Zn gibi metallerden daha çok bulunur. Zirkonyum doğada, başlıca iki mineral formunda bulunur. Bunlar; Baddeleyit (ZrO₂) ve Zirkon (ZrSiO₄) dur. Zirkonyum oksit, TBK malzemelerinden beklenen özellikler olarak yüksek ergime noktasına (2700°C) ve

düşük ısı iletkenlik değ erine sahiptir. Diğ er yandan zirkonyum TBK malzemesi olarak tercih edilmesinin en önemli sebeplerinden biri taban malzeme olarak havacılık endüstrisinde sıkça kullanılan Nikel (Ni) alaşımlarına diğ er seramik malzemelere oranla yakın bir termal genleş me katsayısına sahip olmasıdır. Bazı seramikler, YSZ ve Nikel'e ait termal genleş me katsayıları Ş ekil 2.29'da gösterilmiştir.



Ş ekil 2.29 : Termal genleş me katsayıları (α) [38].

Zirkonyumun TBK malzemesi olarak kullanılmasının temel nedenlerinden biride yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça ısı iletkenlik yeteneğ inin temelini oluşturan ısı iletkenlik değ erinin hemen hemen hiç değ iş memesidir. Ş ekil 2.30'da bazı seramikler ve İttriyum stabilize zirkonyum oksite ait ısı iletkenlik değ erleri verilmiştir.



Ş ekil 2.30 : Seramiklerin termal iletkenliklerinin (k) karşı laştırılması [40].

Zirkonyumun üç kristal şek li mevcuttur ve kendi başına termal bariyer kaplamalarda seramik ısı yalıtım katmanı olarak kullanılmasının en büyük engelini de bu oluşturmaktadır. Saf zirkonyum oda sıcaklığ ında monokliniktir ve 1170°C'e kadar

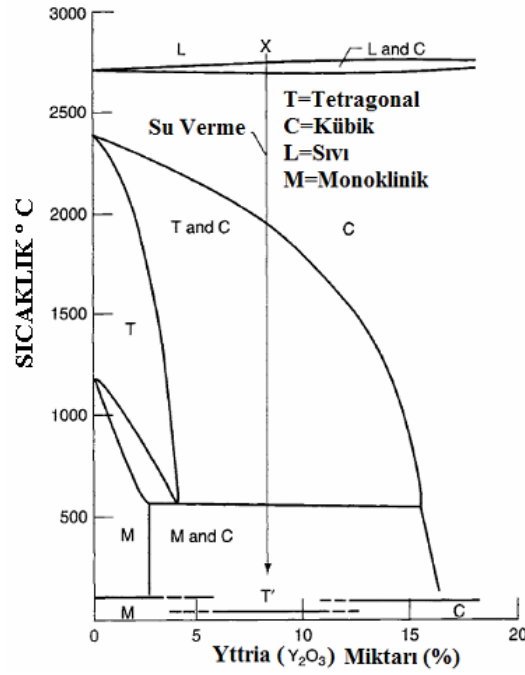
kararlıdır, bu sıcaklığın üzerinde tetragonal yapı oluşur, 2370°C’de kübik yapıya dönüşür ve 2680°C’de ergime gerçekleşir [20, 21].

- Monoklinik $m < 1170^{\circ}\text{C}$
- Tetragonal $t < 2370^{\circ}\text{C}$
- Kübik $k < 2680^{\circ}\text{C}$

Monoklinik yapıdan, tetragonal yapıya geçişten ($t \rightarrow m$ faz dönüşümü) kaynaklanan yaklaşık %4.5’luk hacim artışının sebep olduğu gerilmeler çatlakların oluşumuna ve ısı çevrim içerisinde zamanla kaplamanın parçalanmasına ve/veya yüzeyden ayrılmasına (spallation) yol açar. Bunun nedeni olarak hacim artışına ek olarak monoklinik, tetragonal ve kübik fazlar arasındaki termal genleşme katsayısı farkı da gösterilebilir. Bundan ötürü risk faktörünün azaltmak açısından zirkonyum çeşitli dengeleyiciler (CaO , MgO , Y_2O_3 gibi toprak alkali ve nadir elementlerin oksitleri) ile birleştirilerek kullanılır.

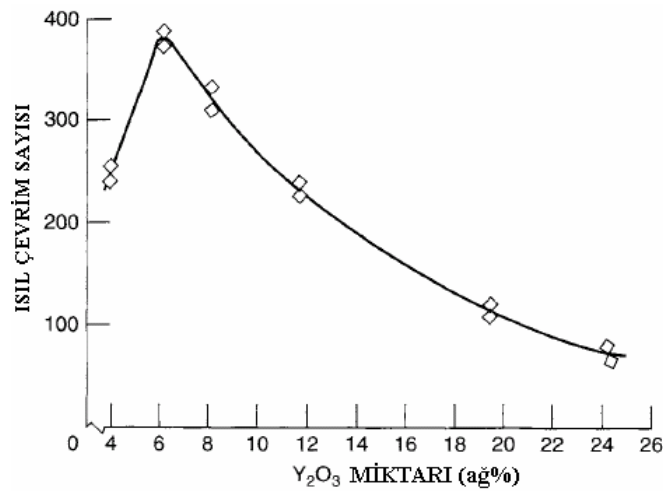
2.6.1.1 Kısmen stabilize zirkonyum (PSZ) ve $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ sistemi

Zirkonyumun bütün mühendislik uygulamaları yapının dönüşümsüz tetragonal faza (t) dengelenmesini gerekmektedir. Tam stabilize terimi kübik formu, kısmen stabilize ise kübik formun yanında diğer polimorfların da oda sıcaklığında stabilize edilmesini tanımlamaktadır. Zirkonyumun dengelenmesinde, zirkonyumun ile katı çözelti oluşturan nadir toprak elementleri Kalsiyum (Ca), Magnezyum (Mg), Seryum (Ce) ve İttriyumun (Y)’un oksit formları kullanılır. CaO , MgO , CeO_2 , Y_2O_3 ilavesi ile dengelenmiş yapıya (PSZ) kısmi dengelenmiş zirkonyum oksit adı verilir. [15, 20, 21]. Kübik yapıdaki zirkonyum oksidin mekanik özellikleri zayıftır. Zirkonyum oksitte yer alan martenzitik dönüşümün önemi ve mekanik özelliklerin geliştirilmesi nedeniyle, tamamen kararlı kübik yerine, içerisinde çökelti halinde monoklinik veya tetragonal faz içeren kısmen stabilize edilmiş zirkonyum oksit (PSZ) tercih edilmektedir. Şekil 2.31’de Y_2O_3 ile hızlı soğutma işlemi dengelenmiş zirkonyum okside ait faz diyagramı görülmektedir [15]. Saf zirkonyum dioksit 1000°C’ den daha yüksek sıcaklıklarda daha düşük oranlarda dengeleyici ilavesi saf zirkonyum yapısının tetragonal bir faza sahip olmasını sağlarken daha düşük sıcaklıklarda kübik bir faz karışımı ve monoklinik (veya tetragonal) faza sahip mekanik özellikleri diğer kristal yapılara oranla hayli gelişmiş bir yapı oluşur. Bundan dolayı, kısmen stabilize edilmiş zirkonyum, tetragonal zirkonyum olarak da adlandırılır.



Şekil 2.31 : Y₂O₃-ZrO₂ faz diyagramı.

Dizel motorlar ve gaz türbinleri gibi yüksek sıcaklık uygulamaları için %ağ. 7-8 YSZ (İtriyum ile stabilize edilmiş Zirkonyum Oksit) en iyi performansı sergileyen kaplama malzemesidir. Şekil 2.32’de dengeleyici olarak optimum İtriyum oksit oranı görülmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar ortaya maksimum termal çevrim dayanımını ağ% 7-8 YSZ’nin karşıladığı görülmüştür. İtriyum ile dengelenmiş Zirkonyum kaplamalar CaO ve MgO ile stabilize edilmiş zirkonyum kaplamalara göre daha uzun ömür sergilemektedirler [15, 21, 25].



Şekil 2.32 : Y₂O₃ miktarına bağlı kaplamanın ısıl çevrim sayısı [25].

YSZ kaplamaların en önemli dezavantajı uzun süreli uygulamalarda sıcaklığın sınırlayıcı bir faktör olmasıdır (1473 K, kullanım üst limit sıcaklığı). Daha yüksek

sıcaklıklara çıktığında YSZ tetragonal yapıdan tetragonal ve kübik yapıya daha sonra ise monoklinik yapıya geçiş gösterir. Bu faz dönüşümleri neticesinde kaplama içerisinde mikroçatlak oluşur ve önceden var olanlar ise gelişir. CaO, Y₂O₃ ve MgO ile stabilize edilmiş ZrO₂ kaplamalarda kristal örgüye (latis) Ca⁺², Mg⁺², Y⁺³ iyonlarının girmesiyle anyon boşlukları oluşur. Bu ise, yüksek sıcaklıkta oksijen taşınımına ve seramik ile bağlanma tabakası arasında oksidasyona sebep olarak TGO (thermally grown oxide) formu oluşumuna sebep olur. Bu oksit form seramiğin yapışma mukavemetini olumsuz etkileyerek (spallation: kaplamanın ayrılması) özellikle gaz türbinleri kaplamaları gibi ince kaplamalarda hasara yol açar. Bu problem oksidasyon direnci yüksek olan alümina, müllit ve MCrAlY gibi bağlanma tabakası uygulamaları ile bir ölçüde aşılabilmektedir.

YSZ kaplamalarda çok düşük konsantrasyonlarda dahi silika bulunması termal çevrim ömrünü çok büyük oranda olumsuz etkilemektedir. Zirkonya esaslı kaplamalarda silika tane sınırlarında segrege olur, aşırı miktardaki silika ise üçlü noktalarda birikme yapar. Tane sınırlarındaki silika segregasyonu, tanelerin büyüklük ve şekillerini etkiler, yerel stabilizasyon bozukluklarına yol açacak şekilde tane sınır bölgelerinde Y₂O₃'ün YSZ den çözünmesine neden olur. Buna ilaveten silika segregasyonu, ZrO₂ polikristal süperplastisitesine, sinterleme hızının artışına neden olur [20].

2.6.2 Alüminyum oksit (Al₂O₃)

α -Al₂O₃ fazı diğer tüm alüminyum oksitler arasında tek kararlı fazdır. Çok yüksek sertliğe ve kimyasal inerliğe sahip olan α -Al₂O₃ fazının YSZ kaplamalara yeterli miktarda eklenmesiyle, bu kaplamaların sertlik ve bağlanma mukavemeti değerlerinde artış görülür. İstenilen sertliğe ulaşılmasında diğer bir yöntem ise mevcut YSZ kaplama üzerine Al₂O₃ dış kaplama tabakası spreyl edilmesidir. Ancak, plazma spreylenen Al₂O₃ kaplama γ ve δ -Al₂O₃ gibi birçok kararsız faz içerir. Bu kararsız fazlar, termal çevrim sırasında α -Al₂O₃ kararlı fazına dönüşerek yaklaşık 15% oranında hacimsel çekilme meydana gelmesine neden olarak yapı içerisinde mikroçatlak oluşumuna sebep olur. Cr₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ gibi geçiş metal oksitlerinin doplanmasıyla α fazı bir miktar dengelenir. Bunun yanında, alümina YSZ ile karşılaştırıldığında daha yüksek termal iletkenliğine sahiptir ve bu tercih edilmeyen bir niteliktir. Alümina kaplamaların mekanik özellikleri silikon karbür fiber takviyesi

ile geliştirilebilir. Bu özelliklerine rağmen alüminanın tek başına termal bariyer kaplama malzemesi olarak kullanılması yerine YSZ'ye eklenmesi ve bu yolla kaplamanın sertliğinin ve taban malzemenin oksidasyon direncinin artırılması daha uygundur.

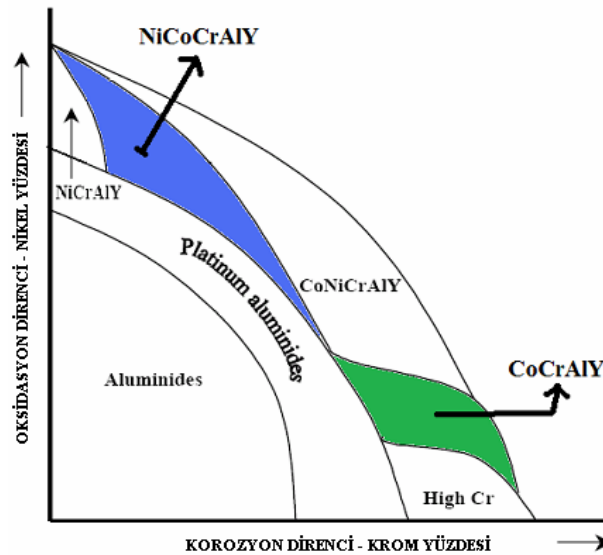
2.6.3 Müllit ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)

Müllit düşük yoğunluğu, yüksek sıcaklık dayanımı, ağır çevre ortamlarındaki korozyon direnci, düşük termal iletkenliği ve uygun mukavemet ve yorulma özellikleri göz önüne alındığında önemli bir malzemedir. SiO_2 ve Al_2O_3 fazlarından oluşan müllitin kimyasal kompozisyonu $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ şeklindedir. YSZ ile karşılaştırıldığında, müllit daha düşük termal genleşme katsayısı, daha yüksek termal iletkenliğe sahip olup, oksijene dayanımı daha yüksektir. Dizel motorlar gibi yüzey sıcaklığının gaz türbinlerine oranla çeşitlilik gösterdiği durumlarda müllit zirkonyuma ya alternatif bir malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. 1273K sıcaklığının üzerinde müllitin termal çevrim sayısı YSZ malzemelerden çok daha kısadır. Müllit kaplamalarda 1023-1273 K sıcaklıkları arasında yeniden kristalizasyonun neden olduğu hacimsel daralma kökenli kaplamada çatlak oluşumu ve bunun sonucu olarak bağların kırılması meydana gelir. Ancak, özellikle SiC esaslı taban malzemeler üzerine yapılan kaplamalarda SiC ile aynı termal genleşme katsayısına sahip olan müllit alternatifsiz bir kaplama malzemesi olmaktadır.

2.6.4 Bağlanma katmanı (MCrAlY)

Taban malzeme alaşım geliştirme çalışmalarının odaklandığı nokta, yüksek sıcaklıklara uyumlu mekanik özelliklerin geliştirilmesidir. Fakat bu yapılırken alaşım içerisindeki krom ve alüminyum yüzdelerinin azaltılması ile malzemenin kendisinin uzun süreli kullanım koşullarında korozyon ve oksidasyona karşı direncinin azalması kaçınılmaz olmaktadır ki; buda taban malzeme alaşımlarına koruyucu kaplamalar uygulanmasını zorunlu hale getirmektedir, ek olarak TGS sıcaklığındaki artış ihtiyacı da seramik kaplamaların uygulanmasını gerektirmektedir [33]. NiCoCrAlY NiCrAlY kompozisyonları şeklinde olabilen MCrAlY alaşımları uzay ve havacılık uygulamalarında kullanılan, yüksek sıcaklıklarda korozyon ve oksitlenme direnci yüksek olan malzemelerdir. Bağlanma tabakası olarak kullanılan bu tabaka yüksek bağlanma mukavemetini 1100 °C çevre koşullarında da korumaktadır.

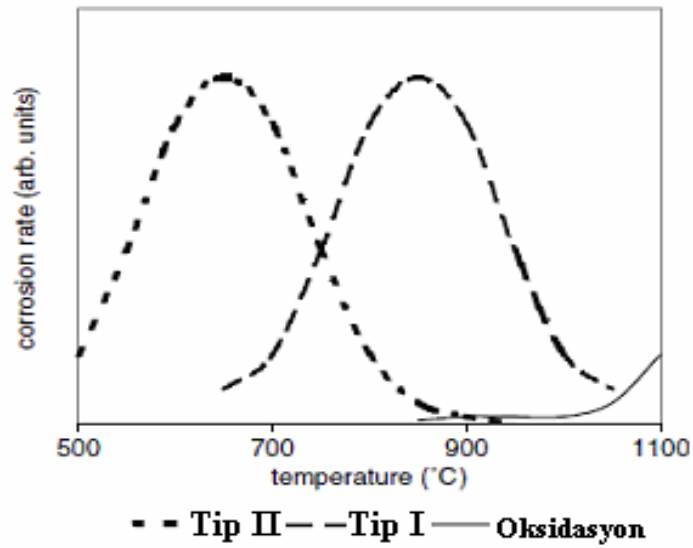
Taban malzeme alaşımlarının geliştirilmesinde yüksek dayanım, süneklik ve işlenebilirlik gibi mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amaçlanırken, oksidasyon ve yüksek sıcaklık korozyonu anlamında dayanım, kompozisyonel katkı anlamında taban malzeme geliştirme amaçları ile örtüşmemektedir. Taban malzeme alaşımı içerisindeki Krom oranının belirtilen bu gelişim aşaması içinde %15'den %3'civarına gerilemesi taban malzemedan beklentinin değiştiğinin ve sorumlulukların paylaşılması gerektiği düşüncesinin hâkim olduğunu göstermektedir. Taban malzeme alaşımı içerisindeki Krom yüzdesi alaşım geliştirme aşamasında malzemenin sünekliğini olumsuz etkilediğinden ötürü gerilemiştir, bundan kaynaklı korozyon direncindeki kayıp ise kaplama teknolojisinin sorumluluğuna bırakılmıştır. Örnek Şekil 2.33'de görülebileceği gibi olarak Al ve Cr'nin alaşım içindeki yüzdesi arttıkça oksidasyon ve korozyon direnci artarken mekanik özellikler istenilen sınırların dışına çıkmaktadır.



Şekil 2.33 : Alaşım elementleri oksidasyon ve korozyon ilişkisi[14].

Korozyon ve oksidasyon dayanımı yüksek kaplamaların gelişimi için bahsedilen hasar mekanizmalarının hangi çevresel ve sıcaklık şartları altında geliştiğinin bilinmesi gerekir. 900 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda 1.Tip korozyon ve oksidasyon etkin mekanizma iken 650-800 °C sıcaklıkları arasında 2.Tip adı verilen korozyon baskın mekanizmadır. Şekil 2.34'de bu mekanizmaların en etkin olduğu sıcaklıklar gösterilmiştir. Örneğin yüksek oranda Cr (%33) ve %6 Al içeren NiCrAlY bağlayıcı tabaka kompozisyonu; %15-22 oranında Cr ve %6'dan daha fazla Al içeren kompozisyondan daha iyi bir bağlayıcılık özelliği sağlayarak üst kaplamanın servis

ömrünü uzatmaktadır. Bunun nedeni yüksek Krom içeriği kaplamanın korozyona yüksek alüminyum rezervleri ile de oksidasyona karşı direncinin artmasıdır.

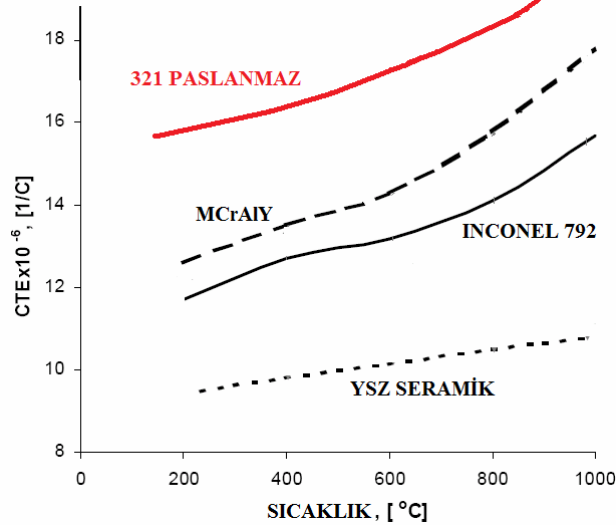


Şekil 2.34 : Yüksek sıcaklık korozyonu, oksidasyon sıcaklık etkileşimi[44].

900 °C üzerindeki sıcaklıklarda oksidasyon etkin mekanizma iken Nikel, Al yüzdesinin artırılması iyi sonuç vermektedir; fakat 650-800 °C sıcaklıkları arasında Kobalt (Co) ve Krom (Cr) yüzdesinin artırılması daha başarılı sonuçlar vermektedir [14, 33]. Oksidasyon ve korozyon dirençlerinin geliştirilmesine olumlu katkı yapan alaşım elementlerinin oranı belirli bir değerin üzerine çıktığı andan itibaren alaşımın sürünme dayanımında azalma görülmektedir. Malzemenin dayanımının ve yukarıda bahsedilen oksidasyon ve korozyon gibi çevresel etkilere karşı direncinin birlikte kazanılması için bu başlıklar birbirinden bağımsız ele alınmalıdır. Yükleme kapasitesi, dayanım, mukavemet ihtiyaçları geliştirilen taban malzemenin omzuna yüklenirken, çevresel etkilere karşı direnç Al, Ni ve Cr yüzdesi yüksek kaplamaların görev alanını oluşturmaktadır [15].

Zirkonyumun yüksek iyonik iletkenliğinden dolayı oksijen seramik tabakadan metalik yüzeye doğru kolayca girebilir ve bir oksit tabakası oluşturur. Bu oluşum termal olarak gelişmiş oksit (TGO: thermally grown oxide) olarak adlandırılır. Yeterli yüksek sıcaklık ve sıcak gaz korozyonu direncini garanti etmek için metaller, uzun süre boyunca TGO oluşumunu sağlayacak ve altlık alaşımında tükenmeye neden olmayacak kadar yüksek Al içeren bir tabakayla kaplanır. Burada amaçlanan Alüminyum rezervi olarak görev yapacak bir katman oluşturmaktır. Şekil 2.35’de görüldüğü gibi, bağlanma katmanı olarak adlandırılan bu tabaka ayrıca paslanmaz

elik taban malzeme ile seramik arasındaki termal genleşme farklılığını azaltarak TBK ürünlerin servis ömrünü arttırmanın yanı sıra seramik katmanın yapışmasını sağlayacak pürüzlü bir yüzey oluşturmak gibi kendiliğinden gelişmiş bir görevi de üstlenir.



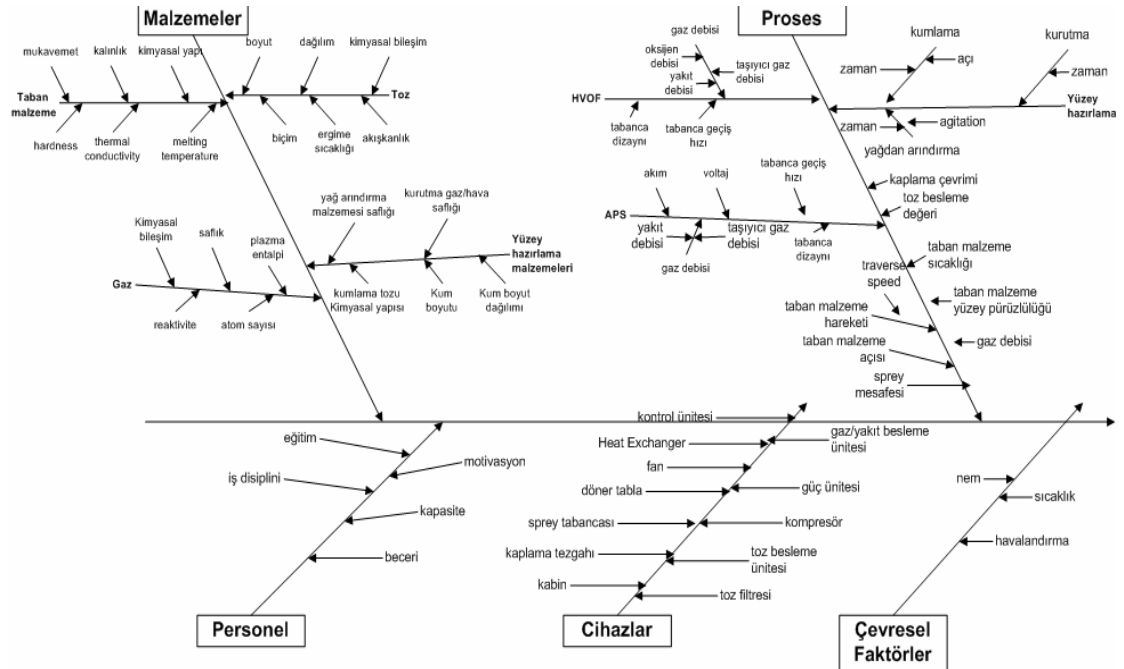
Şekil 2.35 : TBK malzemelerin termal genleşme eğrileri [14]

Bağlanma katmanı alaşımı, diğer oksitlere göre daha yüksek termal genleşme katsayısı, seramik ile iyi yapışma özelliği, düşük oksijen geçirgenliği ve kararlı faz yapısı özelliklerinden ötürü α -alümina oluşumunu sağlamak için ağırlık % 6.5'den büyük oranda Alüminyum barındıracak şekilde geliştirilmiştir.

3. TERMAL BARIYER KAPLAMALARDA PROSES PARAMETRELERİ

3.1 Termal Bariyer Kaplamalarda Proses Parametreleri

Termal spreyci uygulamalarında ve özel olarak termal spreyci ile üretilmiş termal bariyer kaplamalara ait etkin parametreleri gösteren etkileşim haritası Şekil 3.1’de görülmektedir. Parametrelerin sayısı yüz civarındadır. Bu denli geniş bir üretim varyantına sahip bir prosesin Şekil 3.1’de görülen tüm parametreleri en temelde plazma alevine beslenen tozların ergime derecesini, biriktirilen kaplamanın yapışma mukavemetini, oluşan kaplamanın mikroyapı ve porozitesini etkileyerek performans kriterleri olarak adlandırılan termal iletkenlik, kaplamanın yapışma mukavemeti, oksitlenme direnci, ısıl çevrim direnci gibi karakteristik değerlerini ortaya çıkarır.



Şekil 3.1 : TBK proses parametreleri.

İncelenip etkileri ortaya konan performans kriterleri olarak yapışma dayanımı, porozite ve mikro yapı olarak seçilmiştir. Termal spreyci kaplamaların kalitesi (performans kriterleri) direkt olarak toz partiküllerin boyutu, plazma gazı içindeki hızı ve sıcaklığı ile direkt ilgilidir. Performans kriterlerinin; toz boyutu, spreyci mesafesi, plazma ark gücü parametreleri ile yakından ilişkili olduğuna yapılan

literatür taraması sonucunda ulaşılmıştır [1, 9, 11, 21, 18, 22]. Proses parametreleri olarak toz boyutu, sprey mesafesi ve plazma ark gücü seçilmiştir.

Termal bariyer kaplamaların en önemli karakteristiklerinden biri yapışma direncidir. Yapışma direncinin yüksek olması TBK' nın ömrünü ve niteliğini artırır. Pratikte bir TBK' nın kullanım ömrünü yapışma direnci saptar. Termal bariyerlerde yapışma problemleri hem taban malzeme ile bağlanma katmanı (bond coat), hem de bağlanma katmanı ile seramik katman arasında gerçekleşebilir. Termal sprey yöntemleriyle üretilmiş TBK' ların yapışma direncini etkileyen yüzey pürüzlülüğü, kalıntı gerilme, oksitlenme, yarı ergimiş haldeki partikülün (splat) yüzey ile çarpışma sonrası aldığı şekil, ısıl genleşme, sprey mesafesi, toz boyutu ve morfolojisi, kaplama kalınlığı gibi faktörler vardır. Taban malzemenin temizliğinin ve atmosferik koşulların da yapışma direnci üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Partiküllerin plazma kaplama süreci içerisindeki birincil fiziksel özellikleri olan ortalama hız ve sıcaklık değerleri partikülün ergime derecesi, kaplama işlemi sonrası oluşan seramik içinde oluşan kalıntı gerilme ve yüzey ile çarpışma karakteristiği üzerine etkilidir. Bu değerlerin kaplamaların performans kriterleri üzerine etkisini açıklamak için Accurasprey ölçüm ve görüntüleme cihazı kullanılmıştır.

Öncelikle kaplamada kullanılan tozlar, altlık malzeme ve bağlanma katmanı karakterize edilmiş sonrasında üretilen kaplamalarda metalografik mikroyapısal, yüzeysel ve fiziksel (SEM-EDS, optik mikroskop) analizler yapılmış ve kaplama kalınlıkları, porozite oranları ve yapışma mukavemetleri tespit edilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılacak proses parametreleri aşağıda sıralanmıştır.

Toz boyutu: Kaplama mikroyapısını belirleyen partikül hızı ve sıcaklığı toz morfolojisine bağlıdır [11, 21, 22]. Accurasprey ölçüm ve görüntüleme cihazı ile, küresel morfolojili 204 NS (-125+11 μm) tozunun plazma alevi içerisindeki davranışı partikül hızı ve sıcaklığı bağlamında incelenmiş ve performans kriterlerine etkisi yapılan karakterizasyon çalışmaları ile ortaya konmuştur. Toz boyut dağılımının direkt etkisini açığa çıkarabilmek için tedarik edilen %8 YSZ tozu 204 NS elekten geçirilerek +75–125 μm (+1), +45–75 μm (0), +11–45 μm (-1) aralıklarına getirilmiş ve deneylerde bu tozlar kullanılmıştır. Yapılan deneyler ile TBK performans kriterleri üzerine toz boyutunun etkisi incelenmiştir.

Sprey mesafesi: Tabanca namlu çıkış noktası ile kaplanılmak istenen taban malzeme arasındaki mesafe olarak tanımlanan spray mesafesi, plazma spray ile oluşturulmuş kaplamaların mikroyapı karakteristiğini ve yüzeye çarpıp kaplama birikimini sağlayan partiküllerin sıcaklığını yakından etkileyen bir etmendir [5, 7, 9]. Partiküllerin plazma spray prosesinde ergimiş/yarı-ergimiş duruma geçmesi gerekmektedir. Sprey mesafesi uzun olursa ergimiş haldeki partikül soğuyarak bu özelliğini kaybedebilirken, aşırı yakın spray mesafelerinde partikül ergimesi için gerekli ısı partikülün plazma alevi içerisinde kısa süre kalmasından ötürü sağlanamayabilir. 50(-1), 75(0) ve 100(+1) mm mesafelerden kaplama işlemleri yapılarak, spray mesafesi ile mikroyapı karakteristiği, dolayısıyla yapışma mukavemeti, partikül sıcaklığı, porozite arasındaki ilişki açıklanmaya çalışılmıştır

Plazma ark gücü: Plazma spray prosesi, argon, azot, helyum gazlarının, tungsten katot ile bakır anot arasından geçirilip iyonize edilmesi, hidrojen gazı eklemesi ile sıcaklığın artırılıp, plazma gazının yüksek olan termal iletkenliğinin daha da artırılarak, partiküllere ısı ve sıcaklık transferi esasına dayanmaktadır. Bundan dolayı plazma ark gücü partiküllerin ergimiş duruma geçmesi sürecinde önemli bir rol oynamaktadır. Plazma ark gücünün oluşumu ve dolayısıyla partiküllere ısı transferi yapan plazma gazının sıcaklığının ve hızının belirlenmesinde argon/hidrojen oranı belirleyicidir [2, 5, 6, 7]. Belirtilen sebeplerden ötürü argon/hidrojen oranının partikül hızı ve sıcaklığı üzerindeki etkisi aracılığıyla kaplamanın mikroyapı karakteristiği, yapışma mukavemeti, porozite değerleri üzerindeki etkisini incelemek için, plazma kaynak akımı 600 amper sabit değeri altında, argon/hidrojen oranı 4 (80SCFH/20SCFH) (yüksek plazma gücü, '+1'), 6 (90SCFH/15SCFH) (orta seviye plazma gücü, '0') ve 8 (80SCFH/10SCFH) (düşük plazma gücü, '-1') olan üç farklı gaz giriş debisi kullanılarak kaplamalar üretilmiştir.

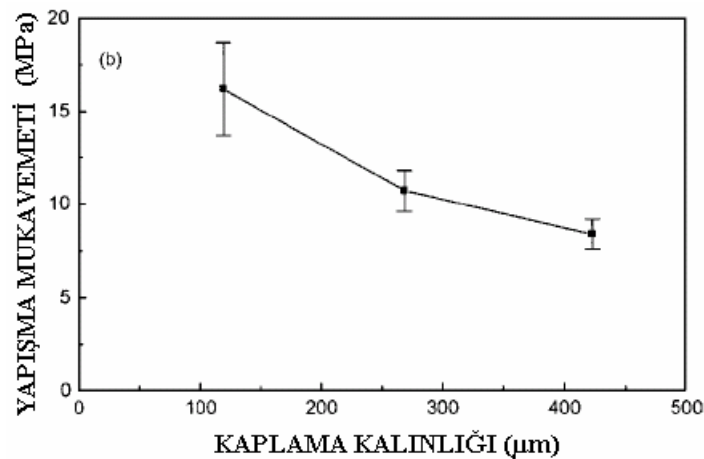
3.2 TBK Performansına Etki Eden Faktörler

Termal bariyer kaplamaların performansına etki eden temel faktörler aşağıdaki şekilde sıralanabilir [21].

- Mekanik yapışma (adezyon)
- Ergimiş partikül yüzey etkileşimi (mikroyapı karakteristiği)
- Isıl genleşmenin kaplama ile taban malzeme arasındaki uyumu

- Yüzey gerilme karakteristikleri

Seramik kaplamanın, kaplanacak yüzeye (taban malzemeye) yapışması en önemli konulardan birisidir. Kaplama ile taban malzeme arasındaki mekanik ve kimyasal bağlanma özellikleri, kaplamanın kalınlığı ve young modülüne bağlıdır. TBK kaplamalarda young modülü değerinin, gerilme toleransı ve termal çevrim kökenli gerilmeleri azaltmak açısından 250 GPa değerini geçmemesi istenir [45]. Kaplamanın tokluğunun geliştirilmesi kaplamanın yapışma direncini artırır. Tokluğun geliştirilmesi iki veya daha fazla fazın birlikte çökmesi ile gerçekleşir. Burada, yapıda yer alan ikinci faz çatlak ilerlemesini önler [21]. Ek olarak porozite oranının artırılması veya hızlı soğuyarak proses esnasında katılan taneler arası gerilmenin taban malzemenin ısıtılması ile azaltılması da benzer bir etki yaparak yapışma mukavemetini artırır [46]. Kaplama kalınlığı ile yapışma mukavemeti arasındaki ilişki Şekil 3.2’de görüldüğü gibi, kaplama kalınlığı arttıkça yapışma mukavemeti azalmaktadır [47].

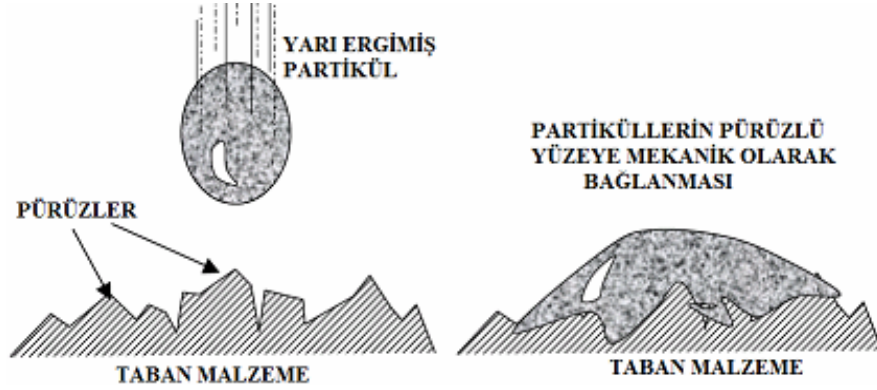


Şekil 3.2 : Kaplama kalınlığı ile yapışma mukavemetinin değişimi [47].

Çok ince kaplamalarda mekanik bağlanma önemli olmayıp, kaplamanın kimyasal bağlanması önem taşır. TBK ürünlerinde durum kaplama kalınlığı düşünüldüğünde tersidir. Bağlanma üç şekilde gerçekleşir.

- Mekanik bağlanma
- Kimyasal bağlanma
- Difüzyon

TBK ürünlerinde en etkin bağlanma mekanizması Şekil 3.3’de şematik olarak gösterildiği gibi mekanik kilitlenmedir. TBK ürünlerinde yapışma mukavemeti kaplamanın servis ömrü açısından büyük önem taşımaktadır.



Şekil 3.3 : Metalik katmanın yüzeye bağlanmasının şematik gösterimi [42]

Seçilen kaplamanın bileşimi, kaplanacak malzeme ile tepkimeye girmemelidir. Reaksiyonun yer alması, tabakada kalıntı gerilmelere neden olur ve çatlak oluşumu gerçekleşir. Kaplamada, çatlama ve pullanmayı önlemek için kaplama ile taban malzemenin termal genleşme katsayıları (α : Termal genleşme katsayısı ($10^{-6} / ^\circ\text{C}$) birbiriyle uyumlu olmalıdır [21]. Kullanılacak malzemenin termal genleşme katsayısı kaplandığı metalik taban malzeme ve bağ tabakasına yakın bir değerde olmalıdır. Termal genleşme farklılığından ileri gelebilecek termal gerilmeler bu şekilde engellenebilir. Kaplamanın termal genleşme katsayısı düşükse kaplamada çekme kuvvetleri servis koşullarının şiddetiyle orantılı olarak gelişir ve çatlak oluşma süresini kısaltır. TBK’da seramik katman, termal gelişmiş oksit (TGO) bölgesi ve bağlanma katmanı değişik büyüklüklerde Kalıntı gerilme barındırmaktadır. Sinterlenme etkisi olmadığını düşünürsek seramik katmanda hataya sebep olacak stres birikiminin iki adet temel kaynağı vardır. Birinci bileşen kaplama prosesinin kendisidir; hızlı soğuma buna bağlı olarak katılaşma sürecinden kaynaklanan stres kendisini mikro çatlakların oluşumu ile göstermektedir. Kaplama prosesinden kaynaklı gerilme 30-40 Mpa dır ve kabaca sıcaklıktan bağımsızdır denilebilir [11]. Kalıntı gerilmenin ikinci kaynağı olarak; seramik katman ile metalik katmanın termal genleşme katsayılarının (α) farklı oluşudur. α değerlerinin uyumsuzluğu kökenli stres kendisini kaplama işlemi bitip soğuma sürecine girildiği anda göstermeye başlar ve servis süresi boyunca bu uyumsuzluktan kaynaklı stres birikir. Kaplama prosesi sırasında oluşmaya başlayan ve kaplamanın servis ömrü sınırları içerisinde kalınlığı gittikçe artan TGO katmanının sergilediği kalıntı gerilmenin nedeni, yüksek

yoğunluklu metalin düşük yoğunluklu metal okside, kısıtlı bir hacim içerisinde dönüşmesi ve yine TGO ve Bağlanma katmanı arasındaki (α) uyumsuzluğundan kaynaklanmaktadır. Kalıntı gerilmeye bir diğer katkıda TGO katmanı içindeki faz değişimine bağlı olarak hacim değişimidir. Yarı kararlı bir faz olan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'ün daha kararlı bir faz olan $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazına dönüşmesidir [11]. Termal genleşme uyumsuzluğu ara katman uygulaması veya derecelendirilmiş kaplamalar uygulanarak azaltılabilmektedir.

3.3 TBK'da Hasar Oluşumu ve Önlemler

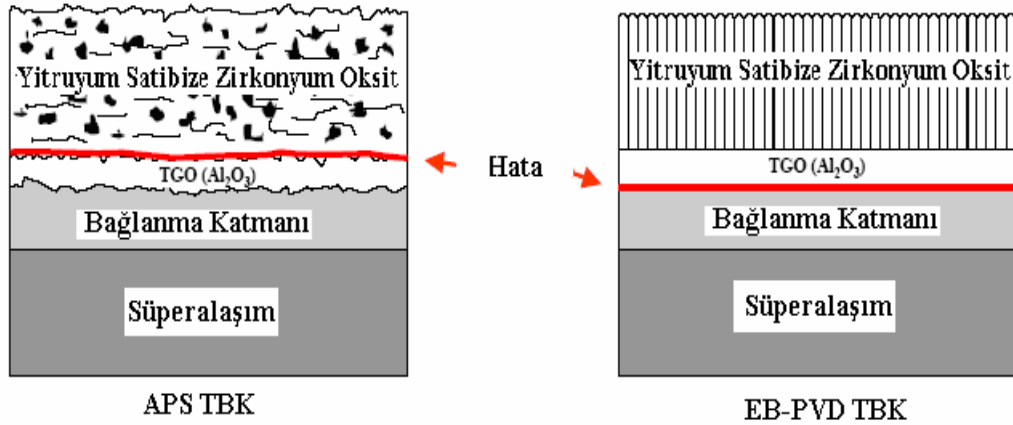
Termal bariyer kaplamaların sağladığı performans artışının tam anlamıyla kullanılamamasının nedeni; termal bariyer kaplamaların sağlamlık ve güvenilirlik anlamında servis süresi içerisinde hataya maruz kalıp kalmayacağının önceden kestirilememesi ve tahmin edilememesidir. Buda termal bariyer kaplamalardaki hasar mekanizmalarının tam olarak anlaşılmasını gerekli kılmaktadır.



Yüksek basınç türbin palesinde oluşmuş tipik servis hasarı [19]

Termal bariyer kaplama sistemlerinde servis hasarı tipik olarak seramik tabakanın yüzeyden ayrılması/kalkması (spallation) şeklinde oluşmaktadır. Yukarıdaki şekilde bir türbin kanatçığına uygulanmış ve servis esnasında kalkmış bir TBK görülmektedir. Uygun ve doğru kullanım koşullarında TBK güvenilir bir mühendislik tasarımı ve geleceğe yönelik yüksek sıcaklığa maruz kalan parçaların

tasarımlarımda bütünleyici ve vazgeçilmez bir unsur olmaya devam edeceğinden ötürü hasar mekanizmaları geniş kapsamlı bir şekilde araştırmalı ve incelenmelidir. TBK sisteminde seramik veya bağlanma tabakasındaki streslerden ötürü, hasar daima kaplamanın yüzeyden kalkması (spallation) şeklinde ortaya çıkar. APS kaplamalardan hasar Şekil 3.4’de görüldüğü gibi TGO katmanının üzerinden kaplamanın yüzeyden ayrılması genel tanımlamasına uyduğu halde, EB-PVD kaplamalarda bu hasar bölgesi genel olarak Bağlanma katmanı TGO arayüzey bölgesinde gelişmektedir [1,4].



Şekil 3.4 : APS ve EB-PVD kaplamaların kopma bölgelerinin karşılaştırılması.

TGO katmanı termal çevrim içerisinde gelişerek mikrometre mertebesinde kalınlık değerlerine ulaşır. TGO katmanı gelişip 8-10 μm mertebesine geldiği durumda kaplama sisteminin bağlanma mukavemeti anlamında en zayıf bölgesini oluşturur. Seramik-TGO arayüzeyi ve bağlanma katmanı-TGO arayüzeyinde veya arayüzeye paralel gelişen çatlaklar hızla ilerleyerek kaplamanın yüzeyden ayrılmasına neden olur. Deneysel çalışmalar ve hava araçları türbin motor uygulamalarından edinilen deneyimler göstermektedir ki; TBK’nın yüzeyden ayrılması sırasında tipik TGO kalınlığı 6-7 μm civarında olmakla birlikte kesin olarak 10 μm ’nin altında bir değerdir [11]. Servis süresi boyunca bağ kaplamada gelişen TGO sonuç olarak bağlanma katmanı alaşımında bulunan alüminyum tüketir. Bunun doğal sonucu olarak TGO formu olarak uyumlu fiziksel özelliklerinden dolayı tercih edilen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ yerine daha az koruyucu Ni ve Co içeren spineller oluşur. Bu kırılgan ve sert fazların oluşumu TGO’nun $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ’den oluşan yapısını yıpratır, var olan çatlakların ilerlemesi veya yeni çatlak oluşumu artık daha kolay gelişebilir bir nitelik kazanır[48]. TGO’nun gelişim hızını yavaşlatmak için, bağlanma katmanının EB-PVD uygulaması yerini önce APS son dönemde ise VPS ve alternatifi olan HVOF

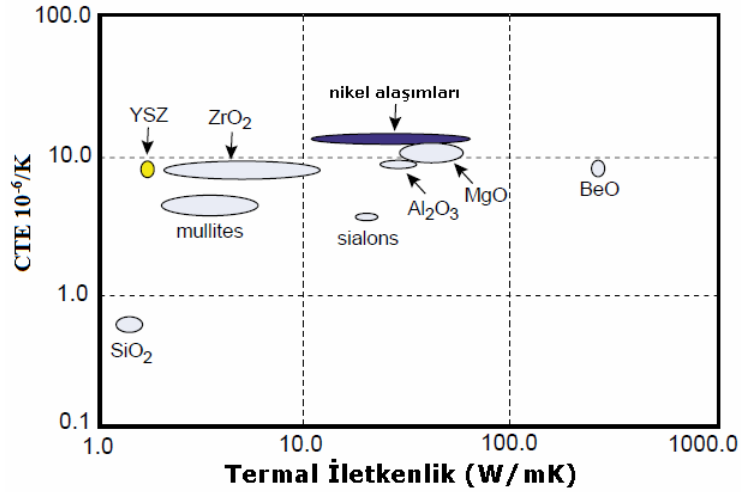
uygulamalarına bırakmıştır. Geliştirilmiş MCrAlY alaşımları Si, Ta, Hf gibi elementler katılarak daha yavaş TGO büyüme hızları ve daha yüksek korozyon dirençleri kazanılmıştır. Bu kaplamalar daha düşük buhar basıncına sahip refrakter karakterli elementlerin eklenmesi ile LPPS tekniği ile kaplamaya daha elverişli hale gelir ve TGO'nun gelişim hızı bu kaplama yönteminde daha yavaştır ve buda TBK'nın servis ömrünü uzatır.

Termal bariyer kaplama(TBK) sistemindeki servis ömrüne etki eden faktörler özetlenirse;

- Bu mod kaplama prosesi öncesi gereksinimlerin tam olarak yerine getirilmemesi ile ilgilidir. Örnek olarak seramik kaplamamın yapılacağı yüzeyin temizliğinin iyi yapılamaması, proses parametrelerinin uygunsuz seçimin ve kaplama prosesi boyunca stabilizasyonun sağlanmaması, ham madde olarak seçilen malzemenin istekleri karşılayacak nitelikte olmayışı. Şartnamelere ve yönergelere bağlı kalınarak bu sorunun üstesinden gelinebilir.
- YSZ' deki faz dönüşümleri: 1200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yarı kararlı tetragonal faz monoklinik faza dönüşür ve hacim artışıyla beraber iç gerilmelerde artış görülür. Gelişen TGO'nun kaplama yüzeyi boyunca homojen olmaması da gerilme dağılımını ve YSZ ile MCrAlY arasındaki bağlanmayı olumsuz etkiler.
- İnce taneli parçaçıkların yüksek sıcaklıkta çarpması ile seramik katmanın yavaş bir şekilde kütle kaybına uğramasıdır. TBK performansı etkileyebilir, fakat nadiren hataya dönüşür.
- Seramik üst kaplamanın yüksek sıcaklık sonucu sinterlenerek yoğunluğunun artmasına bağlı olarak gevşeme toleransının azalması. Porozlu yapısıyla çatlak ilerlemesini durdurma yeteneğini sinterleme etkisiyle kaybetmesi.
- TBK ömrünü kontrol eden en baskın mekanizma, yüksek sıcaklık şartlarından köken alan ısı ve dönme hareketinden kaynaklanan mekanik gerilmelerin eş zamanlı olarak yüklenmesidir[48].
- Termal genleşme katsayıları arasındaki fark yüzünden oluşan çekme gerilmeleri [48].

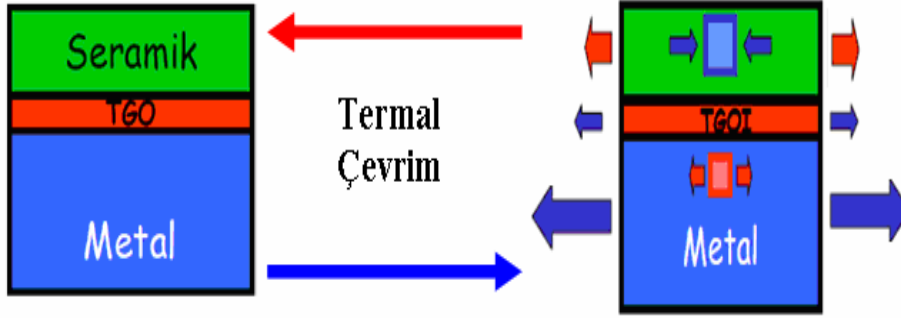
- Çevresel etkiyle oluşan birikim, kimyasal ve mekanik olarak seramik ve bağlanma katmanının bütünlüğünü bozar. Kaplamada tuz birikimi, TBK' da sıcak korozyon etkisinden sorumludur. Bu hata bütünüyle kullanılan stabilizer tipine bağlı olarak gelişmektedir. YSZ sıcak korozyon etkisine dayanıklıdır [15].

Yukarıda TBK'nın temel hata mekanizması olarak tanımlanan ayrılıma (spallation), termal genleşme uyumsuzluğundan kaynaklı termal çevrim ile oluşan stres, bağlanma katmanının oksidasyonu ve TGO'nun oluşması, dışarıdan yüklenen çevrimsel mekanik stres olarak sayılabilecek üç ana etmenin bileşiminin sonucu olarak ortaya çıkar. Şekil 3.5'de standart TBK malzemelerinin α değerleri gösterilmiş ve termal genleşme uyumsuzluğu vurgulanmıştır. İdeal bir termal kaplama tabakası için minimum ısıl iletkenlik değeri ve taban malzemeye çok yakın bir ısıl genleşme katsayısı istenmektedir.



Şekil 3.5 : Isıl iletkenlik ve termal genleşme katsayılarının gösterimi [38].

APS-TBK'nın hata mekanizmasını biraz olsun zihnimize canlandırabilmek için, ısınma-soğuma döngüsü içerisinde seramik ve metal katmanın durumu Şekil 3.6'da görüldüğü gibi gösterilebilir. Buradan anlaşılacağı üzere farklı termal genleşme katsayılarına sahip yüzeyler, ısınma-soğuma döngüsü içerisinde birbirleri üzerinde gerilme oluşumuna neden olurlar.



Şekil 3.6 : Termal çevrim sürecinde gerilmeler.

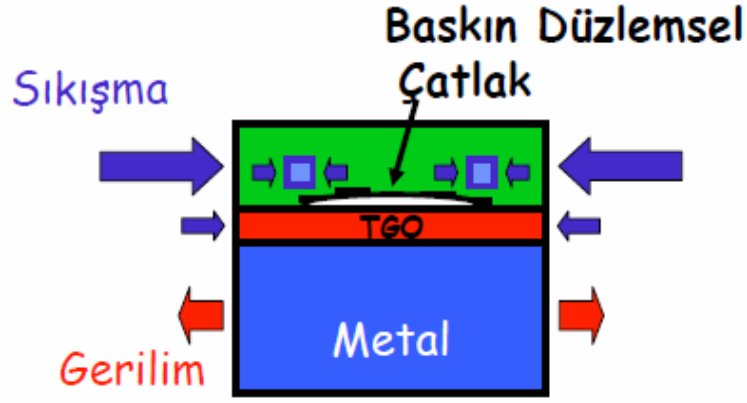
Termal bariyer kaplamaları hata oluşumuna götüren adımlar aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

- Kritik anlamda önemli olmayan çatlakların seramik içerisinde oluşması ile servis hatası olarak sonuçlanacak süreç başlar.



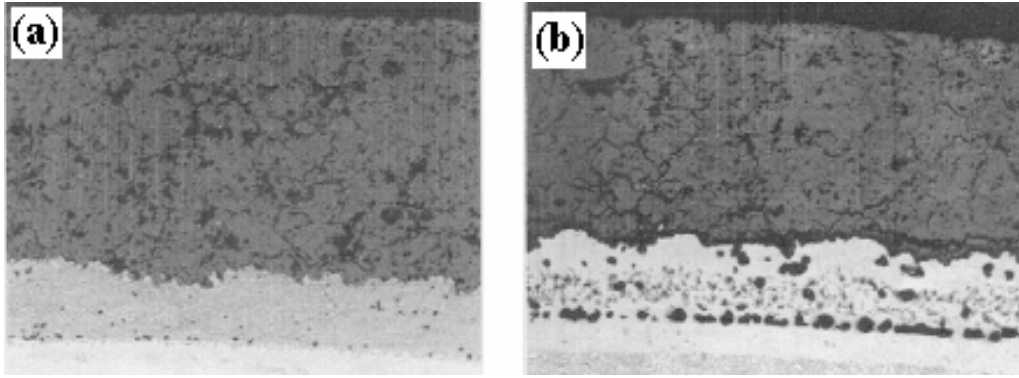
Şekil 3.7 : Başlangıç çatlaklarının oluşumu.

- Bu çatlaklardan birbirine yakın olanların aşama aşama ilerleyerek birleşmesinin sonucu olarak seramikte bağlanma katmanına yakın bölgede, seramik-metalik katman arayüzeyinde (ki bunun nedeni yukarıda yazılanlardan anlaşılabilir, çünkü tüm streslerin süperpoze olduğu nokta seramik katmanının bağlanma katmanını yakın olduğu bölgedir) baskın düzlemsel çatlakların oluşması [11].



Şekil 3.8 : Çatlakların birleşmesi ve gelişmesi.

- Seramik katmanın bu baskın düzlemsel çatlak civarından bağlanma katmanı üzerinden ayrılması (spallation). Arayüzeye çok yakın bölgede Seramik katman içinde, Şekil 3.8’de şematik ve Şekil 3.9’da mikroskop görüntüsünde görüldüğü gibi APS TBK arayüzeyden ayrılmıştır.



Şekil 3.9 : Termal testler, a) uygulanmamış TBK b) uygulanmış TBK [11].

250 μm 'den kalın kaplamalar için yüzeyden ayrılma hatası genellikle arayüzeyde değil de seramik katman içerisinde fakat arayüzeye yakın bir bölgede oluşur. TGO katmanındaki çekme gerilmesi şeklinde gelişen kalıntı gerilme, seramik-metalik katman arasındaki kendini dalgalanma şeklinde gösteren yüzey pürüzlülüğü, bağlanma katmanında oksidasyon ve TGO'nun gelişmesine bağlı olarak alüminyumun tükenmesi, bağlanma katmanının sürünmesi TBK katmanın yüzeyden ayrılmasında kritik rol oynar [11].

4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLAR

Bu bölümde, yapılan deneysel çalışmaların işleyişi, kaplamaların incelenmesi, öngörülen proses parametreleri ile üretim ve karakterizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilecektir.

4.1 Deneylerin Amacı ve İşleyişi

Özellikle uçak-uzay sanayi türbin kanatlarında ve motorlarında kullanımı dünyada yaygın olan atmosferik plazma sprej (APS) tekniği ile üretilmiş Termal Bariyer Kaplamaların (TBK) performans kriterleri ve ürün kalitesi üzerinde etkili parametrelerin incelenerek sonuçların ortaya çıkarılması ülkemiz gelişen uçak uzay sanayisi açısından önemlidir. Bu çalışmada amaç, ülkemiz uzay, havacılık ve enerji sektörlerindeki kullanımı hızlı bir şekilde artan Termal Bariyer Kaplamaların (TBK), özellikle %8 YSZ TBK'ların performans karakteristiklerini inceleyerek yüksek kaliteli kaplamaların üretiminde önemli olan proses parametrelerinin optimizasyonunu sağlamaktır. Deneylerin işleyişi üç aşamada açıklanabilir;

1. aşama deneylerin tasarlanması, optimize edilecek performans kriterleri olarak yapışma dayanımı, porozite ve mikroyapı olarak seçilmiştir. Termal sprej kaplamaların kalitesi (performans kriterleri) direkt olarak kaplama tozlarının boyutu, plazma gazı içindeki hızı, sıcaklığı ile ilgilidir. Performans kriterlerinin; toz boyutu, sprej mesafesi, plazma ark gücü parametreleri ile yakından ilişkili olduğu bilindiğinden proses parametreleri bunlar seçilmiştir [9-13, 21, 49, 50]. Her proses parametresi için Çizelge 4.1'de gösterildiği gibi üç seviye belirlenmiştir. Seçilen proses parametrelerinin performans kriterlerinin üzerindeki etkilerini görmek amacıyla deneyler Box-Behnken deneysel tasarım metodu kullanılarak Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi tasarlanmıştır.

Yanıt yüzey metodu (Response surface design) matematiksel ve istatistiksel yöntemleri kapsayan ve prosesi geliştirmeyi ve optimize etmeyi sağlayan bir istatistiksel tekniktir. Response surface modeli, ikinci dereceden bir modeldir ve tüm ikili etkileşimleri, eğrileri ve lineer olmayan değerleri kapsayabilmektedir. Deneysel

tasarımın sonuç yüzeyi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu deneysel tasarım yöntemi kullanılarak, parametrelerin performans kriterleri üzerindeki değerlerine ulaşılabilir. Box-Behnken, yanıt yüzey (response surface) deneysel tasarım yöntemlerinden biridir. Bu yaklaşımda, istatistiksel analizler deneysel tasarım matrisindeki performans kriterlerine etkileri araştırılan proses parametrelerinin seviyelerinin oluşturduğu noktalarda uygulanmaktadır.

Deneylerin uygulanmasından sonra elde edilen sonuçlarla, çok değişkenli en küçük kareler regresyon analizi uygulanmıştır. Parametrelere bağlı olan regresyon modelinde bütün ana etkilerin istatistiksel olarak önemli olup olmadığı incelenmiş ve yanıt yüzey analizleri ve grafiksel sonuçlar buradan hareketle ortaya konmuştur.

2. aşama, partiküllerin plazma süreci içerisindeki birincil fiziksel özellikleri olan ortalama hız ve sıcaklık değerlerinin tespiti ve bu değerlerin kaplamaların performans kriterleri üzerine etkisini açıklamak için Accurasprey ölçüm ve görüntüleme cihazı aracılığıyla tespit edilmesinden oluşmaktadır.

3. aşama karakterizasyon çalışmaları, öncelikle kaplamada kullanılan tozlar, altlık malzeme ve bağlanma katmanı karakterize edilmiş sonrasında üretilen kaplamalarda metalografik, mikroyapısal, yüzeysel ve fiziksel (SEM-EDS, optik mikroskop) analizler yapılmış, kaplama kalınlıkları, porozite oranları ve yapışma mukavemetleri tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmada kullanılacak proses parametreleri aşağıda sıralanmıştır.

- 1. Toz boyutu:** Kaplama mikroyapısını belirleyen partikül hızı ve sıcaklığı toz morfolojisine bağlıdır [10, 11, 50]. Accurasprey ölçüm ve görüntüleme cihazı ile, küresel morfolojili 204 NS (-125+11 μm) tozunun plazma alevi içerisindeki davranışı partikül hızı ve sıcaklığı bağlamında incelenmiş ve performans kriterlerine etkisi yapılan karakterizasyon çalışmaları ile ortaya konmuştur. Toz boyut dağılımının direkt etkisini açığa çıkarabilmek için tedarik edilen %8 YSZ tozu 204 NS elekten geçirilerek +75-125 μm (+1), +45-75 μm (0), +11-45 μm (-1) aralıklarına getirilmiş ve deneylerde bu tozlar kullanılmıştır. Yapılan deneyler ile TBK performans kriterleri üzerine toz boyutunun etkisi incelenmiştir.
- 2. Sprey mesafesi:** Tabanca namlu çıkış noktası ile kaplanılmak istenen taban malzeme arasındaki mesafe olarak tanımlanan sprej mesafesi, plazma sprej

ile oluşturulmuş kaplamaların mikroyapı karakteristiğini ve yüzeye çarpıp kaplama birikimini sağlayan partiküllerin sıcaklığını yakından etkileyen bir etmendir [9, 51, 52]. Partiküllerin plazma sprej prosesinde ergimiş/yarı-ergimiş duruma geçmesi gerekmektedir. Sprej mesafesi uzun olursa ergimiş haldeki partikül soğuyarak bu özelliğini kaybedebilirken, aşırı yakın sprej mesafelerinde partikül ergimesi için gerekli ısı partikülün plazma alevi içerisinde kısa süre kalmasından ötürü sağlanamayabilir. 50 (-1), 75 (0) ve 100 (+1) mm mesafelerden kaplama işlemleri yapılarak, sprej mesafesi ile mikroyapı karakteristiği, dolayısıyla yapışma mukavemeti, partikül sıcaklığı, porozite arasındaki ilişki açıklanmaya çalışılmıştır.

3. Plazma ark gücü: Plazma sprej prosesi, argon, azot, helyum gazlarının, tungsten katot ile bakır anot arasından geçirilip iyonize edilmesi, hidrojen gazı eklemesi ile sıcaklığın artırılıp, plazma gazının yüksek olan termal iletkenliğinin daha da artırılarak, partiküllere ısı ve sıcaklık transferi esasına dayanmaktadır. Bundan dolayı plazma ark gücü partiküllerin ergimiş duruma geçmesi sürecinde önemli bir rol oynamaktadır. Plazma ark gücünün oluşumu ve dolayısıyla partiküllere ısı transferi yapan plazma gazının sıcaklığının ve hızının belirlenmesinde argon/hidrojen oranı belirleyicidir [51, 52, 53, 54]. Belirtilen sebeplerden ötürü argon/hidrojen oranının partikül hızı ve sıcaklığı üzerindeki etkisi aracılığıyla kaplamanın mikroyapı karakteristiği, yapışma mukavemeti, porozite değerleri üzerindeki etkisini incelemek için, plazma kaynak akımı 600 amper sabit değeri altında, argon/hidrojen oranı 4 (80SCFH/20SCFH) (yüksek plazma gücü, '+1'), 6 (90SCFH/15SCFH) (orta seviye plazma gücü, '0') ve 8 (80SCFH/10SCFH) (düşük plazma gücü, '-1') olan üç farklı gaz giriş debisi kullanılarak kaplamalar üretilmiştir.

Çizelge 4.1'de Box-Behnken deneysel tasarım çalışmasında kullanılacak parametrelerin seviyeleri belirtilirken kullanılan '+1' üst seviye, '-1' düşük seviye ve '0' da orta seviyeyi göstermek için seçilmiştir.

Çizelge 4.1 : Proses parametreleri ve seviyeleri.

Seviye	Toz Türü	Sprey Mesafesi (mm)	Plazma Gücü
I (-1)	Metco 204 NS (ZrO_2 8 Y_2O_3) +11-45 μm küresel	50	8 (80/10)
II (0)	Metco 204 NS (ZrO_2 8 Y_2O_3) +45-75 μm küresel	75	6 (90/15)
II (+1)	Metco 204 NS (ZrO_2 8 Y_2O_3) +75-125 μm küresel	100	4 (80/20)

Box-Behnken deneysel tasarımı kullanılarak oluşturulmuş deney planı Çizelge 4.2’de görülmektedir.

Çizelge 4.2 : Box-Behnken tasarımı ile oluşturulmuş deney planı.

Deney No	Toz Boyutu	Sprey Mesafesi	Plazma Ark gücü
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	+1
6	+1	0	+1
7	-1	0	-1
8	+1	0	-1
9	0	-1	+1
10	0	1	+1
11	0	-1	-1
12	0	+1	-1
13	0	0	0

Böylece deney sayısı merkezdeki iki ekstra tekrarla beraber 27’den 15’e indirilmiştir. Deneyler sırasında bağlanma katmanı oluşumun sağlayan HVOF parametreleri sabit tutulmuş olup, bu değerler Çizelge 4.3’de gösterilmiştir. Ticari kodu Amdry 997 olan (alaşım içeriği Ni23Co20Cr8.5Al4Ta0.6Y) tozun morfolojisi küresel olup, boyutu 37 μm ’den küçüktür.

Çizelge 4.3 : Metalik katmanın oluşumunu sağlayan HVOF parametreleri.

Metalik toz	Basınç (Bar)			Akış (litre/dakika)			Proses	
	Oksijen	Propan	Hava	Oksijen	Propan	Hava	Sprey Mesafesi (mm)	Miktar (gr/dak)
Amdry 997	10,3	6,2	7,2	152	72	399	250	75

4.2 Deney Malzemeleri

4.2.1 Altlık malzemesi

Yapılan çalışmada 2 mm kalınlığında AISI 321 kalite östenitik paslanmaz çelik kullanılmıştır. Karakterizasyon amaçlı test numuneleri 2 mm kalınlığa sahip plakadan lazer kesim yöntemi ile çıkartılmıştır. Tüm çalışmalara ait numunelerin kaplama işlemi öncesinde yüzeyleri aseton ile silinerek temizlenmiştir. Daha sonra numune yüzeyleri kaplamanın daha iyi yapışmasını sağlayacak şekilde yüzey pürüzlülüğü 1,3 µm olacak şekilde kumlama işlemine tabi tutulmuştur. Her bir işlem kademesi sonrasında yapışma mukavemeti testinde kullanılacak numunelere ait yüzey görüntüleri Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Her işlem kademesi sonucu numune yüzey görüntüsü.

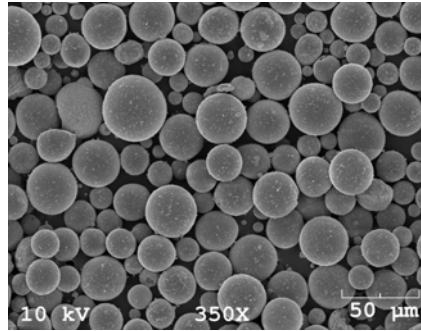
4.2.2 Kaplama tozları

Toz boyut dağılımının performans kriterleri üzerine direkt etkisini açığa çıkarabilmek için ticari olarak tedarik edilen %8 YSZ tozu 204 NS Şekil 4.2’de görülen elekten geçirilerek +75–125 µm, +45–75 µm, +11–45 µm aralıklarına getirilmiş ve kaplama işleminde bu tozlar kullanılmıştır.

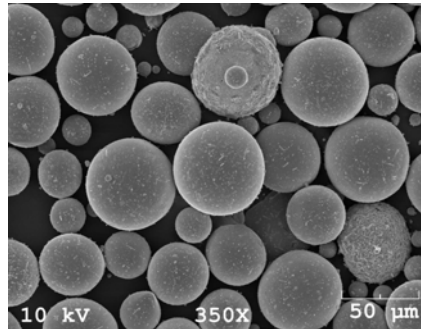


Şekil 4.2 : Tozların elenmesinde kullanılan elek.

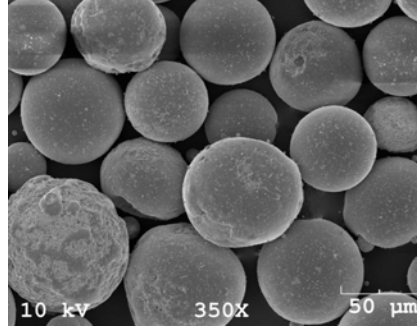
Toz boyutlarının gerek anlaşılması gerekse de elek yönteminin güvenilirliğinin kontrol edilmesi amacıyla tozlar karbon kaplanarak taramalı elektron mikroskopunda incelenmiştir. Şekil 4.3, 4.4, 4.5’de tozların JEOL marka SEM’de çekilmiş 200X büyütmedeki görüntüleri verilmektedir. Görüntülerden anlaşıldığı üzere elek yöntemi ile tozlar istenilen boyut aralıklarına indirgenmiştir.



Şekil 4.3 : +11–45 µm aralığına elenmiş tozlara ait SEM fotoğrafı.



Şekil 4.4 : +45–75 µm aralığına elenmiş tozlara ait SEM fotoğrafı.



Şekil 4.5 : +75–125 µm aralığına elenmiş tozlara ait SEM fotoğrafı.

Kaplama üretiminde kullanılacak olan metalik ve seramik tozların tümü kaplama işlemi öncesinde Şekil 4.6’de görüldüğü gibi 50-60 °C’ lik sıcaklığa sahip Herous Thermicon marka fırında bir saat bekletilerek nem giderme işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu işlem sonucunda toz besleme ünitesinden sabit bir akış sağlanamıyorsa toz, toz karıştırıcı turbula içerisinde 30 dakika süre ile karıştırılmış ve tekrar nem giderme işlemine tabi tutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.



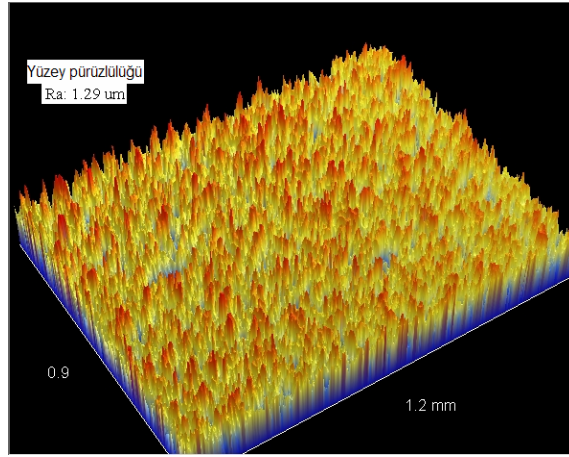
Şekil 4.6 : Tozların nem giderme işlemine tabi tutulması.

4.3 Termal Bariyer Kaplamaların Üretilmesi

Bu çalışmada, Yüksek Hızlı Oksi Yakıt (HVOF) kaplama sistemi bağlanma katmanının, Atmosferik Plazma Sprey (APS) yöntemi ise seramik ısıl yalıtım katmanının biriktirilmesinde kullanılmış olan termal sprey yöntemleridir. Termal bariyer kaplamanın, seramik ısıl yalıtım katmanı için yaygın ve kendini kabul ettirmiş fiziksel ve termal özelliklerinden ötürü, ZrO_2 ağı. %8 Y_2O_3 tozu ve APS üretim yöntemi kullanılmıştır. Bu katmanın altında yer alacak bağlanma katmanının oluşturulmasında ise HVOF yöntemi ve malzeme olarak MCrAlY (M=Co ve/veya Ni, Cr, Al, Y) alaşımı kullanılmıştır.

4.3.1 Altlık yüzeyinin hazırlanması

Taban malzeme ile kaplama arasında güçlü bir bağlanma, yüzey üzerindeki nem, yağ ve oksit filmlerinin kaldırılması ve uygun bir yüzey pürüzlülüğünün elde edilmesiyle sağlanabilir. Performans kriterlerinin doğru tespiti için bağlanma katmanı ile taban malzeme arasında güçlü bir bağlanma kuvveti oluşturma amacıyla kumlama işlemi uygulanır. Uygun ölçülerde hazırlanan dairesel şekilli numuneler aseton ile temizleyerek yağ alma işleminden sonra kaplama proseslerine uygun yüzey hazırlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Bağlanma katmanı uygulaması öncesi kumlanmış numuneye ait profilometre ölçüm sonucu Şekil 4.7’de verilmiştir. Kumlama işlemi kumlama cihazında Al_2O_3 ile 6 bar basınçta ve 20 cm mesafeden yapılmıştır.



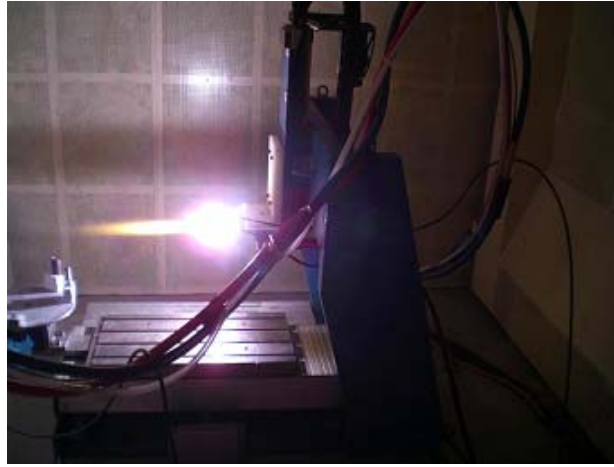
Şekil 4.7 : Kumlanmış numuneye ait profilometre görüntüsü.

4.3.2 Kaplamaların üretimi

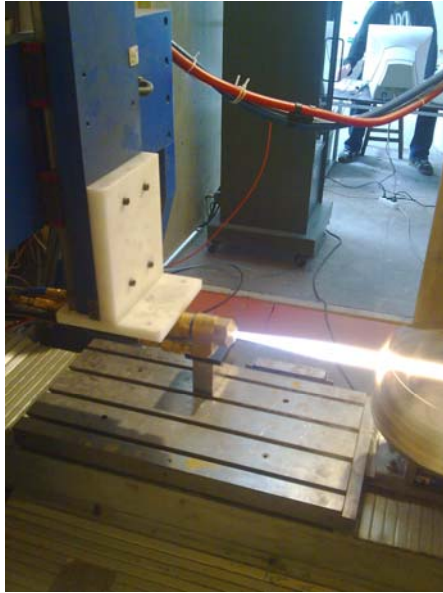
Kaplama işlemi İstanbul Teknik Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan S-109 nolu Termal Sprey Laboratuvarında yapılmıştır. Deneyler sırasında bağlanma katmanı oluşumun sağlayan HVOF parametreleri sabit tutulmuş olup, bu değerler Çizelge 4.3’de gösterilmiştir. Seramik YSZ katmanının biriktirilmesinde kullanılan değişken ve sabit parametreler Çizelge 4.4’de gösterilmiştir. Metalik katmanın üretimi için Şekil 4.9’da görülen Sulzer-Metco firmasına ait manuel DJ-2700 sistemi kullanılmıştır. Seramik katmanın biriktirilmesinde Şekil 4.8’de görülen Sulzer-Metco 9MCE plazma kaplama sistemi kullanılmıştır. Metalik bağlanma katmanının oluşturulmasında hava-propan gaz karışımı oksijen ile yakılarak enerji kaynağı olarak kullanılmış olup, seramik

katmanın üretilmesinde ise birincil gaz (plazma gazı) olarak Argon ve ikincil gaz (destekleyici gaz) olarak ise Hidrojen kullanılmıştır.

Kaplama işlemi sırasında farklı boyutlara sahip test numunelerinin aynı özelliklerde üretilmesi için 3-eksenli CNC tezgah ve test numunelerinin sabitlendiği döner tabla kullanılmıştır. Bu sistem ile test parçalarının dönüş hızı ve tabancaların ilerleme hızları ayarlanabilir hale getirilmiştir. Numuneler üzerinde yapılan ilk incelemeler ve denemeler sonucunda kaplama sırasında tabancaların adım adım değil sürekli olarak hareket ettirilmesi halinde homojen kaplama dağılımı elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.8 : APS sisteminin çalışması ve 3-eksenli CNC tezgah.



Şekil 4.9: HVOF sistemi, CNC tezgah, numune tutucusu işlem sırasında.

Hazırlanan çelik altlıklar üzerine önce Çizelge 4.3'deki parametreler esas alınarak HVOF sistemi ile CoNiCrAlY uygulaması yapılmıştır Şekil 4.10'da plazma uygulaması sonrası seramik kaplanmış numune görülmektedir.



Şekil 4.10: Plazma uygulaması sonrası seramik kaplanmış numune

Çizelge 4.4'de seramik katmanın uygulanması sırasında kullanılan proses parametreleri ve sabit değerler görülmektedir. Çizelge 4.4'de gösterilen ve etkileri araştırılmak istenen proses parametreleri ile seramik katman uygulaması yapılmıştır.

Çizelge 4.4 : Box-Behnken tasarım matrisinde yer alan parametreler.

Box-Behnken Deneysel tasarım matrisinde yer alan Proses Parametreleri				Sabit Değerler			
Seviye	Toz türü	Sprey mesafesi (mm)	Plazma gücü (Argon/hidrojen)	Akım (Amper)	Toz Besleme (g/dk)	Argon Basınç (Bar)	Hidrojen Basınç (Bar)
I(-1)	+11-45 μm küresel	50	8 (80\10)	600	90	5,2	3,4
II(0)	+45-75 μm küresel	75	6 (90\15)	600	90	5,2	3,4
II(+1)	+75-125 μm küresel	100	4 (80\20)	600	90	5,2	3,4

4.4 Termal Bariyer Kaplamaların Karakterizasyonu

Atmosferik plazma püskürtme (APS) tekniğiyle üretilen kaplamaların karakterizasyon çalışmaları çerçevesinde farklı türde toz boyutu ve parametrelerde üretilen kaplamalar üzerinde; deney tasarımı tekniği kullanılarak hem kullanılan

tozların boyutları hem de proses parametrelerinin üretilen kaplamaların mikroyapısal ve mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

- Metalografik çalışma (Optik mikroskop ve makro inceleme),
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM)
- Enerji dağılımlı X-ışınları spektrometresi (EDS)
- ASTM C633 standartlarına uygun yapışma mukavemeti ölçümü
- ASTM E2109 standartlarına uygun olarak porozite ölçümü yapılmıştır.
- Accurasprey ölçüm ve görüntüleme cihazı ile partiküllerin ortalama sıcaklık ve hız

4.4.1 Metalografik çalışmalar

Karakterizasyon numunelerinin kesme ve parlatma işlemleri ASTM E1920-03 standartına uygun olarak yapılmıştır. Metalografik çalışmalar optik mikroskop incelemeleri, buna bağlı olarak kaplamaların kalınlık ölçümlerinin yapılmasından oluşmaktadır.

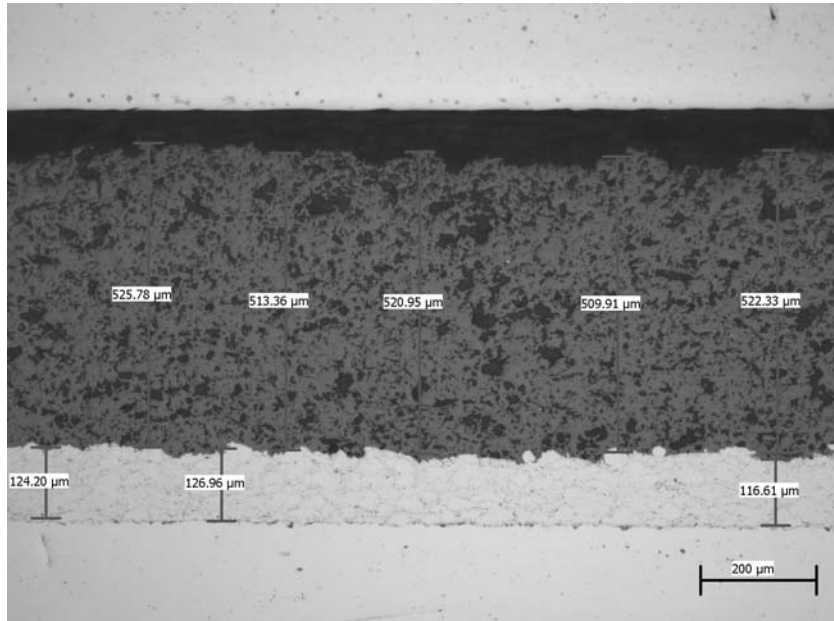
4.4.1.1 Mikroskop incelemeleri ve kaplama kalınlığı tespiti

Her bir çalışmanın amacına uygun olarak tüm numunelerin optik mikroskop kesit görüntüleri alınarak mikroyapı analizleri yapılmıştır. Karakterizasyon numunelerinin kesme ve parlatma işlemleri ASTM E1920-03 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Kesme işlemi için ATM BRILLANT hassas kesme cihazı kullanılmış olup kesme işlemi 0,5 mm kalınlığındaki elmas disk ile 1 mm/dakika hızda 2000 devir/dakika dönüş hızı ile gerçekleştirilmiştir. Kaplanmış numuneler hassas kesme cihazıyla, kaplama tabakasının altlıktan ayrılmasını engellemek amacıyla kaplamadan altlığa doğru kesilmiştir. Parlatma işlemi STRUERS parlatma cihazında 300 devir/dakika hızda sırasıyla, 320, 600, 800, 1000, 1200, 2000, 2400 zımparalar ve 3µm, 1µm, 0,25 µm elmas ve silika aşındırıcılar ile gerçekleştirilmiştir. Numunelerin metalografik incelemesi optik mikroskop yardımıyla gerçekleştirilmiş ve metalografik inceleme ile kaplamada yüzeyden ayrılma problemi olup olmadığı, kaplamanın yapısı, kaplama kalınlığı hakkında bilgilere ulaşılmıştır. Tüm numunelerin 5X, 10X, 20X, 50X ve 100X büyütmelerdeki

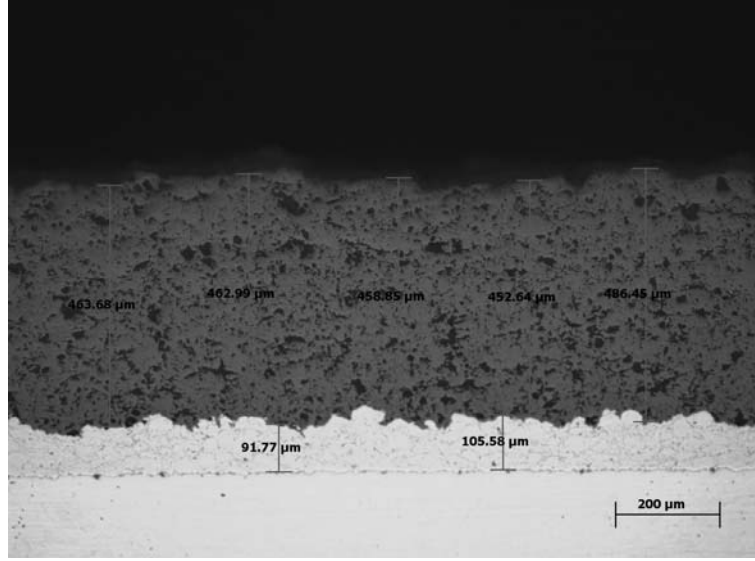
görüntüleri LEICA DNR X optik mikroskop kullanılarak alınmıştır. Kaplama kalınlığı tespitinde kullanılan bu görüntüler numunenin farklı 5 bölgesinden alınmıştır ve her görüntüden 5 ayrı ölçüm alınarak kaplama kalınlığı tespit edilmiştir. Kesitten alınmış optik mikroskop görüntülerinde kaplama kalınlığının homojen olduğu görülmektedir. Tüm numunelerin optik incelemesinde bağlanma katmanı (MCrAlY) ile seramik katman arayüzeyinde delaminasyon olmadığı görülmüştür. Bağ tabakası ile seramik üst tabaka arasında iyi bir adezyon kuvveti olduğu söylenebilir. Kaplama kalınlıkları Çizelge 4.5’de verilmiştir. 12.deney (0, +1, -1) ve 13.deneye (0, 0, 0) ait mikroskop görüntüleri Şekil 4.11 ve Şekil 4 12’de verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Kaplama kalınlığı değerleri.

Deney No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Kalınlık (µm)	440	520	345	467	342	547	441	391	585	500	370	518	464
Std. Sapma	10.9	13.3	9.4	14.3	15.4	14.0	8.4	12.7	14.8	8.7	3.8	6.5	12.3



Şekil 4.11 : 12.deneye (0,+1,-1).(+45–75µm,100 mm,8) ait mikroskop görüntüsü.

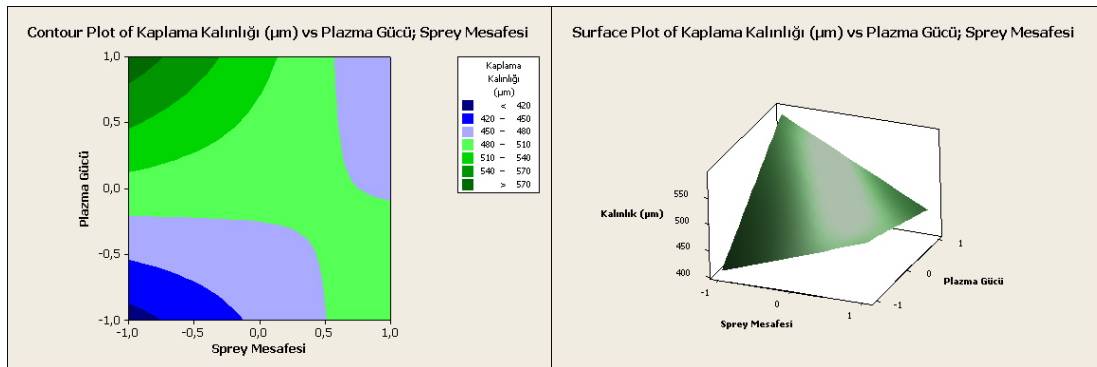


Şekil 4.12 : 13.deneye (0, 0, 0).(+45–75µm, 75 mm, 6) ait mikroskop görüntüsü.

Parametrelere bağlı olan regresyon modelinde bütün ana etkilerin istatistiksel olarak önemli olup olmadığı incelenmiş ve yanıt yüzey analizleri ve grafiksel sonuçlar buradan hareketle ortaya konmuştur. Plazma ark gücünün karesi analiz içerisinde çıkarılmıştır, ikili etkileşimleri kaplama kalınlığı üzerine etkili olduğundan bunlara karışılmamıştır. Regresyon analizi sonucu aşağıdaki şekilde olup kabul edilebilir sınırlar içindedir.

$$R-Sq=88,33\%, R-Sq(adj)=65,00\%$$

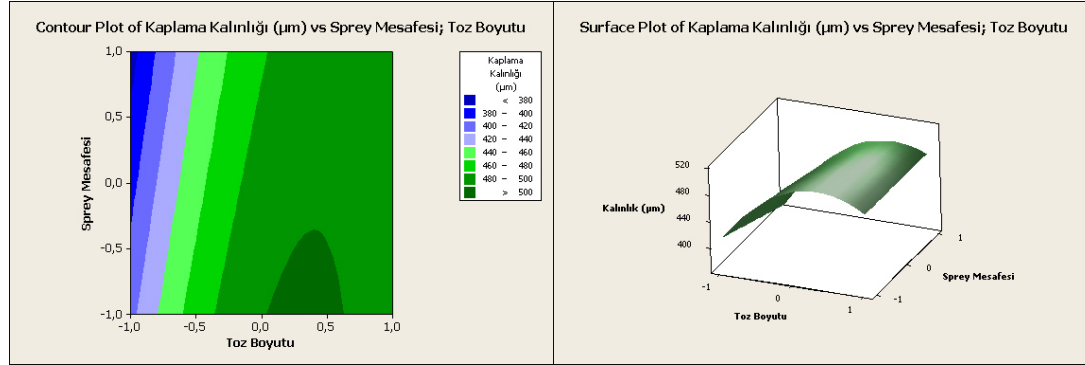
Gerçekleştirilen deneyler üzerine yapılan çalışmalar sonucunda plazma gücü, sprej mesafesi ve toz boyutu proses parametrelerinin kaplama kalınlığı üzerine etkisi analiz edilmiş, ikili etkileşimler ortaya konmuş ve Şekil 4.13, 4.14, 4.15’de yüzey ve kontür grafiksel sonuçlarına ulaşılmıştır.



Şekil 4.13 : Plazma gücü-sprej mesafesi kaplama kalınlığı etki grafiği.

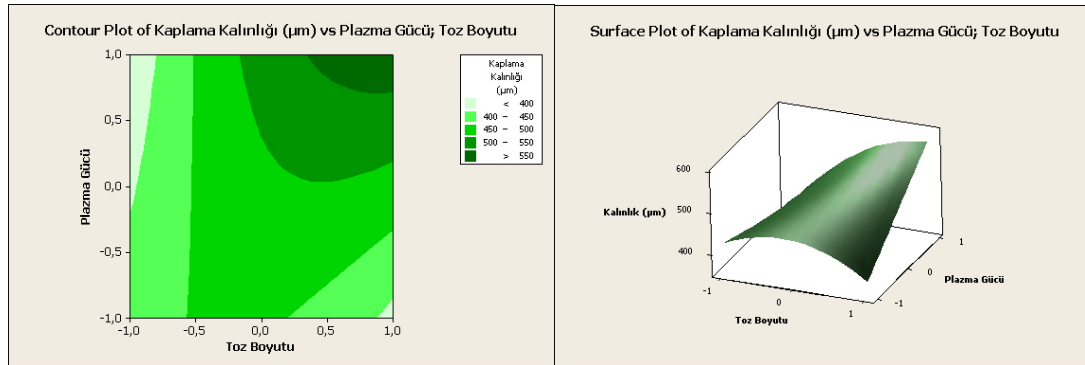
Kaplama kalınlığı üzerine sprej mesafesi-plazma gücü ikilisinin etkisi analiz edildiğinde, plazma gücünün maksimum değerinde ve sprej mesafesinin en düşük

değerinde kaplama kalınlığının maksimum değerine ulaştığı görülmektedir. Sprey mesafesi ve plazma gücündeki artışa bağlı olarak kaplama kalınlığında artış gözlemlenmektedir.



Şekil 4.14 : Sprey mesafesi-toz boyutu kaplama kalınlığı etki grafiği.

Sprey mesafesi-toz boyutu ikilisi için; toz boyutu artışına paralel olarak önce kaplama kalınlığında artış ardından ise azalma görülmektedir. Bu ikili etkileşimde toz boyutunun baskın olduğu ve spray mesafesinin etkisiz kaldığı görülmüştür.



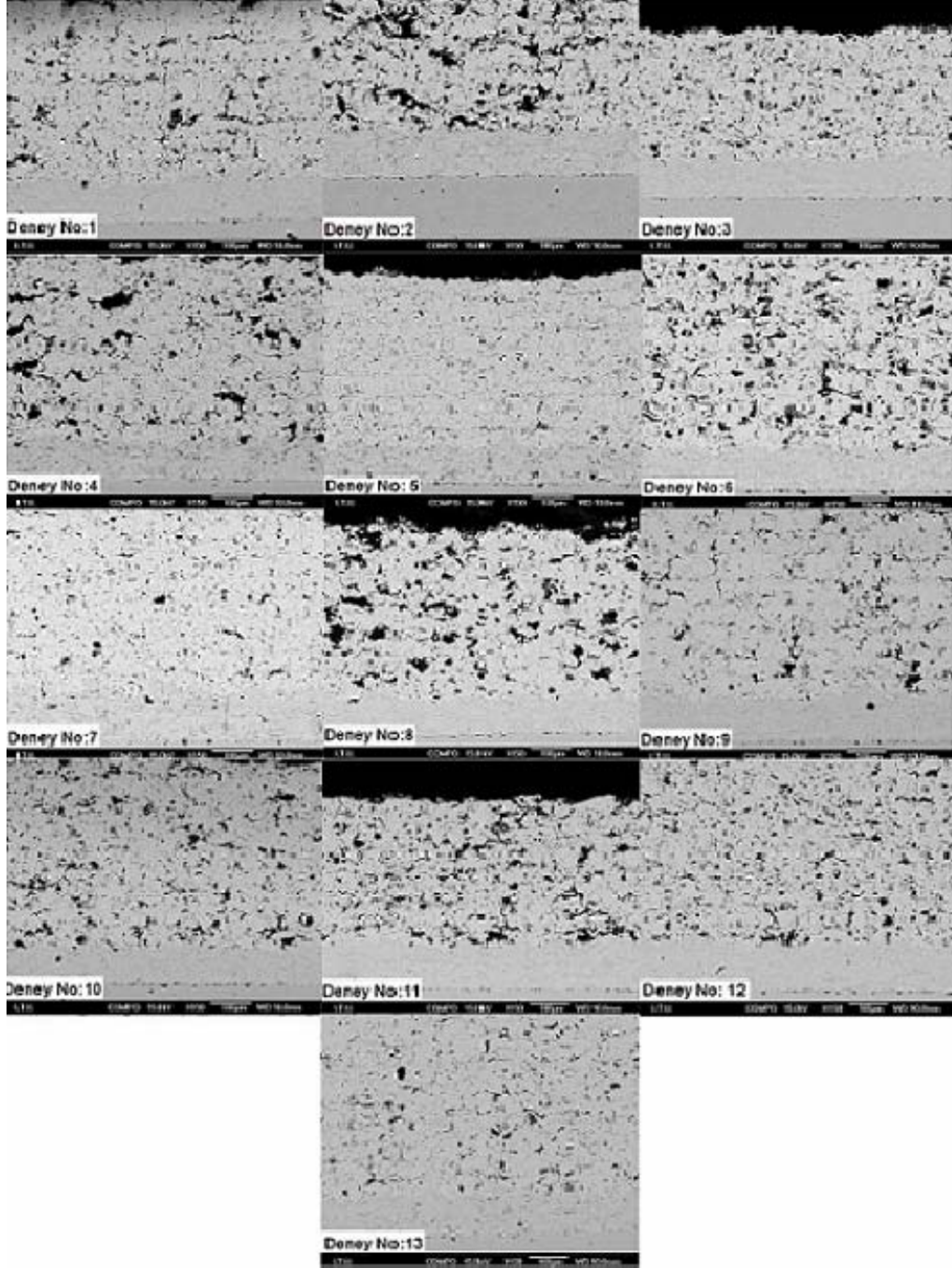
Şekil 4.15 : Plazma gücü-toz boyutu kaplama kalınlığı etki grafiği.

Toz boyutu-plazma gücü ikilisi için toz boyutu maksimum değerinde (+75–125 μm) iken plazma gücü üst limit değerini aldığı anda kaplama kalınlığı maksimum düzeye ulaşmıştır. Öte yandan toz boyutu alt değerinde iken (+11–45 μm) plazma gücü üst limit değerinde ulaştığında kaplama kalınlığı en küçük değeri olan 342 μm değerine ulaşmıştır.

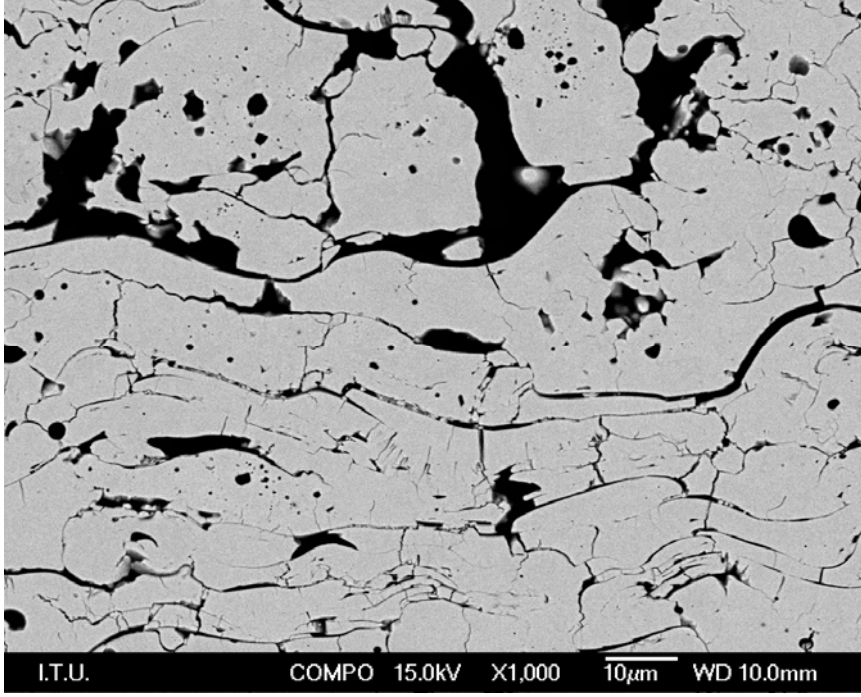
4.4.1.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS analizleri

Kaplama üretiminde kullanılan tozların ve kaplamalarının parlatılmış kesit görüntüleri JEOL marka FE-SEM taramalı elektron mikroskobu kullanılarak alınmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ile ASTM E2109 standartlarına uygun

olarak porozite ölçümü yapılması için numunelerin kesit yüzeyinden 150x büyütmede 5 farklı resim alınmıştır. Bu resimler Şekil 4.16’da gösterilmiştir.



Şekil 4.16 : Porozite ölçümünde kullanılan SEM fotoğrafları.

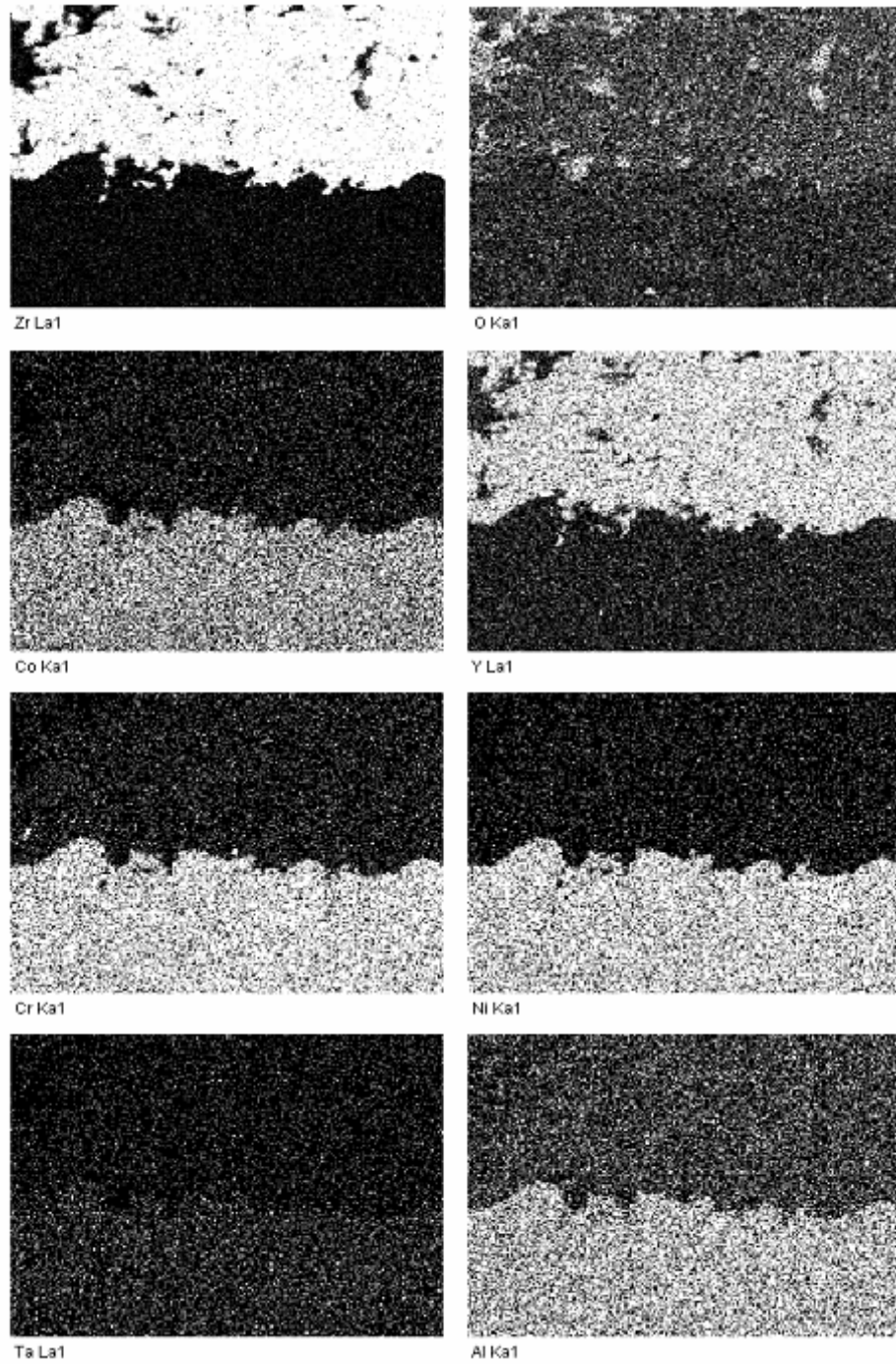


Şekil 4.17 : 1000x büyütmede 4. numuneden alınmış kesit SEM görüntüsü.

Kaplamaların detaylı mikroyapı analizlerinde, kaplama morfolojisi, dikey ve yatay çatlak oluşumlarını incelemeye kullanılmak üzere ek olarak 500x ve 1000x büyütmelerde SEM fotoğraflarında alınmıştır. Şekil 4.17’de 1000x büyütmede alınmış SEM görüntüsü görülmektedir.

Kaplamaların EDS analizleri de alınmıştır. Şekil 4.18’de 2 numaralı kaplamanın seramik katman ve metalik bağlanma katmanına ait elementsel analiz haritası verilmektedir. Görülen EDS haritasında seramik katman ve metalik katmanı oluşturan elementlerin kaplama kalınlığı boyunca dağılımı görülmektedir. Seramik katmanın ve metalik katmanın oksit içerikleri karşılaştırıldığında metalik katmanın beklenildiği şekilde HVOF kaplama prosesine uygun olarak düşük oksit içeriği görülmektedir.

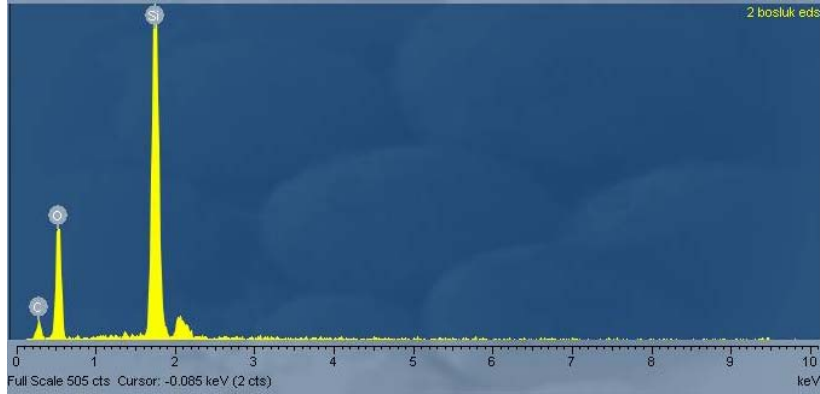
Seramik katmana ait elementlerin yoğunluğu beklenildiği gibi üst bölgede yoğunlaşırken, metalik katmana ait elementlerin tamamıyla alt tarafta yoğunlaştığı gözlemlenmektedir. İtiryumun azda olsa metalik katman içerisinde bulunması da metalik katmanın alaşım elementlerinden biri oluşundan kaynaklanmaktadır.



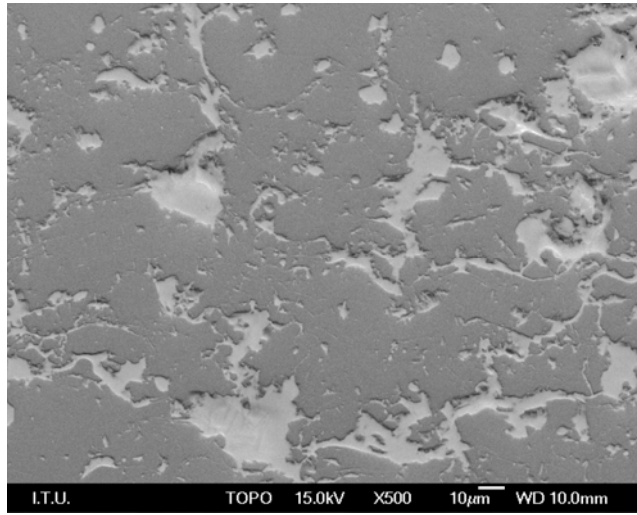
Şekil 4.18 : 2 numaralı numuneye ait elementsel analiz haritası.

Şekil 4.19’de yüzey üzerindeki porozite (boşluk) içerisinde alınmış EDS analizi sonucu görülmektedir. Şekil 4.20’de ise 2 (Box-Behnken deney seviyeleri: +1, -1, 0) numaralı kaplamanın üzerinde yüzeyden 250x büyütmede alınmış topografya fotoğrafında görüldüğü gibi daha alçakta görülen bölgeler porozite olarak tanımlanmaktadır. Bu bölgeden alınan sonuca göre porozite olarak tanımlanan bölgede silisyum elementi görülmektedir. Bunun nedeni numunenin parlatılması

sırasında porozite olarak tanımlanan boşluklara parlatma zımparalarından kopan silisyum partiküllerinin dolmasıdır.



Şekil 4.19 : 2.numunenin (+1, -1, 0) kesitindeki poroziteden alınmış EDS analizi.



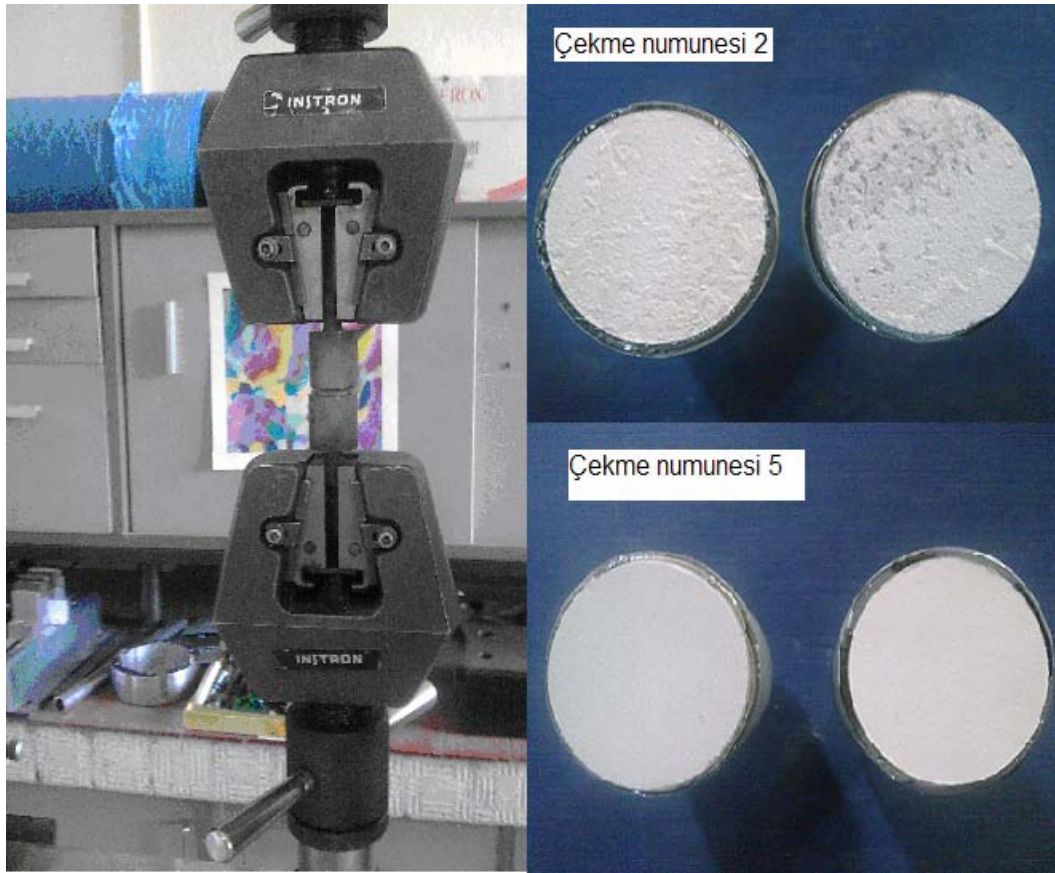
Şekil 4.20 : 2.numunenin (+1, -1, 0) yüzeyden alınmış topografya fotoğrafı.

Porozite ölçümü yüzey üzerindeki boşlukların toplam yüzey alanının bütün alana bölünmesi ile yapılmaktadır ve bu ölçüm yöntemiyle topografya fotoğrafından görüldüğü gibi SEM fotoğraflarıyla porozitelerin düzgün bir şekilde tespit edildiği ve ölçümlerin doğru bir şekilde alındığı anlaşılabılır.

4.4.2 Yapışma mukavemeti ölçümü

Yapışma mukavemeti termal spreycaplamın servis ömrünü belirleyen en önemli kriterlerin başında gelmektedir. TBK ürünlerinden beklenen mekanik özelliklerin başında uygulandığı yüzeye iyi yapışması gelmektedir. Yapışma mukavemeti kaplama kalınlığı ve kaplamanın porozite miktarıyla ilişkili bir özelliktir. Genel olarak kaplama kalınlığının artışı ile yapışma mukavemeti azalma göstermektedir

Termal sprey yöntemiyle üretilmiş kaplamaların önemli performans kriterlerinden biri olan yapışma mukavemeti ASTM C633 standartlarına uygun olarak 25,4 mm çapındaki kaplanmış numunelerden ölçüm alınarak yapılmıştır. Tüm numunelerden üç tekrarlı ölçümlerin ortalaması alınarak sonuca gidilmiştir. Kaplamaların yapışma mukavemeti analizleri Şekil 4.21’de görüldüğü gibi Instron 1195 marka çekme cihazı kullanılarak 1 mm/dk çekme hızı ile test edilmiş numunelerden 2 numaralı ve 5 numaralı deneylere ait çekme testi sonucunda kopma yüzeyleri gösterilmiştir. Diğer numunelere ait çekme testi sonrası kopma bölgesi yüzey görüntüleri Ek A1’de verilmiştir.



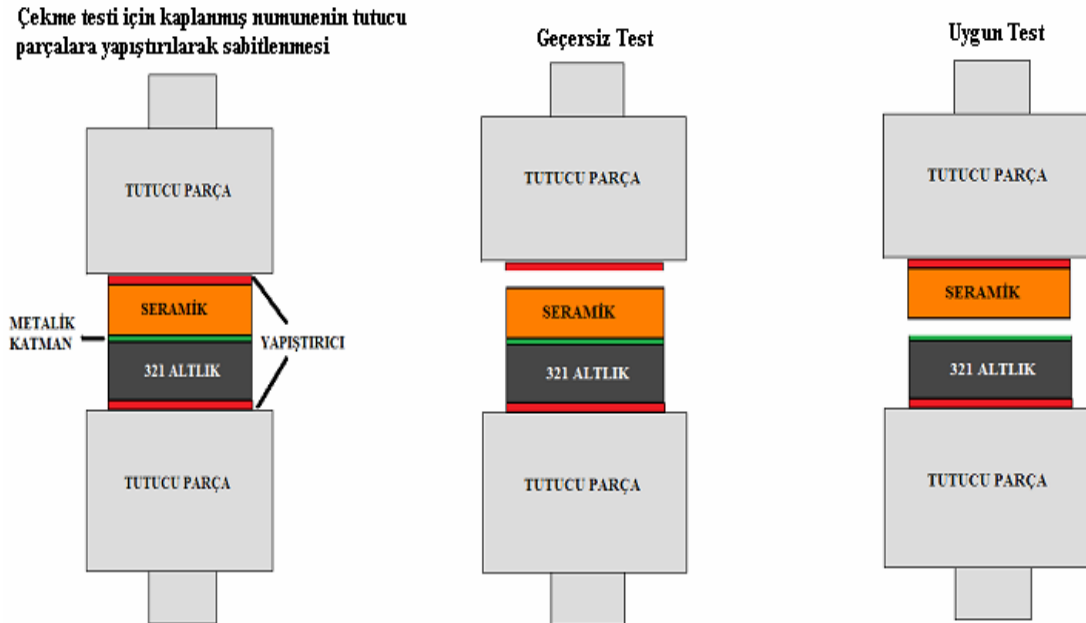
Şekil 4.21 : Çekme testinin yapıldığı Instron marka çekme cihazı.

ASTM C633 standartlarına uygun olarak çekme testlerinin yapılması için gerekli Şekil 4.22’de görülen numune tutucular kumlama işlemine tabi tutulmuş ve aseton ile temizlenerek kaplanmış numunelerin yapışma mukavemeti ölçümüne uygun yapıştırma işlemi için temiz ve pürüzlü bir yüzey hazırlığı gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.22 : Çekme testinde kullanılan numune tutucular.

Standarta uygun çekme testleri yapabilmek için Bison Epoksi marka yapıştırıcı kullanılmıştır. Standarta uygun çekme deneyinde kopmanın yapıştırıcıdan olması durumunda test geçersiz test olarak kabul edilmektedir. Numunelerin yapışma mukavemetinin tespitinde kullanılan tüm değerler seramik katman-bağlanma katmanı ara yüzeyinden ve seramik katmanın içerisinden kopan değerlerdir. Şekil 4.23’de ASTM C633 standardına uygun olarak numunenin tutuculara yapıştırılması ve kabul edilebilir kopma bölgesinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.23 : Kopma bölgesine göre geçersiz test ve uygun test.

Box-Behnken yöntemiyle tasarlanmış tüm deneylere ait çekme deneyleri sonucu elde edilmiş yapışma mukavemeti değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.

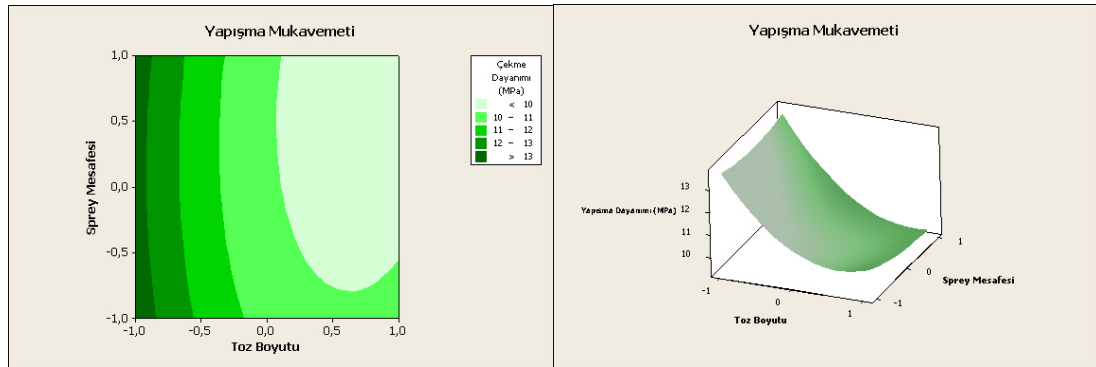
Çizelge 4.6 : Yapışma mukavemeti değerleri.

Deneysel No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Muk. (MPa)	13.7	9.88	14.0	9.39	14.3	9.58	11.7	10.3	10.1	10.3	11.5	9.68	10.2
Std. Sap.	4.3	0.4	3.2	0.2	1.5	0.2	0.5	0.1	0.2	0.2	0.2	0.4	0.2

Yapılan çalışmalar sonucunda plazma gücü, sprej mesafesi ve toz boyutu proses parametrelerinin yapışma mukavemeti (MPa) üzerine etkisi analiz edilmiş, ikili etkileşimler ortaya konmuş ve aşağıdaki grafiksel sonuçlara ulaşılmıştır. Regresyon analizinde bütün etkilerin istatistiksel olarak önemli olup olmadığı incelenmiş ve yanıt yüzey analizleri ve grafiksel sonuçlar buradan hareketle ortaya konmuştur. İkili etkileşimlerden plazma gücünün karesi değerlendirme dışına atılmış, analiz full quadratic olarak yapılmış ve sonucu aşağıda verilmiştir.

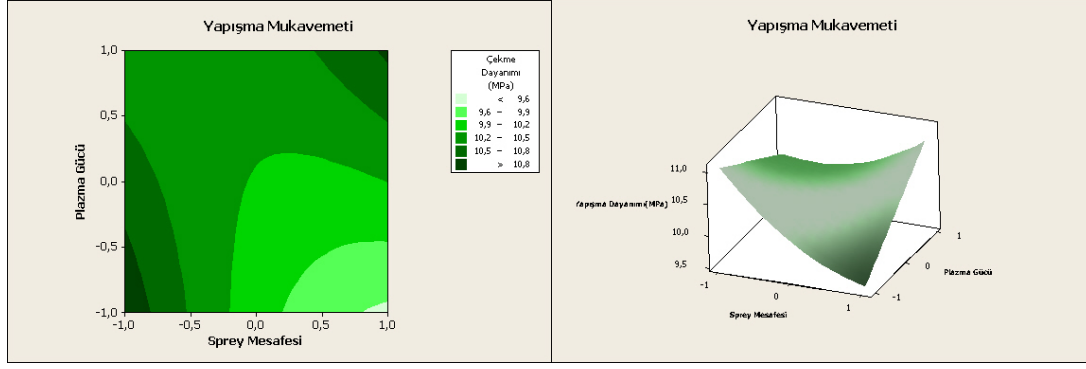
R-Sq=95,40%, R-Sq(adj)=86,20%

Şekil 4.24, 4.25, 4.26’da plazma gücü, sprej mesafesi ve toz boyutu parametrelerine ait ikili etkileşim grafikleri görülmektedir.



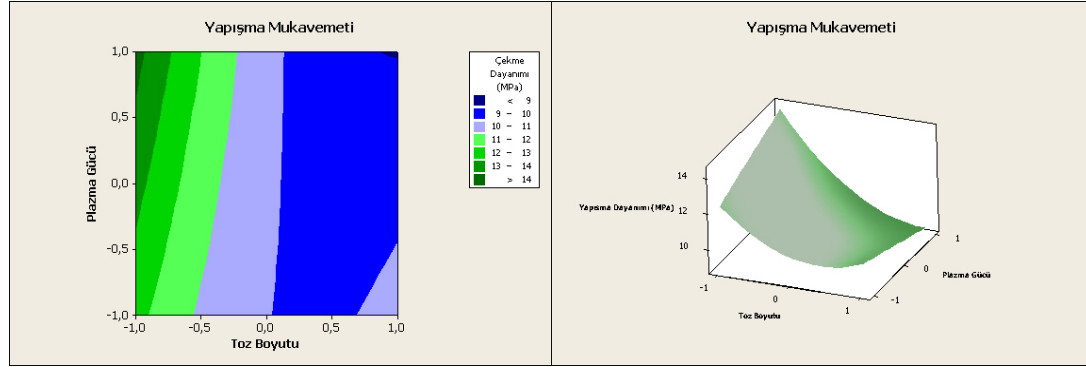
Şekil 4.24 : Sprej mesafesi-toz boyutu yapışma mukavemeti etki grafiği.

Toz boyutu büyüdükçe yapışma dayanımında belirgin bir azalma göze çarpmaktadır. Sprej mesafesi 50 mm değerinde iken kaplama yapışma mukavemetinde artış tespit edilmiştir. Sprej mesafesi-toz boyutu ikili etkileşimi düşünüldüğünde en yüksek yapışma mukavemeti değerlerine toz boyutunun +11–45 μm olduğu durumlarda ulaşılmıştır. Sprej mesafesi 50 mm olduğunda ve toz boyutu +75–125 μm olduğu durumda ise yapışma mukavemetinde az miktarda artış görülmüştür. Toz boyutunun bu ikili etkileşimde baskın parametre olduğu söylenebilir.



Şekil 4.25 : Plazma gücü-sprey mesafesi yapışma mukavemeti etki grafiği.

Plazma gücü en küçük değerinde iken sprey mesafesi en büyük değerinde olduğu deney şartlarında yapışma dayanımı en düşük değerini almaktadır. Aynı şartlar altında sprey mesafesi değişmeden plazma gücü arttırılırsa yapışma dayanımında hızlı bir artış görülmektedir. Plazma gücünün minimum olduğu durumda sprey mesafesinin alt değerine doğru gidildiğinde yapışma dayanımında belirgin bir artış görülmektedir. Sprey mesafesinin alt değerinde iken plazma gücü üst değerine taşınırsa yapışma dayanımında hissedilir bir azalma görülmektedir.



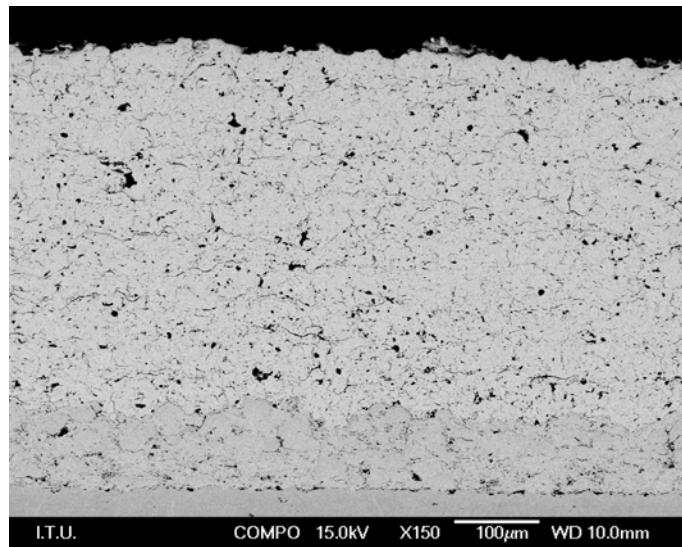
Şekil 4.26 : Plazma gücü-toz boyutu yapışma mukavemeti etki grafiği.

Toz boyutunun büyük olduğu durumlar için yapışma dayanımı, toz boyutunun küçük olduğu durumlara oranla daha düşüktür. Toz boyutunun +75–125 μm olduğu durumda plazma gücünün azaltılması, sprey mesafesi-toz boyutu ilişkisine benzer olarak küçük bir oranda artış göstermektedir. En yüksek yapışma mukavemeti değerlerine plazma gücünün yüksek ve toz boyutunun küçük olduğu durumlarda ulaşılmıştır.

4.4.3 Porozite ölçümü

Termal sprej yöntemiyle üretilmiş numuneler belirli bir üst limite sahip porozite içeriğine sahip olmak durumundadırlar. Genel olarak, termal bariyer kaplamalar(TBK) hariç diğer termal sprej uygulamalarında porozite istenmeyen ve

kaplama ömrünü olumsuz etkileyen bir etmendir. Fakat TBK uygulamalarında porozitenin önemi çok büyüktür ve ısı yalıtım katmanı olarak TBK'ların düşük termal iletkenliğe sahip olması istenir. TBK'yı oluşturan seramik malzeme içerisinde termal iletimden sorumlu olan fonon dalgaları için porozite bir kırılma ve çarpışma noktası oluşturarak ortalama serbest yolu düşürmek suretiyle termal iletkenliği azaltır. Fakat aynı zamanda yüksek ve kontrolsüz porozite içeriği kaplamanın ömrü açısından büyük sıkıntı doğurmaktadır. Yüksek porozite içeriği kaplamanın yapışma mukavemetinde azalmaya ki buda kaplamanın standart servis ömrünün altında dayanımlar sergilemesine neden olmaktadır. Bu  artlar altında yaptığımız çalışma ile spre y mesafesi, toz boyutu ve plazma gücü parametrelerinin porozite üzerine etkileri ortaya konmuştur. ASTM E2109 standardına uygun olarak SEM ile çekilmiş numunenin kesitinin 5 farklı bölgesinden alınan fotoğraflar ile kaplama içerisindeki porozite yüzdeleri ortaya konmuştur. Porozite miktarı tayini Leica Materials Works programı ile her bir seramik kaplama katmanının 5 farklı bölgesinden 150X büyütmede alınan görüntüler kullanılarak yapılmıştır. Ek olarak SEM incelemesi ile porozitelerin  ekil ve dağılımına ilişkin bilgi toplanması amaçlanmıştır. ASTM E2109 standardı Method B' ye uygun şekilde Leica Materials Works programı kullanılarak, görüntü işleme tekniğiyle SEM fotoğrafları üzerinden siyah (0) ve beyaz (1) kontrast tekniğiyle porozite ölçümü yapılmıştır. Porozite oranı belirlenmesinde kullanılan ve be  (-1, 0, +1) numaralı numuneye ait SEM kesit görüntülerinden biri  ekil 4.27'de görülmektedir.



Şekil 4.27 : 5 numaralı (-1, 0, +1) deneye ait kesit SEM görüntüsü.

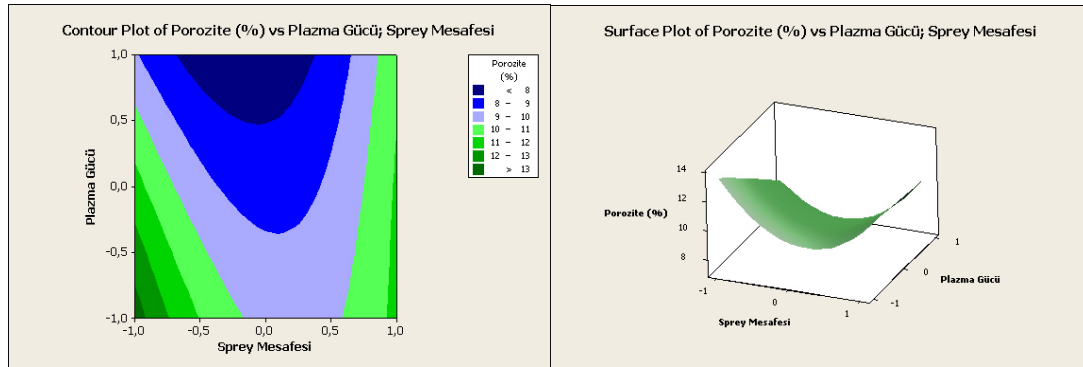
Parametrelere bağılı regresyon analizinde bütün ana etkiler istatistiksel olarak incelenmiş herhangi bir ikili etkileşim dışarı atılmamış, analiz full quadratic olarak yapılmıştır, yanıt yüzey analizleri ve grafiksel sonuçlar buradan hareketle ortaya konmuştur. Regresyon analizi sonucu aşağıda verilmiştir.

R-Sq=96,21%, R-Sq(adj)=84,83%

Yapılan çalışmalar sonucunda plazma gücü, sprej mesafesi ve toz boyutu proses parametrelerinin porozite(%) üzerine etkisi aşağıdaki grafiksel sonuçlarla anlatılmaya çalışılmıştır. Şekil 4.28, 4.29, 4.30'da plazma gücü, sprej mesafesi ve toz boyutu parametrelerinin porozite üzerine ikili etkileşim grafikleri gösterilmektedir. Çizelge 4.7'de SEM fotoğraflarından elde edilen ortalama porozite değerleri gösterilmektedir.

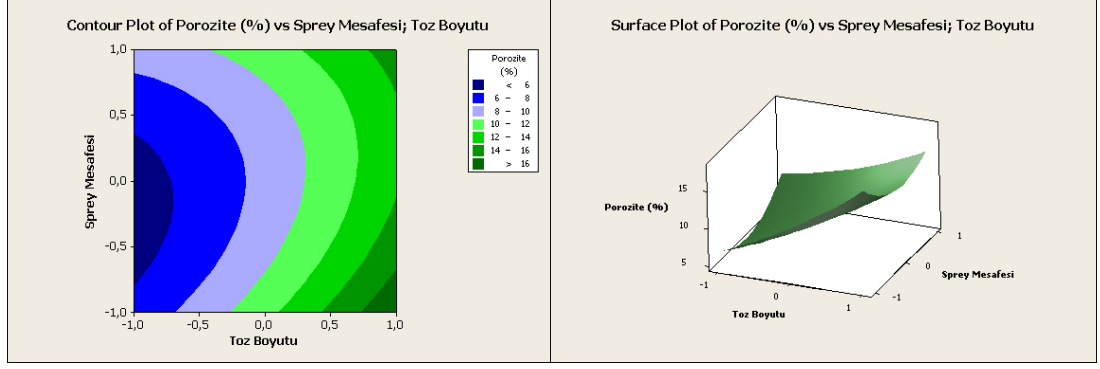
Çizelge 4.7 : Porozite (%) değerleri.

Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Porozite (%)	7.1	17.8	9.0	14.5	4.9	13.2	4.8	14.5	8.0	10.0	14.2	12.3	8.5
Std. Sap	0.6	1.6	1.5	1.8	0.15	1.3	0.34	0.93	0.83	0.92	0.89	0.1	0.34



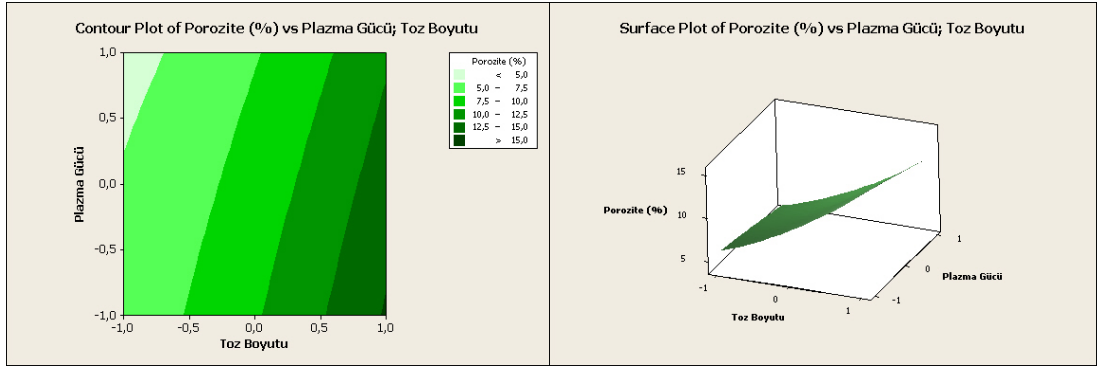
Şekil 4.28 : Plazma gücü-sprej mesafesi ikilisinin porozite üzerine etki grafiği.

Sprej mesafesi alt değerinden orta değerine geçerken porozite oranı azalırken, sprej mesafesi üst limit değerine ulaştığında porozite de artış gözlemlenmektedir. Plazma gücündeki artış porozite oranını azaltmaktadır. En yüksek porozite oranına plazma gücü ve sprej mesafesinin alt değerlerinde ulaşılır.



Şekil 4.29 : Sprey mesafesi-toz boyutu ikilisinin porozite üzerine etki grafiği.

Toz boyutu-sprey mesafesi ikilisinden toz boyutu seviyesindeki artışa bağlı olarak porozite oranında keskin ve düzenli bir artış trendi görülmüştür. Sprey mesafesi seviyesinin orta değerinde porozite oranı azalırken, alt ve üst limitlere gidildikçe porozite oranı artmaktadır. Porozite oranındaki minimum değerler sprej mesafesi seviyesinin orta düzeyinde ve toz boyutunun küçük olduğu durumlarda görülmüştür.



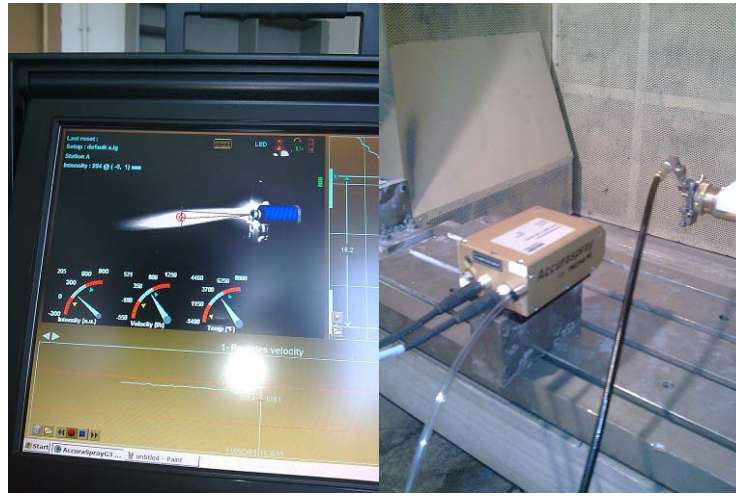
Şekil 4.30 : Toz boyutu-plazma gücü ikilisinin porozite üzerine etki grafiği.

Toz boyutu-plazma gücü ikilisi göz önüne alındığında, toz boyutu seviyesi arttıkça porozite oranında lineer bir artış gözükmemektedir. En düşük porozite değerine plazma gücünün en üst olduğu ve toz boyutu seviyesinin en düşük olduğu durumda ulaşılmıştır.

4.4.4 Partiküllerin ortalama hız ve sıcaklık ölçümleri

Termal sprej yönteminde kaplama karakteristiğini belirleyen en önemli kriterlerden ikisi partiküllerin ortalama hızı ve sıcaklığıdır. Partiküllerin ortalama sıcaklığı, yine partiküllerin ergime yada yetersiz ergime şartlarının hangisinde bulunduğunu belirler buna olarak yüzeye hangi sıcaklıkla çarpmaları ise kaplama içerisinde oluşacak iç gerilmelerin hangi boyutta olduğunu anlamakta önemlidir. Partiküllerin hızı ise kaplamanın mikroyapı karakteristiği üzerinde çok etkilidir. Buradan hareketle

partikül hızı ve sıcaklığı gerek porozite gerekse yapışma dayanımı sonuçlarını açıklamak için önemlidir. Accurasprey ölçüm ve görüntüleme cihazı ile kaplama işleminde kullanılan tozların ortalama sıcaklık ve hız ölçümleri Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2’de detayları ile verilen Box-Behnken yöntemiyle tasarlanmış tüm deneyler için tek tek alınmıştır. Elde edilen bu veriler ile analizler yapıldığında partikül sıcaklığı ve partikül hızı üzerinde etkili proses parametrelerinin sonuçları ve ikili etkileşimleri ortaya konmuştur. Şekil 4.31’de Accurasprey sistemine ait algılayıcı kamera ve sisteme ait bir ekran görüntüsü görülmektedir.



Şekil 4.31 : Accurasprey ölçüm ve görüntüleme cihazı ve ekran görüntüsü.

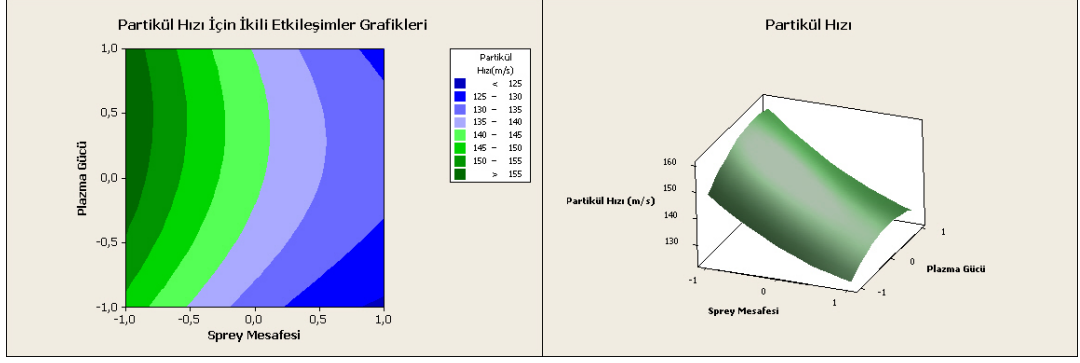
4.4.4.1 Partikül hızı

Ölçüm sonuçlarına göre plazma gücü, toz boyutu ve sprej mesafesi parametrelerinin partiküllerin ortalama hızı üzerine etkisi Şekil 4.32, 4.33, 4.34’de verilmiş ve ortalama hız değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. Partikül hızı proses parametreleri regresyon analiz sonucu aşağıdaki gibi bulunmuştur. Ölçümlerin üst düzeyde güvenilir olduğu söylenebilir. Herhangi bir ikili etkileşim analiz dışına atılmamıştır.

$$R-Sq=98,66\%, R-Sq(adj)=94,64\%$$

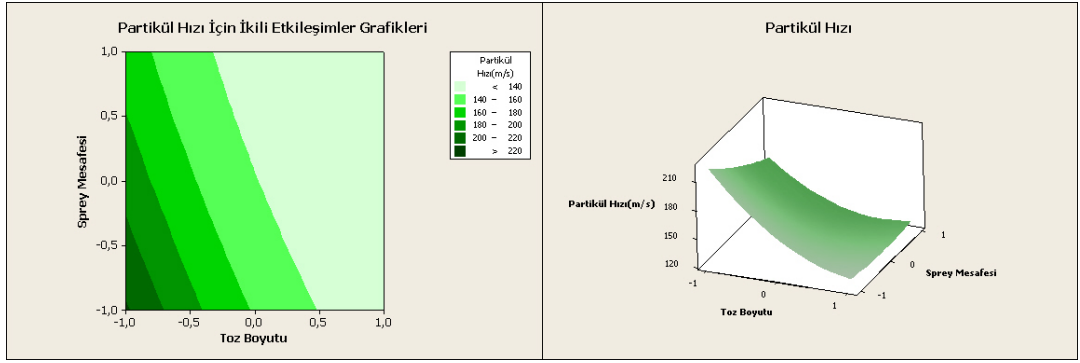
Çizelge 4.8 : Partikül ortalama hız değerleri (m/s).

Denej No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Par. Ort. hız (m/s)	228	129	170	121	186	125	181	122	156	132	143	125	140



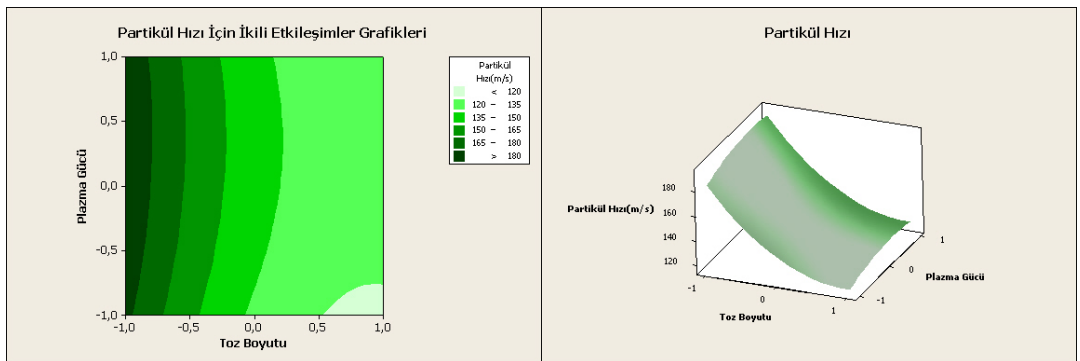
Şekil 4.32 : Plazma gücü-sprey mesafesi partikül hızı etki grafiği.

Sprey mesafesi 50 mm, 75 mm, 100 mm (-1, 0, +1) seviyesinde arttıkça partikül hızı bu artışa paralel olarak azalmaktadır. Plazma gücü orta seviyede iken uç değerlere kıyasla partiküller daha hızlıdır. En hızlı partiküllere bu ikili etkileşimde spray mesafesinin küçük, plazma gücü seviyesinin orta olduğu durumda ulaşılmıştır.



Şekil 4.33 : Sprey mesafesi-toz boyutu partikül hızı etki grafiği.

Toz boyutu seviyesi arttıkça (+11–45 μm → +45–75 μm → +75–125 μm) partikül hızında belirgin ve düzgün bir azalma görülmektedir, toz boyutu belirleyici etkiyi yaratmakla beraber en yüksek hız değerine toz boyutu seviyesinin ve spray mesafesinin küçük olduğu durumda ulaşılmıştır.



Şekil 4.34 : Plazma gücü-toz boyutu partikül hızı etki grafiği.

Toz boyutu plazma gücü etkileşiminde, toz boyutu-sprey mesafesinde olduğu gibi, toz boyutu seviyesi arttıkça (+11–45 μm → +45–75 μm → +75–125 μm) partikül hızında belirgin ve düzgün bir azalma görülmektedir, toz boyutu belirleyici parametre olmakla beraber en yüksek hız değerine toz boyutu seviyesinin alt ve plazma gücü seviyesinin yüksek olduğu durumda ulaşılmıştır.

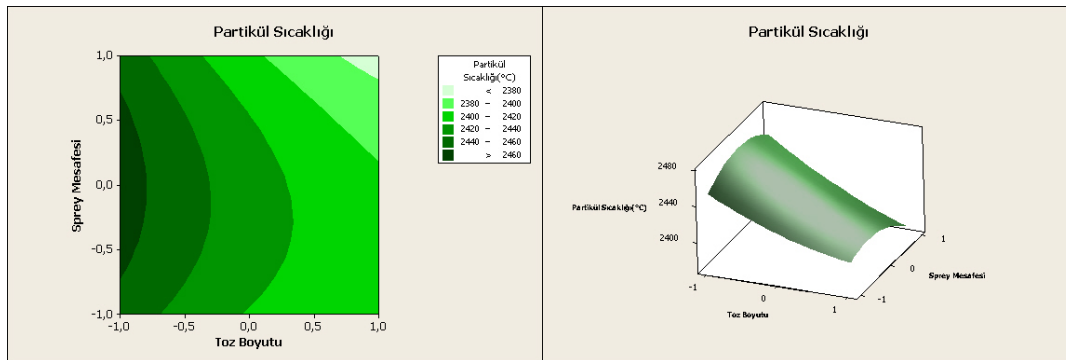
4.4.4.2 Partikül sıcaklığı

Ölçüm sonuçlarına göre plazma gücü, toz boyutu ve spray mesafesi parametrelerinin partiküllerin ortalama sıcaklığı üzerine etkisi tespit edilmiştir. Accurasprey ölçüm sonuçları Çizelge 4.9’da ve ikili etkileşimlere ait grafikler ise Şekil 4.35, 4.36, 4.37’de gösterilmiştir. Regresyon analizi sonucu aşağıda verilmiş olup herhangi bir ikili etkileşim değerlendirme dışına atılmamıştır. Analiz full quadratic (Minitab 15) olarak yapılmıştır. Ulaşılan sonuç üst düzeyde tutarlıdır.

R-Sq=99,14%, R-Sq(adj)=96,54%

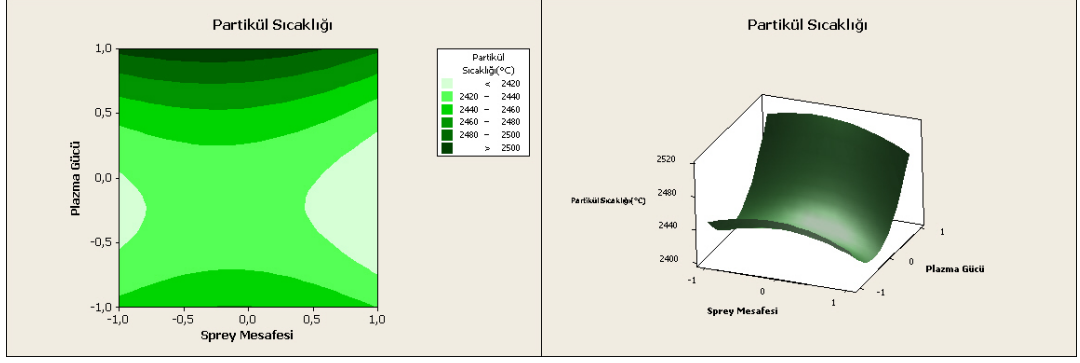
Çizelge 4.9 : Partikül ortalama sıcaklık değerleri (°C).

Deney Nu.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Sıc. (°C)	2445	2398	2452	2377	2563	2467	2494	2447	2511	2483	2446	2432	2428



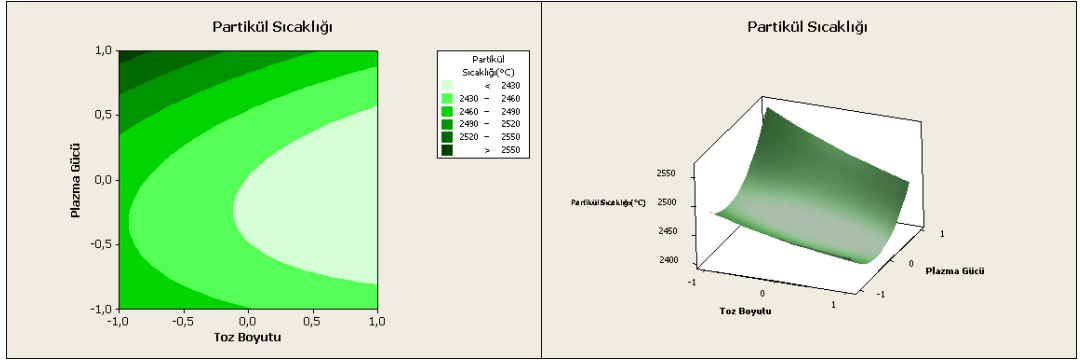
Şekil 4.35 : Sprey mesafesi-toz boyutu partikül sıcaklığı etki grafiği.

Toz boyutu seviyesi arttıkça (+11–45 μm → +45–75 μm → +75–125 μm) partiküllerin sıcaklığında düşüş trendi görülmektedir, bir başka deyişle küçük partiküllerin daha sıcak olduğu görülmektedir. Sprey mesafesi seviyesinin orta değerinde (75 mm) partikül sıcaklığında bir artış görülmekle beraber, seviye -1 ve +1’de etki partikül sıcaklığını azaltır niteliktedir.



Şekil 4.36 : Sprey mesafesi-plazma gücü partikül sıcaklığı etki grafiği.

Plazma gücü seviyesindeki artışa paralel olarak partikül sıcaklığında artış grafikten görülmektedir. Sprey mesafesinin etkisi sprej mesafesi-toz boyutu etkileşimindeki gibi orta seviyede partiküllerin sıcaklığının, alt ve üst seviyelere oranla daha sıcak olduğu görülmüştür. En yüksek sıcaklık değerlerine sprej mesafesinin orta seviye, plazma gücünün ise yüksek seviye olduğu durumda ulaşılmıştır.



Şekil 4.37 : Plazma gücü-toz boyut partikül sıcaklığı etki grafiği.

Plazma gücü-toz boyutu ikilisinin partikül sıcaklığı üzerine etkisine bakıldığında, toz boyutu seviyesindeki azalmaya bağlı olarak partikül sıcaklığı azalmaktadır, plazma gücü seviyesinde azalma partikül sıcaklığında daha keskin bir düşüşe neden olmaktadır. Plazma gücü seviye '+1'den seviye '0'a azalırken, partikül sıcaklığı da azalmakta fakat plazma gücü seviye '0'dan seviye '-1'e azalırken partikül sıcaklığında az da olsa bir artış görülmektedir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR ÜZERİNE TARTIŞMA

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmaların karakterizasyon süreci sonunda, proses parametrelerinin kaplama kalınlığı, porozite, yapışma mukavemeti, partikül hızı ve sıcaklığına üzerine etkileri literatür değerleri ışığında tartışılacaktır.

5.1. Proses Parametrelerinin Partikül Hızı ve Sıcaklığı Üzerine Etkisi

Proses parametrelerinin tümü partikül hızı-sıcaklığı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Deney parametrelerinin kaplama karakteristiği (porozite, yapışma mukavemeti, mikroyapı) arasındaki ilişkiyi açıklarken kullandığımız ölçüm sonuçlarına dayalı, partikül hız-sıcaklığı proses parametreleri ile performans kriterleri arasında kaplama anında ölçülebilen tek fiziksel gerçekliktir.

5.1.1 Partiküllerin ortalama hız ölçümleri

Karakterizasyon çalışmaları ve analizler sonucunda görülmüştür ki toz boyutu, sprej mesafesi partikül hızı üzerine plazma gücünden daha etkilidir. Toz boyutunun +75–125 μ m (+1) olduğu deneylerde partikül hızı +11–45 μ m (-1) boyutlu tozların kullanıldığı duruma göre yaklaşık 50 m/s daha yavaştır. Bunun nedeni küçük partiküllerin tabanca namlu çıkış anında daha yüksek bir itmeyi kütlelerinin az oluşundan ötürü almalarıdır[9, 49, 51,55]. Sprej mesafesi deney planında belirtildiği gibi -1 seviyesinden +1 seviyesine (50 mm'den 100 mm'ye) değiştiğinde deney numunelerinde partiküllerin yüzeye çarpma hızı yine toz boyutundakine benzer ve literatürle uyumlu [49, 53, 56, 57] bir sonuç vermektedir ki yaklaşık olarak hızda 50 m/s' lik bir düşüş göze çarpmaktadır. Bunun nedeni olarak partiküllerin atmosfer ortamında sürtünmeden kaynaklı kinetik enerji kaybı ve üzerlerine herhangi bir hızlandırıcı kuvvetin etki etmemesidir. Plazma gücü-toz boyutu ikili etkileşimi incelendiğinde, plazma gücünün alt, orta ve üst değerlerinin tümünde eğer toz boyutu küçük ise maksimum hızlara çıkıldığı görülmüştür. Plazma gücünün temel anlamda partikül sıcaklığını etkilediği bilindiğinden, toz boyutunun hızı belirleyen baskın parametre olması sonucunun çıkması doğaldır. Toz boyutu-sprej mesafesi ikilisi

incelediğinde düşük spray mesafesi ve küçük toz boyutu konfigürasyonunda beklenildiği gibi en yüksek hızlara ulaşılmıştır. Plazma gücü-spray mesafesi ikili etkileşimi göz önüne alındığında spray mesafesinin alt değerlerinde ancak plazma gücü diğer bir deyişle Argon akışı düşük iken (plazma gücünün düşük olduğu durum) partikül hızında D.Stöver ve arkadaşlarının [53] çalışmalarında da artış görülür. D.Stöver ve arkadaşları yaptıkları çalışmada en düşük partikül hızlarına argon akışının yüksek olduğu durumda ulaştıklarını belirtmektedirler. Bununla beraber W.Zhang doktora çalışmasında argon akışı artarken partikül hızının artış gösterdiğini tespit etmiştir [51], bu sonuç yaptığımız çalışmada elde ettiğimiz argon akış oranının en yüksek olduğu ('0', 90 SCFH) durumda partiküller en hızlı, argon akışının aynı olduğu ('-1' ve '+1', 80 SCFH) durumlarda ise partikül hızının daha yavaş olduğu sonuçlarıyla uyumludur.

5.1.2 Partiküllerin ortalama sıcaklık ölçümleri

Partikül sıcaklığı üzerine proses parametrelerinin etkilerini değerlendirecek olursak; partikül sıcaklığı toz boyutu büyüdükçe azalmaktadır, küçük tozlar daha küçük ısı kapasitelerine uygun olarak plazma gazı içerisinde daha hızlı ısınarak, daha yüksek sıcaklık değerlerine ulaşmaktadırlar [52]. Bir başka ifadeyle küçük partiküller büyük partiküllere oranla daha yüksek yüzey/hacim oranına sahip olduğundan plazma gazından büyük partiküllere oranla daha hızlı bir şekilde ısı transfer eder. Bu sonuçlar literatürde C.Coddet [52] ve arkadaşlarının yaptığı ölçümlerle uyum içerisinde olup, W.Zhang'ın doktora çalışmasında bulunduğu sonuçlarla karşıtlik içindedir [51]. Yine C.Coddet ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptığı çalışmada; yüksek hızlara sahip partiküllerin dolayısıyla küçük boyutlu partiküllerin daha sıcak oluşu sonuçlarına ulaşılmıştır [58]. Spray mesafesinin '-1' (50 mm), '0' (75 mm), '+1' (100 mm) deney parametresi seviyesindeki artışına bağlı olarak partikül sıcaklığı önce artmış ardından ise azalmaya başlamıştır, bulunulan bu sonuç, tabanca namlu çıkış noktasından 50 mm mesafeye kadar tozlar plazma gazından daha soğuktur ve süreç ısınma ile geçer, fakat 50 mm uzaklık noktasından sonra tozlar, atmosferik şartlar altında çok yüksek termal iletkenlik değerine sahip olduğundan hızla soğuyan plazma gazından daha sıcak olurlar ve plazma gazından artık tozlara herhangi bir sıcaklığı arttırıcı yönde ısı transferi olmadığından tozlar soğumaya başlarlar [51, 54]. Plazma gücü, argon gazı akış oranının hidrojen gazı akışına oranı, arttığında literatürle uyumlu olarak plazma gazının sıcaklığında artış buna bağlı

olarak partikül sıcaklığında artış gözlemlenmektedir [51, 52, 54]. Sonuç olarak en yüksek partikül sıcaklığına yüksek plazma gücü (+1) ve küçük toz boyutu +11–45 μm (-1) ve sprej mesafesi seviyesi 50mm (0) şartlarında ulaşılmaktadır.

5.2 Proses Parametrelerinin Kaplama Kalınlığı Üzerine Etkisi

Toz boyutu, sprej mesafesi ve plazma gücü parametrelerinin kaplama kalınlığı üzerine etkileri düşünüldüğünde; G.Wei'nin 2007 yılında tamamladığı doktora çalışmasında [49] ulaştığı sonuçlarla benzer olarak toz boyutu büyüdükçe kaplama kalınlığında artış göze çarpmaktadır. Accurasprej ölçümlerinden elde edilen sonuçlara bakıldığında partikül sıcaklığı ve hızının azalması ile porozitenin arttığı söylenebilir. Daha açık bir ifadeyle düşük partikül hızına sahip partiküllerin yüzeyle çarpışma anında düşük düzleşme (flattening) oranı sergilediğinden porozite oranları yüksek olup bu deney numunelerinde daha kalın kaplamalar elde edilmiştir. Sprej mesafesinin 100 mm ve 50 mm değerlerine sahip kaplamalar incelendiğinde toz boyutu +75–125 μm değerinde iken en kalın kaplamalar elde edilmiştir. Sprej mesafesindeki artışa bağlı olarak kaplama kalınlığında artış gözlemlenmektedir. Öte yandan toz boyutu alt değerinde iken (+11–45 μm) plazma gücü üst limit değerinde ulaştığında kaplama kalınlığı en küçük değeri olan 342 μm değerine ulaşmıştır.

5.3 Proses Parametreleri Porozite İlişkisi

Porozite üzerine proses parametrelerinin etkilerini değerlendirecek olursak sprej mesafesi 50 mm'den 75 mm'ye arttığında porozite oranı azalırken, sprej mesafesi üst limit değerine ulaştığında (100 mm) porozitede artış gözlemlenmiştir. Bunun nedeni olarak, partikül sıcaklığının 75 mm'de (seviye '0') 50 mm'ye (seviye '-1') oranla daha yüksek oluşuna bağlı olarak partiküller yeterli derecede ergiyerek, plastik haldeki partiküllerin (splatlerin) kaplama birikimi sırasında birbirleri üzerine daha iyi yapışarak boşluk oranının azalması gösterilebilir. 50 mm şartlarında yapılan kaplamaların porozite içeriklerinin daha az olmasını beklemek doğru değildir, literatürde görülebileceği gibi sprej mesafesi azaldıkça, porozite oranının azalması bulgusuyla ilk anda çeliştiği düşünülse de, temelde uyum içindedir. 50 mm şartlarında Accurasprej ölçümlerine dayanılarak ortaya konan sonuçlar partiküllerin plazma gazı içerisinde yarı ergimiş (plastik durum) hale geçebilmek için gerekli enerjiyi alabileceği yeterli süresinin bulunmadığını göstermektedir. Sprej

mesafesinin 75 mm'den 100 mm'ye değişmesi ile yarı ergimiş haldeki partiküller kendinden daha soğuk olan plazma gazından ısı alamamaya başlar ve aynı anda partikül hızı da azalmıştır buna bağlı olarak, yüzeye daha düşük bir kinetik enerji ile çarpan partiküller, düşük düzleşme etkisi ile porozite oranı daha yüksek kaplamalar oluştururlar. Bu sonuç literatürle tam bir uyum göstermektedir [49, 59]. Plazma gücündeki artış porozite oranını azaltmaktadır. Plazma gücünün artışına bağlı olarak partikül sıcaklığında sürekli bir artış olduğu alışmamızda Accurasprey ölçümleri ile literatürle uyumlu bir şekilde gösterilmiştir. Partiküllerin daha yüksek ısı şartlarında ergime oranları daha yüksek olduğundan porozite oranında azalma gözlemlenmiştir [10, 59, 60]. Toz boyutu seviyesindeki artışa bağlı olarak porozite oranında artış literatür verileri ile uyum halindedir [9, 10, 61]. Bunun altında yatan iki neden vardır. Bunlardan birincisi; büyük partiküllerin ergime oranlarının düşük oluşu ikinci neden ise; büyük partiküllerin yüzeyle çarpışma anında parçalanıp dağılmasıdır [9]. Porozite oranındaki en düşük değerler sprej mesafesi seviyesinin orta düzeyinde ve toz boyutunun küçük olduğu durumlarda görölmüştür. En yüksek porozite oranına plazma gücü, sprej mesafesinin alt değerleri ve toz boyutu seviyesinin üst değerinde ulaşılması bulunan sonuçlar ile uyum göstermektedir. 2('+1', '-1', '0'), 4('+1', '+1', '0'), 8('1', '0', '-1') numaralı deneylere ait porozite ölçümünde kullanılan SEM görüntüleri ve ölçüm sonuçları incelendiğinde bu kaplamalara ait porozite oranlarının yüksek ve porozite dağılımlarının ise düzensiz olduğu görölebilmektedir. En düşük porozite değerine plazma gücünün en yüksek olduğu ve toz boyutu seviyesinin minimum olduğu durumda ulaşılmıştır.

5.4 Yapışma Mukavemeti Proses Parametreleri İlişkisi

Toz boyutu büyödüke yapışma dayanımında belirgin bir azalma göze çarpmaktadır. En yüksek yapışma mukavemeti değerlerine toz boyutunun +11–45 µm (deney seviyesi '-1') boyut aralığında olduğu durumlarda ve yüksek plazma gücü (deney seviye '+1') seviyelerinde ulaşılmıştır. Bunun nedeni, porozite oranı-toz boyutu ilişkisidir. Daha önce tartışıldığı gibi toz boyutu seviyesi büyödüke porozite oranında belirgin bir artış görölmektedir. Termal bariyer kaplamalarda (TBK) kaplama işleminin uygulanması sırasında ve TBK'nın servis süresi içerisinde kalıntı gerilmeler gelişir. Kaplama işlemi sırasında ve sonrasında çalışma şartlarına bağlı olarak ısınma-soğuma çevrimleri içinde seramik katman ve metalik altlık arasında

termal genleşme farklılığına bağlı olarak gelişen kalıntı gerilmeler genel itibarıyla çekme gerilmesi şeklindedir ve porozite, oranındaki artışa paralel olarak artar ki bu nedenden küçük boyutlu tozlarda yapışma mukavemeti değerlerinin yüksek olması anlamlıdır [50, 62, 63]. Toz boyutu büyüdükçe partiküllerin hızlarında ve sıcaklıklarında azalma olduğu Accurasprey ölçüm sonuçlarında görülmektedir buna bağlı olarak düşük hızlarda ve düşük sıcaklıklarda hareket eden partiküllerde çarpışma anında düzleşme etkisi (flattening) az olduğundan kendisinden önce oluşmuş katmanlarda var olan boşlukları dolduramaz. Bunun sonucunda splatlar arasında kohezif kuvvet daha düşük olur [12, 61]. Toz boyutu seviyesinin artışı poroziteyi ve düşük düzleşme etkisinin bulunduğu durumlarda kaplamanın yapışma mukavemetinde azalma görülmüştür. Sprey mesafesinin partikül hızı ve sıcaklığı üzerinde etkili olduğunu daha önce açıklamıştık. Düşük sprej mesafelerinde partiküller arası kohezyon daha yüksektir buna bağlı olarak, sprej mesafesi alt seviye ‘-1’ (50 mm) iken kaplama yapışma mukavemetinin yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır, partiküllerin bu seviyede en hızlı olması neden olarak gösterilebilir. Lima ve arkadaşları yaptıkları çalışmada düşük sprej mesafesinin partiküller arası kohezyonu, partikül hızının yüksek oluşundan ötürü (düzleşme etkisi, flattening) olumlu etkilediğini fakat partiküllerin yüksek ısılarından ötürü aşırı kalıntı gerilme içermesiyle de olumsuz etkilediğini belirtmişlerdir [62]. Lima ve grubu ile, yaptığımız çalışmada bulduğumuz düşük sprej mesafesi seviyesindeki yüksek yapışma mukavemeti değerinin temel anlamda çelişmediğini Accurasprey ölçümlerine dayandırmak mümkündür. Çünkü Lima, düşük sprej mesafesinde partiküllerin aşırı sıcak olduklarını söylemektedir fakat bizim literatür ile uyumlu ölçüm sonuçlarımıza göre partiküller plazma alevi içerisinde 50 mm seviyesinde 75 mm sprej mesafesine göre daha soğukturlar bunun nedeni daha önce açıklandığı gibi partiküllerin plazma gazının sıcak bölgesinde yeterince zaman geçirmemesinden kaynaklanmaktadır. Bu sonuca göre yapışma mukavemetinin 50 mm seviyesinde yüksek çıkması anlamlıdır. Toz boyutu +75–125 μm olduğu durumda sprej mesafesinin 75mm’den 50mm’ye azaltılmasıyla yapışma mukavemetinde az miktarda artış görülmüştür. Plazma gücü en küçük değerinde ve sprej mesafesi en büyük (100 mm) olduğu deney şartlarında yapışma dayanımı en düşük değerini almaktadır, aynı şartlar altında sprej mesafesi değişmeden plazma gücü arttırılırsa yapışma dayanımında hızlı bir artış görülmektedir ki bunun nedeni plazma gücünün artışına bağlı olarak partiküllerin sıcaklık değerlerinin ve bir önceki splat akımdan

oluşan kaplama katmanındaki boşluk doldurma etkisinin artmasıdır. Bunlar yukarıdaki tartışmalar ile uyum halinde ulaşılmış sonuçlardır.

KAYNAKLAR

- [1] M. Peters, K. Fritscher, G. Staniek, W.A. Kaysser and U. Schulz, Design and Properties of Thermal Barrier Coatings for Advanced Turbine Engines, Mat.-wiss. Werkstofftech. 28, 357–362 (1997).
- [2] S.M. Meier, D.K. Gupta, and K.D. Sheffler, J. Miner. Metals Mat. Soc. 43, 50 (1991).
- [3] William J. Brindley and Robert A. Miller, Thermal Barrier Coating Evaluation Needs, Prepared for the Conference on Nondestructive Evaluation of Modern Ceramics, cosponsored by the American Ceramic Society and the American Society of Nondestructive Testing 1990.
- [4] Koolloos, M.F.J, Behaviour of Low Porosity Microcracked Thermal Barrier Coatings under Thermal Loading, Doktora Tezi, Technische Universiteit Eindhoven, Mart 2001 <http://alexandria.tue.nl/extra2/200110384.pdf> (01.12.2008)
- [5] J.C. Williams, The Development of Advanced Gas Turbines: The Technical and Economic Environment, Materials for Advanced Power Engineering, 11, 183 1–1846, Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1994.
- [6] Koolloos, M.F.J, Schouten, M.J.W., Thermal testing of low porosity microcracked thermal barrier coatings, National Aerospace Laboratory NLR, 2002.
- [7] H.B. Guo, R. Vassen, D. Stöver, Thermophysical properties and thermal cycling behavior of plasma sprayed thick thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology 192 p:48-56.
- [8] G. Gualco, Highly porous thick thermal barrier coatings produced by air plasma spraying of a plastic-ceramic mixed powder.
- [9] Anand Kulkarni, A. Vaidya, A. Goland, S. Sampath, H. Herman, Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings, Materials and Engineering A359 (2003) 100_ 111

- [10] K.Brinkiene, R.Kezelis, Correlations between processing parameters and microstructure for YSZ films produced by plasma spray technique, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1095–1099
- [11] A.Satapathy, Thermal spray coating of red mud on metals, Doctor of Philosophy in Mechanical Engineering,, Department of Mechanical Engineering National Institute of Technology Rourkela, India November, 2005.
- [12] J.R. Fincke, W.D. Swank, R.L. Bewley, D.C. Haggard, M. Gevelber, D. Wroblewski, Diagnostics and control in the thermal spray process, Surface and Coatings Technology 146 –147 (2001) 537–543
- [13] Hong Zhou, Fei Li, Bo He, Jun Wang and Bao-de Sun, Air plasma sprayed thermal barrier coatings on titanium alloy substrates, Surface & Coatings Technology 201 (2007) 7360–7367
- [14] O.A.Zubacheva, Plasma-Sprayed and Physically Vapor Deposited Thermal Barrier Coatings: Comparative Analysis of Thermoelastic Behavior Based on Curvature Studies, Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2004.
- [15] S.Bose, High Temperature Coatings, 2007.
- [16] L.Zhao, M.Parco, E.Lugscheider, High Velocity oxy-fuel thermal spraying of a NiCoCrAlY, Surface and Coatings Technology 179 (2004) 272–278.
- [17] C.R.C. Lima, J.M. Guilemany, Adhesion improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF thermally sprayed bond coats, Surface & Coatings Technology 201 (2007) 4694–4701.
- [18] A.N.Khan, J.Lu, H.Liao, Effect of residual stresses on air plasma sprayed thermal barrier coatings, Surface and Coatings Technology 168 (2003) 291–299.
- [19] R. Stolle, Conventional and advanced coatings for turbine airfoils, MTU Aero Engines, D-80995 München.
- [20] X.Q. Cao, R. Vassen, D.Stoeber, Ceramic materials for thermal barrier coatings, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1-10.
- [21] E.Geçkinli, İleri Teknoloji Malzemeleri, 1992.

- [22] MILLER, R.A., Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines: History and Directions, Journal of Thermal Spray Technology, Volume 6(1) March 1997 35-42
- [23] J.Musil, M. Alaya, and R. Oberacker, Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings: Deposition Process and Properties, ASM International JTTEE5 6:449-455, 14 June 1997
- [24] Sourmail.T, Coatings for Turbine Blades, University of Cambridge, <http://www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2003/Superalloys/coatings/index.html> (11.12.2008).
- [25] Stephan Stecura, Optimization of the NiCrAlY/ZrO₂-Y₂O₃ Thermal Barrier System, Lew Research Center Cleveland, Ohio. NASA Technical Memorandum 86905.
- [26] SZULC, M., Manufacture and characterization of plasma-sprayed, segmented La₂Zr₂O₇-based thermal barrier coatings, Master Thesis, Silesian University of Technology Dept. Material Engineering and Metalurgy Katowice University of Applied Sciences Steinfurt, 2004
- [27] Kh.G. Schmitt, H.Haindl, D.Fu, Modifications of thermal barrier coatings (TBCs), Surface and Coatings Technology 94-95 (1997) 149-15-1.
- [28] W.Brandl, D.Toma, J.Krüger, H:J.Graske, G.Matthaus, The oxidation behaviour of HVOF thermal-sprayed MCrAlY coatings, Surface and Coatings Technology 93–95 (1997) 21-26.
- [29] Yaşar H., Termal Bariyer Kaplamaların Türbo Doldurmalı Bir Dizel Motorun Performansına Etkileri, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ekim 1997.
- [30] S.M. Meier, D.K. Gupta, and K.D. Sheffler, J. Miner. Metals Mat. Soc. 43, 50 (1991).
- [31] G.F Harrison, Proc. European Propulsion Forum, (London, UK: The Royal Aeronautical Society, 1993) 3.1-3.16
- [32] M.J. Pomeroy, Coatings for gas turbine materials and long term stability issues, Materials and Design, 26 (2005) 223–231

- [33] Caron P, Khan T, Evolution of Ni-based superalloys for single crystal gas turbine blade applications, Aerospace Sci Technol 1999;3(8):513–23.
- [34] Nihat G. Kınıkoğlu, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, 2001, İstanbul, William F. Smith, University of Central Florida.
- [35] M.S. ERDEM, İ. S. AKMANDOR, Uçak Motoru ve Elektorjen Gruplarındaki Gaz Türbini Teknolojisindeki İlerlemeler, Malzeme, Yüzey Teknolojileri ve İmalat Süreçlerindeki Gelişmeler (Bölüm 1) http://www.mmo.org.tr/resimler/ekler/ddea82ad2755b24_ek.pdf?dergi=58 (10.12.2008)
- [36] D.J.Wortman, B.A. Nagaraj, and E.C. Duderstadt, Mat. Sci. Eng. A121, 433 (1989)
- [37] Cervenka, M, The Rolls-Royce Trent Engine, (Rolls-Royce), (2000), <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/mphil/Trent1/sld001.htm>
- [38] Hass, D.D, Directed Vapor Deposition of Thermal Barrier Coatings, Ph.D. Dissertation, University of Virginia, 2000 <http://www.ipm.virginia.edu/research/PVD/Pubs/thesis6/chapter2.PDF>.
- [39] <http://www.dynacer.com/coatings.htm> 01.02.2009
- [40] D.R, Clarke, S.R.Phillpot, Thermal Barrier Coating Materials, materialstoday, 2005.
- [41] <http://www.sulzermetco.com/en/DesktopDefault.aspx/tabid1740//3392read-5304>, 22.05.2009
- [42] J.Stokes, The Teory and Application of The HVOF Thermal Spray Process, 2003.
- [43] Erja Turunen, Diagnostic tools for HVOF process optimization, Doktora Tezi, Department of Materials Science and Engineering, for public examination and debate in Auditorium1(Vuorimiehentie 2 A) at Helsinki University of Technology, Espoo,Finland) on the 16th of December, 2005.
- [44] T. Mantyla, Thick ceramic coatings, Tampere University of Technology, Finland, Euroceram News 7.

- [45] Nitin P Padture, Maurice Gell, Advanced Thermal Barrier Coatings for Industrial Gas Turbine Engines, Institute of Materials Science University of Connecticut Storrs, CT 06269-3136.
- [46] H.-D. Steffens, Z. Babiak, and M. Gramlich, Some Aspects of Thick Thermal Barrier Coating Lifetime Prolongation, ASM International, JTTEE5 8:517-522, 1998.
- [47] H. M. Choi, B. S. Kang, W. K. Choi, D. G. Choi, S. K. Choi, Effect of the thickness of plasma-sprayed coating on bond strength and thermal fatigue characteristics, Journal of Materials Science 33 (1998) 5895–5899.
- [48] DALKILIÇ S., Bir Termal Bariyer Kaplama Sisteminin Yorulma Davranışının İncelenmesi, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mart 2007.
- [49] Guanghua Wei, Modeling of Air-Droplet Interaction, Substrate Melting and Coating Buildup in Thermal Spraying, Doctor of Philosophy in Mechanical Engineering Stony Brook University, December 2007.
- [50] E. Lugscheider and T. Weber, Plasma Spraying-An Innovative Coating Technique: Process Variants and Applications, IEEE Transactions On Plasma Science. Vol. 18. N0: 6. December 1990.
- [51] Wei Zhang, Integration of Process Diagnostics and Three Dimensional Simulations in Thermal Spraying. Doctor of Philosophy in Materials Science and Engineering, Stony Brook University, August 2008.
- [52] Chao Zhang, Wen-Ya Li, Marie-Pierre Planche, Cheng-Xin Li, Hanlin Liao, Chang-Jiu Li, Christain Coddet. Study on gas permeation behaviour through atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia coating, , Surface & Coatings Technology 202 (2008) 5055–5061.
- [53] Georg Mauer , Robert Vaßen, Detlev Stöver, Atmospheric plasma spraying of yttria-stabilized zirconia coatings with specific porosity, Surface & Coatings Technology 204 (2009) 172–179.
- [54] J.R.Fincke, D.C.Haggard and W.D.Swank, Particle Temperature Measurement in the Thermal Spray Process, (Submitted 14 February 2000), JTTEE5 10:255-266 ASM International.

- [55] J. Wilden, H. Frank, J. P. Bergmann, Process and microstructure simulation in thermal spraying. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1962–1968
- [56] Eun Pil Song, Jeehoon Ahn, Sunghak Lee, Nack J. Kim, Effects of critical plasma spray parameter and spray distance on wear resistance of Al_2O_3 –8 wt.% TiO_2 coatings plasma-sprayed with nanopowders *Surface & Coatings Technology* 202 (2008) 3625–3632.
- [57] A. Vaidya, V. Srinivasan, T. Streibl, M. Friis, W. Chi, S. Sampath, Process maps for plasma spraying of yttria-stabilized zirconia: An integrated approach to design, optimization and reliability, *Materials Science and Engineering A* 497 (2008) 239–253
- [58] Zahir Salhi, Sofiane Guessasma, Patrick Gougeon, D. Klein, Christian Coddet, Diagnostic of YSZ in-flight particle characteristics under low pressure VPS conditions, *Aerospace Science and Technology* 9 (2005) 203–209.
- [59] Portinhaa, V. Teixeira, J. Carneiroa, J. Martins, M.F. Costac, R. Vassend, D. Stoever, Characterization of thermal barrier coatings with a gradient in porosity, *A. Surface & Coatings Technology* 195 (2005) 245–251
- [60] Andrea Scrivani, Gabriele Rizzi, Christopher C. Berndt, Enhanced thick thermal barrier coatings that exhibit varying porosity, *Materials Science and Engineering A* 476 (2008) 1–7
- [61] Thomas Gnaeupel-Herold, Henry J. Prask, John Barker, Frank S. Biancaniello, Rodney D. Jiggetts, Jiri Matejcek, Microstructure, mechanical properties, and adhesion in IN625 air plasma sprayed coatings, *Materials Science and Engineering A* 421 (2006) 77–85.
- [62] A. Kucuk, C.C. Berndt, U. Senturk, R.S. Lima, C.R.C. Lima, Influence of plasma spray parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings. I: Four point bend test. *Materials Science and Engineering A* 284 (2000) 29–40
- [63] A. Portinhaa, V. Teixeira, J. Carneiro, M.G. Beghi, C.E. Bottani, N. Franco, R. Vassend, D. Stoeverd, A.D. Sequeira, Residual stresses and elastic modulus of thermal barrier coatings graded in porosity, *Surface & Coatings Technology* 188–189 (2004) 120–128.

EKLER

EK A.1 : Çekme testi sonrası numunelerin yüzey görüntüleri.

EK A.1

DENEY 1



DENEY 1



DENEY 2





DENEY 4



DENEY 5



DENEY 5



DENEY 6



DENEY 6



DENEY 7



DENEY 7



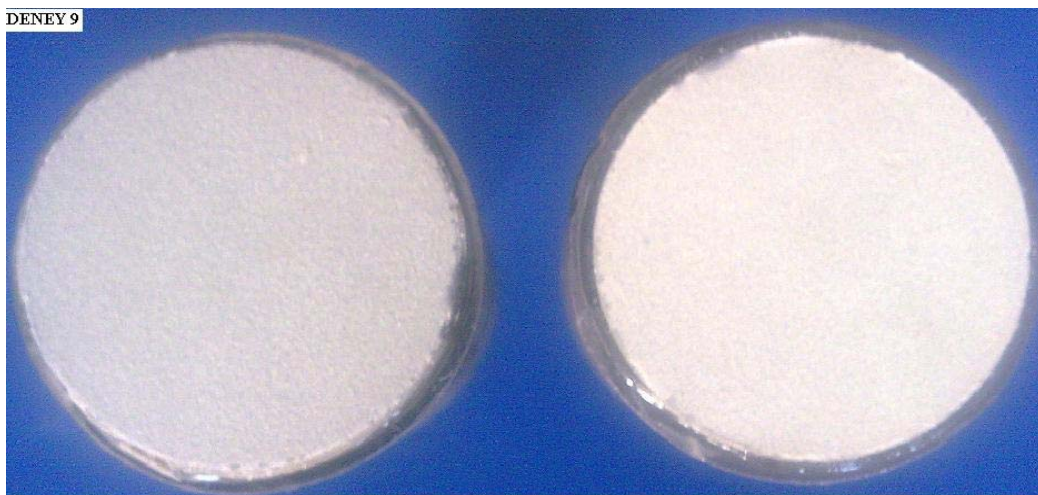
DENEY 8



DENEY 8



DENEY 9



DENEY 9



DENEY 10



DENEY 11



DENEY 11



DENEY 12



DENEY 13



DENEY 13



Şekil A.1 : Kopma yüzey görüntüleri.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: ENGİN YEKBUN ÇİFTYÜREK

Doğum Yeri ve Tarihi: 22.05.1982 Beyoğlu/İSTANBUL

Lisans Üniversitesi: FİZİK MÜHENDİSLİĞİ-İTÜ