

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PLAZMA SPREY KAPLAMA TEKNOLOJİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Fatih ÜSTEL

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Ocak 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 3 Şubat 1995

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Eşref AVCI

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Fevzi YILMAZ

Doç. Dr. Serdar ÖZGEN

OCAK-1995

ÖNSÖZ

Teknolojinin mühendislik sahalarında hızla ilerlemesi sonucu konvansiyonel yapı elemanları ve malzemeleri arzu edilen özellikleri sağlayamamaktadır. Konvansiyonel malzemelerin "İleri Teknoloji Seramikleri" ile uyumlu bir şekilde birleştirilme çalışmaları çeşitli araştırmalara konu olmuştur. Günümüzde seramik kaplanmış metalik malzemeler bir çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Bu sayede metalik malzemelerin fiziksel özellikleri geliştirilerek, yüksek sıcaklığa, korozyona ve aşınmaya dayanıklı malzemeler elde edilmektedir.

Bu malzemeler özellikle; uzay araçları, uçak parçaları ve rotorlar, türbin kanatları, türbin ve roket nozulları, yanma odaları ve roket makinaları, dizel motorları, piston çubukları ve silindirleri, ısı tüplerinin izolasyonları, dişli yatakları, su ve yağ pompaları, tekstil endüstrisi ve ağır sanayide kullanılmaktadır. Ayrıca otomotiv endüstrisinde motor yanma odalarının seramik bir tabakayla kaplanmasıyla ısı yalıtımı sağlanmakta ve yanma odasının sıcaklığı daha yüksek değerlere çıkmaktadır. Piston başlıklarının ve subaplarının termal izolasyonu sonucu motorun performansı artırılmaktadır.

Ekonomik açıdan dünya pazarlarında yaklaşık yıllık %12 gibi bir artışla ve yılda yaklaşık 2.5 milyar U.S. dolarla seramik kaplamalar, önemli bir pazar sahasıdır. Ayrıca korozyon, aşınma ve erozyon nedeniyle malzeme kaybından doğan ekonomik zararların bu yöntemle önemli ölçüde giderileceği tesbit edilmiştir.

Bu tezin deneysel çalışmaları MİSAG-30 projesi çerçevesinde ve TUSAŞ Fabrikası laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmam süresince yardımlarını esirgimeyen tez yönetici hocam Sayın Prof. Dr. Eşref AVCI' ya ve MİSAG-30 Projesi yürütücüsü Sayın Prof. Dr. Fevzi YILMAZ'a ve samimi bir şekilde yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Abdullah MİMAROĞLU ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Sakin Zeytin'e teşekkürlerimi arz ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	vi
ZUSAMMENFASSUNG.....	vii
BÖLÜM I. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM II. SERAMİK MALZEMELER.....	3
BÖLÜM III. SERAMİK KAPLAMALAR ve KAPLAMA MALZEMELERİ...	5
3.1. Seramik Kaplamalar	5
3.2. Seramik Kaplama Malzemeleri	5
BÖLÜM IV. PLAZMA SPREY KAPLAMA TEKNOLOJİSİ.....	7
4.1. Giriş.....	7
4.2. Plazmanın Tanımı ve Avantajları	10
4.2.1. Elektrik Boşalma Mekanizması.....	12
4.3. Plazmanın Özellikleri.....	14
4.4. Plazma Sprey Sistemi	15
4.4.1 Güç Ünitesi.....	17
4.4.2 Gaz Besleme Ünitesi ve Plazma Gazları.....	17
4.4.3 Toz Besleme Ünitesi ve Kaplama Malzemeleri.....	19
4.4.4 Plazma Sprey Tabancası.....	19
4.5. Plazma Spreyin Sınıflandırılması	23
4.5.1. Düşük Basınç Altında Plazma Sprey Yöntemi.....	23
4.5.2. Vakum Altında Plazma Sprey Yöntemi.....	24
4.5.3. Atmosferik Plazma Sprey Yöntemi.....	25
4.6. Kaplama Uygulanacak Yüzeylerin Hazırlanması.....	25
4.7. Sprey Parametrelerinin Kaplama Üzerine Etkisi.....	28
4.8. Prosesin Endüstriyel Uygulama Alanları.....	30
4.9. Prosesin Ekonomikliği.....	31

BÖLÜM V. SERAMİK KAPLAMALARIN MEKANİK DAVRANIŞLARI...33

5.1. Kaplamaların Mekanik Yapışma Davranışları.....	33
5.2. Kaplamaların Erozyon Davranışları.....	35
5.3. Termal Bariyer Amaçlı Kaplamalar.....	36
5.4. Kaplamalarda Metalografik İnceleme.....	39
5.4.1. Numune Alma ve Dolgu İşlemi.....	39
5.4.2. Zımparalama Kademesi.....	40
5.4.3. Parlatma Kademesi.....	40

BÖLÜM VI. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....43

6.1. Ana Malzemeler ve Kaplama Tozlarının Karakterizasyonu	43
6.2. Ana Malzemelerin Yüzeylerinin Hazırlaması	44
6.3. Plazma Sprey Sistemi ve Kaplama İşlemi.....	47
6.4. Metalografik Uygulama ve İç Yapı Değerlendirmesi.....	49
6.5. Mekanik Deneyler	56
6.6. Eroziyon Aşınma Deneyi.....	62

BÖLÜM VII. SONUÇLAR VE İRDELEMELER64

REFERANSLAR.....67

ÖZGEÇMİŞ.....70

NOTASYON LİSTESİ

CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
PVD	: Fiziksel Buhar Biktirme
APS	: Atmosferik Plazma Sprey
VPS	: Vakum Altında Plazma Sprey
IPS	: İnert Gaz Altında Plazma Sprey
UPS	: Su Altında Plazma Sprey
HVOF	: Yüksek Hızla Oksi-asetilen Spreyi
LPP	: Düşük Basınç Altında Plazma Sprey
V _{ort}	: Ortalama Hız (m/sn)
V _e	: Elektron Hızı (m/sn)
V _i	: İyon Hızı (m/sn)
λ_i	: İyonun Aldığı Yol
λ_e	: Elektronun Aldığı Yol
h	: Besleme Hızı (mm)
TBC	: Termal Bariyer Kaplamalar
MCrAlY	: Ara Kaplama Malzemesi (M: Ni veya Co)
k	: Malzemeye Bağlı Sabitler
n	: Malzemeye Bağlı Sabitler
ϕ	: Partikülün Yüzeye Çarpma Açısı
AISI 304	: Paslanmaz Çelik
AISI 1020	: Karbon Çeliği

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Oksit Olmayan Seramiklerin Sınıflandırılması	4
Şekil 4.1 Plazma Sprey Şematik Gösterimi	8
Şekil 4.2 Plazma Spreyin Sınıflandırılması	9
Şekil 4.3 Plazma Spreyin Tarihsel Gelişimi	9
Şekil 4.4 Nötr Bir Atomun Şematik Gösterimi	10
Şekil 4.5 Değişik Partiküllerin Şematik Gösterimi	11
Şekil 4.6 Azot Moleküllerinin Ayrışması	11
Şekil 4.7 İyonlaşma ve Plazma Gazının Oluşumu	11
Şekil 4.8 Elektrik Ark Mekanizmasının Şematik Gösterimi	14
Şekil 4.9 Elektrik Arkı Boyunca Elektrik Alanlarının Gösterimi	14
Şekil 4.10 Plazma Sprey Sisteminin Şematik Gösterimi	16
Şekil 4.11 Değişik Gazlara Ait Sıcaklık-Entalpi İlişkisi	18
Şekil 4.12 Plazma Sprey Kaplamalarda Kullanılan Genel Kaplama Malzemeleri	20
Şekil 4.13 Karakteristik Sprey Tabancasının Şematik Gösterimi	21
Şekil 4.14 Plazma Sprey Yönteminin Sınıflandırılması	23
Şekil 4.15 Vakum Altında Plazma Spreyin Ünitesinin Şematik Gösterimi	25
Şekil 4.16 Tornalama ve Taşlama Yüzey Değerleri	27
Şekil 4.17 Termal Spreyin Genel Kullanım Alanları	31
Şekil 5.1 a) İnce ve b) Kalın Katmanlardaki Ana Malzeme Kaplama Arasındaki Gerilmelerin Dağılımı	34
Şekil 5.2 Yüzeye Çarpan Partiküller Sonucu Kaplama Tabakasında Çatlak Oluşumu	35
Şekil 5.3 Bir ve Birden Fazla Tabakalı Termal Bariyer Kaplamaların Şematik Gösterimi	38
Şekil 6.1 Kumlanmış ve Kumlanmamış Deney Numuneleri	45
Şekil 6.2 Muhtelif Kaplama Tozlarının SEM Görüntüleri	46
Şekil 6.3 Farklı Seramik Tozlarla Kaplanmış Deney Numuneleri	48
Şekil 6.4 Zirkonyumoksit Kaplama a) Paslanmaz Çelik b) Karbon Çeliği Üzerine	50

Şekil 6.5	Magnezyumzirkonat kaplama a) Paslanmaz Çelik b) Karbon Çeliği Üzerine	51
Şekil 6.6	Alümina+Titanya Kaplamaları a) Paslanmaz Çelik b) Karbon Çeliği Üzerine	52
Şekil 6.7	Alümina Kaplamaları a) Paslanmaz Çelik b) Karbon Çeliği Üzerine	53
Şekil 6.8	Paslanmaz Çelik Üzerine Al-Ni	54
Şekil 6.9	Paslanmaz Çelik Üzerine Alümina	54
Şekil 6.10	Robotik Sistemle Üretilmiş Kaplama Tabakası	55
Şekil 6.11	Manuel olarak Üretilmiş Kaplama Tabakası	55
Şekil 6.12	Kaplanmış Çekme Numunelerinin Resmi ve Çekme Çubukları	57
Şekil 6.13	Çekme Deneyinin Şematik Gösterimi	59
Şekil 6.14	Deney Sonrası Numune Yüzeylerinin Görüntüsü	59
Şekil 6.15	Al-Si (LM 13) Piston Malzemesi Üzerine Kaplanmış Alümina Tabakasının Kalınlığı ileYapışma Mukavemetinin Değişimi	60
Şekil 6.16	Paslanmaz Malzemesi (AISI 304) Üzerine Kaplanmış Co+Cr+Mo Tabakasının Kalınlığı ile Yapışma Mukavemetinin Değişimi	60
Şekil 6.17	Paslanmaz Üzerine (AISI 304) Kaplanmış Muhtelif Kaplamaların Yapışma Mukavemeti Değerleri	61
Şekil 6.18	Paslanmaz (AISI 304) ve Al-Si Piston Malzemesi Üzerine Uygulanmış Kaplama Tabakasının Yapışma Mukavemet Değerleri	61
Şekil 6.19	Erozif Aşınma Deney Düzeneği	62
Şekil 6.20	Karbon Çeliği AISI (1020) Üzerine Yapılan Kaplamaların Kütle Kaybının Aşındırıcı Miktarıyla Değişimi	63
Şekil 6.21	Paslanmaz Çelik (AISI 304) Üzerine Yapılan Zirkonyumoksit Kaplamanın Kütle Kaybının Aşındırıcı Miktarıyla Değişimi ($\phi=90^\circ$)	63

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Bazı ileri Teknoloji Seramiklerinin Özellikleri	4
Tablo 3.1	Seramik Yıllara Göre Pazar Durumları	5
Tablo 3:2	Seramik Kaplama Prosesinde Kullanılan Bazı Tozlar	6
Tablo 4.1	Atmosferik Plazma Sprey Sisteminde Kullanılan Bazı Gaz Spesifikasyonları	18
Tablo 4.2	Kumlama Malzemeleri ve Kumlama Başınçları	26
Tablo 4.3	Yüzey Hazırlama İçin Tornalama Değerleri	27
Tablo 4.4	Plazma Spreyle Kaplanmış Çeşitli Tabakaların Sertliği	29
Tablo 4.5	1990 Yılı Dünya Seramik Pazarı	31
Tablo 4.6	Kaplanmış ve Kaplanmamış Pistonların Maliyetinin Karşılaştırılması	32
Tablo 4.7	Bir İplik Kılavuzu ve Baraban İçin Maliyet Hesabı	32
Tablo 5.1	Zirkonyumoksit Kaplama Malzemesinin Özellikleri	38
Tablo 5.2	Hassas Seramik Tabakalarının Hazırlanmasındaki İşlemler	42
Tablo 5.3	Sert Seramik Tabakalarının Hazırlanmasındaki İşlemler	42
Tablo 6.1	Ana Malzemelerin Kimyasal Bileşimleri (%Ağ)	44
Tablo 6.2	Kullanılan Kaplama Tozlarının Özellikleri	44
Tablo 6.3	Kaplama Prosesinde Kullanılan Sprey Parametreleri	47

ÖZET

Günümüzde metal ve alaşımları, yüksek sıcaklık, korozyon, aşınma vb. gibi ağırlaşan çalışma şartlarında arzu edilen özellikleri sağlayamadığı noktalarda yeni malzeme grupları örneğin; plastikler, kompozitler, süper alaşımlar ve ileri teknoloji seramikleri devreye girmektedir. Bu nedenle ileri teknoloji seramikleri, metal malzeme yüzeyine oksit, karbür, nitrür, borür veya sermetler şeklinde, farklı kaplama teknikleri ile (CVD, PVD, Termal Sprey vb.) uygulanmaktadır.

Metallerin korozyona, yüksek sıcaklık oksidasyonuna ve aşınmaya karşı dirençlerinin artırılması seramik kaplamalarla gerçekleştirilmektedir. Bu tür kaplamaların uygulanması, plazma sprej kaplama teknolojisiyle de mümkün olmaktadır. Bu kaplama teknolojisinde, tok olan metaller ile aşınmaya, korozyona ve yüksek sıcaklığa dirençli ve ısı iletkenlikleri düşük olan seramiklerin bir kombinasyonu söz konusudur.

Bu çalışmada, öncelikle kaplama prosesi tanıtılmış ve çeşitli kaplama tozlarıyla gerçekleştirilen kaplamaların; erozif aşınma testi, kaplamaların yapışma mukavemetini bulmaya yönelik çekme testleri uygulanmış ve ilgili kaplamaların metalografik çalışmaları yapılmıştır.

Metalografik inceleme sonucu kaplama tabakalarının, lamelli ve katmerli bir yapıdan meydana geldiği bulunmuştur. Kaplama tabakasında bulunan oksit, boşluk ve ergimemiş partiküllerin miktarı tabakaların mekanik özelliklerine tesir etmektedir.

Seramik esaslı kaplamaların erozif aşınma dirençlerinin, kaplanmamış malzemelere göre daha fazla olduğu bilinmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, plazma sprej yöntemiyle kaplanmış malzemelerin erozif aşınma miktarının, aşındırıcı partiküllerin özelliklerine (sertliğine, şekline, çarpma hızına ve sıcaklığa) kuvvetle bağlı olduğu görülmüştür. Kaplama tabakalarının yapışma mukavemetinin tabaka kalınlığı ile azaldığı ve farklı kaplama tozlarıyla yapılan kaplamaların değişik mukavemet değerleri gösterdiği bulunmuştur.

PLASMA BESCHICHTIGUNGSTECHNOLOGIE

ZUSAMMENFASSUNG

Der zunehmende Fortschritt in allen Bereichen der Technik hat zu immer komplexen Anforderungsprofilen an die maschinellen Bauteile und deren Werkstoffe geführt. Aus Gewichts- und Kostengründen werden Bauteile mit immer weniger Reserven dimensioniert und die Werkstoffe bis an die Grenzen ihrer Eigenschaften belastet. Dabei werden an die Bauteiloberfläche häufig Anforderungen gestellt, die der Werkstoff nicht erfüllen kann. Eine Vielzahl an technischen Erzeugnissen ist daher erst durch die Realisierung neuer Werkstoffsysteme wie den Verbundwerkstoffen sowie der Entwicklung von funktionellen Oberflächenschichten möglich geworden, was zu einem steigenden Interesse an Oberflächenbeschichtungsverfahren in allen Bereichen der Industrie geführt hat.

Grundgedanke dieser Technologie ist ein Werkstoffverbundsystem, das aus einem einfachen, kostengünstigen Grundwerkstoff mit einer dünnen hochwertigen Schutzschicht besteht. Wachsender Kostendruck, aber auch ökologische Gesichtspunkte wie Energieeinsparung Umweltschutz und der Verknappung teurer Rohstoffe, die es einer modernen Gesellschaft nicht gestatten, sich volkswirtschaftliche Verluste in Milliardenhöhe jährlich allein durch Verschleiß- und Korrosionsschäden verursacht, zu erlauben, sind weitere Gründe für ein verstärktes Interesse an funktionellen Oberflächen.

Neben den PVD- und CVD- Verfahren für eher geringe Sichtdimensionen, haben sich in den letzten Jahren auf dem Gebiet des Oberflächenschutzes die thermischen Spritzverfahren und insbesondere das Plasmaspritzen durchgesetzt. Dabei hat sich die Plasmaspritztechnik zu einem vielseitigen Verfahren zur Herstellung von Oberflächen-spritzschichten mit spezifischen Eigenschaften entwickelt. Innerhalb der thermischen Spritzverfahren hat gerade diese Verfahrensvariante aufgrund ihres universellen Charakters die größte Bedeutung erlangt. Im industriellen Einsatz,

konzentriert auf die Beschichtungstechnik, gewinnt diese hochenergetische Prozeßtechnik zunehmend an Bedeutung in der Formgebung und in der gezielten Werkstoffsynthese.

Die Grundlagen des thermischen Spritzens wurden bereits in den 20er Jahren durch den Schweizer M.U. Schoop erarbeitet. Nach den bahnbrechenden Erfindungen von Schoop hat sich das thermischen Spritzen sehr rasch weiterentwickelt. In der Frühphase des thermischen Spritzens nutzte man ausschließlich Verbrennungs- bzw. elektrische Energie, um das Spritzmaterial aufzuschmelzen. Das Plasmaspritzen, das im Jahre vom 1939 erstmals von Reinecke angewendet wurde, wurde in den 50er Jahren in erster Linie von amerikanischen Firmen angewendet und weiterentwickelt.

Beim Plasmaspritzen brennt zwischen einer anodisch gepolten, zylindrischen wassergekühlten Plasmadüse (im allgemeinem Kupfer) und einer konisch geformten, meist thorierten Wolframkathode ein eingeschnürter, durch einen Gasstrom stabilisierter Lichtbogen wird mit Gasen, den sogenannten Plasmagasen, durchströmt. Die jeweiligen Plasmagase, bestehend aus Argon, Helium, Stickstoff, Wasserstoff, oder deren Mischungen werden im wesentlichen nach ihren Wärmegehalten, aber auch nach Kostengesichtspunkten ausgewählt.

Der Begriff des Plasmas, der im Jahre vom 1923 von Langmuir eingeführt wurde, beschreibt dabei ein Gasmisch, das durch teilweise bis mehrfache Ionisation elektrisch leitend geworden ist. Ein weiteres Merkmal eines Plasmas ist seine Quasineutralität, d. h. es liegen gleichzeitig Atome, positive Ionen und negative Elektronen vor, so daß das Plasma nach außen elektrisch neutral ist.

Beim Plasmaspritzen werden die an der Kathode emittierten freien Elektronen durch die Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden beschleunigt und treten in Wechselwirkung mit den Atomen bzw. Molekülen des Plasmagases. Die Plasmagasatome werden ionisiert, zerfallen also durch die Stoßimpulse der beschleunigten freien Elektronen. Besteht ein Plasmagas aus Molekülen (H_2 , N_2), so werden diese zuerst dissoziiert, bevor eine Ionisation auftritt. Bei der Rekombination der Teilchen wird die zur Ionisation benötigte Energie als Wärme- und Strahlungsenergie wieder frei. Auf diesem Wege werden Plasmatemperaturen von über $20000^\circ K$ erreicht. Diese Temperaturen führen zu einer starken Volumenzunahme der Gase, die mit hoher Geschwindigkeit aus der Düse ausströmen.

Mit Hilfe eines Trägergasstromes wird der pulverförmige Spritzwerkstoff in den Plasmastrahl eingebracht, wobei die Injektion abhängig von der Brennerkonstruktion außerhalb der Düse eingebrachte Bohrungen erfolgen kann. Die Partikel werden aufgeschmolzen und durch den Gasstrom beschleunigt. Die Geschwindigkeit der Pulverpartikel wird dabei durch die Durchflußmenge der Plasmagase und durch deren Volumenausdehnung realisiert, wobei Partikelgeschwindigkeiten je nach Gaszusammensetzung und Verfahrenvariante zwischen 300 und 700 m/s erreicht werden.

Die Varianten des Plasmaspritzens beruhen alle auf denselben Grundlagen. Sie unterscheiden sich vor allem in den Umgebungsbedingungen (Luft, Inertgas, Vakuum, Wasser) und dadurch bedingt in der Konstruktion des Plasmabrenners und der verwendeten Plasmaparameter. Die industriell am weitesten verbreitete Variante ist das atmosphärische Plasmaspritzverfahren (APS), das in erster Linie zur Herstellung von metallischen sowie keramischen Schichtsystemen eingesetzt wird. Bei diesem Verfahren findet der Spritzvorgang an Luft statt und die Spritzpartikel können auf dem Flug vom Plasmabrenner bis zum Werkstück mit der Umgebungsatmosphäre verhindert. Diese Prozeßführung erlaubt es, hochreaktive Werkstücke wie die TiN, TiC oder B₄C zur Zersetzung neigen, zu verarbeiten. Neuentwicklungen erlauben die Prozeßführung des IPS im Überdruckbereich bis zu 5 bar.

Das Hochleistungsplasmaspritzen (HPPS), eine Verfahrensvariante, die sich teilweise noch in Entwicklung befindet, erreicht durch eine besondere Plasmakonfiguration Plasmaleistungen bis zu 220 KW. Dieses Verfahren erzielt auf eine Verarbeitung hochschmelzender Werkstoffe bei einer gleichzeitig erhöhten Auftragsleistung ab, wobei in erster Linie keramische Werkstoffe (Cr₂O₃, Al₂O₃) verarbeitet werden.

Das Vakuum-(VPS) oder auch Niederdruckplasmaspritzen (LPPS) wurde vor ca. 25 Jahren zuerst in den USA entwickelt und zur industriellen Schichtentwicklung eingeführt. Hierbei wird der Spritzvorgang in eine Kammer mit inerter Atmosphäre bei reduziertem Druck im mbar-Bereich verlagert. Die Schichten werden mit höherer Energie gebildet, da die Teilchen durch den verdünnten Gasraum weniger abkühlen und abgebremst werden.

Neuentwickelte Anlagen erlauben es, das Vakuumplasmaspritzen und das Inertgasplasmaspritzen in einer Anlageneinheit durchzuführen. Bei diesem Plasmaspritzen unter kontrollierter Atmosphäre können ebenfalls Beschichtungen im Hochdruckbereich bis zu 5 bar hergestellt werden.

Weitere Verfahrensentwicklungen auf dem Gebiet des Plasmaspritzens sind das Unterwasserplasmaspritzen (UPS), sowie das induktive Plasmaspritzen (ICP). Das induktive Plasmaspritzen weist gegenüber den über Lichtbögen erzeugten Plasmen den Vorteil höherer Reinheit auf, da keine Verunreinigungen durch Kathode- und Anodenabbrand in die Schicht eingebaut werden können.

Durch die hohen Prozeßtemperaturen bedingt steht den Plasmaspritzverfahren ein nahezu unbegrenztes Spektrum an Spritzwerkstoffen zur Herstellung von funktionellen Oberflächenschichten offen. Metalle, Legierungen, Hartmetalle, Intermetallische Verbindungen aber auch die keramischen Werkstoffe werden heute für unterschiedliche Anwendungsfälle verarbeitet. Die Verarbeitung von Metalle und Metallegierungen hat sich insbesondere für Verschleiß- und Korrosionsanwendungen durchgesetzt.

Neben diesen reinen Metallen spielen insbesondere die Metallegierungen auf Eisen-, Cobalt- und Nickelbasis eine große Rollen im Korrosionsschutz. Diese als MCrAlY-Legierungen ($M = \text{Ni, Co, Fe}$) bekannten Werkstoffe finden Verwendung als Heißgaskorrosionsschutzschichten auf Turbinenbauteilen. Ihre hohe Korrosionsbeständigkeit ist durch die Ausbildung eines dünnen und dichten Oxidfilms gegeben. Diese Oxidschicht, hauptsächlich aus Chrom- und Aluminiumoxid bestehend, schützt den inneren Teil der Beschichtung vor weiterem Oxidationsangriff.

Die Spritzpulver werden im allgemeinen hinsichtlich Korngröße, Größenverteilung, Form, chemischer Zusammensetzung sowie Gehalt an Gasen und Verunreinigungen charakterisiert. Eine Vielzahl an Pulverherstellungsverfahren wird industriell angewendet, aber in letzter Zeit gewinnen neue Verfahren zur Pulvermodifizierung und Veredelung mehr und mehr an Bedeutung. Zu diesem Verfahren der Pulvermodifizierung gehören das Agglomerieren (mikropelletisierung), ein chemisches Beschichten von Pulvern, ebenso wie das Plasmaverdichten und sphäroidisieren. Agglomeration von verschiedenen Ausgangswerkstoffen zu einem Mikropellet hat bereits große industrielle Anwendung zur Pulverherstellung gefunden.

Die thermischen Spritzverfahren und insbesondere das Plasmaspritzen finden heute in nahezu in allen Bereichen der Industrie Anwendung. Einen großen Marktanteil am Plasmaspritzten hat in erster Linie die Luftfahrtindustrie. Neben der Beschichtung von Turbinenschaufeln und Leiträdern werden sowohl Einlaufschichten, sog. Abradables wie auch Wärmedämmschichten (TBC's) durch das Plasmaspritzen hergestellt. In der Automobilindustrie werden heute insbesondere Kolbenringe und

Kolbenlaufflächen beschichtet. Zur Realisierung von höheren Brennraumtemperaturen für Dieselfahrzeuge und einem erhöhten Wirkungsgrad werden Kolbenböden mit mehreren mm dicken Wärmedämmschichtsystemen (ZrO_2) versehen.

Weitere Anwendungsgebiete von plasmagespritzten Keramikschichten liegen im Verschleißschutz in der Textil- der Papier- und Druckindustrie. Bauteile aus Textilmaschinen wie Fadenführer oder auch Fadenbremser werden zur Erhöhung des Verschleißwiderstandes mit Aluminiumoxid- Titanoxid-Beschichtungen versehen. Walzen für die Papier und Druckindustrie werden heutzutage in erster Linie mit Chromoxid beschichtet. Weitere Anwendungsentwicklungen für das Plasmaspritzen sind sicherlich das Beschichten von Bauteilen aus faserverstärkten Kunststoffen sowie das Formspritzen.

In dieser Arbeit wurden verschiedenen keramische Pulver wie Aluminiumoxid, Aluminiumoxid+Titanoxid, stabilisiertes Zirkonoxid und Magnesium-zirkonat mit Hilfe des Plasmaverfahrens auf verschiedene Grundwerkstoffe (Kohlenstoffstahl, LM-13 und AISI-304) aufgetragen. Als Haftvermittler diente eine Al-Ni Schicht.

Die metallographische Untersuchungen zeigen, daß die Beschichtungssichten teilweise Poren und unerschmolzene Partikeln enthalten. Dabei weisen Plasmaspritzschichten im allgemeinen eine geringere Porosität auf.

Die mit verschiedenen keramische Pulvern beschichteten Werkstoffe wurden auf Stirnhaftzugfestigkeit getestet. Die Untersuchungen hinsichtlich des Bruchverlaufes zeigten praktisch immer eine Trennung im Bereich der Gangszone. Diese ist also in den meisten Fällen die Schwachstelle des Verbundes und nicht etwa, wie vielfach angenommen wird, die Haftung an der Substratoberfläche. Weiterhin wurde die Untersuchungen des Erosion-Tests durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß mit keramischen Pulvern beschichteten Werkstoffen ein größer Widerstand gegen Erosionverschleiß aufweist.

BÖLÜM I. GİRİŞ

Malzemelerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi veya özelliklerinin çevresel etkilere karşı korunabilmesi için yüzeylerinin koruyucu bir tabaka ile kaplanması yaygın olarak kullanılmaktadır. Metalik malzeme yüzeylerinin seramiklerle kaplanması beş farklı şekilde yapılabilir: slurry kaplama (hot dipping), yüzey oksidasyonu, kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve plazma sprej kaplama yöntemi. Seramik kaplamalar, ana malzemeyi (substrate) korozyona, yüksek sıcaklık oksidasyonuna ve aşınmaya karşı korumak amacıyla uygulanmaktadır [1]. Bu şekilde metal malzemelerle seramik malzemelerin özelliklerinin bir kombinasyonu gerçekleşmektedir. Bu kombinasyon sonucu üretilen malzemeler, günümüzde;

- türbinlerde,
- nükleer reaktörlerde,
- uzay araçlarında ve uçak parçalarında,
- erozyon, korozyon ve aşınma dayanımı gerektiren makina elemanlarında,
- otomobil endüstrisinde vb. alanlarda kullanılmaktadır.

Metallerin ağır çalışma şartları altında özelliklerinin yetersiz kalmaya başlaması 1960'lı yıllarda seramik kaplanmış malzemeler üzerinde araştırmaların yoğunlaşmasına neden olmuştur. Seramik kaplamaların yüksek sıcaklık dayanımlarının çok iyi olması, özellikle gaz türbin teknolojisinde kullanımına imkan sağlamıştır.

Metaller üzerine uygulanan kaplamalar, iki temel prensibine göre yapılmaktadır. Bunlardan birincisi, kaplama ile metal arasında bir difüzyon bağı oluşturarak, ikincisi ise herhangi bir difüzyon bağı olmaksızın metal-kaplama arasındaki mekanik yapışma ile bağlanmasıdır. Difüzyonlu kaplamalarda, metal ile kaplama arasındaki bağı özellikleri, malzeme bileşimleriyle doğrudan ilişkilidir. Plazma sprej yöntemi gibi difüzyonsuz kaplamalarda ise, kaplama ve metal arasındaki mekanik yapışma tamamen kaplama prosesi şartlarına bağlıdır [2].

Son yıllarda plazma sprej prosesinde büyük gelişmeler kaydedilmiştir. İlk zamanlar manuel şekilde gerçekleşen proses, zamanımızda tamamen robotik ve

bilgisayar kontrollü olarak uygulanmaktadır. Bunun sonucu kaplamalar daha yoğun bir şekilde gerçekleştirilirken, kaplama kalitesi de yükselmektedir.

Plazma sprej kaplamalarında bağlanma mukavemetini arttırmak amacıyla, kaplama öncesi yüzeyin pürüzlendirilmesi zorunludur. Kaplama uygulanacak yüzeye ergitilen partiküller hızla püskürtülür ve çarptırılır. Böylece yüzeye çarpan partiküller hızla soğuyarak katılaşır. Yüzeydeki pürüzlükler, ergimiş partiküllerin katılaşması sırasında gerilmelerin yoğunluk kazandığı bölgelerdir. Bu bölgesel gerilme noktaları yüzeye çarpan partiküllerin yüzeye tutunmasını sağlar. Plazma sprej kaplamaların yapısı yüzeye paralel tabakalar şeklindedir. Yüzeye dik bağlanma kuvvetini arttırmak için önce yüzey pürüzlendirilir ve böylece kaplama işlemi sonucu, yüzeye tamamen paralel tabakalar yerine dalgalı tabakalar oluşturulur [3].

Kaplama prosesinde pürüzlendirme yanında metal ile kaplama tabakası arasındaki termal genleşme uyumsuzlukları ve elastik modül gibi farklı özelliklerin etkilerini azaltmak amacıyla ara bağlayıcı kullanılmaktadır. Genellikle seramiklerin elastik modülleri metallere göre daha yüksek, lineer termal genleşme katsayıları ise daha düşüktür. Kaplamalarda uygulanan ara tabaka, esas kaplama tabakası içindeki iç gerilmelerin olumsuz etkilerinin azaltılmasına imkan sağlamaktadır.

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

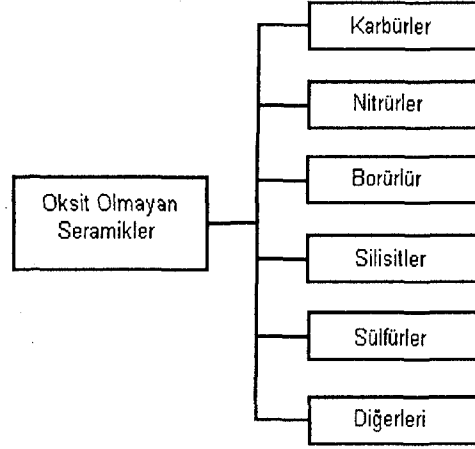
Kaplamanın yapışma mukavemetine etki eden faktörden birisi de kaplamanın kalınlığıdır. Kaplamanın kalınlığının artmasıyla tabakadaki iç gerilmeler artmakta, bu gerilmelerin bağ mukavemetini aştığı anda kaplama tabakasında kopma meydana gelmektedir. Uygulamalarda ise amaca uygun olan en ince kaplama tabakası ile çalışmak daha uygundur [4].

BÖLÜM II. SERAMİK MALZEMELER

Genel olarak seramikler, farklı bileşimde kristal ve cam yapılı fazları içeren ve genellikle gözenek ihtiva eden malzemelerdir. Bu farklı yapı bileşenlerinin miktarı ve dağılımları seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Yalıtkan bir seramik malzemenin faz düzeninin değiştirilmesi suretiyle iletken hale geçirilmesi bu olaya örnek verilebilir. Seramik malzemelere gösterilen ilgi özellikle aşağıda verilen özelliklerden kaynaklanmaktadır [5]:

- yüksek sıcaklık direnci,
- kimyasal kararlılıklarının yüksek olması,
- çok sert olmaları,
- yoğunluklarının düşük olması,
- aşımaya karşı direçli olmaları,
- ısı iletkenlik katsayılarının düşük olmaları,
- basma mukavemetlerinin yüksek olması ve
- hammadde olarak tabiatda kolay bulunması ve bu yüzden ucuz olmaları v.b.

Son yıllarda üretilen ve yüksek teknoloji seramikleri olarak isimlendirilen seramikler, genel olarak geleneksel seramiklerden başlıca hammadde, üretim yöntemleri ve mikroyapı açısından farklılıklar göstermektedir. Yapay olarak çok ince tozlardan üretilen bu seramikler üstün mekanik özelliklere sahiptirler. Mühendislik seramikleri başlıca: alümina, zirkonya, magnezya, berilya gibi saf oksitleri ve ayrıca nitrür, karbür ve borür gibi oksit olmayan seramikleri içerir. Mühendislik seramiklerinden oksit olmayan seramiklerin sınıflandırılması Şekil 2.1' de verilmiştir [6].



Şekil 2.1. Oksit olmayan seramiklerin sınıflandırması [6].

Mühendislik seramiklerinin diğer bir kısmını oluşturan oksit seramikler ise, Alümina (Al_2O_3), Zirkonya (ZrO_2), Magnezya (MgO) ve Berilya (BeO) vb.dır. Oksit seramikler yüksek sıcaklıkta kullanılması mümkün olan metal veya metaloid elementlerinin oksijenle yaptıkları bileşiklerdir. Oksit seramikler, iyonik bağlı olduklarından saydamlık, elektrik ve ısı iletimine direnç, diamanyetizma ve kimyasal kararlılık gibi genel karakteristiklere sahiptir. Bu özelliklerin yanı sıra yüksek elastik modül, yüksek sertlik, gevreklik, refrakterlik, düşük termal genleşme ve korozyona karşı direnç gösterirler. Diğer taraftan oksit seramikler endüstride sert aşındırıcı olarak kullanılmaktadır. Endüstride kullanılan İleri Teknoloji Seramikleri' nin bazı özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı İleri Teknoloji Seramiklerinin Özellikleri [7].

Türü	Atomal Bağ Yapısı	Örnekler	Özellikler
Karbürler	Az iyonik, yeralan bileşikler	ZrC, TiC, NbC, WC	Elastik modülü yüksek
	Kovalan	B_4C , SiC, WC	Yüksek sıcaklıkta kararlılık, aşındırıcı kalıplarda kullanılır
Nitrürler	Kovalan	BN, AlN, TiN	Düşük yoğunluk, yüksek sertlik, yüksek sıcaklık, iyi sürünme direnci kararlılığı
Borürler	Kovalan	LaB_2 , ZrB_2	İyi iletkenlik, iyi sürünme özelliği
Oksitler	İyonik	Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , ZrO_2	Sert aşındırıcılık özelliği, yüksek sürünme direnci

BÖLÜM III. SERAMİK KAPLAMALAR VE KAPLAMA MALZEMELERİ

3.1 Seramik Kaplamalar

Son zamanlarda fonksiyonel kaplama tekniklerine büyük bir ilgi görülmektedir. Bu ilginin başlıca nedenleri, malzemelerin artan fiyatları yanında, aşınma ve korozyonun sebep olduğu ve her yıl milyarlarca varan ekonomik kayıpların giderilmesine yönelik çalışmaların artmasıdır. Aşınma ve korozyon kayıplarının azaltılması için kullanılan seramik kaplamalar ve mühendislik seramik malzemeleri oldukça önemlidir. Mühendislik seramiklerinde dünya pazarının % 50'si Japonya, %30'u ABD ve %20'i ise Avrupa'nın elinde bulunmaktadır. Tablo 3.1'de seramik kaplamalar ve mühendislik seramiklerinin ABD'deki pazar durumları verilmiştir [8].

Tablo 3.1. Seramiklerin yıllara göre pazar durumları (milyon \$).

BİLEŞENLER	1990	1995*	2000*
Yapısal Seramikler	350	865	1840
Elektronik Seramikler	2862	4295	6422
Seramik Kaplamalar	371	587	940

* Tahmini

Tablodan da görüldüğü gibi seramik kaplamaların pazar payı da sürekli bir büyüme göstermektedir. Ülkemizde, TÜBİTAK, THY ve SAKARYA ÜNİVERSİTESİ ile çeşitli özel sektör kuruluşu ve askeri bakım tesislerimizde plazma sprey kaplama yöntemi ile kaplama çalışmaları sürdürülmektedir.

3.2 Seramik Kaplama Malzemeleri

Endüstrilerin ihtiyacı olan makina parçalarına, üstün özelliklerin kazandırılması için seramiklerden yararlanma yoluna gidilmektedir. Tamamen seramiklerden imal edilen parçaların üretim zorluğu, pahalı oluşu ve fiziksel özelliklerinin (kırılganlık, şekil verme zorluğu, vs.) iyi olmaması önemli bir dezavantajdır. Bu dezavantajları minimum seviyeye indirmek için metalik malzemeler üzerine seramik kaplamalar uygulanmaktadır.

Farklı bir çok kaplama yöntemiyle (örneğin: PVD, CVD, vb.), V, Ti, Zr, Hf, Nb, nitrür ve karbonitrürleri ve çeşitli oksit esaslı seramikler (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , BeO , MgO , ZrO_2) içeren kaplamalar metaller üzerine başarı ile uygulanabilmektedir. En yaygın ve uygulaması kolay seramik kaplama işlemi seramik tozlarının püskürtülerek metal üzerine kaplanmasıdır. Bu amaçla en uygun seramik kaplama malzemeleri, mikron boyutunda üretilen toz formundaki malzemelerdir [9].

Karbürler kaplama malzemelerinin en önemlilerinden biridir. Eriyebilen karbürler, plazma sprej ve diğer yöntemlerle kaplama işlemlerinde kullanılmaktadır. Plazma sprej tekniği ile kaplama yapılırken karbürlerin hava ile teması önlenmelidir. Aksi takdirde yüksek sıcaklıklarda karbürler bozulacağından, genellikle bu işlem "Vakum Altında Plazma Sprej" yöntemi ile gerçekleştirilmektedir.

Oksit esaslı seramik malzemelerin başında, yaygın olarak bulunması ve ucuz olması nedeniyle alümina (Al_2O_3) gelmektedir. Sert bir refrakter malzeme olan Al_2O_3 iyi korozyon direnci göstermektedir. Günümüzde kullanılan mühendislik seramik malzemeler grubu içerisinde Al_2O_3 'nın payı %85 olup, üzerinde en çok araştırma yapılan $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ malzemeler bu gruba dahildir. Oksit esaslı seramik malzemelerden olan zirkonya (ZrO_2) seramik kaplamaların yapıldığı ilk günden itibaren özellikle "Termal Bariyer Kaplamaları" olarak uçak ve uzay endüstrisi sahasında çok geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Zirkonyanın gün geçtikçe önem kazanması, şu özelliklere bağlanabilir [10]:

- ergime sıcaklığının çok yüksek olması,
- erozyon, korozyon ve aşınmaya karşı dayanıklılık,
- düşük termal genleşme katsayısı,
- kırılma indisinin yüksek olması,
- asidik kimyasal maddelere ve curufa karşı direncinin yüksek olması v.b.

Seramik kaplamada kullanılan tozlar, uygulanan kaplama proseslerine göre farklılık göstermektedir (Tablo 3.2).

Tablo 3.2. Seramik Kaplama Prosesinde Kullanılan Bazı Tozlar [10].

Kaplama Tekniği	Kaplamada Kullanılan Seramik Tozlar
CVD	SiO_2 , TiSi , TiN , Si_3N_4
PVD	Al_2O_3 , In_2O_3 , TiN , TaN , TiC
Alev Sprej	ZrO_2 , Al_2O_3 , Cr_3C_2
Plazma Sprej	ZrO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , MoS_2

BÖLÜM IV. PLAZMA SPREY KAPLAMA TEKNOLOJİSİ

4.1 Giriş

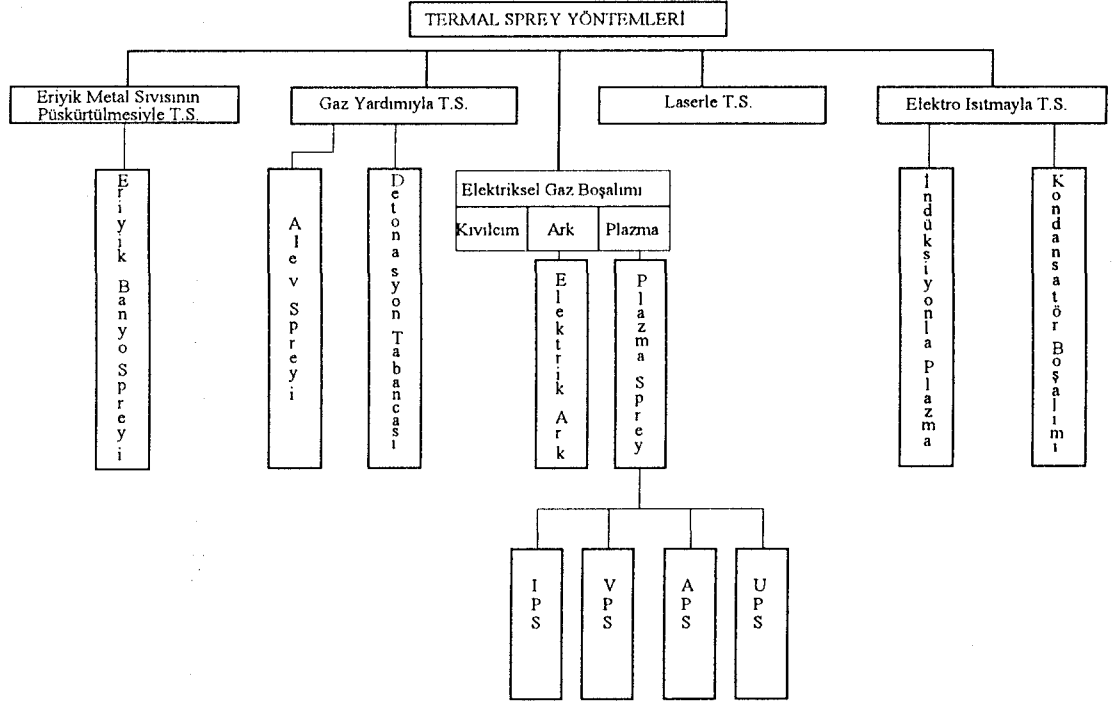
Teknolojinin mühendislik alanlarında hızla ilerlemesi sonucu, makina yapı elemanları ve malzemeleri devamlı artan kompleks talep profillerini karşılamak durumunda kalmaktadır. Malzemelerin üretiminde kullanılan hammadde rezervlerin azalması ve malzeme maliyetlerinin artmasında mevcut malzemelerin farklı talepleri karşılayacak şekilde dizayn edilmelerini gerekli kılmaktadır.

Plazma kaplama yöntemi bir tabakanın kuvvetlendirilmiş yüzey özellikleri ile bir ana metalin farklı nitelikli bir tabaka ile kombinasyonuna imkan sağlar. Endüstride kullanılan plazma sprej yardımıyla, aşınma, ısınma veya korozyon ile bozulmuş bölgelerin kaplanmasıyla tamirata da mümkündür. Plazma kaplama aynı zamanda işlem esnasında ana metal sıcaklıklarını düşük tutarak hassas parçaların ısıl deformasyonlara uğrama endişesini ortadan kaldırır.

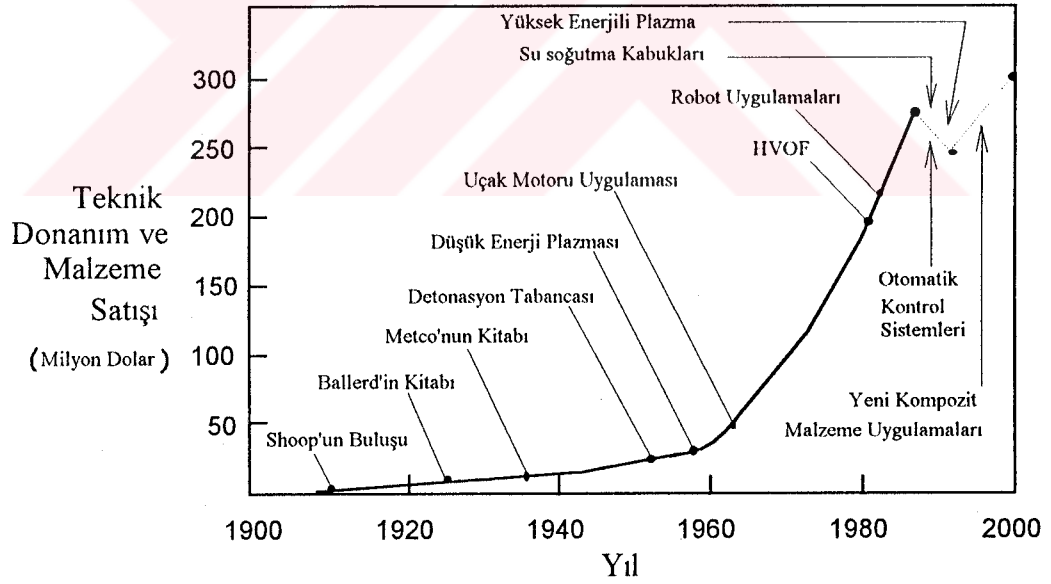
Plazma sprej teknolojisindeki ana düşünce; pahalı olmayan ana malzeme üzerine ince ve koruyucu değeri yüksek bir tabaka meydana getirmektir. Proses, iyonize olmuş bir gaz içinde ergimiş olan malzemenin kaplanacak yüzeye çok hızlı bir şekilde püskürtülmesi şeklinde uygulanmaktadır (Şekil 4.1).

Termal sprej kaplama tekniğinin bir alt grubu olan plazma sprej kaplama yöntemi, yüksek proses sıcaklığıyla geniş bir sahada malzeme işlenmesine ve bunların endüstriyel alanda kullanılmasına imkan sağlar. Plastik şekillendirilebilir ve tok malzemeler olan metallerle yüksek sıcaklıklığa ve aşınmaya direnci yüksek olan seramiklerin kombinasyonu sonucu optimum özellikli malzeme üretimi sağlanmaktadır. Bu yöntem, proseste kullanılan sprej malzemelerinin formuna (tel, toz, eriyik banyosu, çubuk) veya kullanım amacına göre (korozyon, izolasyon ve aşınmadan korunma) ve kullanılan enerji eldesine göre (alev, detonasyon, induksiyon, plazma ve elektrik boşalması) sınıflandırılmaktadır (Şekil 4.2).

Termal sprej kaplama tekniği, endüstriyel olarak ilk defa 1939'da Reinecke tarafından kullanılmış ve daha sonra Amerikan şirketleri tarafından geliştirilmiştir. Bu



Şekil 4.2. Plazma Sprey'in Sınıflandırılması [12].

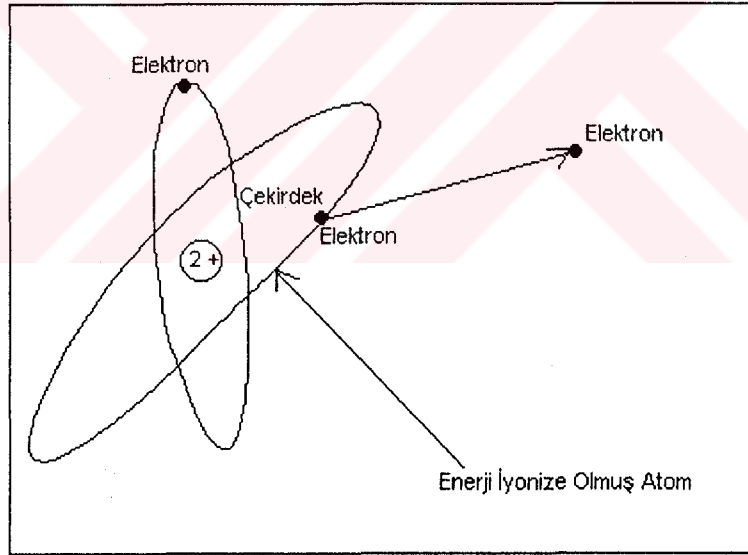


Şekil-4.3. Plazma Sprey'in Tarihsel Gelişimi [12].

4.2 Plazmanın Tanımı ve Avantajları

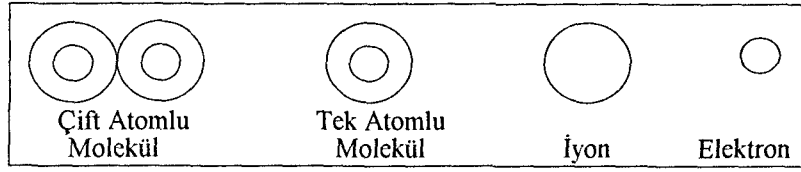
Plazma, eşit sayıda serbest elektron ve pozitif iyon bulunduran, genellikle maddenin 4. hali olarak nitelenen yoğunlaştırılmış bir gazdır. Normal gazlar (CO , CO_2 , SO_2) ısıtıldıklarında klasik fizik ve termodinamik kanunlara uygun davranış gösterirler. Plazma ise bu kanunların dışında bir davranış göstermektedir. Bu nedenle, bilinen gaz halinden daha yüksek enerji seviyesine ulaşmış gaz halini tanımlamak için plazma terimi kullanılmaktadır.

Plazma durumunu incelemek için gazları oluşturan atom ve moleküllerin durumu değerlendirilmelidir. Şekil 4.4'de nötr bir atom şematik olarak görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi bu atomda iki pozitif elektrik yükü vardır ve çekirdek etrafında dönen iki elektronla nötr haldedir. Bu durumdaki atoma eğer yeterince enerji uygulanırsa en azından bir elektron yörüngesinin dışına atılır. Bu işlem için gerekli enerji ise, o atom için "iyonizasyon enerjisi" olarak nitelendirilir [13].

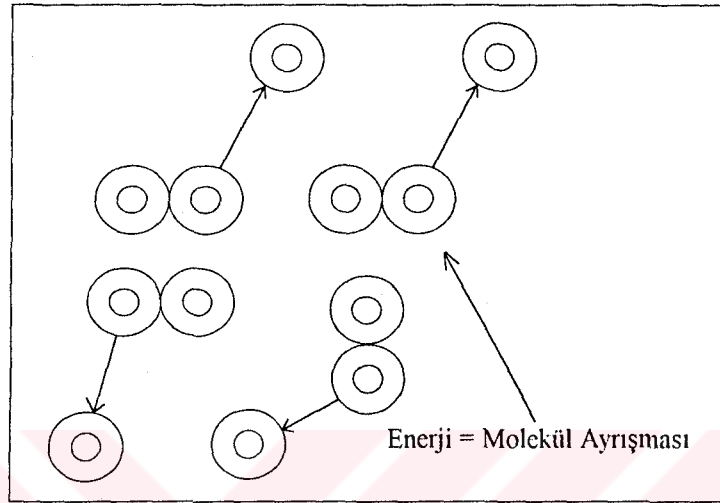


Şekil 4.4. Nötr Bir Atomun Şematik Gösterimi [13].

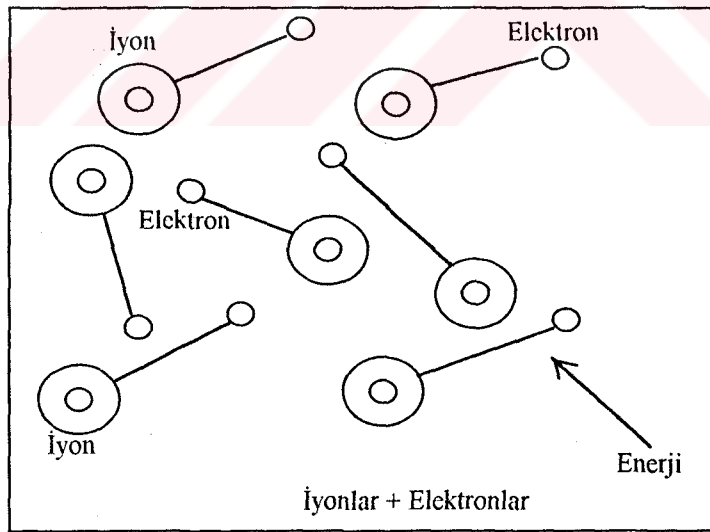
İki veya daha fazla nötr atomun birleşmesi molekül olarak adlandırılır ve tek bir parça olarak kabul edilir. Şekil 4.5'de gösterildiği gibi iki atom bir araya gelerek molekül oluşturur. Bu durum diatomik gazlar dediğimiz azot veya hidrojen gibi gazlardaki durumu da ifade etmektedir. Şekil 4.6'da ise azot gibi diatomik gaz moleküllerin ayrıştığı 4 molekül görülmektedir. Yeterli enerji uygulandığında moleküldeki bağ parçalanır ve ayrışan atomlar birbirinden uzaklaşır (Şekil 4.7).



Şekil 4.5. Değişik partiküllerin şematik gösterimi.



Şekil 4.6. Azot Moleküllerinin Ayrışması.



Şekil 4.7. İyonlaşma ve Plazma Gazının Oluşumu [13].

Atomların iyonlaşması sonucu ortaya çıkan bu gaz daha önce de bahsedildiği gibi, "plazma" olarak isimlendirilir. İyonların (+) yüklü ve elektronların (-) yüklü oldukları unutulmamalıdır. İyonlaştırma sonucu elde edilen plazma gazı elektrik yüklü partikülleri içermektedir ve olaya bir bütün olarak bakıldığında elektriksel olarak nötrdür. Çünkü, plazma içindeki tüm artı (+) ve (-) yüklerin sayıları birbirine eşittir.

Plazmanın iki önemli avantajı vardır: Birincisi oldukça yüksek sıcaklık, ikincisi maddelere daha iyi ısı transferi sağlamasıdır. Isıtıcı ortam ile ısıtılan malzeme arasın daki sıcaklık farkı ne kadar yüksek ise ısıtma hızı da o derece yüksek olmaktadır [14].

Plazma için gerekli enerjiyi gaz kütlesine mekanik, ısı, ışın, magnetik ve elektrik enerjisi şeklinde vermek mümkündür. En yaygın kullanım ve önemli olan yöntem elektrik enerjisi ile plazma elde edilmesi yöntemidir. Bu yöntemde gaz kütlesine enerji elektrik boşalması şeklinde verilmektedir. Bu nedenle plazma oluşumunu anlamak için elektrik boşalma mekanizmasının bilinmesi gereklidir.

4.2.1. Elektrik Boşalma Mekanizması

Bir elektrik gerilim kaynağı gaz içinde bulunan iki iletken plaka arasına bağlanırsa, belirli şartlar sağlandığı taktirde, gerilim uygulanan plakalar arasındaki gazın delinme geriliminin üzerinde ise, bu iki plaka arasında bir elektrik akımı meydana gelir. Meydana gelen bu akımın şiddeti 10 amperden büyük ise sistem elektrik arkı adını alır.

Bir gaz içindeki atom ve moleküller sürekli olarak hareket halindedir. Bu hareketin hızı ve yönü istatistik kanunlarına göre belirlenir. Bir gaz içerisindeki bir parçacığın ortalama hızı ve sıcaklığı arasında,

$$\frac{1}{2} \cdot mV_{ort}^2 = \frac{3}{2} \cdot kT = W \quad (4.1)$$

şeklinde bir bağıntı vardır. Burada

$k=1.38 \cdot 10^{-23}$ ws /k Boltzman sb.

m = Parçacığın kütlesi

T = Gaz sıcaklığı

W =Parçacığın enerjisi'dir. İki bağıntı birleştirilirse

$$V_{ort} = \sqrt{\frac{3 \cdot kT}{m}} \quad (4.2)$$

parçacığın ortalama hızı elde edilir.

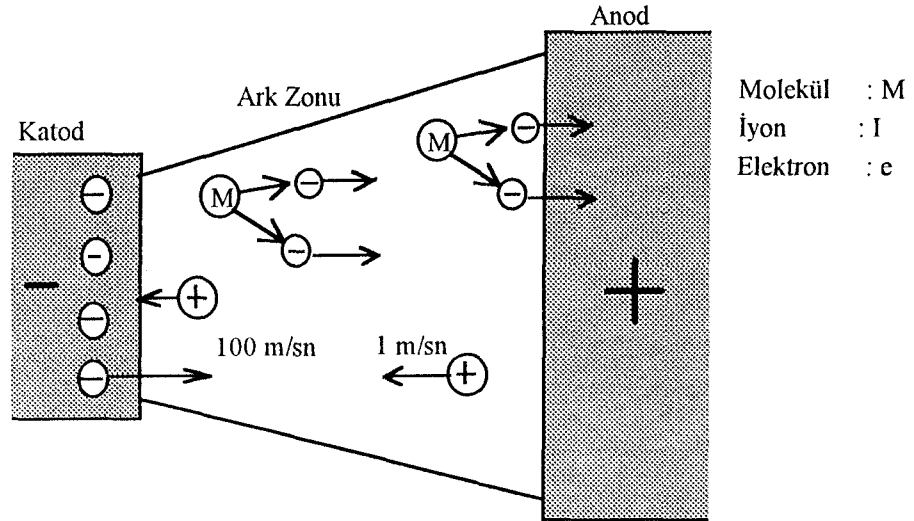
Yukarıdaki bağıntılar plazma ve plazma içindeki parçacıklar için de geçerlidir. Azot gazı plazması içerisindeki yüklü parçacıklar için elektron kütlesi $M_e = 9 \cdot 10^{-28}$ gr ve iyon kütlesi $M_i = 48 \cdot 10^{-24}$ gr'dır.

Bir elektronun kütlesi bir iyonla nazaran çok küçüktür. Bu nedenle hızları da çok farklıdır. Zira bu parçacıkların elektrik yükleri aynı olduğunda bunlara etkiyen elektrik ve magnetik alan, dolayısıyla etkiyen kuvvet aynıdır. Bir elektron ile bir iyonun gaz veya plazma içindeki hızların oranları,

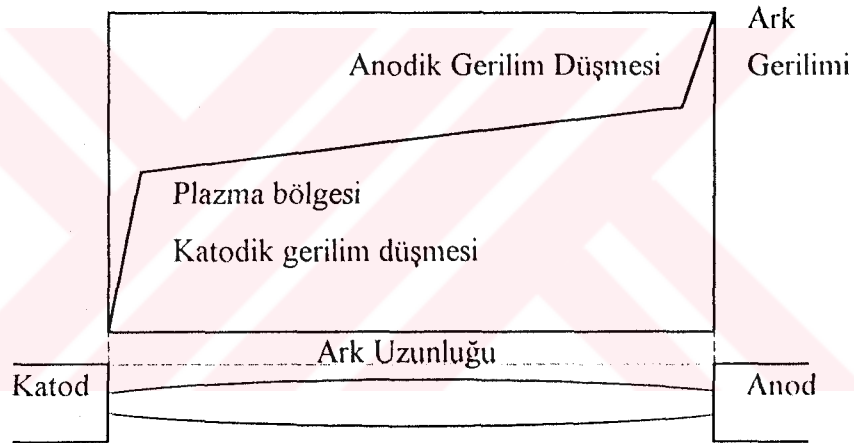
$$V_e / V_i = 100 \dots 1000 \quad (4.3)$$

arasında değişmektedir. Ayrıca elektronlar ile iyonların ortalama serbest yolları (λ) farklı olup $\lambda_e > \lambda_i$ 'dır. Hacimleri farklı olduğundan plazma içerisindeki diğer parçacıklara çarpmadan alabildikleri yollar farklıdır.

Normal gazlar yalıtkan, plazma ise iletkenidir. Elektrik arkında iki kutup arasındaki gaz iyonize olduktan sonra akım başlar ve ark ortaya çıkar. Bir elektrik arkında, üreticinin (+) kutbunun bağlandığı iletken anod, (-) kutbunun bağlandığı iletken katot denir. Anod ile katot arasına tatbik edilen elektrikli gerilim sonucu elektronlar (-) kutuptan (+) kutba doğru, iyonlar (+) kutuptan (-) kutba doğru hareket ederler. Şekil 4.8' de elektrik ark mekanizması şematik olarak verilmiştir. Bir elektrik arkında, anod önünde elektronlar, katot önünde iyonlar bir bulut şeklinde birikir. Anod önünde biriken elektronlar katoda giden iyonlara direnç gösterirler. Bu direnç nedeniyle o bölgede plazma bölgesine nazaran daha büyük elektrik alan oluşur. Zira aynı yükler birbirlerini iteceğinden, anoda ulaşmak isteyen elektronlar, bulut içerisinde geçerken daha uzun bir yol takip ederler; bu durum katot önünde de iyonlar içinde geçerlidir. İşte bu farklılıklar elektrik arkını meydana getirir ve ark boyunca elektrik alanı yönünden üç bölgeye ayırır (Şekil 4.9). Bu bölgeler anod, katot ve plazma bölgesidir. Anod ve katot bölgesi çok kısa ve plazma bölgesi ortada uzunca bir bölgedir. Elektrodların anoda geldikleri andaki kinetik enerjileri, hızlarının fazla olması nedeniyle yüksektir. Bu enerji anoda aktarıldığı zaman meydana gelen sıcaklık katoddan daha yüksektir. Bu nedenle iki elektrod arasındaki plazma bölgesinde, maddenin dördüncü hali olan "plazma" oluşur [15].



Şekil 4.8. Elektrik Ark Mekanizmasının Şematik Gösterimi [15].



Şekil 4.9. Elektrik Arkı Boyunca Elektrik Alanların Gösterimi [15].

4.3. Plazmanın Özellikleri

Plazmanın genel özellikleri şu şekilde sıralanabilir [15];

-plazma dış ortama karşı elektriksel olarak nötrdür. Yani plazma içerisindeki pozitif yüklerin sayısı, negatif yüklerin sayısına eşittir. Proseste disosasyon, iyonizasyon ve bu olayların tersi olan rekombinasyon olayları sürekli meydana gelir.

-plazma iyi bir elektrik ve ısı iletkenidir. Bu nedenle plazma içindeki parçacıklar bir enerji taşıyıcısıdır. Plazma içindeki hızların yüksek oluşu nedeniyle, özellikle elektronlar elektrik ve ısı iletiminde esas rolü oynarlar.

-plazma rotasyonsimetrik bir yapıya sahiptir. Buradaki silindir simetrisini sağlayan katottan çıkıp, anoda kadar devam eden plazma akışıdır.

-plazma yüksek sıcaklık ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Plazmanın sıcaklığı, enerji yoğunluğu, plazma ekseninde maksimum olup, radyal yönde dışa doğru bu değerler hızla azalır. Plazma sıcaklığı akım şiddeti ve plazma kesitine bağlı olarak değişir.

-plazmayı magnetik ve termik olarak sıkıştırmak, dolayısıyla enerji yoğunluğunu ve sıcaklığını sınırsız bir şekilde yükseltmek mümkündür. Plazma anizotropiktir, yani özellikleri farklı doğrultularda değişir. Plazma elektrik ve manyetik alandan etkilenir.

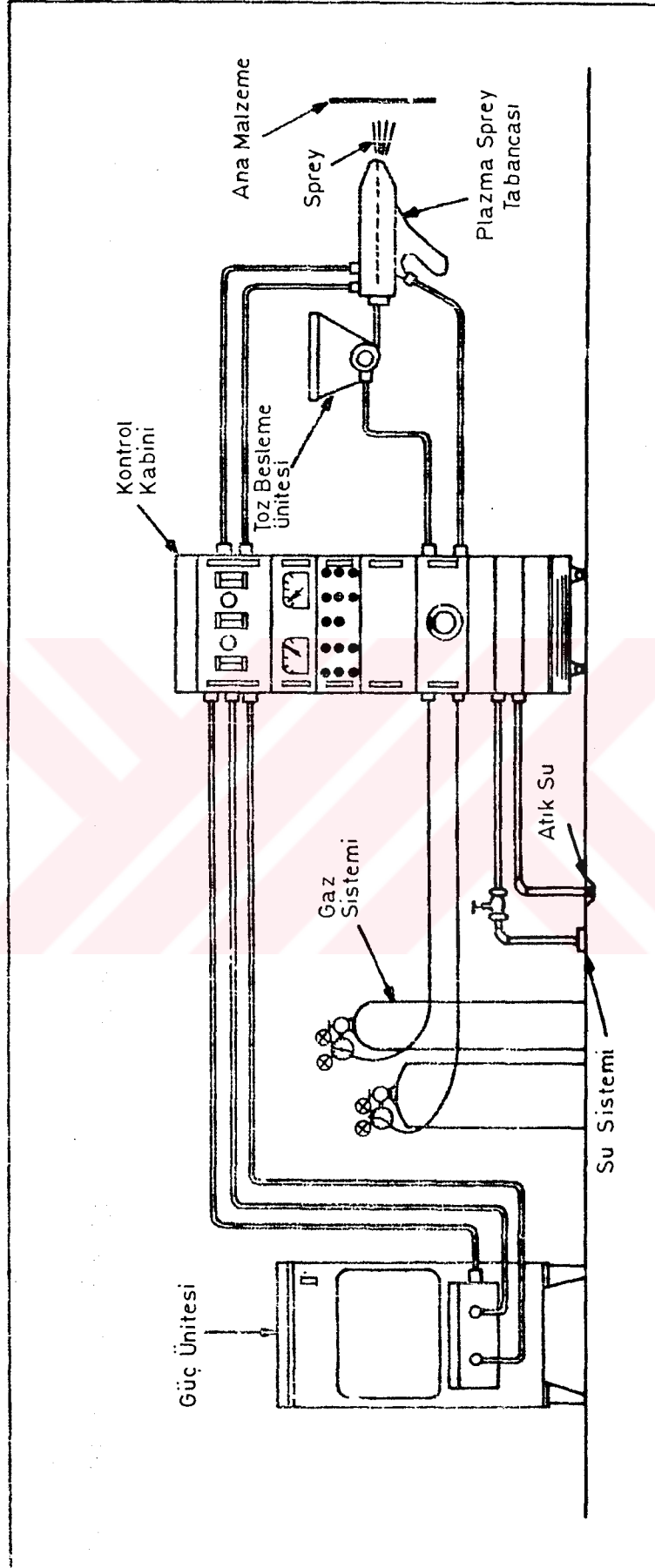
4.4. Plazma Sprey Sistemi

Plazma sprej yöntemi ile kaplama işleminin gerçekleştirildiği sistem başlıca;

Güç ünitesi,
Gaz besleme ünitesi,
Toz besleme ünitesi,
Soğutma sistemi,
Sprej tabancası ve
Kontrol ünitesinden meydana gelmektedir.

Plazma sprej sisteminin şematik olarak gösterimi Şekil 4.10'da verilmiştir. Plazma sprej yönteminde, DC elektrik ark'ı, nozul ile elektrot arasında oluşur. Soy gaz (genellikle argon) veya soy gaz karışımları ile gücü arttırmak için az miktarda ilave edilen hidrojen gazı, plazma jeneratörünün ark bölgesine gönderilir ve elektrik ark'ı ile ısıtılır. Gaz karışımı, yaklaşık olarak 8000 °C' ye kadar ısınarak iyonize hale gelir. Böylece, yüksek sıcaklık plazma hüzmesi tabancasının nozulundan çıkar. Bu sistemde, seramik tozları plazma alevine, taşıyıcı gaz yardımıyla süspanse halinde beslenir. Yüksek sıcaklığın etkisiyle eriyen tozlar, kaplama yapılacak yüzeye hızla çarparak katılaşır [16].

Plazma sprej sonunda elde edilen kaplamanın yapısı, ince ve tabakalıdır. Bazı kaplamalarda ise hızlı katılaşma sonucu amorf yapı elde edilmektedir.



Şekil 4.10. Plazma Sprey Sisteminin Şematik Gösterimi.

4.4.1. Güç Ünitesi

Sistemde kullanılan güç, kaplamaların kalitesine etki etmektedir. İlk zamanlar kullanılan plazma sprej sisteminin gücü 40 KW iken daha sonra 80, 120 ve 220 KW'lık güç üniteleri kullanılmaya başlamıştır. 80 KW'lık güce sahip olan konvansiyonel sistemler yerini daha verimli ve güçlü sistemlere bırakmıştır. Güç ünitesinin kaplama özelliklerine olan etkisi, katotdan yayılan serbest elektronların hızının, anod ile olan potansiyel farkına bağlılığından dolayıdır. Bu durumda plazma gazı çarpma etkisi ile iyonize olur. Üfleçin ucundan çıkan kaplama tozları daha hızlı olarak yüzeye çarpar ve yoğun kaplama eldesine imkan sağlar.

4.4.2. Gaz Besleme Ünitesi ve Plazma Gazları

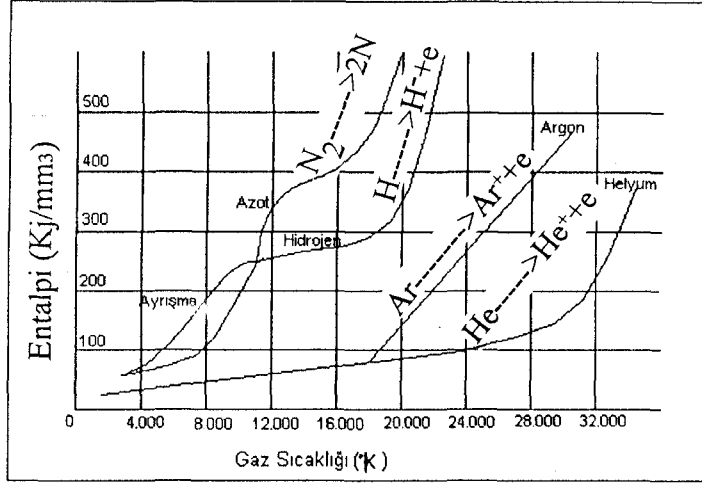
Plazma gazının fonksiyonu püskürtülen malzemeyi, parçacıkları hızlandırmak ve kaplama yüzeyine taşımaktır. Ayrıca parçacıkların etrafını sarma ve atmosferin kimyasal etkisinden sıcak yüzeyi koruma görevi de vardır. Plazma sprej kaplama teknolojisinde kullanılan gazlar, farklı ısı kapasiteleri, farklı iyonlaşma özelliği ve dissosiyasyon gösterdiklerinden dolayı önemlidir. Plazma sprej kaplama prosesinde kullanılan gazlar azot, argon, hidrojen ve helyumdur.

Kaplama prosesinde kullanılan azotun disosasyonu 5000°K de başlar ve 9000°K de %95 tamamlanırken, iyonlaşması ise 8000°K de başlayıp $20000\text{-}23000^{\circ}\text{K}$ de bitmektedir. (Şekil 4.11) 7000°K 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, azot plazması diğer gazların plazmasından daha fazla ısıya sahiptir. Azot gazı entalpisinin yüksek olmasından dolayı daha yoğun kaplamalar üretilmesine imkan sağlamaktadır. Ayrıca sprej partiküllerin etrafını sarak, atmosferin kimyasal (oksitleyici) etkisinden sıcak yüzeyi korumaktadır %5-25 oranında azota karıştırılan hidrojen atmosferik oksijenle yanarak iyi bir koruyucu görevi görmektedir.

Diğer taraftan plazma gazı olarak yaygın bir şekilde kullanılan hidrojenin, disosasyonu 2000°K de başlayıp tamamı 6000°K de tamamlanır. Hidrojen 25000°K de tamamen iyonize olmaktadır. Hidrojenin disosasyonu azottan düşüktür ve termal kondüktivitesi ve ark voltajı diğer gazlardan daha yüksektir. Ancak hidrojen plazmasının sıcaklığı diğer gazlardan daha düşüktür.

Argonun iyonlaşması 5000°K 'de başlar ve 22000°K 'de tamamlanır. Ar, He gibi bir atomlu gazların entalpisi, H_2 , N_2 iki atomlulardan daha düşüktür. Plazma haline kolay transfer edildiği için bu gaz tercih edilmektedir. Ayrıca stabil ark sağlar ve daha

düşük çalışma voltajı gerektirir. TiC, MoS₂ gibi bileşikler azottan etkilendiği için argon kullanılmaktadır. Plazma sprej kaplamada kullanılan gazların sıcaklık-entalpi ilişkisi Şekil 4.11 'de verilmiştir [17].



Şekil 4.11. Değişik Gazlara Ait Sıcaklık - Entalpi İlişkisi [17].

Şekil 4.11'den de görüldüğü gibi, her gazın değişik avantajları vardır. Sıcaklık düşmesi olmaksızın enerji durumunda herhangi bir değişiklik yoktur. Ancak iyonlaşmanın olduğu bölgelerde, küçük bir sıcaklık değişimi ile enerjinin büyük bir kısmı dışarı verilir veya absorbe edilir. Plazma gazının ısı ve sıcaklığı, ark akımı, plazma gazın akışı, gazların karışım oranı, özellikleri ve nozulun cinsine göre kontrol edilmektedir. Yaygın olarak kullanılan argon/hidrojen ve argon/helyum gazları ile ilgili spesifikasyonlar Tablo 4.1'de verilmiştir [18].

Tablo 4.1. APS Sisteminde Kullanılan Bazı Gaz Spesifikasyonları [18].

Toz Türleri	Nozul Tipi	Toz Besleme lb/s	Plazma Gazları			DC (A)	DC (V)	Sprej Uzaklığı cm
			Ar psi	He psi	H ₂ psi			
Al ₂ O ₃	532	37	100	---	50	500	60-70	5-10
Al-Ni	532	37	100	---	50	500	64-70	10-15
Al ₂ O ₃ +TiO ₂	532	37	100	---	50	500	64-70	10-17.5
ZrO ₂	532	37	100	---	50	500	64-70	10-15
MgZrO ₃	532	37	100	---	50	500	75-85	12.5
Co+Cr+W	538	50	120	120	---	950	60-65	10
Co+Cr+Mo	533	50	75	56	---	800	40-55	5-6.5

4.4.3. Toz Besleme Ünitesi

Ulaşılan yüksek proses sıcaklıkları sayesinde plazma sprej yöntemleri, hemen hemen sınırsız bir spektrumla fonksiyonel yüzey kaplama tabakalarının üretimine imkan sağlar. Metaller, intermetalikler, metaloidler, sert metaller, kompozitler, oksit ve oksit esaslı olmayan seramik vb. gibi geniş bir malzeme grubu için plazma sprej tekniği ile kaplama yapmak mümkündür. Kaplamada kullanılan farklı malzeme ve farklı boyutlu tozlar, kimyasal bileşimlerine, tane boyutuna ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılır. Kaplama malzemeleri genel olarak Şekil 4.12'de verilmiştir. Proseste kullanılan tozlarla ilgili çalışma parametreleri daha ziyade üretici firma tavsiyelerine göre ayarlanmaktadır.

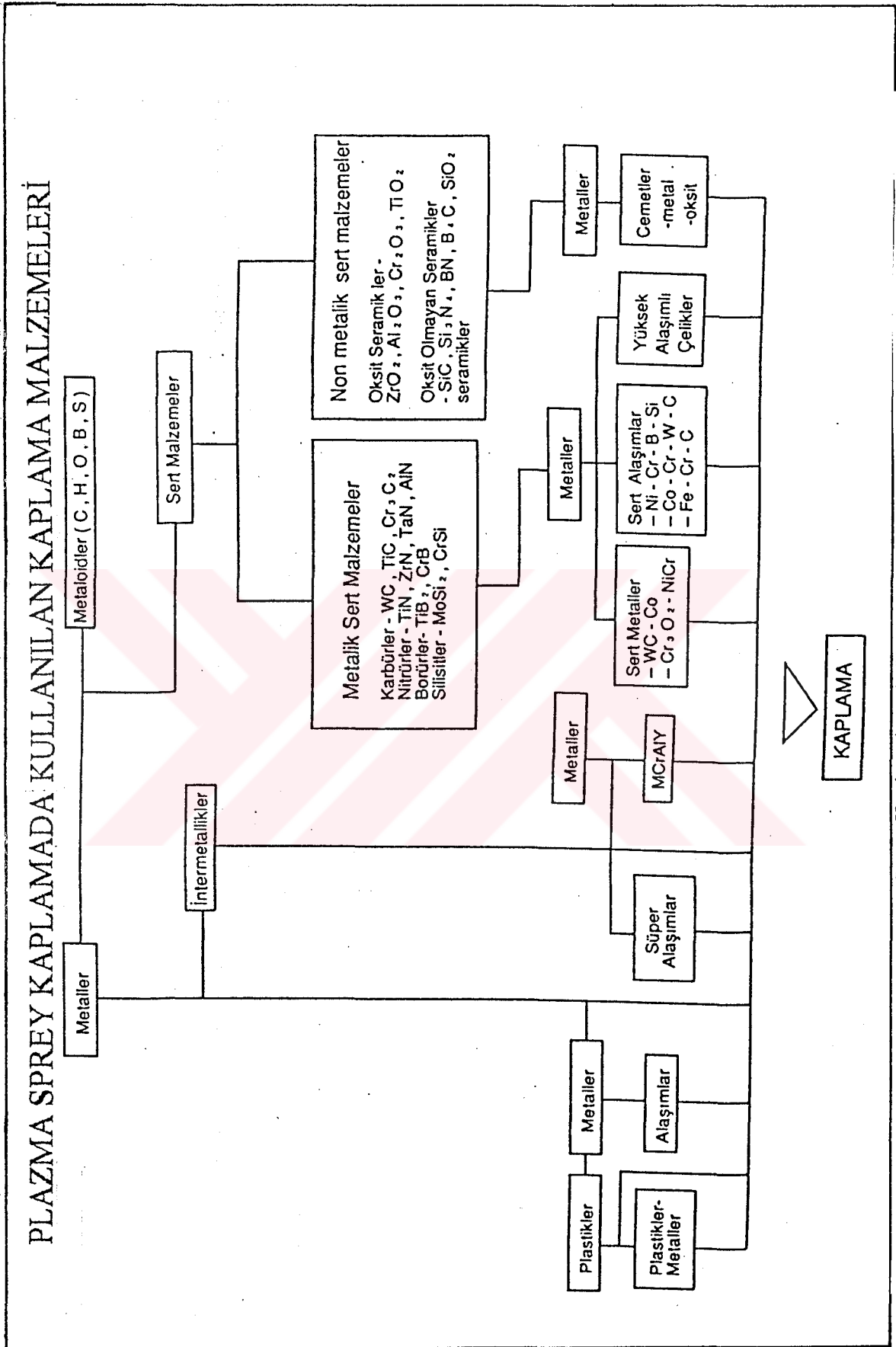
Plazma tozları sinterleme, sol-jel, mikropelletleme vb. farklı tekniklerle üretilmektedir. Kaplama tozlarının özellikleri, sprej tabakalarının mikroyapısına ve mekanik özelliklerine etki etmektedir. Kaplama işleminde tozlar ergime zonuna düzenli bir şekilde pnömatik olarak beslenir. Toz besleme sistemlerindeki gelişmeler sayesinde birden fazla tozun homojen olarak karıştırılması ve sisteme beslenmesi mümkün olmaktadır [19].

4.4.4. Plazma Sprej Tabancası

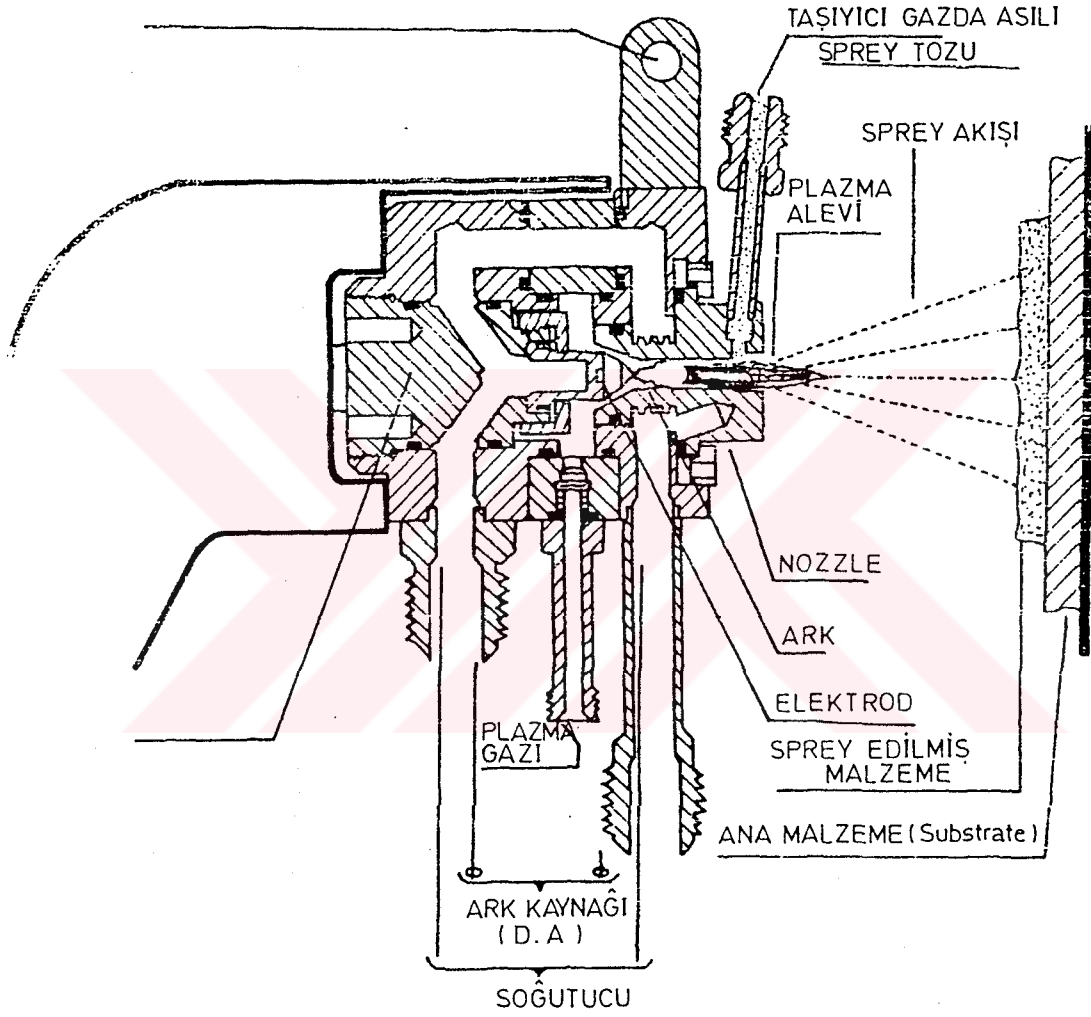
Endüstriyel olarak indirek plazma üflecinin, en yaygın kullanım alanı plazma sprejdir. Üfleçlerin katot, anot ve cidar eksenlerinin üst üste çıkışacak şekilde, dizayn edilmesi gereklidir. Ayrıca izolasyonların ve cidarların direkt olarak plazma ile teması önlenmeli ve plazmaya beslenen plazma gazları ve kaplama tozları plazma eksenine göre simetrik beslenmelidir.

Plazma üfleçlerinde konstrüksiyonu tayin eden diğer bir faktör de yan arktır. Ark üfleçlerinde, belirli bir ark mesafesinden sonra, elektrik akımının direnci en küçük olan yolu tercih etmesi nedeniyle, elektrik akımının bir kısmı üfleçin gövdesinden akmaya başlar ve yan ark oluşur. Dolayısıyla esas ark kısmen veya tamamen ortadan kalkmış olur. Bu durum üfleçin boyunu sınırlandırır. Yan arkın oluşması, plazma gazının verilmiş şekline ve debisine bağlıdır. Karakteristik bir sprej tabancası şematik olarak Şekil 4.13'de görülmektedir.

Plazma üfleçlerinin ihtiyaç duyduğu enerji, düşey karakteristikli akım üreteçlerince sağlanır. Plazma üfleçlerinin tutuşturulması genellikle iki yöntemle olur. Birincisi kısa devre tutuşma yöntemidir. Bu yöntemde anot ile katot birbirine temas



Şekil 4.12. Plazma Sprey Kaplamalarında Kullanılan Genel Kaplama Malzemeleri



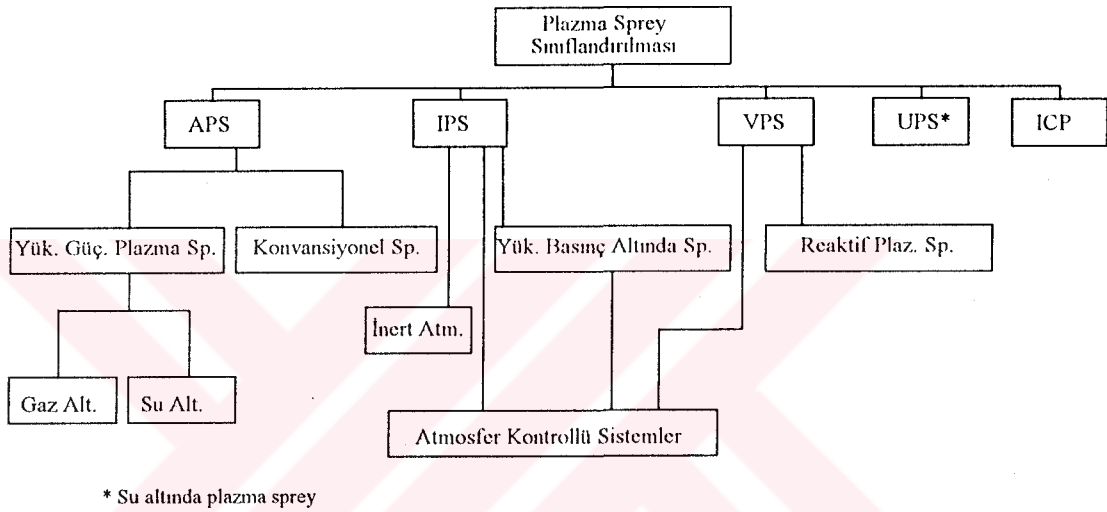
Şekil 4.13. Karakteristik Sprey Tabancasının Şematik Gösterimi [19].

ettirilip, tutuşma olduktan sonra anot-katot arası açılır ve plazma teşekkül eder. İkinci yöntem ise yüksek frekans ve yüksek gerilimli tutuşturmadır. Bunda anot ile katot birbirine belirli mesafede iken yüksek frekanslı ve yüksek gerilimli elektrik atlaması sayesinde tutuşma sağlanmaktadır [19].



4.5. Plazma Spreyin Sınıflandırılması

Plazma spreyn sınıflandırılması genellikle benzer esaslara dayanmaktadır. Bu varyasyonların farklılığı her şeyden önce atmosfer şartlarına (Hava, İnert gaz, Vakum, Su vb.), plazma üflecinin dizaynına ve kullanılan plazma parametrelerine bağlıdır. Şekil 4.14'de plazma spreyn sınıflandırılması verilmiştir. Endüstriyel alanda yaygın kullanımı olan "Atmosferik Plazma Sprey", (APS), " Vakum Altında Plazma Sprey", (VPS), ve "İnert Gaz Atmosferi Altında", (IPS), yapılan kaplama yöntemleridir. Günümüzde "Su Altında Plazma Sprey" ve "İndüktif Plazma Sprey" yöntemleri üzerindeki araştırmalar halen devam etmektedir [20].



Şekil 4.14. Plazma Sprey Yönteminin Sınıflandırılması [20].

4.5.1. Düşük Basınç Altında Plazma Sprey Yöntemi (LPP)

Bazı reaktif malzemelerin havada püskürtülememesi ve kaplama içine gayri safiyetlerin karışması vb. gibi sakıncalar, bu yöntemin kullanılmasıyla ortadan kaldırılır. Sistemde plazma üfleci olarak Jet-kote kullanılmaktadır. Plazma jeti daha büyük çalışma mesafelerinde gerçekleştiği için aşırı ısınma olur bu durumdan sakınılmalıdır. Plazma jeti iyi ayarlandığı takdirde iyi adhezyon ve düşük poroziteye sahip kaplamalar üretilmektedir. Burada kullanılan sistemin çalışma gücü 120 KW' tın üzerindedir.

LPP-Sistemi düşük basınç (50-70 mbar) altında çalışmaktadır. Tozlar, kaplama öncesi ön ısıtmaya tabi tutulur. Kullanılan tozların, spreyn esnasında kaybının az olması bu yöntemin "Atmosferik Plazma Sprey" yöntemine göre tercih edilmesini sağlamaktadır.

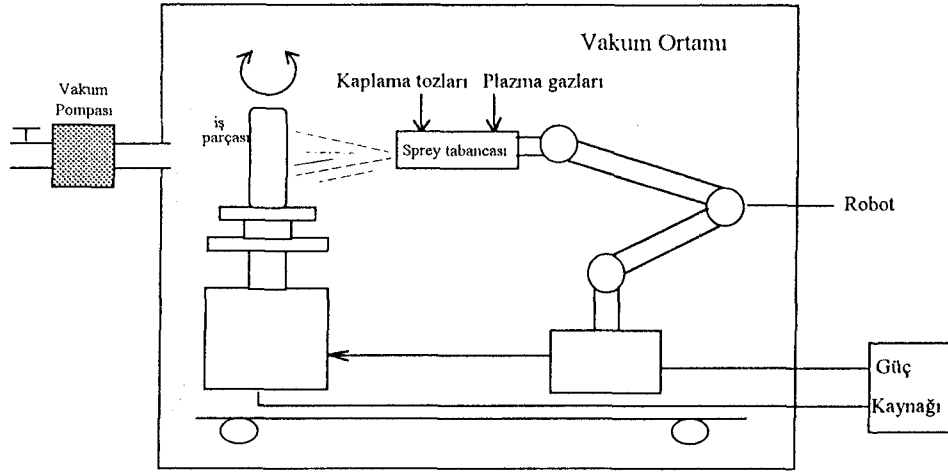
4.5.2. Vakum Altında Plazma Sprey Yöntemi

Vakum Altında Plazma Sprey, (VPS), yöntemi yaklaşık 25 yıl önce Amerika Birleşik Devletleri'nde geliştirilmiştir. Proseste kaplama işlemi, inert atmosferli bir kamara içerisinde düşük basınç altında gerçekleşmektedir. Kaplama partikülleri seyreltilmiş bir gaz kabini içerisinde geçerken daha az soğuduğundan ve yavaşladığından meydana gelen kaplama tabakaları daha yüksek enerjiyle oluşmaktadır. Vakum altında plazma sprej prosesi, tabakaların yüzeye daha iyi yapışmasını ve temiz olmasını sağlamaktadır. Prosesin başlıca avantajları:

- porozite içeriğinin düşük olması,
- kaplama esnasında gaz-metal reaksiyonunun olmaması,
- alaşım elementlerinin yanarak kaybolmaması,
- kaplama esnasında her hangi bir stokiometrik dönüşümün olmaması ve
- yüksek kaplama hızıdır.

Vakum altında plazma sprej yöntemi, VPS, çok reaktif olan metallerin ve alaşımların kaplanmasında "Düşük Basınç Altında Plazma Sprej " yöntemine göre tercih edilmektedir. Mo, Nb, Ta, Ti, Zr gibi metallerin ve bunların alaşımları VPS ile çok iyi kaplanabilmektedir. VPS yöntemi ile intermetalik bileşenlerin kaplanacak tabana çökertilmesi son zamanlarda önem kazanmıştır. Yüksek sıcaklık yapı uygulamaları için intermetalik bileşiklerin (Al ve Si içeren) kaplamaları bu yöntemle uygulanmaktadır. Robotik kontrollü ve programlanabilir vakum sistemi yüksek kalitede kaplamaların yapılmasına imkan sağlamaktadır [21].

Talyumlu kaplamaların VPS ile uygulanması sonucu oksijen içeriği 1000 ppm ve 180 kg/mm² sertlikli ve yaklaşık teorik yoğunluk mertebesinde porozitesiz kaplamaların elde edildiği literatürlerde ifade edilmiştir. Modern bir yöntem olan VPS bütün sert malzemelerin spreji için uygundur. Vakum altında plazma sprej ünitesi şematik olarak Şekil 4.15' de verilmiştir.



Şekil 4.15. VPS Ünitesinin şematik gösterimi [21].

4.5.3. Atmosferik Plazma Sprey Yöntemi (APS)

Metal ve seramik yüzeylerin kaplanmasında en yaygın ve endüstriyel çapta kullanılan yöntem "Atmosferik Plazma Sprey" yöntemidir. Bu yöntemde sprej işlemi havada gerçekleşir ve sprej partikülleri plazma üfleçinden çıkıp kaplanacak malzemeye ulaşıncaya kadar çevre atmosferi ile; her şeyden önce havanın oksijeni ile reaksiyona girer. Bu yöntemde plazma üfleci su soğutmalı bakır anot ve wolframdan yapılmış katotdan meydana gelmektedir. Anot ile katot arasında potansiyel farkından dolayı elektrik arkı oluşmaktadır. Üfleçin 1 cm uzağında sıcaklık 6000-12000°C'ye kadar çıkmaktadır. Fakat üfleçin 3 cm uzağında ise bu sıcaklık 3000°C'ye düşmektedir. Bu yüksek sıcaklıklar üfleç içindeki gazın çok büyük hacim artışına neden olmaktadır. Hacim artışı ile genişleyen gaz hızla üfleçin ucundan dışarı çıkmaktadır ve gazın hızı, bileşime ve çalışma parametrelerine bağlı olarak 200-700 m/sn arasında değişmektedir. Sprej partiküllerinin hızı, plazma gazlarının debisi ve hacimsel genişlemesi ile gerçekleşmektedir. Düşük yoğunluğa sahip malzeme partikülleri daha yüksek hızlara erişmektedir. Partikül hızının yüksek olması ergimenin tam olmamasına neden olabilir. Daha uzun ergime zamanı ise partikül hızlarının düşmesine yol açar. Partikül hızının yüksek olmasıyla, yüksek bağlanma mukavemetine sahip yoğun kaplama elde edilmektedir [22].

4.6. Kaplama Yüzeylerinin Hazırlanması

Yüzeylerin kusursuz ve bilimsel esaslara uygun olarak hazırlanması ve nihayetinde hemen kaplamanın uygulanması, kaplamanın yapışma mukavemetini artırır. Metalik yüzeylerde iyi bir yapışma yüzeyin temizliği ile doğru orantılıdır.

Kaplama yüzeyi yağ, pas, kav ve kirlerden çok iyi bir şekilde temizlenmiş olmalıdır. Yağların ortamdan uzaklaştırılması için kimyasal çözücüler (alkol) kullanılmalı veya ısıtma işlemiyle yüzeydeki yağlar yakılmalıdır.

Kaplama uygulanacak yüzeye, yağ giderme işleminden sonra uygulanacak ikinci işlem kumlama (aşındırma yardımıyla yüzey pürüzlendirme) dir. Kaplama yüzeyine SiC, Al₂O₃ veya kuvarz kumu püskürtülerek yapılan yüzey pürüzlendirme işlemi kaplamanın yapışma mukavemetini artırır. Yüzey hazırlamanın tipi ve yüzeyin pürüzlülük derecesi kaplamanın cinsine ve kalınlığına bağlıdır. Kullanılan kumlama malzemeleri ve uygulanması gereken püskürtme basınçları Tablo 4.2'de verilmiştir [23].

Tablo 4.2. Kumlama Malzemeleri ve Kumlama Basınçları [23].

Kumlama Malzemeleri	Kumlama Basıncı (min., bar)
Elektrokorund veya SiC	3
Sert Döküm Malzemesi	3
Curuf Esaslı Kumlama Malzemesi	4
Kuvars Kumu	4.5

Kumlama için kullanılan havanın ve kumlama malzemelerinin kuru olması gerekmektedir. Ayrıca kumlama malzemelerinin daha önce başka bir amaç için kullanılmamış olması, yağsız ve temiz olması önemlidir. Arzu edilen yüzey pürüzlülüğüne keskin köşeli kumlama malzemeleriyle ulaşılmaktadır. Kumlama malzemelerinden elektrokorund ve keskin köşeli sert döküm esaslı yüzey aşındırıcıları farklı tane büyüklüklerine sahiptirler. Örneğin, et kalınlığı fazla olan çelik yapılar için tane büyüklüğü 0.5-1.5 mm arasındadır. Kuvarz kumu veya curuf esaslı pürüzlendiriciler için 0.5-2 mm tane büyüklüğü, uygun yüzey pürüzlülüğünü sağlamaktadır. Kumlama sonucu elde edilen pürüzlülük derecesi;

- aşındırıcının tane boyutuna,
- hava basıncına ve
- ana malzemenin yüzey sertliğine bağlıdır.

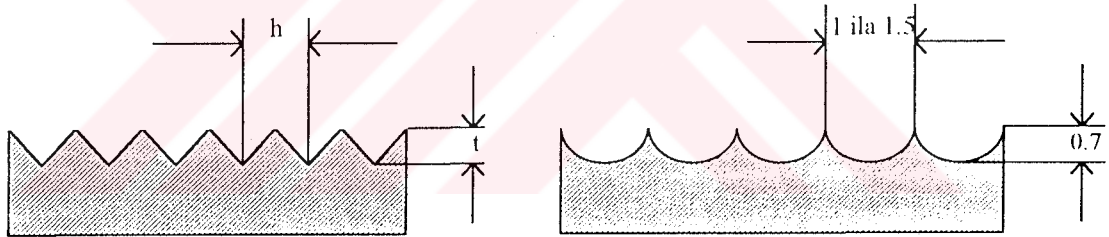
Kaplama uygulanacak yüzeylerin hazırlanmasında taşlama ve planyeleme de kullanılmaktadır. Taşlama ve planyeleme işlemi yüzeyde homojen bir yapı, oluşturduğu taktirde başarılı olmaktadır. Taşlama ve planyeleme işlemleri soğutuma sıvısı olmaksızın ve yağsız ortamda yapılmalıdır. Yüzey hazırlama işleminde besleme

hızı, dış derinliği parça ölçülerine ve kullanım amacına göre seçilmelidir. Tablo 4.3'de bazı malzemeler için tavsiye edilen tornalama değerleri verilmiştir.

Tablo 4.3. Yüzey Hazırlama İçin Tornalama Değerleri [23].

Ana Malzeme	Besleme Hızı (mm) (h)	Dış Derinliği (mm)
Çelik	1-1.5	0.5
Dökme Demir	2-2.5	1-3
Diğer Metaller	1.5	1

Küçük dinamik zorlamalara maruz parçalarda tornalama ve taşlama için gerekli değerler Şekil 4.16'da verilmiştir. Ayrıca elektrikli yüzey pürüzlendirme yöntemi, fazla et kalınlığına sahip ve statik zorlamalar altında çalışan parçaların yüzeyinin hazırlanma sırada kullanılır. Burada Nikel elektrodu elektrik arkında ergitilir ve eriyen küçük partiküller kaplanacak yüzeye yapışır. Krater biçimli tabaka ana malzeme ile bağlanma imkanı sağlar [23].



Şekil 4.16. Tornalama ve Taşlama Yüzey Değerleri [23].

Ana malzeme ve yüzey kaplama malzemelerinin farklı genleşme katsayılarına sahip olması nedeniyle ara kaplamalar gerekir. Al, Ni, Mo gibi ara kaplama malzemeleri kaplama tabakasının yapışma mukavemetini artırır.

Kaplama tozlarının yüzeye uygulaması sırasındaki diğer bir işlem yüzeyin ön ısıtılmasıdır. Bu işlem kaplama tozları ile yüzey arasındaki sıcaklık farkını azaltarak kaplama tozlarının yüzeyde daha iyi tutunmasını sağlar. Kaplama tabakalarının sadece belirli bir yüzeye uygulanması durumunda, diğer yüzey alanlarının (dişli kısımlar, yataklar, kanallar, delikler vb.) kaplanmaması için folyo, yanmaz band veya özel kumaşla örtülerek kaplanması önlenir.

4.7. Sprey Parametrelerinin Kaplama Özelliklerine Etkisi

Kaplama tabakalarının özellikleri ve kullanım alanları tabaka içerisinde bulunan fazlara, oksitlere, inklüzyonlara ve porozite yüzdesine bağlıdır. Ayrıca kaplama kalitesi, kaplanacak yüzeye çarpan partiküllerin hızına, sıcaklığına ve sprej parametrelerine de bağlılık gösterir. Genel olarak taban malzemeleri ve sprej parametreleri kullanım amacına göre seçilmektedir.

Plazma sprej parametreleri; tabanca ile yüzey arasındaki mesafe, kaplama tozunun tane boyutu ve boyut dağılımı, tabancanın gücü, plazma gazları ve karışım oranları, toz besleme hızı ve kaplanacak yüzeyin sıcaklığı olarak sayılabilir. Kaplama parametreleri; kaplamadaki kalıntı gerilmelere, porozite miktarına ve dağılımına, kaplamanın kalınlığına, sertliğine, oksit içeriğine ve kaplamanın yapışma mukavemetine etki eder. Ayrıca sprej partiküllerinin kaplanacak malzemeye yüksek hızla ve aynı zamanda soğumadan yüksek sıcaklıkla ulaşması, kaplama özelliklerini, kaplama yoğunluğunu ve yapışma mukavemetini artırır. Seramik kaplamalarda sprej malzemesi olarak toz formunda malzeme kullanılması ve sprej tekniği ile yüzeye yapışmaları sebebiyle yüksek porozite mevcuttur. Isı izolasyonu amacıyla üretilen termal bariyer kaplamalarında porozite arzu edilen bir özelliktir. Ancak kaplamanın mukavemeti ve kaplamanın yapışma mukavemeti porozite nedeniyle azalmaktadır.

Tabanca ile kaplama yüzeyi arasındaki mesafenin fazla olması kaplama tabakası içerisindeki porozite miktarına etki eder. Yine bu mesafenin fazla olmasıyla, ergimiş tozlar kaplama yüzeyine ulaşmadan, soğuyup katılaşabilir. Bunun sonucu olarak, kaplamanın yapışma mukavemeti olumsuz yönde etkilenir. Kaplama esnasında alınan yolun fazla olması neticesinde yoğun kaplama eldesi zorlaşır. Kaplama tabancası ile yüzey arasındaki açı sprej hızına bağlı olarak değişir. En yoğun ve yapışma mukavemeti fazla olan kaplamalar 90°'lik açı altında yapılanlardır. Ayrıca kaplamaların manuel olarak yapılması homojen bir kaplama tabakası eldesini zorlaştırır ve sprej mesafesi arttıkça kaplamadaki porozite miktarı artar.

Kaplama özelliklerine etki eden diğer faktör, kaplama tozlarının tane büyüklüğü ve boyut dağılımıdır. Kullanılan tozların sprej parametrelerine uygun seçilmesi önemlidir. Tozlar sisteme düzenli bir şekilde ve sabit bir miktarda verilmelidir, genellikle bu işlem pnömatik olarak sağlanır. Kullanılan tozların tane boyut aralığı sınırlıdır. Kullanılan tozların çok küçük boyutlarda olması durumunda tozlar buharlaşabilir veya bunun tersi durumunda, fazla büyük olan tozlar yeterince ergimez ve kaplama tabakası içerisinde aynen kalabilir [24].

Sprey prosesinde kullanılan tabancanın güçlü olması durumunda ergimiş kaplama malzemesi daha yüksek bir hızla ve daha yüksek bir sıcaklıkla kaplama yüzeyine ulaşarak oldukça yoğun ve porozitesi daha düşük kaplamalar elde edilmektedir.

Kaplama özellikleri, ön hazırlık olan kumlama, yağ giderme işlemlerine ve kaplamanın kalınlığına, sistemin gücüne, kullanılan gaz debisine de bağlıdır. Kaplama tabakalarında aranan en önemli özelliklerden biri de, kaplamaların sertliğidir. Kaplamaların sertliği üzerinde etkili olan parametreler; porozite içeriği, kaplamadaki oksitler, toz özellikleri, prosesin türü ve sprej tabancasının gücüdür. Plazma sprej yöntemi ile kaplanmış tabakaların sertlik değerleri ve uygulama alanları Tablo 4.5'de verilmiştir.

Kaplamalarda taban malzemesinin titreşiminin termal sprej tabakasına olan etkisi büyüktür. Makroskobik ve mikroskobik türü zorlanmalar altında, saf oksit esaslı tabakaların davranışı, metal oksit esaslı tabakalara nazaran daha iyidir. Bu davranış oksit tabakaları içerisindeki porların daha fazla olmasına bağlanmaktadır. Ayrıca tabakalarda oksit yüzdesinin artmasıyla yoğunluk azalmasına karşın sertlik artışı görülmektedir [25].

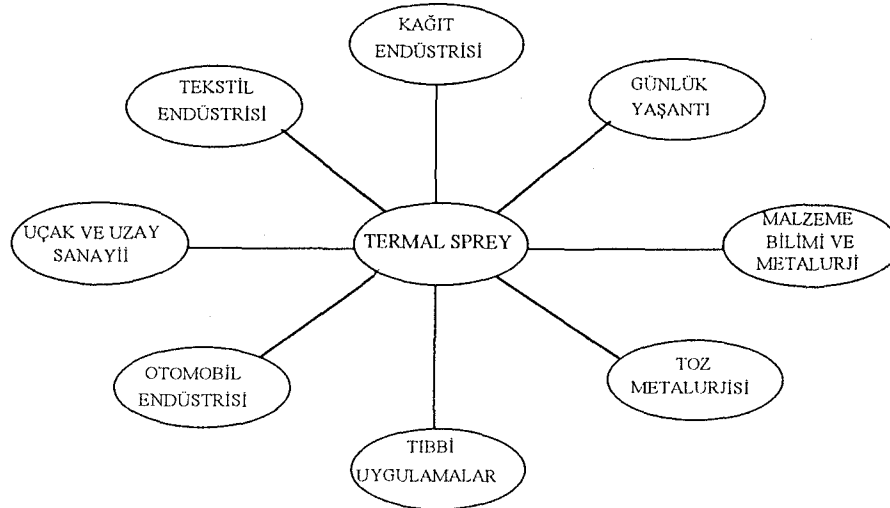
Tablo 4.4. Plazma Spreyle Kaplanmış Çeşitli Tabakaların Sertliği [25].

Ana Malzeme	Sertlik	Max. kullanım sıcaklığı (°C)	Uygulamaları
Molibden	Rc 85	350	Aşınmaya dirençli
Paslanmaz Çelik	Rb 80	540	Korozyona dirençli
Tungsten Karbür	Rc 60	580	Sert, aşınma ve korozyon direnci
Alüminyumoksit	Rc 70	1650	Aşınmaya dirençli, yalıtkan
Kromoksit	Rc 72	540	Aşınmaya dirençli
Titanyumoksit	Rc 53	540	Sert, aşınmaya dirençli
Zirkonyumoksit	Rc 30	1090	Termal bariyer özelliği

4.8. Prosesin Endüstriyel Uygulama Alanları

Özellikle plazma sprey yönteminin yüksek proses sıcaklığı ergime noktası yüksek metal ve alaşımlarla çalışmaya imkan sağlamaktadır. Ayrıca inert ortamlarda, vakum ortamında kullanılabilmesi yöntemin avantajlarından. Toz formunda ve belirli tane boyutlarında üretilen tüm malzemeler bu proseste başarıyla kullanılmaktadır. Plazma sprey yöntemi malzemelerin kaplanması yanında aşınma, ısınma ya da korozyon sebebiyle bozulmuş alanların tamirat işlerinde de kullanılır. Böylece malzemelerin servis ömrüleri uzatılmaktadır. Plazma sprey ile kaplanmış malzemelerin bazı kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir (Şekil 4.17).

- uçak ve uzay endüstrisinde yüksek sıcaklığa karşı, türbin kanatçıklarında, roket gövde kabuğunda, yanma odasında, pervane platformlarında termal bariyer kaplamaları olarak,
- termik santraller, gaz ve dizel türbinlerinde dizel motorlarında, uçak motorlarındaki türbin palelerinde erozif aşınmaya karşı,
- matbaa ve kağıt endüstrisinde, kesme bıçaklarında ve hadde silindirlerinde aşınmaya karşı,
- makina imalat endüstrisinde sürtünme ve aşınmaya maruz kalan hareketli makina elemanlarında,
- tekstil endüstrisinde özellikle bobin ve çözümlü makinaları, katlama, büküm makinaları, ipliğin hızla geçtiği iplik yönlendiricilerinde aşınmaya karşı
- otomotiv motorlarında piston başları, subaplar, silindir kapaklarında, eksoz subaplarında termal ızalasyon amacıyla
- elektrik santrallerinde kızdırma boruları, yanma kamaraları ve ısıtıcı duvarları,
- bio-medikal uygulamalarında suni eklemler ve kemikler olarak,
- günlük yaşantımızda tavalarda iç yüzeyinde ve ütülerin tabanlarında,
- kimya endüstrisinde , ayrışma kulelerinde, termo element koruyucu borularda vb. alanlardır [26].



Şekil 4.17. Termal Spreyin Genel Kullanım Alanları [26].

4.9. Plazma Sprey Kaplama Prosesinin Ekonomikliği

Günümüzde kullanımı gittikçe artan ileri teknoloji seramiklerinin yanında seramik kaplama teknolojisi de, endüstrideki pazar payını sürekli arttırmaktadır. 2000'li yıllara doğru ise sadece ABD için bu pazar payının % 9-11 artacağı tahmin edilmektedir (Tablo 4.6). Seramik kaplamalar çok geniş bir perspektif de kullanım alanı bulmaktadır. Otomotiv motorlarında subap başlıklarının piston başlarının seramik bir tabakayla kaplanması sonucu, yanma sıcaklığını yükselttiği gibi yakıt tasarrufu da sağlamaktadır. Otomotiv motorlarında MCrAlY (M: Ni veya Co) ara katman ve Y_2O_3 , CaO veya MgO ile kısmen stabilize edilmiş ZrO_2 (PSZ) tabakasından meydana gelen termal izolasyon amaçlı seramik kaplamalar kullanılmaktadır. Günümüzde TBC'ler endüstrisinin %2 gibi küçük bir bölümünü oluşturan dizel motor uygulamalarının 2000'li yıllara doğru hızlı bir artışla %40'lara ulaşacağı tahmin edilmektedir Tablo 4.7'de bir piston için kaplanmamış ve kaplanmış durumdaki tahmini maliyet değerleri verilmiştir [27].

Tablo 4.5. 1990 Yılı Dünya Seramik Pazarı [27].

Kullanım Alanları	1990 (.10 ⁶ \$)	1995* (10 ⁶ \$)	2000* (10 ⁶ \$)
Uçak motorları ve Uzay araçları	203	337	560
Kesici takımlar	133	184	254
Otomobil, dizel ve türbin motorları	7	19	49
Isı değiştiriciler	1	5	10
Aşınan parçalar	27	42	67
TOPLAM	371	587	940

* Tahmini

Kaplanmış bir piston, kaplanmamış duruma göre yaklaşık 5 katı daha fazla kullanım ömrüne sahiptir. Bu durumda, kaplama işleminin meydana getirdiği ek maliyet fazla önemli olmamaktadır.

Tablo 4.6. Kaplanmış ve Kaplanmamış Pistonların Maliyetinin Karşılaştırılması.

PİSTON	
Kaplanmamış Fiyat (TL)	: 2 000 000
Kaplama Alanı (cm ²)	: 100
Kaplama Maliyeti (TL/cm ²)	: 60 000
(TBC Zirkonya)	
Kaplanmış Fiyat	: 8 500 000

Tekstil endüstrisinde seramik kaplamalar özellikle bobin ve çözümlü makinaları, katlama, büküm ve dokuma makinalarının atkı çabukları gibi ipliğin süratle (500-1000 m/dak) geçtiği yüzeylerin aşınmadan korunması amacıyla kullanılmaktadır. Bu yüzeylere yüksek aşınma direncine sahip Al₂O₃+TiO₂, Cr₂O₃, WC+Co esaslı seramik kaplamalar uygulanmaktadır. Seramik kaplanmış bir iplik kılavuzunun ve barabanın kaplanmamış duruma göre yaklaşık 5-10 katı daha fazla kullanım ömrüne sahip olması, maliyeti önemli ölçüde düşürmektedir. Tekstil endüstrisinde kullanılan iplik kılavuzu ve baraban için maliyet hesabı Tablo 4.8'de verilmiştir.

Türbin paleleri, yanma odaları, pervane statörleri ve pervane platformları gibi çeşitli gaz türbin parçalarının özellikle sıcak korozyona karşı dirençleri ile yüksek sıcaklık kararlılıklarını arttırmak ve ısı kayıplarını azaltmak amacıyla TBC'li esaslı seramik kaplamalar uygulanmaktadır. Türbin kanatçıklarına TBC uygulanması ile türbin giriş sıcaklığı 1500°C'ye yükselmekte ve böylece yakıt tasarrufu yanında parçaların servis ömürleri de artmaktadır [27].

Tablo 4.7. Bir İplik Kılavuzu ve Baraban için Maliyet Hesabı [27].

MALİYET	İPLİK KILAVUZU	BARABAN
Kaplanmamış Fiyat	300 000	3 000 000
Kaplama Alanı	2	30
Kaplama Maliyeti (TL/cm ²)	20 000	20 000
Yüzey İşleme Maliyet (Taşlama) (TL)	100 000	500 000
Kaplanmış Fiyat (TL)	440 000	4 100 000

BÖLÜM V. SERAMİK KAPLAMALARIN MEKANİK DAVRANIŞLARI

5.1. Mekanik Yapışma

Plazma spreylere kaplamaları; başta aşınma, termal şok, korozyon ve erozyondan korunmak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu kaplamaların yük altında gösterdiği davranışların bilinmesi, malzeme seçimi ve kullanımı açısından oldukça önemlidir. Kaplama prosesinde spreylere partikülleri, metal yüzey üzerine büyük bir kinetik enerjiyle çarparak katmerli ve lamelli bir tabaka yapısı meydana getirmektedir.

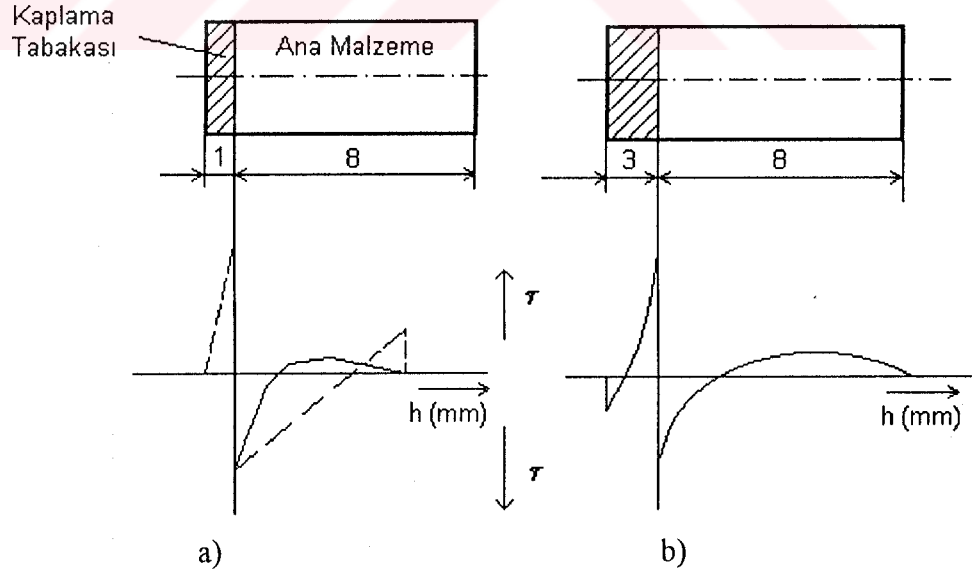
Seramik kaplamalarda mekanik yapışma, ana malzeme (substrate)-kaplama tabakası arasındaki termal genleşme uyumu ve yüzey gerilme karakteristiği, kaplama performansına etki eden temel faktörlerdir [28].

Yapışma terimi, birbirini çeken farklı kütleli partiküllerin toplamını belirtmektedir. Plazma spreylere teknolojisi açısından bakıldığında ise yapışma; taban malzemesinden bir birim kaplama alanının ayrılması veya koparılması için gerekli olan kuvveti ifade etmek için kullanılır. Yüzeylerin kusursuz ve bilimsel esaslara uygun hazırlanması ve kaplamanın hemen uygulanması, kaplamanın yapışma mukavemetini arttırmaktadır. Metalik yüzeylerde iyi bir yapışma, kaplanacak yüzeyin temizliği ve pürüzlülük derecesiyle doğru orantılıdır. Yüzey hazırlamanın tipi ve yüzeyin pürüzlülük derecesi, kaplamanın cinsine ve kalınlığına bağlıdır [4]. Kaplama tabakalarının yapışma mukavemetini şu faktörler etkilemektedir:

- ergimiş partiküllerin tabana (spreylere açısına bağlı olarak) mekanik tutunması,
- kaplama öncesi yüzey hazırlama (yüzey temizliği, pürüzlülük derecesi vb.),
- Vanders-Wals tipi fiziksel etkileşim kuvvetlerinin etkisi,
- kaplama malzemesi ile ana malzeme arasındaki termal genleşme uyumu,
- kaplamada kullanılan proses parametreleri (plazma spreylere sisteminin gücü, spreylere açısı, plazma akımı ve gazları vb.) ve
- partiküllerin mikrokaynamasına neden olan kimyasal etkileşim (metalik ve kovalent bağların oluşumu).

Termal spreyle üretilmiş kaplamaların yapışma mukavemetinin tesbiti için standartlarda belirtilmiş bazı deney metodları vardır. Bu metodlardan birisi olan çekme deneyi (DIN 50160), kolay uygulanabilmesi ve değerlendirilmesinin kolay olması nedeniyle pratikte yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu deneyde çekme kuvvetleri kaplama yüzeyine dik olarak etki etmektedir. Tabakalara, bu deneydeki gibi yük uygulanması, pratikte kaplamalar üzerinde görülmez. Bu yüklemelerin kullanımı; öncelikle kolay uygulanabilmesi ve yükün tabaka-ana malzeme bağlayıcı kısmında değilde, özellikle kaplamanın zayıf noktalarına etki etmesi açısından faydalıdır. Kaplama tabakaları çekme yüklerine maruz kaldığı zaman, seramik tabakanın iç kısımlarında kırılmalar meydana gelmektedir. Bunun nedeni katmerli ve lamelli spreylere tabakadaki lameller arasında bulunan mikroboşlukların varlığıdır [4].

Kaplama tabakalarının heterojen yapısı ve kontrol edilmeyen parametreler (sıcaklık ve nem), kaplama tabakasında gerilmeler meydana getirerek yapışma mukavemetini olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Kaplama kalınlığının artmasıyla tabakadaki iç gerilmeler de artmaktadır. Seramik kaplamalarda gerilim dağılımı önemlidir ve maksimum gerilim ara yüzeyde meydana gelmektedir. Ara yüzeyden uzaklaştıkça, gerilme gradyanı azalma göstermektedir. Gerilme gradyanı kaplamanın ana malzemeden koparak ayrılmasını teşvik eder. Kalın bir kaplama tabakasındaki gerilim dağılımı, ince tabakadakinden daha büyüktür ve bu durum şematik olarak Şekil 5.1'de gösterilmektedir.



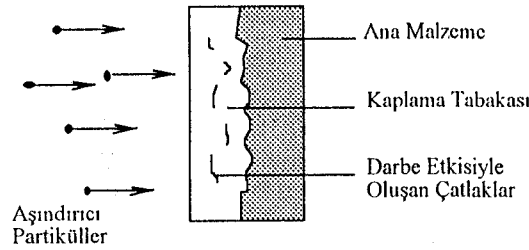
Şekil 5.1. a) İnce ve b) Kalın Katmanlardaki Ana Malzeme-kaplama Arasındaki Gerilmelerin Dağılımı [4].

5. 2. Kaplamaların Erozyon Davranışları

Erozyon aşınması, akışkan bir sıvı ortam veya bir gaz akımı yardımıyla taşınan sert, keskin ve küçük partiküllerin malzeme yüzeyine çarpmasıyla meydana gelmektedir. Bu çarpma malzeme ve sistemi yıpratıp, pahalı bakım masrafları gerektirmektedir. Eroziyon aşınmanın yaygın bir şekilde görüldüğü yerler olarak; termik santraller, gaz ve dizel türbinleri, dizel motorları ve uçak motorlarındaki türbin paleleri sayılabilir [29]. Aşınmada etkili olan faktörler şunlardır:

- yüzeye çarpan partikül sayısı,
- aşındırıcı partikülün şekli (köşeli, yuvarlak),
- partikülün yüzeye çarpma açısı, çarpma hızı ve
- kaplama tabakasının özellikleri (sertlik, porozite, kalıntı gerilmeler) vb.

Aşındırıcı partiküller malzeme yüzeyine çarptığı zaman malzeme yüzeyinde gevrek veya sünek kırılmalar görülmektedir. Seramik kaplamalarının sertliklerinin yüksek olması, bünyesinde boşluklar içermesi ve kalıntı gerilmelerin varlığı gevrek kırılma mekanizmasıyla birlikte plastik deformasyonu da etkili kılmaktadır. Plastik deformasyon sert aşındırıcı partiküllerin yüzeye çarpmasıyla meydana gelmektedir ve plastik deformasyon hızı 10^5 - 10^7 sn⁻¹'dir [30]. Aşındırıcı partiküller yüzeye çarptığı anda kaplama tabakasında mikro çatlaklar meydana gelir. Mikro çatlakların büyümesi ve birbiriyle kesişmesi sonucu kaplama tabakasında koparak ayrılması şeklinde yüzey aşınması gerçekleşir. Aşınan yüzey incelendiği takdirde, noktasal çukurcukların varlığı kolayca görülür. Tabakaya çarpan aşındırıcı partiküller ilk anda tabakaya paralel çatlaklar oluşturur ve aşınma devam ettiği sürece çatlaklar yüzeye doğru ilerler. Aşınmanın devamında ise kaplama malzemesi yüzeyden koparak ayrılır (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Yüzeye Çarpan Partiküller Sonucu Kaplama Tabakasında Çatlak Oluşumu

Plazma spreyle elde edilen kaplama tabakaları katmerli ve üst üste binmiş katmanlardan, boşluklardan ve ergimemiş kaplama tozlarından meydana gelmektedir. Bu tabaka yapısı erozif aşınma direncini olumsuz etkilemektedir. Yüzeyde oluşan mikro çatlaklar kaplama tabakasının mukavemetini azaltmaktadır. Erozyon aşınmasının değeri yüzeyden uzaklaşan kütle ağırlığının, aşındırıcı partikül ağırlığına oranı şeklinde verilmektedir. Aşınmanın genel bağıntısı,

$$E = \frac{\text{Yüzeyden uzaklaşan malzeme ağırlığı}}{\text{Toplam yüzeye çarpan partikül ağırlığı}} = k \cdot Vn \cdot f(\theta) \quad (5.1)$$

şeklinde verilmektedir. Burada k ve n malzemeye bağlı sabit değerlerdir. Partikülün malzeme yüzeyine çarpma açısı θ , partikülün malzeme yüzeyine çarpma hızı ise V (m/sn)'dir. Erozyon aşınmasındaki çarpma açısı yüzeye göre alınmaktadır. Dikey konumdaki çarpmada, açı 90° , yatay durumda ise açı 0° 'dir [31].

5.3. Termal Bariyer Amaçlı Seramik Kaplamalar

Termal bariyer amaçlı seramik kaplamalar (TBC), genellikle uzay roket nozulları, uçak endüstrisinde (türbin paleleri, yanma odaları vb.), enerji santrallerinde ve otomotiv endüstrisinde (piston başları, subaplar vb.) malzeme yüzeylerinin sıcaklığa karşı korunması amacıyla kullanılmaktadır [13]. Termal bariyer esaslı kaplamalarda aranan başlıca özellikler şunlardır:

- düşük termal iletkenlik,
- mekanik gerilmelere karşı dayanıklı olması,
- kristal yapının sıcaklıkla değişmemesi,
- kullanılan ortamda termodinamik kararlılık göstermesi,
- ana malzeme ile seramik kaplamanın termal genleşme değerlerinin birbirine yakın olması v.b.

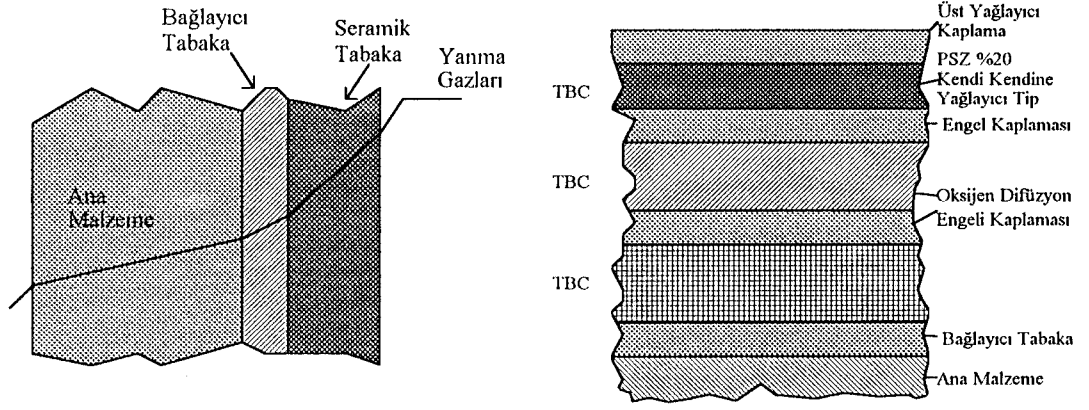
Oksit esaslı kaplama malzemesi olan ZrO_2 , ısı iletkenliğinin düşük ve termal genleşme katsayısının nisbeten yüksek, kimyasal kararlılığının stabil olması nedeniyle TBC'ler için tercih edilen kaplama malzemesidir. MgO , CaO ve Y_2O_3 ile kısmen stabilize edilen ZrO_2 , gerekli özellikleri gösteren (oksidasyon ve korozyon direnci v.b.) ara kaplama üzerine uygulanarak kullanılabilir. $MCrAlY$ alaşımı olarak bilinen ara kaplama tabakası, türbin kanatlarının kaplanması başarı ile

uygulanmaktadır. (M: Fe, Ni, Co veya bunların kombinasyonunu ifade eder.) Burada Al, Cr, yüksek sıcaklık oksidasyonunu önlemek amacıyla, yitrium ise ara katmanın servis ömrünü arttırmak ve tane sınırı difüzyonunu önlemek için kullanılır. Bileşimdeki Co ise yüksek sıcaklığa karşı kaplama tabakasının direncini artırır. TBC'lerin esas yapısını teşkil eden kısmen stabilize ZrO_2 'nın kalitesine etki eden faktörler şunlardır:

- tane boyutu ve şekli, yoğunluk, akışkanlık ve toz morfolojisi gibi,
- plazma üfleci (sıcaklık, ısı içeriği, hız, püskürtme mesafesi, bağlı hareket),
- çalışma parçası (sıcaklık, kalıntı gerilmeler, erimiş partiküllerin oranı) vb.

Proseste kullanılan tozların tane boyut aralığı 5 ila 150 mikron arasındadır. İdeal toz için, tane boyut aralığının minimum ve tane boyut dağılım değişiminin ihmal edilebilir olması gerekmektedir. Saf Zirkonya $\approx 2700^\circ C$ üzerinde sıvı, $\approx 2700-2400^\circ C$ sıcaklıkları arasında katı kübik $\approx 2400-1200^\circ C$ arasında tetragonal ve $1170^\circ C$ 'nin altında monoklinik kristal yapısına sahiptir. ZrO_2 'in özellikleri ve faz dönüşümleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

Literatürde termal bariyer esaslı ZrO_2 'deki Y_2O_3 oranının kritik olduğu ifade edilmektedir. En dirençli ZrO_2 bileşimine ağırlıkça %8 Y_2O_3 ilavesiyle elde edilmektedir. PSZ oksijen geçirgenliğine sahiptir ve ana malzemeyi oksidasyondan korumaz. Oksidasyondan çabuk etkilenen ana malzemeler (substrate) üzerine termal bariyer kaplamalar uygulandığı zaman, ana malzemeyi korumak için ara katman uygulanması zorunludur. Ayrıca ana malzeme ile taban malzemesi arasındaki termal genleşme uyumsuzluklarının giderilmesi ara kaplama uygulanarak sağlanmaktadır. TBC esaslı kaplamalar için, sistem ömrü büyük ölçüde ara katman özelliklerine bağlıdır. Termal izolasyon amacıyla yapılan kaplamalar, ince ve kalın kaplamalar olmak üzere iki gruba ayrılır. İnce kaplamalar, 0.5 mm'ye kadar olan kaplamalar, kalın olarak tabir edilen kaplamalar ise 6.5 mm'ye kadar olan kaplamalardır. Şekil-5.3'de tek ve çok tabakalı TBC'ler gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Bir ve Birden Fazla Tabakalı Termal Bariyer Kaplamalarının Şematik Gösterimi [7].

Tablo 5.1. Zirkonyumoksit Kaplama Malzemesinin Özellikleri [12].

		$m\text{-ZrO}_2 \xrightleftharpoons{1170^\circ\text{C}} t\text{-ZrO}_2 \xrightleftharpoons{2370^\circ\text{C}} c\text{-ZrO}_2 \xrightleftharpoons{2680^\circ\text{C}} \text{ZrO}_2 (\text{sıvı})$		
		$\text{Me}^{++}\text{O} \text{ Me}^{++} : \text{Ca, Mg vb.}$ $\text{Me}^{+++}\text{O}_3 \text{ Me}^{+++} : \text{Y vb}$		
Kimyasal Bileşim (%)		Yoğunluk (g/cm ³)	Ergime noktası (°C)	Isı iletimi (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)
ZrO ₂		5.6	2677	7
t-ZrO ₂		6.1		9
c-ZrO ₂ (PSZ)				
ZrO ₂ -CaO	95 5	5.95	2630	9.5
	90 10	5.77	2550	
	85 10	5.6	2470	11.0
	80 20	5.45	2360	11.2
ZrO ₂ -CaO	70 30	4.74	2340	11.5
Meta CaZrO ₂				
ZrO ₂ -MgO	97 3			
	90 10			
	80 20			
ZrO ₂ -MgO	75 25			
MgZrO ₃				
ZrO ₂ Y ₂ O ₃	93 7			
	94 6			
	92 8			
	88 12			
	85 15			
	80 20			

m: monoklinik t: tetragonal c: kübik

5.4. Seramik Kaplamalarda Metalografik İnceleme

Plazma spreyl kaplama yöntemiyle üretilen seramik kaplamaların metalografik inceleme çalışmaları, metalik malzemelerin incelenmesinden farklılık arz etmektedir. Seramik tabakalarını meydana getiren oksitler, karbürler vb. gibi fazlar çok gevrekler. İnceleme için hazırlamaları daha uzun sürelidir ve itinalı çalışma gerektirmektedir. Seramik tabakalar, metal yüzeylere mekanik olarak bağlanmıştır. Seramik kaplanmış numunelerin kesme yüzeyleri metalografik incelemelerde kullanılmaktadır. İncelemedeki işlem basamakları sıra ile şunlardır;

- dolgu yapma (emdirme yöntemiyle),
- numune kesme,
- zımparalama
- parlatma ve
- mikroskopik incelemeler.

5.4.1. Numune Alma ve Dolgu İşlemi

Gevrek fazları bünyesinde ihtiva eden seramik kaplama tabakasının kesme işlemi, metalografik incelemenin en önemli adımlarındandır. Malzemenin hazırlanması sırasında meydana gelen hatalar, daha sonraki zımparalama ve parlatma kademelerinde giderilememektedir. Bu amaçla kaplanmış parça dikkatli bir şekilde tutulmalıdır. Kesme işleminde kesme diskinin önce kaplama tabakasına, daha sonra ise ana malzemeyi kesmesine dikkat edilmelidir. Böylece kaplama tabakası basma yüklerine maruz kalacaktır. Bu kesme işleminde, düşük kesme hızına sahip, kalınlığı 0.3-0.6 mm ve 100-125 mm çapında elmas disklerin kullanılması uygundur. Kesme diskinin dönme hızı 900-1200 dev/dak arasında olmalıdır. Kesme işleminde soğutucu sıvı olarak normal şekilde bor yağlı su kullanılır. Kaplamanın metalografik incelenmesini kesme yüzeyinde yapmak doğru değildir zira kesme işlemi esnasında mikro ve makro çatlaklar meydana gelebilir.

Numune alma işleminden önce emdirme yöntemiyle yapılan dolgu işlemi zımparalama ve parlatma kademelerinde yüzeyi korumakta ve yüzey hazırlama esnasında meydana gelen hataların etkilerini minimuma indirmektedir. Dolgu ve emdirme işlemi için düşük viskoziteli, soğuk dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Sıcak dolgu maddelerinin poröz ve pürüzlü tabakalara uygulanmasından sakınılır. Bu dolgu maddeleri pres basıncı veya hızlı sıcaklık azalmasıyla soğuma esnasında kaplama

tabakasında çatlaklar oluşturabilmektedir. Seyreltik sıvının kaplama tabakasına nüfuziyeti vakum yoluyla sağlanmaktadır [32].

5.4. 2. Zımparalama Kademesi

Numunelerin zımparalanmasında su beslemeli SiC'lu zımpara kağıtlı döner zımparalama makinası kullanılmaktadır. Kalıplanan numuneler, kısa süreli yüzey düzeltme işlemine tabi tutularak, seramik kaplama içerisinde meydana gelebilecek kırılmalar ve metal kısmın deforme olmuş kısımları giderilir. Zımparalama kademelerinde kullanılan aşındırıcılar, 180,220,320,400, 800 ve 1200 grit olup, bunların uygulama süreleri birbirinden farklıdır [33].

Karbür ve seramikler gibi sert malzemelerin zımparalanmasında SiC'lu diskler yerine elmas disklerin kullanımı zımparalama zamanını azaltmaktadır. Bu durumda kullanılan elmas disklerin toz boyutlarının 160 μm , 70 μm , 25 ve 12 μm olması tavsiye edilmektedir.

5.4.3. Parlatma Kademesi

Zımparalama kademesinden sonra numuneler, iyice yıkanmalı ve hava ile kurutulmalıdır. Parlatma kademesi plazma spreyle üretilmiş kaplamaların cinsine göre farklılık arz etmektedir. Genel olarak 9 μ , 6 μ ve 3 μ 'luk elmas parlatma pastaları üç farklı ipek kumaş üzerinde kullanılmaktadır.

Sert malzemeler için 9 μ 'luk parlatma diski yeterli olurken, yumuşak malzemelerin parlatılmasında 6 μ ve 3 μ 'luk disklerin kullanılması iyi sonuç vermektedir. İnce parlatma operasyonları üç farklı grupta uygulanmaktadır [34].

i) Yumuşak kaplamaların nihai parlatılmasında micro-cloth kaplı pirinç diskler üzerinde yapılır ve aşındırıcı olarak 1 μ 'luk elmas pasta kullanılır. Bir kaç dakika parlatma yeterlidir. Numune disk üzerinde saatin ters yönünde hareket ettirilmelidir.

ii) Seramik, sermet ve krom karbürlerin nihai parlatılmasında ise, 1 μ 'luk elmas parlatması aşırı poroziteye sebep olabildiği için, numuneler vibrasyonlu parlatıcılarda 1-2 saat süreyle parlatılmalıdır. Bu işlem ipek bir kumaş üzerinde gerçekleşir ve 0.3 mikronluk gama Alumina kullanılarak normal şekilde yapılır. İşlem sırasında numune üzerine kuvvetlice bastırılır. Parlatma işlemi 5-10 dakika sürmektedir.

ii) Tungsten karbür ve çok sert metal kaplamalarda, 1 mikronluk elmas disk kullanılır. Parlatma mümkün olduğu kadar kısa süreli uygulanmalıdır. Aşırı parlatma sert ve yumuşak bağlama bileşenleri arasında kabartılar meydana getirebilir. Son parlatma 0.3 mikronluk Alumina çözeltisi ile micro-cloth bez üzerinde yapılmalıdır. Diskin dönme hızı düşüktür ve parlatma 2-5 dakika sürmelidir. Uzun süreli parlatmalar karbür ve katı eriyik fazların kabarmasına yol açmaktadır. Daha yumuşak kaplamalarda 0.05 mikronluk gama Alümina kullanılmalı ve numune hafifçe bastırılmalıdır. Hassas ve sert kaplama tabakalarının hazırlanmasında kullanılan işlem basamakları Tablo 5.2 ve Tablo 5.3' de verilmiştir [32].

Plazma kaplamalarda iç yapının ortaya çıkarılması için optik mikroskop yeterli olmaktadır. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerle, optik mikroskop incelemeleri birbirlerine tamamen uymaktadır. Tabakaların incelenmesinde numunenin kimyasal dağılması tabaka iç yapısının tanınmasında bir fayda sağlamamaktadır [34]. Tabakaların metalografik değerlendirmesi aşağıdaki parametreler üzerinde olmaktadır:

- boşluk miktarı (kaplama tabakasında),
- ara yüzeydeki boşluk miktarı,
- erimemiş partikül miktarı,
- oksit miktarı, toplam boşluk, inklüzyon miktarı ve
- kaplama tabakası kalınlığıdır.

Plazma tabakalarının metalografik özelliklerinin bilinmesi seramik tabakanın yük altında gösterdiği davranışın ve mekanik özelliklerinin bilinmesini sağlamaktadır. İncelemelerde, oksitler koyu siyah renk tonlarında, erimemiş partiküller ise yuvarlak ve beyaz renkte görülmektedir.

Tablo 5.2. Hassas Seramik Tabakalarının Hazırlanmasındaki İşlemler [34].

Dolgu Yapma 1	Kesme öncesi soğuk dolgu maddeleriyle (Epoksi) poröz seramik tabakaların doldurulması					
Kesme İşlemi	Düşük devirli kesme cihazları (İsomet)					
Dolgu Yapma 2	Soğuk dolgu maddeleri (Scandiplast)					
Zımparalama	Düşük dönme hızına sahip yarı otomatik zımparalama makinaları (Abramin), 25 mm çaplı deney numuneleri					
Zımparalama Mlz.	Tane büyüklüğü	Yağlayıcı Malzeme	Yük (N)	Hız (dev/dak)	Zaman (dak)	
SiC - Kağıt	220	Su	120	300	düzleme	
SiC - Kağıt	500	Su	120	300	1.5	
Elmas Disk	6µm	Mavi	80	300	3	
Petrodisk M		Yağlayıcı				
Parlatma	Yarı otomatik makinalarda (Abramin), 25 mm çaplı dört numune					
Parlatma Mlz.	Tane büyüklüğü	Yağlayıcı	Parlatma bezi	Yük (N)	Hız (dev/dak)	Zaman (dak)
Elmas Sprey	6 µm	Mavi yağlayıcı	Pellon	100	150	2
Mastemet	< 0.25 µm		OP-Bezi	30	150	5

Tablo 5.3. Sert Seramik Tabakalarının Hazırlanmasındaki İşlemler [34].

Kesme İşlemi	Düşük kesme hızına sahip kesme cihazıyla (Accutom) elmas disk kullanılarak tabakadan ana malzemeyi kesecek şekilde yapılır.					
Dolgu Yapma	Soğuk dolgu maddeleriyle dolgu (epoksi)					
Zımparalama	Yarı otomatik makinalarda (Planopol-Pedemax)					
Zımparalama Mlz.	Tane büyüklüğü	Yağlayıcı Malzeme	Yük (N)	Hız (dev/dak)	Zaman (dak)	
SiC - Kağıt	220	Su	90	300	düzleme	
SiC - Kağıt	400	Su	120	300	3	
SiC - Kağıt	600	Su	120	300	3	
Petrodisk	6µm	Mavi Yağlayıcı	80	300	5	
Parlatma	Yarı otomatik makinalarda (25 mm çaplı 6 numune, Planopol-Pedemax)					
Parlatma Mlz.	Tane büyüklüğü	Yağlayıcı	Parlatma bezi	Yük (N)	Hız (dev/dak)	Zaman (dak)
Elmas Sprey	6 µm	Beyaz Yağlayıcı	PAN-W	120	150	8
Elmas Sprey	3 µm	Beyaz Yağlayıcı	RAM	120	150	5
Elmas Sprey	1 µm	Beyaz Yağlayıcı	RAM	120	150	3
OP-S	< 0.25 µm		OP-Bezi	120	150	1

BÖLÜM VI. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmanın Gerekçesi:

Plazma sprey yöntemi ile yapılan kaplamalarda ana metal ile kaplama tabakası arasında herhangi bir kimyasal bağ mevcut değildir; tutunma tamamen mekanik olarak gerçekleşmektedir. Bu sebeple, ana metalin yüzeyinin hazırlanması, adhezyonu açısından önemli bir parametredir. Benzer şekilde, adhezyon, kullanılan toz cinsine de bağlıdır.

Bu çalışmada, ana malzemenin cinsi, kaplanacak yüzeyin durumu (pürüzlülük derecesi) ve kaplama tabakası arasındaki ilişkinin araştırılması amaçlanmıştır. Ana malzeme (substrate) olarak, paslanmaz çelik AISI 304, karbon çeliği AISI 1020 ve LM-13 piston alaşımı kullanılmıştır.

Kaplama için alumina (Metco 101-NS), kalsiyum ile stabilize edilmiş zirkonya, (Metco 201-NS), alumina-titanya (Metco 110-NS) ve magnezyumzirkonat (Metco 201-BNS) seramik esaslı tozlar ile Co+Cr+Mo (Metco 68 F-NS) ve Co+Cr+W (Metco 45 VF-NS) metalik esaslı tozlar kullanılmıştır. Ara bağlayıcı olarak da Al-Ni (Metco 450-NS) kaplama tozu ana malzeme yüzeyine 50-100 µ olarak uygulanmıştır.

İlgili tozlarla kaplanan deney numuneleri çeşitli çalışmalarla karakterize edilmiştir. Kaplanmış numuneler üzerinde, kaplama tabakasını ve kaplama/ana malzeme arasındaki ilişkileri ortaya koymak amacıyla mekanik ve metalografik incelemeler yapılmıştır.

6.1. Ana Malzemeler ve Kaplama Tozlarının Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan çeliklerin ve Al-Si piston alaşımının kimyasal bileşimleri Tablo-6.1'de, kullanılan tozların kimyasal bileşimleri ise Tablo 6.2'de verilmiştir. Kaplamada kullanılan bazı tozların SEM fotoğrafları Şekil 6.2'de verilmiştir.

Table 6.1. Ana Malzemelerin Kimyasal Bileşimleri (% Ağ.).

Kimyasal Bileşim (%)	AISI 1020	AISI 304	LM-13 K. Bileşim (%)	
C	0.18-0.23	0.08-0.10	Cu	0.7-1.5
Mn	0.30-0.60	0.40-0.80	Si	10-12
Si	-	<1.00	Mg	0.8-1.5
P	0.040 max	<0.045	Mn	0.5
S	0.050 max	<0.030	Fe	1
Cr	-	18.0-20.0	Ni	1.5
Ni	-	8.0-10.5	Zn	0.5

Tablo 6.2. Kullanılan Kaplama Tozlarının Özellikleri [35].

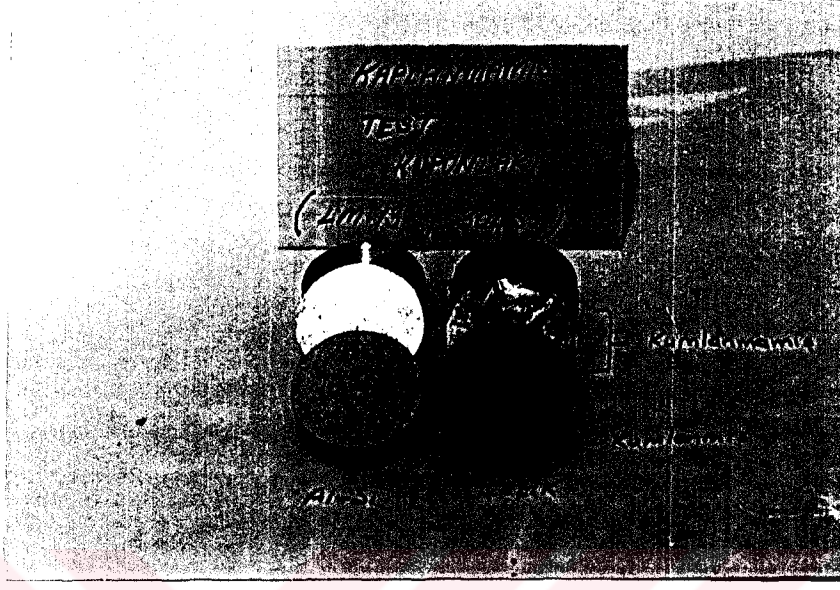
Toz Cinsi	Kimyasal Bileşimi (% Ağ)	Tane Boyutu (μ)	Ergime Sıcaklığı (°C)	
Al ₂ O ₃ (Metco 101 NS)*	Aluminyumoksit	95.9	-45+5	2010
	Titanyumoksit	2.5		
	Silisyumoksit	2.0		
	Demiroksit	1.0		
	Diğer	0.5		
ZrO ₂ (Metco 201)*	Zirkonyumoksit	95.860	-325+200	2565
	Kalsiyumoksit	4.840		
	Silisyumoksit	0.420		
	Titanyumoksit	0.220		
Al-Ni (Metco 450 NS)*	Aluminyum	4.670	-325+140	1510
	Nikel	93.600		
	Organik Bağlayıcı	1.620		
Co+Mo+Cr (Metco 68 VF)*	Molibden	26.00	-125+56	Bulunamadı.
	Krom	17.00		
	Silisyumoksit	3.38		
	Kobalt	kalan		

* Ticari İsmi

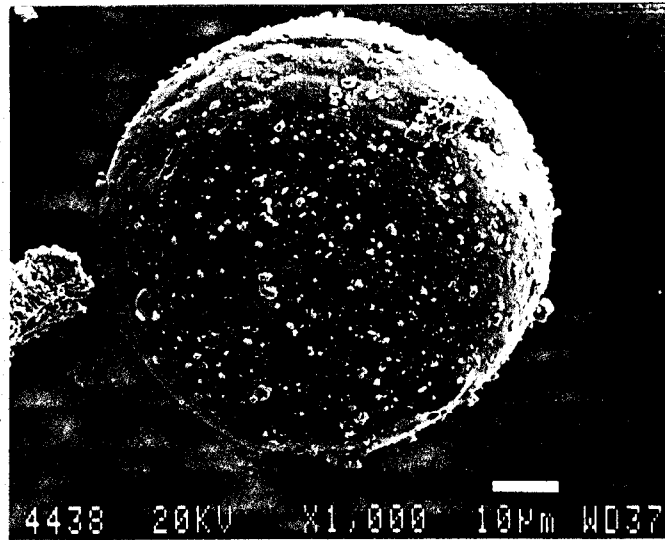
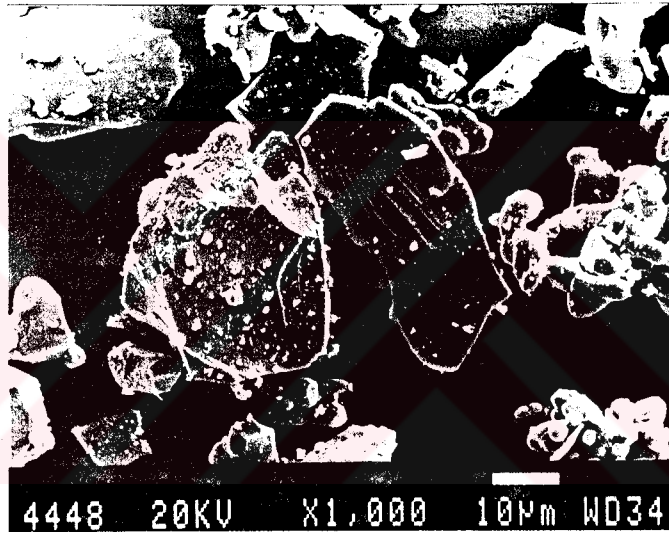
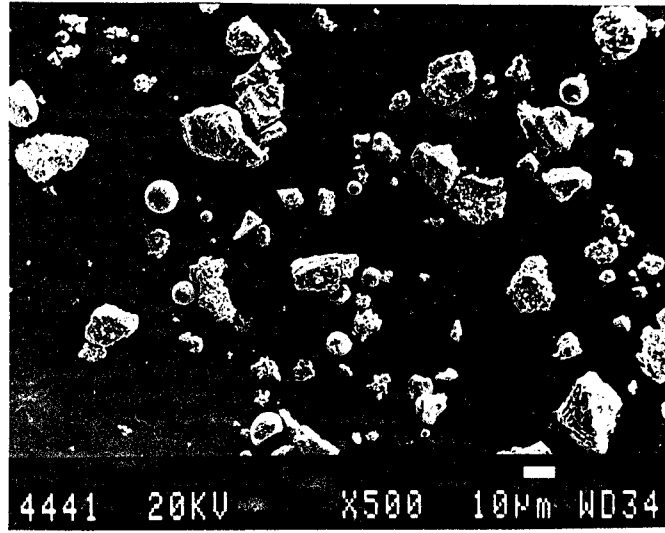
6.2. Ana Malzemelerin Yüzeylerinin Hazırlaması

Kaplama tabakasının özelliklerine etki eden önemli parametrelerden biri yüzey hazırlamadır. Bu amaçla ana malzemelerin yüzeyleri iki farklı boyutta kumlama malzemesi 35-60 grit Al_2O_3 ile kumlanmıştır. Kumlama basıncı tüm numuneler için 0.035 kg/mm^2 (50 psi) olarak sabit tutulmuştur. Maksimum yüzey pürüzlülüğünün elde edilmesi için kumlama esnasında, kumlama tabancası metal yüzeyine 90° lik bir açı ile tutulmuştur. Hem kumlama öncesinde hem de kumlama sonrasında alkol ve aseton

kullanılarak yüzeydeki yağ, pas ve kirlerin uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Şekil 6.1'de kumlanmış ve kumlanmamış deney numuneleri görülmektedir.



Şekil 6.1. Kumlanmış ve Kumlanmamış Deney Numuneleri.



Şekil-6.2. Muhtelif Kaplama Tozlarının SEM Görüntüleri
a) Al₂O₃ b) Farklı büyültmede Al₂O₃ c) ZrO₂

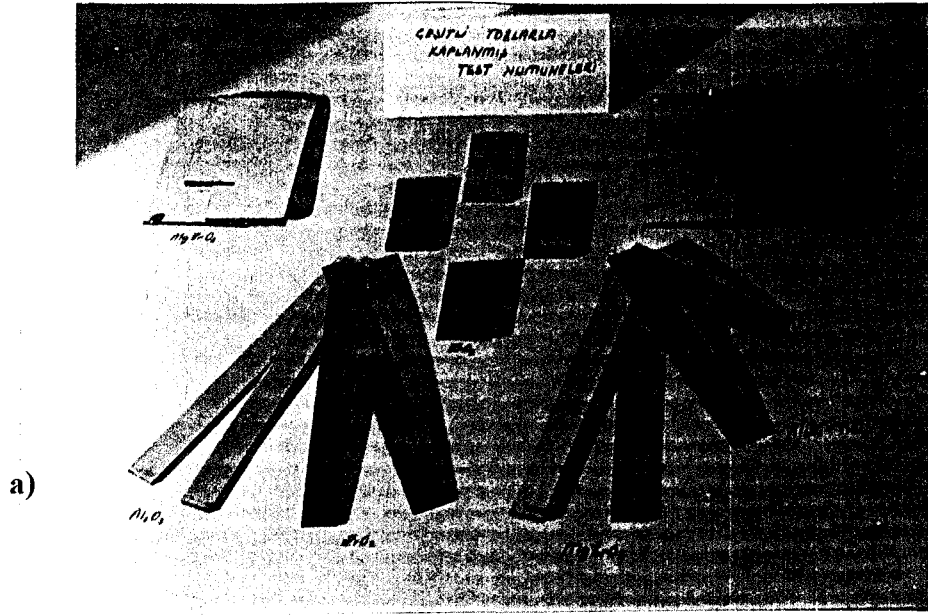
6.3. Plazma Sprey Sistemi ve Kaplama İşlemi

Kaplama işlemleri, Metco firmasının manuel ve robotik plazma sprej sistemleri kullanılarak Sakarya Üniversitesi ve TUSAŞ-Eskişehir'de yapılmıştır. Manuel sistemde 40 KW'lık güce sahip ünite ve plazma tabancası olarak da 3 MB, robotik kaplama sisteminde ise 80 KW'lık güç ünitesi ve 9 MB tipinde sprej tabancası kullanılmıştır. Kaplama tozları için sprej parametreleri üretici firmanın tavsiye değerlerine göre ayarlanmaktadır. Robotik kaplama cihazı ise bilgisayar kontrollüdür. Robotik sistemin avantajı, daha homojen kalınlığın elde edilmesidir. Kaplama sırasında ark akımı 500 amper ve ark voltajı 65-70 volt arasında tutulmuştur. Kaplama prosesinde primer gaz olarak argon, sekonder gaz olarak da hidrojen kullanılmıştır. Kaplama prosesinde kullanılan sprej parametreleri Tablo-6.3'de ve kaplanmış bazı numuneler Şekil 6.3'de görülmektedir.

Kaplama işlemi esnasında numunenin kaplama arzu edilmeyen kısımları yanmaz band ve koruyucu boya ile izole edilmiş ve her hangi bir deformasyona meydan vermemek amacıyla basınçlı hava ile soğutulmuştur.

Tablo-6.3. Kaplama Prosesinde Kullanılan Sprej Parametreleri.

Plazma Gazı : Hidrojen					
Taşıyıcı Gaz : Argon					
Tabanca Tipi : 3MBN					
İlave Gaz : -					
Soğutma : Hava					
Kaplama tozu	Malzeme cinsi	Voltaj (V)	Akım (A)	Taşıyıcı gaz	Sprej mesafesi (cm)
Metco 105 NS	Al ₂ O ₃	64-70	500	Ar	10-15
Metco 110 NS	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	64-70	500	Ar	10-15
Metco 404 NS	Al-Ni	64-70	500	Ar	10-15
Metco 201 BNS	ZrO ₂	64-70	500	Ar	10-15
Metco 210	MgZrO ₃	64-70	500	Ar	10-15
Tozun Boyut Aralığı:					
		Al ₂ O ₃	- 20+5 µ		
		Al ₂ O ₃ +TiO ₂	-63+16 µ		
		Al-Ni	-90+45 µ		
		ZrO ₂	-60+10 µ		
		MgZrO ₃	-100+10 µ		



Şekil 6.3. Farklı Seramik Tozlarla Kaplanmış Deney Numuneleri a) Levha şeklinde, b) Disk şeklinde

6.4. Metalografik Uygulama ve İç Yapının Değerlendirilmesi

Paslanmaz çelik ve karbon çeliği üzerine Al_2O_3 , ZrO_2 , MgZrO_3 ve $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ esaslı kaplamalar yaklaşık 300 μm kalınlığında uygulanmıştır. Ayrıca ara bağ tabakasının (Al-Ni) kalınlığı ise 50-100 μm olacak şekilde uygulanmıştır.

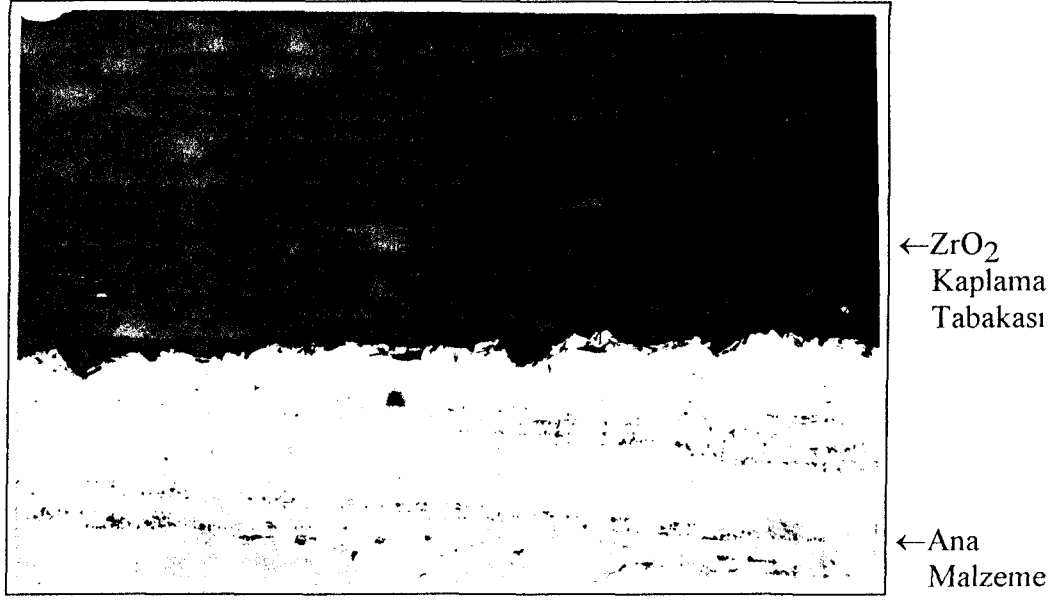
Kaplanmış numuneler bakalite alınacak büyüklükte, elmas kesme diskli (Struers discotom-2 model) kesme cihazıyla manuel olarak kesilmiştir. Kesme işlemi, metal kısımdan seramik kaplama tabakasına doğru olmuştur.

Kesme işleminden sonra numuneler soğuk bakalite alma yöntemiyle kalıplanmıştır. Bakalite alınan numunelerin yüzeyi üzerinde kalan artık maddelerin uzaklaştırılması için 120 gritlik SiC zımpara ile yüzeyin tesviyesi yapılmıştır. Daha sonra zımparalama ve parlatma kademelerine geçilmiştir.

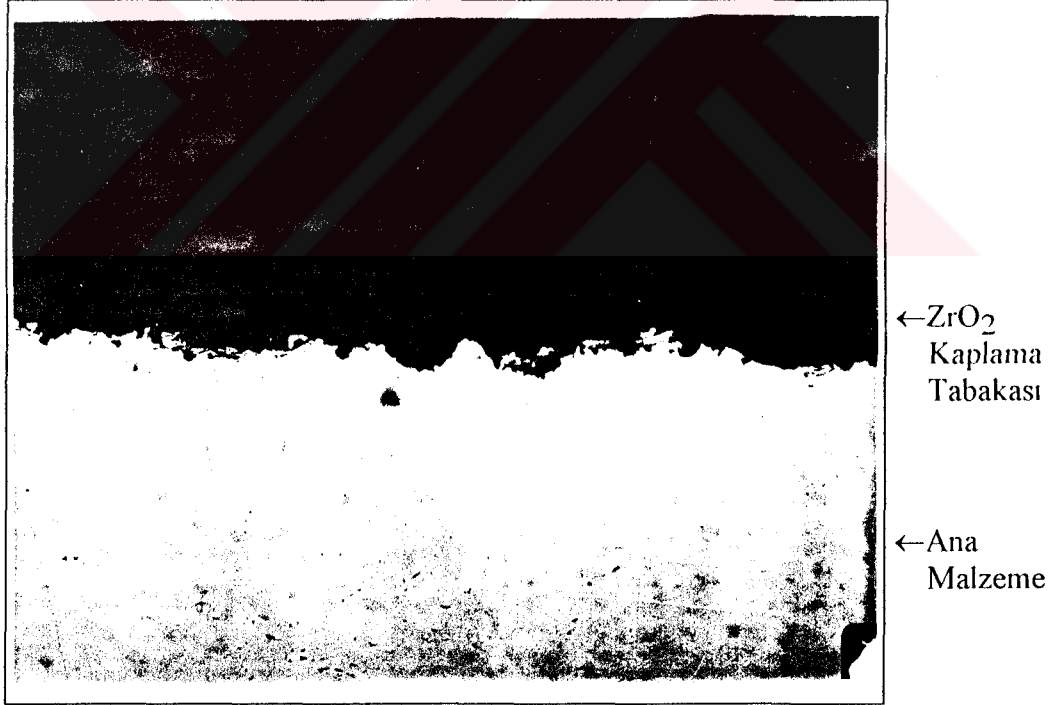
Zımparalama işlemlerinde SiC esaslı zımpara kağıtları kullanılmıştır. Bu işlemde numunenin yüzeye bastırılma kuvveti 100 N olarak sabit tutulmuştur. Zımparalama işlemi, yarı otomatik zımparalama cihazında (Abramin) su besleme ve sabit dönme hızında yapılmıştır. Bu işlemde sırasıyla 120, 220, 320, 500, 800 ve 1200 grit zımparalar kullanılmıştır. 120-220 ve 320 gritlik zımparalarda 3 dk. süreyle 500-800 ve 1200 gritli zımparalamada ise 1 dk. süre ile zımparalama yapılmıştır. 1 dakikalık zımparalama kademeleri ikişer kez uygulanmıştır. Her kademe sonrası numune yüzeyi gözle kontrol edilmiş ve suyla temizlendikten sonra basınçlı hava ile yüzey temizlenmiştir.

Parlatma işlemleri yine aynı cihazla gerçekleştirilmiştir. Parlatma kumaşı DP mikrokeçedendir. İlk parlatma 3 μm elmas sprej ile 5 dakika sürmüştür. Nihai parlatma ise 1 μm elmas pasta ile DP kumaşı üzerinde 5 dakika süre ile yapılmıştır. Numunelerin parlatılması esnasında basınç 50 N olarak sabit tutulmuştur. Parlatılmış numunelerde herhangi bir dağlama işlemi uygulanmamıştır.

Parlatılmış numunelerin metalografik incelemesi, optik mikroskopla x200, x300 ve x500 büyültmelerde yapılmıştır. Bu tabakaların görüntüleri Şekil 5.4 ile Şekil-6.11 arasındaki şekillerde verilmiştir.

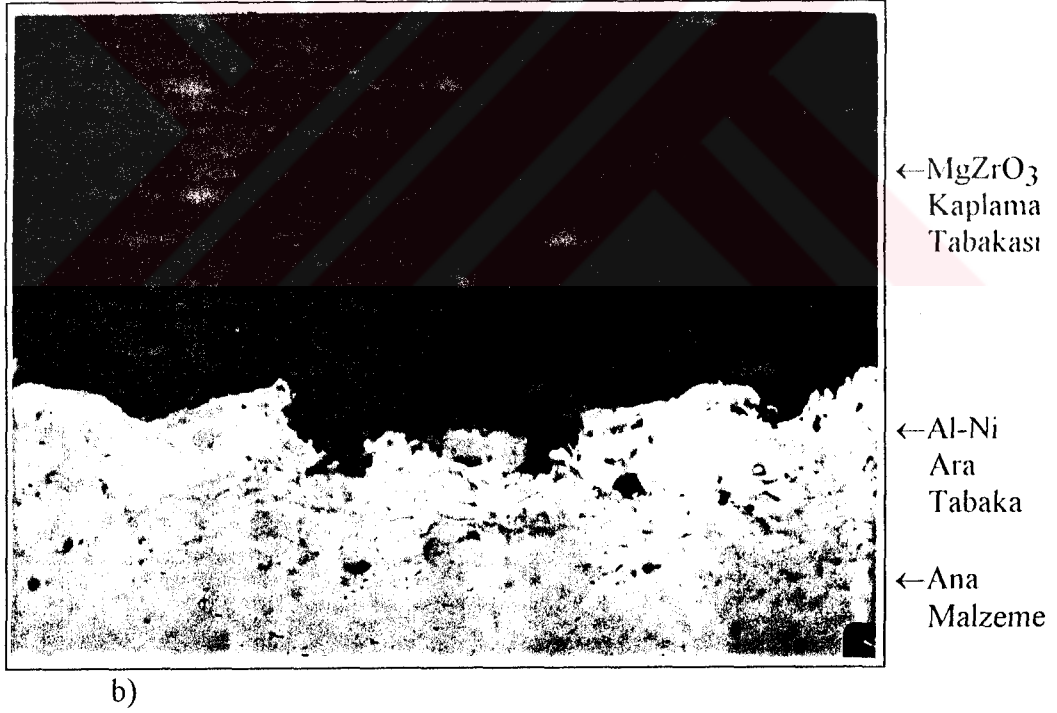
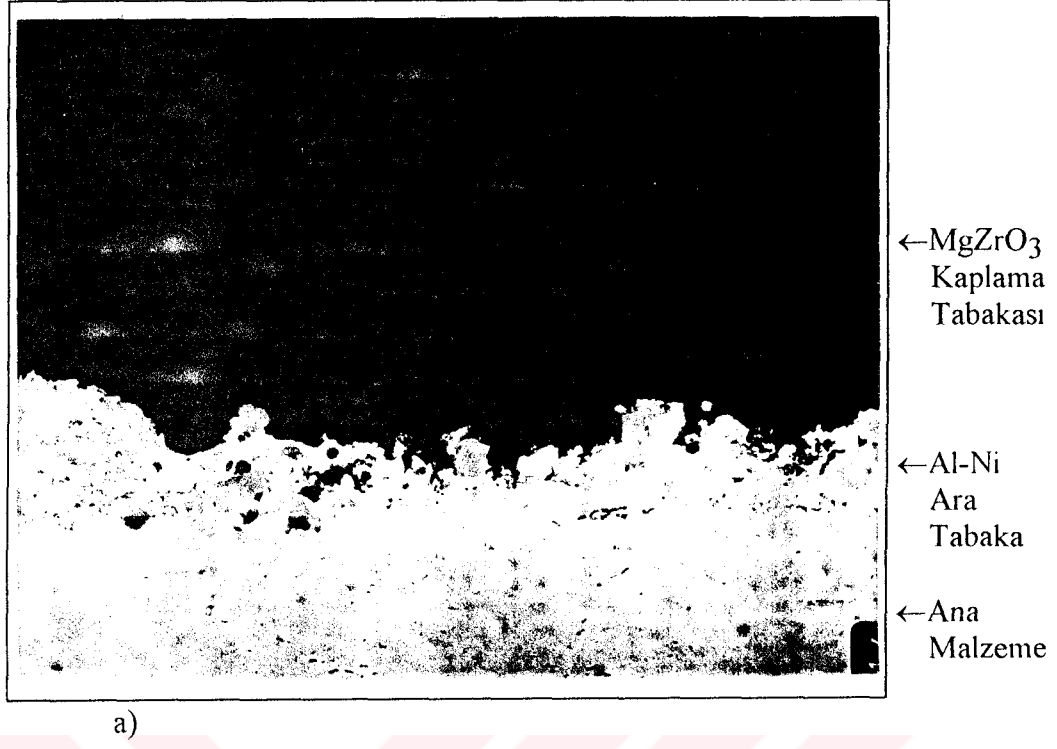


a)



b)

Şekil 6.4. ZrO₂ kaplama a) AISI 304 üzerine, b) AISI 1020 üzerine, (x300).



Şekil 6.5. MgZrO₃ Kaplama, a) AISI 304 üzerine b) AISI 1020 üzerine (x200).



← Al_2O_3
+ TiO_2
Kaplama
Tabakası

← Ana
Malzeme

a)

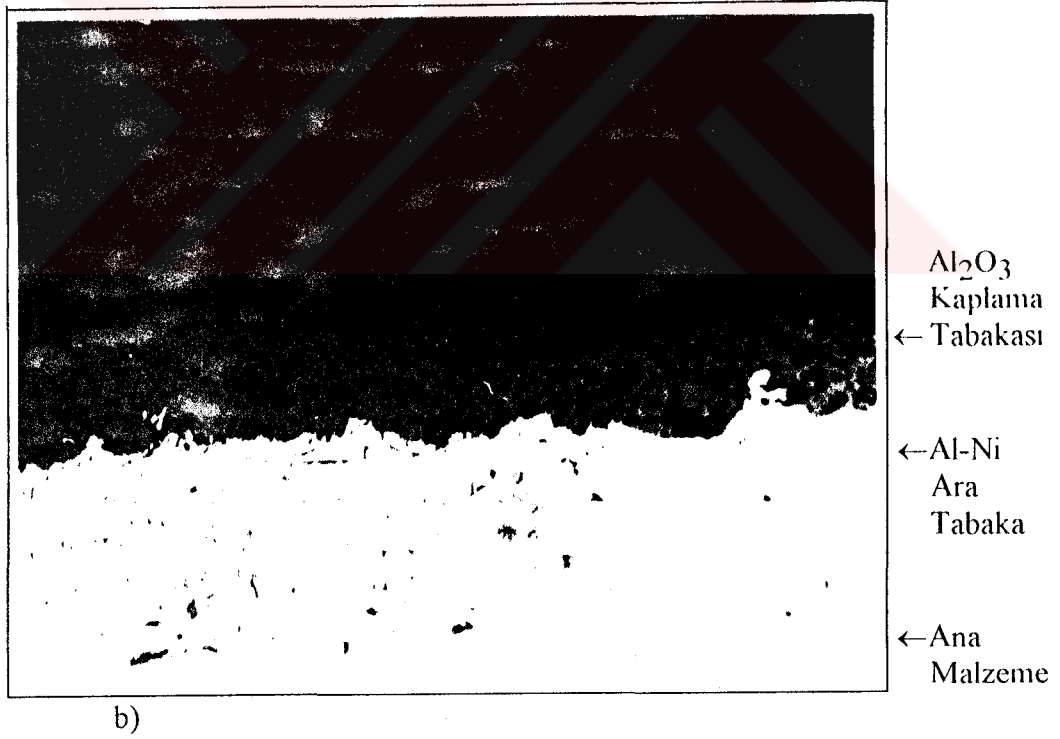
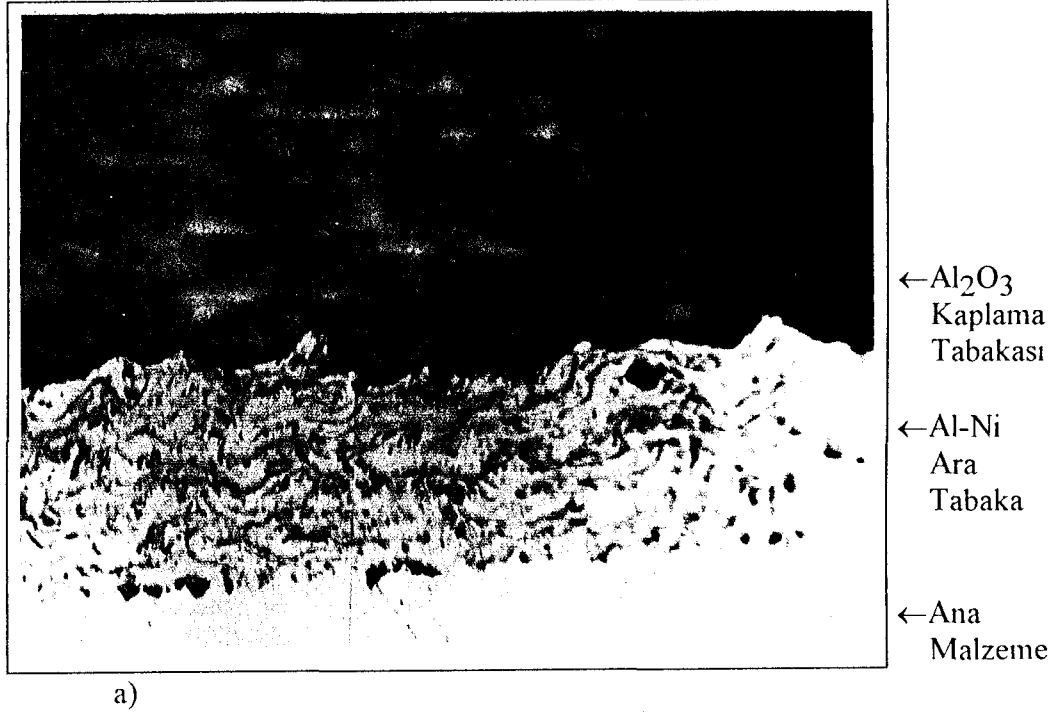


← Al_2O_3
+ TiO_2
Kaplama
Tabakası

← Ana
Malzeme

b)

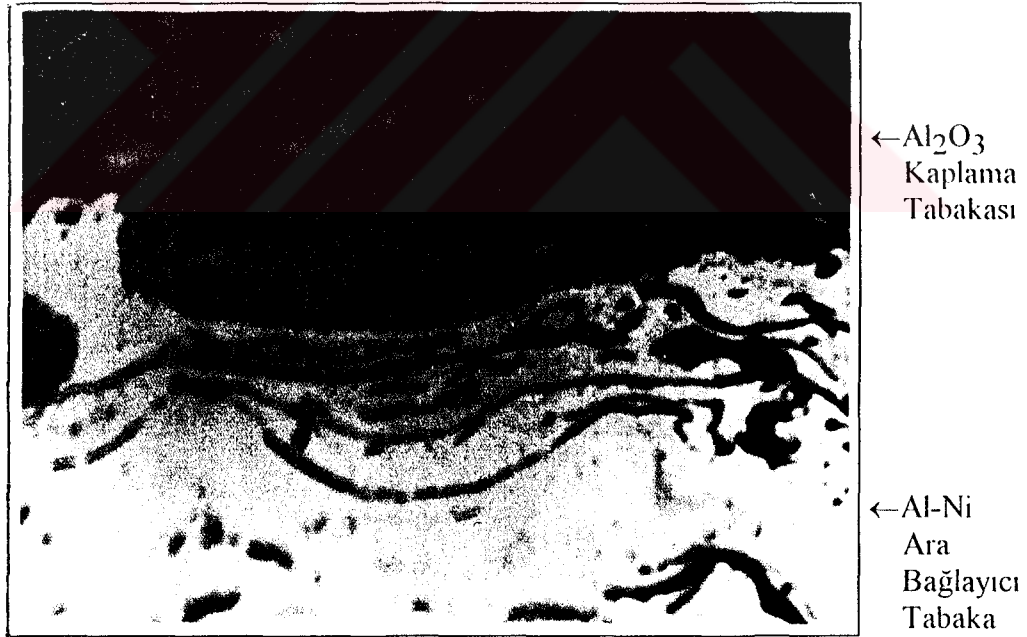
Şekil 6.6. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, a) AISI 304 üzerine (x500) b) AISI 1020 üzerine (x300), Kaplama tabakasındaki koyu renk bölgeleri Al_2O_3 , açık renkli bölgeler TiO_2 bölgeleridir.



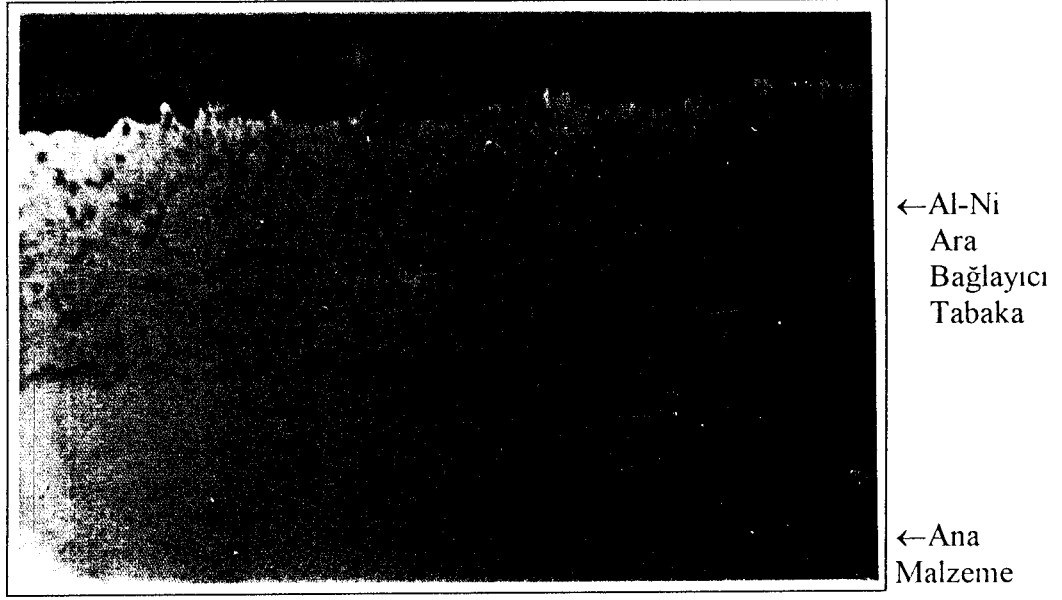
Şekil 6.7. Al_2O_3 kaplamaları, a) AISI 304 üzerine b) AISI 1020 üzerine (x100)



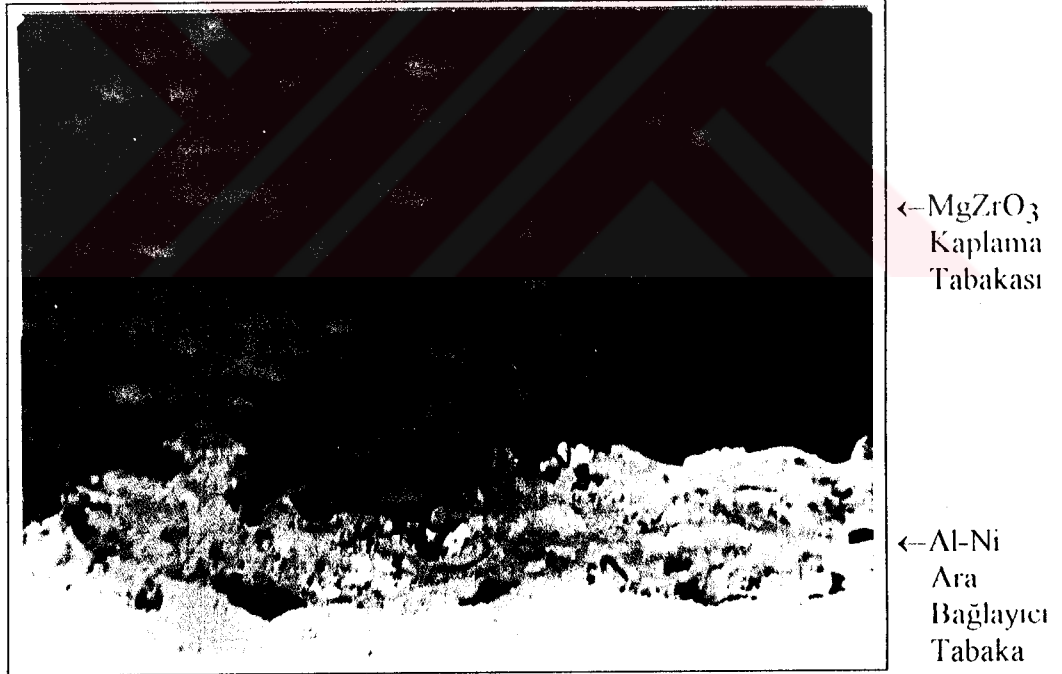
Şekil 6.8. Paslanmaz çelik üzerine Al-Ni, (x500). Ergimemiş kaplama tozları küresel şekilde ve açık renkte görülmektedir.



Şekil 6.9. Paslanmaz çelik üzerine Al₂O₃, (x500). Ara bağlayıcı tabakadaki ince koyu çizgiler oksit kaplamadaki siyah bölgeler ise porozitedir.



Şekil 6.10. Robotik sistemle üretilmiş bir kaplama tabakası (x50). Kaplama tabakasının daha homojen olduğu dikkati çekmektedir.



Şekil 6.11. Manuel olarak üretilmiş kaplama tabakası (x200). Homojen olmayan kaplama kalınlığı

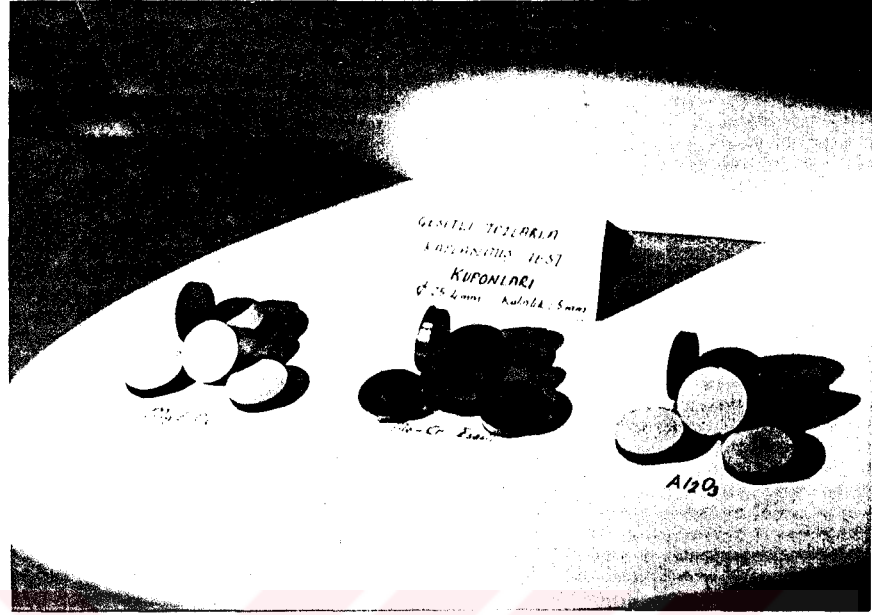
6.5. Mekanik Deneyler

Bu çalışmada çekme deneyi DIN 50160 standartına uygun olarak hazırlanan numunelerle yapılmıştır. Ana malzeme olarak paslanmaz çelik (AISI-316), Al-Si piston alaşımı (LM-13) seçilmiştir. Söz konusu malzemelerden 25 mm çapında ve 6 mm kalınlığında diskler hazırlanmıştır. Deneyde kullanılan çekme numuneleri ise 25 mm çapında ve 50 mm boyundadır. Kaplama için Metco firmasının üretimi seramik ve metal esaslı tozlar kullanılmıştır. Ayrıca test kuponlarını çekme numuneleri üzerine yapıştırmak amacıyla adhezif (üretici firma adı, EC-2086) türü epoksi yapıştırıcı kullanılmıştır.

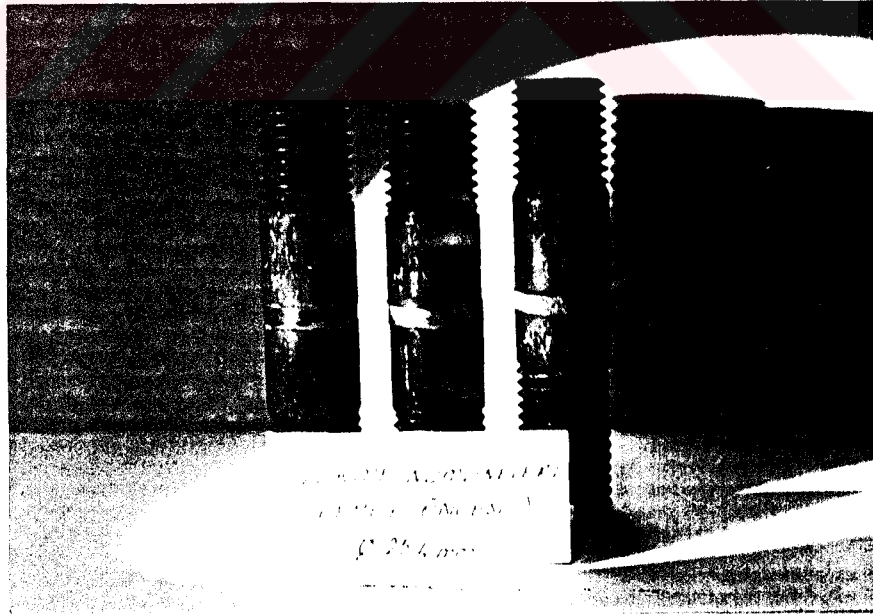
Hazırlanan test kuponları, 60 gridlik Al_2O_3 aşındırıcı kumlama malzemesiyle ve 50 psi basınç altında kumlanmıştır. Böylece kaplamanın uygulanabilmesi için yeterli yüzey pürüzlülüğü sağlanmıştır. Kumlamadan sonra deney numunelerinin yüzey pürüzlülüğü (R_a değerleri), Surtronic 3P marka, yüzey pürüzlülük ölçme cihazı ile ölçülmüştür. LM-13 esaslı numunelerin ortalama pürüzlülük değerinin ($R_a=256$), 316 paslanmaz çeliğin yüzey pürüzlülük değerinden ($R_a=209$) daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Yüzey hazırlama işlemlerinden hemen sonra bilgisayar kontrollü robotik plazma sprej sistemiyle, (Metco AR-2000), kaplamalar yapılmıştır. Kaplanmış çekme numunelerin resmi ve çekme çubukları Şekil 6.12'de görülmektedir.

Farklı tozlarla kaplanmış numunelerin her iki yüzeyine EC-2086 türü epoksi ince bir film şeklinde homojen olarak sürülmüştür. Çekme çubuklarının yüzeylerine de bu işlem uygulanmıştır. Daha sonra numune ve çekme kuponları eksenleri birbiri ile çakışacak şekilde üst üste yerleştirilmiştir. Hazırlanan deney numuneleri 150 ila 170°C sıcaklıktaki bir fırında iki saat pişirilmiştir. Pişirmenin tam olup olmadığını anlamak için gözle ve sert bir cisimle epoksinin sararıp, sertleşmesi kontrol edilmiştir. Pişirme işleminden sonra numuneler havada kendi halinde soğumaya bırakılmıştır.

Çekme deneyleri, bütün numuneler için SATEC Universal çekme cihazında ve 5000 N/dak sabit yüklemde yapılmıştır. Deneyde her kaplama kalınlığı için üç ve epoksinin yapışma mukavemet değerini kontrol için bir numune kullanılmıştır. Deney esnasında yükleme hızı ve kopma değerleri kaydedilmiştir. Şekil 6.13'de çekme deneyi şematik olarak gösterilmektedir.



a)

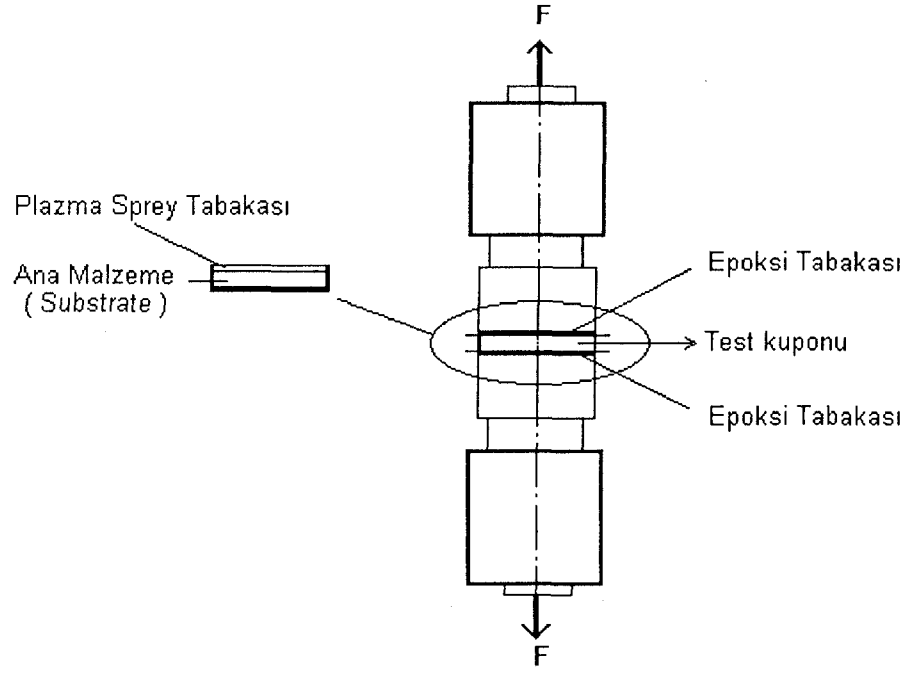


b)

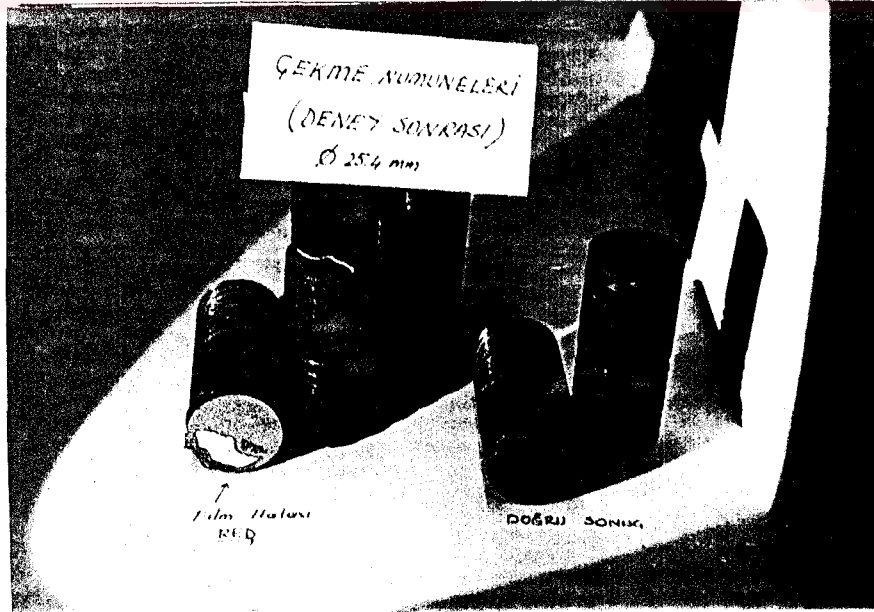
Şekil 6.12.a) Kaplanmış çekme numunelerinin resmi ve b) çekme çubukları

Çekme deneyi sonrası bütün numunelerde kopma yüzeyi incelenmiştir. Gözle yapılan kontrolde, kopmanın sistemin zayıf kısmının kaplamada mı yoksa kaplama/ana malzeme ara yüzeyinde mi olduğu tesbit edilmelidir. Bu hasar kaplama-ana malzeme ara yüzeyinde meydana geliyorsa, ölçülen değer kaplamanın adhezyon mukavemetini verir. Şayet hasar sadece kaplamada görülürse, kaplamanın kohezyon kuvvetini vermektedir [35]. Şekil 6.14'de deney sonrası bazı numunelerin yüzey görüntüleri verilmiştir. Deneyler sonucu elde edilen değerler Şekil 6.15 ve 6.18'de verilmiştir.



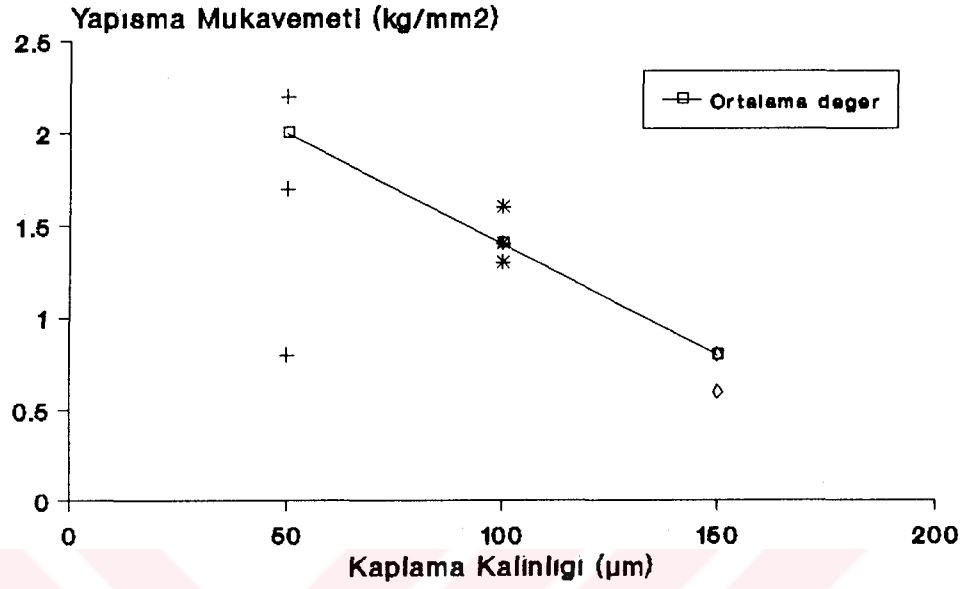


Şekil 6.13. Çekme deneyinin şematik gösterimi

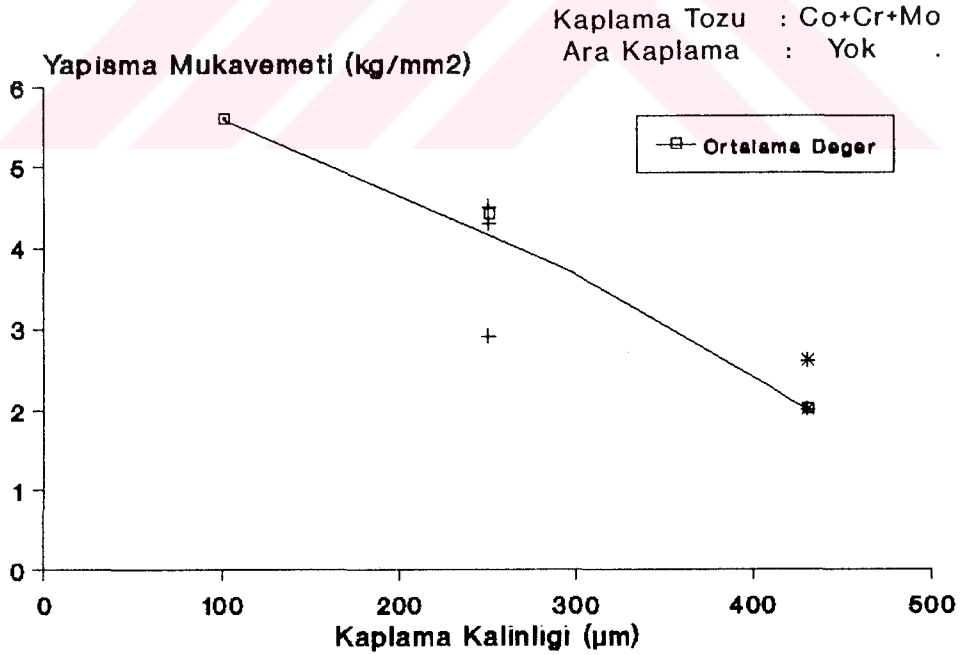


Şekil 6.14. Deney sonrası numune yüzeylerinin görüntüsü.

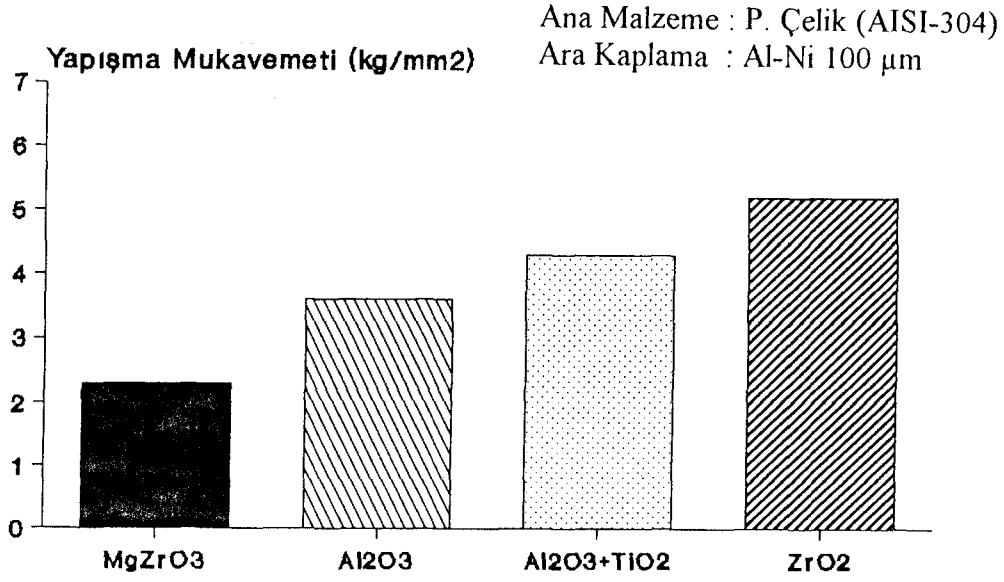
Kaplama Tozu : Al_2O_3
Ara Kaplama : 50 μm (Al-Ni)



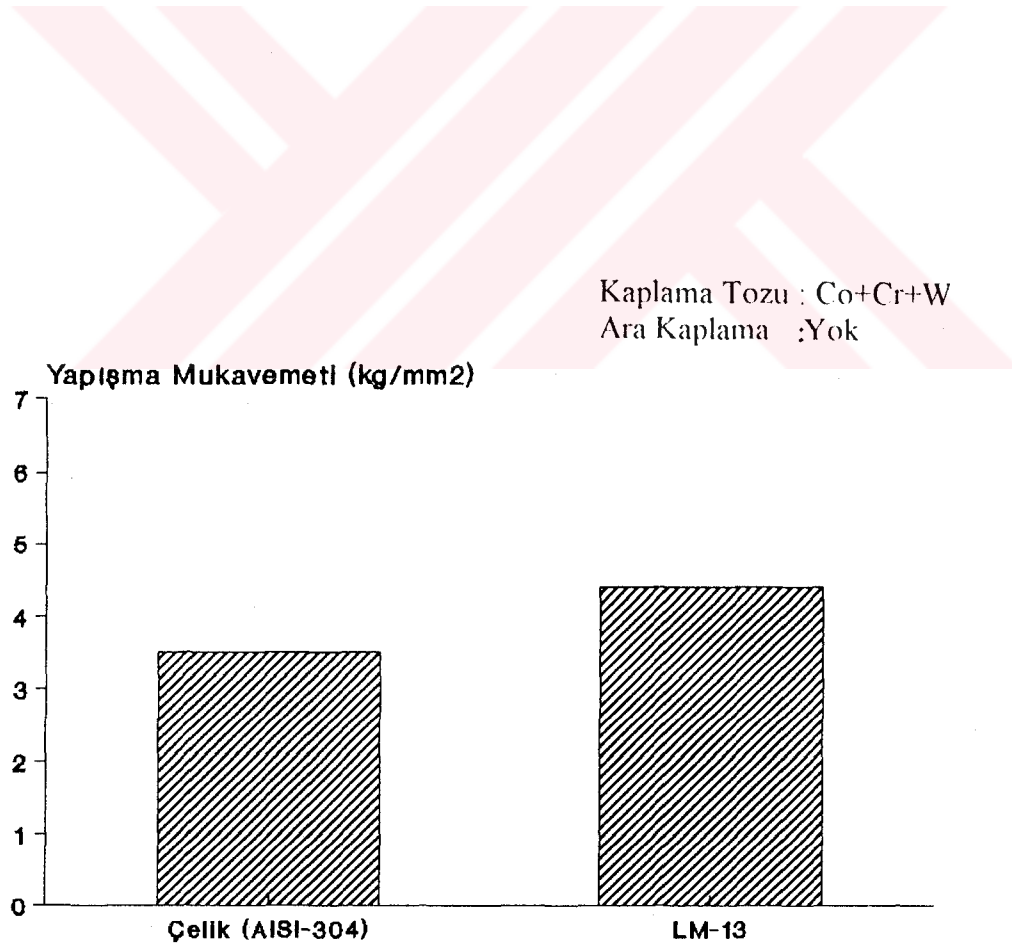
Şekil 6.15. LM-13 Al-Si Piston Malzemesi Üzerine Kaplanmış Al_2O_3 Tabakasının Kalınlığı ile Yapışma Mukavemetinin Değişimi.



Şekil 6.16. AISI-304. Paslanmaz Malzemesi Üzerine Kaplanmış Co+Cr+Mo Tabakasının Kalınlığı ile Yapışma Mukavemetinin Değişimi.



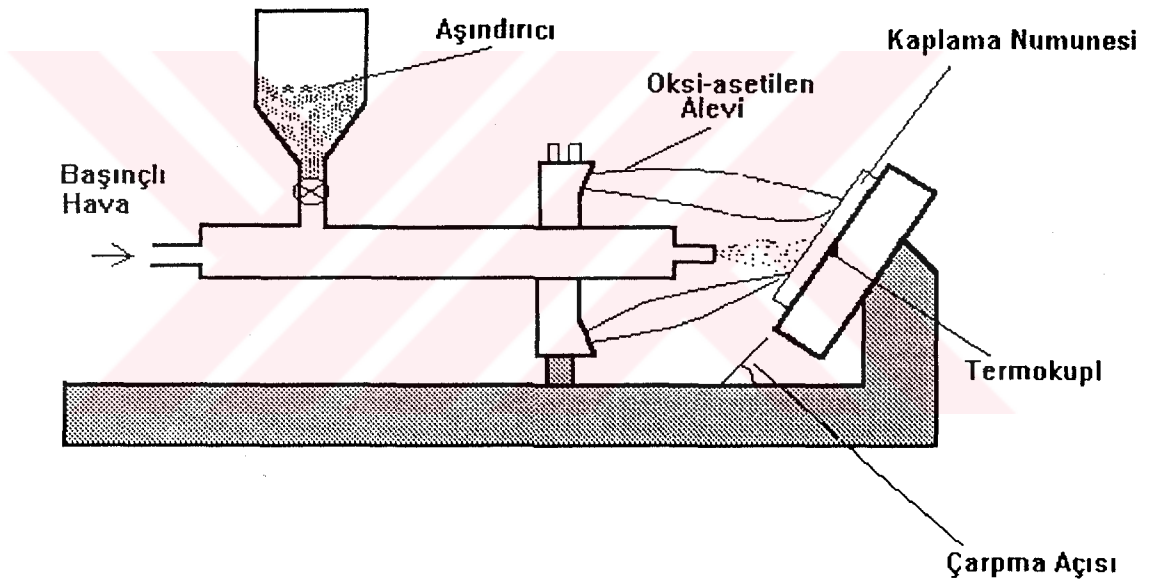
Şekil 6.17. AISI-304 Üzerine Kaplanmış Muhtelif Kaplamaların Yapışma Mukavemeti Değerleri



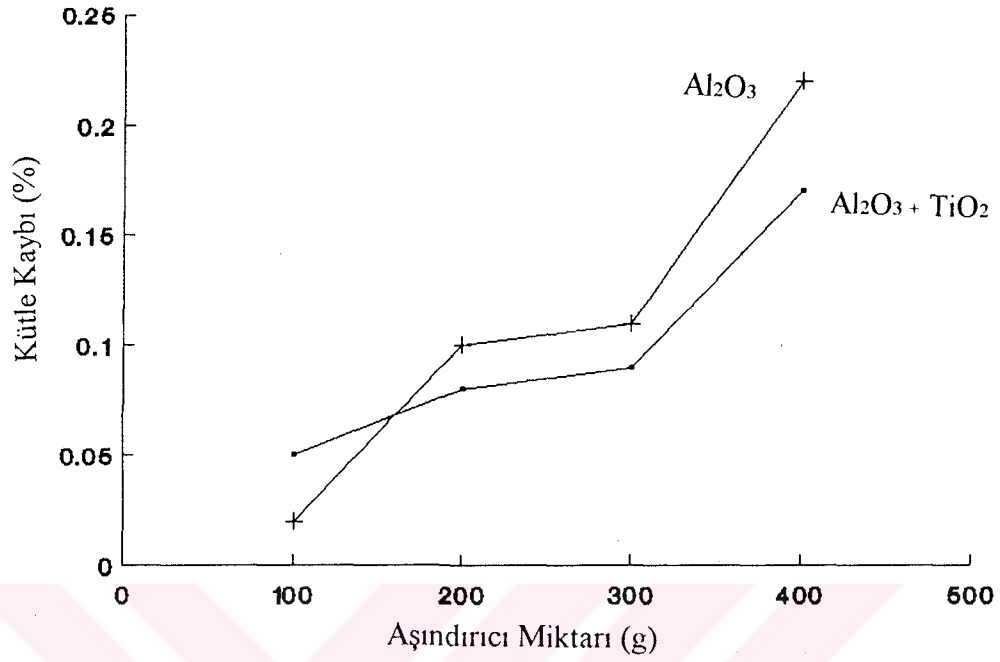
Şekil 6.18. AISI-304 ve Al-Si Piston Malzemesi Üzerine Uygulanmış Kaplama Tabakasının Yapışma Mukavemet Değerleri.

6.6. Erozif Aşınma Deneyi

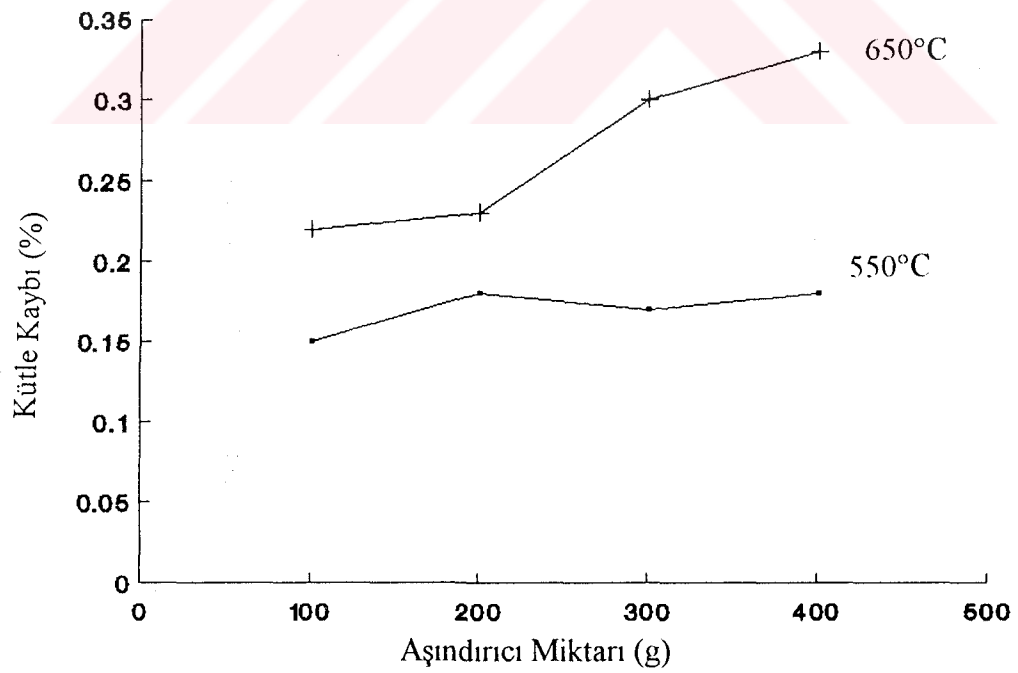
Kaplanmış deney numuneleri (47x75mm) hassas bir şekilde tartıldıktan sonra Şekil-6.19'daki deney düzeneğine yerleştirilerek propan gazı aleviyle 550°C ve 650°C sıcaklıklarına kadar ısıtılmıştır. Isıtılan numunelerin yüzeyine 90° sabit açı ile 100, 200, 300 ve 400 gr'lık aşındırıcı partiküller püskürtülmüştür. Aşındırıcı malzeme 0.50-0.70 mm boyutlarında ve sertliği yaklaşık 40-50 R_C olan küresel şekilli çelik bilyalardır. Partiküllerin püskürtme basıncı yaklaşık 11500 kg/mm² (80 psi) olarak seçilmiştir. Püskürtme işlemi bitince, numuneler tekrar tartılmış ve ağırlık değişimi belirlenmiştir. Deney süresince, ana malzemede meydana gelen sıcaklık değişimleri, bir termo eleman vasıtasıyla ölçülmüştür. Sabit sıcaklık sağlamak için, üfleç ile numune arasındaki mesafe yaklaşık olarak 100 mm olacak şekilde ayarlanmıştır [36].



Şekil 6.19. Erozif Aşınma Deney Düzeneği.



Şekil 6.20. AISI 1020 Karbon Çeliği Üzerine Yapılan Kaplamaların Kütle Kaybının Aşındırıcı Miktarıyla Değişimi ($T=550^\circ\text{C}$, $\theta=90^\circ$).



Şekil 6.21, AISI-304 Paslanmaz Çelik Üzerine Yapılan ZrO_2 Kaplamanın Kütle Kaybının Aşındırıcı Miktarıyla Değişimi ($\theta=90^\circ$).

BÖLÜM VII. SONUÇLAR VE İRDELEMELER

Deneylerde kullanılan kaplamalar, ağırlıklı olarak manuel sistemle gerçekleştirilmiştir. Manuel olarak kaplama yapmanın zor veya teknik olarak imkansız olduğu durumlarda (Co+Cr+Mo, Co+Cr+W vb. tozlar) robotik kontrollü kaplama sistemi kullanılmıştır. Manuel kaplamaların kalınlıkları genel olarak üniform değildir (Şekil 6.4 ve 6.5). Buna karşılık robotik sistemle gerçekleştirilen kaplamalar oldukça üniform kalınlıktadır (Şekil 6.10). Yeterince kalın kaplamalar için, kalınlıkdaki sapmalar, aşırı olmamak kaydıyla, önemli olmayabilir. Aksi taktirde plama yüzeylerinin tesviye edilmesinde fayda vardır.

Tabakaların metalografik olarak incelenmesi sonucunda ana metal/tabaka ara yüzeyinde bazı porozitelere rastlanmıştır. Bu poroziteler, esasen iki nedenle meydana gelebilir:

- i) Püskürtülen tozun metal üzerindeki pürüzlülüklere akmadan katılaşması,
- ii) Metal yüzeyinde kalabilen oksit, yağ veya diğer kirlilikler nedeniyle ısıtmanın yetersiz olması

Ana malzeme olarak paslanmaz çeliğin kullanılması durumunda, yüzeylerde oksit bulunması ihtimali daha azdır. Buna karşılık temizlenmiş olmakla birlikte karbon çeliği üzerinde oksitler kalmış olabilir. Bu durum, ana malzeme ile kaplama tabakasının yapışma mukavemetini etkileyebilir.

Bu çalışmada yapışma mukavemeti deneyleri paslanmaz çelik (AISI-304) ve LM-13 (Al-Si piston alaşımı) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu nedenle paslanmaz çelik ve karbon çeliği arasında bu tür bir mukayese yapmak mümkün olmamaktadır. Ne var ki, literatürde paslanmaz çelik ana malzemesi üzerine yapılan kaplamaların daha kuvvetli olduğu ifade edilmektedir [3]. Diğer önemli bir nokta ana tabaka üzerine ara kaplama yapılmasıdır. Ara tabakalar:

- i) Ana malzeme ile kaplama tabakası arasındaki uyumsuzluğu azalttığı gibi,
- ii) Termal bariyer kaplamalar içinde gereklidir.

Bu açıdan, ana malzeme/kaplama uyumsuzluğunu azaltması nedeniyle ara tabakalı kaplamaların da yapışma mukavemetlerinin yüksek olması beklenmelidir [26].

Benzer şekilde AISI-304 paslanmaz çelik üzerine ara bağlayıcı kullanmadan, metal esaslı Co+Cr+Mo tozuyla farklı kalınlıklarda kaplamalar uygulanmıştır. Kaplama tabakasının yapışma mukavemeti artan tabaka kalınlığı ile azalmaktadır. Şekil 6.15 ve Şekil 6.16 karşılaştırıldığında ise metal esaslı tozlarla yapılan kaplamaların daha yüksek mukavemete sahip olduğu görülür. 100µm kalınlıklı kaplama tabakası baz alındığında metal esaslı kaplama tabakasının, seramik esaslı tabakadan 3 kat daha fazla yapışma mukavemetine sahip olduğu açıkça görülmektedir..

Aynı ana malzeme AISI-304 çelik malzeme üzerine uygulanan muhtelif kaplamaların yapışma mukavemeti değerleri Şekil 6.17'de toplu olarak verilmiştir. Uygulanan kaplama tozları seramik esaslıdır ve tüm numunelere 100µm Al-Ni ara kaplama yapılmıştır. Buna göre MgZrO₃'ün yapışma mukavemeti 2.4 kg/mm² iken ZrO₂ tozu ile yapılan kaplamanın mukavemet değeri 5.2 kg/mm²'ye ulaşmıştır. Diğer taraftan Al₂O₃ ve Al₂O₃+TiO₂ tozlarıyla yapılan kaplamaların yapışma mukavemetinde Al₂O₃ kaplama 3.5 kg/mm² iken, %3 TiO₂ içeren Al₂O₃+TiO₂ kompozit kaplama tabakasının yapışma mukavemeti 4.6 kg/mm²'dir. Buradan görüldüğü gibi TiO₂ kaplama tabakası ana malzeme ile daha iyi bir uyum sağlamaktadır.

Şekil 6.18'de LM-13 ve AISI 304 üzerine aynı parametrelerde metal esaslı Co+Cr+W tozu ara kaplamasız olarak uygulanmıştır. LM-13 ana malzemesi üzerine uygulanan kaplamanın yapışma mukavemeti 4.3 kg/mm²'dir. Aynı kaplama tabakasının çelik üzerindeki yapışma mukavemeti değeri 3.5 kg/mm² çıkmıştır. Çeliğe nazaran yumuşak olan LM-13 malzemesinde kumlama sonucu daha büyük yüzey pürüzlülüğü elde edildiği ve pürüzlülük derecesinin kaplamanın yapışma mukavemetini arttırdığı anlaşılmaktadır [23].

AISI-1020 karbon çeliği ve AISI-304 üzerine yapılan Al₂O₃, Al₂O₃+TiO₂ ve ZrO₂ esaslı kaplamaların aşındırıcı miktarına bağlı olarak kütle kayıplarının seramik tabakalarda artan aşındırıcı miktarıyla arttığı tesbit edilmiştir. Bu durum, daha önce ifade edildiği gibi TiO₂ 'nin uyumluluğunun yüksek olmasıyla ilgilidir. Aşınma miktarı deney sıcaklığı ile artmaktadır. Bu davranışın nedeni tam olarak izah edilmemekle birlikte artan sıcaklıkla termal genleşme farklarının artmasının etkili olduğu düşünülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir:

i) Manuel veya robotik sistemle üretilen plazma sprej kaplamaları lamelli ve tabakalı bir yapı göstermektedir. Metalografik incelemelerde kaplama tabakasında poroziteler, oksitler ve ergimemiş partiküller bulunmaktadır.

ii) Plazma sprej kaplamaların yapışma mukavemeti artan kaplama kalınlığı ile azalmaktadır. Ayrıca kaplama tabakalarının yapışma mukavemeti, ana malzemenin yüzey özelliklerine ve pürüzlülük derecesine bağlıdır.

iii) Kaplama tabakalarının erozyon direnci artan aşındırıcı miktarı ve sıcaklıkla orantılı olarak azalmaktadır.



KAYNAKLAR

- [1]. AVCI, E., ÜÇİŞİK, H., ZEYTİN, S., DEMİRCİ, M., " Plazma Sprey Yöntemi ile Metallerin Seramik Kaplanması ", Proceedings of IV th International Ceramic Technical & Exhibition Congress, 1990.
- [2]. VURAL, M., " Plazma- Sprey ile Çelikler Üzerine Kaplanmış Oksit Seramiklerin Termal ve Mekanik Davranışları ", Yük. Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1991
- [3]. DEMİRCİ, M. "Termal Püskürtme Kaplamalarının Mekanik Özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, 1994.
- [4]. MATEJKA, D., BENKO, B., " Plasma Spraying of Metallic and Ceramic Materials ", John Willey & Sons, Czechoslovakia ISBN 047- 1918768, 246, 1989.
- [5]. AKÇİL, M., " Zirkonya Esaslı Seramik Kaplama Malzemelerinin Termal-Şok ve Porozite Özelliklerinin Tayini ", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Üniversitesi, 1990
- [6]. GEÇKİNLİ, E.A., "İleri Teknoloji Malzemeleri" İ.T.Ü., Kimya-Metalurji Fakültesi, İ.T.Ü. Yayın No: 1453, 1992
- [7]. ÇELİK, E., " Seramik Kaplama Teknolojisi ", Lisans Tezi, SA-Ü, Müh. Fak. Metalurji Müh. Böl., 1993
- [8]. SOYKAN, Ş., " Mühendislik Seramikleri ",Lisans Tezi, SA-Ü, Müh. Fak. Metalurji Müh. Böl., 1993
- [9]. Metco Technical Bulletin, Powder, 15 April 1983
- [10]. WILLIAM, J., MILLER, A. R., " TBC' s for better engine efficiency ", Advenced Materials & Processes, 41, sf. 29-33, 1989.
- [11]. LUGSCHEIDER, E., JOKIEL, P., " Plasmaspritzen- Verfahren, Anwendungen, Entwicklungen ", Metall, Heft 3, 230-35, 1993
- [12]. ESSCHNAUER, H., LUGSCHEIDER, E., "Fortschritte beim thermischen Spritzen", Metall, Heft 3, 218-224, 1985.
- [13]. HERMAN, H., " Advances in Thermal-Spray Technology ", Advanced Materials & Processes, 45, 41-45, 1990.

- [14]. JANES, S., " Flame and Plasma Sraying ", Handbook of Ceramics, Schmid Verlag, 1987.
- [15]. THORPE, L.M., " Thermal Spray Industry ", Advenced Materials & Processes, 50-60, Oktober 1993.
- [16]. Metco Technical Bulletin, Beschichtungstechnologien, 1990
- [17]. KRAMER, B.M., " Requirements for Wear-Resistant Coatings" Thin Solid Films, 108, 1983, 117-125.
- [18]. Metco Technical Bulletin, 1990
- [19]. BECHTLOFF, G., " Untersuchung zur Wearmeleitfeahigkeit thermischen Spritschichten ", Metall, Heft 8, 733-34, 1985.
- [20]. DIN 32530, " Thermisches Spritzen ", 1975.
- [21]. KREYE, H., BECHTLOFF, G., BICK, H., " Untersuchungen zum termischen Spritzen von WC-Co mit dem Hypersonic Spray-Verfahren", Metall, Heft 3, 237-39, 1983.
- [22]. ELSING, R., KNOTEK, O., BALTING, U., " Anwendung der Methode Similation in der Werkstofftechnik ", Metall, Heft 3, 235-40, 1989.
- [23]. DIN 8567, " Vorbereitung metallischer Oberflächen für das thermische Spritzen' , 1976.
- [24]. DIN 32529, " Pulver zum thermischen Spritzen ", 1983.
- [25]. KNOTEK, O. ELSING, R., STROMPEN, N., " Eigenschaften von Oxid- und Oxid-Metall-Plasmaspritzschichten ", Metall, Heft 3, 201-4, 1984.
- [26]. KVERNES, I., LUGSCHEIDER, E., LINDBLUM, Y., " Protection Materials: Coatings for Thermal Barrier and Wear Resistance ", Proceedings II nd European Symposium on Engineering Ceramics, 48-79, 1987.
- [27]. ÇELİK E., ŞABAN S., AVCI E., "Seramik Kaplanmış Malzemelerin Ekonomikliliğinin İncelenmesi " , II. Uluslararası Seramik Konresi " , Cilt 2, 419-30, 24-28 Ekim 1994.
- [28]. DIN 50160, " Ermittlung der Haft- Zugfestigkeit im Stirnzugversuch ", 1981.
- [29]. RAMM, R.A.J., HUTCHINGS, I.M. and CLYNE, " Erosion resistance and adhesion of composite metal/ceramic coatings produced by plasma spraying", Journal de physique IV., Volume3, Novembre 1993.
- [30]. KAMIYA, H. and et. al. " Erosion Wear Properties of Tetragonal ZrO_2 (Y_2O_3)-Toughened Al_2O_3 Composites", J, Am. Ceram, Soc. 77 (3) 666-72, 1994.

- [31]. TAYLOR, M. L, MURPHY J.G., KİNG H.W., " Brittle/Ductile Erosion of Plasma Sprayed Ceramic and Metallic Coatings", J. Can. Ceram. Soc., 56, 1987.
- [32]. ÜÇİŞİK, H., et. al., " Metallerin Seramik Kaplanması ve Metalografik İncelenmesi ", TÜBİTAK Projesi : 0316169006, 1990
- [33]. ELSSNER, G., et. al. " Preparation of Ceramic Sprayed Coatings on Metal Substrates ", Praktel Metallographi, 211-31, Dezember 1990
- [34]. RÜCKERT, M., WİGREN, J., SVANTESSON, J., " Metallographische Preaparation von plasmagespritzten ZrO₂-Schichten mit unterschiedlichen Herstellungsparametern", Praktel Metallographi, 227-37, August 1991
- [35]. MKE Kurumu " Çelik Kataloğu", MKE Basımevi, 1978.
- [36]. ÜSTEL F., ASLANOĞLU Z., AVCI E., " Seramik Kaplanmış Malzemelerin Yüksek Sıcaklıkta Erozyon Direncinin İncelenmesi", II. Uluslararası Seramik Kongresi, 1993



ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında Kahramanmaraş'ta doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini Eskişehir'de tamamladı. 1984 yılında Eskişehir Bahçelievler lisesinden mezun oldu. 1987 yılında İ.T.Ü. Sakarya Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümünü kazandı. 1991 yılında ilgili bölümden mezun olarak Metalurji Mühendisi ünvanını aldı. 1991 Yılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Kısmen Almanca Üretim Programında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 1992 yılından beri Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

