

G. YARKADAŞ		PLAZMA SPREY YÖNTEMİ İLE SÜREKLİ FİBER TAKVİYELİ KOMPOZİT VE KOMPOZİT KAPLAMA ÜRETİMİ	TEMMUZ 2004
--------------------	--	--	--------------------

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PLAZMA SPREY YÖNTEMİ İLE SÜREKLİ FİBER
TAKVİYELİ KOMPOZİT VE KOMPOZİT KAPLAMA
ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji.Müh. Güven YARKADAŞ

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Eşref AVCI**

Temmuz 2004

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PLAZMA SPREY YÖNTEMİ İLE SÜREKLİ FİBER
TAKVİYELİ KOMPOZİT VE KOMPOZİT KAPLAMA
ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Güven YARKADAŞ

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Bu tez / 08 / 2004 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr. Eşref AVCI
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr. Cuma BİNDAL
Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Hüseyin CÖMERT
Jüri Üyesi**

TEŞEKKÜR

Çalışmanın titizlikle yönetilmesi ve sonuçlandırılmasında hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan değerli hocam Prof. Dr. Eşref AVCI'ya teşekkürü borç bilirim. Laboratuvar olanaklarını kullanımına sunduğu için sayın hocam Prof. Dr. Fevzi Yılmaz'a, çalışmalarım sırasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Ebubekir Cebeci, Metin Günay, Hüseyin Şevik'e teşekkür ederim.

SEM analizlerindeki yardımlarından dolayı TUBİTAK MAM'dan Emrah ve Seval'e, XRD analizlerinde ki yardımlarından dolayı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü ' den Adem Şen'e teşekkür ederim.

Akademik hayatım boyunca hedeflerimi yükseltip ve bu çalışmam süresince beni maddi ve manevi olarak destekleyen, motivasyonumu yükseltip yoğun çalışma dönemlerimde beni anlayışla karşılayan babam Selehaddin Yarkadaş, geç saatlerde bile bana yemek yapıp yollarımı gözleyen annem Aysel Yarkadaş, gecenin geç saatlerinde beni arabasıyla laboratuardan alan, ve hayatımda özel bir yeri olan sevgili ablam Arzu Yarkadaş'a şükranlarımı sunuyorum.

Ve sevgili Cemile Özge Ertekin'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
KISALTMALAR LİSTESİ.....	IV
SİMGELER LİSTESİ.....	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	IX
TABLolar LİSTESİ.....	XII
ÖZET.....	XIII
SUMMARY.....	XV

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

TERMAL PÜSKÜRTME TEKNOLOJİSİ.....	3
2.1. Giriş.....	3
2.2. Termal püskürtme yöntemleri.....	5
2.2.1 Alev püskürtme yöntemi.....	6
2.2.2. Elektrik ark püskürtme yöntemi.....	10
2.2.3. Patlama tabancası (Detonation-Gun) yöntemi.....	11
2.2.4. Plazma püskürtme yöntemi.....	12
2.2.5. Yüksek hızlı oksijen-yakıt (HVOF) püskürtme.....	13
2.2.6. Bu kaplama prosesleri arasındaki farklar ve benzerlikler.....	15

BÖLÜM 3.....	16
--------------	----

PLAZMA SPREY KAPLAMA TEKNOLOJİSİ.....	16
---------------------------------------	----

3.1. Plazma.....	16
------------------	----

3.1.1. Plazmanın oluşumu	16
--------------------------------	----

3.1.2. Plazma sprey sistemi	18
3.1.2.1. Güç ünitesi.....	19
3.1.2.2. Gaz besleme ünitesi ve plazma gazları.....	19
3.1.2.3. Toz besleme ünitesi.....	22
3.1.2.4. Plazma sprey tabancası.....	23
3.2. Endüstriyel uygulama alanları.....	24

BÖLÜM 4.

TEL VE FİBER TAKVİYESİ.....	26
4.1. Giriş	26
4.2. Fiber takviyesinin getirdiği avantajlar	26
4.3. Bazı uygulamalar	28
4.3.1. Tel takviyeli süper alaşımlar	30
4.3.2 ZrO ₂ -MgO sistemi	31
4.3.3 KSZ Oluşum mekanizması.....	33

BÖLÜM 5.

HASAR MEKANİZMALARI	35
5.1 Giriş.....	35
5.2 Termal şok.....	35
5.2.1. Termal şok kırılma mekanizmalar.....	38
5.2.2. Termal şok parametreleri... ..	39
5.2.3. Çatlak ilerleme mekanizmaları.....	40
5.2.3.1 Sünek yırtılma.....	40
5.2.3.2 Klivaj çatlak ilerlemesi.....	42
5.2.4 Termal şok deneyleri.....	43
5.2.4.1. Su verme.....	43
5.3. Mukavemet.....	43

BÖLÜM 6.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	44
6.1. Çalışmanın amacı.....	44
6.2. Deneyde kullanılan malzeme ve ekipmanlar.....	44

6.2.1. Altlık malzemesi.....	44
6.2.2. Kaplama tozu.....	44
6.2.3. Kaplama güçlendirici.....	45
6.2.4 Fiber sarma sistemi.....	46
6.3. Kaplama malzemelerine uygulanan ön hazırlıklar.....	47
6.4. Altlıklara uygulanan işlemler.....	48
6.5. Kaplama sistemi ve kaplama parametreleri.....	48
6.6. Karakterizasyonlar ve testler.....	49
6.6.1. Yüzey pürüzlülüğü ölçümü.....	49
6.6.2. Porozite tayini.....	49
6.6.3. Sertlik ölçümü.....	49
6.6.4. Enerji dağılımlı x-ışınları spektrometresi (EDS) analizleri.....	49
6.6.5 Metalografik çalışmalar.....	50
6.6.5.1. Optik mikroskop ile yapılan metalografi çalışmaları.....	50
6.6.5.2. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan metalografi çalışmaları (SEM)	50
6.6.6. X-ışınları analizi	50
6.7. Kaplamalara Uygulanan Deneyler.....	50
6.7.1. Termal yorulma deneyi.....	50
6.7.2. Termal şok deneyi.....	51
6.7.3 Yapışma mukavemeti.....	51

BÖLÜM 7.

SONUÇLAR.....	53
7.1. Yüzey pürüzlülüğü.....	53
7.2. Porozite.....	53
7.3. Sertlik ölçümü.....	54
7.4. Optik mikroskop Analizleri.....	55
7.5. EDS analizleri.....	57
7.6. SEM analizleri.....	59
7.7. X-Işınları analizleri.....	61
7.8. Termal yorulma.....	65
7.9. Termal şok.....	67

7.10. Yapışma mukavemeti analizleri.....	71
BÖLÜM 8.	
TARTIŞMALAR.....	73
BÖLÜM 9.	
ÖNERİLER.....	75
REFERANSLAR.....	76
ÖZGEÇMİŞ.....	79



KISALTMALAR LİSTESİ

a	:Çatlak boyu, mm
APS	:Atmosferik plazma sprej
c	:Spesifik ısı, J/kg.°C
CVD	:Kimyasal buhar biriktirme
E	:Young modülü, Gpa
FGM	:Fonksiyonel değişken malzemeler
GPCS	:Gaz basıncı altında yanma sinterlenmesi
h	:Isı transfer katsayısı, W/m ² .°K
k	:Isıl iletkenlik katsayısı, W/m.°K
L	:Cismin boyu, mm
P	:Betti sayısı
PVD	:Fiziksel buhar biriktirme
R	:Termal şok direnç parametresi
T	:Sıcaklık, °K

SİMGELER LİSTESİ

W_{el}	:Gerilme enerjisi, J
W_s	:Çatlak yüzey enerjisi, J
W_{tot}	:Termal şok durumundaki enerji (yük uygulamaksızın), J
α	:Termal genleşme katsayısı, $^{\circ}K^{-1}$
β	:Biot sayısı
ε	:Gerilme gevşemesi
κ	:Gerilme şiddet faktörü
λ	:Termal iletkenlik, W/m. $^{\circ}K$
ν	:Poisson oranı
ρ	:Yoğunluk, gr/cm ³
σ	:Gerilme, Mpa
ΔT	:Sıcaklık değişimi, $^{\circ}K$

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1	Termal püskürtme kaplamaların tarihsel gelişimi.....3
Şekil 2.2	Tel veya çubuk püskürtme tabancası6
Şekil 2.3	Toz alev püskürtme tabancası..... 7
Şekil 2.4	Elektrik ark püskürtme tabancası..... 11
Şekil 2.5	Patlama tabancası (d-gun)..... 12
Şekil 2.6	Plazma püskürtme prosesi..... 13
Şekil 2.7	HVOF püskürtme prosesi..... 14
Şekil 3.1	Nötr bir atomun şematik olarak gösterilişi..... 17
Şekil 3.2	Disosasyon (molekül ayrışması) olayı..... 18
Şekil 3.3	Diatomik gazlarda disosasyon18
Şekil 3.4	Diatomik gazlarda iyonizasyon plazma oluşması olayı..... 18
Şekil 3.5	Değişik gazlara ait sıcaklık-entalpi ilişkisi..... 21
Şekil 3.6	Plazma sprej tabancası..... 23
Şekil 3.7	Partiküllerin lamellenerek yüzeye yapışması..... 24
Şekil 3.8	Termal sprejin genel kullanım alanları.....25
Şekil 4.1	MoSi ₂ matrisi içerisinde Sigma SiC sürekli fiberleri kullanılarak atmosferik plazma sprej yöntemi ile yapılan kaplama..28
Şekil 4.2	Bilgisayar kontrollü tel sarma sistemi.....28
Şekil 4.3	Al-12 ağırlık %Si matrisli SiC ve paslanmaz çelik sürekli fiber takviyeli kompozit.....29
Şekil 4.4	Mo sürekli fiber takviyeli Al matrisli kompozit mikrogaf.....29
Şekil 4.5	ZrO ₂ -MgO sistemine ait faz denge diyagramı.....31
Şekil 5.1	Kol ve düğüm sayısını gösteren şema.....36
Şekil 5.2	Sünek yırtılma mekanizması ile çatlak ilerlemesi.....41
Şekil 5.3	Klivaj çatlak ilerlemesi.....42
Şekil 6.1	Fiber sarma sistemi.....47

Şekil 6.2	Plaka biçimindeki numuneler.....	48
Şekil 6.3	Yapışma mukavemeti tayini için yapılan çekme deneyinin şematik gösterimi.....	51
Şekil 7.1	Dört tabaka halinde yapılmış kaplamada porozite oranının altlık yüzeyinden kaplama yüzeyine kadar olan çizgi boyunca değişimi.....	54
Şekil 7.2	Kaplama tabakalarındaki sertlik değerleri.....	54
Şekil 7.3	Silindirik numune kesitten makro görüntü.....	56
Şekil 7.4	Tek tabaka kaplama malzemesinin optik mikrografı.....	56
Şekil 7.5	Dört tabakalı kaplamanın optik mikrografı.....	56
Şekil 7.6	EDS çizgi analizinin SEM görüntüsü.....	58
Şekil 7.7	Zr, Mg ve Mo'in EDS çizgi analizleri.....	58
Şekil 7.8	Fiberlerin altında oluşan boşlukların oluşum mekanizması.....	59
Şekil 7.9	Al silindirik boru altlık üzerine üretilen 4 tabakalı sürekli fiber takviyeli seramik kaplamanın SEM görüntüsü.....	60
Şekil 7.10	MgZrO ₃ matris içerisinde Mo fiberin SEM görüntüsü.....	60
Şekil 7.11	MgZrO ₃ (Metco 210 BNS) tozunun x-ışınları analizi.....	62
Şekil 7.12	İki tabakalı olarak üretilmiş Mo fiber takviyeli MgZrO ₃ kompozit kaplamanın x-ışınları analizi.....	63
Şekil 7.13	1300 °C den 25 °C'de ki suya daldırılarak yapılan termal şok deneyinde beş döngü sonucu kaplamanın x-ışınları analizi.	64
Şekil 7.14	Termal yorulma sıcaklık- zaman grafiği.....	65
Şekil 7.15	Dört tabaka kompozit kaplamanın 50 döngü sonucu mikroyapısı.....	66
Şekil 7.16	Tek tabakalı kompozit kaplamanın 50 döngü sonucundaki mikro yapısı.....	66
Şekil 7.17	Tek katmanlı kaplamada termal şok sonucu oluşan çatlak.....	67
Şekil 7.18	Dört tabakalı numunelerde 1000 °C	70
Şekil 7.19	4 tabakalı kompozit kaplama 1300 °C'den suya atılarak yapılan termal şok deneyinde 5. döngüden sonra oluşan çatlaklar ve Mo fiberin oksitlenerek yüzeyden uzaklaştığı görünüyor.....	70
Şekil 7.20	4 tabakalı kompozit kaplama 1300 °C sıcaklıktan suya atılarak yapılan termal şok deneyi	70

Şekil 7.21	4 tabakalı kompozit kaplama 1300 °C sıcaklıktan suya daldırılarak yapılan termal şok deneyi	71
Şekil 7.22	Yapışma mukavemeti deneyinde kullanılan çekme kuponunun kopma yüzeyi.....	72
Şekil 8.1	Ortada fiber ve etrafında seramik matris (oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıkta termal-mekanik gerilimi durumu (şematik).....	74



TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1 Alev püskürtme gazları.....	7
Tablo 3.1. APS sisteminde kullanılan bazı gaz spesifikasyonları.....	22
Tablo 4.1. Fiber ve kitlesel malzemelerin karşılaştırılması.....	27
Tablo 6.1 MgZrO ₃ 'ın bazı fiziksel özellikleri.....	45
Tablo 6.2 Kullanılan tozun kimyasal bileşimi, tane boyutu ve ergime sıcaklıkları.....	46
Tablo 6.3. Mo telin kimyasal bileşimi.....	46
Tablo 6.4. Molibden fiberin çekme mukavemeti.....	46
Tablo 6.5 Kaplama parametreleri.....	50
Tablo 7.1 Çeşitli numunelerden ve altlıklardan alınan yüzey pürüzlülüğü değerleri.....	53
Tablo 8.1 Mo ve MgZrO ₃ (%Ağ 76 ZrO ₂ , %Ağ 22 MgO)'e ait termal genleşme katsayıları.....	74

ÖZET

Seramik kaplamalar üzerine yapılan çalışmaların bu kadar fazla olması, seramik kaplamaların önemini ortaya koymakla beraber giderilmesi gereken sorunların da çok fazla olduğunu göstermektedir. Getirdiği avantajlar; yüksek aşınma direnci, kimyasal kararlılık, korozyon ve oksidasyon direnci, yüksek sıcaklık dayanımı, düşük sürtünme katsayısı, düşük termal genleşme katsayısı, yüksek sertlik, buna karşılık problemleri; gevrek davranış, yapışma problemi, termal şok direncinin düşük olması şeklinde özetlenebilir.

Bu çalışmanın amacı, sürekli fiber takviyesinin kompozit malzemelerde oluşturduğu avantajları, bu kez plazma spreyle üretilmiş seramik kaplamalarda elde etmektir.

Uygulama alanı olarak seçilen kaplama türü termal bariyer amaçlı olan $MgZrO_3$ olarak seçildiğinden, buna uygun olarak seçilebilecek takviye malzemesi de (sürekli fiber yada ince tel) yine yüksek sıcaklık dayanımı iyi olan malzemeler arasından seçildi. İnce Mo tel seçilmesindeki temel neden Mo telin yüksek ergime sıcaklığı, düşük termal genleşme katsayısı ve altlığın üzerine kolay sarılabilmesi için uygun kalınlıkta olmasıdır.

Bu çalışmada, silindirik ve düz, tek tabaka ve çok tabakalı olmak üzere çeşitli kombinasyonlarda numuneler üretildi. Numuneler optik mikroskop, SEM, EDS, XRD teknikleriyle incelendi ve bu numunelere başta termal şok ve termal yorulma olmak üzere çeşitli deneyler ve karakterizasyonlar yapılarak tel takviyesinin kaplamada meydana getirdiği etkisi araştırıldı.

Mo fiber uygulaması seramik matris üzerinde sıcaklık yükseldikçe çekme yerine basma gerilmeleri oluşturduğu için kaplamanın termal-mekanik özelliklerinde radikal bir artış meydana gelmiştir. Fiber takviyesiz $MgZrO_3$ kaplama numuneleri altlıkla termal genleşme katsayıları farkı olması nedeniyle daha üretim aşamasında çatlak oluşturup, ısı genleşme katsayılarındaki önemli farktan dolayı uyumsuzluk gösterip parçalanmıştır. Fiber takviyeli numuneler üretim aşamasında, sıyırma, ve termal yorulma deneyleri esnasında çok iyi bir kararlılık gösterip, herhangi bir hasar oluşturmamıştır. Ancak $1000^{\circ}C$ gibi yüksek sıcaklıklardan suya daldırmak sureti ile yapılan termal şok deneylerinde, mikro çatlaklar oluşmuştur.

Yapılan deneyler sonucunda tek, iki, üç ve dört tabakalı olarak üretilen sürekli fiber takviyeli numunelerde, tabaka sayısı arttıkça, malzemenin termal şok dayanımında artış gözlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda Mo fiber oksitlenerek kaplamalardan ayrılma sergilenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Plazma Sprey, Kompozit Kaplamalar, Termal Şok, Sürekli Fiber, Molibden.

PRODUCTION OF PLASMA SPRAYED CONTINUOUS FIBER REINFORCED COMPOSITE COATINGS

SUMMARY

The number of studies related to ceramics coatings is enormous that indicates not only its importance but also shows the problems dealing with them. The ceramic coatings have some advantages like high wear resistance, chemical stability, corrosion and high temperature oxidation resistance, low friction coefficient, low thermal expansion coefficient and high hardness. However, they have some disadvantages like brittleness, adhesion difficulty and low thermal shock resistance.

The aim of this study is to obtain the similar advantages of continuous fiber reinforcement in composite materials by using plasma spray technique in ceramic coatings.

Thermal barrier MgZrO_3 coating was selected as application area and reinforcement material was also chosen appropriate to this coating (i.e. continuous or thin wire to obtain high temperature resistance). Thin Mo wire has high melting point, low thermal expansion coefficient and high susceptibility on substrate.

In this study, cylindrical and flat, mono-layer and multi-layer specimens were produced and these were exposed to thermal shock and thermal fatigue tests to investigate the effect of wire reinforcement on coating.

Application of Mo fibre which forms compressive stress instead of tensile stress on the ceramic matrix with increasing temperature improves thermo-mechanical properties of the coating. Non fibre reinforcement MgZrO_3 coatings spall off due to thermal expansion mismatch effect between coating and substrate at production stage. Fibre reinforcement samples exhibited a very good stability during thermal

fatigue experiments and did not form any damage. However, microcracks formed during thermal shock experiments at 1000°C.

As a result of this study, it was observed that continuous thin Mo fibre reinforcement has been increased the thermal shock resistance and improved mechanical properties of coatings. Mo fibers oxidized and delamination from the matrix has started above 1000 °C.

Keywords: Plasma Spray, Composite Coating, Thermal Shock, Continuous Fiber, Molibdenum.



BÖLÜM 1. GİRİŞ

Teknolojinin ilerlemesi için gerekli olan yüksek niteliklere sahip malzemelerin üretiminde kullanılan hammadde rezervlerinin azalması, malzeme maliyetlerinin artması ve çalışma şartlarına uygun malzemelerin teknolojik gereksinimleri karşılayamayacak duruma gelmesi, alternatif malzeme üretim proseslerini gündeme getirmiştir. Bu ise farklı talepleri karşılayacak şekilde malzeme dizaynı ile kendini göstermiştir. Bu amaca yönelik olarak geliştirilen plazma sprej teknolojisindeki ana düşünce; maliyeti çok yüksek olmayan bir malzeme üzerine ince ve koruyucu özelliği olan bir tabaka meydana getirmektir[1].

Metallerin çeşitli tozlarla kaplanarak aşınmaya, oksitlenmeye, korozyona ve ısıya dayanıklı malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılan bir termal sprej yöntemi olan plazma sprej kaplamada, gerçekleştirilen ince bir kaplama sayesinde belirtilen özellikler elde edildiği gibi ana malzemenin üstün özellikleri de tokluk ve kolay şekillendirilebilme korunmaktadır. Böylece plazma sprej kaplama, metal ve seramiklerin üstün özelliklerinin yeni bir malzemede toplanmasına imkan sağlamaktadır[2]. Ayrıca parçanın tamamını yüksek özellikli malzemeden üretmek yerine bu özellikleri sadece yüzeyde elde ederek altlığı daha ucuz malzemelerden üretmek suretiyle maliyetlerde düşürülür.

Geleceğin gaz türbinleri yakıt verimliliğinin artırılması için daha yüksek sıcaklıklarda çalışmalı ve aynı zamanda daha hafif malzemelerden yapılmalıdırlar. Şu anda jet motorlarının en yüksek sıcaklıkta çalışan parçaları Ni-bazlı süper-alaşımardan yapılmakta ve bu alaşımlar termal bariyer kaplamalar ve çok etkin soğutma sistemleri sayesinde kendi ergime sıcaklıklarının üstündeki ortamlarda çalışabilmektedirler. Jet motorlarında biraz daha yüksek çalışma sıcaklığı, Ni-bazlı süper-alaşımaların yüksek yoğunluk nedeniyle yerini TiAl-bazlı süper alaşımlara terk etmesi ve TiAl-bazlı alaşımların da daha düşük yoğunluk vermesine karşın çalışma şartlarının oksidasyon nedeniyle 800°C'nin altında olması termal bariyer kaplamalara verilmesi gereken önemi daha belirgin olarak ortaya koymaktadır [3].

Metalik malzeme yüzeylerinin seramikle kaplanması çeşitli yöntemler geliştirilmiştir: Slurry kaplama (hot dipping), yüzey oksidasyonu, kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD) termal sprey v.b. Seramik kaplamalar ana malzemeyi korozyona, yüksek sıcaklık oksidasyonuna ve aşınmaya karşı korumak amacıyla uygulanmaktadır. Bu şekilde metal malzemelerle seramik malzemelerin özelliklerinin bir kombinasyonu gerçekleşmektedir[4]. Günümüzde bu kombinasyon sonucu üretilen malzemeler;

- türbinlerde,
- nükleer reaktörlerde,
- uzay araçlarında ve uçak parçalarında,
- erozyon, korozyon ve aşınma dayanımı gerektiren makine elemanlarında ve
- otomobil endüstrisi vb. alanlarda kullanılmaktadır[4].

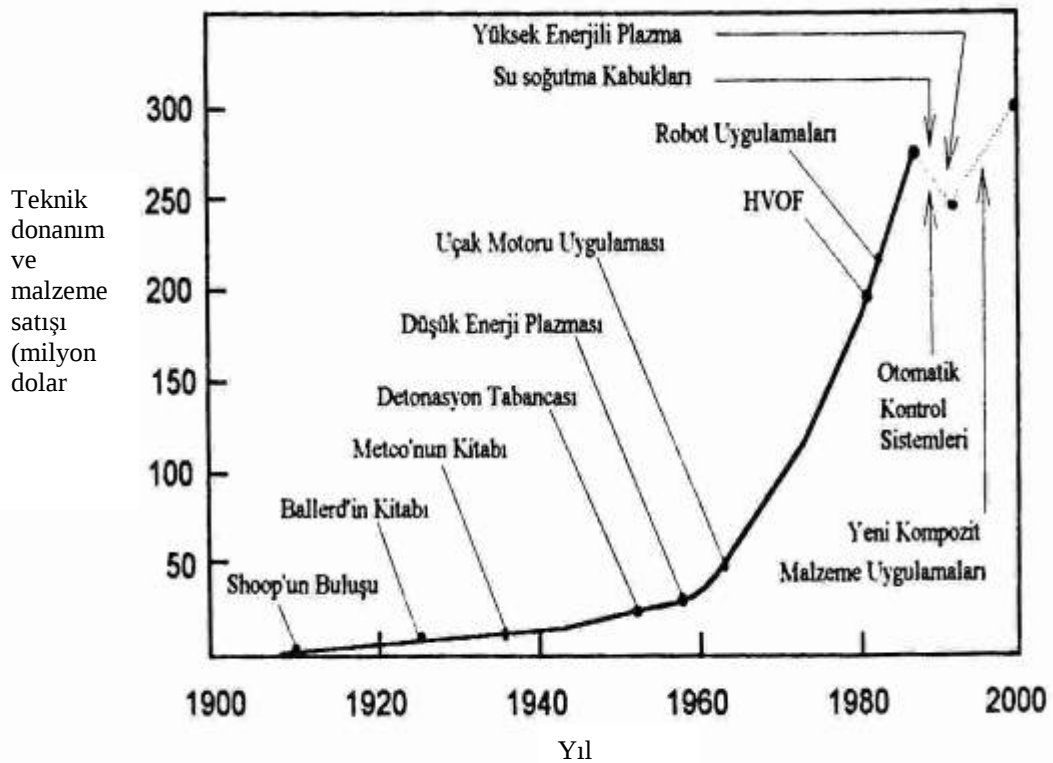
Metalik esaslı altlık malzemenin termal bariyer amaçlı olarak seramik malzemelerle kaplanması, getirdiği yukarıda bahsedilen önemli avantajlarının yanında, önemli bir problemi de önümüze koymaktadır. Metalik malzemelerin termal genleşme katsayıları seramik malzemelere göre önemli oranda yüksektir. Bu fark, termal bariyer amaçlı kaplanan metalik altlıklar ile seramik kaplama tabakası arasında gerek kaplama işlemi esnasında, gerekse parçanın çalışması esnasında büyük sıcaklık değişimleri nedeniyle, önemli termal iç gerilmelere neden olmaktadır. Bu gerilmeler gevrek yapıda olan seramik kaplamanın yüzeyden ayrılmasına ya da çatlayarak parçalanmasına neden olmaktadır. Seramik kaplama tabakasının yüzeye yapışmasını artırmak ve termal gerilmeleri tolere edebilmek için metalik bağ tabakası ya da fonksiyonel değişken tabakalı kaplama yöntemi uygulanmaktadır [5,6].

Termal püskürtme tekniklerine olan ilgi malzeme sınırlamasının az olması nedeni ile çok yüksektir. Kaplama malzemesi olarak tozlar, teller, çubuklar ve kompozit karışımlar kullanılmaktadır. Ayrıca homojen ve çok ince bir kaplama tabakası elde edilebilir ve böylelikle ilave ısıtma işlemi ihtiyaç duyulmaz. Fiber takviyeli kompozit üretiminde de tercih edilen bir yöntemdir ve aynı zamanda katmanlı fonksiyonel kaplamalar da üretilmektedir [7,8].

BÖLÜM 2. TERMAL PÜSKÜRTME TEKNOLOJİSİ

2.1. Giriş

Termal püskürtme aslında yeni bir teknoloji değildir. Termal püskürtme 20. yy.'ın ilk diliminde tamir amacıyla kullanılmaktaydı. İlk zamanlarda metalizasyon (metallizing) adıyla anılmakta ve 1980-1990 yıllarında metalizasyon amacı ile oksiasetilen torcunun kullanılmaya başlanmasıyla geçen yıllar sonrasında 1910 yılında Dr. M.U. Schoop ve arkadaşları, iletken metal tellerini eritmek, atomize etmek ve ana metal üzerine uygulamak için bir elektrik ark yöntemini geliştirmişlerdir. Dr. M.U. Scoop, yüksek basınçta jet içerisindeki gaz ve ergimiş metali esas malzeme yüzeyine göndererek ilk metal püskürtme yönteminin tesisini kurmuştur. Şekil 2.1'de termal püskürtme kaplamaların tarihsel gelişimi verilmiştir.



Şekil 2.1 Termal püskürtme kaplamaların tarihsel gelişimi [9,10].

Termal püskürtme tekniğinde; tel, çubuk veya toz formundaki kaplama malzemesi bir püskürtme tabancasında yanıcı, yakıcı ve taşıyıcı gazların eşliğinde püskürtülerek altlık malzeme üzerinde kaplama oluşturulur. Bu grupta yer alan teknikler arasında toz-tel alev püskürtme, elektrik ark püskürtme, plazma püskürtme, patlamalı tabanca (D-Gun) püskürtme sayılabilir. Püskürtme ailesine katılan en son ilave, yüksek hızlı oksiyakıt (HVOF) püskürtme yukarıda sayılan tekniklere alternatif olarak geliştirilmiştir [11].

Termal püskürtme yüzey işlemleri ailesinin kısa ifadesi olup; kimyasal (yanma) veya elektriksel (plazma veya ark) enerji ile çok küçük taneciklerin ergitilmesi ve 150 m/sn gibi yüksek bir hızla püskürtülmesini kapsamaktadır. Ergimiş tanecik sıcak gaz veya plazma jeti sayesinde erimekte ve altığa ses hızına yakın hızlarda çarpan tanecikler hızla katılarak levhasal tabakalardan oluşan (20 µm–1 mm) kaplama elde edilir. Kaplama tabakası boşluk, ergimemiş veya yarı ergimiş tanecikler, tamamen ergimiş tabakalar ve kalıntılardan oluşmuştur. Milyonlarca tanecik aynı anda ısıtıldığından her biri aynı ısı etkisinde kalmamaktadır. Taneciklerin bir kısmı tamamen ergimekte ve kaplamada boşluk ve ergimemiş tanecikler meydana gelmektedir. Bu durum, ısı püskürtme tekniğine, seçilen işlem parametrelerine ve püskürtülen malzemeye bağlı olarak değişmektedir [12-14].

Birbirleri ile temas konumunda olan yüzeyler hareket ettiklerinde oluşan aşınma, gittikçe artan malzeme kaybını da içererek her iki yüzey için hasar oluşturmaktadır. Aşınma, parçalar arasındaki açıklığı artışına, istenmeyen hareket serbestliğine, hassasiyet kaybına ve bununla beraber çok daha hızlı aşınmaya ve bazen de yorulma kırılmasına neden olmaktadır. Aşınmadan dolayı meydana gelen ekonomik kaybın önlenmesi veya azaltılması ve boşa giden doğal kaynakların daha verimli bir şekilde kullanılması, aşınma olayının yeterince anlaşılması ve aşınmayı önlemede etkili yöntemlerin kullanılması ile mümkün olacaktır.

Aşınmaya dirençli malzemelerin kullanımı ile yüzey katmanları oluşturmak üzere en yaygın kullanılan yöntemlerin başında eritme esaslı termal püskürtme yöntemleri gelmektedir. Termal püskürtme yöntemleri kolay uygulanabilirlikleri, malzemede

çarpılma tehlikesi yaratmayacak ısı girdileri, bir çok tür malzemenin çeşitli amaçlar için püskürtülebilme olanağı sağlamaları gibi üstünlüklere sahiptir. Kaplanan tabakaların kullanım sırasında gösterdikleri yüksek aşınma dirençleri de kullanım alanındaki artışın bu yönde gelişmesini teşvik etmektedir [9,15,16].

2.2. Termal püskürtme yöntemleri

Termal püskürtme metal ve metal olmayan malzemelerin ısıtılıp ergiterek tabaka oluşturan bir işlemdir. Bu malzemeler genelde tel, çubuk ve/veya toz şeklindedir. Ergitilmiş malzeme gaz jeti içinden püskürtme tabancası vasıtasıyla kaplanacak yüzeye püskürtülür. Ergimiş toz partikülleri kullanılacak yüzeye püskürtüldüğünde yassılaşırlar ve bulundukları yüzeyin şeklini alırlar. Yüzeyin şeklini alan plakalar hemen soğuyarak ve aynı zamanda katılaşarak ve sıralı katmanlar halinde belirli kalınlığa ulaşırlar. Kaplama kalınlığı püskürtülecek malzemenin ve iş parçasının şekline bağlı olarak 0,05-2,5 mm arasında değişmektedir. Yapışma direnci 600–1000 psi ve pürüzlülük % 10-20 arasındadır. Püskürtme ve kaplanacak yüzey arasında ilişki mekanik, metalurjik, kimyasal veya bunların hepsini içerebilir. Bazı durumlarda kompozit parçaların termal davranışı püskürtme ile yüzey arasındaki difüzyon ve kimyasal reaksiyon ilişkisinin gücünü arttırmak için kullanılır [17].

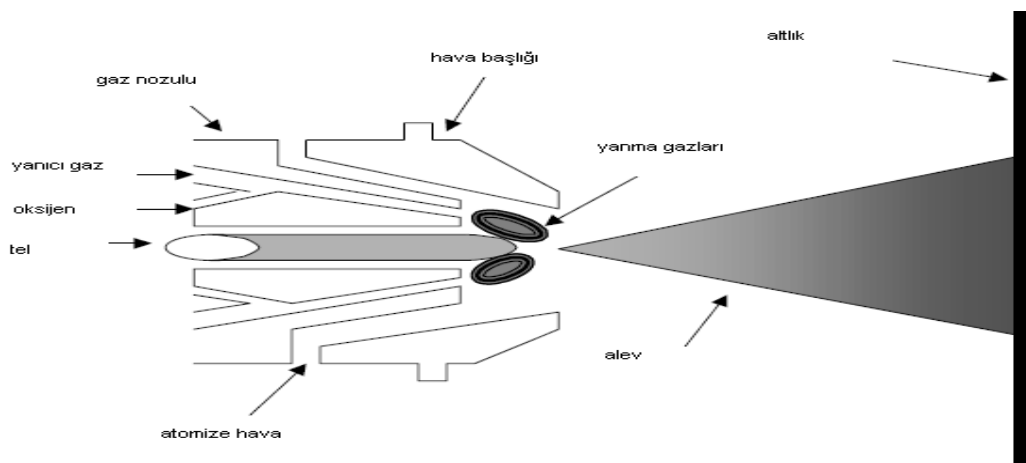
Yüzey üzerinde oluşan kaplama tabakasının yoğunluğu malzemenin türüne, kullanılan püskürtme metoduna, püskürtme işlemi sırasına ve sonrasındaki aşamalara bağlıdır. Genel olarak püskürtme mesafesi 100-200 mm arasındadır. Püskürtme demetinin püskürtülen yüzeye teşkil ettiği açı 45°'den az olmamalıdır. Aksi halde püskürtülen tabaka, süngerimsi bir yapı oluşturur. En iyi sonuç 70°'lik püskürtme açılarında elde edilmektedir. Ekonomik açıdan dar açılı bir püskürtme demetinin kullanılması tavsiye edilir. Böylece kalınlığı düzgün olan bir püskürtme tabakası sağlanmış olur. Dar açılı püskürtme durumunda tabancanın ilerleme hızının yüksek olması gerekir. Böylece istenilen kalınlıktaki püskürtme tabakası; birkaç yada her bir tabaka bir öncekine dik olacak şekilde püskürtülür. Kenarlar daima 45°'lik açı ile püskürtülmelidir [18].

Çok sayıda termal püskürtme metodu mevcut olmakla birlikte ticari amaçlı olarak kullanılan dört temel püskürtme metodu mevcuttur. Ayrıca termal püskürtme ailesine katılan en son ilave, yüksek hızlı oksî-yakıt (HVOF) püskürtme bu yöntemlere alternatif olarak geliştirilmiştir.

2.2.1. Alev Püskürtme yöntemi

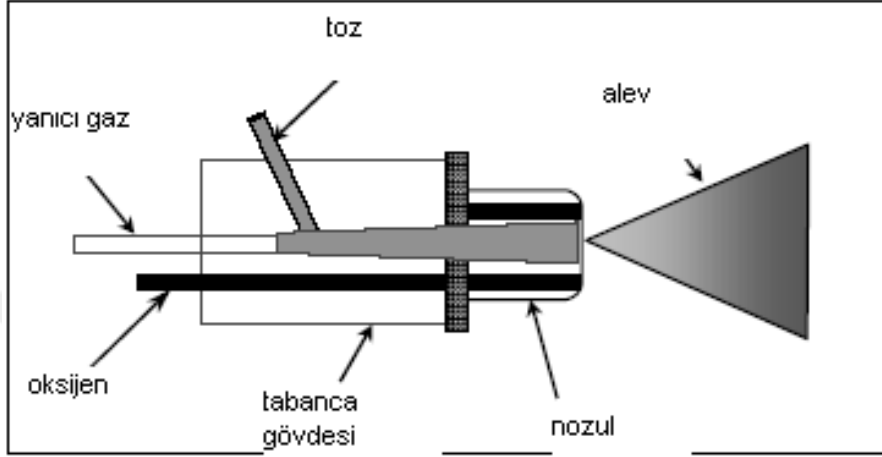
Alev püskürtme termal püskürtme işlemlerinin en basiti ve en ucuzu olanıdır. Alev püskürtme kaplama tekniği kaplanacak malzemenin cinsine bağılı olarak hem tel hem de toz kullanılabilen temel sistemlere uygulanabilmektedir.

Tel Alev püskürtme tekniğinde; tel halinde üretilmiş ve ergime sıcaklığı oksî-asetilen alev sıcaklığının altında olan herhangi bir metalin kaplanacak yüzeye püskürtülmesi olayıdır. Kaplanacak metal tel, sürücü ile püskürtme tabancasının nozuluna beslenmektedir. Tel nozul içinden geçerken oksijen ve yanıcı gaz karışımı yardımı ile ertitilmektedir. Ergimiş metal yüksek basınçlı hava ile atomize edilerek kaplanacak yüzeye püskürtülmektedir. Bu yöntemde alevin fonksiyonu metalin ertitilmesini sağlamaktır. Kaplanan yüzeyin sıcaklığı 95-200°C arasında değişmektedir. Şekil 2.2’de tel veya çubuk püskürtme tabancası şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.2 Tel veya çubuk püskürtme tabancası [17]

Toz alev püskürtme tekniğinde ise toz formunda üretilen metal alaşımları vakum yardımı ile oksijen-asetilen alev içerisine beslenir. Ergiyen partiküller parça yüzeyine taşıyıcı gaz yardımı ile taşınmaktadır. Şekil 2.3’de toz alev püskürtme tabancası şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.3 Toz alev püskürtme tabancası [17]

Alevle püskürtme tabancasıyla seramikler püskürtüldüğü gibi, çeşitli alaşımlar, metaller, sementler ve oksidasyona dirençli alaşımlarda püskürtülebilmektedir.

Bu yöntemde, kaplama malzemesini eritmek için gerekli olan ısı kaynağı, yanıcı gazlar ile elde edilmektedir. Yakıcı gaz olan oksijenin yanında kullanılan yanıcı gazlar asetilen, propan veya hidrojen'dir. Bu gaz karışımları ile ilgili bilgiler aşağıdaki tabloda verilmiştir. Alev püskürtme tabancaları çubuk, tel veya toz biçimindeki kaplama malzemelerini püskürtmektedir [17,18].

Tablo 2.1 Alev püskürtme gazları [12]

Gaz karışımı	Alev Sıcaklığı (°C)	Isı Değeri (kJ/m ³)	Tutuşma Hızı (cm/sn)	Alev Verimi (kJ/cm)
Oksijen-Asetilen	3200	56430	1350	45
Oksijen-Hidrojen	2650	10740	890	11
Oksijen-Propan	2850	93423	370	14

Gaz değişiminde alevle püskürtme tabancasının değişimine gerek yoktur. Kaplama malzemesini ergitmek için kullanılan ısı kaynakları (Tablo 2.1’de verilen gaz karışımları) sayesinde ergiyen püskürtme taneciklerinin hızları 30-150 m/sn arasındadır.

Alev püskürtme tabancalarında, işlem maliyeti ve kaplama özelliklerini dengelemek için bir takım gaz bileşenleri kullanılmaktadır. Kullanılan gazlar; asetilen, propan ve oksî-hidrojen gazıdır. Değişik biçimdeki kaplama malzemelerini püskürtmek için alev püskürtme tabancasında yapılan değişiklik nozul ve hava başlığı şeklindedir.

Kaplama malzemesinin toz biçiminde olması durumunda, toz malzeme aleve enjekte edilir ve burada ısıtılır. Sıcak gaz çıkışı ile iş parçası yüzeyine gönderilir. Tel veya çubuk biçimindeki kaplama malzemesi durumunda alev içinde bir erime ucu oluşturur ve buraya basınçlı havanın püskürtülmesi ile alev, püskürtme akışına dönüştürülmekte ve iş parçasına doğru tanecikler gönderilmektedir [16,17].

Kaplamının iyi kalitede olması için seramik tozları alevin merkez kısmı içinden yol olarak kaplanacak yüzeye gelmelidir. Taneciklerin bu tip yörünge izlemesi en iyi ısı transferini de sağlar. Ancak bazı tanecikler alevin dış kısmından gidebilir. Dış kısmından giden taneciklerin hızı ve sıcaklığı alevin merkezinden gidenlere nazaran daha düşüktür. Bu sebeple kaplamanın yapı ve gözeneklilik özellikleri alev ve kaplanacak yüzey hareket ettirilmediği takdirde homojen olmaz [16].

Tel, toz veya çubuk olsun alevle püskürtme tekniği düşük sermayeli yatırım, yüksek çökeltme oranı ve verimliliği, kullanılma kolaylığı, düşük bakım maliyeti ile karakterize edilir.

Bütün ısıl püskürtme işlemlerinin atmosfer ortamında yapılması, kaplama işlemi sırasında tozların hızının azalmasına neden olur. Bu durum kaplamada boşluklara neden olmaktadır. Bununla birlikte, püskürtme işlemi sırasında erimiş olan damlaların oksitlenmesi de meydana gelmektedir. % 20 kadar yüksek boşluk seviyeleri, mekanik mukavemeti azaltmakta ancak yağlamalı kayma gibi bazı tribolojik uygulamalarda kontrollü boşluklar faydalı bölgesel yağ depoları sağlamak bakımından faydalıdır.

Alev püskürtme yöntemi ile 25-30 Mpa bağ mukavemeti, %10-15 arasında değişen boşluklu ve % 15'e kadar oksit bileşenli kaplamalar elde edilmektedir.

Alev sıcaklığı 3000°C dolayında, erimiş damlalar 2000°C'nin üzerinde olup, yaklaşık 100 m/sn hızla esas metale çarpmaktadır. Metalik teller rahatlıkla püskürtülebilir. Seramik malzemelerin çubukları, seramik veya seramik tozlarını içeren tel formu malzemeler de püskürtülebilir.

Alev püskürtmede elde edilen metalik kaplamalardaki boşluk, püskürtme işleminden sonra yüzeye uygulanan ısıtma ile (oksi-asetilen veya endüksiyon gibi) azaltılabilir. Bu işleme püskürtme-eritme yöntemi ile sıfır boşluk seviyeli kaplama ve esas malzeme ile kaplama arasında güçlü bağlanma elde edilir. Ancak eritme işlemi sırasında esas malzemenin yüzey sıcaklığı yükselir. Bu yöntemde kullanılan nikel ve kobalt esaslı alaşımlar, erime noktasının düşürülmesi bakımından bor, fosfor yada silisyum veya bunların kombinasyonlarının ilave edilmesi ile kullanılabilir.

Alev püskürtme yönteminin ilk yatırım maliyeti düşük, yüksek dolgu oranı ve düşük bakım masrafı en önemli olan üstünlükleridir. Ancak daha düşük bağ mukavemeti, kaplama tabakasındaki yüksek porozite oranı ve düşük çalışma sıcaklığı yöntemin olumsuz olan özelliğidir. Bu yöntem, aşınmış veya tolerans dışına çıkmış parçaların yenilenmesi amacı ile endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır [18,19].

Alevle püskürtme yöntemi ile gaz türbinleri için Cr_3C_2 , gaz türbinleri ve jet motorlarının yanma odaları ZrO_2 , jeneratör kanalları için Al_2O_3 , roket nozulları için $ZrO_2+Al_2O_3$ kaplamaları yapılmaktadır. Bu kaplamalar endüstride poroziteyi azaltma, mekanik yapışmayı (adhezyonu) ıslah etme amaçlarına yöneliktir [20].

Genelde kaplama kalınlıkları 50 μm 'den büyük olup, erozyon direnci, abrasiv aşınmayı iyileştirme, yüksek sıcaklıklara dayanıklılık ve korozyona karşı korunma gibi özellikleri alev püskürtme tekniği ile yapılan kaplamalar sağlamaktadır [21]. Alevle püskürtülmüş termal bariyer kaplamalar gaz türbin motorlarında kullanılmaktadır.

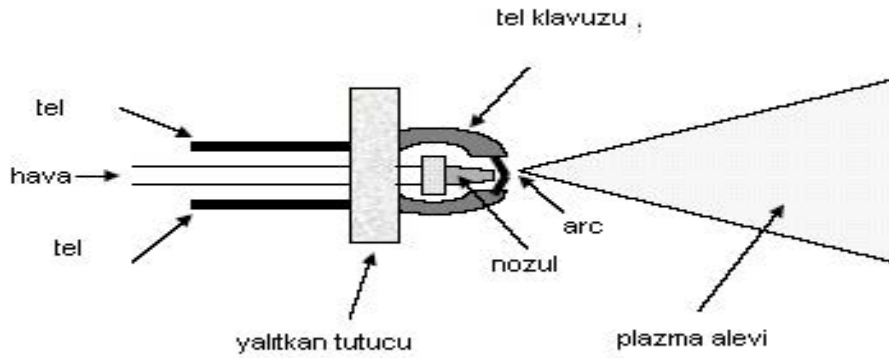
Al-Si alaşımlarından oluşan pistonlar üzerine Mg-PSZ (kısmen stabilize edilmiş ZrO_2) veya Ca-PSZ ile kaplanarak termal şok ve porozite özellikleri iyileştirilmiştir. 0,5-1 mm kalınlığında ZrO_2 esaslı kaplama elde edilmiştir. Yapışmayı sağlamak amacıyla Ni-Al tozu kullanılmıştır. Bu kaplamalar alev püskürtme ile yapılmaktadır. Ni-Cr ve WC kompozitlerini oluşturan kaplama bu metodla yapılarak iyi korozyon ve aşınma direnci sağlanmıştır [22].

2.2.2. Elektrik Ark Püskürtme yöntemi

Bu yöntemde, 4000°C'nin üzerinde bölgesel sıcaklıklar sağlayan iki tel elektrod arasında bir ark oluşturulmakta ve burada eriyen malzeme, altlık üzerine bir gaz jeti (genellikle basınçlı hava) ile gönderilmektedir.

Bu yöntem ile yüksek dolgu oranları elde edilebilir ve otomatik sistemlere uyarlanması da kolaydır. Yöntem 1.5 mm çapında elektriksel olarak iletken, yumuşak telin kullanılması ile sınırlı olduğundan karbürler, nitrürler ve oksitler püskürtülemezler. Elektrik ark püskürtme ile korozyona, erozyona ve sürtünmeye dirençli kaplamalar ile makine parçalarının geri kazanılması veya kullanılmış makine parçalarının karakteristiklerinin iyileştirilmesi için yeniden dolgu kaplamaları elde etme olanağı vardır. Elektrik ark püskürtme yöntemi, otomotiv sanayiinde üst tavan karoserinin birleştirilmesinde kullanılmaktadır.

Bu yöntem kullanılarak gerekli tertibatlarla kolaylıkla otomatik sistemlere dönüştürülebilir. Yöntemin dezavantajlarından biri fazla miktarda gürültü oluşturması ve çevreye toz yaymasıdır. Bunun içinde gerekli önlemler alınarak bu problem ortadan kaldırılabilir. Şekil 2.4'de elektrik ark püskürtme tabancası görülmektedir.



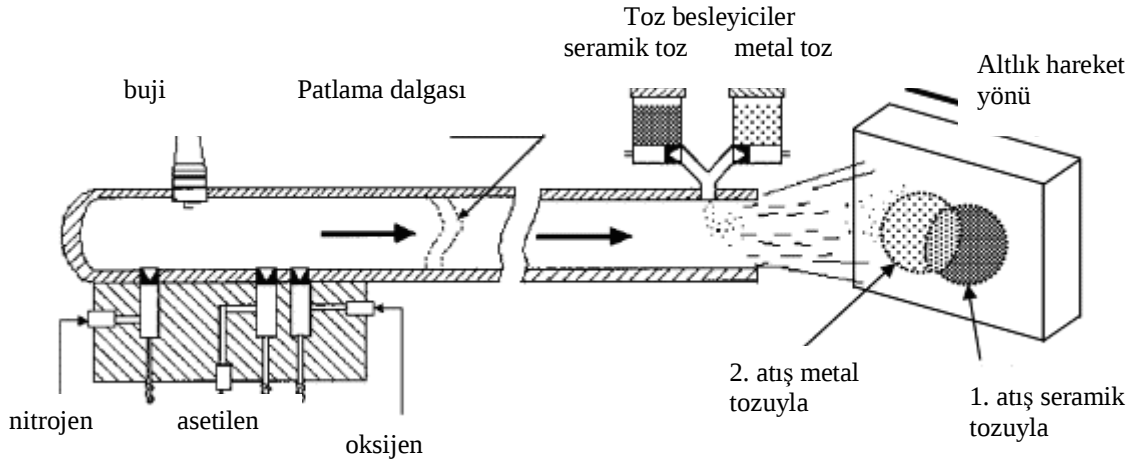
Şekil 2.4 Elektrik ark püskürtme tabancası [12]

Elektrik ark püskürtme işlemi özellikle büyük malzemeler üzerine kalın kaplamaların yüksek hızlarda biriktirilmesi için uygundur. Tel ergime veriminin çok yüksek oranlarda gerçekleşmesi işlemde yüksek biriktirme hızlarının elde edilmesine imkan sağlamaktadır [12,16,18].

2.2.3. Patlama Tabancası (Detonation-Gun) yöntemi

Bu teknikte 1-1.5 m uzunluğunda 2-3 cm iç çapında, su soğutmalı bir yanma odasında taşıyıcı gaz ve oksijen-asetilen gaz karışımının kontrollü bir şekilde infilak ettirilmesi (patlatılması) ile kaplama tozlarının ergitilmesi ve yüzeye yaklaşık 750 m/s hızla püskürtülmesi şeklinde kaplama gerçekleştirilmektedir [20].

Patlamalı püskürtme yönteminde, yanıcı gazların ısı ve kinetik enerjilerinden faydalanılmaktadır. Porozite oranı düşük, iyi bağlanmış tabakalar elde edilmektedir. Püskürtme tabancası uzun namlu biçimindeki bir tüpten oluşmakta ve toz halindeki kaplama malzemesi azot gazı süspansiyonunda verilmektedir. Oksijen-asetilen karışımı, saniyede birkaç kez (4-8 defa) elektrik kıvılcımı ile tutuşturularak, toz taneciklerinin ısıtılmasını ve hızlandırılmasını sağlayan bir seri kontrollü patlama dalgaları meydana getirir. Her defasında toz enjekte edildikten sonra, patlamadan önce azot gazı boşaltılır, (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Patlama tabancası (d-gun) [19]

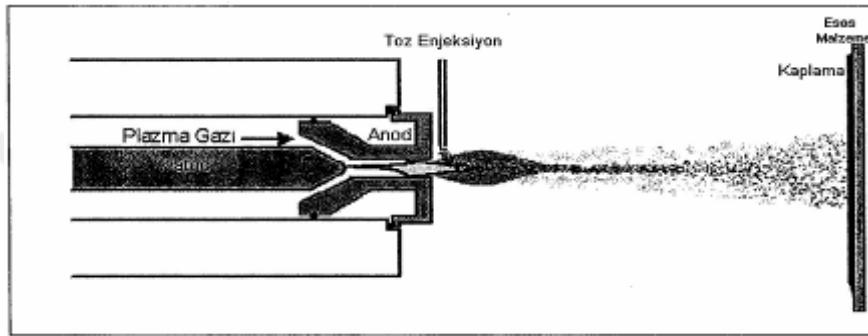
Bu yöntemle alev sıcaklığı yaklaşık 3000°C , esas malzemenin sıcaklığı ise CO_2 soğutma sistemi ile 150°C 'nin altında olup, erimiş damlaların hızı yaklaşık 800 m/sn 'dir. Yüksek sıcaklık ve yüksek hız sayesinde, esas metal üzerinde porozite oranı düşük ($\%0.5-1$) ve iyi bağlanmış kaplamalar meydana getirilir. Yöntem çok gürültülü olup, ses şiddeti 150 dB 'den fazladır. Bundan dolayı işlem ses izolasyonlu bir odada operatör tarafından uzaktan kumanda edilerek yapılmaktadır. Bu yöntemde $50-60 \text{ HRC}$ 'den daha yüksek sertliğe sahip tüm malzemeler kaplanabilmektedir. Metalik olmayan altlık malzemeler patlamalı püskürtme ile kaplanamaz. Çünkü yüksek hızdaki gaz akışı yüzey erozyonuna neden olmaktadır.

Bu teknikle üretilen kaplamalar yoğun, sert ve yüksek yapışma özelliğine sahiptir. İş parçasının az ısınması ve karbürler gibi ergime sıcaklığının yüksek olduğu malzemelerin kaplanması prosesin avantajıdır. Detonasyon tabancası tekniği, genelde tekstil makine parçaları, kağıt ve plastik sanayiinde ve nükleer güç endüstrisinde kullanılmaktadır [19,23].

2.2.4. Plazma Püskürtme yöntemi

Bu bölümde plazma püskürtme yöntemine kısaca değinilecektir. Tezin asıl konusu olan bu yöntem Bölüm 3'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Plazma püskürtme tekniğinde bir katot ve anot arasında elektrik arkı oluşturulur. Plazma jeti, genellikle Ar, N₂, H₂ veya He olan soy gazın, nozul içinde oluşturulan elektrik arkı içinden geçirilerek 8.000 ile 20.000°C sıcaklığında bir plazma oluşturulur. Plazmanın tabancadan çıkışı sırasında bir taşıyıcı gaz aracılığıyla metal tozları bu plazma hüzmesi içine beslenir. Plazma alevi metal veya seramik tozlarını eriterek kaplanacak malzeme yüzeyinde kaplamayı oluşturur. Şekil 2.6'de plazma püskürtme yöntemi şematik olarak gösterilmiştir [13,16,24,25].



Şekil 2.6 Plazma püskürtme prosesi [13]

2.2.5. Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt (HVOF) Püskürtme

Yüksek hızlı oksı-yakıt yöntemi, termal püskürtme teknolojisinde son on yılın en önemli gelişmesidir. Yöntem 1980'li yılların başında D-Gun yöntemine alternatif olarak geliştirilmiş ve 1980'li yılların sonlarına doğru ticari olarak piyasaya sunulmuştur. HVOF ekipmanındaki en yeni gelişme gaz yakıttan sıvı yakıtı doğru değişikliktir.

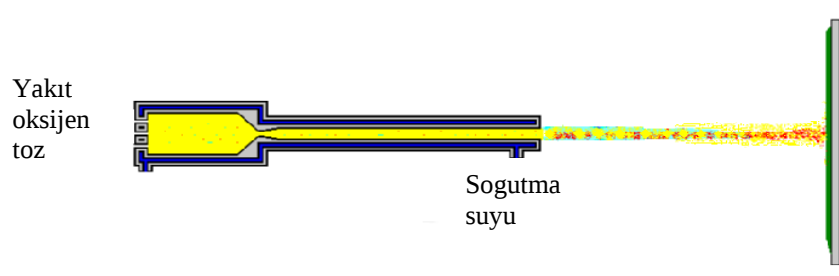
Yüksek hızlı oksı-yakıt püskürtme yönteminde, oksijen ve sıvı yakıt bir odacıkta yakıldıktan sonra tozların enjekte edildiği nozula doğru yönlendirilir. Nozulda bulunan tozlar ve yanıcı gazlar, gaz jetinin gelişimi ile ses üstü bir hızla atmosfere çıkmaktadır. Bu yöntem ile taneciklerin kinetik enerjileri ile plazmanın ısı enerjisinin yer değiştirerek çok iyi bağlanmış ve yoğunluğu iyi olan kaplamalar üretilmektedir. Şekil 2.7'de HVOF püskürtme prosesi görülmektedir.

HVOF yönteminde, 0.75 MPa gibi yüksek basınçlarda iş parçasına çarpan taneciklerin ortaya çıkardıkları kinetik enerji diğer püskürtme yöntemlerine göre yüksektir. Böylece bu yöntem, taneciklerin kinetik enerjileri ile plazmanın ısıl enerjisinin yer değiştirerek çok iyi bağlanmış ve yoğunluğu iyi olan kaplamalar üretmektedir.

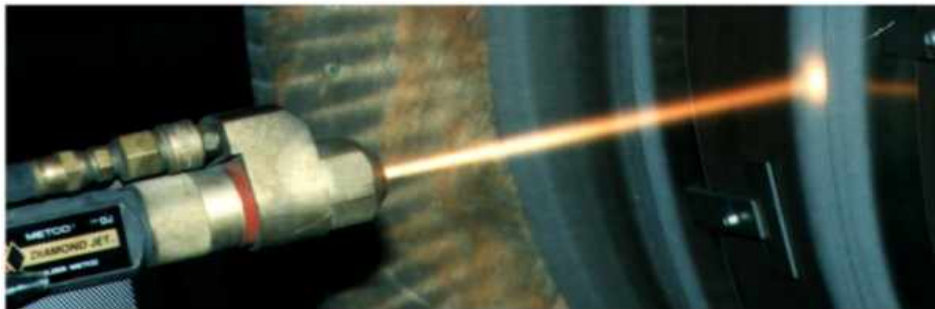
HVOF yöntemi aşınma direnci yüksek, korozyona karşı dayanıklı, ısıl ve elektriksel izolasyon sağlayan kaplamaların üretimlerinde kullanılmaktadır. Püskürtme parametreleri özel uygulamalar için ayarlanabilmektedir. Yüksek dolgu oranları, geniş yüzey parçalarda işlem zamanını kısaltmaktadır.

HVOF yönteminin en büyük özelliği püskürtme anında altlık yüzeyi sıcaklığının 100°C'yi aşmamasıdır. Bundan dolayı altlık malzemede distorsiyon ve metalurjik olarak bir değişme meydana gelmez. Püskürtme torcu ve esas yüzey arasındaki mesafenin ayarlanmasıyla esas yüzeyde anormal bir sıcaklık artışı görülmez.

HVOF yöntemiyle yapılan tungsten-karbür kaplamalar plazma yöntemine göre daha yüksek bağ mukavemetine, düşük oksit içeriğine ve poroziteye sahip olarak üretilebilir [18,19].



Şekil 2.7.a HVOF püskürtme prosesinin şematik kesiti [19]



Şekil 2.7.b HVOF püskürtme prosesi [19]

2.2.6. Kaplama Prosesleri Arasındaki Farklar ve Benzerlikler

Alev püskürtme, elektrik ark püskürtme, patlama tabancası, plazma püskürtme, yüksek hızlı oksî-yakıt püskürtme yöntemlerinin hepsinin de temel prensibi kaplama malzemesini yüksek enerji ile ergitip, yada yarı ergitip, bir tork ile kaplanacak malzeme üzerine püskürtmektir. Kullanılan kaplama malzemesi elektrik ark püskürtmede metalik tel iken diğer yöntemlerde metalik seramik yada polimerik tozlardır. Kaplama malzemesini ergitmek ve altlık üzerine hızla püskürtmek için gerekli olan enerji elektrik ark püskürtmede elektrik enerjisi iken plazma püskürtme yönteminde yanma gazlarının yanması sonucu ortaya çıkan kimyasal enerji ve buna ek olarak gazların üzerine yapılan elektrik ark boşalması sonucu oluşan yüksek enerjidir. Diğer yöntemlerde ise ergitme için sadece yanma gazlarından elde edilen enerjidir. Karakteristik olarak en yüksek sıcaklıklar plazma püskürtme yönteminde elde edilirken, en yüksek püskürtme hızı yüksek hızlı oksî-yakıt püskürtme ve parlama tabancası ile sağlanır. Bunun alev püskürtme yöntemi dışındaki yöntemlerde yanıcı yakıcı taşıyıcı ve koruyucu gazlar çok farklı kombinasyonlarda kullanılabilir. Gaz seçimi kaplama sistemi ve kaplama malzemesi baz alınarak üretici firma tarafından belirlenmiştir. Üretici firmalar tarafından kullanılan gaz karışımları en iyi kaplamayı verecek şekilde deneysel olarak optimize edilerek reçetelendirildiği için bu standartların dışına pek çıkmaz.

BÖLÜM 3. PLAZMA SPREY KAPLAMA TEKNOLOJİSİ

3.1. Plazma

Plazma, eşit sayıda serbest elektron ve iyon bulunduran genellikle maddenin dördüncü hali olarak adlandırılan yoğunlaştırılmış bir gazdır. Langmuir'e göre ise plazma terimi; içerisinde molekül, atom, iyon, elektron ve kuantum bulunduran malzemenin iyonize edilmiş halini tanımlar. Plazmanın 1 cm^3 'ünde yaklaşık olarak 10^9 - 10^{10} kadar yüklü partikül mevcuttur[15].

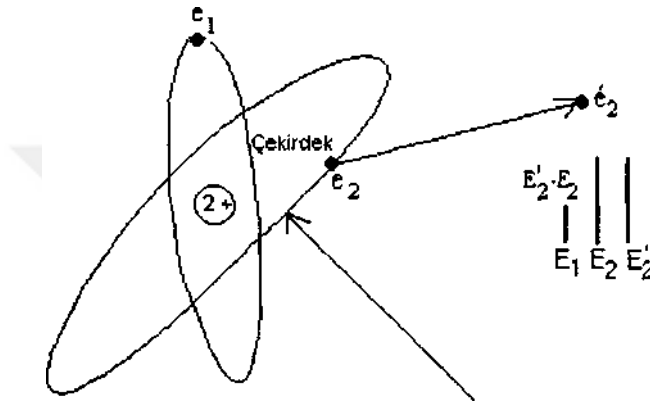
3.1.1. Plazmanın Oluşumu

Plazma halini iyi bir şekilde anlayabilmek için, gaz mekaniği teorisi veya bir başka deyişle plazmayı oluşturan gazları meydana getiren atom ve moleküller incelenmelidir.

Şekil 3.1 'de nötr bir atom şematik olarak gösterilmiştir [8]. Şekil 3.1 'den görülebileceği gibi atom, çekirdek etrafında dönen E_1 ve E_2 enerjili, pozitif elektrik yüklü iki elektrona (e_1 ve e_2) sahiptir. Sistemdeki pozitif ve negatif elektrik yükleri eşit olduğundan atom nötr haldedir. Bu durumdaki atoma dışarıdan mekanik, ısı, ışın, manyetik veya elektrik enerjisi şeklinde yeterli bir enerji uygulanırsa; yüksek enerjili e_2 elektronu yörüngesinin dışına atılacak yani daha uzaktaki bir yörüngeye sıçrayacaktır. Bu durumdaki elektronun enerjisi E_2' ile gösterilir. Bu işlem için gerekli enerji ise, o atomun "iyonizasyon enerjisi" olarak bilinir. Proses esnasında açığa çıkan ve $E' = E_2' - E_2$ eşitliğiyle verilen enerji ise kinetik enerji veya elektromanyetik radyasyon şeklinde dağıtılacaktır [4].

Ar ve He gibi tek atomlu gazların plazma oluşturma mekanizmasını açıklayan bu model, iki veya daha fazla nötr atoma sahip gazlara da (N_2 ve H_2) uygulanabilir. N_2 ve H_2 gibi diatomik gazlarda, iki nötr atomun birleşmesiyle oluşmuş

moleküller mevcuttur (Şekil 3.2'da tek atomlu, çift atomlu gaz molekülleri, iyon ve elektron sembolik olarak gösterilmiştir). Böyle bir sisteme dışarıdan yeterli bir enerji uygulandığında, molekül bağı parçalanır ve ayrılan atomlar birbirlerinden uzaklaşır. Bu olaya "molekül ayrışması (disosasyon)" adı verilir. Şekil 3.3.'de şematik olarak gösterilen disosasyon olayından sonra, daha önce bahsedilen iyonizasyon olayı gerçekleşir ve sonuçta plazma oluşturulur. Bu durum Şekil 3.4.'de verilmiştir [26].

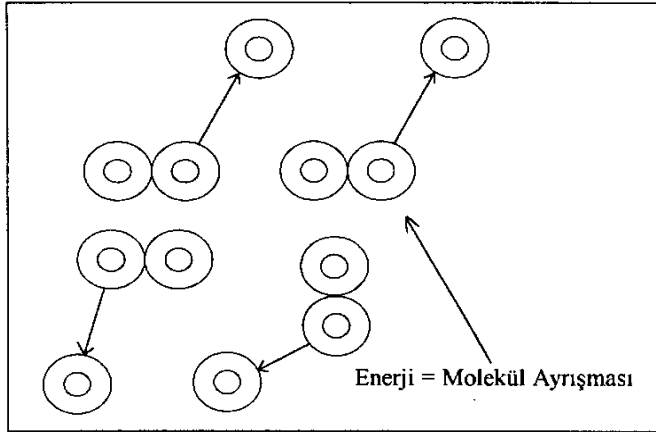


Şekil 3.1. Nötr bir atomun şematik olarak gösterilişi [4]

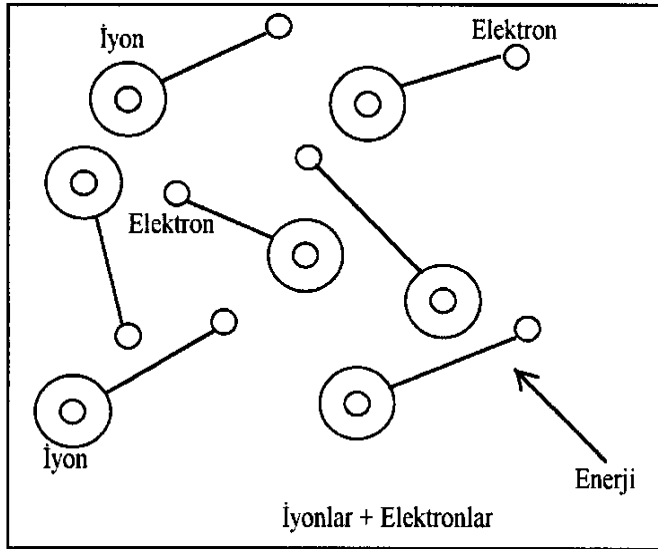
Plazma oluşumunda disosasyon ve iyonizasyondan başka bir de "rekombinasyon prosesi" mevcuttur. Normalde bir gaz iyonize olurken bir çok elektrik yüklü partikül ise nötürleşir. Bu olay rekombinasyon olarak bilinir. Bu gibi bir durumda farklı elektrik yüklü iki partikül birleşerek yeni bir partikül oluşturur. Yoğun bir plazmada mevcut olan elektron ve iyonların sayılarındaki azalmanın temel nedeni olan rekombinasyon olayına, pozitif veya negatif iyonlar veyahutta pozitif iyonlar ile elektronlar arasındaki çarpışmaların neden olduğu belirtilmektedir [4].



Şekil 3.2. Disosasyon (molekül ayrışması) olayı



Şekil 3.3. Diatomik gazlarda disosasyon (molekül ayrışması) olayı [4]



Şekil 3.4 Diatomik gazlarda iyonizasyon ve plazma oluşumu [4]

3.1.2. Plazma Sprey Sistemi

Plazma spreyl yöntemi ile kaplama işleminin gerçekleştirildiği sistem başlıca;

- güç ünitesi,
- gaz besleme ünitesi,
- toz besleme ünitesi,
- soğutma sistemi,
- spreyl tabancası ve
- kontrol ünitesinden meydana gelmektedir.

Plazma spreyl sisteminin şematik olarak gösterimi Şekil 4.10'da verilmiştir. Bu yöntemde DC elektrik arkı, nozul ile elektrot arasında oluşur. Soygaz (genellikle argon) veya soygaz karışımları ile gücü arttırmak için az miktarda ilave edilen hidrojen gazı, plazma jeneratörünün ark bölgesine gönderilir ve elektrik arkı 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 katılır[4].

Plazma spreyl sonunda elde edilen kaplamanın yapısı ince ve tabakalıdır. Kaplama işlemi ya tabanca hareketi ya da numunenin hareket ettirilmesiyle pasolar halinde yapılır ve her bir pasoda ergimiş partiküller yan yana ve üst üste birikerek tabakaları oluştururlar. Bazı kaplamalarda ise hızlı katılma sonucu amorf yapı elde edilmektedir.

3.1.2.1. Güç Ünitesi.

Sistemde kullanılan güç kaplamaların kalitesine etki etmektedir. İlk zamanlar kullanılan plazma spreyl 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, katottan yayılan serbest elektronların

hızının anot ile olan potansiyel farkına bağlılığından dolayıdır. Bu durumda plazma gazı çarpma etkisi ile iyonize olur. Üflecın ucundan çıkan kaplama tozları daha hızlı olarak yüzeye çarpar ve yoğun kaplama eldesine imkan sağlar.

3.1.2.2. Gaz Besleme Ünitesi ve Plazma Gazları

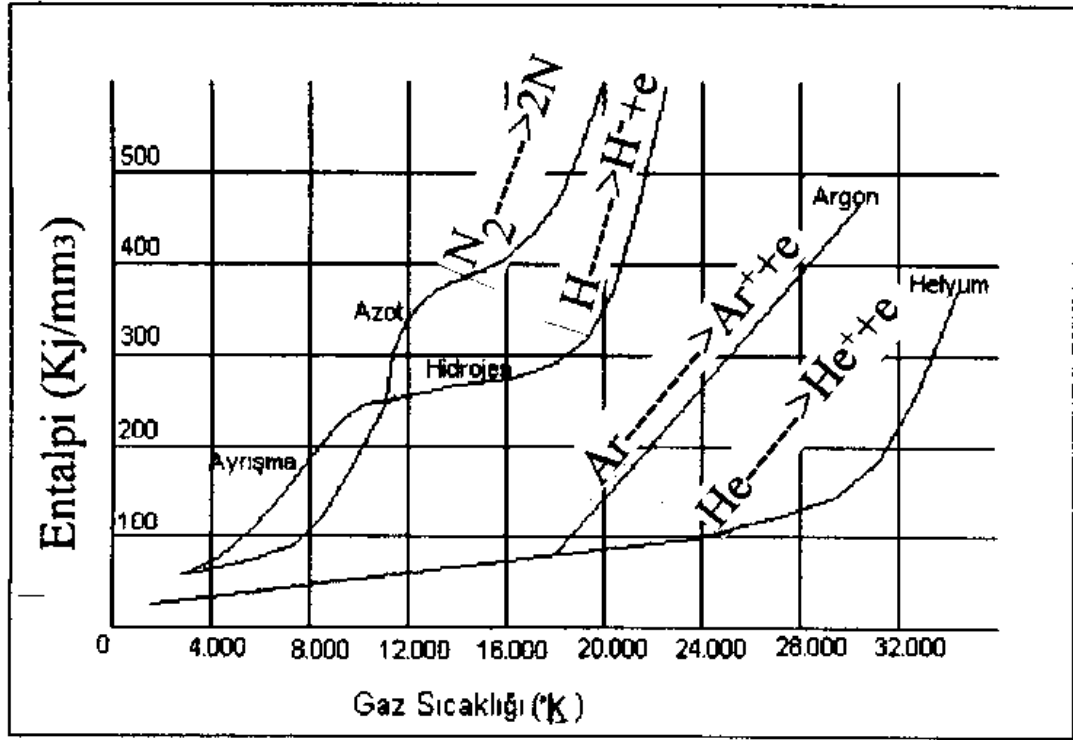
Plazma gazının fonksiyonu püskürtülen malzemeyi parçacıkları hızlandırmak ve kaplama yüzeyine taşımaktır. Ayrıca parçacıkların etrafını sarma ve atmosferin kimyasal etkisinden sıcak yüzeyi koruma görevi de vardır. Plazma sprey kaplama teknolojisinde kullanılan gazlar farklı ısı kapasiteleri, farklı iyonlaşma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

Kaplama prosesinde kullanılan azotun disasosyonu 5000°K'de başlar ve 9000°K' de %95 tamamlanırken, iyonlaşması ise 8000°K de başlayıp 20000-23000°K'de bitmektedir. (Şekil 3.3.) 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 sprey partiküllerin etrafını sararak 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 yaklaşık 22000°K'de tamamlanır. Ar, He gibi bir atomlu gazların entalpisı, H₂, N₂ 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 3.5.'de verilmiştir[4].



Şekil 3.5. Değişik gazlara ait sıcaklık-entalpi ilişkisi[4]

Şekil 3.5.'te 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 3.1' de verilmiştir[4].

Tablo 3.1. APS Sisteminde Kullanılan Bazı Gaz Spesifikasyonları [4]

Toz Türleri	Nozul Tipi	Toz Besleme lb/s	Plazma Gazları			DC (A)	DC (V)	Altlığa uzaklık (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

3.1.2.3. Toz Besleme Ünitesi

Ulaşılan yüksek proses sıcaklıkları sayesinde plazma sprey 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 sprey tekniği ile kaplama yapmak mümkündür. Kaplamada kullanılan farklı malzeme ve farklı boyutlu tozlar kimyasal bileşimlerine, tane boyutuna ve kullanım alanlarına göre sınıflandırılır. 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 sprey 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 [4].

Plazma gazı içerisinde ergiyen yada yarı ergiyen partiküller altlık yüzeyine çarptıkları anda hızla deforme olurken hızla soğuyarak katılaşır yüzeye yapışırlar. Yarı ergimiş partikül lamelli tabakalar oluşturur.

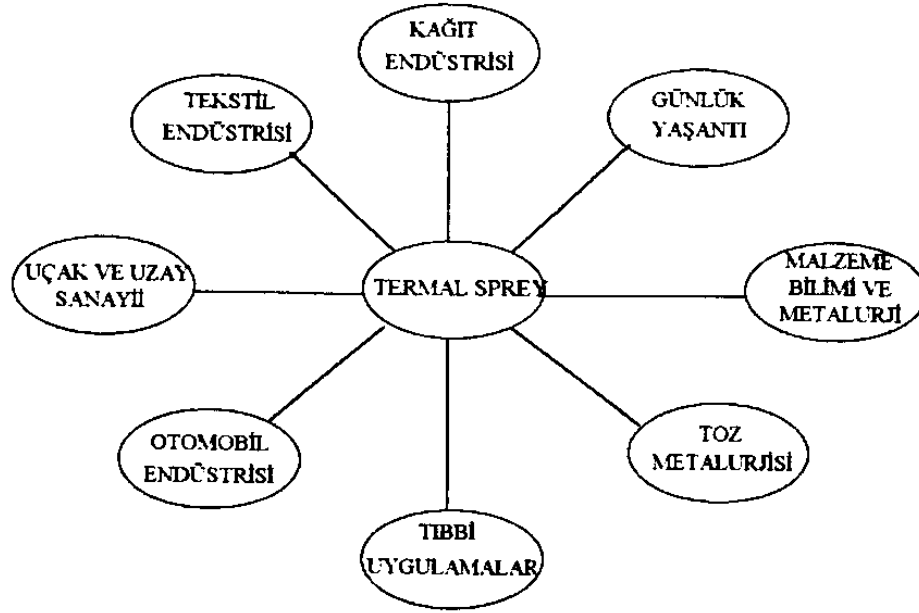
Plazma üfleçlerinin ihtiyaç duyduğu enerji düşey karakteristikli akım üreteçlerince sağlanır. Plazma üfleçlerinin tutuşturulması genellikle iki yöntemle olur. Birincisi kısa devre tutuşma yöntemidir. Bu yöntemde anot ile katot birbirine temas ettirilip, tutuşma olduktan sonra anot-katot arası açılır 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[4].

3.2. Endüstriyel Uygulama Alanları

Özellikle plazma sprej 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 sprej yöntemi malzemelerin kaplanması yanında aşınma, ısınma ya da korozyon sebebiyle deforme olmuş alanların tamirat işlerinde de kullanılır. Böylece malzemelerin kullanım ömrü uzamaktadır. Plazma sprej ile kaplanmış malzemelerin bazı kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir, (Şekil 3.7).

- Uçak ve uzay endüstrisinde yüksek sıcaklığa karşı, türbin kanatçıklarında, yanma odasında, pervane platformlarında termal bariyer kaplamaları olarak,
- Matbaa ve kağıt endüstrisinde, kesme bıçaklarında ve hadde silindirlerinde aşınmaya karşı, makina imalat endüstrisinde sürtünme ve aşınmaya maruz kalan hareketli makina elemanlarında,
- Tekstil endüstrisinde özellikle bobin ve çözgü makinaları, katlama, büküm makinaları, ipliğin hızla geçtiği iplik kılavuzlarında aşınmaya karşı, termik santraller, gaz ve dizel türbinlerinde, uçak motorlarındaki türbin palelerinde erozif aşınmaya karşı,

- İçten yanmalı motorların yanma odasını oluşturan elemanlarında (piston, subap, silindir kapaklarında ve benzeri alanlarda termal bariyer olarak kullanılmaktadır[28].



Şekil 3.7. Termal spreyn genel kullanım alanları [28]

BÖLÜM 4. TEL VE FİBER TAKVİYESİ

4.1. Giriş

Fiber ve ince tel takviyesi son yıllarda bulk malzemelerin güçlendirilmesinde başarıyla uygulanmıştır. Bu çalışmada, plazma spreycaplamaların fiber ya da ince tel ile güçlendirilmesi irdelendi. Çıkış noktası; sürekli fiber takviyesinin kompozit malzemelerde oluşturduğu avantajları, bu kez plazma spreyle üretilmiş seramik kaplamalarda elde etmektir.

4.2. Fiber Takviyesinin Getirdiği Avantajlar

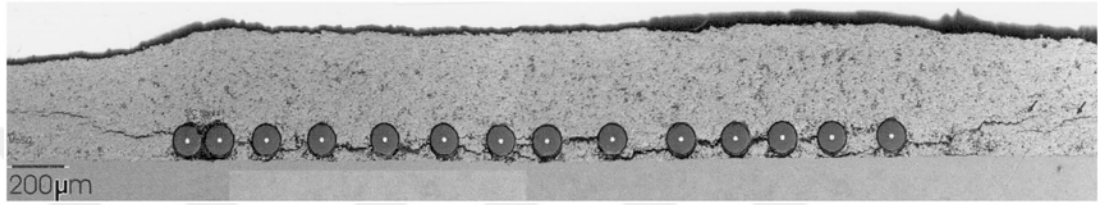
Tablo 4.1.'de görüldüğü gibi, fiber malzemeler tüm mekanik özellikler açısından kitlesel malzemelere karşı önemli üstünlükler taşımaktadır. Bunun nedeni ince yapılarından dolayı iç yapı hatalarının minimize edilmiş olmasıdır. Bu durum fiberleri ideal güçlendirici malzemeler kılmaktadır. Fiber takviyesi tek yönlü yapılabildiği gibi, çok yönlü olarak da gerçekleştirilebilir. Yada fiberler kısa parçalar halinde kesilerek visker şeklinde de uygulama alanı bulabilmektedir. Visker uygulamasında sürekli fiber uygulamasına göre daha iyi mekanik özellikler elde edilebilmektedir. Sürekli fiber uygulamasında güçlendirme tek yönde ya da çok yönlü sarım yapılabilirse tek düzlemde mümkün olabilmektedir. Üçüncü eksen de meydana gelebilecek etkilere karşı herhangi bir takviye söz konusu değildir ama viskerler yapı içerisinde her yöne dağılabildiğinden üç boyutta da güçlendirme gerçekleştirir.

Tablo 4.1. Fiber ve kitlesel malzemelerin karşılaştırılması[29].

Malzeme	Elastisite Modülü (GPa)	Gerilme Direnci (Gpa)	Yoğunluk (g/cm3)	Spesifik Modül(10^9 Nm/kg)	Termal Genleşme Katsayısı($C \cdot 10^{-6}/^{\circ}K$)	Isıl İletkenlik Katsayısı($W/m^{\circ}K$)
Fiberler						
E-glass	72,4	3,50	2,54	28,5	4,8	1,04
S-glass	85,5	4,6	2,48	34,5		
1. Tip Karbon (Yüksek Elastisite Modülünde)	390	2,1	1,9	205	7-12 (radyal),-0,5-1,2(paralel)	105
2. Tip Karbon (Yüksek Gerilme Direncinde)	240	2,9	1,77	135,6	7-12(radyal),-0,1-0,5(paralel)	24
3. Tip Karbon	190	2,6	1,76	108		
Bor	385	2,8	2,63	146	5,1	
Silisyum Karbür (Tungsten Üzerinde)	400	3,5	3,5	114		
Silika	72,4	5,8	2,19	33	0,6	
Tungsten	414	4,2	19,3	21		
Berilyum	240	1,3	1,83	131		
PBT (Isıl İşlem Görmüş)	331	4,2	1,58	209		
Kevlar-49	130	2,8	1,45	87	59(radyal), -2(paralel)	0,04
Kevlar-29	60	2,8	1,44	42		
Spektra-900(PE)	117	2,6	0,97	120		
Spektra-1000	172	3	0,97	180		
Konvensiyonel Malzemeler						
Çelik	210	3,34-2,1	7,8	26,9	10,14	
Alüminyum Alaşımları	70	0,14-0,62	2,7	25,9		
Cam	70	0,7-0,21	2,5	28		
Tungsten	350	1,1-4,1	19,3	18,1		
Berilyum	300	0,7	1,38	164		

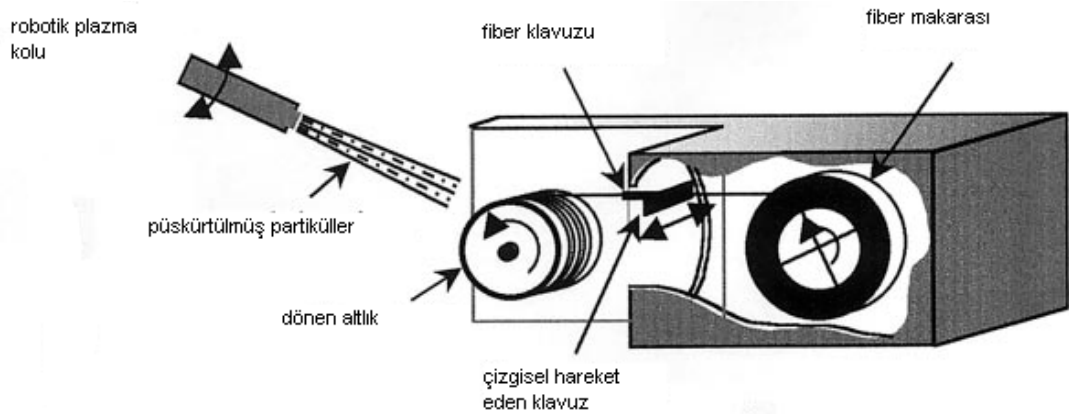
4.3 Bazı Uygulamalar

- MoSi₂ matrisi içerisinde Sigma SiC sürekli fiberleri kullanılarak atmosferik plazma sprey yöntemi ile yapılan çalışmada elde edilen numunelerdeki çatlama problemleri Şekil 4.1 de görülmektedir[30].



Şekil 4.1. MoSi₂ matrisi içerisinde Sigma SiC sürekli fiberleri kullanılarak atmosferik plazma sprey yöntemi ile yapılan kaplama [30]

- Al-ağ. %12 Si matrisli SiC ve paslanmaz çelik sürekli fiber takviyeli kompozit kaplama için geliştirilen bilgisayar kontrollü tel sarma mekanizması Şekil 4.2’ de görülmektedir.[31]

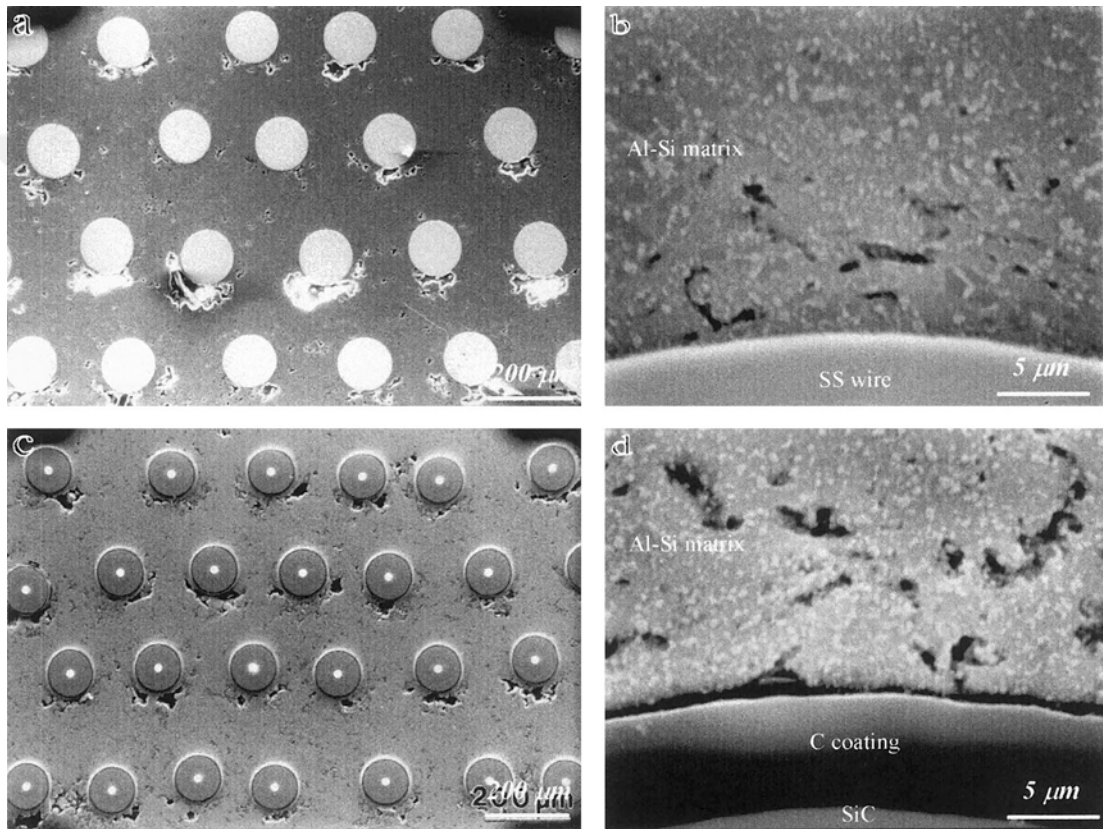


Şekil 4.2. Bilgisayar kontrollü tel sarma sistemi [31]

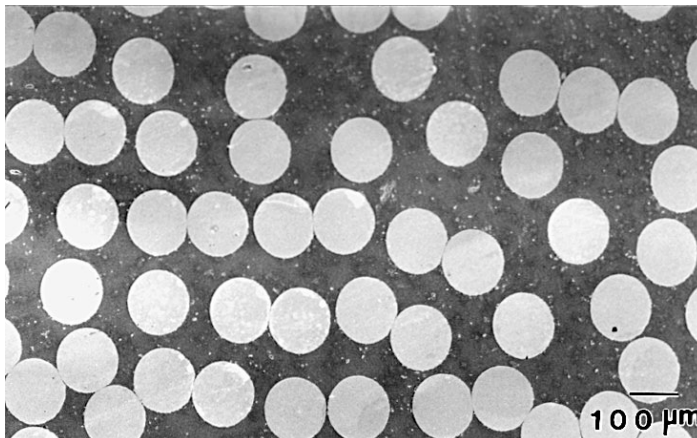
Yukarıdaki yöntemle üretilmiş kompozit malzemelerin mikroyapı görüntüleri aşağıda görülmektedir. Çalışmada 15-107 μm çapında SiC ve 120 μm çapında paslanmaz çelik fiberler kullanılmıştır. SiC fiberin çekirdeği 14 μm çapında W’ dan

oluşmaktadır ve üzerinde 5 μm kalınlığında C kaplama mevcut olup, mikroyapıları Şekil 4.3 de görülmektedir.

- Vakum sıcak presleme ile üretilmiş Al matrisli sürekli Mo fiber takviyeli kompozitin mikroyapısı Şekil 4.4.'de verilmiştir. Çalışmada 150 μm kalınlığında sürekli Mo fiberleri kullanılmıştır [32].



Şekil 4.3. Al-ağ. %12 Si matrisli SiC ve paslanmaz çelik sürekli fiber takviyeli kompozit



Şekil 4.4. Mo sürekli fiber takviyeli Al matrisli kompozit malzemenin mikrografı [32]

4.3.1 Tel Takviyeli Süper Alaşımlar

Tel takviyeli süper alaşımlar yüksek sıcaklık uygulamaları için geliştirilen kompozitlerdir. Tungsten, tantalyum, molibden, niobyum alaşımlarından çekilen teller süper alaşımların pekiştirilmesinde kullanılırlar. Matris malzemesi olarak nikel ve kobalt esaslı alaşımlarla beraber diğer süper alaşımlarda kullanılmaktadır. Yüksek mukavemet ve modüllü refrakter karakterli teller süper alaşımların yüksek sıcaklıklardaki mukavemet ve modülünü arttıırırlar. Tel takviyeli kompozitlerin dezavantajı, pekiştirici tellerin yoğunluklarının yüksek olmasıdır. Bunun yanı sıra kompozitin üretimi sırasında bileşenler arasındaki reaksiyonlardan kaynaklanan bazı problemlerle karşılaşılır. Bu reaksiyonları 3 grupta toplamak mümkündür;

- a- Difüzyon sonucu tel çevresinde yeniden kristalleşmiş bir bölgenin oluşumu,
- b- Katı eriyik oluşumu ve
- c- Fiber çevresindeki matriste ikinci bir fazın çökmesi v.b.

Bu reaksiyonlar fiber mukavemeti ile kompozitin çekme ve darbe mukavemetini etkiler. Süper alaşımlardaki alaşım elementleri genellikle tellerle reaksiyona girer. Matrisin reaktivitesi düşürüldüğünde kompozitin mekaniksel özelliklerinde gelişme sağlanabilir. Üretim sırasında matristeki alaşım elementlerinin soğuk çekilmiş tellere difüzyonu sonucu yeniden kristalleşme sıcaklığı düşerek tel çevresinde yeniden kristalleşmiş gevrek bir bölge oluşur ve kompozit malzemenin darbe mukavemeti düşer. Matris bileşimi ve empürite miktarının kontrollü, difüzyon önleyicilerinin kullanılması ve uygun üretim tekniklerinin seçilmesiyle tellerdeki yeniden kristalleşmenin ve ara yüzey reaksiyonlarının minimum düzeye düşürülmesi mümkündür. Kompozit malzemenin üretim tekniğinin seçilmesi kontrol reaksiyonlarına göre planlanmalıdır. Ergimiş metalin filtrasyonu, karışık şekilli parçaların üretim açısından tercih edilebilir. Ancak üretim sıcaklığının yüksek olması nedeniyle difüzyon hızı ve ara yüzey reaksiyonları aktive edileceğinden matrisin reaktivitesinin düşük olması gerekir. Pekiştiricilerin difüzyon önleyicilerle

kaplanması, döküm süresinin mümkün olduğu ölçüde kısa tutulması ara yüzey reaksiyonlarının önlenmesi yönünden önemlidir. Tel takviyeli süper alaşımların üretiminde toz metalurjisi yöntemi kullanılmaktadır. Sızdırma tekniğine oranla daha düşük sıcaklıklarda üretim yapıldığından ara yüzey reaksiyonları minimum düzeyde tutulabilir. Toz halindeki matris metalinin hacmen % 40-50 oranında pekiştirici ile kuvvetlendirilmesi mümkündür.

Tungsten telleriyle pekiştirilmiş kobalt esaslı alaşımlar, W-3Re telleriyle pekiştirilmiş Cb - Ti - Cr - Al ve Cb- Ti- Cr- Al- V alaşımları, W-Hf-C ve W-Re-Hf-C tellerinin kullanıldığı diğer süper alaşımlar yüksek sıcaklıkta (1100-1200°C) çalışan türbin kanatlarında kullanıma potansiyeline sahiptir.

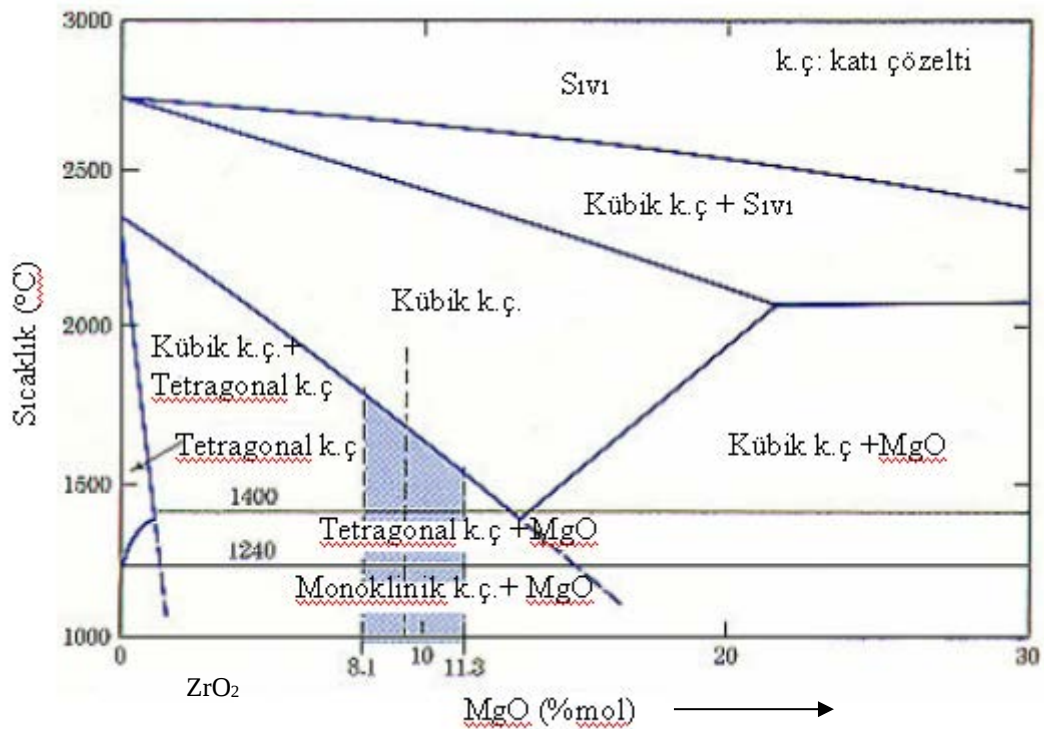
TZm molibden telleri (TZm; % 0.45 Ti, % 0.085 Zr, % 0,031 C içeren molibden telinin ticari adıdır) nikel esaslı süper alaşımların ve tungstenin pekiştirilmesinde kullanılır. TZm telleriyle pekiştirilmiş tungsten kompoziti roket nozüllerinde kullanılır [33].

4.3.2 ZrO₂-MgO sistemi

ZrO₂-MgO sistemine ait faz diyagramı Şekil 4.5'de verilmektedir. Bu sistem pek çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Grain tarafından çizilen ve en güvenilir olarak kabul edilen faz diyagramında kübik katı eriyik ve tetragonal katı eriyik bölgeleri teknolojik açıdan önemlidir .

ZrO₂-MgO denge diyagramı incelendiğinde, MgO'in t-ZrO₂ (tetragonal) fazında daha fazla çözünürlüğe sahip olduğu ve sıcaklık arttıkça çözünürlükte az da olsa artış olduğu, 1400 °C'de %1.7 mol gibi maksimum değerine ulaştığı görülmektedir. 1400 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda k-ZrO₂ katı çözeltisi kararlı hale gelir. Aynı sıcaklıkta % 14 mol (ağ. ~ % 5) MgO içeren bileşimde bir ötektoid reaksiyon gerçekleşir. 1400 °C'nin üzerinde bu ötektoid bileşimde homojen bir florit yapıya sahip k-ZrO₂ (kübik) katı çözeltisi bulunur ve bileşim aralığı sıcaklıkla artar [34].

ZrO₂-MgO sisteminde k-ZrO₂ ve t-ZrO₂ katı çözelti faz alanları kullanılarak farklı bileşimlerde ZrO₂ alaşımları üretilmektedir. Ötektoid parçalanma reaksiyonu çekirdekleşme kontrollüdür ve k-ZrO₂ katı çözeltisi, 1400 °C'nin altında MgO ve ZrO₂ bileşenlerine ayrılmaktadır. Bu reaksiyonla boru şekilli MgO ve sıcaklığa bağlı olarak t-ZrO₂ veya m-ZrO₂ (monoklinik) fazı büyümeye başlar. Bununla beraber MgO'nin büyümesi zor olduğundan; ötektoid reaksiyon sadece tane sınırlarında meydana gelir. Ötektoid parçalanma reaksiyonu esnasında, δ -Mg₂Zr₅O₁₂ gibi düzenli bir arabileşik oluşumu da söz konusudur. Özellikle ötektoid ve ötektoid altı bileşimlerde mikrodomain (mikron büyüklüğünde bölgesel faz oluşumları) olarak oluşan bu faz, malzeme tokluğunu önemli oranda artırır. 1240 °C'nin altındaki sıcaklıklarda ise t-ZrO₂ fazı yerine m-ZrO₂ ile MgO'nin beraber bulunduğu bir bölge mevcuttur.



Şekil 4.5 ZrO₂-MgO sistemine ait faz denge diyagramının ZrO₂ zengin kısmı [34]

tam stabilize edilmiş zirkonya (TSZ) veya kısmen stabilize edilmiş zirkonya (KSZ) tipi seramik malzeme üretmek için k-ZrO₂ veya k-ZrO₂+t-ZrO₂ faz alanlarında sinterleme (katı çözeltiye alma) işlemi uygulanır ve daha sonra hızlı soğutma işlemi

gerçekleştirilir. Soğutma esnasında ötektoid parçalanma reaksiyonu gerçekleşmez ve diyagramda gösterilen fazlar oluşmaz. Zira ötektoid reaksiyon için gerekli itici güç, belirtilen sıcaklıklarda çok düşüktür. Reaksiyonun oluşumu ve dengeye erişim kinetiği için çok uzun sürelerle ihtiyaç duyulur [34] .

4.3.3 KSZ Oluşum Mekanizması

KSZ esaslı seramik malzeme üretiminde kullanılan başlangıç tozları genellikle yüksek saflıktaki ZrO_2 ve ince boyutlu stabilleştirici oksitlerdir. Stabilizasyon için kullanılan oksitler sisteme daha yüksek oranda homojenizasyon elde etmek amacıyla karbonatlar şeklinde ilave edilmektedir. Başlangıç tozlarındaki ve özellikle ZrO_2 'deki temel empürite, SiO_2 'dir. SiO_2 , stabilleştirici oksitlerle reaksiyona girerek k- ZrO_2 matriksin destabilizasyonuna neden olmaktadır. SiO_2 'nin olumsuz etkilerini azaltmak için sisteme çeşitli ilaveler yapılmaktadır. Mg-KSZ, üstün termal ve mekanik özelliklere sahiptir ve özel bir üretim yöntemi sayesinde dönüşüm toklaşmış seramikler içinde en tok malzeme olarak üretilebilir[34]. MgO dan başka CaO , Y_2O_3 , HfO_2 , ThO_2 , LaO_2 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Eu_2O_3 , Sc_2O_3 , Yb_2O_3 gibi bir çok stabilleştirici mevcuttur. MgO'in diğer stabilleştirici oksitlere nazaran daha ucuz ve bol bulunması bu çalışma için tercih nedenidir.

Dönüşüm toklaşması: bir malzemede mevcut çatlakları ilerleten itici gücü azaltan ve gerilmenin neden olduğu bir faz dönüşümü esasına dayanan bir prosestir. Bu enerji absorblayıcı proses, bir çeşit plastik deformasyon olarak düşünülebilir. Zira uygulanan yüke karşı bir şekil değişimi söz konusudur. Bugün için dönüşüm toklaşmasının başarıyla uygulandığı tek malzeme, ZrO_2 'dir. ZrO_2 'de t-m faz dönüşümüyle üretilen hacim değişikliği ve kayma gerilmesi, çatlak ilerlemesini engelleyerek malzemenin kırılmaya direncini artırmaktadır.

Normalde yüksek sıcaklıklarda t- ZrO_2 içeren bileşimler, soğutmada m- ZrO_2 'ye dönüşecektir. t- ZrO_2 tanesinin m- ZrO_2 'ye dönüştüğü sıcaklıkta olduğunu düşünelim. Faz dönüşümü, partikülün hacmini artıran ve şeklini değiştiren dönüşüm genlemelerine yol açar. Eğer tane, izole edilmiş halde ise, çekirdekleşme şartlarını sağlar sağlamaz dönüşecektir. Bununla beraber tane k- ZrO_2 gibi bir matrikste

gömülmüş halde ise, dönüşümün karşısında olacak ve tane ile taneyi saran matriks, bir gerilme enerjisi üretecektir.

Partikülün sıkışık halde olmasının neden olduğu gerilme enerjisi, sistemin serbest enerjisine ekstra bir terim şeklinde ilave olarak dönüşümün karşısında olacak ve dönüşümü daha da zorlaştıracaktır. Böyle bir durumda dönüşümün gerçekleşebilmesi için sistem, daha düşük bir sıcaklığa aşırı soğutulmalıdır. Zira aşırı soğutma, dönüşüm için gerekli kimyasal itici gücü artırmaktadır. Dolayısıyla t-ZrO₂ fazının dönüşmeden kalması, dönüşüm toklaşması için temel şarttır. t-ZrO₂ fazının oda sıcaklığında dönüşmeden muhafaza edilmesi tane boyutu ve alaşım içeriği gibi birçok mikroyapısal ve kimyasal faktörün kontrol edilmesiyle mümkündür. ZrO₂'de dönüşüm toklaşmasına neden olan birçok mekanizma vardır ki; en önemlileri gerilmenin neden olduğu dönüşüm toklaşması ve mikroçatlamayla dönüşüm toklaşması mekanizmalarıdır.

Saf ZrO₂'de 1100 °C'de meydana gelen m-t faz dönüşümü seramik malzemede hacim değişmesine neden olmaktadır. Soğuma sırasında t-m geçişi sonucu meydana gelen %7 oranındaki hacim büyümesi, seramik malzeme içinde iç gerilmelere ve çatlamalara sebep olmaktadır. Bu özellik Zr'nin ticari olarak üretilebilmesini engellemektedir. ZrO₂'nin ticari olarak üretilebilmesi için kararlı hale getirilmesi yani stabilize edilmesi gerekmektedir. Stabilizasyonda, düşük sıcaklıklarda k-ZrO₂ fazı kararlı hale gerilir. Stabilize edici olarak ilave edilen oksitler (CaO, Y₂O₃, HfO₂, ThO₂, LaO₂, CeO₂, Nd₂O₃, Sm₂O₃, Gd₂O₃, Eu₂O₃, Sc₂O₃, Yb₂O₃) t-ZrO₂ çökeltilerinin mevcut olduğu k-ZrO₂ yapısını stabilize ederler ve t-m faz dönüşümünün neden olduğu hacim artışı önemli oranda azaltılır.

k-ZrO₂ fazını stabilize etmek için kullanılan alaşım oksitleri, ZrO₂'deki faz dönüşüm sıcaklıklarını düşürücü etki yapmaktadır. Böylece k- ZrO₂ ve m- ZrO₂ (veya t- ZrO₂) fazlarının karışımından meydana gelen bir yapı elde edilmektedir [11].

BÖLÜM 5. HASAR MEKANİZMALARI

5.1 Giriş

Hasar mekanizması altlık ile kaplamanın termal genleşme düzensizlikleri, uygulanan termal gradyentler, mekanik aşırı yüklemeler, oksidasyon, faz değişiklikleri, termal şok, kalıntı gerilmeleri, mekanik ve termal yorulma, yüksek sıcaklık korozyonu, aşınma ve sürünme mekanizmaları şeklinde gerçekleşmektedir .

5.2 Termal Şok

Yüksek sıcaklıklarda kimyasal ve mekanik denge, seramiklerin temel avantajları arasındadır. Malzemelerin yüksek sıcaklıkta kullanımı yüksek termal gerilmelere sebep olan hızlı soğutma ve ısıtma gerektirir. Dolayısıyla bu sıcaklıklarda malzeme ciddi sorunlarla karşı karşıyadır.

Seramiklerin termal şok davranışının açıklanabilmesi için malzemelerin kırılma mekaniği, visko-elastik davranışı ve termofizik gibi parametreler hakkında bilgiye ihtiyaç vardır. Ayrıca parça şekli, termal ve mekanik özellikleri de son derece önemlidir.

Bir cisme su verildiğinde sadece yüzeyi soğur, iç kısmı ise sıcak kalır. Bu yüzden, termal genleşmeden dolayı yüzey tabakasının çekilmesi, daha sıcak olan iç parça tarafından önlenir. Böylece çekme gerilmesine maruz kalan parçada çatlak oluşur. Malzemenin çatlak ucundaki kritik gerilme yoğunluk faktörü yeteri kadar büyükse, önceden mevcut çatlaklar veya kusurlar aşılır ve çatlak ilerlemesi görülür. Ayrıca sınır çatlağı merkez çatlağından önce tahrip olacaktır. Hızlı ısıtma durumunda ise

kaplama numunesinin yüzeyi basma gerilmesinin etkisi altındadır ve plastik deformasyon oluşur.

Gerilmelerden dolayı oluşan mikro çatlaklar, tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşüm sırasında oluşan çatlaklarla beraber malzemenin tahribatına neden olur [7].

Oluşan bu tür çatlaklar numune yüzeyine diktir ve ayrılmaya sebep olan çatlaklar özellikle plazma spreyci kaplamalarda oldukça sık görülür. Tabaka kalınlığının artmasıyla, yüzey sıcaklığı artar. Isı akışındaki artışla çatlayan alan da artar ve sonuçta dikey çatlaklar kaplama merkezine doğru ilerler. Belirli bir derinlikten sonra numune yüzeyine paralel olacak şekilde sapar.

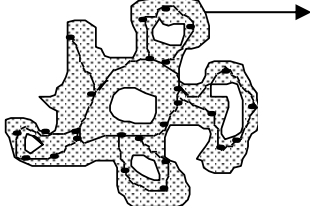
Kritik yüzey sıcaklığı numuneden ve ısıtma hallerinden bağımsızdır. ZrO_2 , 1500°K kadar yüksek sıcaklıklarda termal stabildir ve üniform ısıtma halinde kırılmaz. FGM’(fonksiyonel tabakalı malzeme) in ısı direnç özelliği kritik sıcaklıkla belirlenir.

FGM’in kırılma mekanizmasında, sünek/gevrek geçişinin metal fazının çok bağıllılığıyla doğrudan ilişkili olduğu bulunmuştur. Kırılma mekaniğinde metal fazının Betti numarası ve termal iletkenliği önemli bir yer tutar. Kırılma enerjisi, metal fazının çok bağıllılığının artmasıyla artar .

Betti sayısı görüntü analizinden yararlanılarak parlatılan kesitten saptanır ve elektrik iletkenliği ise sinterlenen bloklardan kesilen dikdörtgen şeklindeki çubuklardan probe metoduyla ölçülür. Betti sayısı, kol ve düğüm sayısı dikkate alınarak (Şekil 5.1.) şu formülle hesaplanabilir:

$$P = b - n + 1 \quad (5.1.)$$

Burada; P: Betti sayısı, b:kol sayısı, n:düğüm sayısıdır [7].



Şekil 5.1. Kol ve düğüm sayısını gösteren şema [7]

Termal yorulma karakteristiklerinin belirlenmesi açısından standart etkin termal iletkenlik son derece yararlıdır. Etkin termal iletkenlik : k_{eff}

$$k_{eff} = \frac{q}{[(T_{ws} - T_{wb}) / t_b]} \quad (5.2.)$$

ile hesaplanır.

q : numunelere yüklenen ısı flaksı, T_{ws} : numunenin üst yüzey sıcaklığı, T_{wb} : numunenin alt yüzey sıcaklığı ve t_b : ise numune kalınlığıdır. Standartlaştırılan etkin termal iletkenlik ise;

$$\bar{k}_{eff} = k(N)_{eff} / k(1)_{eff} \quad (5.3.)$$

$k(N)_{eff}$, N : döngü sonrası termal iletkenlik ve $k(1)_{eff}$: ilk ısıtmadaki etkin termal iletkenliktir [7].

Termal şok şiddetinin bir ölçüsü de Biot sayısı olarak isimlendirilen boyutsuz parametredir. Biot sayısı:

$$\beta = hL / \lambda \quad (5.4.)$$

Burada L cismin boyu, h (sabit) ısı transfer katsayısı olup, en kötü durum (maksimum termal gerilmenin olduğu durum) $\beta = \infty$ olduğu anda elde edilir. Mümkün olan diğer sınır hali, yüzeyde sabit bir ısıtma hızıdır.

$$\partial T / \partial t = \text{sabit} \quad (5.5.)$$

$$\tau_o = L^2 / \kappa \quad (5.6.)$$

ise sıcaklık alanının kararlı hal koşullarında dönüşümünü sağlar ve termal şok yüklemesinin bir ölçümüdür. Termal şok yüklemesi boyunca üretilen termal gerilmeler genellikle lineer termo-elastikiyet teorisinin uygulanmasıyla hesaplanır. Bu teori, sıcaklık değişiminden kaynaklanan ve zamana bağımlı gerilme ve genlemelerin olduğu yerdeki statik teoridir.

Su verme durumunda cismin yüzeyinde oluşan en yüksek çekme gerilmesi, termal gerilmelerin detaylı analizi ile tespit edilir:

$$\sigma = \alpha E \Delta T f(\beta) \quad (5.7.)$$

ΔT : Sıcaklık farkı; α : termal genleşme katsayısı, E : elastikiyet modülü ve $f(\beta)$: cismin geometrisine ve biot sayısına bağlı bir ifadedir.

$$f(\beta) = \begin{cases} \beta = \infty & \text{ise } 1 \\ \beta < 1 & \text{ise } \alpha\beta \end{cases} \quad (5.8.)$$

Burada en kötü durum $\beta = \infty$ olduğu an olup, maksimum termal gerilmeler üretilir.

$$\sigma_{\max} = \alpha E \Delta T \quad (5.9.)$$

4. 7. ve 8. denklemlerle düşük termal gerilmeler elde edilir. Düşük termal gerilmeler, yüksek termal iletkenlik ile küçük parça boyutu, küçük elastisite modülü ve küçük α ile sağlanır.

Sabit bir ısıtma hızıyla artan maksimum yüzey gerilmesi ise;

$$\sigma = - C \alpha E K dT / dt \quad (5.10.)$$

ile hesaplanır. Burada E elastisite modülü, C cismin geometrisine bağlı bir faktördür[7].

5.2.1. Termal Şok Kırılma Mekanizmaları

Seramiklerdeki tahribatlar, mikroçatlaklar, boşluklar ve homojensizliklerden kaynaklanır. Gerilme şiddet faktörü;

$$\kappa = \sigma \sqrt{\pi a} Y \quad (5.11.)$$

ile belirlenir.

Burada a çatlak boyu, Y kusur tipine bağlı bir geometri faktörüdür. Çatlak büyüme davranışı, sistemin serbest enerjisi veya gerilme şiddeti faktörüyle incelenebilir.

Dış yük uygulanmaksızın oluşan termal şok durumundaki enerji (W_{tot}), gerilme enerjisi (W_{el}) ve çatlak yüzey enerjisinin (W_s) toplamıdır. Yani:

$$W_{tot} = W_{el} + W_s \quad (5.12.)$$

Şayet malzeme sabit bir spesifik çatlak yüzey enerjisine (δ) sahipse, çatlak yüzey enerjisi, çatlak boyu a 'nın lineer bir fonksiyonudur [7].

$$W_s(a) = 2 a \delta \quad (5.13.)$$

Gerilme şiddet faktörü (κ), kırılma tokluğu (K_c) gibi kritik bir değeri aşarsa çatlak çoğalması oluşur. Termal şok halleri altında şekil değişimi kontrol edilirse, çatlak büyümesi için gerekli itici kuvvetin önüne geçilir ve böylece çatlak ilerlemesi durdurulabilir. Termal şok zamana bağlı olan bir geçiş olayıdır. Kısa zamanda sıcaklık değişir ve buna bağlı olarak termal gerilmeler ve gerilme şiddet faktörü artar.

Böylece ΔT 'de çatlak boyu için kırılma tokluğu aşılar ve çatlak büyür. Başlangıç çatlak uzunluğuna bağlı olarak çatlak büyümesinin iki modu vardır ve bunların ayırt edilmesi zorunludur.

Birincisi $a < a_m$ ise çatlak kararsız büyür. $a > a_m$ ise stabil olarak büyüyecektir ve $K < K_c$ ise derhal durdurulur. Anstabil büyüyen çatlak sayısı artan ΔT ile artar ve en son ulaşılan çatlak boyu, daha büyük ΔT değerleri için hemen hemen sabit kalır. Çünkü çatlak sayısı arttıkça harcanan genleme enerjisi artar [7].

5.2.2 Termal Şok Parametreleri

Termal şoktan dolayı oluşan çatlak büyümesinden kaçınmak için σ_c değerinin üzerinde bir gerilme uygulanmamalıdır. Çünkü α ve E termal direnç parametresiyle ters orantılıdır. Aşağıda iki farklı Biot sayısı için verilmiş, termal direnç parametreleri görülmektedir.

$$R = \frac{\sigma_c}{\alpha E}, \quad \beta \gg 1 \quad (5.14.)$$

$$R^y = \frac{\sigma_c \lambda}{\alpha E} = R\lambda, \quad \beta \leq 1 \quad (5.15.)$$

≤ 1 Biot sayıları için termal iletkenlik (λ) etkisi yok edilebilir ve sıcaklık değişimiyle termal gerilmeler önemli ölçüde azaltılabilir. Termal şok kırılmasını azaltmanın diğer bir yöntemi de poroziteli yapı elde etmektir [7]. Poroziteli yapıdaki boşluklar termal etki ile oluşan genleşme ve büzülme durumlarında kütlelerin kaçabileceği alanlar olup, termal gerilmeleri düşürmektedir.

5.2.3. Çatlak İlerleme Mekanizmaları

Çatlaklı bir malzemeye, yeter seviyede bir gerilim uygulandığında, çatlağın kararsız hale gelebilmesi için $K=K_c$ denkleminin sağlanması gereklidir. Burada K, gerilim şiddet faktörü ve K_c ise kırılma tokluğudur. Cam gibi gevrek malzemelerde düşük tokluk (G_c) ve kırılma tokluğu (K_c) değerlerine sahip olduğundan kolay çatlarlar. Sünek malzemeler ise, yüksek G_c ve K_c değerlerine sahiptirler ve ani kırılmaya daha dirençlidirler. Aşağıda sünek ve gevrek malzemeler için kırılma mekanizması incelenmiştir.

5.2.3.1 Sünek Yırtılma

Çatlaklı sünek, diğer bir eğişle büyük miktarlarda plastik deformasyona uğrayabilen bir malzemeye, yiter seviyede bir yük uygulandığında çatlaktan başlayarak bir kırılma meydana gelebilir. Kırık yüzey incelendiğinde, yüzeyin oldukça pürüzlü olduğu görülür bu durum kırılma için büyük miktarda enerji harcandığını belirtir.

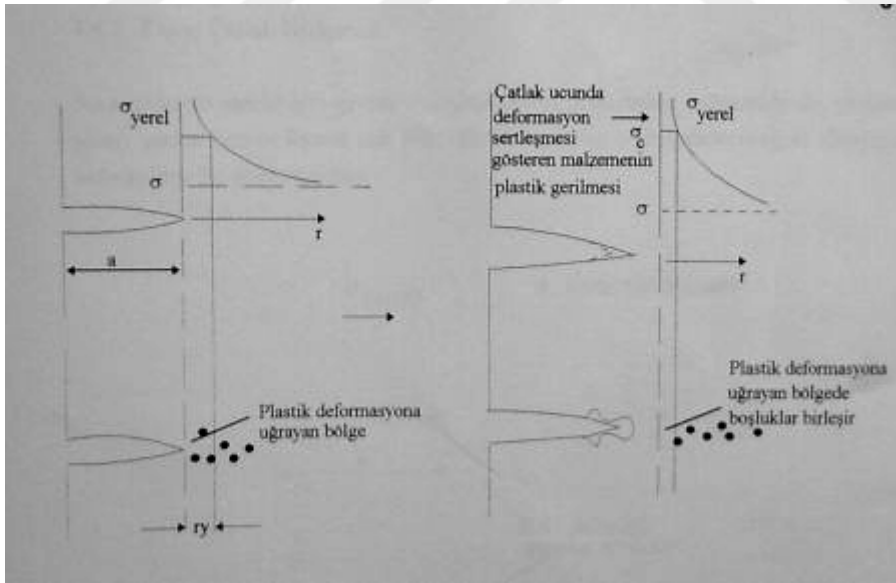
Çatlağın gerilim yoğunlaşmasını arttırıcı yönde etki yapması nedeniyle, çatlakla yakın bölgelerdeki gerilim (σ_{yerel}) malzemeye uygulanan gerilimden (σ) daha büyük olur. Matematiksel analizler sonucu, elastik malzemelerde bulunan keskin bir çatlak ucundaki yerel gerilme (σ_{yerel});

$$(\sigma_{yerel}) = \sigma + \sigma \sqrt{\frac{a}{2r}} \quad (5.16)$$

olarak bulunmuştur. Çatlak ucuna yaklaştıkça, yerel gerilim artar, çatlak ucundan r_y mesafede σ_a akma gerilimine ulaşır ve bu bölgede plastik akış meydana gelir (Şekil 5.1). r_y mesafesi, Denklem 5.16, $(\sigma_{yerel}) = \sigma_a$ eşitliğine göre yazılarak bulunabilir. r_y 'nin, çatlak uzunluğu a ' ya kıyasla çok küçük olduğu varsayılırsa;

$$r_y = \frac{(\sigma_a^2 a)}{2\sigma^2 a} = \frac{K^2}{2\sigma^2 a} \quad (5.17)$$

bağıntısı çıkartılabilir.



Şekil 5.2. Sünek yırtılma mekanizması ile çatlak ilerlemesi [1]

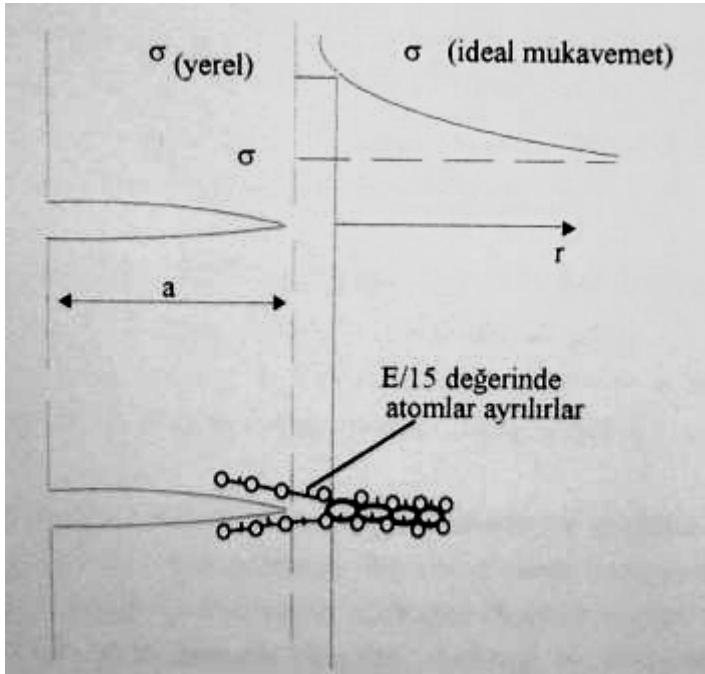
Plastik deformasyonun olduğu bölgelerin genişliği Denklem 5.17'de K yerine K_c konularak hesaplanabilir. σ_a arttıkça plastik deformasyon bölgesi azalmaktadır. Bu nedenle yumuşak metallerdeki geniş bir plastik deformasyon bölgesine sahiptirler. Sert seramiklerde ise çatlaklar, söz konusu bölgede çok küçüktür veya hiç yoktur[1].

Saf olsalar bile çoğu metaller Şekil 5.3’de görüldüğü gibi, yapılarında bir miktar ikinci faz partikülleri (örneğin inklüzyonlar) içerirler. Plastik deformasyon bölgesinde, deformasyon partikülleri etrafında oluşan boşlukların uzamasına neden olur. Plastik deformasyon ilerledikçe, bu boşlukların ilerlemesi sonucu çatlak, sünek yırtılma biçiminde gelişir. Çatlak ucundaki plastik deformasyon doğal olarak, keskin çatlağı kör çatlak haline dönüştürür.

Sünek yırtılma ile çatlak ilerlemesinde önemli özellik, bu olayın plastik akış ile çok fazla miktarda enerji tüketmesidir ve plastik deformasyon bölgesi büyüdükçe daha fazla enerji absorbe edilir. Büyük miktarda enerji absorpsiyonu G_c ve K_c değerlerinin büyük olduğunu belirtir. Bu nedenle genelde sünek malzemelerin toklukları yüksektir.

5.2.3.2 Klivaj Çatlak İlerlemesi

Seramikler ve camlar gibi gevrek malzemelerin kırık yüzeyleri incelendiğinde, pürüzlü yüzey yerine hemen hemen yok denebilecek kadar az plastik deformasyon olduğunu belirten düz bir yüzey görülür.



Şekil 5.3. Klivaj çatlak ilerlemesi [1]

Denklem 5.16'ya göre bulunan çatlak ucundaki yerel gerilim, keskin çatlağın körleşmesine müsaade etmeden çok büyük değerlere ulaşabilir. Çatlağın çok az körleşmesine müsaade edilse bile, çatlak ucundaki yerel gerilim gerilim yinede teorik mukavemetten büyük olup, bu bölgede atomlar arası bağı kırabilecek seviyededir ve bu sayede çatlak düzgün yüzeyler meydana getirecek biçimde Şekil 5.3'de görüldüğü gibi, klivaj atom düzlemleri boyunca ilerler. Atomlar arası bağları kırmak için gereken enerji yüksek tokluğa sahip malzemelerde sünek yırtılma için gerekenden oldukça büyüktür [1].

5.2.4 Termal Şok Deneyleri

Malzemelerin termomekanik özelliklerini değerlendirmek amacıyla yüksek sıcaklıkta ısıtma testleri uygulanır. Bu testler: Plazma ısıtma termal şok testi, laser ışınlı termal şok testi, burner ısıtma termal şok testi ve su verme termal şok testidir.

Seramiklerin termal şok davranışının karakterize edilmesinde kullanılan en önemli deney su verme testidir.

5.2.4.1. Su Verme

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

5.3. Mukavemet

Her ne kadar çekme mukavemeti bir çatlağın gelişmesinden önce malzemenin dayanabileceği çekme geriliminin miktarını saptamada önemli bir faktör ise de, fonksiyonel değişken malzemelerin dayanımı, bağlayıcı katmanın, ara tabakanın (sermet) ve üst katmanın özelliklerine ve bileşimine bağlı olarak değişiklik arz etmektedir [7].

BÖLÜM 6 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, plazma spre y yöntemi ile seramik matrisli sürekli fiber takviyeli kompozit kaplamaların üretilebilirliği, kaplama tabaka sayısı artırılarak sürekli fiber takviyeli kompozit malzeme üretilebilirliği ve fiber takviyesinin kaplamanın termal-mekanik dayanımına etkisi incelenmiştir.

6.2. Deneyde Kullanılan Malzeme ve Ekipmanlar

6.2.1. Altlık Malzemesi

Bu çalışmada kaplamanın kitlesel özelliklerini test edebilmek amacıyla kaplamalar altlıksız olarak üretildi. Burada altlıksızdan kasıt altlık kullanılmadı demek değil, kaplamaların altlıklara yapışması engellenerek sonradan kaplamaların altlıktan sıyrılması sağlandı. Bunun için parlatılmış yüzeye sahip 20 mm çaplı alüminyum boru ve 60x60 mm ebatlarında plaka altlıklar kullanıldı. Kaplama sonrası termal genişleme farkı ve pürüzsüz yüzey sayesinde kaplama tabakası altlık malzemeden kolaylıkla ayrıldı. Plaka şeklindeki altlıklarda fiberlerin yüzeye iyi tutunması ve plazma torku altında sallanarak fiber çevresinde boşluklar oluşturmaması için yüzeyde zımparalama esnasında oval şeklinde bir eğim oluşturuldu.

6.2.2. Kaplama tozu

Kaplama tozu olarak Metco firması tarafından üretilen MgZrO_3 (Metco 210 BNS) kullanılmıştır. MgZrO_3 tozunun bazı fiziksel özellikleri Tablo 6.1’de, tane boyutu ve kimyasal bileşimi Tablo 6.2.’de verilmiştir.

Tablo 6.1 MgZrO_3 ’ın bazı fiziksel özellikleri [7]

Özellikler	
Yoğunluk (g/cm^3)	4,6-5,2
Ergime noktası ($^{\circ}\text{C}$)	2227
Mukavemet (MPa)	35
Elastisite modülü (GPa)	46
Termal genleşme katsayısı ($10^{-6} \text{ m/m.}^{\circ}\text{C}$)	8,0
Termal iletkenlik ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0,8
Isı kapasitesi ($\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	640-670

Tablo 6.2 Kullanılan tozun kimyasal bileşimi, tane boyutu ve ergime sıcaklıkları[7]

Kaplama Tozu	Kimyasal Bileşim (% Ağı.)	Tane Boyutu (μm)	Ergime Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)
MgZrO_3	ZrO_2 76	-100 +40	2140
	MgO 22		
	HfO 1.5		
	CaO 0.5		

6.2.3. Kaplama Güçlendirici (fiber takviyesi)

Molibden yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan tipik bir refrakter metaldir. Genel özellikleri aşağıdaki gibidir.

- 1) Yüksek termal iletkenlik,
- 2) Yüksek elektrik iletkenliği,
- 3) Yüksek sertlik (young modülü 317 MPa),
- 4) Yüksek ergime sıcaklığı (2615°C),
- 5) Yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet,
- 6) Oda sıcaklığında yüksek mukavemet ve iyi süneklik,
- 7) Yüksek yoğunluk (10.2 g/cm^3) ve

- 8) 760 °C üstünde çok düşük oksidasyon direnci vb.
- 9) Düşük genleşme katsayısı ($5.1 \cdot 10^{-6} \text{ m/m.}^\circ\text{C}$) ile çeliklerin neredeyse yarısı değerindedir.

Kaplama güçlendirici olarak 180 μm çaplı molibden fiber kullanıldı. Kullanılan fiberin bazı özellikleri Tablo 6.3.'de ve çekme mukavemeti Tablo 6.4'de verilmiştir.

Tablo 6.3. Mo telin kimyasal bileşimi[35].

İnce tel	Mo İçeriği % $\geq$	Toplam Safsızlık İçeriği % $\leq$	Safsızlık Elementlerinin Oranları % $\leq$
Mo	99.73	0.07	0.01

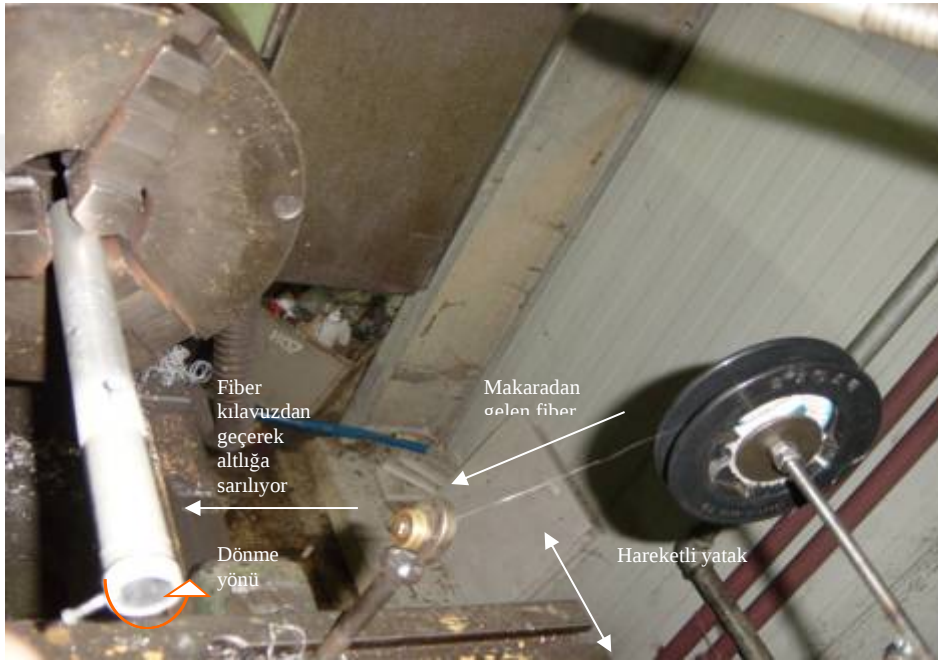
Tablo 6.4.Molibden fiberin çekme mukavemeti[34].

Çap (μm)	Alt Sınır Çekme Mukavemeti (GPa)
120-200	2.824

Molibden telin yüzeyi korozyonu önlemek için grafit tabakası ile örtülüdür ve üniform siyah renktedir. Bu grafit tabakasının yüzeyden ayrılması çok kolaydır[15].

6.2.4 Fiber Sarma Sistemi

Fiberlerin silindirik ve levhasal altlıklara sarılabilmesi için 1987 model TEZSAN marka ve SN30C model torna cihazı kullanıldı. Sistemin hareketli kazağına bir makara ve kılavuz ilave edilmiştir. Makaradan gelen fiber kılavuzun ince deliğinden geçerek numunenin köşesindeki vidaya bağlanmak sureti ile sabitlenmiştir. Torna numuneyi çevirdikçe hareketli kızak da vida açma modunda çalışarak belirli bir hızla istenen yönde hareket etmektedir (Şekil 6.1). Torna cihazı üzerindeki kollarla dişli oranları ayarlanarak 500 μm 'lik istenen fiberler arası mesafe sağlanmıştır. Altlıklar üzerine fiber sarıldıktan sonra birinci kaplama işlemi gerçekleştirilmiş ve tekrar kaplamaların üzerine fiber sarılarak böylece işlem tekrar edilmiştir. Bu işlem silindirik numunelerde 1, 2, 3 ve 4 kez tekrarlanarak tek ve çok tabakalı kaplamalar elde edilmiştir. Toplam kaplama kalınlığı 4 tabaka olan numunede 1500 μm yi bulmuştur.



Şekil 6.1 Fiber sarma sistemi

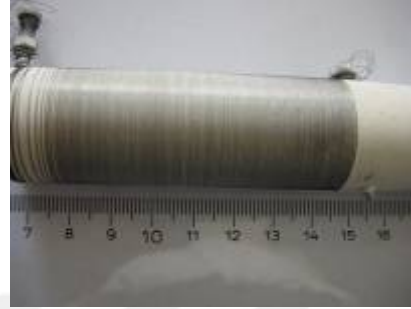
6.3. Kaplama Malzemelerine Uygulanan Ön Hazırlıklar

İlk denemelerde kaplamadan önce Mo tel kasnaklara aralarında 180 mikron boşluk kalacak şekilde elle sarıldı ve alüminyum plaka şeklindeki altlıklar bu kasnağa tellere temas edecek şekilde yerleştirildi. Bu şekilde üretilen numunelerde homojen bir sarım oluşturulamadı. Kaplama esnasında plazma basıncı nedeni ile fiberler sallandığından iyi bir yapışma sağlanamadı ve seramik matris ile fiberler arasında boşluklar oluştu. Bu nedenden dolayı torna cihazında otomatik sarma sistemi tasarlandı. Tornada yapılan sarımlar homojen aralıklı olarak gerçekleştirilebildi. Ayrıca plakalar üzerine yapılan kaplamalarda fiberlerin sallanması daha az olmasına

rağmen torna sarımında da görüldü ise de tornada silindirik numuneler üzerine yapılan sarımlarda daha stabil bir yapı ve homojen bir sarım gerçekleştirilebildi. Şekil 6.1’de fiber sarma sistemi, Şekil 6.2.a’da plaka şeklindeki numuneler ve Şekil 6.2.b’de ise silindirik numuneler görülmektedir.



Şekil 6.2.a Plaka numuneler



Şekil 6.2.b Silindirik numuneler

6.4. Altlıklara uygulanan işlemler

Alüminyum boru ve plaka altlıklar kaplama ve tel sarma işlemlerinden önce P 400 zımpara ile zımparalandı. Bu tarz bir uygulama plazma kaplama malzemesinin yüzeye yapışması için gerekli olan yüzey pürüzlülüğünden çok daha düz bir yüzey sağladı. Bu sayede alüminyum altlık ve seramik kaplama malzemelerinin termal genişleme katsayılarının farklılığından yararlanarak kaplama tabakası yüzeyden kendiliğinden ayrıldı.

6.5. Kaplama Sistemi ve Kaplama Parametreleri

Kaplama işlemleri, manuel olarak çalışan 40 kW’lık bir güç ünitesi ve Metco 3MB2 tipi bir atmosferik plazma tabancasına sahip plazma sprej kaplama sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve kaplama işleminde primer gaz olarak argon, sekonder gaz olarak da hidrojen kullanılmıştır. Plazma kaplamalar için toz üreten METCO firmasının tavsiyelerine göre optimum kaplama parametreleri Tablo 6.5’de verilmiştir.

Tablo 6.5 Kaplama parametreleri

Toz	%100 MgZrO ₃
-----	-------------------------

Ar/H ₂ (%)	80/50
Volt/amper	54/500
Püskürtme mesafesi (mm)	100-120
Gaz basıncı (bar) (Ar/H ₂)	150/40

6.6 Karakterizasyon çalışmaları

6.6.1. Yüzey pürüzlülüğü ölçümü

Kaplamaların yüzey pürüzlülüğünü ölçmek için Mitutoyo Sufest 211 marka yüzey pürüzlülüğü ölçüm cihazı kullanılmıştır. Ölçümde (Ra) değerleri μm cinsinden elde edilmiştir

6.6.2. Porozite tayini

Porozite tayini Olympus BHM-313U marka ve model bir mikroskopta çizgi kesim metodu kullanılarak, 500 büyütmede ve her tabakada 10 ölçümün aritmetik ortalaması alınarak belirlenmiştir.

6.6.3. Sertlik ölçümü

Sertlik ölçümleri Metcon MH-3 marka bir mikro sertlik ölçme cihazıyla Vickers cinsinden MgZrO₃ seramik matris tabakalarına 50 gr. yük uygulanarak ölçülmüştür. Her tabakadan üçer ölçüm yapılarak ortalamaları alınmıştır.

6.6.4. Enerji dağılımlı x-ışınları spektrometresi (EDS) analizleri

Taramalı elektron mikroskobu enerji dağılımlı X-ışınları dedektörü ile birlikte kullanıldığında numunede incelenen alanda veya bir çizgi boyunca farklı elementlerin dağılımlarını ve bu elementlerin yarı-kantitatif kimyasal analizlerini verir. Bu çalışmada JOEL JSM40 marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak mikroyapı ve EDS analizleri yapılmıştır.

6.6.5 Metalografik çalışmalar

6.6.5.1. Optik mikroskop ile yapılan metalografi çalışmaları

Optik mikroyapı incelemeleri Olympus BHM-313U marka ve maksimum 1000 büyütme yapabilen bir mikroskop kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

6.6.5.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılan metalografi çalışmaları

Bu çalışmada JOEL JSM40 marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak mikroyapı ve EDS analizleri yapılmıştır.

6.6.6. X-ışınları analizi

Başlangıç tozları kaplama malzemesi ve termal şoka uğratılmış kaplama malzemeleri RİGAKU 2200 marka X-ışınları cihazında Cu K α (1,5408 Å) ışınımı kullanılarak 40KV potansiyel ve 40 mA akım ve 0,08 3°/dak. adım hızı ile gerçekleştirilmiştir. Tarama açısı aralığı (2 θ) 25-90° dir.

6.7. Kaplamalara Uygulanan Deneyler

6.7.1. Termal yorulma deneyi

Bu çalışmanın amacı kapsamında incelenmek istenen MgZrO₃ ile altlık arasındaki yapışma ve termal uyum olmayıp, özellikle kaplama matrisi olan MgZrO₃ ile güçlendirici olan Mo sürekli fiber malzemesi arasındaki termal uyumdur. Bu amaca uygun olarak deneysel çalışmalar kısmında detaylı açıklandığı gibi boru biçimindeki

altlık malzemelerinin yüzeyleri kaplama öncesi kumlama ile pürüzlendirilmeyip, aksine parlatılarak kaplamanın altlığa yapışması engellenmiş, kaplama tabakası altlık yüzeyinden ayrılmış ve testler altlıksız olarak gerçekleştirilmiştir.

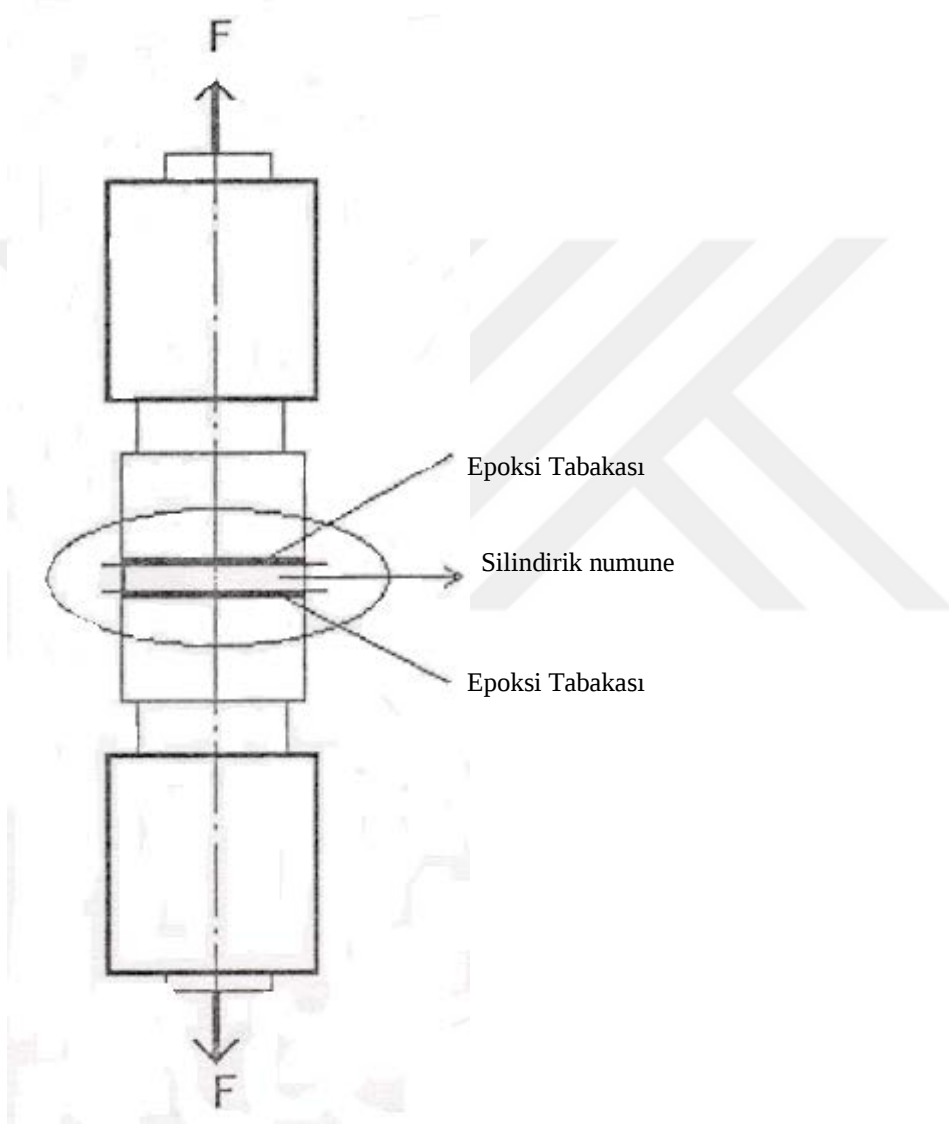
Termal yorulma testleri 1 ve 4 tabaka şeklinde üretilmiş numunelerin 400°C'deki fırında 10 dakika bekletildikten sonra fırından çıkartılıp, oda sıcaklığında ve havada 10 dakika bekletilerek gerçekleştirildi. 1 ve 4 tabakalı olarak üretilmiş kaplamalar 1, 5, 10 ve 50 termal döngü sonucunda makro ve mikro-yapı incelemelerinden geçirilerek çatlak oluşumu olup olmadığı incelendi ve mikro-yapı fotoğrafları çekildi.

6.7.2.Termal şok deneyi

50 döngüye kadar yapılan termal yorulma deneylerinde hasar oluşmaması üzerine termal şok deneyleri yapılmıştır. 1 ve 4 tabakalı olarak üretilmiş numuneler, 1000 ve 1300 °C sıcaklıktaki fırında 10 dakika bekletildikten sonra 25 °C suya daldırılarak termal şoka uğrattıldı. Mo fiberin yüksek sıcaklık oksidasyon direncinin düşük olması nedeni ile döngü sayısı 5 ile sınırlandırıldı. Oluşan hasarlar gözle ve optik mikroskopla incelendi.

6.7.3 Yapışma mukavemeti

Tabakalar arasındaki yapışmayı ölçmek amacıyla yapılan yapışma mukavemeti testi ASTM C633 standardı baz alınarak gerçekleştirildi. 20 mm çapındaki düz olarak üretilmiş 0° ve 90° yönlenmelerine sahip Mo fiber takviyeli iki tabakalı numuneler kullanılmıştır. Bu numunelerden hazırlanan 20 mm çapındaki test numuneleri kuvvetli bir epoksi yapıştırıcı ile iki ucu düz ve pürüzlendirilmiş silindirik iki çelik bar arasına sıkıştırılarak ve eksenel 10 kg'lık bir yük altında yapıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan çekme numuneleri Şekil 6.3' de şematik olarak verilmiştir. 250 kN'lık Dartec RK marka bir çekme cihazında çekilerek kopartılmıştır. Kuponların çekme gerilmeleri kaydedilmiş ve kopma yüzeyleri Olympus BHM-313U marka bir optik mikroskop ile incelenmiştir.



Şekil 6.3 Yapışma mukavemeti tayini için yapılan çekme deneyinin şematik gösterimi.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

7.1. Yüzey pürüzlülüğü

Alüminyum altlık malzemenin yüzey pürüzlülüğü kaplamanın yüzeye yapışma mukavemetini etkileyen en önemli parametredir. Bu çalışmada Tablo 7.1’ de de görüldüğü gibi, altlık malzemelerin yüzey pürüzlülüğü (R_a) 2,21 μm gibi çok düşük bir seviyede kalmıştır. Bu pürüzlülük değeri kaplamadan önce altlıklara uygulanan yüzey hazırlama işlemleri sırasında özellikle ince zımpara kullanarak ve kumlama yapılmadan elde edilmiştir. Kaplama sonrasında düz ve silindirik numunelerde tek ve iki yönlü fiber uygulamasında yüzey pürüzlülüklerinde önemli bir fark yoktur ve böyle bir farkın oluşması için herhangi bir neden de görülmemektedir. Farklı kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri R_a Tablo 7.1’de de görüldüğü gibi, 6-8 μm arasındadır.

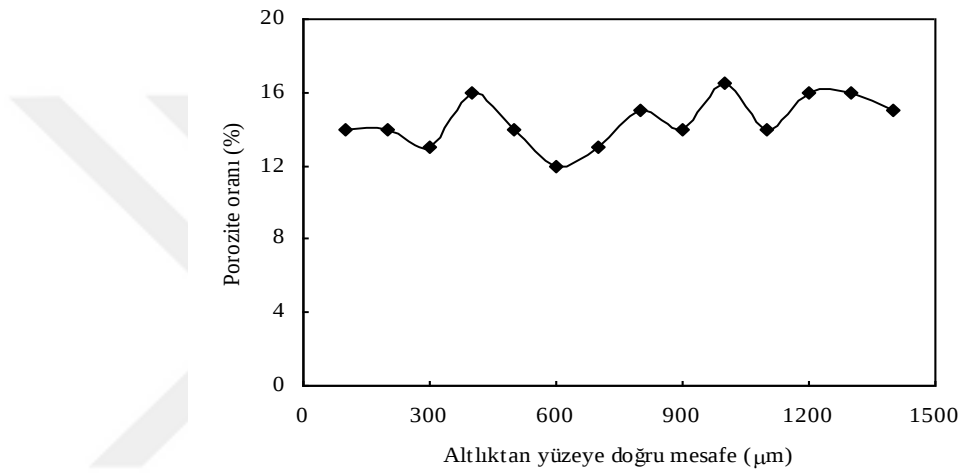
Tablo 7.1 Çeşitli numunelerden ve altlıklardan alınan yüzey pürüzlülüğü değerleri

	Altlık malzeme	Tek yönlü sürekli fiber takviyeli düz kaplama	İki yönlü sürekli fiber takviyeli düz kaplama	Silindirik numune 4.katman
Ortalama (R_a), μm	2,21	6,28	6,07	7,69

7.2. Porozite

Şekil 7.1’ de de görüldüğü gibi, üretilen kompozit kaplamanın porozite oranı %14 civarındadır ve altlık yüzeyinden itibaren kaplama yüzeyine kadar önemli bir porozite oranı değişimi gözlenmemektedir. Kaplama parametrelerinde herhangi bir değişiklik yapılmamış olması nedeni ile homojen porozite dağılımına sahip bir

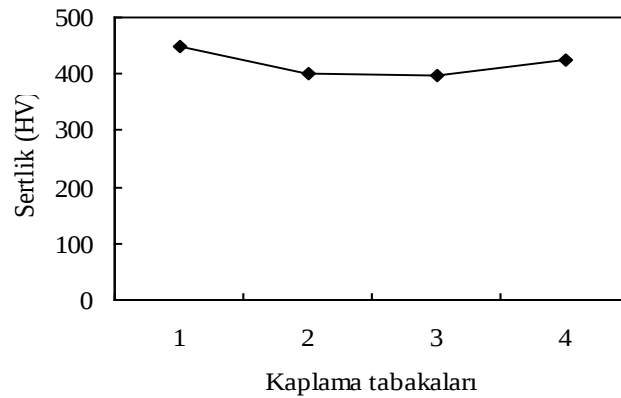
malzeme görülmektedir. Plazma sprej kaplamalarda bir miktar porozite oluşumu kaçınılmazdır. Porozite tozun cinsine, kaplama sistemine ve kullanılan gazlar, voltaj, akım şiddeti, püskürtme mesafesi, altlık sıcaklığı gibi kaplama parametrelerine bağlıdır. Tozun ergimesi güçleştikçe veya sistemin ergitme kabiliyeti düştükçe ergimemiş yada erken katılaşmış partikül oranı artacak ve buda tozun yüzeye çarpma anında deforme olarak boşlukları doldurmasını engelliyecektir. Termal bariyer kaplamalarda genleşmeleri tolere edebilmek ve ısı iletkenliği düşürmek için porozite özellikle istenir.



Şekil 7.1 Dört tabaka halinde yapılmış kaplamada porozite oranının altlık yüzeyinden kaplama yüzeyine kadar olan çizgi boyunca değişimi

7.3. Sertlik ölçümü

Sertlik değerleri tabakalar arasında farklılık göstermeyip, 450 HV_{0.5} civarındadır.



Şekil 7.2 Kaplama tabakalarındaki sertlik değerleri

7.4. Optik Mikroskop Analizleri

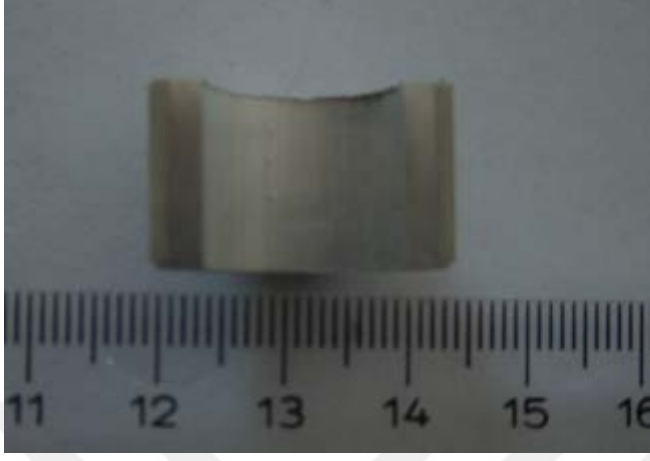
Silindirik numuneler 100 mm'lik silindirik parçalara ayrıldıktan sonra kaplama kesitinin görülebilmesi için bir çap boyunca silindirin ekseninden elmas diskli bir hassas kesicide kesilerek kaplama kesiti, P600, P800, P1200 ve P1500 zımparalarla zımparalandıktan sonra 3 μm ve 1 μm lik elmas pasta ile parlatılmıştır. Bu şekilde hazırlanmış numunenin makro görüntüsü Şekil 7.3'de verilmiştir.

Optik mikroskop görüntülerinde görüldüğü gibi, kompozit kaplama alüminyum altlıktan sıyrılmıştır. Altlık malzeme üzerine birinci fiber sarımı yapıldıktan sonra üzerine yaklaşık 250 μm 'lik bir kaplama tabakası uygulanmıştır. Daha sonra ikinci fiber sarımı yapıp, 300 μm 'lik ikinci kaplama tabakası uygulanmış ve tekrar aynı şekilde 400 μm 'lik ve 600 μm 'lik tabakalar şeklinde tabaka sayısı 4'e ve kaplama kalınlığı 1500 μm 'ye çıkarılmıştır. Hedef 300 μm ' lik eşit katmanlar üretebilmek iken, kaplama sisteminin robotik olmayıp, kaplamanın manuel olarak gerçekleştirilmesinden dolayı tabaka kalınlıkları numuneden numuneye bir miktar farklılıklar göstermektedir. Şekil 7.4'de MgZrO_3 kaplama tabakası Al altlığa yapışık olarak görülmektedir. Teller arası mesafe homojen olup, merkezden merkeze 500 μm ve tabaka kalınlığı 400 μm dir.

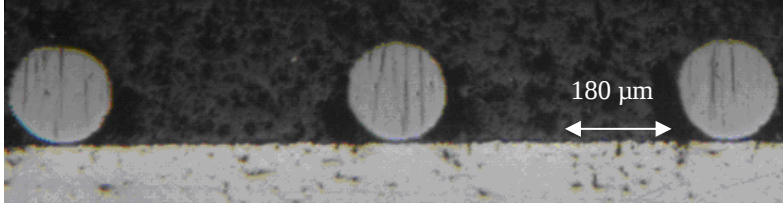
Fiber sarımında her tabakada teller arası mesafe 500 μm ve tabakaların kalınlıkları da 250 μm 'den başlayıp, 4. tabakada 600 μm 'yi bulmaktadır (Şekil 7.5).

Genellikle plazma sprey sistemlerinde seramik tozlarla yapılan kaplamalarda kaplama kalınlığı ve tabaka sayısı arttıkça kaplamada daha üretim aşamasında sıklıkla çatlaklar ve tabakalar arasında ayrılmalar meydana gelir. Sert kaplamalarda bu sınır kalınlık 200-300 μm iken, tok kaplamalarda 0.5-1 mm yi bulabilmektedir. Yapılan bu çalışmada toplam 1500 μm 'lik kaplama kalınlığına ulaşılmasına rağmen, Şekil 7.5'de görüldüğü gibi, tabakalar arasında herhangi bir çatlak ve ayrılma gibi hataya rastlanmamıştır. Şekil 7.5'de tabakalar arasında çok iyi bir yapışma

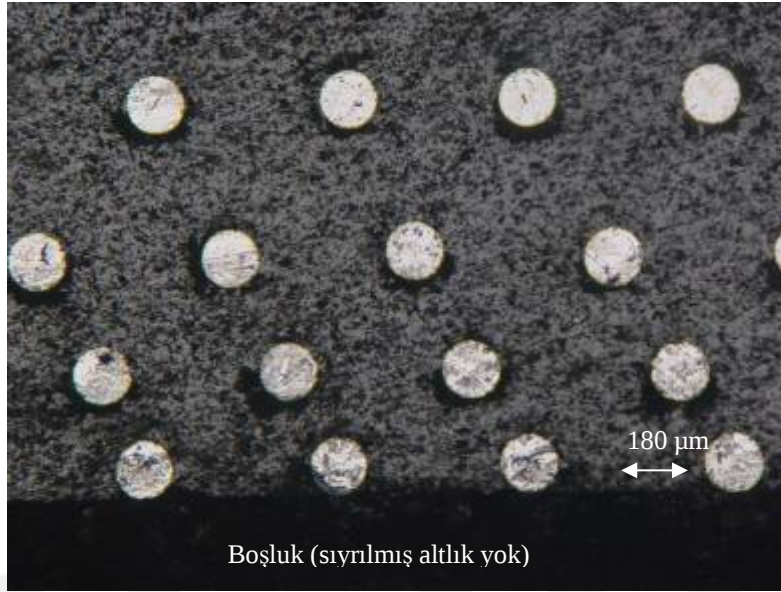
görülmektedir. Bu davranış fiber takviyesinin iyi bir güçlendirici etkisi olarak yorumlanabilir.



Şekil 7.3 Silindirik numune kesitten makro görüntü



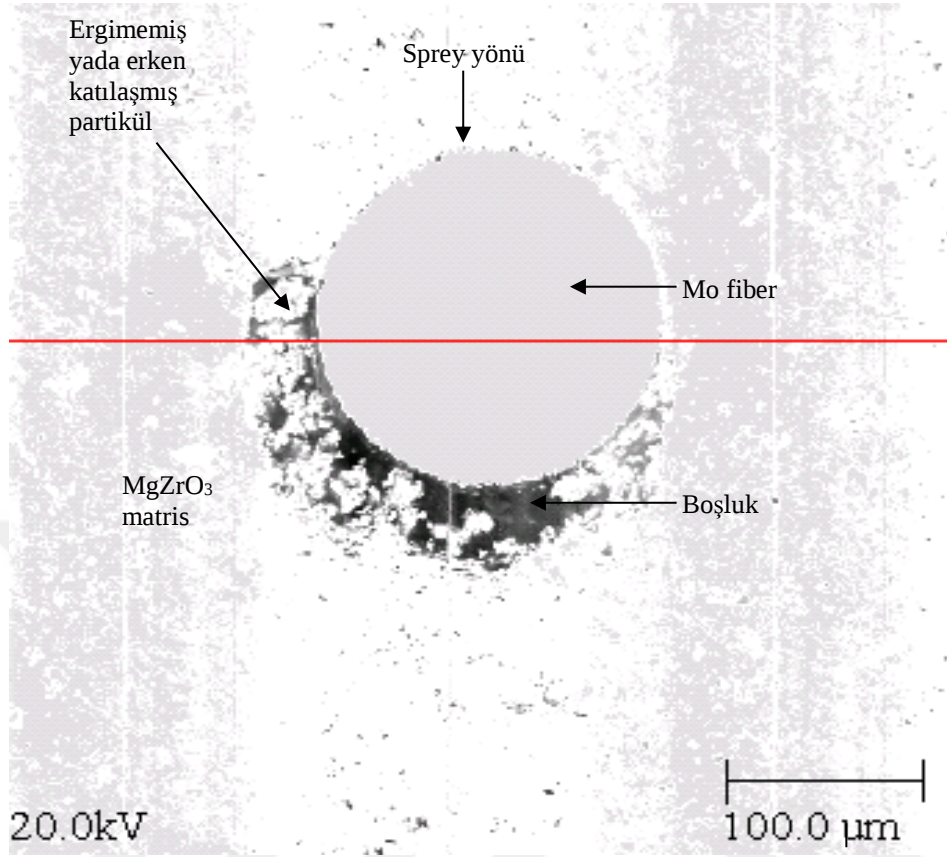
Şekil 7.4 Tek tabaka kaplama malzemesinin optik mikrografı (Fiber çapı: 180 μm)



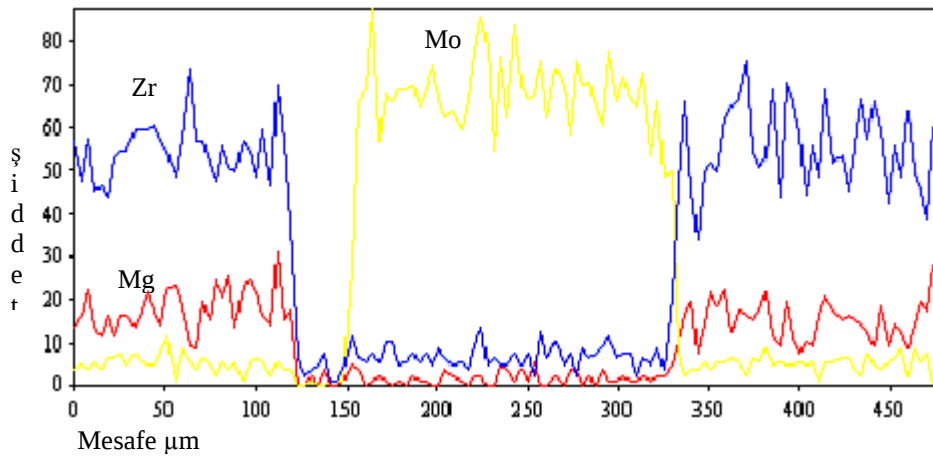
Şekil 7.5 Dört tabakalı kaplamanın optik mikrografı (Fiber çapı: 180μm)

7.5. EDS analizleri:

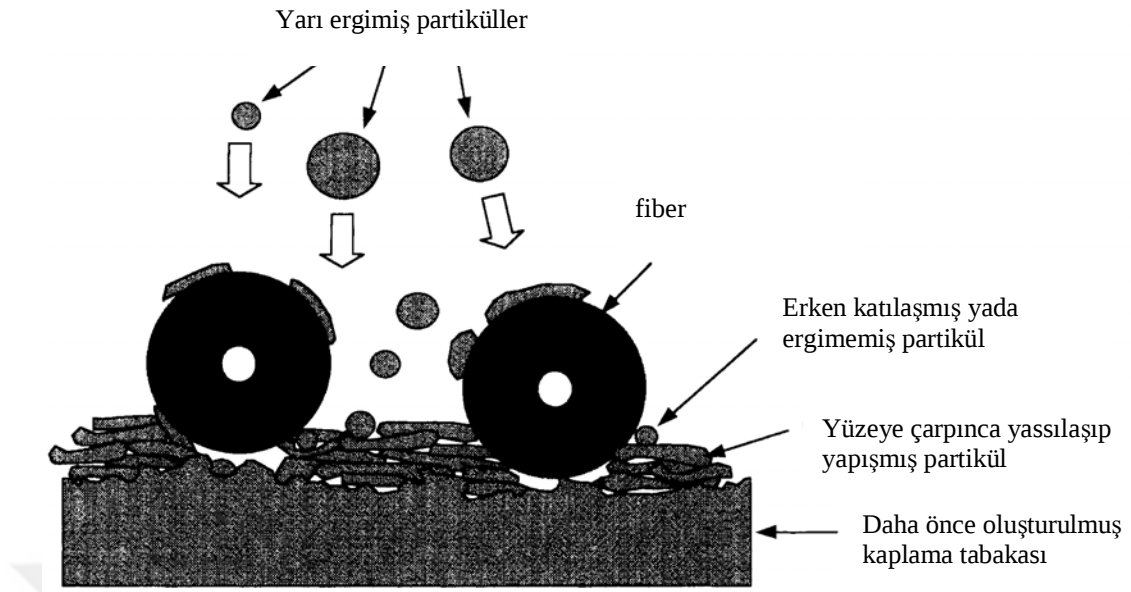
Şekil 7.6' de EDS çizgi analizinin SEM görüntüsünde kırmızı çizgi analizin yapıldığı hattı göstermektedir. Analiz Mo fiberin yaklaşık 150 μm kadar solundan ve kaplama matrisi (MgZrO_3)'nden başlanarak fiberin bir çapı üzerinden geçip, tekrar sağ tarafa doğru matriste yaklaşık 150 μm ilerledikten sonra son bulmuştur. Şekil 7.7, Mg, Zr ve Mo'in EDS analizleri bir arada görülmektedir. Çizgi üzerinde ilk 130 μm boyunca matriste bulunan ZrO_2 'nin en yüksek miktarda, MgO 'nun da %22 seviyelerinde olduğunu göstermektedir, (kaplama tozu bileşimi Tablo 6.2'de verilmiştir). Mo telin solunda 20 μm civarında hiç pik olmaması burada bir boşluk olduğunu göstermektedir. Bu boşluk SEM görüntüsünde de koyu renkli olarak görülmektedir. Meydana gelen bu boşluk plazma püskürtmesi esnasında Mo fiberin altında kalan alandır. Püskürtme fiberin üst tarafından yapıldığı için fiberin alt kısmının tam olarak doldurulabilmesi mümkün olamamaktadır. Püskürtülmüş yarı ergimiş partiküller fiberin hemen yanından geçip, yüzeye çarpınca yayılarak yapıştıklarında kısmen de olsa bu boşlukları kapatmada rol oynarlar fakat ergimemiş veya erken katılaşmış partiküller arada tıkaç işlevi görerek boşlukların doldurulmasını engeller (Şekil 7.8.). Bu davranışta plazma sprey sisteminin gücü (40kW), sprey tozunun cinsi, püskürtme mesafesi ve diğer parametreler önemli rol oynar.



Şekil 7.6 EDS çizgi analizinin SEM görüntüsü



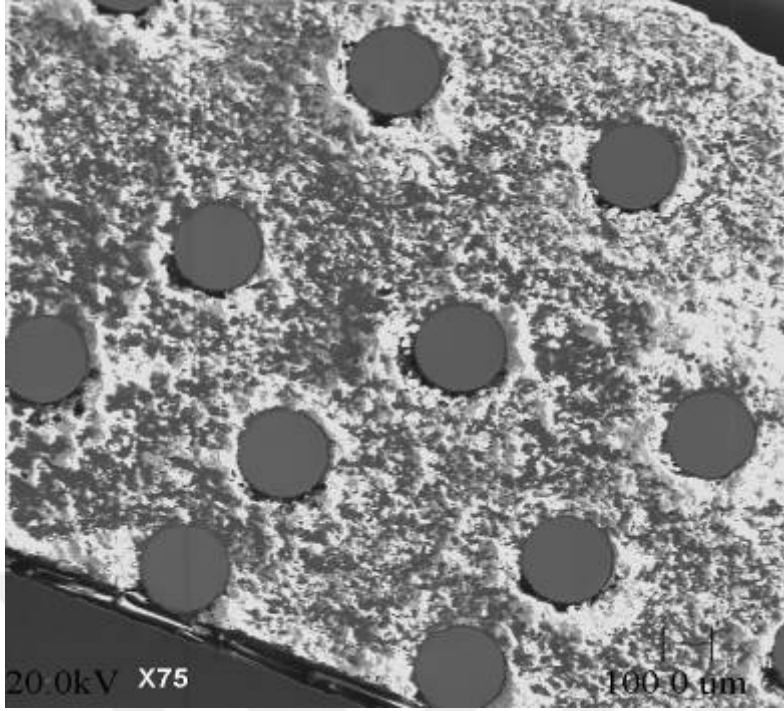
Şekil 7.7 Zr, Mg ve Mo'ın EDS çizgi analizleri



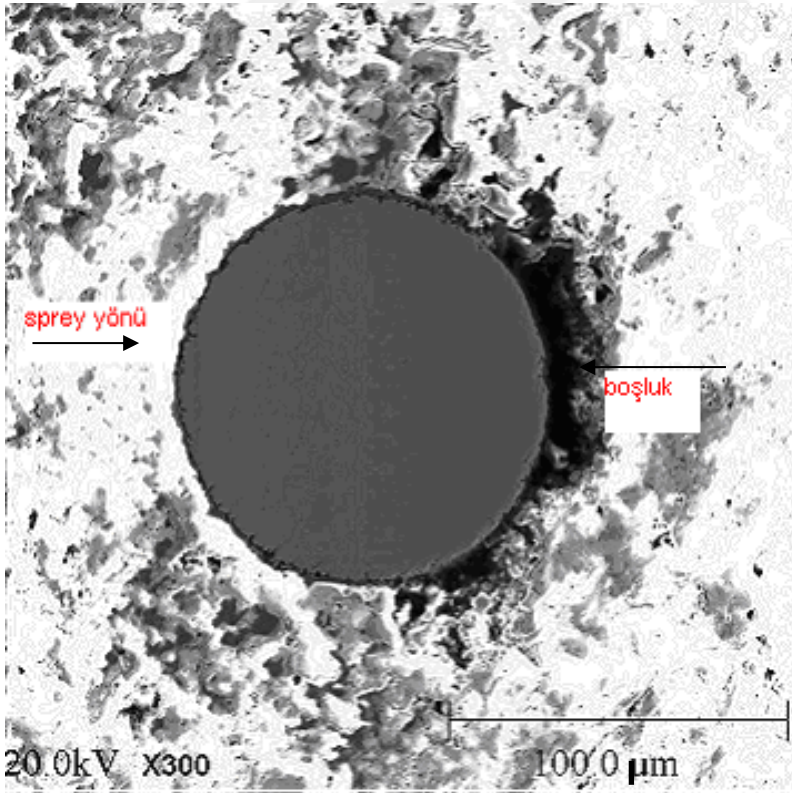
Şekil 7.8 Fiberlerin altındaki boşlukların oluşum mekanizması

7.6. SEM Analizleri

Şekil 7.9 da 20 mm çapındaki Al boru altlık malzemesi üzerine 4 tabaka halinde gerçekleştirilmiş $MgZrO_3$ matrisli Mo sürekli fiber takviyeli kompozit kaplamanın SEM fotoğrafı görülmektedir. Fiber ile matris arasındaki yapışma püskürtme yönünde çok iyi olmasına rağmen, fiberin sağ tarafında boşluklar görülmektedir, Şekil 7.10. Bu boşluklar plazma spreyin mekanizmasından (tek yönlü püskürtme) dolayı kaçınılmazdır ve nedeni Bölüm 7.5’de açıklanmıştır. Tel ve Fiber Takviyesi başlıklı Bölüm 4.3’de bu tarz yapıların daha önceki çalışmalarda da ortaya çıktığı görülebilir, (Şekil 4.3).



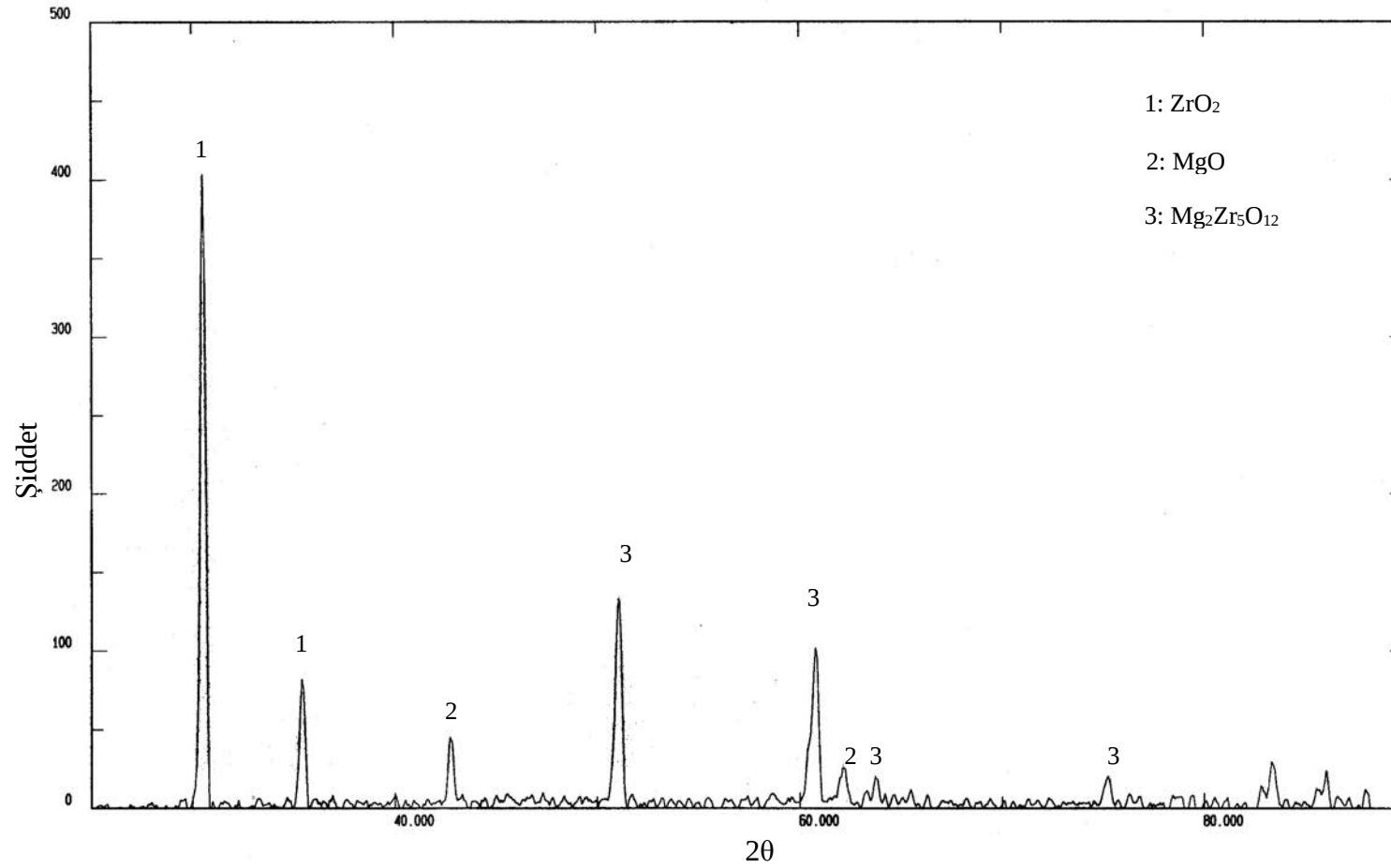
Şekil 7.9. Al silindirik boru altlık üzerine üretilen 4 tabakalı sürekli Mo fiber takviyeli seramik $MgZrO_3$ kaplamanın SEM görüntüsü (kaplama kalınlığı: 1500 μm)



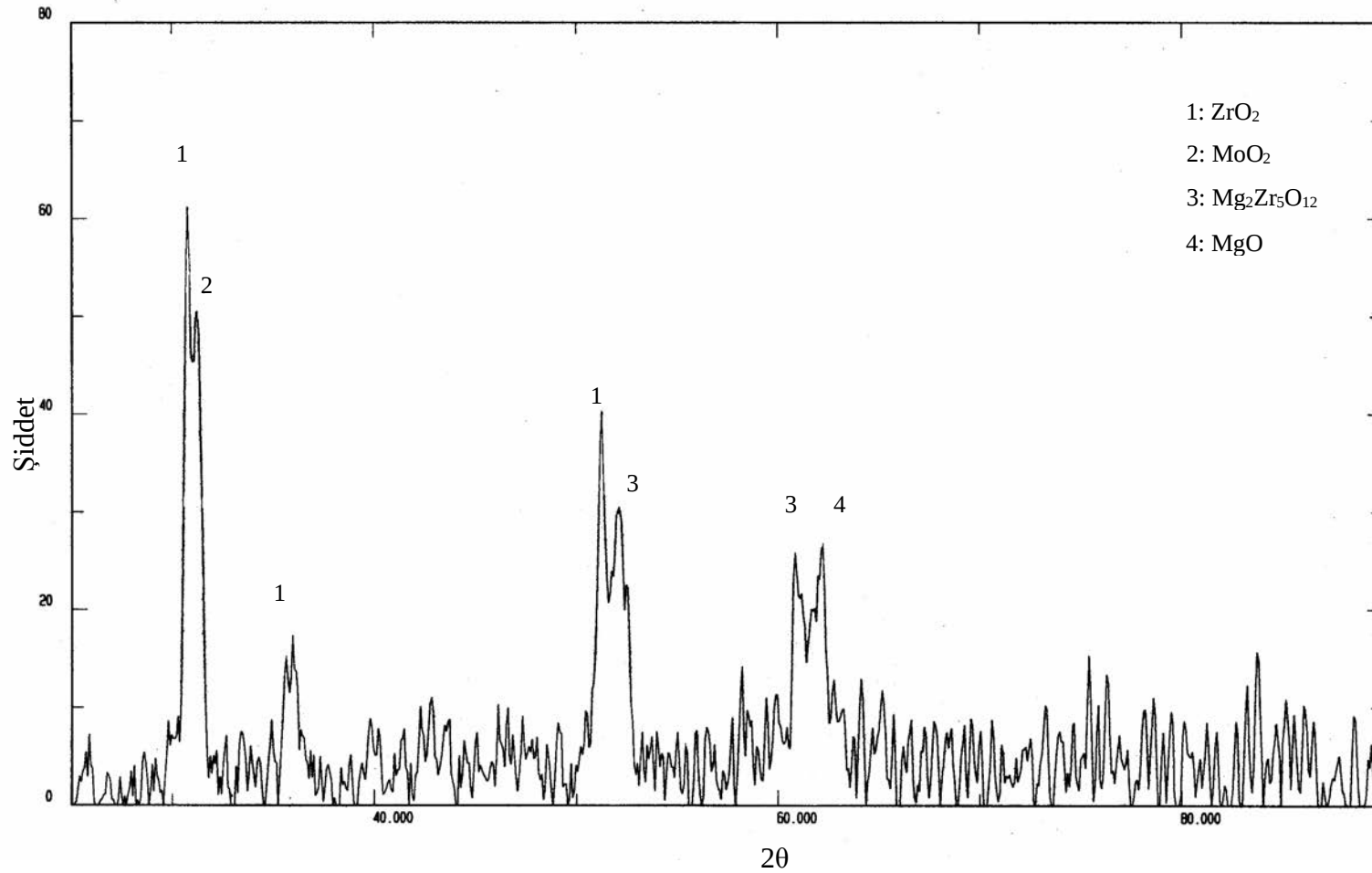
Şekil 7.10. $MgZrO_3$ matris içerisinde Mo fiberin SEM görüntüsü.

7.7. X-Işınları analizleri

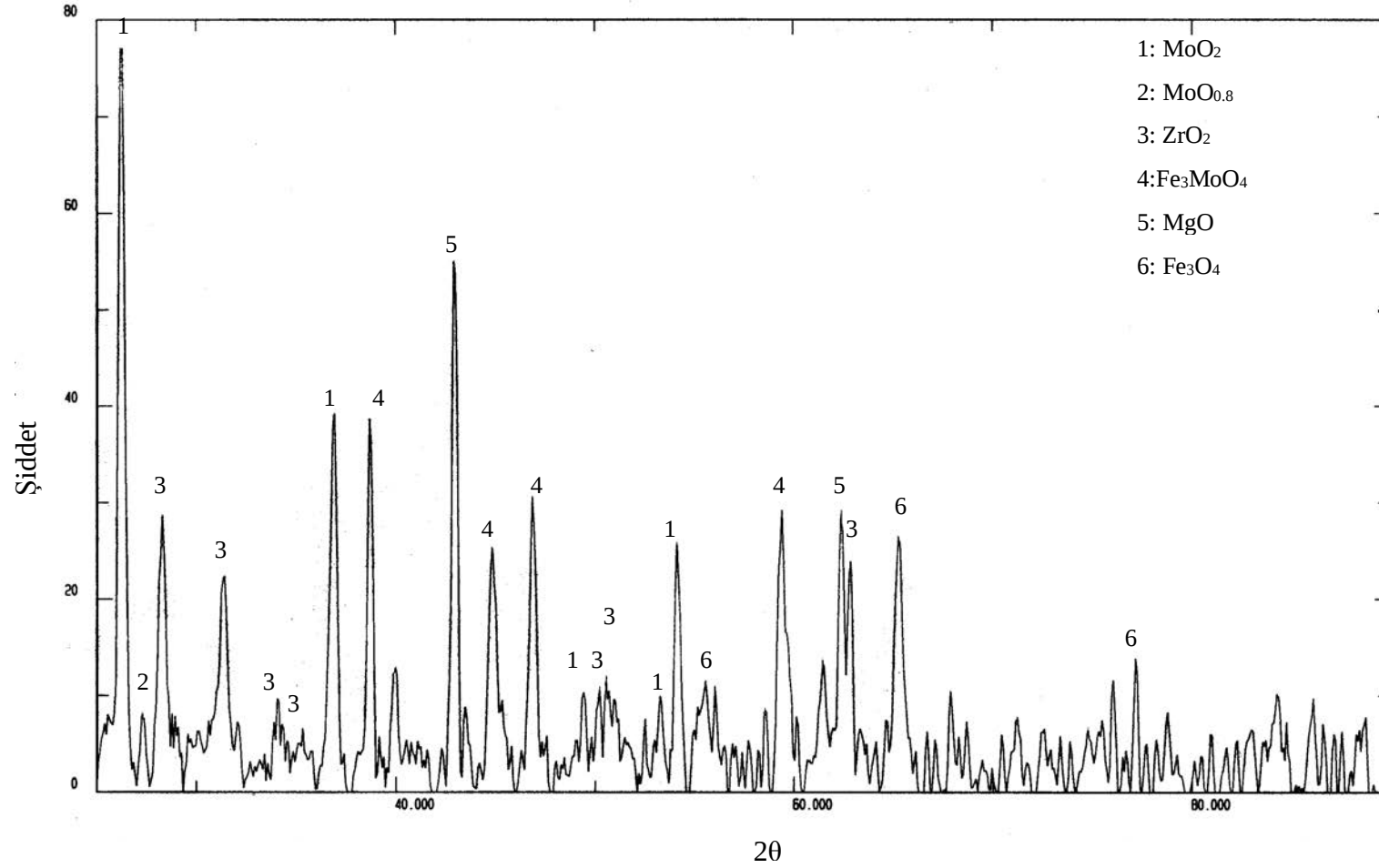
Kaplama tozu olarak Metco firması tarafından üretilen MgZrO_3 (Metco 210 BNS) tozunun x-ışınları analizi Şekil 7.11.'de görülmektedir. Şekil 7.12'de iki tabakalı olarak üretilmiş Mo fiber takviyeli MgZrO_3 kompozit kaplamanın x-ışınları analizi verilmiştir. Şekil 7.12'de fark olarak görülen MoO piki plazma kaplama esnasında bir miktar oksidasyonun başladığını göstermektedir. Şekil 7.13' de ise 4 tabakalı olarak üretilmiş 1300°C den 25°C 'de ki suya atılarak yapılan termal şok deneyi beş döngü sonucu termal şoka uğramış Mo fiber takviyeli MgZrO_3 kompozit kaplamanın x-ışınları analizinin difraksiyon paterni görülmektedir. 1300°C dan suya atılarak yapılan termal şok deneyi neticesinde $\text{Mg}_2\text{Zr}_5\text{O}_{12}$ fazının MgO ve ZrO_2 'ye dönüştüğü, Mo fiberin oksitlenerek MoO_2 ve $\text{MoO}_{0.8}$ fazlarına dönüşerek ergidikten sonra kaplamanın porozitelerine dolarak yoğun bir faz gibi görüldüğü anlaşılmaktadır. Ayrıca Şekil 7.13 paterninde görülen Fe_3MoO_4 ve Fe_3O_4 fazları beklenmeyen bir faz olup, kesme işlemleri esnasında kesme sıvısından kaplamaya nüfuz ettiği tahmin edilmektedir.



Şekil 7.11. Kaplama tozu olarak Metco firması tarafından üretilen MgZrO_3 (Metco 210 BNS) tozunun x-ışınları analizi.



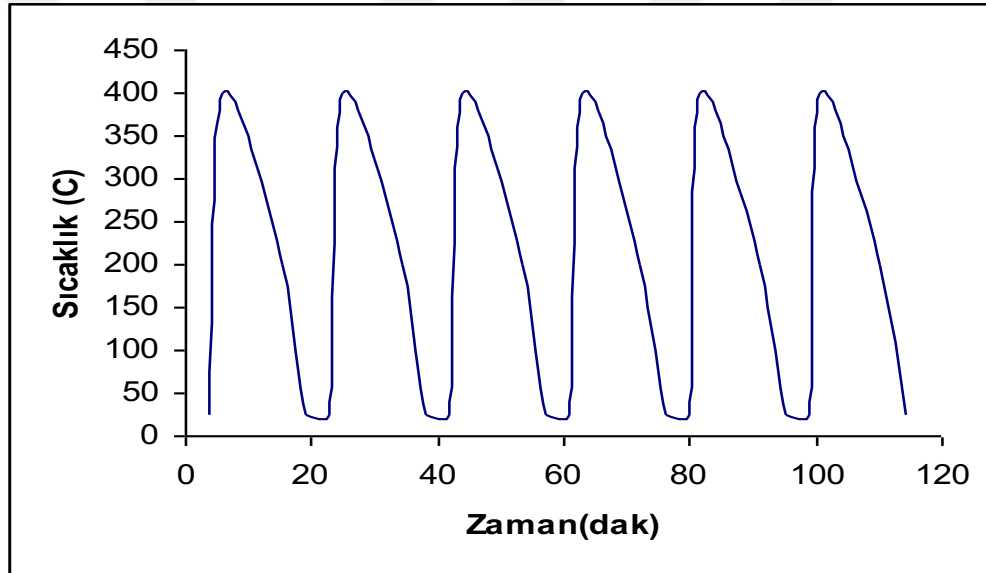
Şekil 7.12. İki tabakalı olarak üretilmiş Mo fiber takviyeli MgZrO_3 kompozit kaplamanın x-ışınları analizi



Şekil 7.13. 4 tabakalı olarak üretilmiş ve 1300°C den 25°C’de ki suya daldırılarak yapılan termal şok deneyinde beş döngü sonucu Mo fiber takviyeli MgZrO₃ kompozit kaplamanın x-ışınları analizi.

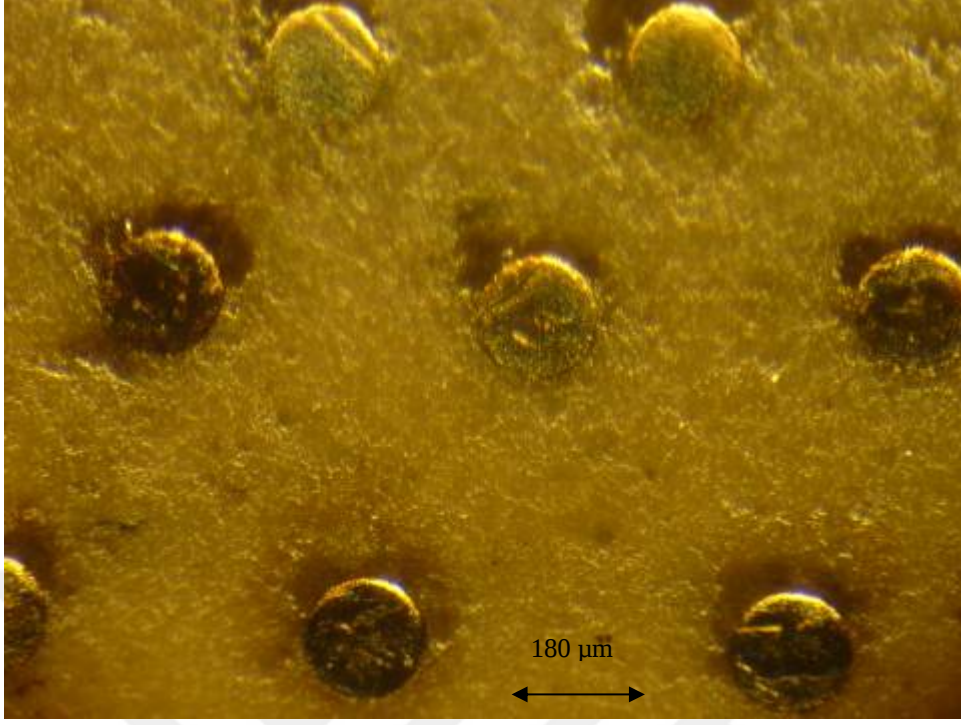
7.8. Termal yorulma

Şekil 7.14’de termal yorulma döngüsünün sıcaklık- zaman grafiği görülmektedir. Başlangıçtan itibaren 50 döngü sonuna kadar kaplama malzemesinde ne makro nede mikro ölçekte herhangi bir çatlama, tabakalar arasında yada fiber-matris arayüzeyinde Şekil 7.15 ve 7.16’de görüldüğü gibi, ayrılma saptanmamıştır. Fakat Şekil 7.15 ve Şekil 7.16’de ki fiber uçlarında görülen renk değişimi oksidasyonun 50. döngüde başlamış olduğunu göstermektedir. Malzeme limitlerini zorlamak amacı ile döngü sayısını daha fazla artırmak yerine termal yorulma deneylerinden sonra termal şok deneyleri yapılmıştır.

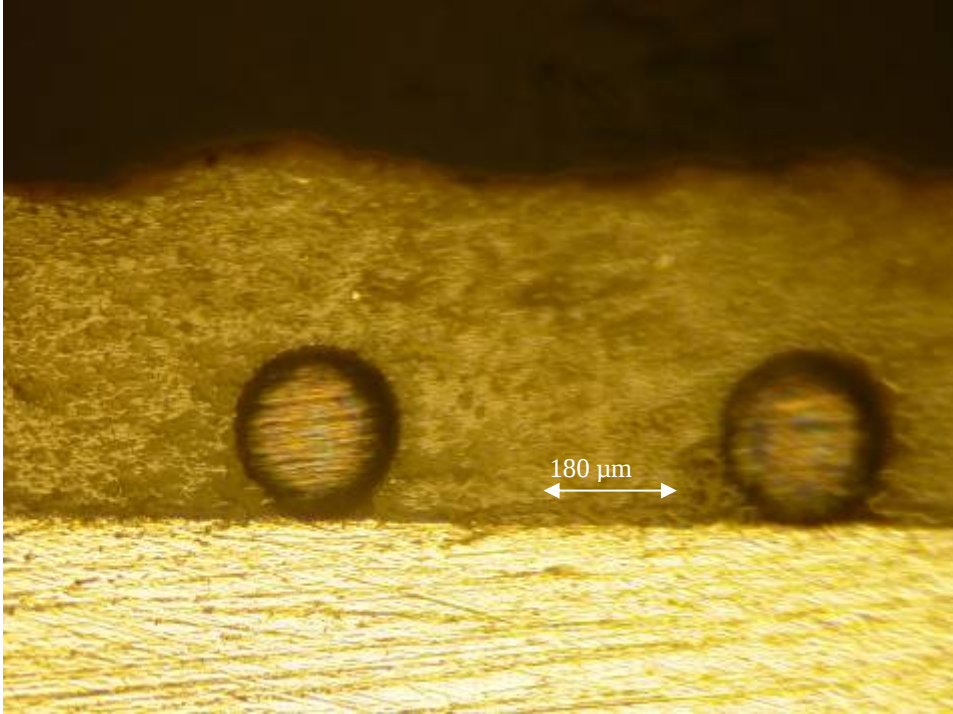


Şekil 7.14 Termal yorulma sıcaklık- zaman grafiği.

Mo ile $MgZrO_3$ arasındaki termal uyumluluk dikkate alındığında bu durum beklenen bir sonuçtu. Tablo 8.1’de de görüldüğü gibi, Mo bir metal olarak çok düşük bir genleşme katsayısına sahiptir. Diğer metallerde $10-15 \times 10^{-6}$ m/m.°C iken, Mo de $5,1 \times 10^{-6}$ m/m.°C’dir. Bu değer $MgZrO_3$ seramik matrisin değerinden daha düşüktür.



Şekil 7.15 Dört tabaka kompozit kaplamanın 50 döngü sonucu mikroyapısı.

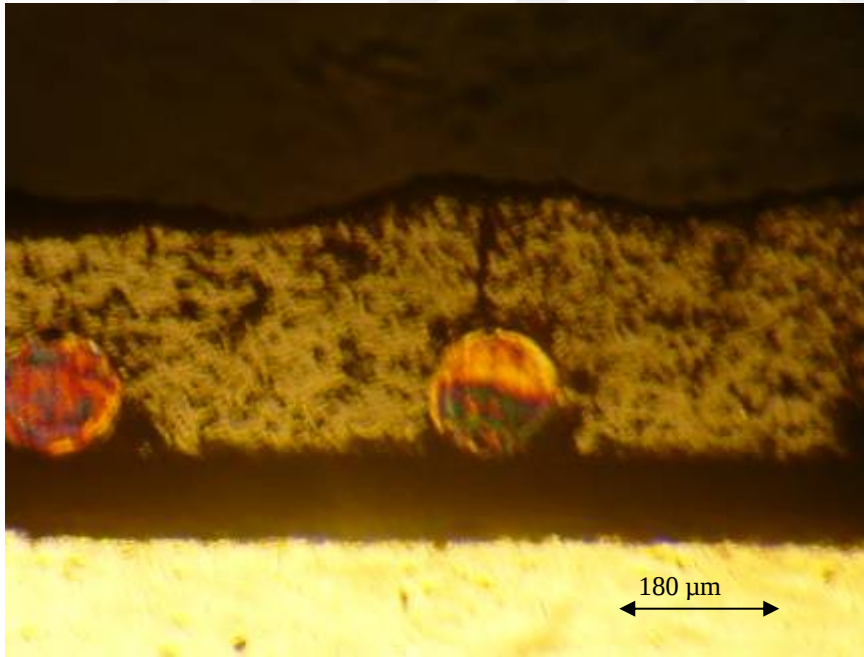


Şekil 7.16 Tek tabakalı kompozit kaplamanın 50 döngü sonucundaki mikroyapısı.

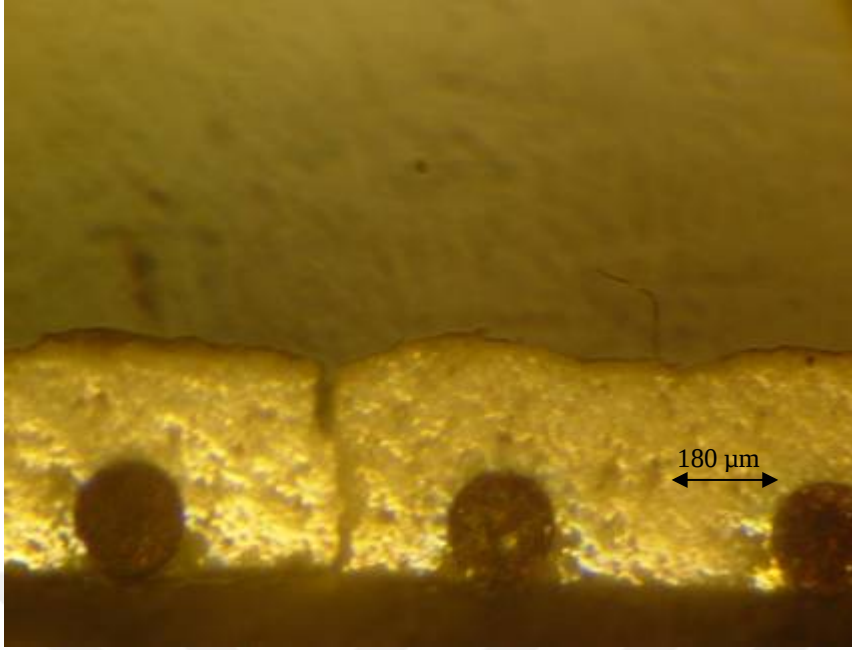
7.9. Termal şok

50 döngüye kadar yapılan termal yorulma deneylerinde hasar oluşmaması üzerine termal şok deneyleri yapılmıştır. Numuneler 1000 ve 1300 °C kadar ısıtılmış fırında 10 dakika bekletildikten sonra 25 °C' lik suya daldırılarak termal şoka uğratıldı. Bu şartlardaki termal şok deneylerinde yoğun bir makro hasar gözlenmedi. Mo fiber malzemesinin yüksek sıcaklık oksidasyon direnci oldukça düşük olduğundan termal şok deneyinde sadece 5 döngü gerçekleştirildi.

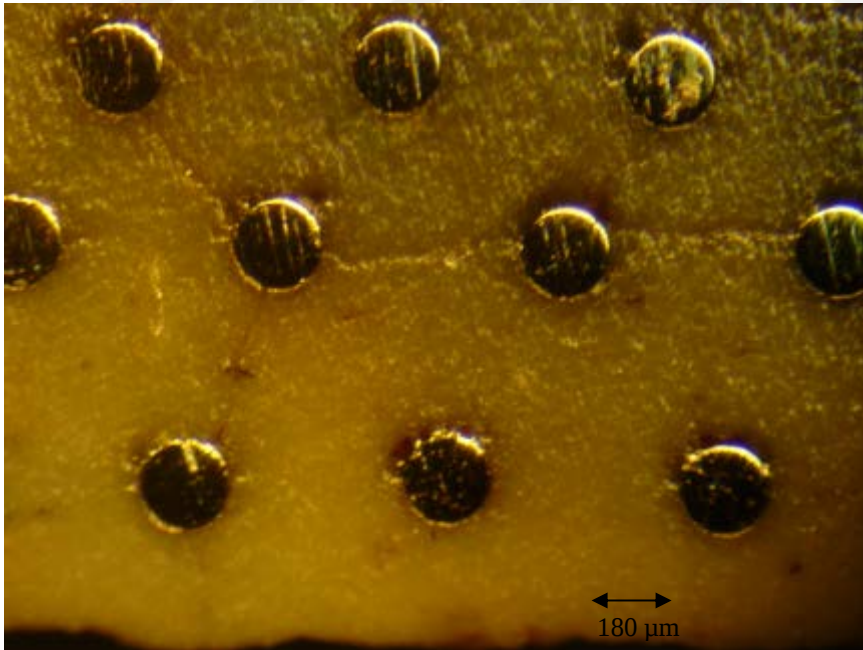
1000°C de yapılan termal şok deneylerinde beş döngü sonucunda oluşan hasarların mikroyapı görüntüleri tek katman olarak gerçekleştirilmiş numunelerde fiber yüzeyinden başlayıp, matris kenarında biten (Şekil 7.17 a) ve fiberler arasındaki alanda matris boyunca (Şekil 7.17.b) mikro çatlaklar oluştuğu görülmektedir. 4 katmanlı numunede katmanlar ve fiberler arasında fiberleri birbirine bağlayan çatlaklar oluşmuştur (Şekil 7.18).



Şekil 7.17 a Tek katmanlı kaplamada termal şok sonucu oluşan çatlak, (çatlak fiber yüzeyinde başlayıp, kaplama kenarında bitiyor).

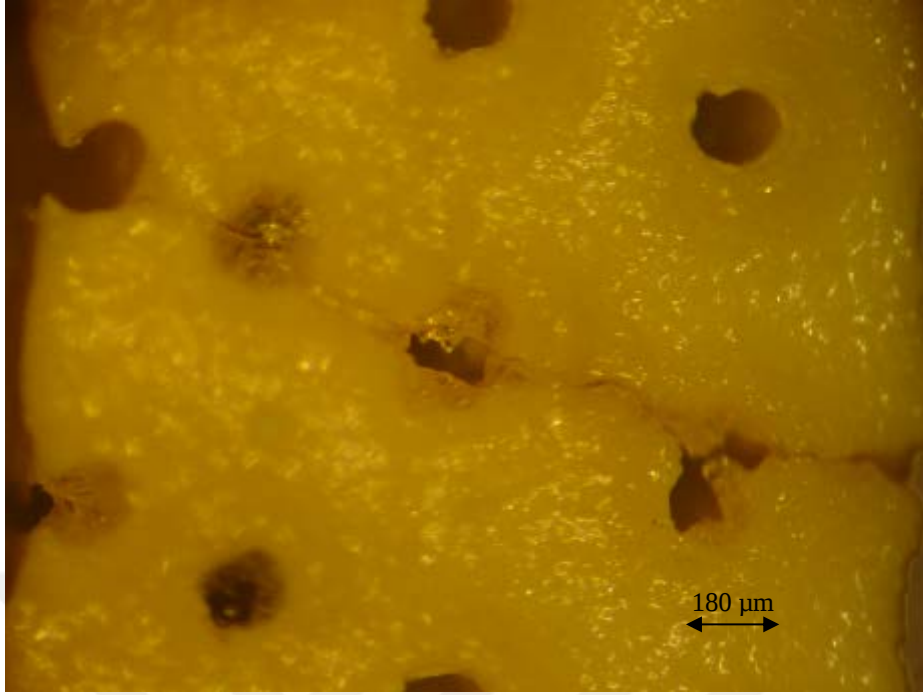


Şekil 7.17 b Tek katmanlı kaplamada termal şok sonucu oluşan çatlak, (fiberler arası alanda matrisde oluşup, kaplamanın bir yüzeyinden başlayıp diğer yüzeyinde bitiyor).



Şekil 7.18. Dört tabakalı numunelerde 1000 °C den su ortamında yapılan termal şok sonucu çatlak oluşumu yok. (fiber yüzeyinde oksidasyon ve süblimleşmeden dolayı malzeme kaybı gözleniyor) (1.döngü sonu görünüm).

Diğer taraftan 1300 °C sıcaklıktan suya atılmak suretiyle yapılan termal sok deneylerinde tabakalar arasında ayrılmalar ve fiberleri birbirine bağlayan çatlaklar ve yer yer numunede parçalanmalar gözlemlendi,(Şekil 7.19-21). Ayrıca 1300°C de Mo fiberlerin yüzeyde kalan uç kısımları şiddetle oksitlenerek MoO_2 ve $\text{MoO}_{0.8}$ fazları oluşmuştur. MoO_2 ve $\text{MoO}_{0.8}$ fazlarının ergime sıcaklıkları bu sıcaklığın altında olduğundan bu fazlar ergiyerek kaplama matrisinin porozitelerine doğru yayılmıştır. Bu durum X-ışını analizleri ile de doğrulanmıştır. Fiberlerin yerinde kalan boşluklar Şekil 6.15 de görülmektedir. X-ışınları analizlerinde de (Şekil 7.11, 12, 13) görüldüğü gibi. Düşük sıcaklıklarda çok iyi bir performans sergileyen Mo fiber, 750 °C den itibaren hızla oksitlenip, oluşan MoO_2 fazı da 1100 °C kendi ergime sıcaklığına ulaşarak ergiyip seramik fazın porozitelerine doğru sızmaktadır. Bu durum, Mo fiberin açık uçlarında böyle iken; aslında Mo fiberler matris içerisinde gömülüdür ve yüzeye en yakın mesafede 250 µm uzaklıktadır. Her ne kadar MgZrO_3 poroziteli bir yapıya sahip olsa da, Mo fiberlere oksijenin ulaşması zaman aldığından; matris içerisindeki Mo fiberlerin durumuna numuneler kırılarak bakıldığında, yüzeyleri oksitlenmiş olmasına rağmen fiberlerin hala durduğu gözlenmiştir (Şekil 7.21). Matris içerisindeki fiber yüzeylerinin de oksitlendiği mikro yapı fotoğraflarından görülmektedir(Şekil 7.21).



Şekil 7.19 4 tabakalı kompozit kaplama 1300°C'den suya atılarak yapılan termal şok deneyinde 5. döngüden sonra oluşan çatlaklar ve Mo fiberin oksitlenerek yüzeyden uzaklaştığı görünüyor



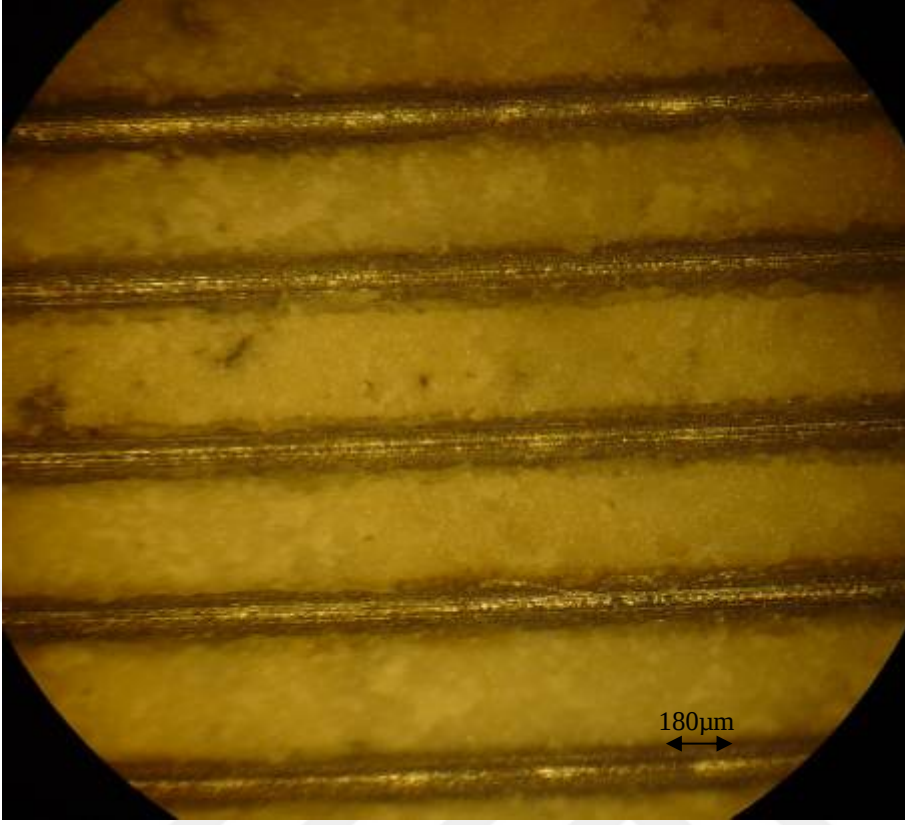
Şekil 7.20 4 tabakalı kompozit kaplama 1300°C sıcaklıktan suya atılarak yapılan termal şok deneyinde 5. döngüden sonra oluşan çatlakların kırılmaya neden olduğu ve Mo fiberin oksitlenerek yüzeyden uzaklaştığı görünüyor



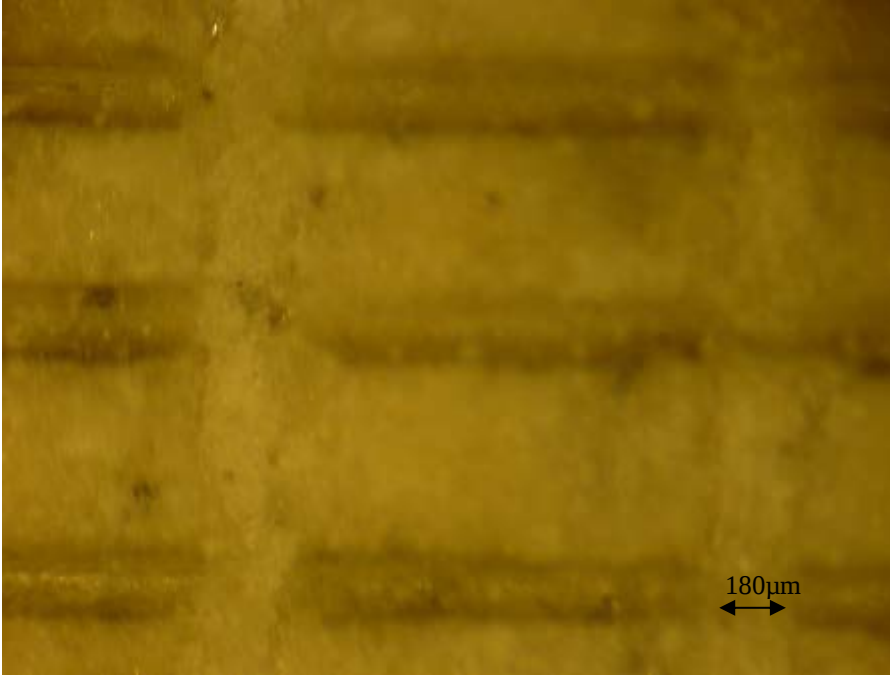
Şekil 7.21 4 tabakalı kompozit kaplama, (1300°C sıcaklıktan suya daldırılarak yapılan termal şok deneyinde 5. döngüden sonra matris kırılarak içerideki fiberlerden alınan görüntü).

7.10. Yapışma mukavemeti analizleri

Çekme deneyi sonunda elde edilen çekme mukavemeti değeri 19 N/mm^2 olarak belirlenmiştir. Bu değer kaplama tabakaları arasındaki yapışma mukavemetini vermektedir. Fakat fiberlerin varlığı biraz daha yukarıda olması gereken değeri aşağıya doğru çekmiş olmalı ki kopma yüzeylerine bakıldığında kopma tabakalar arası yüzeyden değil, fiberlerin bulunduğu düzlemde meydana gelmiştir (Şekil 7.22). Şekil 7.22’ de çekme deneyinde koparılmış kuponun mikroyapı fotoğrafları görülmektedir. Kopma olayı tam olarak tabakaların ara yüzeyinden değil, fiberlerin ekseninden geçen düzlemde meydana gelmiştir. Bu durum sürekli fiber uygulamalarında fiberlerin tek yönde yani fiber yönünde güçlendirme yaparken, diğer yönde bir miktar zayıflamaya neden olabileceğini göstermektedir. Şekil 7.22 b’de; kopma yüzeyinde fiberlerden ayrılma sonucu geriye kalan matristeki izler görülmektedir.



Şekil 7.22 a Yapışma mukavemeti deneyinde kullanılan çekme kuponunun kopma yüzeyi



Şekil 7.22 b Yapışma mukavemeti deneyinde kullanılan çekme kuponunun kopma karşı yüzeyi.

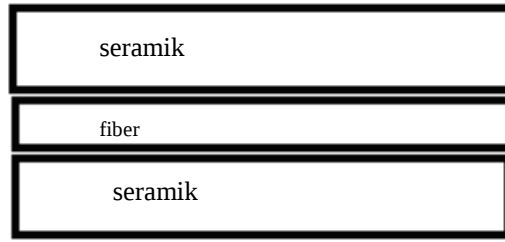
BÖLÜM 8. TARTIŞMALAR

Bu çalışmada, seramik matrisin termal genleşme katsayısının güçlendirici sürekli Mo fibere göre daha yüksek olması oldukça önemli termal-mekanik avantajlar sağladığı belirlenmiştir. Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıkta fiber matris ara yüzeyinde gerilim dağılımı Şekil 8.1’de şematik olarak verilmiştir. Sıcaklık yükselince termal genleşme katsayısı daha düşük olan Mo metalik fiberi seramik matrise göre daha az genleşecek ve seramik matrisi basmaya zorlayacaktır. İşte bu basma gerilimi bizim termal mekanik güçlendirmemizin temelini oluşturmaktadır. Bilindiği üzere seramik malzemelerin basmaya karşı dayanımları çekmeye karşı olan dayanımlarından çok daha yüksektir ve ani, hızlı yada yüksek sıcaklık artışlarında matrisi çatlatan işte bu çekme gerilmeleridir.

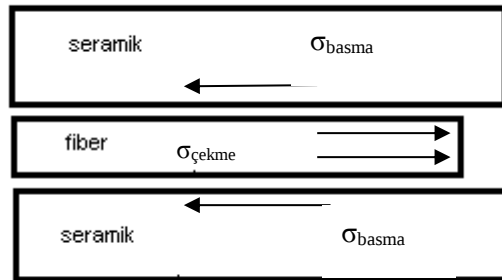
Bu çalışmada, Mo fiber uygulaması seramik matris üzerinde sıcaklık yükseldikçe çekme yerine basma gerilmeleri oluşturduğu için kaplamanın termal-mekanik özelliklerinde radikal bir artış meydana gelmiştir. İlave çalışmalar çerçevesinde fiber takviyesiz $MgZrO_3$ kaplama numuneleri de hazırlanmıştır ama bu numuneler alüminyum altlıkla termal genleşme katsayıları farkı olması nedeniyle daha üretim aşamasında çatlak oluşturup, ısıl genleşme katsayılarındaki önemli farktan dolayı uyumsuzluk gösterip parçalanmıştır. Keza yine alüminyum altlık üzerine kaplanan fiber takviyeli numuneler üretim aşamasında, sıyırma, ve termal yorulma deneyleri esnasında çok iyi bir kararlılık gösterip, herhangi bir hasar oluşturmamıştır. Ancak $1000^{\circ}C$ gibi yüksek sıcaklıklardan suya daldırmak sureti ile yapılan termal şok deneylerinde, Şekil 7.17 a, b ve Şekil 7.18 ‘de görüldüğü gibi, mikro çatlaklar oluşmuştur.

Tablo 8.1 Mo ve MgZrO_3 (%Ağ 76 ZrO_2 , %Ağ22 MgO)'e ait termal genleşme katsayıları

Termal genleşme katsayısı	Mo	MgZrO_3 (%ağ 76 ZrO_2 , %ağ22 MgO)
	$5.1 \cdot 10^{-6} \text{ m/m/}^\circ\text{C}$	$8 \cdot 10^{-6} \text{ m/m/}^\circ\text{C}$



Şekil 8.1.a Ortada fiber ve etrafında seramik matris; oda sıcaklığında herhangi bir termal-mekanik gerilimin olmadığı durumu gösteren şema



Şekil 8.1.b Ortada fiber ve etrafında seramik matris (yüksek sıcaklıkta) termal-mekanik gerilim dağılımını gösteren şema).

BÖLÜM 9. ÖNERİLER

1. Bu çalışmada ergime sıcaklığı yüksek, yüksek sıcaklıkta termal ve mekanik özellikleri iyi, termal genleşme katsayısı düşük olan Mo fiberi ile güçlendirme yapılan $MgZrO_3$ seramik matrisli kompozit kaplama yapılmıştır. Fakat Mo malzemesinin yüksek sıcaklık oksidasyon direnci çok düşük olduğundan, oksitleyici ortamda $MgZrO_3$ ile termal bariyer amaçlı kullanılması uygun değildir. Mo fiber malzeme yerine boron fiber yada SiC fiber kullanılarak termal bariyer amaçlı kaplamalar üzerinde çalışılabilir. Yada Mo fiber çok yüksek sıcaklık gerektirmeyen aşınmaya yönelik, yada orta ($< 700\text{ }^{\circ}C$) sıcaklıklarda kullanılmak üzere tasarlanmış seramik malzemelerde güçlendirici olarak incelenebilir.
2. Güçlendirmenin mekanik özelliklerini belirlemek için üç yada dört nokta eğme deneyleri yapılabilir.
3. Fiber-matris hacim oranları değiştirilerek güçlendirmenin verimliliği araştırılabilir.
4. Açık ve kapalı porozite oranları daha detaylı araştırılabilir.
5. Fiber-matris arayüzeyindeki adhezyon ve kohezyon esaslı hasar mekanizmaları çalışmaları yapılabilir.
6. Oksidasyon bölgelerinde faz analizi yapılabilir.
7. Kalıntı gerilmeleri ölçülebilir.
8. Oksidasyon kinetiği çalışmaları yapılabilir.

REFERANSLAR

- [1] YENİHAYAT, Ö., F., “Seramik Kaplamalarda Kırılma Tokluğunun Sonlu Elemanlar Yöntemi ile Analizi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Ocak 1996.
- [2] TÜRKEK, V., “Plazma Sprey Teknolojisiyle SiC Takviyeli Kaplamaların Üretilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Şubat 1997.
- [3] ADAM M. BAKER, PATRICK S. GRANT, RICHARD G. CASTRO, HARRIET KUNG, Preliminary characterisation of a plasma sprayed MoSi₂/Sigma SiC fibre monotape, Materials Science and Engineering, A261 (1999) 196–203, pp.196-203, 1999.
- [4] ÜSTEL, F.; “Plazma Sprey Kaplama Teknolojisi”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Ocak 1995.
- [5] A.Ş. Demirkıran, E. Avcı, Evaluation of functionally gradient coatings produced by plasma-spray technique, Surface and Coatings Technology, 116-119, 292-295, 1999
- [6] A.Ş. Demirkıran, E. Çelik, M.Yargan, E. Avcı, Oxidation behaviour of functional gradient coatings including different composition of cermets, Surface and Coatings Technology, 142-144, 551-556, 2001
- [7] DEMİRKIRAN, Ş., “MgZrO₃ Esaslı Fonksiyonel Değişken Kaplamaların İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Haziran 1997.
- [8] WINKLER M. and PARKER D.W., “Greener, Meaner Diesels sport Thermal Barrier Coatings”, Advanced Materials Processes, 5, pp.17-22, 1992.
- [9] The Welding Institute, “Engineering Coating Design and Application”, Abington Publishing, 1989.
- [10] Senkron Metal-Seramik Kaplama San. Tic. Ltd. Şti. “Metal Püskürtme Üzerine Katalog” , Gebze-Kocaeli, 2000.
- [11] TOPLAN, N., YILMAZ, F., “Termal Püskürtme Kaplamalar ve Demir-Çelik Sektöründeki Uygulamalar”, I. Ulusal Demir-Çelik Sempozyumu, 963-970, Karadeniz Ereğli-Zonguldak, 2001.

- [12] SMART, R.F., CATHERALL, J.A., “Plasma Spraying”, Mills & Boan Limited, London, 1972.
- [13] SMITH, R.W., KNIGHT , R., “Thermal Spraying I: Powder Consolidation-From Coating to Forming” JOM August, pp. 32-39, 1995.
- [14] HOCKINY, M.G., VASANTSIEE, V., SIDKY., P.S., “Metallic and Ceramic Coatings: Production High Temperature and Applications”, London, 1989.
- [15] SOYKAN, Ş., “Seramik ve Metal Esaslı Plazma Sprey Kaplamaların Aşınma Davranışları” Yüksek Lisans Tezi, SAÜ, 1996.
- [16] MATEJKA, D., BENKO, B., “Plasma Spraying of Metallic and Ceramic Materials” John Willey & Sons, Czechoslovakia, 1989.
- [17] KAHRAMAN, N., GÜLENÇ, B., KAÇAR, R., “Alev Püskürtme ile Kaplanmış Malzemelerde Kaplama Kalınlığının Sertliğe Etkisinin Araştırılması”, VIII. Denizli Malzeme Sempozyumu, Denizli, 2000.
- [18] KURT, A., KURT, C., “Toz Püskürtme Yöntemi ile Bronz Kaplanmış Çelik Malzemelerde Kaplama Tabakası ve Birleştirme Arayüzeyinin İncelenmesi, III. Uluslararası Toz Metalurjisi Konferansı, Ankara, 2002.
- [19] www.gordonengland.co.uk
- [20] GEÇKİNLİ, E.A., “İleri Teknoloji Seramikleri” İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1998.
- [21] Yüzey İşlemler Dergisi, Eylül-Ekim, 1995.
- [22] GALLANT, P.E., “Ceramic Coating for The Synthetic Industry”, Surfacing Journal 12, 1981.
- [23] KHARLAMOV, Y.A., “Materials Engineering Forum Detanation, Spraying of Protective Coating”, Voroshilavgrad Machine Building Institute, Voroshilavgrad, U.S.S.R. 9 Sept., 1986.
- [24] YILMAZ, F., “Plazma Sprey Kaplamalar” Yüzey İşlemler Dergisi, Sayı:11 Ocak-Şubat, İstanbul, 1999.
- [25] SAYWELL, W.A., “Thermal spray industry continues to develop”, PM special feature, MPR, April, 1996.

[26] ÜSTEL, F., SOYKAN, Ş., ÇELİK, E. ve AVCI, E., “Plasma Sprey Kaplama Teknolojisi”, Metalurji Dergisi, s31-36.1997

[27] www.rowantechnology.com/Documents/Plasma%20Spray/NDCEE%20Cr%20Cd%20Ni%20SERDP%20ID.pdf

[28] BÜYÜKKAYA, E., “Termal Bariyer Kaplamanın Turbo Doldurulmalı Bir Dizel Motorunun Egzoz Emisyonlarına Etkisi”, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Eylül 1997.

[29] JANG, B. Z., Advanced Polymer Composites, Principles and Applications; ASM International Materials Park; 1994.

[30] Adam M. Baker ‘Preliminary characterisation of a plasma sprayed MoSi₂:Sigma SiC fibre monotape’ Materials Science and Engineering A261 196–203, (1999)

[31] Microstructural evaluation of monolithic and continuous fibre reinforced Al-12wt.%Si produced by low pressure plasma spraying; Kyeong Ho Baik; Materials Science and engineering A265, 77–86, (1999)

[32] S.L. Kuo Thermal cycling induced deformation and damage in Mo-fiber reinforced aluminum composites Materials, Chemistry and Physics, 58 (1999).

[33] Erdem Demirkesen, ‘Kompozit Malzemeler’, İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi Yayın No: 3/1991.

[34] Nil Toplan ‘Plazma Püskürtme Kaplama Tekniği İle Seramik Esaslı Şekilli Parça (Zirkonya Esaslı Tüp) Üretimi’, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2001.

[35] www.gmwmo.com

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Gaziantep-Nizip'te doğdu. İlk ve orta öğrenimini Sakarya'da tamamladı. 2000 yılında İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2001 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Ana Bilim Dalında yüksek lisans çalışmalarına başladı.

2001 yılında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atanan Güven Yarkadaş halen bu görevini sürdürmektedir.