

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

**TERMAL BARIYER KAPLAMALARDA KULLANILAN
STRONSYUM-ZİRKONAT TOZUNUN ÜRETİMİ, PLAZMA
SPREY TEKNİĞİ İLE KAPLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Göksun SÖNMEZ

**Enstitü Ana Bilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Nil TOPLAN

Haziran 2016

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMAL BARIYER KAPLAMALARDA KULLANILAN
STRONSIYUM-ZİRKONAT TOZUNUN ÜRETİMİ,
PLAZMA SPREY TEKNİĞİ İLE KAPLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

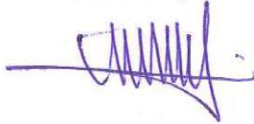
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Göksun SÖNMEZ

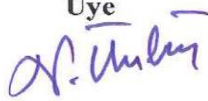
**Enstitü Ana Bilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

Bu tez 30.06.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

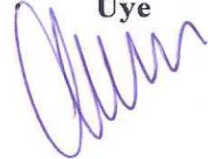
**Doç. Dr.
NİL TOPLAN
Jüri Başkanı**



**Doç. Dr.
Necip ÜNLÜ
Üye**



**Yrd. Doç. Dr.
Ekrem ALTUNCU
Üye**



BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Göksun SÖNMEZ

30.06.2016

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan, beni yönlendiren, gerek kavramsal çerçevede gerekse bilimsel içerikte fikirleri ile desteğini esirgemeyen, büyük fedakarlık gösteren danışmanım Doç. Dr. Nil TOPLAN'a, ve Prof. Dr. H. Özkan TOPLAN başta olmak üzere yardımını esirgemeyen tüm değerli bölüm hocalarıma ve bölüm başkanı Prof. Dr. Sakin ZEYTİN'e şükranlarımı sunarım.

Teknik olarak ve uygulama esnasında deneyim ve desteğini benden esirgemeyen ve büyük fedakârlık gösteren Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı teknikerlerine, Plazma spreyci kaplamaların hazırlanmasında büyük emek veren Senkron Yüzey Teknolojileri San. Ve Dış Tic. Ltd. Şti. çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca 2014-50-01-045 numaralı proje çalışmamda maddi olarak destek veren SAÜ-Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı yetkililerine teşekkür ederim.

Ayrıca tez hazırlığım sırasında bana her türlü konuda yardım eden çalışma arkadaşım Serhat KURT'a ve son olarak bugünlere ulaşmamda kuşkusuz en büyük pay sahibi olan ve her konuda desteklerini gördüğüm aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
TERMAL SPREY KAPLAMALARDA KULLANILAN TOZLARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE ÖZELLİKLERİ	3
2.1. Mekanik Yöntemler	6
2.1.1. İşleme teknikleri.....	6
2.1.2. Kırma ve öğütme.....	6
2.1.3. Mekanik alaşımlama (M/A)	8
2.2. Atomizasyon	9
2.3. Kimyasal Yöntemler	11
2.3.1. Sol-jel.....	11
2.3.2. Püskürtme-kurutma	14
2.3.3. Dondurucu kurutma	14
2.3.4. Aglomerasyon ve sinterleme	14
2.4. Kaplama Tozlarının Özellikleri	18
2.4.1. Toz morfolojisi.....	18

2.4.2. Toz tane boyutu.....	19
2.4.3. Tozların kimyasal karakterizasyonu	20
2.5. Kalite Kontrol.....	22
 BÖLÜM 3.	
TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ.....	24
3.1. Plazma Sprey Kaplama Teknolojisi	24
3.2. Kaplama oluşumu ve mikroyapısal özellikler.....	26
 BÖLÜM 4.	
SrZrO ₃ KORUYUCU KAPLAMALAR.....	29
4.1. Giriş.....	29
4.2. Termal Bariyer Kaplamalar.....	30
4.3. SrZrO ₃ Kaplamalar	37
4.3.1. SrZrO ₃ sistemi.....	37
 BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	42
5.1. Deneysel Program	42
5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar	45
5.2.1. Tek eksenli karıştırıcı.....	45
5.2.2. Kurutma fırını (etüv)	45
5.2.3. Numune kalıplama/Pres	46
5.2.4. Sinterleme fırını	46
5.2.5. Halkalı öğütücü değirmen	47
5.2.6. Elek analizi.....	48
5.2.7. Toz Akış hızı ölçüm cihazı	48
5.2.8. Toz boyut analizi.....	50
5.2.9. Yoğunluk testi düzeneği	50
5.2.10. Dielektrik sabiti ölçüm cihazı	51
5.2.11. Basınçlı kumlama makinası	52
5.2.12. Plazma sprej kaplama sistemi	52

5.2.13. Yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı.....	54
5.2.14. Metalografik numune hazırlama cihazları.....	56
5.2.15. Mikrosertlik ölçüm cihazı.....	57
5.2.16. X-Ray difraktometre cihazı (XRD).....	58
5.2.17. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	58
5.2.18. Termal şok testi ısıtma fırını	59
5.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler.....	59
5.3.1. Kaplama üretiminde kullanılan tozlar	59

BÖLÜM 6.

DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME	61
6.1. Toz Karakterizasyon Çalışmaları.....	61
6.1.1. Toz boyut dağılımı analizi.....	61
6.1.2. Toz akış hızı	62
6.1.3. Tozların SEM görüntüleri ve EDS analizleri	62
6.1.4. Tozların XRD faz analizleri	67
6.1.4.1. Başlangıç tozlarının faz analizi	67
6.1.4.2. SrZrO_3 tozunun faz analizi	68
6.1.5. SrZrO_3 'ün yoğunluk testi	69
6.1.6. SrZrO_3 'ün dielektrik özelliği.....	71
6.2. Kaplama Karakterizasyonu	71
6.2.1. Mikroyapı analizi	73
6.2.2. Kaplamanın yüzey pürüzlülüğü	77
6.2.3. Mikro sertlik ölçümü.....	78
6.2.4. Termal şok testi	80
6.2.5. Kaplamanın XRD faz analizi	87

BÖLÜM 7.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	89
7.1. Sonuçlar	89
7.2. Öneriler	90
KAYNAKLAR	92
ÖZGEÇMİŞ.....	96



SİMGELER VE KISALTMALAR

A	: Numunenin alanı (m ²)
APS	: Atmosferik Plazma Sprey
C	: Numunenin kapasitansı (F)
D _{H2O}	: Suyun yoğunluğu
DTA	: Diferansiyel termal analiz
EB-PVD	: Elektron ışını ile fiziksel buhar biriktirme
EDS	: Enerji dağılımlı X-ışınları analizi
FBB	: Fiziksel buhar biriktirme
Hv	: Vickers Sertlik birimi
HVOF	: Yüksek hız oksijen yakıt termal sprej prosesi
KBB	: Kimyasal buhar biriktirme
μm	: Mikrometre
ppm	: Milyonda bir
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SrCO ₃	: Stronsiyum-Karbonat
TBK	: Termal Bariyer Kaplamalar
TGA	: Termogravimetrik analizler
Wa	: Kuru numunenin havadaki ağırlığı
Wb	: Su emdirilmiş numunenin su içindeki asılı ağırlığı
Wc	: Su emdirilmiş numunenin havadaki ağırlığı
XRD	: X-ışınları Difraktometresi
YSZ	: Yitriya (Y ₂ O ₃) ile stabilize zirkonya (ZrO ₂)
ZrO ₂	: Zirkonya
ε	: Dielektrik sabiti
ε ₀	: Boşluğun dielektrik sabiti (8.854x10 ⁻¹² F/m)
ε _r	: Test cihazının bağıl dielektrik sabiti

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Termal sprey teknolojilerinde kullanılan toz formdaki kaplama malzemeleri.....	3
Şekil 2.2. Termal sprey yönteminde kullanılan kaplama malzemeleri.....	6
Şekil 2.3. Partikül ufalanması ve verimliliğinin kontrolü ile ilgili değişkenler, (a) düşük hız, (b) Optimum hız, (c) Yüksek hızda dönen değirmen içindeki bilyalar ve çubuklar.....	7
Şekil 2.4. Yüksek enerjili atritör tipi bilyalı değirmenin şematik gösterimi....	7
Şekil 2.5. Mekanik alaşımlama (M/A) prosesinin şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.6. Mekanik alaşımlama sırasında bilya-toz-bilya çarpışması.....	9
Şekil 2.7. Atomizasyon prosesinin ayrıntılı gösterimi.....	10
Şekil 2.8. Sol-jel tekniği ile toz üretiminin şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.9. Sol-jel prosesinin üretim aşamaları ve proses esnasında gözlemlenen yoğunluk değişimi	13
Şekil 2.10. Partiküllerin sinterlenmesi esnasında meydana gelen fiziksel proses, (a) Partiküllerin bir araya gelerek birbirlerine katılması, (b) Kalan porozite.....	15
Şekil 2.11. Sinterleme prosesi ile üretilen tozlar ve özellikleri.....	16
Şekil 2.12. Aglomerasyon ve sinterleme prosesi ile üretilmiş tozların özellikleri	17
Şekil 2.13. Üretim yöntemine bağlı olarak elde edilen toz morfolojileri.....	19
Şekil 2.14. Termal sprey kaplama yöntemine bağlı olarak kullanılan toz tane boyutu dağılımı.....	20

Şekil 2.15. Malzeme kimyası ve planlanan uygulama arasındaki ilişki.....	22
Şekil 2.16. Tozlar için kalite kontrol prosedürleri.....	23
Şekil 3.1. Termal sprey prosesleri ile üretilen kaplamaların tipik mikroyapısal özellikleri.....	27
Şekil 3.2. Zirkonya esaslı termal bariyer kaplamanın kırılma kesiti görüntüleri ve mevcut süreksizlikler.....	28
Şekil 3.3. Kaplama kalitesine ve dayanımına etki eden faktörler.....	28
Şekil 4.1. Tipik termal bariyer kaplama yapısı.....	31
Şekil 4.2. Bir gaz türbin kanatçığı ve üzerine uygulanmış termal bariyer kaplamanın kesit görüntüsü.....	32
Şekil 4.3. Çeşitli malzemelerin spesifik mukavemet-sıcaklık eğrileri.....	33
Şekil 4.4. Altlık malzemesinin değişimine bağlı olarak ısı dayanımlarının zamanla artışı.....	34
Şekil 4.5. Silika tabakasının oluşumu ve bozunması.....	35
Şekil 4.6. Termal bariyer kaplamaların genel yapısı ve özellikleri.....	35
Şekil 4.7. SrZrO_3 ortorombik kristal yapısı.....	38
Şekil 4.8. Stronsiyum-Zirkonat'ın polimorfik dönüşüm sıcaklıkları.....	38
Şekil 4.9. ZrO_2 - SrO faz diyagramı.....	39
Şekil 4.10. SrZrO_3 Termal genleşme katsayısı (1600°C ' de 6 saat).....	40
Şekil 4.11. SrZrO_3 'ın (1600°C ' de 6 saat) termofiziksel özellikleri.....	40
Şekil 5.1. SrZrO_3 kaplama tozunun ve kaplamaların üretim akım şeması....	43
Şekil 5.2. Tozların karıştırılmasında kullanılan MSE marka tek eksenli karıştırıcı.....	45
Şekil 5.3. Ecocell marka kurutma fırını (etüv).....	46
Şekil 5.4. MSE marka presleme cihazı.....	46

Şekil 5.5. Sinterleme işleminin yapıldığı MSE marka kamara tipi sinterleme fırını.....	47
Şekil 5.6. RETSCH marka halkalı değirmen.....	47
Şekil 5.7. Eleme işleminde kullanılan RETSCH marka titreşimli elek sistemi.....	48
Şekil 5.8. Toz akış hızı ölçüm cihazı HALL Flowmeter HF100.....	49
Şekil 5.9. Toz boyut analizi cihazı MICROTRAC S3500.....	50
Şekil 5.10. Dielektrik sabiti ölçüm cihazı HIOKI 3532-50 LCR HiTESTE...	51
Şekil 5.11. Altlık malzemesinin kumlanması için kullanılan SAPI marka basınçlı kumlama makinası.....	52
Şekil 5.12. a. Sulzer Metco plazma sprej sistemi b. robotik sisteme bağlı F4 plazma sprej tabancası c. kontrol paneli.....	53
Şekil 5.13. Kaplama öncesi ve kaplama sonrası numunelerin makro görüntüleri	54
Şekil 5.14. a. MAHR M1 Yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı, b. Aritmetik Ortalama Pürüzlülük (Ra), c. Maksimum Pürüzlülük Derinliği (Rz).....	55
Şekil 5.15. Metalografik numune hazırlama cihazları (a) Struers Accutom-5 marka hassas kesme cihazı, (b) Soğuk bakalite alma işleminin gerçekleştirildiği Struers Evopac marka vakum alma cihazı, (c) Zımparalama ve parlatma işleminin yapıldığı Struers TegraPol-21 marka otomatik zımparalama ve parlatma cihazı.....	56
Şekil 5.16. Optik ve yüzey incelemelerinin yapıldığı ZEIS marka optik ve stereo mikroskop.....	57
Şekil 5.17. LEICA VM HTMOT marka mikrosertlik ölçüm cihazı.....	57
Şekil 5.18. RIGAKU marka X-Ray difraktometre cihazı.....	58
Şekil 5.19. JEOL JSM6060LV marka SEM cihazı.....	58
Şekil 5.20. Termal şok testine tabi tutulan numunenin işlem görmemiş hali, 1000°C ve 1200°C'deki termal şok testi sonrası makro görüntüleri.....	59

Şekil 6.1. SrZrO ₃ kaplama tozu toz boyut dağılımı.....	61
Şekil 6.2. a. SrCO ₃ tozuna ait SEM görüntüsü, b. EDS analizi.....	62
Şekil 6.3. a. ZrO ₂ tozuna ait SEM görüntüsü, b. EDS analizi.....	63
Şekil 6.4. a. SrCO ₃ -ZrO ₂ toz karışımına ait SEM görüntüsü, b. EDS analizi	63
Şekil 6.5. a. 1350 °C’ de 24 saat sinterlenmiş SrZrO ₃ tozuna ait SEM görüntüsü, b. EDS analizi.....	64
Şekil 6.6. a. 1600 °C’de 4 saat sinterlenmiş SrZrO ₃ tozuna ait SEM görüntüsü, b. EDS analizi.....	65
Şekil 6.7. a. Başlangıç karışım, b. 1250°C ve c. 1350°C’ de 24 saat, d. 1600°C’ de 4 saat, e. 1600°C’ de 6 saat sinterlenmiş SrZrO ₃ tozuna ait SEM görüntüleri.....	66
Şekil 6.8. a. ZrO ₂ b. SrCO ₃ tozuna ait XRD analizi.....	67
Şekil 6.9. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen SrZrO ₃ kaplama tozuna ait XRD paternleri.....	70
Şekil 6.10. SrZrO ₃ ’ın dielektrik özelliği.....	72
Şekil 6.11. a.SrZrO ₃ kaplama yapısının, b. Kaplama tabakasının ve c. Bağ tabakanın optik mikroskop görüntüleri.....	74
Şekil 6.12. a. SrZrO ₃ kaplama arayüzeyi, b. SrZrO ₃ üst kaplama tabakası, c. SrZrO ₃ + Bağ tabaka, d. Bağ tabaka SEM görüntüleri.....	75
Şekil 6.13. SrZrO ₃ kaplama tabakasının SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	76
Şekil 6.14. NiCrCoAlY bağ tabakasının SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	77
Şekil 6.15. SrZrO ₃ kaplama tabakası, NiCrCoAlY bağ tabaka ve AISI 304 altlık malzemesinin ortalama sertlik değerleri, Hv 0.05.....	79
Şekil 6.16. 1000°C’deki termal çevrim sonrası makro görüntüler.....	82
Şekil 6.17. 1200°C’deki termal çevrim sonrası makro görüntüler.....	84
Şekil 6.18. SrZrO ₃ kaplanmış numunelerin termal şok öncesi, 1000 °C ve 1200 °C’deki termal şok sonrası XRD grafikleri.....	85

Şekil 6.19. Termal şok öncesi ve sonrası mikroyapı görüntüleri.....	86
Şekil 6.20. 1200°C’de 27 çevrim sonrası numune sol-sağ kenar ve ortasından mikroyapı görüntüleri.....	85
Şekil 6.21. SrZrO ₃ kaplanmış numunelerin termal şok öncesi, 1000 °C ve 1200 °C’deki termal şok sonrası XRD grafikleri.....	88



TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1. Çeşitli malzemelere ait toz üretim metotları.....	5
Tablo 3.1. Termal sprey proseslerinin sınıflandırılması.....	25
Tablo 4.1. TBK malzemesi olarak YSZ ve SrZrO_3 seramik malzemelerin avantaj ve dezavantajları.....	32
Tablo 4.2. Termal bariyer kaplamalarda kullanılan çeşitli kaplama malzemeleri ve özellikleri.....	36
Tablo 4.3. SrZrO_3 'e ait bazı mekanik özellikler.....	37
Tablo 4.4. SrZrO_3 ve YSZ'nin ergime noktaları.....	41
Tablo 4.5. SrZrO_3 ve YSZ'nin mekanik özellikleri.....	41
Tablo 5.1. SrZrO_3 kaplamalara ait plazma sprey parametreleri.....	53
Tablo 5.2. SrZrO_3 kaplama üretiminde kullanılan başlangıç hammaddelerinin kimyasal analizleri.....	60
Tablo 5.3. Kullanılan kaplama malzemelerinin fiziksel özellikleri.....	60
Tablo 6.1. SrZrO_3 yoğunluk ölçümleri.....	71
Tablo 6.2. Kaplamanın yüzey pürüzlülük değerleri.....	78

ÖZET

Anahtar kelimeler: SrZrO_3 , Plazma Sprey Kaplama, Termal şok

Mevcut çalışmada 1300°C üzerindeki çalışma sıcaklıklarında termal bariyer kaplama malzemesi olan YSZ'ye alternatif olarak kullanılan ve uygulama alanı bulan SrZrO_3 kaplama tozunun ve kaplamaların üretimi amaçlanmıştır. TBK sistemleri arasında SrZrO_3 ise YSZ'ye göre daha yüksek termal genleşme katsayısına ve daha düşük termal iletkenlik katsayısına sahip olması nedeniyle YSZ'ye alternatif bir malzeme olarak düşünülmekte ve üzerinde kapsamlı araştırmalar sürdürülmektedir. SrZrO_3 tozu üretimi için Sr/Zr atomik oranı 1.136 mol oranındaki toz karışımı saf su ile karıştırılarak bilyalı değirmende 2 saat homojen bir şekilde karıştırılmış ve sonra etüvde 100°C 'de 24 saat kurutulmuştur. SrZrO_3 kaplama tozuna yeterli akıcılık kazandırmak amacı ile; etüvde kurutulan tozlar 5 gr'lık numuneler halinde 2.5 cm 'lik paslanmaz çelik kalıp kullanılarak 2 ton yük altında preslenmiştir. 1250°C 24 saat ve 1350°C 24 saat sinterlenen ve öğütülüp elenen tozların yeterli akıcılıkta olmaması nedeni ile aynı oranlarda tartılıp hazırlanan SrZrO_3 toz bileşimi 1600°C 'de 4 saat süre ile hava atmosferinde katı hal sinterleme tekniği ile sinterlenmiştir. Sinterlenen tabletler halindeki SrZrO_3 numuneler havanda öğütüldükten sonra eleme işlemine tabi tutulmuş ve $45\text{-}125\text{ }\mu\text{m}$ toz boyut aralığındaki tozlar kaplama tozu olarak ayrılmıştır. Kaplama tozunun ayrıca partikül boyut dağılımı, akış hızı belirlenmiştir. Üretilen SrZrO_3 kaplama tozunun plazma spre yöntemiyle kaplanabilirliği (F4MB plazma spre tabancası ile) araştırılmıştır. Paslanmaz çelik üzerine yapılan plazma spre kaplamanın mikro görüntüsü ve sertlik değeri alınmıştır. Üretilen kaplama tozunun ve kaplamanın SEM-EDS ile mikroyapı analizleri, XRD ile faz analizi, termal şok ve yoğunluk testleri gerçekleştirilmiştir

PLASMA SPRAY DEPOSITION, CHARACTERIZATION AND PRODUCTION OF STRONTIUM ZIRCONATE COATING POWDER USED FOR THERMAL BARRIER COATINGS

SUMMARY

Keywords: SrZrO_3 , Atmospheric plasma spraying, Thermal cycling

The objective of the present work is to produce strontium zirconate (SrZrO_3) coating powder and coatings which are used for application as materials for thermal barrier coatings (TBC) at operating temperatures $>1300^\circ\text{C}$. In this study, strontium zirconate was coated by atmospheric plasma spraying technique on stainless steel (SS304) substrates. Strontium zirconate is produced by solid phase synthesis from zirconium dioxide and strontium carbonate. Starting powders were a high grade ZrO_2 , and commercial SrCO_3 (Aldrich, $>98\%$, Munich, Germany). Powders calcined at 1250°C and 1350°C for 24 h, 1600°C for 4 h and 6 h with a heating rate of 5 K/min. The powders were calibrated the correct particle size for plasma spraying. Atmospheric plasma spraying (APS) technique is generally used for depositing ceramic materials due to the high enthalpy and temperature available in the plasma jet. Depending on the process parameters, the temperature at the core of plasma jet can be as high as 10.000–15.000 K and any metal or ceramic powder injected into the plasma jet can be melted and spray coated. The injected spray grade powder particles are rapidly melted, accelerated and propelled at high velocity to the substrate surface. By virtue of its low thermal conductivity, high melting point SrZrO_3 ceramic has potential applications for thermal barrier coatings (TBC). The resulting powders and coatings were characterized using SEM-EDS and XRD techniques. It was also measured on the physical properties such as density, velocity and particle size distribution of the coating powder.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Günümüzde, Termal bariyer amacıyla kullanılmakta olan malzemelerin servis ömürlerini ve çalışma performansını arttırmak için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Türbin malzemelerinin (süper alaşımlar), bulk (kitlesel) olarak üretilmesi hem maliyet açısından hem de malzemeyi işleme açısından çeşitli sıkıntılar doğurmaktadır. Bundan dolayı malzemelerin sadece çalışan yüzeyinin (fonksiyonel yüzey) çevresel etkilere karşı korunabilmesi ve arzu edilen özelliklerin sağlanması için koruyucu bir tabaka ile kaplanması yaygın olarak kullanılmaktadır. Malzemelerde genel olarak termal etkilere, korozyona ve aşınmaya karşı dirençli yapıların elde edilmesi istenilmektedir. Bu yapıların oluşturulması da malzeme yüzeyine tabaka halinde seramik ve kompozit esaslı malzemelerin biriktirilmesi ile sağlanabilmektedir.

Yüksek sıcaklıkta çalışan gaz türbin motorları, dizel motorlar, ısı değiştiriciler, roket nozulları gibi bileşenler yüksek sıcaklıklarda fiziksel, kimyasal, mekanik ve ısı etkilere maruz kalmaktadır. Bu etkilere karşı yüzeyin performansını arttırmak için yüksek sıcaklıkta üstün performans sağlayan kaplama malzemeleri kullanılmaktadır. Bu kaplama malzemeleri genelde toz formdadır. Toz formunda olan kaplama malzemeleri de çeşitli yöntemler ile fonksiyonel yüzeyler üzerine biriktirilmektedir.

Günümüzde, türbin motorlarında yanma verimliliğini artırabilmek için daha yüksek sıcaklıklara çıkmak gerekmektedir. Dolayısıyla gaz türbinlerinin yüksek sıcaklığa maruz kalan bölgelerinin yüksek sıcaklığa, yüksek sıcaklıktaki aşınmaya ve yüksek sıcaklıktaki korozyona dayanıklı malzemelerden üretilmesi gerekmektedir. Ancak yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin kitlesel olarak üretilmesi hem maliyet açısından hem de malzemeyi işleme açısından çok büyük problemlere neden olmaktadır. Bu yüzden maliyet açısından daha uygun bir altlık malzemesinin

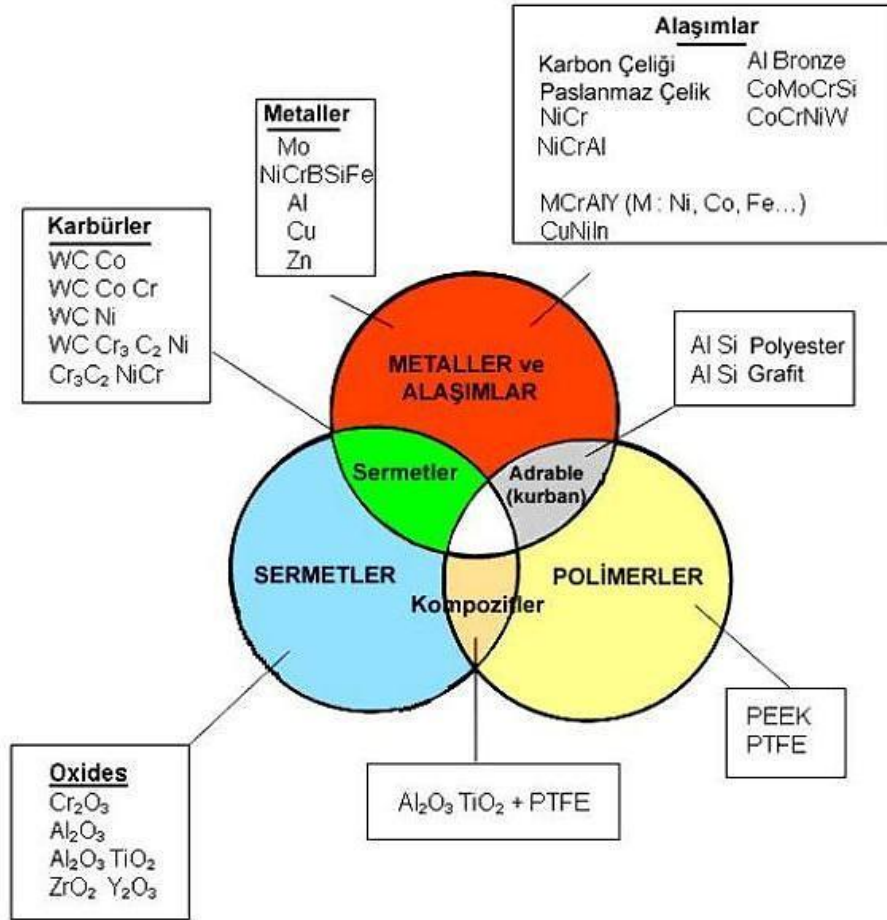
fonksiyonel yüzeyine yüksek sıcaklığa dayanıklı bir seramik katmanın biriktirilmesi ile altlık malzemesi termal yalıtım görevini üstlenmektedir. Bu uygulamaya termal bariyer kaplamalar adı verilmektedir. Termal bariyer kaplama uygulamaları genelde altlık malzemesi üzerine seramik toz malzemeler biriktirilerek gerçekleştirilmektedir. Bu biriktirme işlemi de genelde termal sprej kaplama teknolojisine alt prosesi olan APS (atmosferik plazma sprej) tekniği ile gerçekleştirilir.

Termal sprej kaplama teknolojilerinde kullanılan kaplama tozlarının özellikleri, üretilecek olan kaplama özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Bundan dolayı uygun kaplama malzemesi seçimi ve doğru proses kullanımı ile istenilen kaplama yapısı elde edilir.

Günümüzde en yaygın kullanılan üst tabaka termal bariyer kaplama malzemesi; düşük termal iletkenliği, süper alaşım türbin malzemeleri ile uyumlu yüksek termal genleşme özellikleri ve yüksek termal çevrim ömrüne sahip olması nedeniyle ağırlık % 7-8 Y_2O_3 ile stabilize ZrO_2 (YSZ) esaslı kaplamalardır. YSZ polimorfik bir yapıya olup, 1200 °C'nin üzerinde faz dönüşümleri ve sinterleşme etkisi nedeniyle uzun süreli kullanımlarda koruyuculuk özelliklerini kaybetmektedir [1]. Stronsiyum Zirkonat ($SrZrO_3$) 1300 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılan termal bariyer kaplama uygulamalarında YSZ (Yttria Stabilize Zirkonya) kaplama malzemesine alternatif olarak geliştirilmiştir [2]. Bu çalışma YSZ'ye alternatif olarak $SrZrO_3$ kaplama tozunun üretilmesi, karakterize edilmesi ve plazma sprej yöntemi ile paslanmaz çelik altlıklar üzerine plazma sprej kaplanması ve karakterizasyonunu kapsamaktadır.

BÖLÜM 2. TERMAL SPREY KAPLAMALARDA KULLANILAN TOZLARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE ÖZELLİKLERİ

Termal spreycaplamalarda prensip olarak toz, tel ve çubuk formunda malzemeler kullanılmaktadır. Elektrik ark spreyc ve tel alev spreyc prosesleri dışındaki diğer termal spreyc proseslerinde kaplama malzemesi olarak toz kullanılmaktadır (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Termal spreyc teknolojilerinde kullanılan toz formdaki kaplama malzemeleri [3].

Spreylenmiş haldeki kaplama bazı uygulamalar için önceden belirlenmiş parametrelerin ayarlanması ile karakterize edilebilir. Bu parametreler kuvvetli olarak toz malzemesine ve spray prosesine bağlıdır. Proses esnasında, başlangıç malzemesinin özellikleri, toz partikülünün jet içerisinde veya alev içerisindeki uçuşu ve altlık üzerine sıçraması esnasında değişebilir. Bu değişimler malzemenin redüklenmesi, oksitlenmesi, hızlı katılaşması ve soğuması ile sonuçlanabilir. Bu yüzden tozun seçimi, olası değişimler göz önüne alınarak yapılmalıdır [4].

Toz özelliklerinin kaplamanın kalitesine etkisi oldukça önemli olduğundan dikkatli olarak karakterize edilmelidir. Bu özellikler basitçe fiziksel ve kimyasal özellikler olarak ayrılabilir. Tozların fiziksel özellikleri şunlardır [4];

- Granülometri
- İç ve dış morfoloji
- Görünür yoğunluk ve akışkanlık
- Termal özellikler, diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analizler (TGA).

En önemli ana kimyasal özellik kimyasal bağdır. Bağ tipleri, filmler ve kaplamaların oluşumunda malzemelerin birçok önemli özelliğini belirler [4].

- İyonik bağlar kimyasal olarak kararlı ve inert malzemelerde bulunur. Al_2O_3 ve ZrO_2 gibi,
- Kovalent bağlar sert ve tok malzemelerde bulunur. Elmas, SiC, Si_3N_4 gibi,
- Metalik bağlar çok iyi yapışan ve tok malzemelerde bulunur. Birçok metal (Ti ve Ta gibi), bazı karbürler (WC ve TiC) ve nitrürler (TaN ve CrN gibi) gibi.

Kaplamaların kalitesi aşağıdaki kimyasal özellikler ile belirlenmektedir [4];

- Kimyasal kompozisyon
- Faz bileşimi
- Element dağılımı

Termal sprey kaplama uygulamalarında kullanılan tozlar bir jet veya alev içerisinde gaz ortamında veya bir sıvı ortamda süspansiyon edilmektedir. Sıvı içerisinde süspansiyon edilmesi ile küçük boyutta partiküller oluşturulur ve böylelikle nanoyapılı kaplamalar elde edilebilir [4].

Toz üretiminde kullanılan endüstriyel metotlar temel olarak malzeme tipine bağlıdır. Tablo 2.1.'de çeşitli toz malzemelere ait üretim yöntemleri görülmektedir. Bu tabloda gösterilenler toz üretim metotlarının tamamını kapsamamaktadır. Ancak verilen metodlar endüstride popüler ve kazançlı olan proseslerdir.

Tablo 2.1. Çeşitli malzemelere ait toz üretim metotları [5]

Metaller ve alaşımlar	Seramikler	Yüzeyi kaplanmış kompozit tozlar	Kompozit aglomeratlar
- Vakumda, inert gaz ortamında, hava veya su atomizasyonu	- Ergitme veya sinterleme ve kırma	- Kimyasal yüzey kaplama	- Püskürtme-kurutma
- Ergitme veya sinterleme ve kırma	- Püskürtme-kurutma	- Gözenekli yüzey kaplama	- Yüksek sıcaklıkta kendiliğinden sentezleme
- Mekanik alaşımlama	- Yüksek sıcaklıkta kendiliğinden sentezleme	- Mekanik alaşımlama	- Mekanik alaşımlama
	- Gaz fazı metotları		

Termal sprey proseslerinde kullanılan toz formundaki malzemeler istenen fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre çeşitli yöntemler ile üretilmektedir. Bu yöntemler dört ana kategoride toplanmıştır.

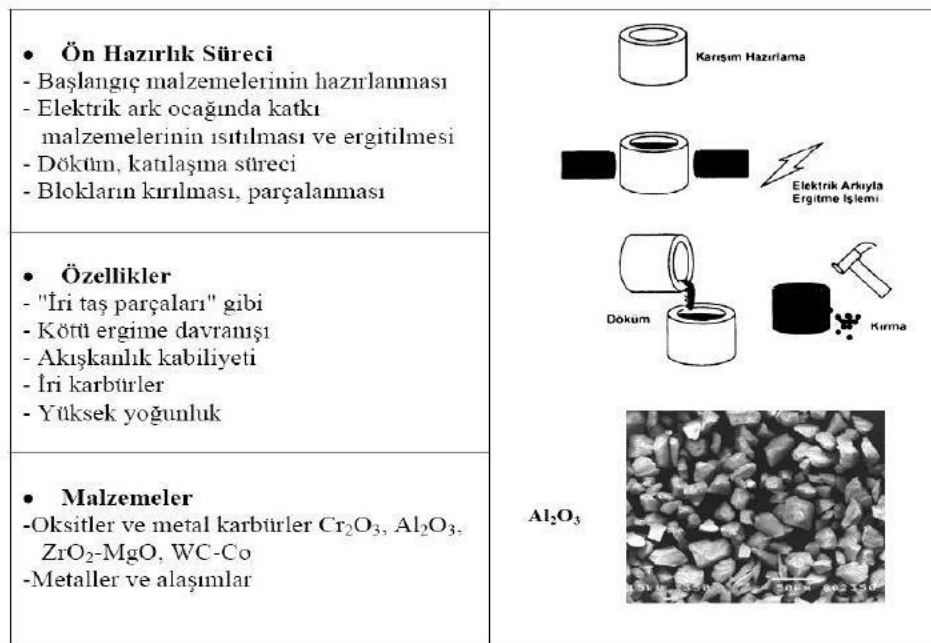
- Mekaniksel yöntemler
- Kimyasal yöntemler
- Elektrolitik Yöntemler
- Atomizasyon

2.1. Mekanik Yöntemler

2.1.1. Kırma ve öğütme

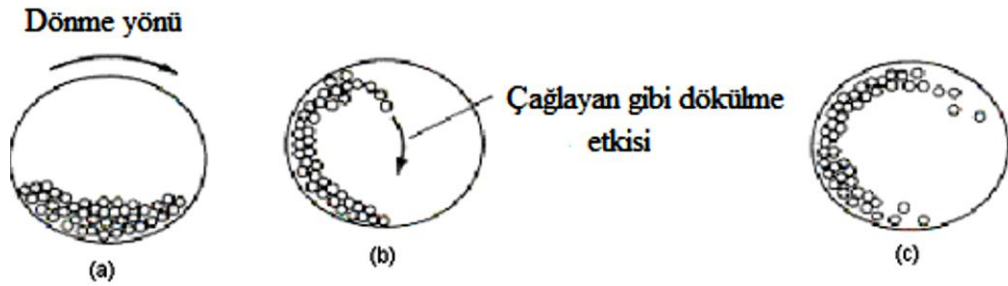
Kırma işleminin amacı, mekanik enerji vererek büyük boyutlu parçaların ufak boyuta indirilmesidir. Çoğunlukla seramiklere uygulanır, çünkü metaller plastik deformasyona uğrar, ufak parçalara ayrılamazlar. Yüksek saflıkta biriktirme, hammaddelerin bir elektrik fırınında ergitilmesiyle sağlanır. Kırma işleminde çekiçli değirmen, çeneli kırıcılar, döner kırıcılar ve öğütücüler kullanılır [5].

Seramiklerin ve bazı metallerin mekanik etki ve deformasyon ile tane boyutu indirgenebilir. Kırmayı takiben partikül boyutunu kontrol eden öğütme işlemi gerçekleştirilir. Öğütme, gevrek, kırılman malzemelerin (bazı metaller ve birçok seramikler) ve kolayca işlenebilen metallerin çok küçük parçalara ufalanması, toz haline gelebilmesi olayıdır. Oluşan ürünler 5 μm 'den küçük olmak üzere düzensiz şekildedirler. Bu yüzden çok küçük olan tozlar sınıflandırılır ve bu prosesin bir sonraki aşamasında aglomerasyon işlemine tabi tutularak termal püskürtme işlemine uygun formda tozlar elde edilir. Şekil 2.2.'de ergitme ve kırma prosesi ve bu proses ile üretilmiş tozların özellikleri yer almaktadır.

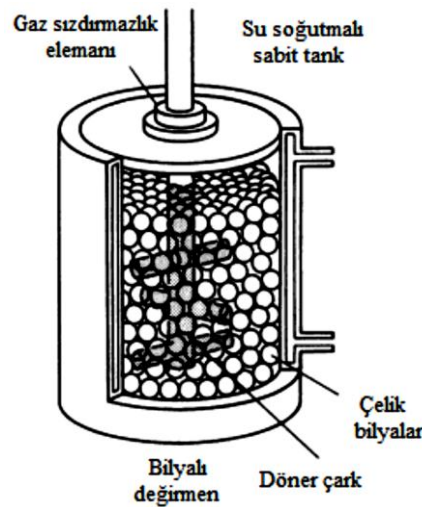


Şekil 2.2. Termal sprey yönteminde kullanılan kaplama malzemeleri [5].

Gerek çubuk gerekse bilyalı değirmende ekipmanların ömrü çubukların veya bilyaların hızına bağlıdır ve prosesin verimliliğini de etkilemektedir (Şekil 2.3.). Bilyaların (veya çubukların) dönüş sırasında en üst noktadan, öğütülecek malzemenin üzerine düşmesi gerekmektedir (Şekil 2.3b). Eğer değirmen çok hızlı dönüyor ise, merkezkaç kuvvetinden dolayı, öğütücü malzeme düşemeyecektir. Ayrıca öğütücü malzemeler değirmenin yan kısımlarına çarparak aşınmayı hızlandırarak ufalanmalara sebep olacaktır (Şekil 2.3c). Düşük hızlardaki öğütücü ortamda, öğütücü malzemesi öğütülmek istenilen malzemenin bütününe etki edemez, yalnızca değirmenin dip kısmında kendi kendine döner (Şekil 2.3c). Optimum bir hız ile çubuk veya bilyeler sürekli olarak bir çağlayanın akması gibi tozların üstüne düşer ve kırma işlemi gerçekleşir (Şekil 2.3b) [3]. Şekil 2.4.'te yüksek enerjili atritör tipi bilyalı değirmenin şematik gösterimi mevcuttur [3].



Şekil 2.3. Partikül ufalanması ve verimliliğinin kontrolü ile ilgili değişkenler. (a) düşük hız, (b) Optimum hız, (c) Yüksek hızda dönen değirmen içindeki bilyalar (ve çubuklar).



Şekil 2.4. Yüksek enerjili atritör tipi bilyalı değirmenin şematik gösterimi [5].

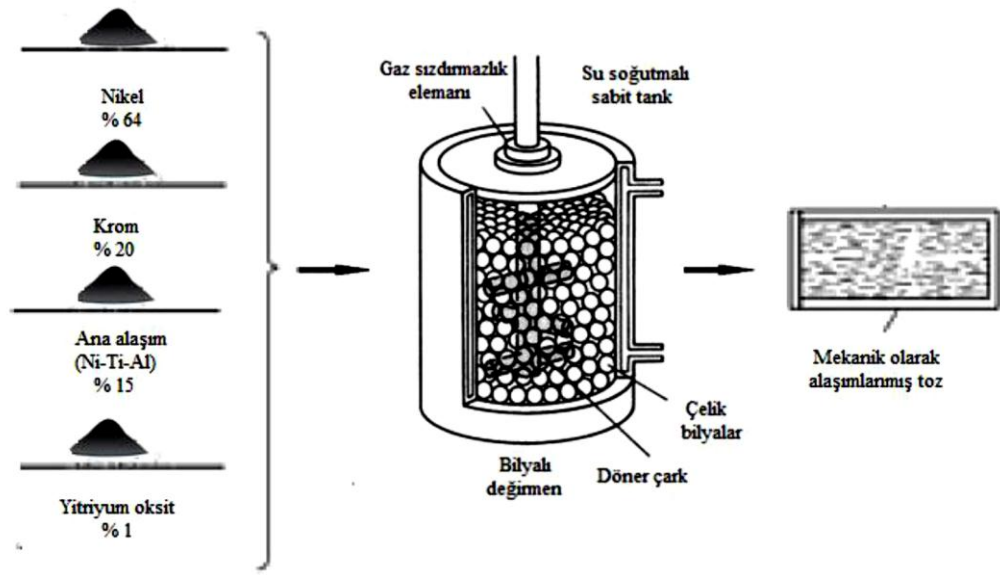
Öğütme işleminde öncelikli amaçlar şunlardır:

- Partiküllerin ve aglomeratların boyutlarını indirmek,
- Partiküllerin ayrılmasını engellemek veya tek fazlı partiküllerin tercihli olarak yönlendirilmesini sağlamak,
- Çoklu bileşene sahip toz sistemlerinde, bileşenlerin homojen dağılmasını sağlamak

Değirmenle öğütme prosesinde üç ana aşama vardır. Başlangıçta agregaların boyutlarını hızlı bir şekilde indirme, tek tek partiküllerin kırılmaları ve en sonunda da uzayan değirmen işlemiyle birlikte çok küçük tanelerin yeniden aglomere edilmesidir. Başlangıçta 10-15 mikron olan agregalar işlemin sonunda 0,1 mikron toz boyutuna kadar öğütülür [5].

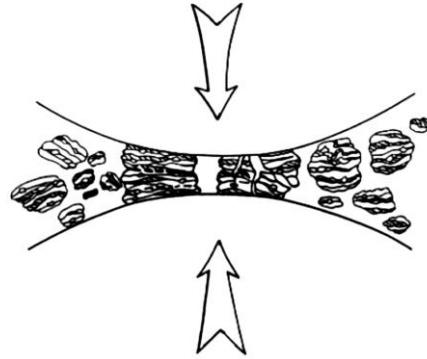
2.1.2. Mekanik alaşımlama (M/A)

Yüksek enerjili atritör tipi değirmenlerde öğütme işleminin yanı sıra mekanik alaşımlama adı verilen proseste uygulanmaktadır. Mekanik alaşımlama başlangıçta elementsel formda olan tozlardan dengede ve dengede olmayan fazların her ikisinin de sentezlenmesinde kullanılan yararlı ve kolay bir tekniktir. Ekonomik bir proses olmakla beraber önemli teknik avantajlara da sahiptir. En önemli avantajı normal olarak birbirine karışmayan, diğer tekniklerle üretilmeyen yeni alaşımların üretilmesini mümkün kılmasıdır. Mekanik alaşımlama literatürde tozların (farklı metaller veya alaşımlar/bileşikler) birlikte karıştırılarak öğütülmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır. Bu proseste malzeme transferi ile homojen bir alaşım elde edilir. Şekil 2.5.'te mekanik alaşımla prosesinin şematik gösterimi yer almaktadır [6].



Şekil 2.5. Mekanik alaşımlama (M/A) prosesinin şematik gösterimi [6].

M/A, tekrarlı deformasyon-kaynaklanma-kırılma mekanizması yoluyla homojen alaşım elde etmek için malzeme transferini kapsayan toz karışımlarının birlikte öğütülmesi işlemidir. İki çelik bilyanın çarpışması esnasında tozların bir kısmı Şekil 2.6.'da gösterildiği gibi bu bilyaların arasında kalır [7].



Şekil 2.6. Mekanik alaşımlama sırasında bilya-toz-bilya çarpışması [6].

2.2. Atomizasyon

Atomizasyon, ergimiş metal damlalarının birbirini içerisinde veya katı bir yüzeye temas etmeden önce küçük damlacıklar halinde dağılması ve hızlıca soğuması işlemidir. Bu metotta temel prensip, ergimiş metali, ince akışlı ve yüksek enerjili gaz veya sıvı etkisine maruz bırakarak parçalamaktır. Hava, azot ve argon genel olarak

Termal sprey tozu üretimi için, bu kategoriler içerisinde sadece gaz ve su Atomizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Partikül boyutu 10 ile 250 arasında gaz ve su atomizasyonun da genel prensip devamlı akış halinde olan sıvı metal damlacıklarını kendi içerisinde gaz veya su akışı ile parçalamaktır. Proses parametrelerinin değişimi, partikül morfolojisinin ve partikül boyutunun değişmesine izin verir [5].

2.3. Kimyasal Yöntemler

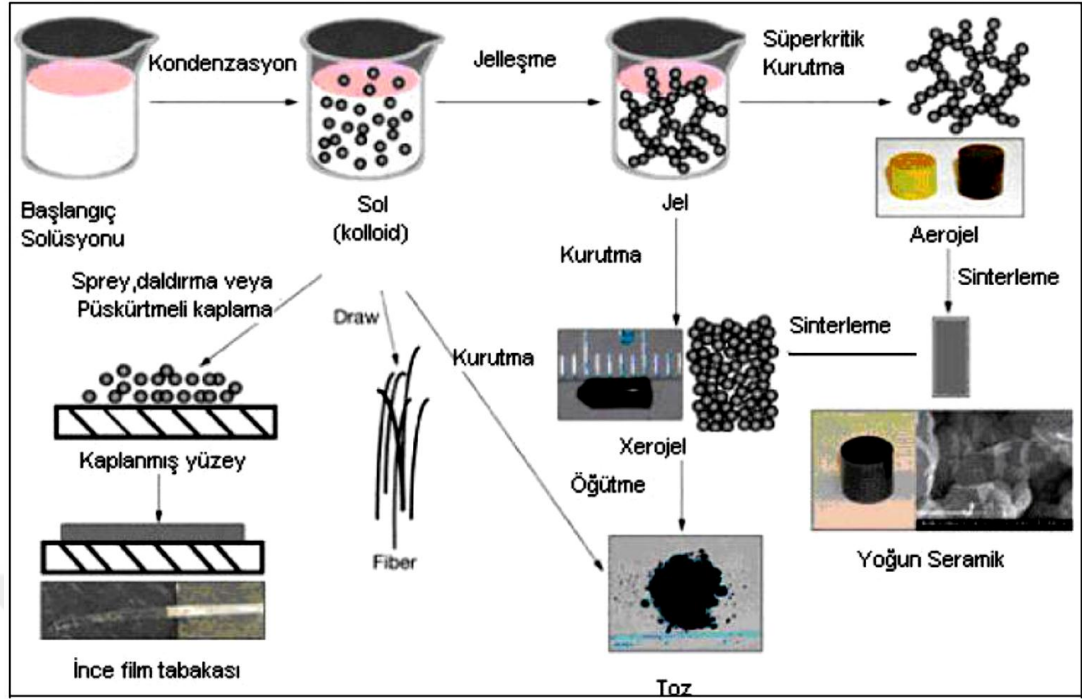
Kimyasal yöntemler ile termal sprey tozu üretimi aşağıdaki prosesler ile yapılmaktadır.

- Sol-jel prosesi,
- Püskürtme-kurutma
- Dondurucu kurutma,
- Aglomerasyon ve sinterleme.

2.3.1. Sol-jel

Sol-jel prosesi seramik tozları ve özellikle oksitlerin üretiminde kullanılan bir kimya mühendisliği prosesidir. SOL' un anlamı kimyasal bileşenlerin başlangıç solüsyonunu ifade eder ki, işlemin sonunda tozlar buradan imal edilir. JEL ise seramik malzemenin son ürününü ifade eder. Metaller, ayrı, birbirinden bağımsız partiküller oluşturmak amacıyla solüsyonların (çözeltilerin) birbirleriyle karıştırılması esasına dayanır. Unutulmamalıdır ki, partiküller çözeltilerden çökelti oluşturarak elde edilmez, aksine sıvı içinde asılı durup zamanla birbirlerine doğru toplanırlar. Bu yöntemle üretilen seramik tozları; kromya, alümina ve stabilize edilmiş zirkonyadır [5].

Başlangıçta hammadde olarak inorganik metal tuzları ve metal alkoksitler gibi metal organik bileşikler kullanılır. Sol-jel prosesinde hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonu sonucu “sol” yapısı elde edilir. Şekil 2.8.'de görüldüğü gibi Sol' ün farklı prosesleri ile seramik malzemenin değişik formları oluşturulabilir.



Şekil 2.8. Sol-jel tekniği ile toz üretiminin şematik gösterimi [10].

Sol-jel tekniğini ve bu teknik ile üretilen tozlar aşağıda belirtilen niteliklere sahiptir;

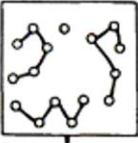
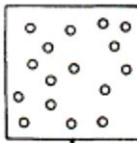
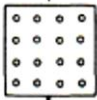
- Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bu açıdan yüksek enerji gerektiren reaksiyonlardan daha ekonomiktir.

- Önceden belirlenen boyut ve morfolojilerde tozlar üretilebilmektedir. Gerekli boyutlarda çok fazla miktarlarda toz imalatı yapılabilir. Termal püskürtme tozlarına bakıldığında küresel şekilli tozlar burada rutin olarak üretilmektedir ki, bu da kaplanacak tozların kolayca akışını sağlar.

- Toz kompozisyonu kolayca kontrol edilebilir, örneğin çok bileşenli tozlar üretilebilir. Ayrıca ürün içindeki gözenek yapısı da partiküllerin aglomere olması nedeniyle kontrol edilebilir.

- Proses, çözelti kimyası metotlarıyla gerçekleştirilir. Bu teknik toz harmanlama, karıştırmayla kıyaslandığında çok uygun kalmaktadır. Zararlı uçucular, tozlar ortaya çıkmaması diğer bir avantajdır, toksit veya çevreye zararlı malzemeler üretilmemiş olur [5].

Sol-jel yöntemi ile üretilen bir tozun üretimi Şekil 2.9.'da gösterilmiş ve üretim aşamaları aşağıda listelenmiştir.

Toz davranışı	poroziteli toz	Yoğun toz
Orjinal seyreltilmiş SOL		
Kurutma işleminden sonra SOL konsantre olur.		
Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra GEL oluşur		
Nispi hacimde değişim	Az yoğun	Çok yoğun

Şekil 2.9. Sol-jel prosesinin üretim aşamaları ve proses esnasında gözlemlenen yoğunluk değişimi [5].

Aşama-1: bileşenler solüsyona konulur. Sıvı bileşenler genelde su veya alkoldür. Çözücü ya inorganik nitrat klorür ya da metal-organik bir bileşendir. Bunlar atomik seviyede karıştırılır ve oldukça homojen kompozisyonlar olması beklenir.

Aşama-2: Yukarıdaki çözelti hala SOL olmamışsa SOL haline getirilir. 150 nanometre (0,15 mikron)' den küçük olan partiküller bir araya toplanır. Ph'nın ayarlanmasıyla SOL, kararlı hale getirilir. Aksi halde SOL aglomere olmaya devam eder.

Aşama-3: Bu aşama jelleşme evresidir. Su veya alkol gibi çözücüler giderilerek daha sert, dijit bir yapı elde edilir. Jel hâlâ oldukça plastik veya viskoz olabilir. İşlem değişkenleri Ph, sıcaklık ve zamandır.

Aşama-4: Jel istenilen morfolojiye getirilir. Bu küresel, fiberli veya kaplama formunda olabilir. Termal püskürtme tozları küresel morfolojide olurlar. Buna sprey kurutma adı verilir. Bu morfolojiler jelleşme aşaması kontrol altında tutularak da verilebilir.

Aşama-5: Kalan çözücü uzaklaştırılır ve JEL final tozu vermek üzere kalsine edilir. Bu son sıcaklık geleneksel metotların sıcaklığından düşüktür. Örneğin, silika 600°C'den 1000°C'ye kadarki sıcaklıklarda kalsine edilir [5].

2.3.2. Püskürtme-kurutma

Püskürtme-kurutma tekniği kimi zaman aglomerasyon olarak da ifade edilir. Bu teknik birçok malzemenin aglomere edilmesine izin vermektedir. Püskürtme-kurutma toz üretim tekniği ile aşağıdaki malzemelerin üretimi yapılabilmektedir [4];

- Metaller (molibden gibi),
- Oksitler ve oksit alaşımları ($\text{CrO}_2 + \text{TiO}_2$ veya $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ gibi),
- Nitratlar ve nitrat oksit karışımları ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ gibi),
- Sermetler ($\text{TiC} + \text{Ni}$ veya $\text{WC} - \text{Co}$ gibi).

Yakın geçmişte çok ince partiküllerin aglomere edilerek uygulanması, çok iyi mekanik özelliklere sahip nanoyapılı kaplamalar elde edilmiştir.

Püskürtme kurutma tekniği, 1 ile 10 mikron arasındaki ince boyutlu tozlar aglomere edilir. Toz boyutu, nozul geometrisi ve Atomizasyon basıncı değiştirilerek kontrol edilir. Bu yöntemle üretilen toz malzemesinin kimyası homojen değildir. Ancak bu metot, ham madde temininin kolay olması, ucuz olması, küresel morfolojide ve serbest akışkanlığa sahip tozların üretilmesi açısından caziptir [5].

2.3.3. Dondurucu kurutma

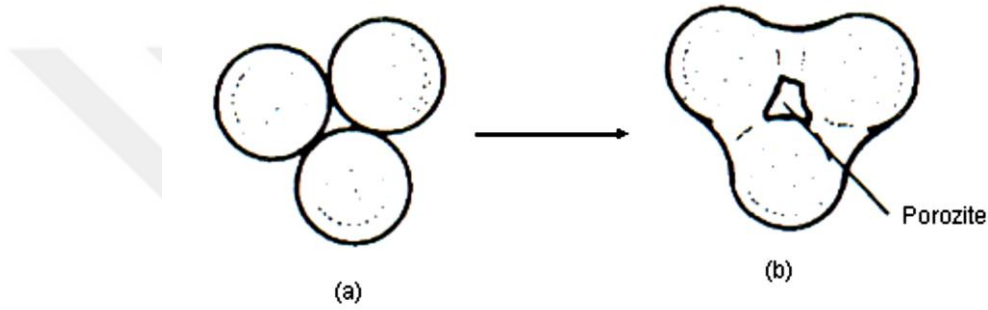
Dondurucu kurutma prosesinde solüsyon kullanılabileceği gibi, üretilecek olan tozların çeşitli bileşenlerini içeren bir emülsiyon da kullanılabilir. Malzeme damlacıkları -30°C 'deki (-86°F) heksan (C_6H_{14}) ile karıştırılarak hızlıca soğutulur ve dondurulur. Dondurulmuş olan malzeme sistemden filtrelenerek katı faz formunu alır. Son aşamada ise düşük basınçlarda ve ortam sıcaklığında çözücü buharlaştırılarak süblime olur ve ortamdan giderilir [5].

2.3.4. Aglomerasyon ve sinterleme

Aglomerasyon, partiküllerin daha sıkı bir yapı alması için bir araya getirilmesi yani bağlanmasıdır. Bunun için kullanılan iki metottan birincisi bir bağlayıcı kullanılması, diğeri ise sinterlemedir. Bunlar sol-jel metodunda da kullanılırlar.

Sinterleme, partiküllerin basınç ve ısı etkisiyle bir araya getirilmesidir. Preslenen malzeme, ergime noktasının altına kadar bir sıcaklığa ısıtılır, bağlayıcı da katılarak, partiküller arasındaki kimyasal difüzyon mekanizmasından yararlanılarak, sinterleme yapılır [5].

Şekil 2.10.'da tek tek partiküllerin yaklaşması ve bağlanması gösterilmiştir. Bununla beraber, yapıda bir miktar porozite kalır. Yüksek basma kuvvetleri, yüksek sinterleme sıcaklığı ve daha uzun sinterleme süreleri kullanılarak bu porozite problemi giderilir.

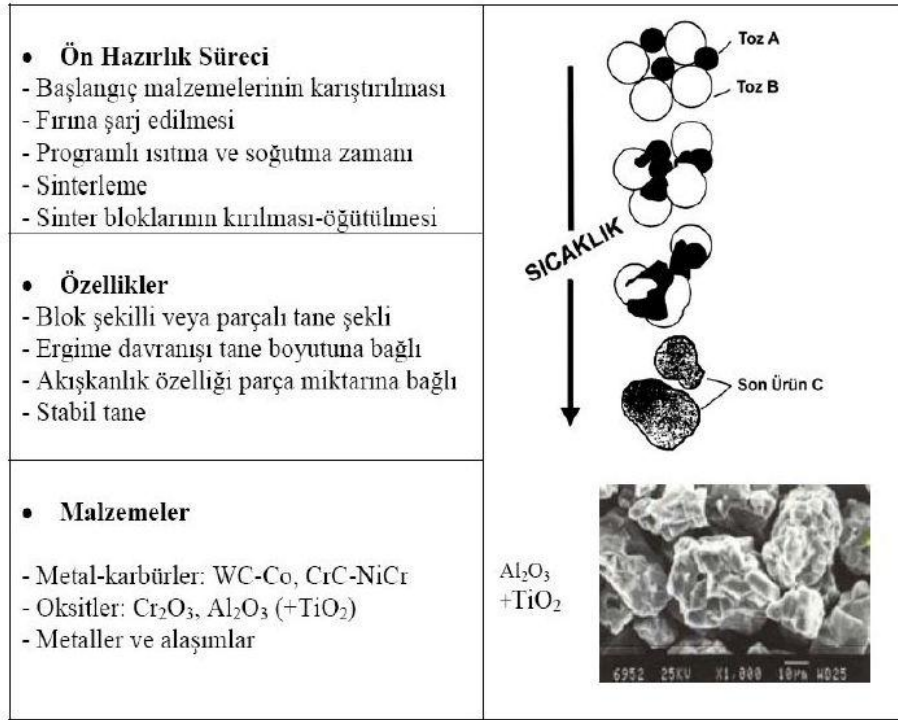


Şekil 2.10. Partiküllerin sinterlenmesi esnasında meydana gelen fiziksel proses. (a) Partiküllerin bir araya gelerek birbirlerine katılması, (b) Kalan porozite [5].

Bağlayıcı ile tozların birleştirmesi, alümina-titanya, yitriya-zirkonya vb. gibi farklı malzemelere uygulanabilmektedir. Bağlayıcı malzeme polivinil-alkol veya karboksi-metil selüloz gibi organik esaslı olabilir. Partikül boyut dağılımının düzenli olması için, aglomerasyonun başarısı açısından, partiküller elekten geçirilmelidir [5].

Oksitler, karbürler ve sermetler bu yöntemle üretilirler. Bu prosesle üretilen toz partikülleri kısa ve düzensiz morfolojiye sahip olduğundan akıcılığı nispeten zayıftır. Plazma veya alev içerisinde küreselleşme sağlanarak, bu parametre geliştirilebilir. Küreselleşmenin amacı iç porozite oluşumunu önlemektir [4].

Şekil 2.11.'de sinterleme prosesinin hazırlık aşamaları, sinterleme prosesi ile üretilen tozlar ve bu tozların özellikleri yer almaktadır.



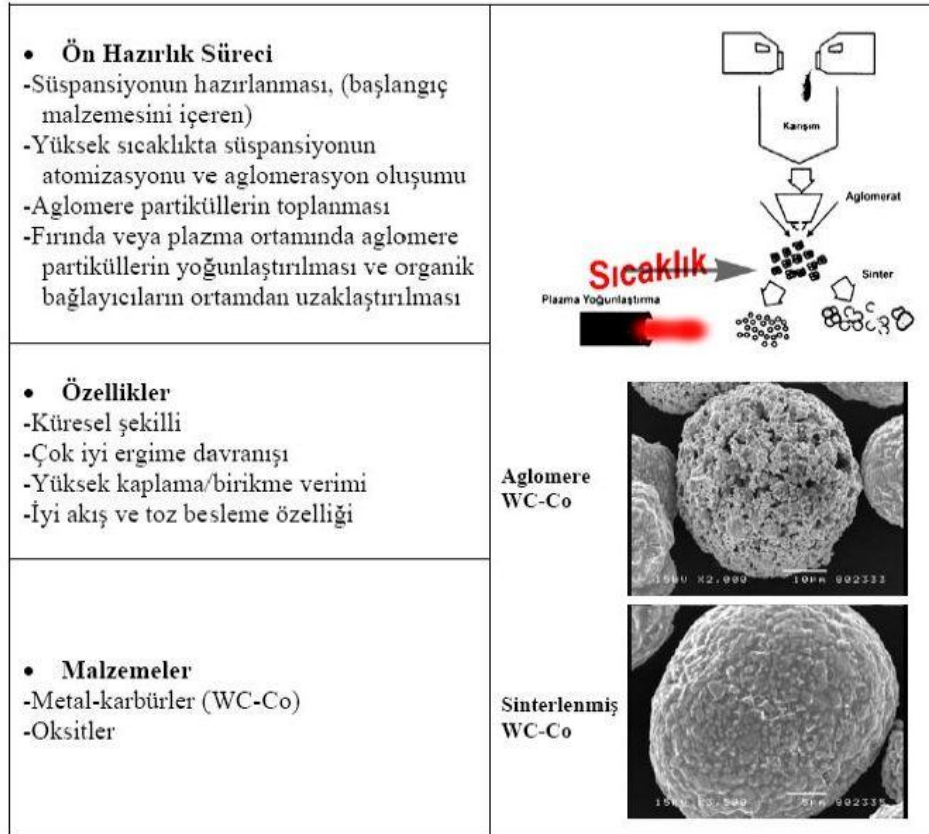
Şekil 2.11. Sinterleme prosesi ile üretilen tozlar ve özellikleri [3].

Aglomerasyonda hemen küresel şekil elde edilemez. Küresele yakın şekilde bir morfoloji elde edilir ki bu, tozun beslenmesini negatif yönde etkiler. Sinterlenmiş tozların teorik yoğunluğu, ergimiş tozların yoğunluğundan daha düşüktür. Düşük yoğunluklu yapıların çekme mukavemeti de düşük olur. Fakat bunlar tekrar şarjda kullanılırlar; çünkü besleme maliyetleri düşük olacaktır [5].

Küresel formda aglomeratlar şeklinde üretilen tozlar, yoğunlaştırma işlemine tabi tutulur. Bu işlem sinterleme veya plazma yoğunlaştırma olarak iki farklı şekilde uygulanabilir. Yoğunlaştırma sürecinin bir avantajı tozların bir araya getirilmesinde kullanılan organik bağlayıcıların giderilmesine katkı sağlamasıdır [3].

Termal sprey uygulamalarında kullanılacak tozların, aglomerasyon sonrası yoğunlaştırma işlemine tabi tutulması önemlidir. HVOF ve D-Gun gibi yüksek basınç kuvvetlerinin hakim olduğu sprey proseslerinde toz partikülleri, yoğunlaştırma işlemine tabi tutulmadığı zaman kaplama sürecinde aglomeratlar parçalanabilir ve ergitme alevi (hüzmesi) içerisinde dağılabilir. Bu durum kaplama prosesinin birikme verimini azaltır [3].

Aglomere ve sonrasında yoğunlaştırılmış tozlar iyi ergime davranışı ve iyi akışkanlık özelliği gösterir. Başlangıç tozlarına ve kullanılan sisteme bağlı olarak 20 ila 800 μm büyüklüğündeki partiküller aglomerasyonla üretilebilir. Aglomere edilmiş tozlara tipik örnekler Mo, WC-Co, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 'dir [3]. Şekil 2.12.'te aglomerasyon ve sinterleme prosesleri ile üretilmiş tozların özellikleri ve SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2.12. Aglomerasyon ve sinterleme prosesi ile üretilmiş tozların özellikleri [3].

Mevcut çalışmada termal sprej kaplama tozu üretim yöntemi olarak katı hal sinterleme tekniği tercih edilmiştir. SrZrO_3 seramik malzemesinin ergime sıcaklığı 2756°C 'lerde olup; bu tozun eritme yöntemiyle üretilmesi laboratuvar imkanlarımız şartlarında mümkün olmadığından; bu üretim yöntemi tercih edilmiştir. Ayrıca sol-jel yönteminde kullanılan başlangıç hammaddelerinin maliyet değerleri ve üretilen toz boyut aralığının optimizasyonu konusunda yeterli bilgi birikimine sahip olunmadığından bu yöntem tercih edilmemiştir.

2.4. Kaplama Tozlarının Özellikleri

Termal spreyci kaplamalarda, optimum tabaka özelliklerine amaca uygun proses ve malzeme seçimi ile ulaşılır. Kaplamanın yüzey kalitesi ve mikroyapı özelliği olan; porozite, lamellar mikroyapı, kimyasal bileşim ve faz yapısı özelliklere doğrudan etki eder. Kaplama özellikleri, kullanılan toz özellikleri, spreyci teknolojisi ve kaplama şartlarından etkilenir [3].

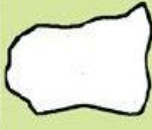
Kaplamaların kalitesi, kullanılan tozların tane boyut dağılımına, tane şekli ve morfolojisi ile kimyasal bileşimine bağlıdır.

2.4.1. Toz morfolojisi

Termal spreyci kaplama uygulamalarında kullanılan tozların morfolojisi, yoğunluğu ve akış özellikleri, tozun ergitme bölgesine beslenmesinde önemlidir. Tozun ergime bölgesine düzensiz beslenmesi, tozun homojen ergimemesine ve üretilen kaplamada kalınlık ve bileşim farklılığına yol açabilir. Şekil 2.13.'de kaplama uygulamalarında kullanılan tozların morfolojileri şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.13.'den de görüldüğü gibi; kaplama uygulamalarında kullanılan tozlar çok farklı morfolojilere sahiptir. Kaplama prosesinde tozun enerji kaynağına beslenmesine ve spreyci hızı içinde ergime davranışına partikülün/tozun dış şekli etki eder. Küresel toz şekli, bir taraftan, akış davranışını (ergitme bölgesine mükemmel beslenebilme) geliştirirken diğer taraftan tozun minimum yüzey/hacim oranı nedeniyle ısı transferini ve buna bağlı olarak partiküllerin ergime davranışını olumsuz yönde etkiler. Buna karşılık, tozun düzensiz (irregular) şekilli (küçük dal benzeri çıkıntılarının) olması, tozun çok hızlı ergimesini sağlar. Bu tür morfolojiye sahip tozlar çok çabuk birbirlerine yapışır ve bunun sonucunda tozlar tabancanın ergitme bölgesine zayıf bir şekilde beslenir. Partikül şekli, üretim prosesiyle kontrol edilir. Toz yüzeyinin %100 düz, kimyasal olarak tamamen homojen, ve yoğun, ve düz olduğunu düşünmek yanlıştır. Partikül şekli, toz haznesinden plazma torkuna taşınmasında etkin unsurdur. Bundan dolayı, bu karakteristik özellik yüksek kalitede üretim için zaruri şarttır. Ayrıca partikül boyut dağılımı diğer bir önemli parametredir. Yoğun yapıda kaliteli kaplamalar elde

etmek için plazma alevine doğru optimum güzergah seçilmek durumundadır. İdeal morfoloji, küresel olmalıdır, iğnesel, düzlemsel partiküllerle karşılaşılrsa da bu kaplamanın iyi özelliklerini azaltıcı bir durum oluşturur [5].

Tozların şekil ve boyutları kullanılan üretim sürecine ve yöntemine kuvvetle bağlıdır. Şekil 2.13.'da üretim yöntemine bağlı olarak elde edilen toz çeşitleri görülmektedir. Üretim prosesi, sinterleme, ergitme ve öğütme olan tozlar bulk, yoğun, iri veya ince taneli ve alaşım ürünü olabilir. Sinterlenmiş toz kütlelerinde/tanesinde porozite varlığı söz konusudur. Aglomerasyon ile üretilmiş tozlar, küresel formda, porozitesi yüksek, nispeten orta ve ince taneli heterojen bir yapı arz etmektedir. Gaz veya su ortamında atomize edilen tozlar, küresel (gaz atomize) veya düzensiz küresel (su atomize) morfolojide olabilir [3].

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

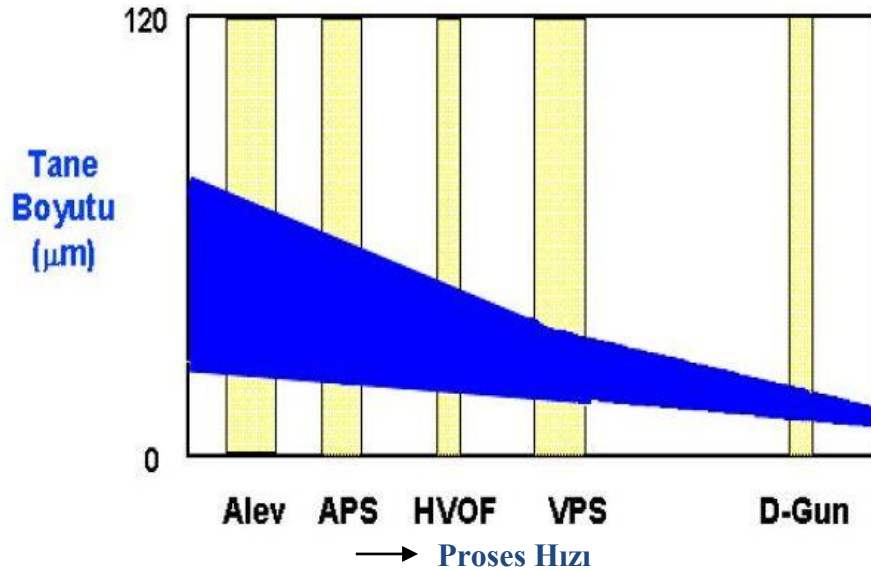
Şekil 2.13. Üretim yöntemine bağlı olarak elde edilen toz morfolojileri [3].

2.4.2. Toz tane boyutu

Kaplama uygulamalarında kullanılan tozun tane boyutu ve boyut dağılım aralığı en önemli parametrelerden biridir. Seçilen kaplama yöntemine bağlı olarak kullanılan tozun tane boyut dağılımı +45 -100 μm arasında değişmektedir. Genel kaide olarak 45 μm altındaki tozlar akıcılığı engellediği için termal sprej uygulamalarında

kullanılmazlar. İnce boyutlu tozlar, toz besleme ünitesinin tıkanmasına veya arızalanmasına yol açabilir. Uygulamalarda kullanılan her kaplama yöntemi ve her toz için belirli bir tane boyut dağılım aralığına ihtiyaç duyulur. Toz boyut dağılımında genellikle alt ve üst limitler belirtilir. Tane boyutunun seçilen kaplama yöntemine uygun olmaması veya istenen limitlerin çok altında veya üzerinde olması kaplama üzerine olumsuz etki yapar. Tane boyutunun çok büyük olması, tozların yeterince ergimemesine çok küçük olması ise ergitme bölgesine kötü beslenebilmesine yol açar [3].

Şekil 2.14.'de termal sprey yöntemine bağlı olarak kullanılan toz tane boyutu dağılımı verilmiştir.



Şekil 2.14. Termal sprey yöntemine bağlı olarak kullanılan toz tane boyutu dağılımı [3].

2.4.3. Tozların kimyasal karakterizasyonu

Tozlar kimyaları açısından üç gruba ayrılır. Elementel tozlar, göreceli olarak yüksek saflıkta malzemelerdir ve kimyasal analiz safsızlıkların miktarı üzerine yoğunlaşır. Öncelik karbon, oksijen ve azot seviyelerindedir. Bu değerler yanma teknikleri ile kolaylıkla ölçülebilir. Çeşitli tozlar ve teknikler kullanılarak yapılan çalışmalarda, % 10'a yakın farklılıklar gözlenmiştir. Bu yüzden yüksek hassasiyet yaygın değildir [11].

Ön karışımli tozlar, iki veya daha fazla farklı tozun birleştirilmiş halidir. Buna yaygın bir örnek, ısıtıldığında bronzu oluşturan bakır ve kalay tozlarıdır. Safsızlık düzeyleri ve karışımın uygun biçimde bileşik hale getirilmesi, ön karışımli tozlarla ilgili kimyasal sorunlardır. Tamamen bileşik hale getirilen kimyasal tozlar, tek bir parçacığı oluşturan bileşenlerin tamamını içerir. Bu tür tozlarda bileşim bütünlüğü ve safsızlıklar önemlidir. Normal analitik kimya teknikleri bütün tozlar için uygundur. ve bu teknikler emisyon veya floresan spektroskopisine dayanır [11].

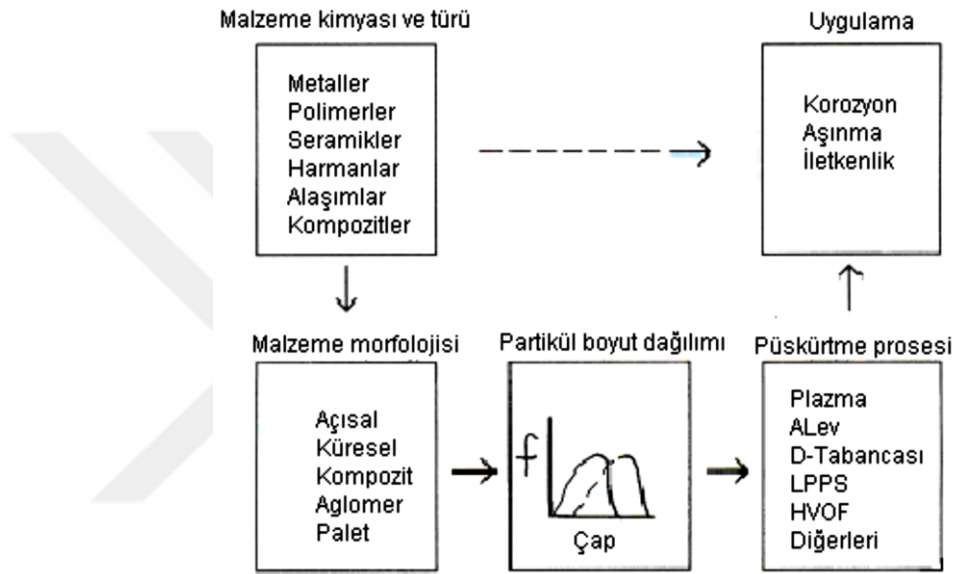
Tozların kütleli kimya bilgisinden öte, toz yüzeyi bileşimi önemli bir özelliktir. Yüzeyler genelde kirlilik bakımından zengindir. Bazı tozlarda oksijen, nem ve diğer uçuculardan kaynaklanan yüzey kirliliği, indirgeme testindeki ağırlık kaybı ile tahmin edilebilir. Bu işlem basit olarak tozun hidrojen içerisinde ısıtılması sonucu oksitlerin, polimerlerin ve indirgenebilir bileşenlerin, oluşturduğu % ağırlık kaybıdır. Metalik tozlarda, seramik kalıntı miktarı asitle çözülerek ölçülür. Metal içerisindeki oksit kalıntıları, metali çözen bir asitle belirlenebilir. Bazı malzemelerde, toz sertliği safsızlık düzeyi hakkında genel bir bilgi verir. Diğer durumlarda, dağılma ve ıslanma için önemli olan yüzey yükü, asitliğe karşı zeta potansiyometreler veya basit toz paketleme testleri ile ölçülür [11].

Bir tozun kütleli kimyasal karakterizasyonu, istenilen hassasiyete bağlı olarak yağ analiz, emisyon veya alev spektroskopisi, atomik absorpsiyon, X-ışını kırınımı veya X-ışını floresan teknikleri ile elde edilir. Emisyon spektroskopisi ve X-ışını floresan teknikleri, yaklaşık 10 ppm gibi düşük hassasiyetlerle rutin analiz olarak kullanılır. İleri teknikler, analitik doğruluğu 0,01 ppm seviyelerine genişleten kapasitededir [11].

Elektron veya iyon demeti ile analizi, küçük hacimlerin kimyasal analizi için kullanışlıdır. Bununla birlikte bu mikro analiz teknikleri, tipik olarak yarı sayısal ve yavaş oldukları için rutin analizler için uygun değildir. Son olarak X-ışını fotoelektron spektroskopisi, Auger veya diğer özel teknikler kullanarak yüzey analizi mümkündür. Burada düşük enerji elektronları, yüzeye yakın bölgelerden uyarılır. Bu elektronlar, toz yüzeyinde mevcut kimyasal türlere ait bilgi aktarır [11].

2.5. Kalite Kontrol

Termal spreyci kaplamalar, kaplama malzemesinin kimyası ve tipi, malzeme morfolojisi, partikül boyut dağılımı, spreyci prosesi ve/veya uygulamalarına göre sınıflandırılabilir. Mühendislik uygulamalarında tozun ilk başlangıçtaki kimyası ve formu ortaya konulmalıdır. Kaplama malzemesi seçimi için bu ilişkiyi anlamak çok önemlidir. Bu durum Şekil 2.15.'te gösterilmiştir [5].



Şekil 2.15. Malzeme kimyası ve planlanan uygulama arasındaki ilişki [5].

Malzemeler arasında doğru karşılaştırma yapabilmek için uygun standartların ve test prosedürlerinin bilinmesi gerekir. Bu öngörüler tek başlarına değil, termal püskürtme prosesleri ile birlikte düşünülmelidir. Çünkü bu aynı zamanda kaplama kalitesini de etkiler. Dikkate alınması gereken bazı kalite kontrol testleri: toz üretimi, partikül boyutu, toz kalite kontrolü, malzeme kimyası, Hall debisi, püskürtme tabloları ve kullanım özellikleridir. Kullanılmak istenilen kaplama sistemine göre, mevcut standartların herhangi biri uygulanmalıdır [12].

Tozlara uygulanacak kalite kontrol prosesi, tozların yığılma ve kaplanma performanslarını değerlendirmeyi kasteder. Püskürtme parametrelerinin uygun olup olmadığı bıçakla kazıma testiyle anlaşılır [12].

Bir termal püskürtme operasyonu sırasında tork önüne konan bir engelden geçen tozların analizini öngörür. En iyi toz/püskürtme koşulları sıkı bir bağlanma yapısı için gereklidir [12]. Şekil 2.16.'de Tozlar için kalite kontrol prosedürleri şeması gösterilmektedir.



Şekil 2.16. Tozlar için kalite kontrol prosedürleri [12].

BÖLÜM 3. TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN (TBK) ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

Termal bariyer kaplama (TBK) tabakalarından beklenen özelliklere bağlı olarak proses türü belirlenmektedir. Kaplama prosesleri yatırım, uygulama maliyetleri ile mikro yapısal özelliklere bağlı olarak farklılıklar sergilemektedir. Seramik esaslı üst TBK katmanının üretiminde genel olarak iki tür kaplama prosesinden yararlanılmaktadır. Bu yöntemler: atmosferik plazma sprej (APS) prosesi (1960'lı yıllar), teknolojisi 1980'li yıllara dayanan elektron ışını ile fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) prosesidir. EB-PVD prosesinin APS prosesine göre en önemli üstünlüğü mikro yapısal karakteristik özellikleri ile ilişkili olarak yüksek sıcaklıklarda çalışma koşullarında yüksek termal ve mekanik gerilmeler etkisi altında daha yüksek performansa sahip olmasıdır. Yatırım ve çalışma maliyetleri açısından değerlendirildiğinde APS prosesine olan ilgi daha fazladır [13]. Bağ tabakanın üretiminde ise atmosferik plazma sprej (APS), düşük basınçlı plazma sprej (LPPS), vakum plazma sprej (VPS), kontrollü atmosferde plazma sprej (KAPS) ve yüksek hızda oksijen yakıt sprej (HVOF) prosesleri kullanılabilmektedir [13]. Bu bağlamda APS prosesi kaplama üretim hızı, proses kontrol kabiliyeti ve üretim maliyetleri açısından hem seramik tabakanın hem de bağ tabakanın üretiminde atmosferik koşullarda boyutsal sınırlama olmaksızın üretime imkan vermesi nedeniyle daha fazla tercih edilmektedir.

3.1. Plazma Sprej Kaplama Teknolojisi

APS teknolojisi, termal sprej (TS) kaplama teknolojileri ailesinin önemli bir parçasıdır. TS kaplama prosesleri metalik ve metalik olmayan toz/tel formundaki malzemelerin ergiyik/yarı ergiyik halde önceden yüzeyi hazırlanmış altlık üzerine hızla püskürtülerek yüzeyde hızlı katılma sonucunda kaplamanın biriktirilmesi

esasına dayanmaktadır. TS prosesleri alev sprej, ark sprej ve plazma sprej olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılmaktadır (Tablo 3.1.). TS prosesleri altlık yüzeyini termal etkilere, korozyona, aşınmaya karşı korumak amacıyla hızla yaygınlaşan bir kullanım alanına sahiptir. Bunun yanında aşınmış, boyutu değişmiş veya hasar görmüş parçalarda tamir ve dolgu amaçlı kaplama olanağı sağlamaktadır [14].

Tablo 3.1. Termal sprej proseslerinin sınıflandırılması [14]

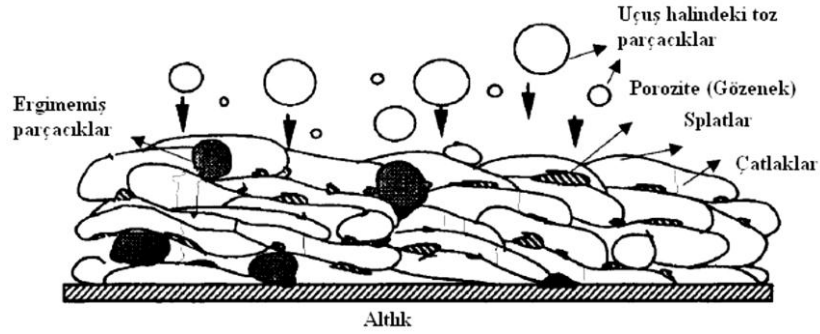
Proses	Alev Sprej		Plazma Sprej		Ark Sprej	
Reaksiyon	Yanma Reak.		Plazma Oluşumu		Elektrik Ark Oluşumu	
Sıcaklık	2200-3900 °C		5500-11000 °C		5500 °C	
Parçacık Hızı	30-180 m/sn, 600-1000 m/sn		240-1220 m/sn		240 m/sn	
Birikme Hızı	7-14 kg/saat		5-23 kg/saat		16 kg/saat	
Hız/Ortam	Düşük hız	Yüksek hız	Atmosferik	Kontrollü Atmosfer	Atmosferik	Kontrollü Atmosfer
Proses Sınıfı	Toz alev sprej Tel alev sprej	HVOF D-gun	Düşük hızda APS Yüksek hızda APS	VPS- vakum LPPS- düşük basınç IPS-inert gaz SPS-koruyucu gaz KAPS-kont. atm. UPS- su altında	Ark sprej	-Vakum -Koruyucu gaz -İnert gaz
Özel Prosesler Çözültü plazma sprej SPPS, Lazer plazma sprej LPS, Rf plazma sprej Rf-PS, Soğuk sprej-CS						

Termal sprej proseslerinde kaplamanın ergitilmesi için gerekli olan yüksek ısı, ark oluşumunu takiben plazma oluşumunda önemli rol oynayan Ar, He, H₂, N₂ plazma gazlarının karışımlarının iyonizasyon, dissosiyasyon reaksiyonları ile veya H₂, Kerosen, Bütan, Propan gibi gazların O₂ ile yanma reaksiyonu sonucunda veya elektrodlar arasında oluşan yüksek enerjili ark oluşumu ile elde edilmektedir. Yüksek kinetik enerjiye ve yüksek termal enerjiye ulaşan parçacıklar ergiyik veya kısmi ergiyik formda yüzeye belirli bir mesafeden püskürtülmektedir. Püskürtme esnasında ergiyik forma giren yapıya droplet adı verilmektedir. Dropletlerin yüksek hızda yüzeye çarpmasıyla birlikte hızlı katılaşma ($\approx 10^6$ K/sn) gerçekleşmektedir. Yüzeyde hızla katılaşan bu yapılara splat adı verilmektedir. Splatların birbiri üzerinde katılaşarak yapışması sonucunda yüzeyde karakteristik lamelli bir kaplama yapısı gözlenmektedir. Dropletin sahip olduğu kinetik ve termal enerji ile püskürtme

esnasında ortam, altlık yüzeyi ve plazma jeti ile parçacık etkileşimleri kaplama kalitesini belirlemektedir. Plazma sprej prosesinin yüksek ısı girdisine (5500-11000°C) sahip olması nedeniyle yüksek ergime noktasına sahip metalik, seramik, seramik+metalik ve çeşitli kompozit esaslı malzemelerin yüzeyde biriktirilmesine olanak sağlamaktadır. Yüzeyde püskürtme esnasında önemli bir ısı yükü veya termal gerilme sonucu distorsiyon söz konusu değildir. Plazma tabancalarında ve kaplama ünitelerinde gelişmeler aracılığıyla kaplama kalitesi ve birikme veriminde önemli gelişmeler gözlenmektedir. Plazma sprej kaplama ünitelerinde robotik uygulamalar ve uygun proses parametreleri ile arzulanan kaplama özellikleri ve kaplama kalınlıkları elde edilebilmektedir. Kaplama mikroyapısı proses parametreleri ile kolaylıkla kontrol edilebilmektedir [14].

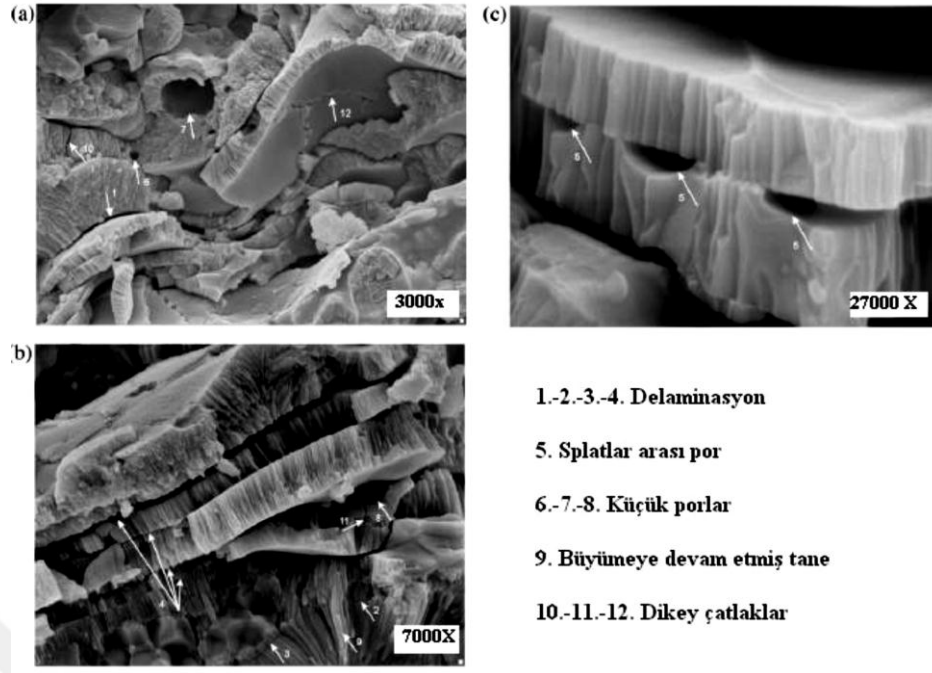
3.2. Kaplama oluşumu ve mikroyapısal özellikler

Plazma sprej prosesinde kaplama mikroyapısı genel olarak; plazma jeti oluşumunu takiben tozun plazma jetine beslemesi ile plazma jeti içinde tozun uçuş davranışından, tozun ergime davranışından, dropletlerin yüzeye çarpma sonrası deformasyon davranışından, dropletlerin hızla katılarak splat oluşumu ve splatlar arası etkileşimlerden etkilenmektedir. Plazma püskürtme prosesi için ideal durum plazma jetine enjekte edilen tüm toz parçacıklarının altlık yüzeyine ulaşana kadar geçen süre içinde ergime sıcaklığının üzerinde sıcaklıklara erişmesi ve toz parçacıklarının tamamen ergimiş halde olabildiğince yüksek hızlarda yüzeye ulaşması arzulanmaktadır [16]. Yüksek parçacık hızları parçacığın ergimesi için gerekli sürenin kısılmasına dolayısıyla yetersiz ergime oluşumlarına neden olabilmektedir. Görüleceği üzere uygun ergitme koşulları ile toz parçacıklarının ivmelendirilmesi arasında uyum kaplama yapısını belirlemektedir [15]. Plazma sprej ile üretilen lamelli kaplama yapısı oldukça heterojen bir yapıya sahiptir. Kaplama mikroyapısında proses parametrelerine bağlı olarak farklı boyut, biçim ve dağılımda porozite, çatlak, ergimemiş parçacık oluşumları gözlenebilmektedir (Şekil 3.1.). Arzulanan kaplama kalınlığı ve birikme verimi; plazma tabancası proses parametrelerine bağlı olarak, toz besleme hızı, altlık yüzeyine göre tabancanın bağlı hızı ve paso sayısı ile kontrol edilmektedir [16].



Şekil 3.1. Termal sprey prosesleri ile üretilen kaplamaların tipik mikroyapısal özellikleri [16].

Plazma sprey prosesi ile üretilen kaplamaların sertlik, porozite ve mekanik dayanım gibi özellikleri doğrudan mikroyapı ile ilişkilidir. Örneğin mikroyapıda porozite oluşumuna neden olan proses parametrelerinin belirlenmesi kaplama yoğunluğu ve yapışma özelliklerinin kontrol edilebilmesini sağlamaktadır. Bu nedenle mikroyapı oluşumunu ve kaplama kalitesini etkileyen faktörlerin iyi bir şekilde anlaşılması gerekmektedir. Kaplama yapısında farklı konum ve boyutlarda mevcut birçok süreksizlik türü plazma tabancası parametrelerine bağlı olarak kaplama performansını önemli ölçüde etkilemektedir [17-19]. Arayüzeye dik porlar ve çatlaklar kaplamanın rijitliğini azaltmaktadır. Bu durum termal şok direnci açısından oldukça önem taşımaktadır. Bu şekilde mevcut süreksizlik (segmentasyon çatlakları) yapısı bilinçli olarak üretilerek kaplama termal çevrim ömrü artırılmaya çalışılmaktadır. Termal yalıtım özelliği büyük boyutlu porozite ve delaminasyonlar ile geliştirilmektedir. Yatay çatlakların mevcudiyeti ise üst seramik tabaka ile ara bağ tabaka arasında gelişerek kaplamanın dökülmesine neden olmaktadır. Genellikle bu tür dökülme problemleri kaplamalarda açık kenarlarda daha fazla karşılaşılmaktadır. Şekil 3.2.'de görüleceği üzere seramik kaplama tabakası birçok farklı boyutlarda ve konumlarda süreksizlik içermektedir. Şekil 3.3.'de kaplama kalitesine etki eden faktörler şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Zirkonya esaslı termal bariyer kaplamanın kırılma kesiti görüntüleri ve mevcut süreksizlikler [16].



Şekil 3.3. Kaplama kalitesine ve dayanımına etki eden faktörler [15].

BÖLÜM 4. SrZrO_3 KORUYUCU KAPLAMALAR

4.1. Giriş

Malzemelerin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi, çevresel etkilere karşı korunabilmesi ve arzu edilen özelliklerin sağlanması için yüzeylerinin koruyucu bir tabaka ile kaplanması yaygın olarak kullanılmaktadır. Malzemelerde genel olarak yüksek sıcaklığa, korozyona ve aşınmaya karşı dirençli yapıların elde edilmesi istenilmektedir. Bu yapıların oluşturulması da malzeme yüzeyine farklı tekniklerle (CVD, PVD, termal sprej) metal, seramik, kompozit, plastik ve bunların kombinasyonu şeklinde biriktirilmesi ile sağlanabilmektedir.

Uçak endüstrisinde (türbin paleleri, motor yanma odaları), uzay araçlarında, roket nozullarında, enerji santrallerinde (gaz türbinleri), otomotiv endüstrisinde (piston, subaplar, motor bileşenleri), ısı değiştiricilerde, izolasyon amaçlı ve yüksek sıcaklığa maruz kalan malzemelerin yüzeyini mekaniksel, fiziksel, kimyasal ve termal etkilere karşı korumak ancak seramik esaslı bir tabaka ile kaplanarak sağlanmaktadır. Amaç yüzeyde ısı kayıplarını azaltmak ve yüksek verimlilik sağlamaktır.

Bir içten yanmalı motorun performansını arttırmak, üretilen iş ve ısı enerjisinin büyük bir yüzdesinin faydalı enerji olarak kullanılmasını sağlamaktır. İçten yanmalı motorlarda iş üreten enerji toplam enerjinin, %30-40'ı civarında olup, geri kalan enerjinin %60-70'i ise motor parçalarını yüksek sıcaklıktan koruma amacıyla yapılmış olan soğutma sistemi ve 500- 600 °C sıcaklıktaki egzoz gazları tarafından atmosfere atılmaktadır [20].

Bu amaçla geliştirilmiş olan yüksek sıcaklıktaki fiziksel, kimyasal, mekanik ve termal etkilere karşı dayanım sağlayan seramik esaslı kaplamalara termal/çevresel

bariyer kaplamalar adı verilmektedir. Stronsiyum Zirkonat (SrZrO_3) 1300°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılan termal bariyer kaplama uygulamalarında YSZ (Yitriya Stabilize Zirkonya) kaplama malzemesine alternatif olarak geliştirilmiştir [2]. SrZrO_3 kaplamaları açıklamadan önce termal bariyer kaplamaları açıklamak gerekmektedir. SrZrO_3 kaplamalar hakkında daha detaylı bilgi sonraki bölümde anlatılacaktır.

4.2. Termal Bariyer Kaplamalar

Uzay araçlarında, uçak motorlarında ve gaz türbinlerinin yüksek sıcaklığa maruz kalan bileşenlerinde, ısı kaybının ve gaz salınımlarının azaltılması için verimliliğin artması gerekmektedir. Daha yüksek yanma sıcaklığı hem yüksek verimlilik hem de düşük gaz salınımı isteklerini karşılamaktadır. Daha yüksek yanma sıcaklığını sağlamak ancak daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzeme kullanımı ile mümkündür. Günümüzde daha yüksek sıcaklıkta yanma sağlanması, yüksek sıcaklıktan izole eden seramik esaslı termal/çevresel bariyer kaplamalar, metal yüzeyine uygulanmaktadır.

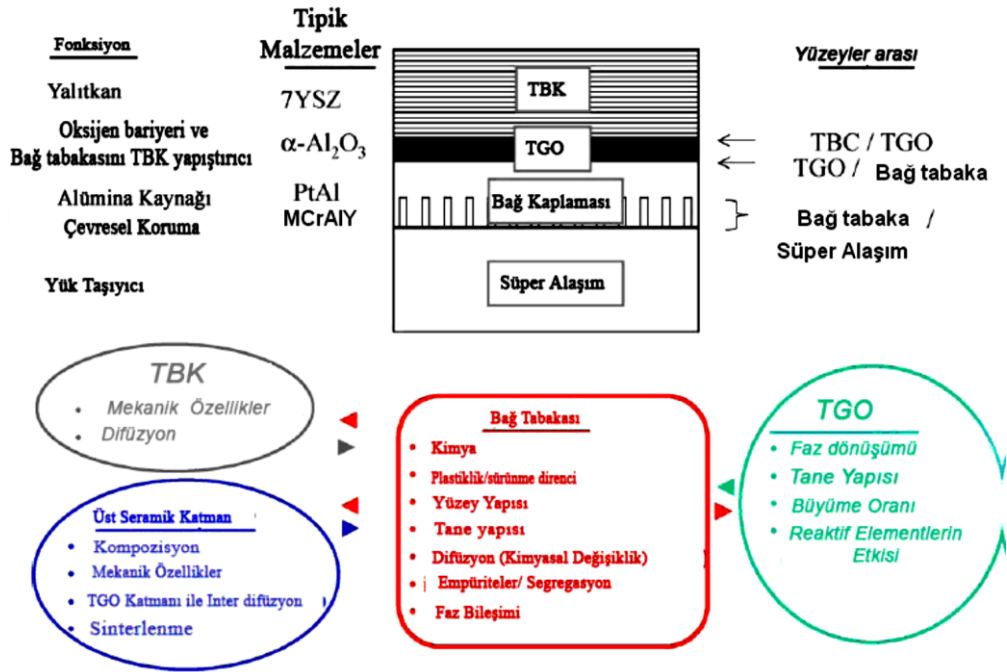
TBK (termal bariyer kaplama) sistemi, biri metalik diğeri seramik esaslı olmak üzere iki farklı tabakadan meydana gelir. Metalik tabaka, bağ tabakası olarak adlandırılır ve MCrAlY (M: Co, Fe, Ni) olarak bilinen süper alaşım esaslı bir kaplamadır. Bağ tabakasının TBK'lardaki fonksiyonu, altlığı anti-oksidan olarak korumak ve üst seramik tabakanın altlık yüzeyine yapışmasını sağlamaktır. Seramik üst tabaka ise; genellikle termal bariyer kaplamalarının vazgeçilmez malzemesi olan ısıl iletkenliği düşük, termal genleşme katsayısı nispeten yüksek, muhtelif katkılarla (Örn. Y_2O_3 , CaO, MgO, CeO_2) kimyasal kararlılığı sağlanmış ZrO_2 (zirkonyum oksit)'tir [21].

Modern gaz türbin motorlarında çalışma sıcaklık ve şartlarının şiddetlenmesi, servis ve bakım süreci maliyetleri de göz önüne alındığında daha uzun kullanım sürelerine erişilmesi bu gereksinimleri karşılayacak malzeme seçimini sınırlamakta ve zorlaştırmaktadır. Bu nedenle sürekli olarak daha üstün özelliklere sahip TBK

malzeme kompozisyonu arayışı sürdürülmektedir. TBK malzemesi seçiminde temel gereksinimler şunlardır [25];

- Altlık malzeme ile genleşme katsayılarının yakın veya eşdeğer olması,
- Altlık malzemeye iyi yapışma direnci,
- Yüksek ergime noktası,
- Oda sıcaklığı ile çalışma sıcaklığı arasında faz dönüşümü göstermemesi (faz stabilitesi),
- Düşük termal iletkenlik,
- Kimyasal inertlik (yakıt atıkları ile reaksiyon riskine karşın),
- Yüksek erozyon direnci,
- Poroziteli mikroyapının kararlılığı (düşük sinterleşme hızı).

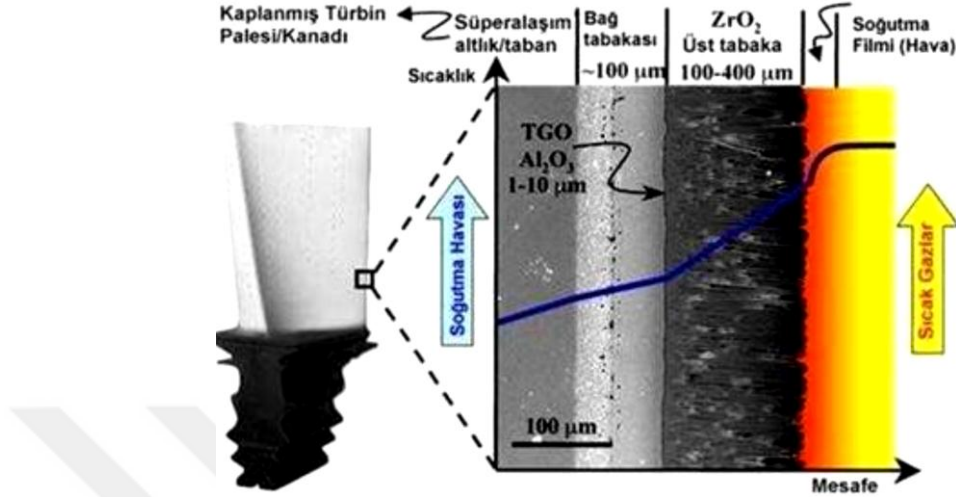
Şekil 4.1.'de termal bariyer kaplama yapısı gösterilmektedir [22].



Şekil 4.1. Tipik termal bariyer kaplama yapısı [22].

Gaz türbin motorları gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında TBK malzemesi olarak en iyi performans gösteren ve en yaygın kullanılan malzeme yitriya stabilize zirkonyadır (7-8 YSZ). YSZ esaslı malzeme CaO veya MgO ile stabilize zirkonya esaslı kaplama malzemesine göre Na_2SO_4 ve V_2O_5 korozyonuna karşı üstün

performans görülmektedir [23]. Şekil 4.2.'de bir gaz türbin kanatçığına uygulanmış termal bariyer tabakası ve kesit görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 4.2. Bir gaz türbin kanatçığı ve üzerine uygulanmış termal bariyer kaplamanın kesit görüntüsü [24].

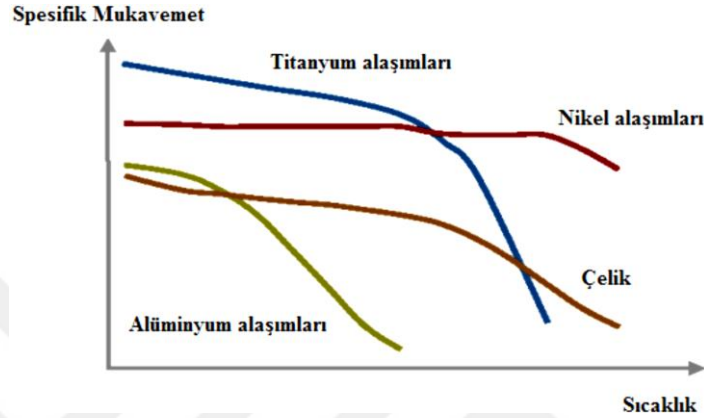
Belirtilen sınırlayıcı özellikler nedeniyle sayılı malzeme TBK malzemesi olarak kullanılabilmektedir. TBK malzemesi olarak bazı seramik malzemelerin avantaj ve dezavantajları Tablo 4.1.'de sergilenmektedir.

Tablo 4.1. TBK malzemesi olarak YSZ ve SrZrO_3 seramik malzemelerin avantaj ve dezavantajları [25]

SrZrO_3	-Yüksek ergime sıcaklığı -Düşük termal iletkenlik -Yüksek termal genleşme katsayısı	-1873 K'de sinterlenme
7-8 YSZ	-Yüksek termal genleşme -Düşük termal iletkenlik -Yüksek termal şok direnci	-1473 K üzerinde sinterlenme -1443 K üzerinde faz dönüşümü -Korozyon -Oksijen geçirgenliği

TBK'larda altlık malzemesi de önemli bir bileşendir. Altlık malzemesi yüksek sıcaklığın verdiği etkiye dayanabilecek özellikteki malzemelerden seçilmelidir. Yüksek sıcaklığa maruz kalan seramik kaplamanın termal iletkenliği düşük olmalıdır. Çünkü termal iletkenlik arttıkça ısı yalıtımında düşmektedir. Yüksek sıcaklığa maruz kalan termal bariyer tabakasından kaplandığı altlık malzemesine de

bir miktar ısı geçişi olmaktadır. Dolayısıyla seramik kaplanmış olan altlık malzemesi de yüksek sıcaklığa maruz kalmaktadır. Bu yüzden altlık malzemesi de yüksek sıcaklıktaki mekaniksel, fiziksel, kimyasal ve termal etkilere karşı dayanıklı malzemelerden seçilmelidir. Malzemelerin sıcaklıkla mukavemetini gösteren tipik bir grafik Şekil 4.3.'te gösterilmiştir.

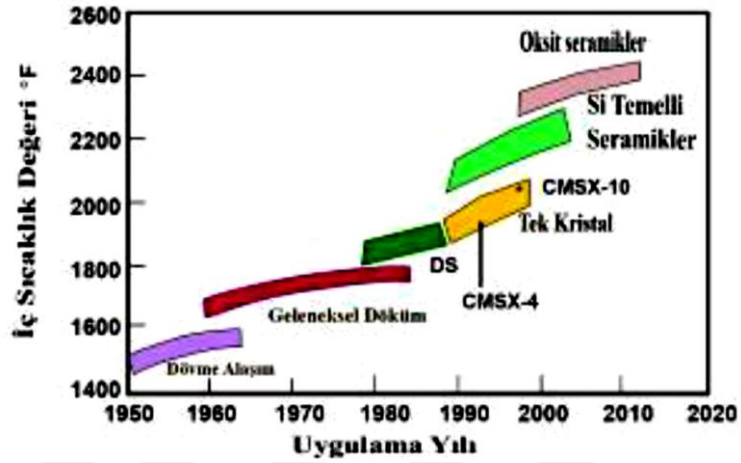


Şekil 4.3. Çeşitli malzemelerin spesifik mukavemet-sıcaklık eğrileri [2].

Yukarıdaki eğriye göre Ni esaslı süper alaşımlar en yüksek sıcaklıkta en iyi spesifik mukavemete sahip altlık malzemesi olarak görülmektedir. TBK'larda kullanılan seramik malzemeler altlık malzemesini belli bir sıcaklığa kadar koruyabilmektedir. Türbin bileşenlerinde kullanılan süper alaşımların tipik ergime dereceleri 1230-1315°C arasındadır. Yanma gazlarının sıcaklığı ise 1370°C'nin üzerindedir.

Günümüz gaz türbini motorlarında yüksek sıcaklıklara maruz kalan kesitlerde (türbin kanatları, nozullar, yanma odası vb.) kullanılan metalik yapı bileşenlerinin ergime sıcaklığına ulaşan sıcaklıklardaki (1400-1500°C) davranışı ve dayanıklılık (sürünme, oksidasyon, termal yorulma vb.) özellikleri motorun çalışma performansını sınırlayan en önemli etkenlerdir. Servis sıcaklıklarının metallerin ergime sıcaklıklarına yaklaşması ve üzerine çıkması metallerin (süper alaşımlar, titanyum alaşımları) korumasız bir şekilde kullanımını önemli ölçüde sınırlamaktadır. Bu nedenle seramik esaslı termal bariyer kaplamalar yüksek gaz sıcaklıklarından metalik bileşenleri koruma görevini üstlenmektedirler. YSZ'nin oksijeni geçirmesi ile yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkan oksidasyon sorunları ve metal ile seramik kaplamalar arası termal genleşme uyumsuzlukları kaplamaların yüzeyden dökülmesine,

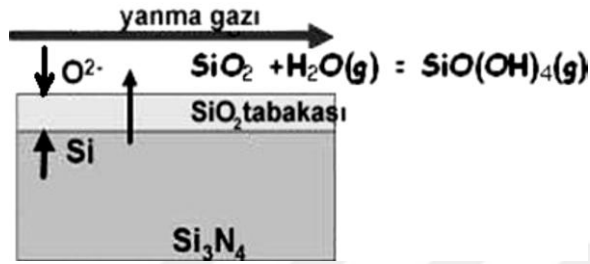
delaminasyona ve çatlak oluşumlarına yol açmıştır. Bu durumda tasarımcılar gaz türbin motor teknolojisinde metaller yerine alternatif olarak seramik esaslı parçalar kullanmaya başlayarak teknolojik bir devrim başlatmışlardır (Şekil 4.4.).



Şekil 4.4. Altlık malzemesinin değişimine bağlı olarak ısı dayanımlarının zamanla artışı [2].

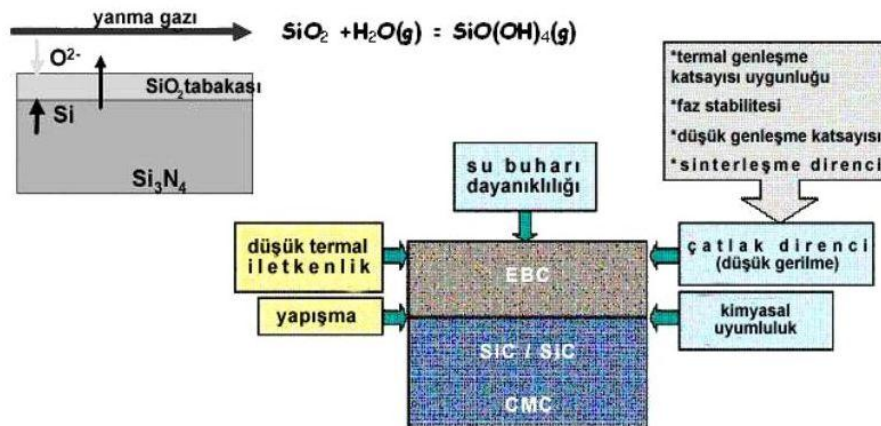
Günümüzün termal bariyer kaplamaları ile birlikte çalışan süper alaşımlar yüksek sıcaklık kendi limitlerine doğru ilerlemektedirler. Günümüzde oksit seramikleri en yüksek ısı dayanıma sahip altlık malzemeleri olarak görülmektedir. Ancak oksit seramiklerinin kırılma tokluklarının düşük olması bu malzeme grubunun altlık malzemesi olarak kullanılmasını kısıtlamaktadır. Bundan dolayı daha yüksek çalışma Özellikle silisyum esaslı malzemeler (SiC takviyeli SiC seramik matrisli kompozitler ve monolitik Si_3N_4) bu konuda yoğun ilgi görmektedir. Silisyum esaslı seramiklerin yanma ortamında hızlı bir büzülme göstermesi ve su buharı ile reaksiyonu etkisiyle silisyum kabuğunun hızlı bir yüzey bozunumuna neden olması dikkat çekici olup, önlem alınmasını gerektirmektedir. Aksi halde yanma ortamı içerisinde eriyik tuzların silika kabuğu üzerine olumsuz etkileri silisyum esaslı seramik bileşenlerin hasara uğramasına neden olmaktadır. Bu nedenle gaz türbin motorlarında sıcak kesitlerde kullanılan silisyum esaslı seramik bileşenlerin uygulamaları için seramiği ortam etkilerinden güvenilir bir şekilde korumak amacıyla dıştan çevresel bariyer (ÇBK) kaplamalar veya diğer adıyla koruyucu kaplamalar geliştirilmiştir. Kullanım alanları ve çalışma sıcaklıklarının artması ile SiC ve Si_3N_4 sıcaklığa maruz kaldıklarında yüzeylerinde koruyucu SiO_2 tabakası meydana getirirler. Ne yazık ki gaz türbini ortamında kullanıldıklarında bu malzemelerin kullanımını sınırlayacak

bazı temel faktörler vardır. Na, V ve S elementlerinin varlığı gaz türbini ortamında korozif özellik taşıyacak koruyucu silika tabakası ile reaksiyona girecek Na_2O , V_2O_5 , SO_2 , ve SO_3 gazlarını oluşturarak düşük ergime dereceli silikatlar meydana getirirler (Şekil 4.5.). Bu silikatların oluşumu birkaç ağır boşluk hatalarını doğurur ki malzeme kaybı ve porozite de artış meydana gelir [26].



Şekil 4.5. Silika tabakasının oluşumu ve bozunması [2].

Bu reaksiyonlar sonucu malzemede meydana gelen Si kayıpları porozite artışına, boşluk hatalarına ve dolayısı ile malzemede hasara yol açmaktadır. Bu amaçla TBK/ÇBK'lar veya koruyucu kaplamalar geliştirilmiştir. Başarılı bir çevresel bariyer kaplama için istenilen şartlar Şekil 4.6.'da gösterilmiştir. Bunlar çevresel bariyer kaplamanın çok katlı tabakalar arasında ve çevresel bariyer kaplamalı kompozit malzemelerin ara yüzeyleri arasında kimyasal kararlılık ve su buharı kararlılıkları, düşük termal genleşme ve gerilimleri en aza indirmek için faz kararlılıkları ve yanma ortamlardaki çevresel dayanıklılıktır. Aynı zamanda çevresel bariyer kaplama için ısı yalıtım potansiyelini en yükseğe çıkarmak için düşük ısı iletkenliğe sahip olması istenmektedir.



Şekil 4.6. Termal bariyer kaplamaların genel yapısı ve özellikleri [27].

TBK'lar veya koruyucu kaplamalar belirtilen özellikleri sağlamak durumundadır. Bu özellikleri sağlayan birçok malzeme grubu mevcuttur. Bu malzemeler mullit, kalsiyum alümina silikat (CAS), yitrium silikat, baryum stronsiyum alümina silikat (BSAS) ve nadir toprak elementlerinin (NT) silikatları gibi sınırlı malzeme grubudur. Tablo 4.2.'de çeşitli TBK/ÇBK malzemeleri ve özellikleri yer almaktadır [28].

Tablo 4.2. Termal bariyer kaplamalarda kullanılan çeşitli kaplama malzemeleri ve özellikleri [28]

Malzeme Özellik	Mullit	BSAS	NT ₂ Si ₂ O ₇
Silika aktivitesi	1,0	<0,2	<0,2
Termal genleşme katsayısı (TGK) (10 ⁻⁶ °C)	5,3	5,0-5,2	5,0-8,2
Sıcaklık limiti (°F)	>2400	>2400	>2400
Avantajları	SiC ile TGK uyumluluğu	İyi TGK, düşük silika aktivitesi	İyi TGK, düşük silika aktivitesi

Tablo 4.2.'deki çeşitli TBK malzemeleri ve bu malzemelerin kombinasyonu ile koruyucu kaplamalar uygulanmaktadır. Koruyucu kaplamaları uygulamak için farklı kaplama teknikleri geliştirilmiştir. İstenilen kaplama özelliğine göre farklı tekniklerle koruyucu kaplamalar altlık üzerine uygulanmaktadır. Termal bariyer kaplamalar CVD, PVD, termal sprey kaplama teknolojileri, sol-jel, vakum infiltrasyon ve birçok kaplama tekniği ile uygulanabilmektedir.

4.3. SrZrO₃ Kaplamalar

4.3.1. SrZrO₃ sistemi

SrZrO₃ (stronsiyum zirkonat) kaplamalar gaz türbinlerinde, uçak motorlarında ve yüksek sıcaklığa maruz kalan yapı bileşenlerinde termal bariyer kaplama (TBK) amaçlı olarak uygun bir altlık malzemesi üzerine biriktirilmektedir. SrZrO₃ kaplamalarda temel mantık TBK mantığı ile paraleldir ve Si esaslı (SiC, Si₃N₄ gibi)

ve seramik matrisli kompozit (SiC/SiC, SiC-C/C) altlık malzemelerini yüksek sıcaklıkta fiziksel, kimyasal, mekanik ve termal etkilere karşı korumaktır.

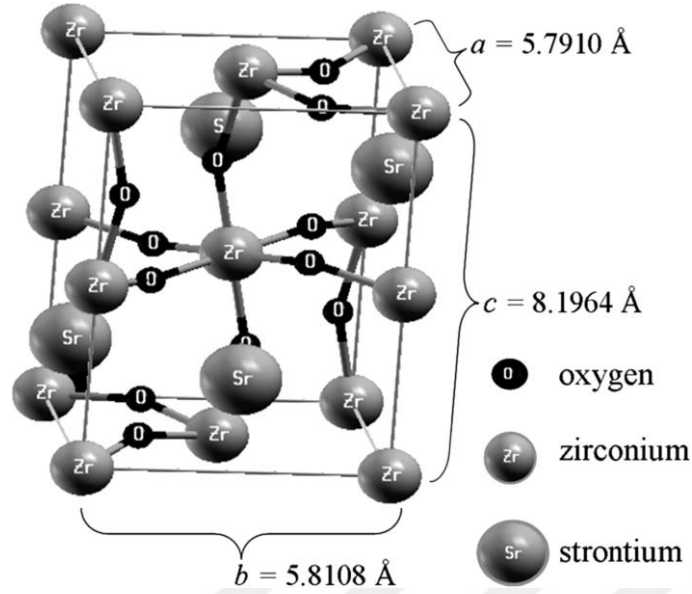
SrZrO₃ kaplamaları anlayabilmek için ilk olarak SrZrO₃ kaplama malzemesini anlamak gerekmektedir. SrZrO₃ yitriya stabilize zirkonya (YSZ) malzemelere alternatif olarak TBK uygulamaları için üretilmiştir. SrZrO₃ kaplamaların termal genleşme katsayısı YSZ kaplamalara göre 1200°C'nin üzerinde en az %4.5 daha fazladır. SrZrO₃'e ait bazı özellikler Tablo 4.3.'de belirtilmiştir. SrZrO₃'in mekanik özellikleri YSZ'ye nazaran daha düşük young modülü, sertlik ve kırılma tokluğu gösterir. Sinterleme oranı YSZ kaplamalarının yarısından az olduğu görülmüştür [29].

Tablo 4.3. SrZrO₃'e ait bazı mekanik özellikler [30]

Kristal yapı	Ortorombik
Latis parametreleri, nm	a 0.5816
	b 0.8225
	c 0.5813
Ergime sıcaklığı, K	2883
Termal genleşme katsayısı, K ⁻¹	10.9 × 10 ⁻⁶
Young Modülü, E	269
Sertlik, Vickers Hv	5.74
(Kararlı Hal) Sinterleme oranı 1200°C'de, s ⁻¹	1.04 × 10 ⁻⁹

Perovskitler (ABO₃) yüksek ergime noktası, düşük termal iletkenlik ve yüksek termal genleşme katsayısı karakterize ederler. A yada B iyonlarının özellikleri malzemenin özelliklerini seçici bir şekilde etkiler. İdeal perovskit kübik simetridir. Üç boyutlu olarak düşünülürse, köşelerde BO₆ (ZrO₆) oktahedra, B katyonu bu oktahedra'nın merkezinde, A katyonu onların arasındaki boşlukların merkezindedir. Oktahedral bükülme perovskitlerde çokça görülen bir distoriyondur. Bu BO₆ oktahedranın aynı zamanda yapıyı koruyarak bükülmesi anlamına gelir [29].

SrZrO₃'e ait kristal yapı Şekil 4.7.'de polimorfik dönüşüm sıcaklıkları ise Şekil 4.8.'de belirtilmiştir [31].



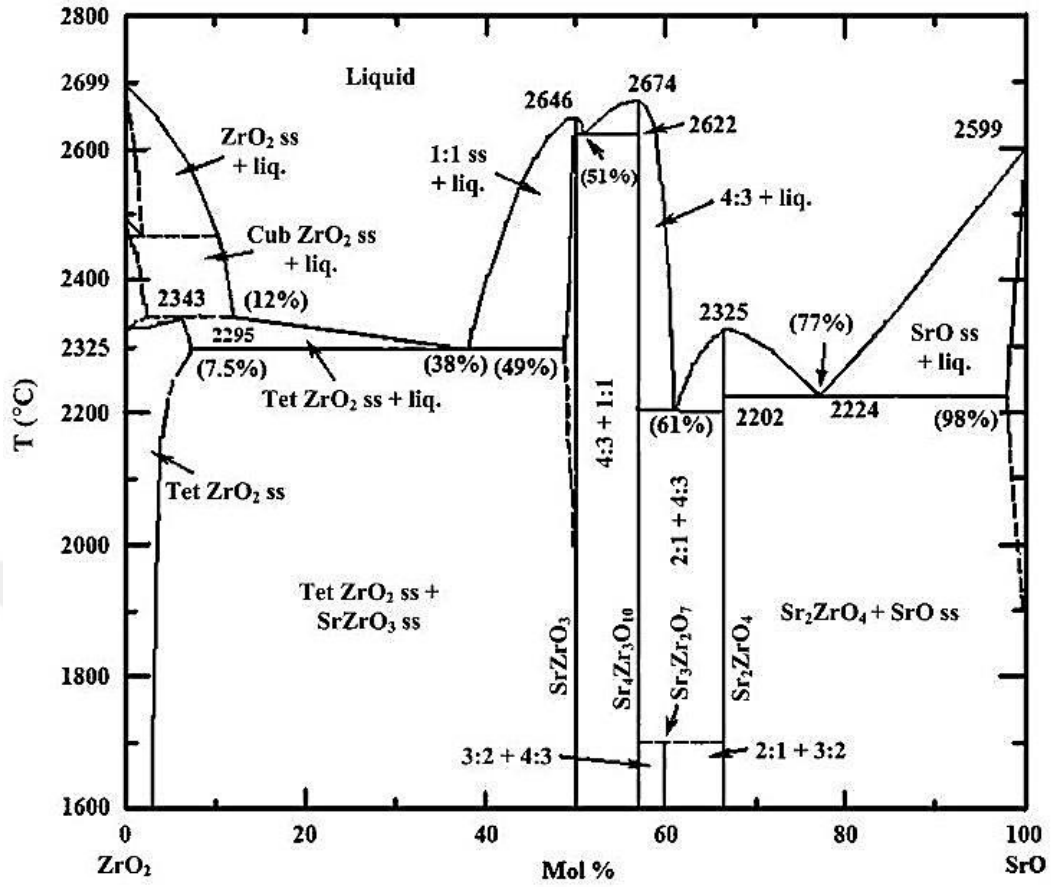
Şekil 4.7. SrZrO₃ ortorombik kristal yapısı[31].

SrZrO₃ üç sıcaklıkta faz dönüşümü gösterir. Bu sırada diğerlerine göre küçük hacim değişiklikleri gösterir. Aşağıda Şekil 4.8.'de SrZrO₃'ın gösterilen faz dönüşüm sıcaklıkları ısı kapasitesi ölçümü ile, sadece ortorombikten geçiş termal genleşme ölçümleriyle bulunmuştur [29].

750°C		840°C		1130°C		
Ortorombik	→	Ön- tetragonal	→	Tetragonal	→	Kübik
sürekli		c/a < 1	süreksiz	c/a > 1	sürekli	

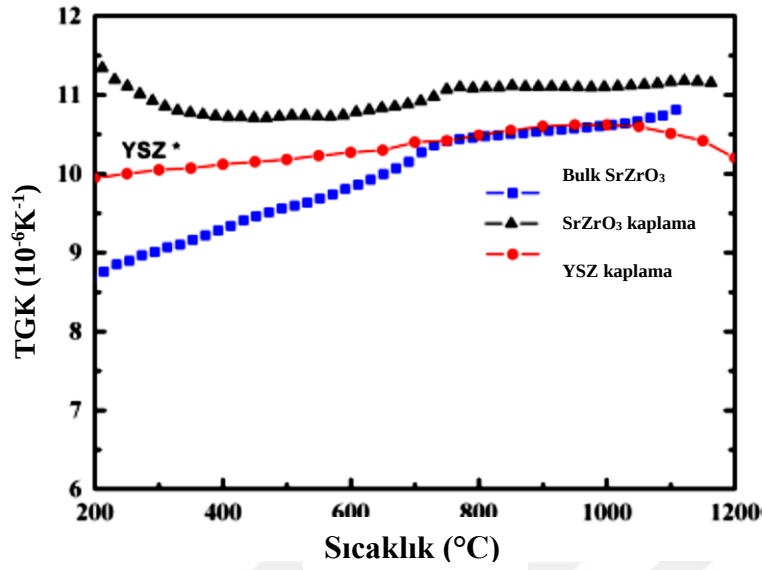
Şekil 4.8. Stronsiyum-Zirkonat'ın polimorfik dönüşüm sıcaklıkları [29].

Şekil 4.9.'da ZrO₂-SrO faz diyagramına ait faz dönüşümleri, yeni oluşan yapılar ve dönüşüm sıcaklıkları verilmiştir. Faz diyagramında da görüldüğü üzere SrZrO₃ fazı ZrO₂ - %50mol SrO oranında oluşmaktadır. SrO'nin buharlaşarak kayba uğraması göz önüne alınarak SrZrO₃ fazını üretmek için 1.136 atomik oranı baz alınarak kaplama tozu üretimi gerçekleştirilmiştir.

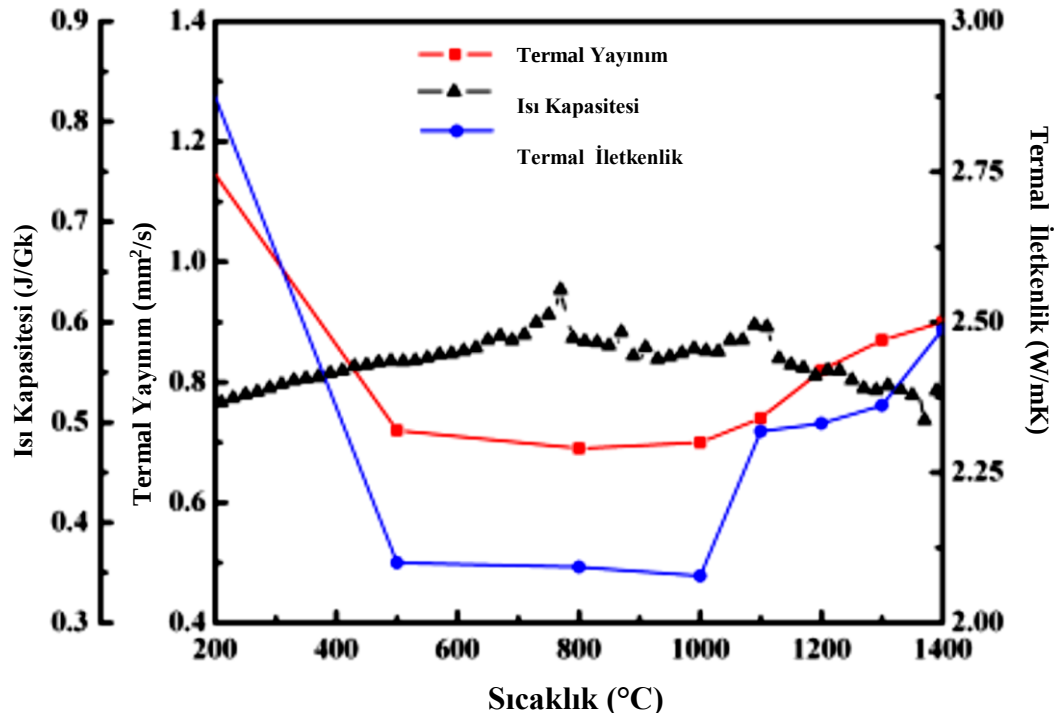


Şekil 4.9. ZrO₂-SrO faz diyagramı [29].

750°C'nin altındaki sıcaklıklarda SrZrO₃ malzemesinin termal genleşme katsayısı YSZ' den daha düşüktür fakat SrZrO₃ kaplama malzemesinin test sıcaklıklarında % 4.5 daha fazladır (Şekil 4.10). Büyük termal genleşme katsayısı termal genleşmede görülen bağ tabaka ile kaplama tabakası arasındaki stresi azaltır. Kaplamalara yapılan termal genleşme ölçümleri SrZrO₃ malzemesinin yüksek sıcaklıklarda kullanılabilirliğini göstermiştir. SrZrO₃ 1200 °C üzerindeki servis koşullarında plazma sprey kaplamaların kullanımına olanak sağlar. Ayrıca Şekil 4.11.'te SrZrO₃'ın termofiziksel özellikleri verilmiştir.



Şekil 4.10. SrZrO₃ Termal genleşme katsayısı (TGK) (1600°C’ de 6 saat) [29].



Şekil 4.11. SrZrO₃’ın (1600°C’de 6 saat) termofiziksel özellikleri [29].

SrZrO₃ kaplama malzemesi YSZ’ye göre daha yüksek ergime sıcaklığına sahiptir. Bu özellik kaplamaların yüksek sıcaklıklarda kullanımına olanak sağlar (Tablo 4.4.). Tablo 4.5.’te de SrZrO₃ ve YSZ’nin mekanik özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.4. SrZrO₃ ve YSZ'nin ergime noktaları [32]

Malzeme	Ergime Noktası, K
YSZ	~2600 K
SrZrO ₃	3000 K

Tablo 4.5. SrZrO₃ ve YSZ'nin mekanik özellikleri [29]

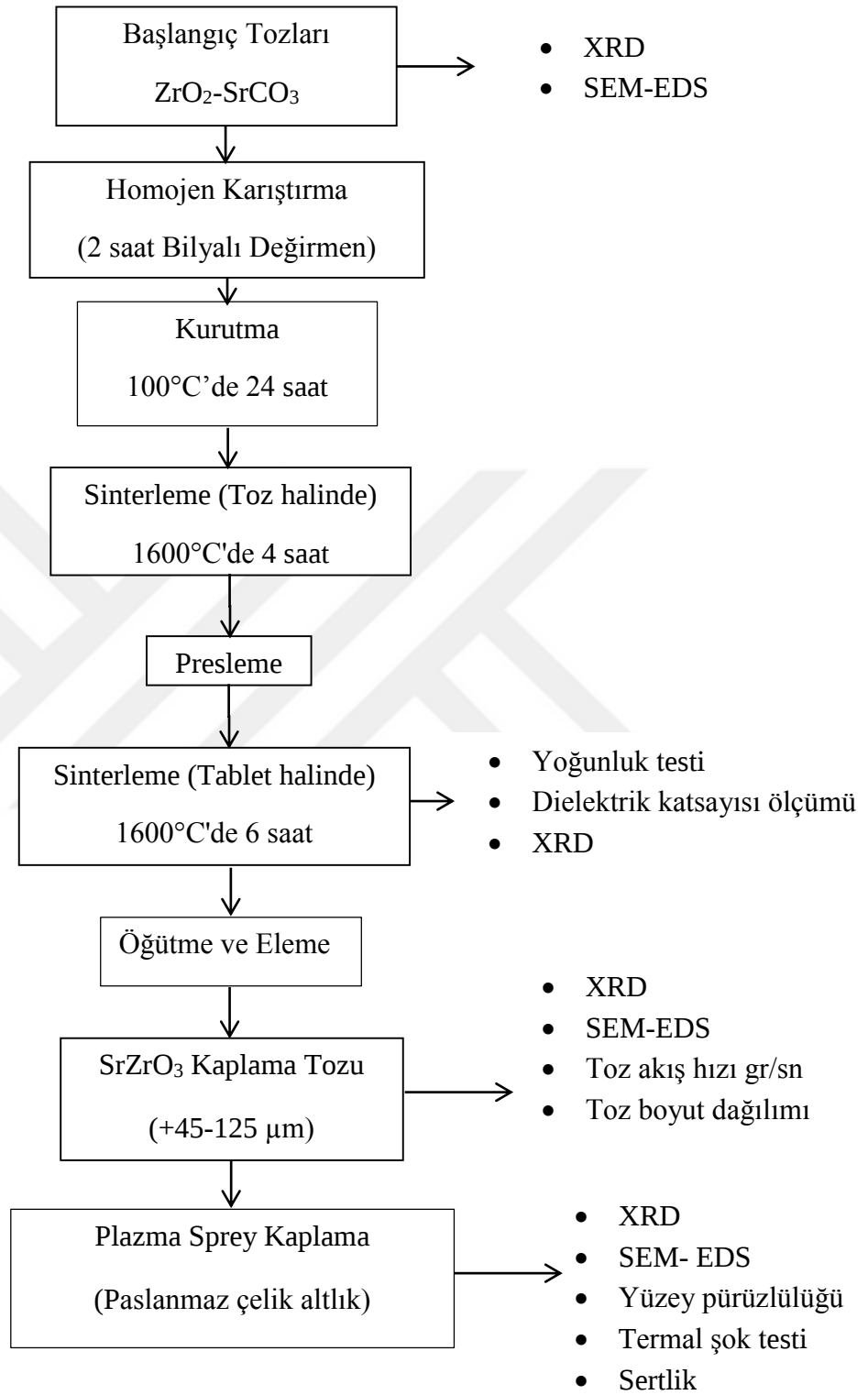
Malzeme	Young modülü (GPa)	Sertlik (GPa)	Kırılma tokluğu (MPa.m ^{1/2})
SrZrO ₃	170 ± 4	9.2 ± 0.1	1.5 ± 0.1
YSZ	210 ± 10	13± 1	1 – 2

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Deneysel Program

Mevcut çalışmanın amacı kullanımı hızlı bir şekilde artan Yitriya Stabilize Zirkonya (YSZ) kaplamalar yerine daha yüksek sıcaklıklarda ($\geq 1300^{\circ}\text{C}$) kullanılabilen SrZrO_3 kaplamaların üretimidir. Çalışma iki aşamadan oluşmaktadır. Öncelikle ticari olarak SrZrO_3 kaplama tozunun temin edilememesinden dolayı; SrZrO_3 kaplama tozu katı-katı faz sinterlemesi yöntemi ile üretilmiş, ikinci aşamada ise üretilen SrZrO_3 tozunun ısıya dayanıklı paslanmaz çelik altlık üzerine atmosferik plazma sprej kaplama tekniği ile kaplanması gerçekleştirilmiştir.

SrZrO_3 tozu üretimi için Sr/Zr atomik oranı 1.136 mol ($50,2\text{g ZrO}_2 + 70,96\text{g SrCO}_3$) oranındaki toz karışımı saf su ile karıştırılarak bilyalı değirmende bilya kullanılmadan 2 saat homojen karışım sağlanmış ve sonra etüvde 100°C 'de 24 saat kurutulmuştur. SrZrO_3 kaplama tozuna yeterli akıcılık kazandırmak için hidrolik presle tabletler halinde şekillendirilen tozlar (5g 'lık numuneler halinde 2.5cm 'lik paslanmaz çelik kalıp kullanılarak 2 ton yük altında) farklı sıcaklık ve sürelerde sinterleme işlemine maruz bırakılmıştır. 1250°C ve 1350°C 24 saat sinterlenen ve öğütülüp elenen tozların yeterli akıcılıkta olmaması nedeni ile aynı oranlarda tartılıp hazırlanan SrZrO_3 toz bileşimi 1600°C 'de 4 saat süre ile hava atmosferinde katı-katı olarak sinterlenmiştir. Sinterlenen tabletler halindeki SrZrO_3 numuneler havanda öğütüldükten sonra eleme işlemine tabi tutulmuş ve $+45-125\ \mu\text{m}$ toz boyut aralığındaki tozlar kaplama tozu olarak ayrılmıştır. Ayrıca Arşimet prensibi ile yoğunluk testi için aynı atomik oranlar kullanılarak hazırlanan SrZrO_3 toz bileşimi bilyalı değirmende yaş olarak homojen karıştırma ve etüvde kurutma işleminden sonra, 1400°C 'de 2 saat SrCO_3 'ın parçalanması için beklendikten sonra toz halinde 1600°C 'de 4 saat sinterlenmiştir.



Şekil 5.1. SrZrO₃ kaplama tozunun ve kaplamalarının üretim akım şeması.

Sinterlenen tozlar havanda öğütüldükten sonra hidrolik pres yardımıyla tabletler haline getirilerek 1600°C’de 6 saat daha sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme sıcaklığında SrCO₃’ın parçalanma ve SrZrO₃’ın oluşum reaksiyonları eşitlik 5.1. ve 5.2’de görülmektedir [33].



Sinterlenen numuneler MSE marka pres yardımıyla tabletler halinde şekillendirilmiştir. Şekillendirilen 2,5 cm çapındaki tabletler 1600 °C’de 6 saat süre ile sinterlenmiştir. Tüm sinterleme aşamalarında MSE marka asansörlü sinterleme fırını kullanılmış olup; ısıtma-soğutma hızı 10°C/dk olarak uygulanmıştır.

Kullanılan başlangıç toz malzemeleri ZrO₂, SrCO₃ ve üretilen SrZrO₃ kaplama tozunun, SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ve EDS analizi ile mikroyapısı incelenmiş XRD (X-ray difraktometre) ile faz analizi tespit edilmiştir. Şekil 5.1.’de SrZrO₃ kaplama tozunun ve kaplamaların üretim akım şeması verilmiştir.

SrZrO₃’nin plazma sprey yöntemi ile kaplanması öncesinde kullanılan paslanmaz çelik altlık malzemeleri dikkatli olarak ultrasonik banyoda temizlenmiş ve sonrasında kumlanarak üretimden gelen kirliliklerin giderilmesi ve yüzey pürüzlülüğü sağlanmıştır. Üretilen ve karakterize edilen SrZrO₃ kaplama tozları plazma sprey kaplama prosesi ile paslanmaz çelik altlık malzemeler üzerine kaplanmıştır. Altlık ile SrZrO₃ kaplama tabakası arası NiCrCoAlY bağ tabaka kaplaması yapılmıştır. Kaplama işlemi sonucu elde edilen farklı bileşimlerin kaplama sonrası yüzey pürüzlülük değeri (Ra), Mitutoyo Suftest 211 marka cihazla µm cinsinden ölçülmüştür.

Üretilen SrZrO₃ kaplamaların karakterizasyonu için ara yüzey mikro yapısı optik ve SEM mikroskopları yardımıyla detaylandırılmış, XRD faz analizi ile kaplama faz yapısı tayini edilmiş, kaplamaların sertliği Vickers sertlik ölçüm testiyle ölçülmüştür. 3cm çapındaki paslanmaz çelik altlıklar üzerine yapılan SrZrO₃ kaplamaların termal

şok testi 1000 ve 1200°C sıcaklıklarda 5 dk fırında ısıtma 2 dk fırın dışında hava ile soğutma şeklinde 1 çevrim toplam 7 dk olarak belirlenmiştir. Termal şok testi şartları Saral'ın YSZ kaplamalara uygulamış olduğu termal şok testi ile aynı şartlarda gerçekleştirilmiş olup, mevcut çalışmada YSZ'ye alternatif olarak geliştirilen SrZrO₃ kaplamaların termal şok testi sonuçları ile karşılaştırılacaktır [35].

5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

5.2.1. Tek eksenli karıştırıcı

Toz üretimi esnasında dikkat edilmesi gereken en önemli etkenlerden birisi homojen karışımın sağlanmasıdır. Bu tez çalışmasında tozların homojen bir şekilde karışımını sağlamak amacıyla Şekil 5.2.'de görülen MSE marka tek eksenli karıştırıcıda 200 rpm hızla 3 saat süre ile öğütme işlemi uygulanmıştır.



Şekil 5.2. Tozların karıştırılmasında kullanılan MSE marka tek eksenli karıştırıcı.

5.2.2. Kurutma fırını (etüv)

Hem öğütme ve karıştırma işleminde bünyede bulunan suyun uzaklaştırılması hem de plazma spreyci kaplama uygulamasından önce kullanılan tozda mevcut bulunan nemi tozdan uzaklaştırmak için 100°C'de 24 saat süre ile Ecocell marka kurutma fırını (Şekil 5.3.) kullanılmıştır.



Şekil 5.3. Ecocell marka kurutma fırını (etüv).

5.2.3. Numune kalıplama/Press

Sinterleme işlemini kolaylaştırmak için Şekil 5.4.'teki MSE marka kalıplama cihazında başlangıç karışımındaki tozlar 5 g'lık numuneler halinde 2 ton yük altında 2.5 cm çaplı paslanmaz çelik kalıplar kullanılarak preslenmiştir.



Şekil 5.4. MSE marka presleme cihazı.

5.2.4. Sinterleme fırını

Bu çalışmada toz karışımlarının sinterlenmesine yardımcı olmak amacıyla, 1600°C'ye çıkabilen MSE marka asansörlü sinterleme fırını (Şekil 5.5.) kullanılmıştır. Sinterleme işlemi iki kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan

SrZrO₃ toz karışımları 1250°C 24 saat, 1350°C 24 saat, 1600°C 4 saat sürelerde sinterlenmiş ve öğütölüp eleme işlemine tabi tutulmuştur. Uygulanan 3 farklı sinterleme şartlarında üretilen tozların plazma spreycaplama işlemi için yeterli akıcılıkta olmaması üzerine, en yüksek sıcaklıkta sinterlenen tozlar, preslenmiş tabletler halinde tekrar sinterleme işlemine tabi tutulmuşlardır. Şekillendirilen 2.5 cm çapındaki tabletler 1600°C’de 6 saat süre ile sinterlenmiştir. Tüm sinterleme aşamalarında MSA marka asansörlü sinterleme fırını kullanılmış olup; ısıtma-soğutma hızı 10°C/dk olarak uygulanmıştır.



Şekil 5.5. Sinterleme işleminin yapıldığı MSE marka kamara tipi sinterleme fırını.

5.2.5. Halkalı öğütücü değirmen

Sinterlenmiş tabletlerin kaplama toz boyut aralığına indirgenmesi için RETSCH marka halkalı değirmen (Şekil 5.6.) kullanılmıştır.



Şekil 5.6. RETSCH marka halkalı değirmen.

5.2.6. Elek analizi

Plazma sprej kaplama uygulamalarında kullanılan tozlar belirli bir partikül boyut aralığına (+45 -125 μm) sahip olmalıdır. Üretilen SrZrO_3 kaplama tozları eleme işlemi uygulanmasıyla istenilen toz boyut aralığına getirilmiştir. Bu işlem için Fritsch marka titreşimli elek sistemi (Şekil 5.7) kullanılmıştır.



Şekil 5.7. Eleme işleminde kullanılan RETSCH marka titreşimli elek sistemi.

5.2.7. Toz Akış hızı ölçüm cihazı

Üretilen SrZrO_3 kaplama tozlarının akıcılık özellikleri Şekil 5.8.'de görülmekte olan HALL Flowmeter toz akış hızı ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

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

proseslerinde toz tabancaya taşıyıcı gaz yardımıyla taşınır. Besleme sistemlerinin türü: titreşimli toz besleme, disk veya spiral türü toz besleme, tozun akış davranışına etki eder. Ayrıca tozun nem içeriği deney sonuçlarını olumsuz yönde etkileyebilir. Toz akışkanlığı DIN ISO 4490 yöntemine göre kalibre edilmiş huni (Akış metre-Hall flowmeter) yardımıyla bulunur [3].

Hall akış ölçer 2,5 mm çaplı deliği olan 600 açılı bir hunidir. Alt kısmında da 25 ml hacme sahip bir yoğunluk kabı bulunmaktadır. Şekil 5.8.'de Hall akış ölçer cihazı ve kesit alanın gösterildiği resimler yer almaktadır.

Akış hızı, 50 g ağırlığındaki bir tozun, Hall akış ölçerden aktığı saniye cinsinden süre olarak ifade edilir. Kısa akış süreleri tozların serbest akışını, uzun akış süreleri ise tozlar arasındaki yüksek sürtünmeyi gösterir. Test genellikle, %5 gibi bir hataya karşılık gelen 2-3 sn arasında tekrarlanabilirliğe sahiptir. Görünür yoğunluk ve akış süreleri, huni ve hassas hacimli bir kabın birlikte kullanıldığı Hall akış ölçeri ile kolayca elde edilir [11].

Elde edilen değer, kaplama uygulamasında tozun yoğunluğuna bağlı olarak akış hızını verir. Toz imalatçısı firmalar, her toz için akışkanlık değerini belirli bir zaman değeri için g/cm^3 olarak kullanıcılara bildirirler [3].



Şekil 5.8. Toz akış hızı ölçüm cihazı HALL Flowmeter HF100.

5.2.8. Toz boyut analizi

YSZ termal bariyer kaplamalara alternatif olarak üretilen SrZrO_3 kaplama tozlarının toz boyut analizi, elek analizi dışında MICROTRAC S3500 marka lazer toz tane boyut analizi cihazı ile de tespit edilmiştir (Şekil 5.9.).



Şekil 5.9. Toz boyut analizi cihazı MICROTRAC S3500.

5.2.9. Yoğunluk testi düzeneği

1600°C’de 4 saat toz olarak sinterlenen sonrasında preslenerek tablet haline getirilen SrZrO_3 1600°C’ de 6 saat tekrar sinterlenen numunelerin yoğunluğu ve porozite değerleri Arşimet yoğunluk testi düzeneği kullanılarak aşağıdaki eşitlikler (5.2-5.4) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Su emme} = (W_c - W_a) / W_a \times 100 \quad (5.2)$$

$$\text{Bulk yoğunluk} = \text{numune kütlesi/yığınsal hacim} = [W_a / (W_c - W_b)] \times D_{H_2O} \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Görünen porozite} &= (\text{açık porların hacmi/bulk hacmi}) \times 100 = \\ &[(W_c - W_a) / (W_c - W_b)] \times 100 \end{aligned} \quad (5.4)$$

D_{H_2O} = Suyun yoğunluğu

W_a = Kuru numunenin havadaki ağırlığı

W_b = Su emdirilmiş numunenin su içindeki asılı ağırlığı

W_c = Su emdirilmiş numunenin havadaki ağırlığı

5.2.10. Dielektrik sabiti ölçüm cihazı

1600°C’de 4 saat toz olarak sinterlenen SrZrO₃, sonrasında 2 ton basınçla preslenerek tablet haline getirilip 1600°C’de 6 saat tekrar sinterlenmiştir. Numune alt ve üst yüzeylerine gümüş pasta sürülüp kurutulduktan sonra 600°C sıcaklığındaki fırın içerisinde 30 dakika bekletilmiştir. Dielektrik sabiti değerleri Şekil 5.10.’da görülen Dielektrik sabiti ölçüm cihazı kullanılarak aşağıdaki eşitlik (5.5-5.6) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r = (t / A) \cdot C \text{ [F/m]} \quad (5.5)$$

$$\epsilon_r = t \cdot C / A \cdot \epsilon_0 = t \cdot C / \pi(d/2)^2 \cdot \epsilon_0 \quad (5.6)$$

ϵ : Dielektrik sabiti

ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.854×10^{-12})

ϵ_r : Test cihazının bağıl dielektrik sabiti

t : Numunenin kalınlığı (m)

A : Numunenin alanı (m²)

C : Numunenin kapasitansı (F)

d : Numunenin çapı (m)



Şekil 5.10. Dielektrik sabiti ölçüm cihazı HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER

5.2.11. Basınçlı kumlama makinası

Plazma sprej kaplama işlemi mekanik bağlanma yoluyla gerçekleştirilen bir prostestir. Bu uygulamanın başarılı olabilmesi, kullanılan altlık malzemesinin yüzeyinin pürüzlendirilmesi ve altlık malzemesi yüzeyindeki üretimden gelen kirliliklerin giderilmesi ile mümkündür. Bu işlem ise kumlama makinası yardımıyla gerçekleşmektedir. Bu çalışmada altlık malzemesinin kumlanması 0-12 bar arasında çalışabilen SAPI marka basınçlı kumlama makinası (Şekil 5.11.) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.11. Altlık malzemesinin kumlanmasında kullanılan SAPI marka basınçlı kumlama makinası.

5.2.12. Plazma sprej kaplama sistemi

Bu çalışmada plazma sprej kaplama uygulamalarında kullanılan ve mevcut en gelişmiş plazma sprej sistemi olan Sulzer Metco firmasına ait multicoat plazma sprej sistemi kullanılmıştır. Kaplama uygulamalarında F4 plazma sprej tabancası kullanılmıştır. Kaplama çalışmaları robotik sistemle otomatik olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.12.'de Sulzer Metco firmasına ait plazma sprej kaplama ünitesi ve kaplamaların gerçekleştirildiği robotik sisteme bağlı F4 plazma sprej tabancası görülmektedir.



(a)

(b)



(c)

Şekil 5.12. a. Sulzer Metco plazma sprej sistemi b. robotik sisteme bağlı F4 plazma sprej tabancası c. kontrol paneli.

Üretilmiş olan SrZrO_3 tozu Tablo 5.1.'de belirtilen parametreler doğrultusunda F4 plazma sprej tabancası ile 3×3 cm boyutlarında dairesel ve kare geometriye sahip paslanmaz çelik altlık üzerine manuel sistemler kullanılarak biriktirilmiştir. Kaplama öncesinde paslanmaz çelik altlık malzeme yüzeyi dikkatli olarak ultrasonik banyoda temizlenmiş ve sonrasında 1-2 bar basınç altında alümina kumlama malzemesi ile kumlanarak üretimden gelen kirlilikler giderilmiştir.

Tablo 5.1. SrZrO_3 kaplamalara ait plazma sprej kaplama parametreleri

Kaplama Parametreleri	Akım (A)	Voltaj (V)	Güç (kW)	Argon (NLPM)	Hidrojen (NLPM)	Taşıyıcı gaz (NLPM)	Disk (%)	Karıştırıcı %
	500	66	33	80	15	10	6.2	12

Kaplama öncesi ve kaplama sonrası numunelerin makro görüntüleri Şekil 5.13.'da verilmiştir. Paslanmaz çelik altlık malzemesi üzerine 10-12 cm sprej mesafesi ile uygulanan SrZrO_3 tabakasının kaplama kalınlığı 300-500 μm arasında değişmektedir. NiCrAlY (Ni/Cr 80/20, +20-53 μm) bağ tabakanın kalınlığı ise 150-200 μm arasında değişmektedir.



Şekil 5.13. Kaplama öncesi ve kaplama sonrası numunelerin makro görüntüleri.

5.2.13. Yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı

Pürüzlülük, işleyici bir takımın yüzeyin bir ucundan diğer ucuna gitmesiyle oluşan pek çok çizikli, düzensiz kısa dalga boyu uzunluklarıdır. Yüzeydeki çizik izlerini normal yönde ölçmek ile çapraz yönde (açılı kesik çizgi) ölçmek arasında dalga boyu uzunluğu açısından fark vardır. Bu amaç için kullanılan parametreler;

R_a : Aritmetik ortalama sapma

R_z : 5 tane en yüksek 5 tane en alçak noktanın ortalaması

R_{max} : Tüm ölçüm uzunluğu için maksimum yükseklik ile maksimum derinliğin toplamıdır.

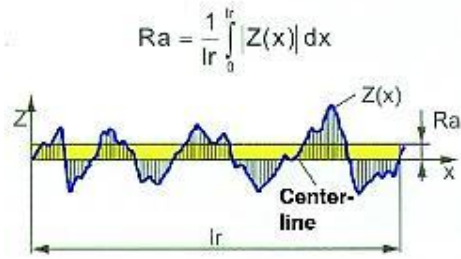
Aritmetik Ortalama Pürüzlülük (R_a) yüzey pürüzlülük profiline karşılık gelen y-koordinatlarının mutlak değerlerinin aritmetik ortalamasıdır. İstatistik olarak

konusulursa, R_a aynı zamanda yüzey pürüzlülüğünün y-koordinatlarının merkez hattında ortalama aritmetik sapmasını tanımlar.

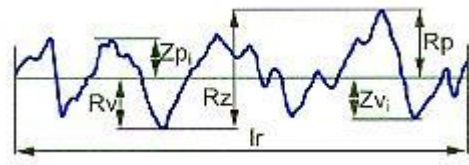
Maksimum Pürüzlülük Derinliği (R_z), yüzey pürüzlülük profilinin verilen ölçü bölümündeki en geniş profil tepesi R_p 'nin yüksekliğine ve en derin profil R_v 'nin derinliğine dayanan değerdir. R_z veya yüzey pürüzlülük profilinin en yüksek ve en düşük noktaları arasındaki dikey mesafe, yüzey pürüzlülüğüne karşılık gelen y-koordinat aralıklarının ölçülmesini sağlar.



(a)



(b)

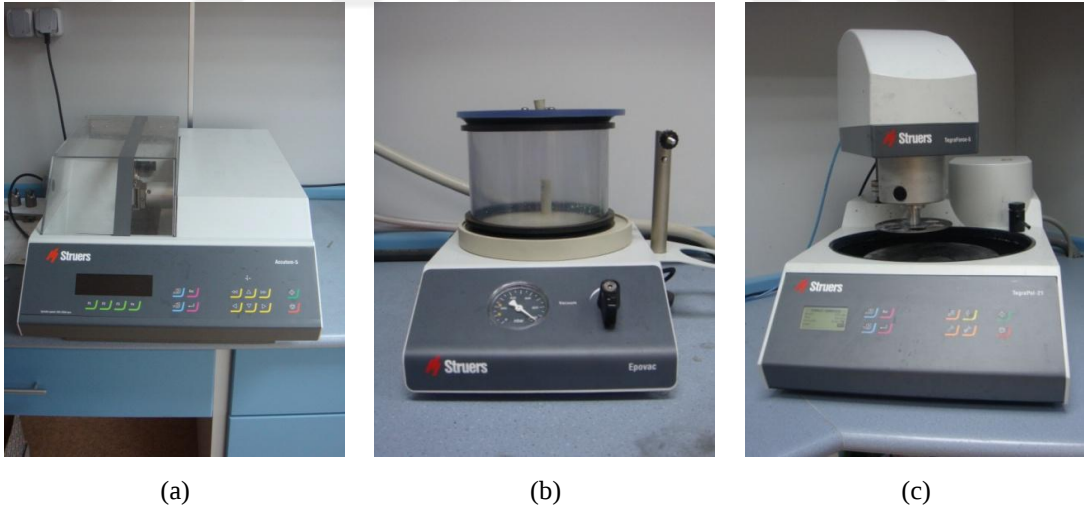


(c)

Şekil 5.14. a. MAHR M1 Yüzey pürüzlülük ölçüm cihazı, b. Aritmetik Ortalama Pürüzlülük (R_a), c. Maksimum Pürüzlülük Derinliği (R_z)

5.2.14. Metalografik numune hazırlama cihazları

Plazma spreyl kaplama uygulaması ile üretilen kaplamaların metalografik olarak hazırlanması için ilk aşamada kesme işlemi uygulanmıştır. Bu kesme işleminde oluşabilecek çatlakların engellenmesi için elmas diske sahip ve çok düşük hızlarda (min. 0.005 mm/sn) kesme işlemi yapabilen Struers Accutom-5 marka hassas kesme cihazı (Şekil 5.15.(a)) kullanılmıştır. Kesme işleminden sonra metalografik olarak incelenecek parçanın bakalite alınması işlemi uygulanmıştır. Bu işlem vakum altında olup, Epofix marka reçine ve sertleştirici kullanılarak Struers Evopac marka vakum alma cihazı (Şekil 5.15.(b)) ile gerçekleştirilmiştir. Soğuk bakalite alma işleminden sonra optik incelemelerin yapılabilmesi için zımparalama ve parlatma işleminin uygulanması gerekmektedir. Bu işlem için Struers TegraPol-21 marka otomatik zımparalama ve parlatma cihazı (Şekil 5.15.(c)) kullanılmıştır. Metalografik işlemlerin en son aşamasında ise optik ve yüzey incelemeleri yapılmıştır. Bu işlemler ise ZEIS marka optik ve stereo mikroskoplar (Şekil 5.16.) kullanılarak yapılmıştır.



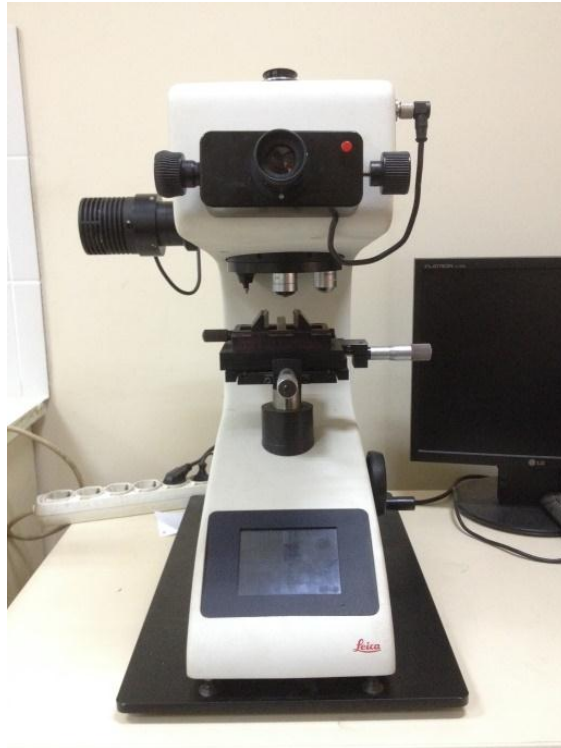
Şekil 5.15. Metalografik numune hazırlama cihazları (a) Struers Accutom-5 marka hassas kesme cihazı, (b) Soğuk bakalite alma işleminin gerçekleştirildiği Struers Evopac marka vakum alma cihazı, (c) Zımparalama ve parlatma işleminin yapıldığı Struers TegraPol-21 marka otomatik zımparalama ve parlatma cihazı.



Şekil 5. 16. Optik ve yüzey incelemelerinin yapıldığı ZEIS marka optik ve stereo mikroskop.

5.2.15. Mikrosertlik ölçüm cihazı

Üretilen kaplamaların mikrosertlik ölçümleri Struers Duramin A-300 marka mikrosertlik ölçüm cihazı (Şekil 5.17.) ile gerçekleştirilmiştir. 15 s süre 50 g yük uygulanarak kaplama yüzeyi ile bağ tabaka arası 3 ayrı noktadan 3 sıra halinde sertlik ölçümü yapılmıştır.



Şekil 5.17. LEICA VM HTMOT marka mikrosertlik ölçüm cihazı.

5.2.16. X-Ray difraktometre cihazı

Üretilen kaplama tozu ve SrZrO_3 kaplamaların faz kompozisyonlarını belirlemek amacıyla RIGAKU D/MAX/2200 marka X-Ray difraktometre cihazı (Şekil 5.18.) kullanılmıştır.



Şekil 5.18. RIGAKU marka X-Ray difraktometre cihazı.

5.2.17. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Başlangıç hammaddeleri olan ZrO_2 , SrCO_3 tozları, üretilen kaplama tozunun ve üretilen kaplama arayüzeyinin ve termal şok testi sonrası arakesitlerin mikroyapısal incelenmesinde JEOL JSM-6060LV marka SEM- EDS cihazı (Şekil 5.19.) kullanılmıştır.



Şekil 5.19. JEOL JSM6060LV marka SEM cihazı.

5.2.18. Termal şok testi ısıtma işlem fırını

Termal şok testi 1000 ve 1200°C sıcaklıklarda 5 dk Proterm marka fırında ısıtma ve 2 dk fırın dışında hava ortamında soğutma şeklinde 1 çevrim toplam 7 dk olmak üzere işlem gerçekleştirilmiştir. Çevrimler sonucunda kaplamalarda çatlak, delaminasyon, altlıktan ayrılma ve dökülme olup olmadığı gözlemlenmiştir. Şekil 5.20’de termal şok testine tabi tutulan numunenin işlem görmemiş hali, 1000°C ve 1200°C’deki termal şok testi sonrası makro görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.20. Termal şok testine tabi tutulan numunenin işlem görmemiş hali, 1000°C ve 1200°C’deki termal şok testi sonrası makro görüntüleri.

5.3. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler

5.3.1. Kaplama üretiminde kullanılan tozlar

SrZrO₃ kaplama tozu üretimi katı-faz sinterlemesi ile gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.2.’de SrZrO₃ tozu üretimi için kullanılan başlangıç hammaddeleri, özellikleri ve temin edildikleri firmalar, Tablo 5.3.’de ise kullanılan malzemelerin fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 5.2. SrZrO₃ kaplama üretiminde kullanılan başlangıç hammaddelerinin kimyasal analizleri

Tozlar ağ. %	ZrO ₂	SrCO ₃	HfO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Ni	Cr	Co	Al	Temin Edildiği Firma
ZrO ₂	97.64	-	1.89	0.15	0.03	-	-	-	-	Sigma- Aldrich
SrCO ₃	-	≥98	-	-	-	-	-	-	-	Sigma- Aldrich
NiCoCrAlY	-	-	-	-	-	80	13.0 - 21.0	18.0 - 28.0	10.0 - 15.0	Oerlikon

Tablo 5.3. Kullanılan kaplama malzemelerinin fiziksel özellikleri

Özellikler	Kullanılan Malzemeler			
	Altlık (Paslanmaz Çelik)	ZrO ₂	SrCO ₃	SrZrO ₃
Ergime sıcaklığı (°C)	1400 - 1455	2700	1494	2800
Yoğunluk (gr/cm ³)	8	5.68	3.74	5.46
Termal genleşme katsayısı (10 ⁻⁶ /°C(1000°C))	18.7	7.6-10.5	-	10.6
Termal iletkenlik	21.5 (W/m.°C) (500 °C)	0.69-2.4 (W/m.K)	~4.75 (W/m°C) (1000°C)	4.06 (W/m.K) (300K)

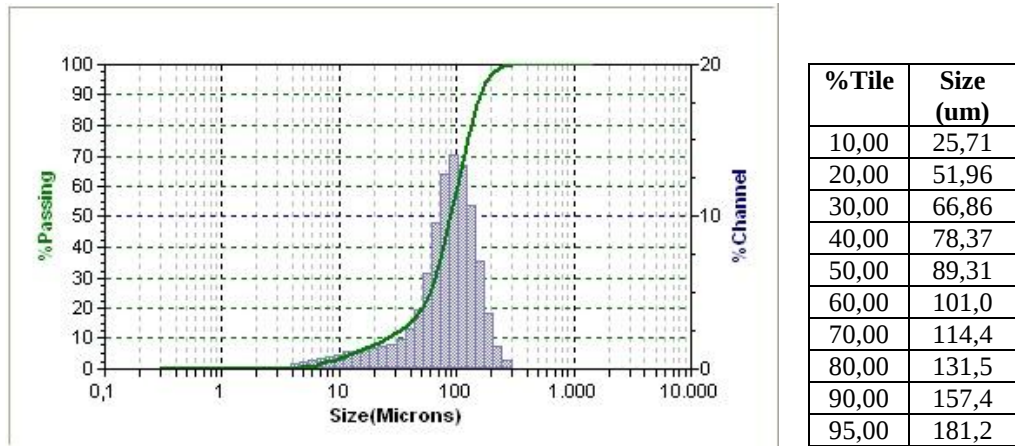
BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

6.1. Toz Karakterizasyon Çalışmaları

Plazma kaplama tozu üretiminde kullanılan başlangıç hammaddeleri olan SrCO_3 ve ZrO_2 tozlarına mikroyapı ve faz analizi, üretilen SrZrO_3 kaplama tozuna partikül boyut analizi, SEM-EDS ile mikroyapı analizi, XRD ile faz analizleri, partikül boyut aralığı ve akıcılık testleri gerçekleştirilmiştir.

6.1.1. Toz boyut dağılımı analizi

Sinterleme-öğütme yöntemi ile üretilen SrZrO_3 kaplama tozlarına plazma spreylendirme işleminden önce toz boyut dağılımı için elek analizi yapılmıştır. +45-125 μm aralığına elenmiş tozlar plazma spreylendirme prosesi için ayrılmıştır. Kapsama prosesi için elenen tozların toz boyut dağılımı MICROTAC S3500 lazer tane boyutu analiz cihazı ile de ölçülmüştür. Üretilen SrZrO_3 kaplama tozunun D_{10} değeri 25.71 μm D_{50} değeri 89.31 μm ve D_{90} değeri ise 157.4 μm 'nin altında olduğu tespit edilmiş olup; detaylar Şekil 6.1.'de görülmektedir.



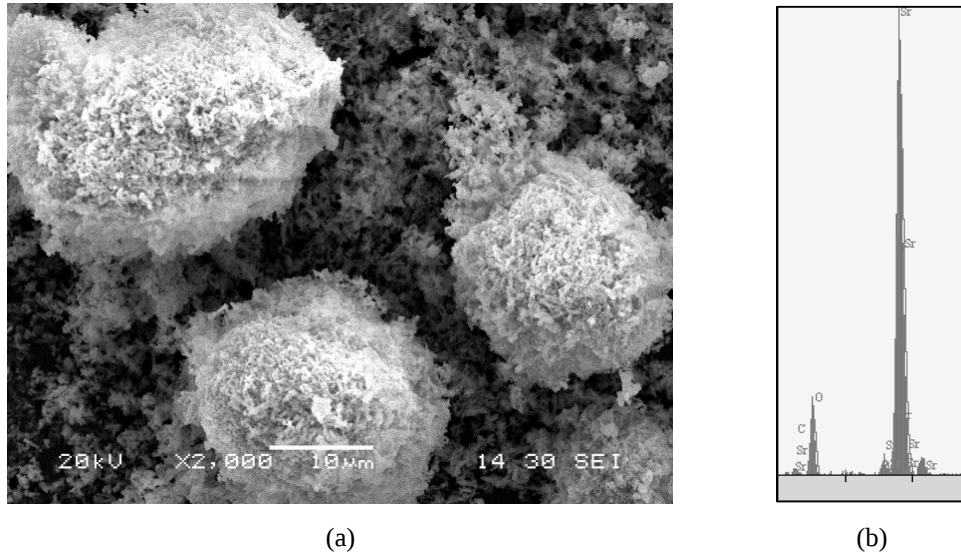
Şekil 6.1. SrZrO_3 kaplama tozu toz boyut dağılımı.

6.1.2. Toz akış hızı

Toz akış hızı, 50 g ağırlığındaki tozun, Hall akış ölçerden aktığı saniye cinsinden süre olarak ifade edilmektedir. Akış süresinin kısalığı tozun akıcılık özelliğinin iyi olduğunu, uzun akış süreleri ise tozlar arasındaki sürtünmenin yüksek olduğunu ifade etmektedir [11]. Sonuç olarak 41,7 gr toz ortalama 47 s sürede akmıştır ve toz akış hızı 0,8872 gr/s olarak hesaplanmıştır. Plazma kaplama prosesi için hazırlanan SrZrO_3 kaplama tozlarının uygun akıcılıkta olduğu gözlenmiştir.

6.1.3. Tozların SEM görüntüleri ve EDS analizleri

Kaplama tozların üretiminde kullanılan toz formundaki başlangıç hammaddelerinin ve üretilen tozların SEM görüntüleri ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. SrZrO_3 kaplama tozu üretiminde kullanılan SrCO_3 tozuna ait SEM görüntüsü Şekil 6.2.'de görülmektedir. SEM fotoğrafından SrCO_3 tozunun küresel şekilli toz morfolojisine sahip olduğu, toz boyutunun 10 μm 'nin üzerinde ve tozların aglomerasyona uğradığı dikkat çekmektedir.

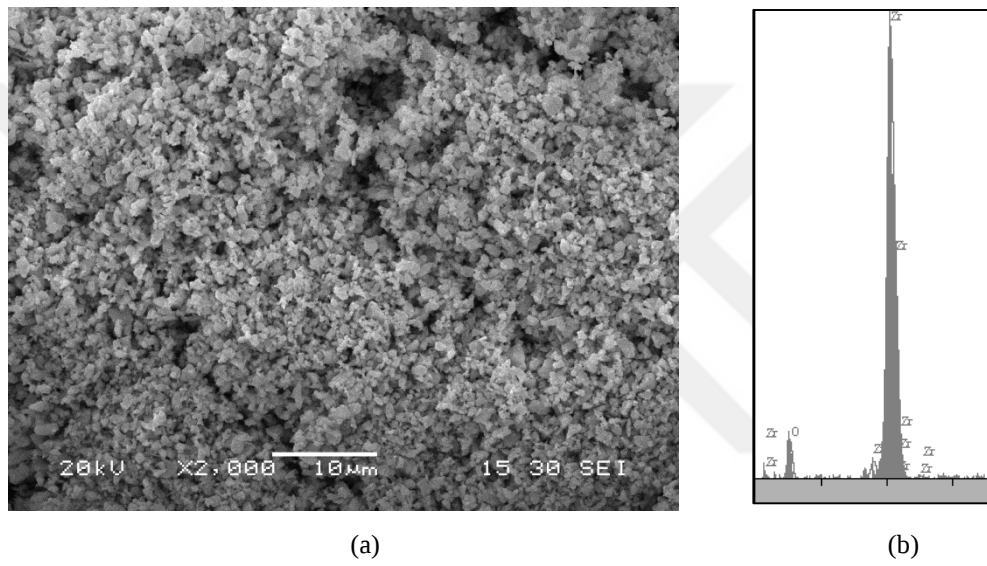


Şekil 6.2. a. SrCO_3 tozuna ait SEM görüntüsü, b. EDS analizi.

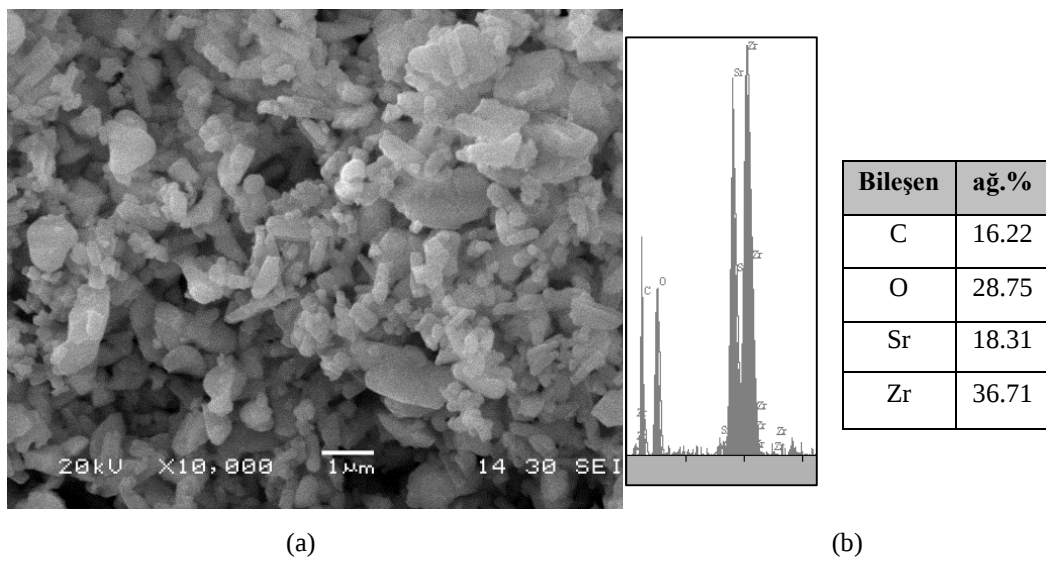
SrZrO_3 tozunun üretiminde kullanılan ZrO_2 tozuna ait SEM görüntüsü ve EDS analizi ise Şekil 6.3.'de görülmektedir. Mikroyapıdan ZrO_2 tozunun düzensiz şekilli toz morfolojisine sahip olduğu ve aglomereler içermediği görülmektedir. Toz

boyutunun $1\ \mu\text{m}$ 'nin altında olduğu ve μm -altı boyutlu kristalitlerin mevcudiyeti de mikroyapıda kolaylıkla görülmektedir.

$\text{SrCO}_3\text{-ZrO}_2$ karışımının bilyalı değirmende yaşı olarak öğütme ve etüvde kurutma sonrası SEM görüntüsü ve EDS analizi Şekil 6.4.'de verilmiştir. SEM mikroyapı görüntüsüne göre karışımın ZrO_2 'ın toz tane yapısında gözlenmiş olan düzensiz toz morfolojisine sahip olduğu, öğütme işleminde aglomera olan SrCO_3 'ün yapıya homojen olarak dağılıp, tane boyutunun düştüğü belirtilebilir.

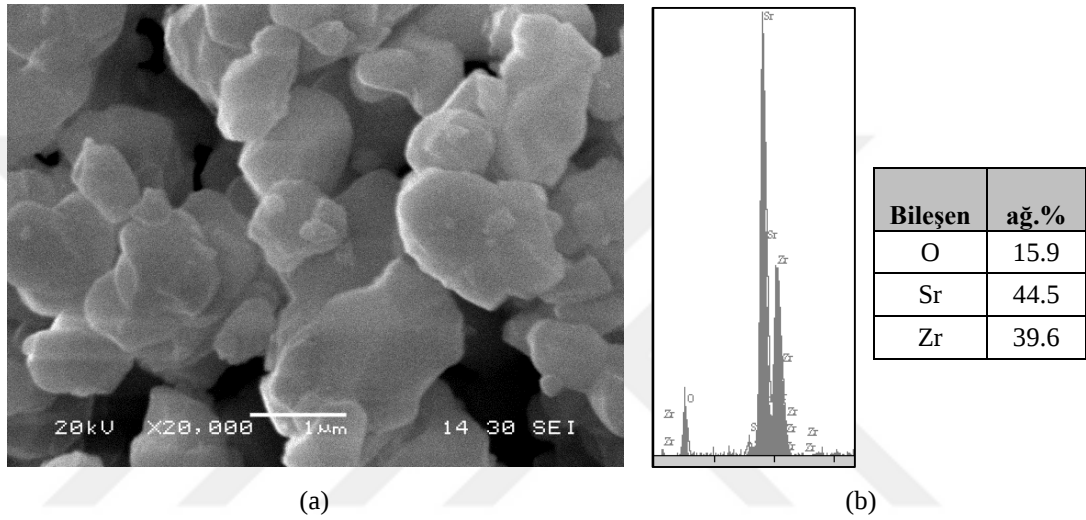


Şekil 6.3. a. ZrO_2 tozuna ait SEM görüntüsü, b. EDS analizi.



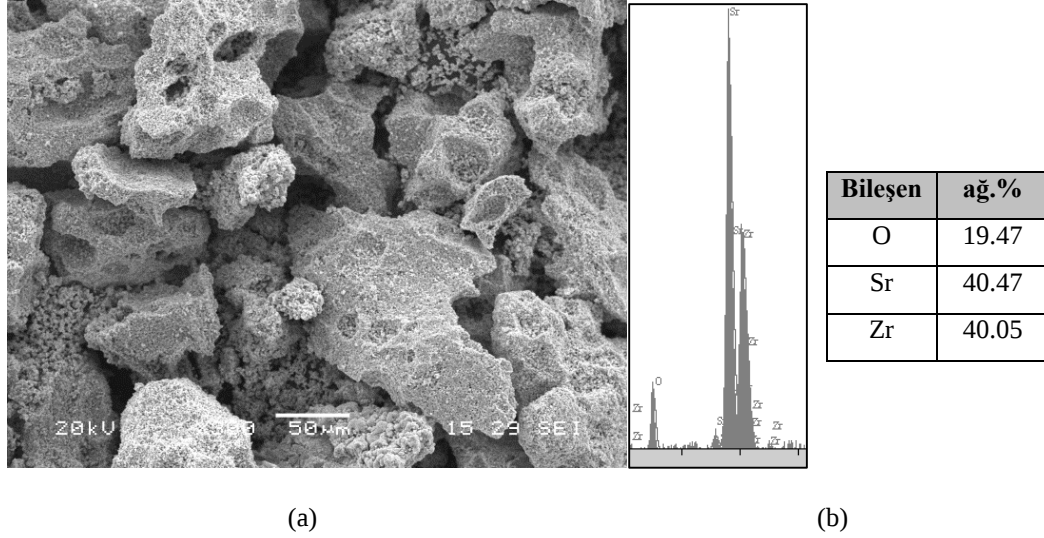
Şekil 6.4. a. $\text{SrCO}_3\text{-ZrO}_2$ toz karışımına ait SEM görüntüsü, b. EDS analizi.

SrZrO₃ tozunun 1350°C’de 24 saat sinterleme-öğütme sonrasındaki SEM görüntüsü ve EDS analizi Şekil 6.5.’de verilmiştir. SEM fotoğrafına göre SrZrO₃ tozunun düzensiz morfolojiye sahip olduğu, sinterleme sıcaklığının etkisi ile tozlar arasında yayınmanın olduğu, toz boyutunun 5 µm’nin altında olduğu görülmektedir. Gerek 1250°C gerekse 1350°C’de 24 saat sinterleme işlemi neticesinde toz boyunun 5 µm’nin altında olması, sinterleme işlemini literatürde belirtilenden [29,30] daha yüksek sıcaklıklarda yapmayı gerektirmiştir.



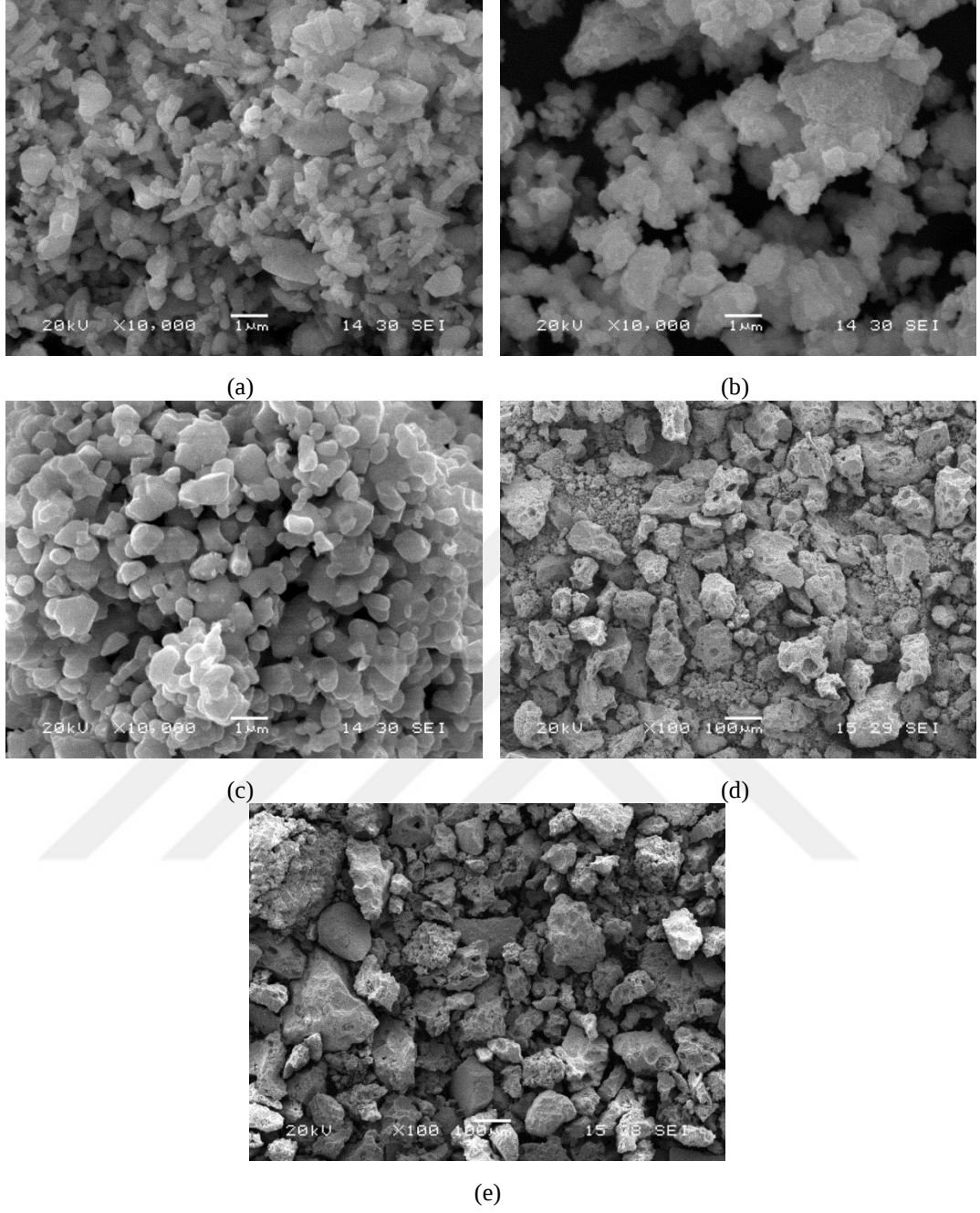
Şekil 6.5. a. 1350 °C’de 24 saat sinterlenmiş SrZrO₃ tozuna ait SEM görüntüsü, b. EDS analizi.

1600°C’de 4 saat sinterlenen SrZrO₃ tozuna ait SEM görüntüsü ve EDS analizi Şekil 6.6.’da verilmiştir. SEM fotoğrafına göre SrZrO₃ tozunun düzensiz morfolojisiye sahip olduğu ve toz yapısında porozitelerin olduğu dikkat çekmektedir. Yapıdaki gözeneklerin 1400°C’de SrCO₃’ın parçalanması sırasında CO₂ gaz çıkışından kaynaklandığı düşünülmektedir [36].



Şekil 6.6. a. 1600°C’de 4 saat sinterlenmiş SrZrO₃ tozuna ait SEM görüntüsü, b. EDS analizi.

Şekil 6.7.’de farklı sıcaklıklarda sinterlenen SrZrO₃ tozlarının mikroyapısı görülmektedir. SrZrO₃ tozlarına ait mikroyapılarda tozların sinterlendiği sıcaklıklar arttıkça tane boyutunun artan yöndeki değişimi görülmektedir. 1250°C ve 1350°C’de 24 saat sinterleme işlemiyle plazma sprej kaplama tozu üretimi için gerekli toz boyut aralığına ulaşamaması nedeniyle tozlar; 1600°C’de 4 ve 6 saat daha yüksek sıcaklıklarda sinterlenmiştir. Mikroyapılardan toz tane boyutundaki artış görülebilmektedir. 1600°C sıcaklıkta 2 farklı sürede sinterleme ile üretilen tozların her ikisinde de uygun akıcılık özellikleri elde edilmiştir.

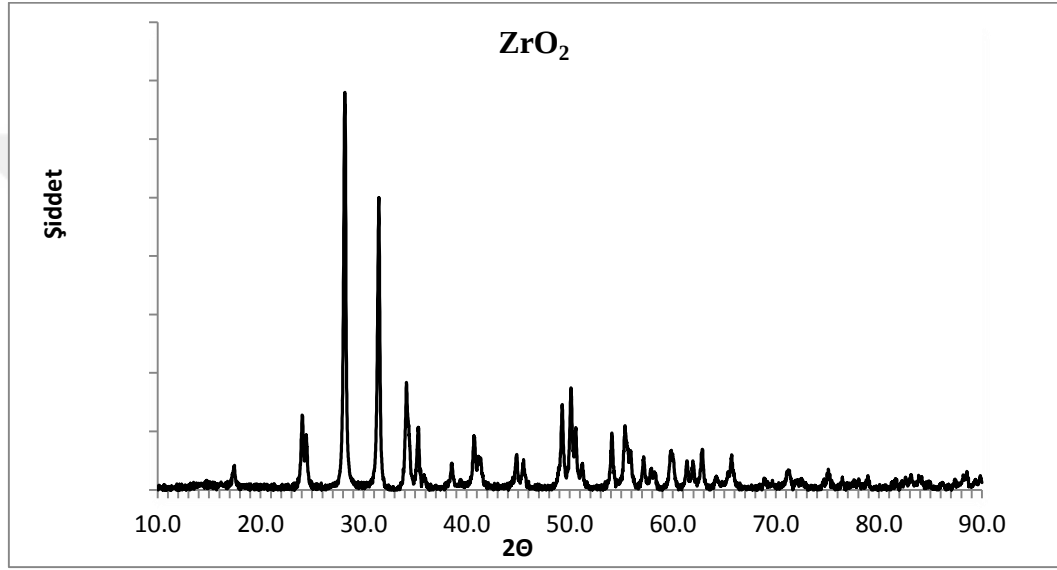


Şekil 6.7. a. Başlangıç karışım, b. 1250°C ve c. 1350°C’ de 24 saat, d. 1600°C’ de 4 saat, e. 1600°C’ de 6 saat sinterlenmiş SrZrO₃ tozuna ait SEM görüntüleri.

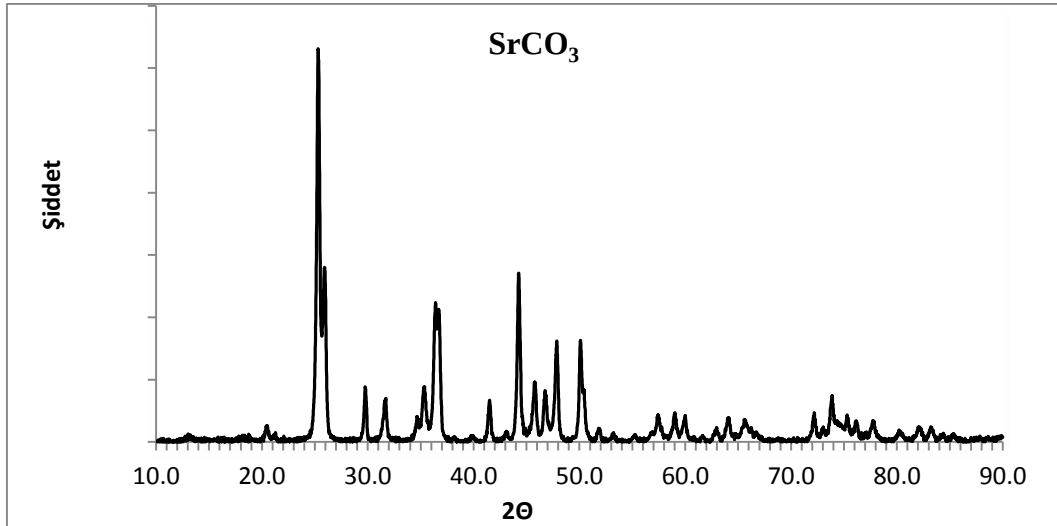
6.1.4. Tozların XRD faz analizleri

6.1.4.1. Başlangıç tozlarının faz analizi

SrZrO₃ kaplama tozu üretiminde kullanılan ZrO₂ ve SrCO₃ başlangıç tozlarının XRD analizleri Şekil 6.8.'de verilmiştir. ZrO₂ başlangıç tozu % 100 monoklinik- ZrO₂ fazından meydana gelmiştir. Kullanılan SrCO₃ başlangıç tozunun faz analizinde yaklaşık $2\Theta=25^\circ$ 'de en yüksek pik görülmektedir.



(a)



(b)

Şekil 6.8. a. ZrO₂ b. SrCO₃ tozuna ait XRD analizi.

6.1.4.2. SrZrO₃ tozunun faz analizi

Sr/Zr 1:136 atomik orana sahip SrCO₃-ZrO₂ başlangıç hammaddelerinin 3 saat tek eksenli karıştırıcı ile kuru olarak karıştırılması ve 1250°C ve 1350°C’de 24 saat, 1600°C’de 4 ve 6 saat atmosferik ortamda sinterlenmesi sonucu üretilen SrZrO₃ kaplama tozuna ait XRD paternleri Şekil 6.9.’de verilmiştir. XRD analizlerinden SrZrO₃ fazının 1250°C’lerde oluştuğu farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen sinterleme şartlarında faz yapısının benzer olduğu tespit edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemi üretilen kaplama tozuna yeterli akıcılık sağlamak için gerçekleştirilmiştir. Faz analizi sonuçlarının literatürdeki çalışmalarla örtüştüğü görülmüştür.

Pragatheeswaran ve arkadaşları Cerac şirketi ABD’den temin ettikleri SrZrO₃ kaplama tozunu 63-75µm toz boyut aralığına elemişler paslanmaz çelik altlık üzerine plazma sprey tekniği ile SrZrO₃ kaplamışlardır. Araştırmacılar kullandıkları kaplama tozunun ve kaplamanın faz analizinde SrZrO₃ fazını tespit etmişlerdir [34].

Zhang ve arkadaşları Sr/Zr 1:136 atomik orana sahip SrCO₃-ZrO₂ başlangıç hammaddelerini 1400°C’de 24 saat kalsine ettikten sonra azot gazı ile sprey kurutma yöntemiyle kurutulan tozları 1300°C’de 5 saat ısıtma işlemi tabi tutmuşlardır. Kalsinasyon sonrası tozun XRD analizinde ana faz olarak SrZrO₃ fazına ulaşmışlardır [30]. Malghe ve arkadaşları ise nano boyutta SrZrO₃ üretmek için başlangıç malzemeleri olarak SZO, ZrO(NO₃)₂.H₂O, okzalik asit ve Sr(NO₃)₂ kullanarak ürettikleri çökeltiyi kalsine ederek SrZrO₃ fazına ulaşmışlardır [37].

Ma ve arkadaşları katı hal reaksiyonu ile SrZrO₃ tozunu üretmek için SrCO₃ ve ZrO₂ başlangıç malzemelerini bilyalı değirmende yaş olarak öğütmüş kurutma işleminden sonra 1400°C’de kalsine edip tekrar öğütmüşlerdir. Isıtma işlemi tek faz SrZrO₃ malzemesi elde edilene kadar devam etmişlerdir. Soğuk pres ile şekillendirdikleri SrZrO₃ peletleri 1600°C’de 6 saat sinterlemişlerdir [29]. Üretilen tozun faz analizi mevcut çalışmayla benzerlik göstermektedir.

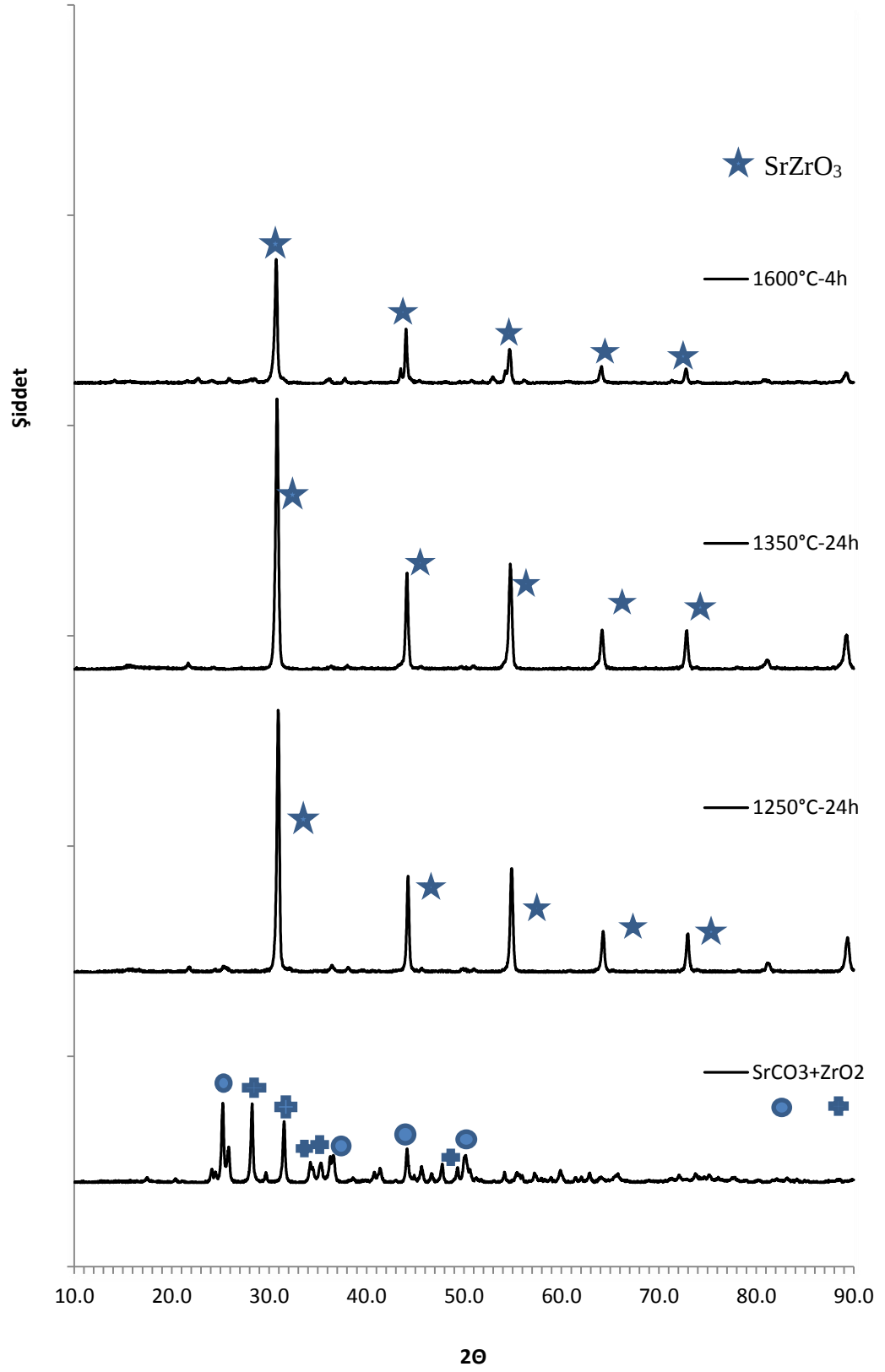
Matsuda ve arkadaşları SrZrO_3 tozunu üretmek için SrCO_3 ve ZrO_2 başlangıç malzemelerini mekanik olarak karıştırıp 1050°C 'de kalsine etmiş, ardından presleyip 1500°C 'de sinterlemişlerdir. XRD faz analizinde peroksit tipi tek faz SrZrO_3 tespit edilmiş olup; sonuçlar mevcut çalışmanın faz analiziyle örtüşmektedir [33].

Cavalcante ve arkadaşları $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ başlangıç malzemelerini kullanarak kimyasal yöntemle ürettikleri SrZrO_3 tozunu $350\text{-}1250^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında 2 saat tüp fırında atmosferik şartlarda ısıtılma tabi tutmuşlardır. Bütün SrZrO_3 tozlarının ortorombik yapıda kristalize olduğunu tespit etmişlerdir. Bulunan faz analizi sonuçları mevcut çalışmayla aynıdır [31]. Li ve arkadaşlarının çalışmasındaki nanokristal SrZrO_3 tozunun XRD faz analizinin mevcut çalışma ile benzerlik gösterdiği görülmüştür [38]. Martinez ve çalışma grubu katı-hal reaksiyonu, erimiş tuzlar ve ultrason destekli üretim olmak üzere 3 farklı yöntemle üretmiş olduğu SrZrO_3 tozlarının XRD sonuçları mevcut çalışma ile örtüşmektedir [39].

6.1.5. SrZrO_3 'ün yoğunluk testi

Toz halinde 1600°C 'de sinterlenen SrZrO_3 numunelerin yoğunluk ölçümü için homojen olarak karıştırılan tozlar pres yardımıyla 2 ton basınç uygulayarak tabletler halinde şekillendirilip 1600°C 'de 6 saat tekrar sinterlenmiş ve Arşimed prensibi yardımıyla yoğunluk testine tabi tutulmuştur. Tablo 6.1.'de SrZrO_3 numunelere ait yoğunluk değerleri görülmektedir. Tablodaki verilere göre ortalama bulk yoğunluk değeri $3,7331\text{ gr/cm}^3$ olarak bulunmuştur.

Yamanaka ve arkadaşları SrCeO_3 ve SrZrO_3 polikristalin numunelerini üretmek için CeO_2 , ZrO_2 , BaCO_3 1000°C 'deki reaksiyonun ardından 1500°C 'de sinterleme yapmışlardır. Bulk yoğunlukları geometrik ölçümler yaparak hesaplamışlardır. SrCeO_3 'ün bulk yoğunluk değerini %84, SrZrO_3 'ün ise %93 olarak bulmuştur [40].



Şekil 6.9. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen SrZrO₃ kaplama tozlarına ait XRD paternleri

Shende ve arkadaşları Pechini metoduyla ürettikleri preslenmiş SrZrO_3 seramiklerin teorik yoğunluk değerleri ($d=m/V$) %64-67 arasında değişirken; 1520 °C’de 1 saat sinterlenen SrZrO_3 seramiklerinin teorik yoğunluk değerleri %94-98 arasında iken; sinterlenmiş SrZrO_3 seramiklerinin Arşimet prensibi ile teorik yoğunluk ölçümünde saf su yerine propanol kullandıklarında daha yüksek değerlerine ulaşmışlardır [41].

Tablo 6.1. SrZrO_3 yoğunluk ölçümleri

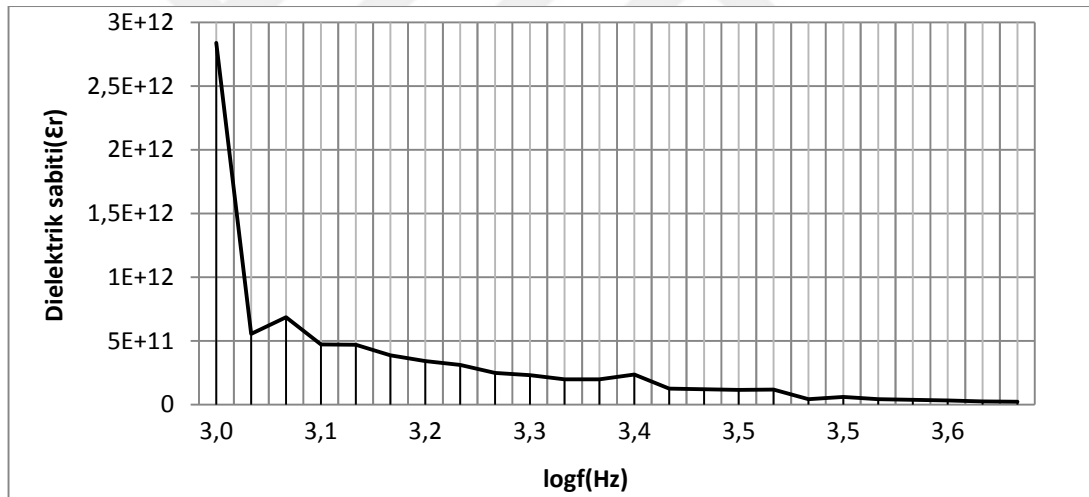
Numune	1	2	3	Ortalama
Wa	5,7436	5,6752	5,7728	-
Wb	4,5375	4,4671	4,5559	-
Wc	6,0913	5,9860	6,0885	-
Su Emme	6,0536	5,4764	5,4687	-
Bulk Yoğunluk	3,6964	3,7363	3,7666	3,7331
Relatif Yoğunluk %	81,3505	82,2303	82,8971	82,1593
Görünür Porozite %	22,3773	20,4621	20,5989	21.1461

6.1.6. SrZrO_3 ’ın dielektrik özelliği

Şekil 6.10.’da SrZrO_3 numunesine ait frekans artışına bağlı olarak dielektrik sabitinin değişim grafiği yer almaktadır. Grafikten görüldüğü üzere frekansın artmasıyla dielektrik sabitinin azaldığı ve belirli bir frekans değerinden sonra sabitlendiği görülmektedir.

Malghe ve arkadaşları hidrolik pres kullanarak 5 ton basınçla SrZrO_3 tozlarını presleyerek tablet haline getirip 1300°C’de 3 saat sinterlemiştir. Peletlerin 25-300°C sıcaklık aralığında dielektrik sabitini ve dielektrik kaybını ölçmüşlerdir. Dielektrik sabiti frekansla ters orantılı olarak değişmiştir. Frekans arttıkça dielektrik sabiti düşmüştür. Oda sıcaklığında 100 Hz frekanstaki dielektrik sabiti değeri yaklaşık 385 iken 1MHz frekanstaki dielektrik sabiti değerini 140 olarak ölçmüşlerdir. Dielektrik kayıp miktarının frekans değeri arttıkça oda sıcaklığında 100Hz’de yaklaşık 0.46 değerinden 1MHz’de 0.04 değerine düştüğü tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça dielektrik kayıp değerinin azaldığı da tespit edilmiştir. Mevcut çalışmada da frekans değeri arttıkça dielektrik sabiti değerinin düştüğü gözlenmiştir [37].

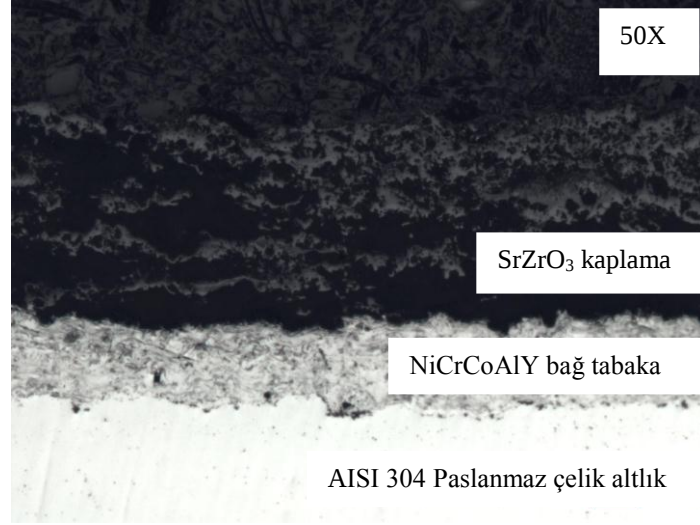
Shende ve arkadaşları yüksek voltaj uygulamaları için Pechini metoduyla SrZrO_3 ve SrTiO_3 seramikleri üretmişlerdir. SrZrO_3 1520°C 'de 1 saat, SrTiO_3 ise 1400°C 'de 1 saat sinterlemişlerdir. $160\ \mu\text{m}$ kalınlığındaki SrZrO_3 'ın kırılma voltajı(mukavemeti) $40\ \text{V}/\mu\text{m}$, $120\ \mu\text{m}$ kalınlığındaki SrTiO_3 'ın kırılma voltajı değeri ise $35\ \text{V}/\mu\text{m}$ olarak ölçmüşlerdir. SrZrO_3 'ın dielektrik sabiti değeri 100 olarak ölçülmüştür. Aynı kalınlıktaki ve aynı enerji yoğunluğundaki kapasitör için dielektrik sabiti değeri arttıkça kırılma voltajı değerinin düştüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca frekans arttıkça dielektrik sabiti değerinin azaldığı görülmüştür [41]. Tang ve arkadaşları çalışmalarında SrZrO_3 seramiklerin yüksek dielektrik sabit (yaklaşık 60), yüksek kırılma voltajı $40\ \text{V}/\mu\text{m}$, düşük kaçak akım yoğunluğuna sahip olduğunu bulmuşlardır. Bu özellikler malzemelerin yüksek voltaj ve yüksek güvenilirlikte kapasitör yapımında kullanılmasını sağlamaktadır [42].



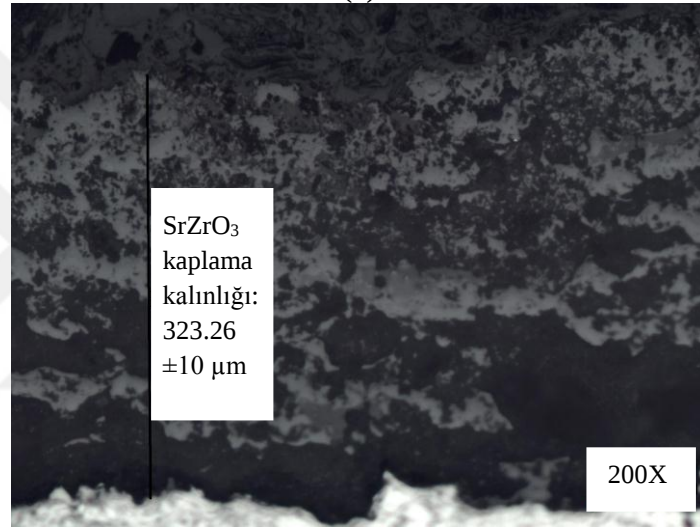
Şekil 6.10. SrZrO_3 'ın dielektrik özelliği.

6.2. Kaplamanın Karakterizasyonu

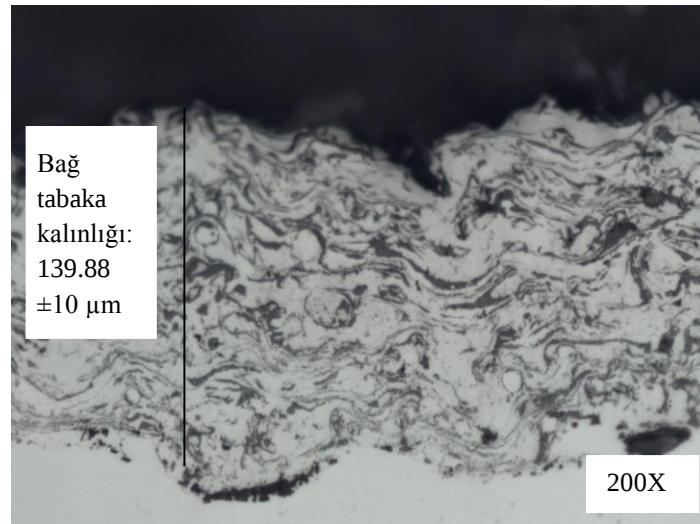
Plazma spreyci kaplama tekniği ile paslanmaz çelik altlık malzemeler üzerine SrZrO_3 tozu kaplanmış numunelere optik mikroskop ve SEM ile mikroyapı analizi, kaplama arayüzeyinden sertlik testi, kaplamaların yüzey pürüzlülüğü, kaplamanın faz yapısı ve termal şok testi gibi karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Bu karakterizasyon işlemlerinin sonuçları aşağıda verilmiştir.



(a)



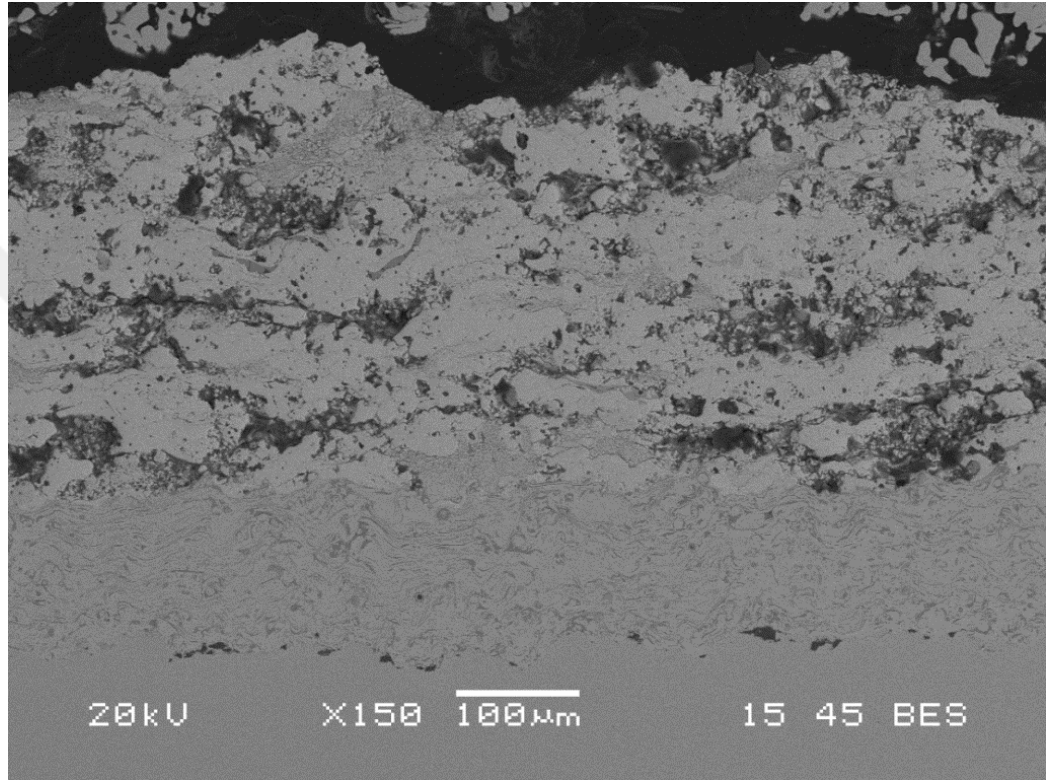
(b)



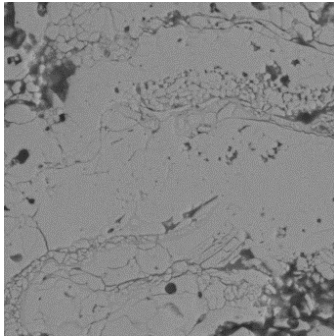
(c)

Şekil 6.11. a.SrZrO₃ kaplama yapısının, b. Kaplama tabakasının ve c. Bağ tabakanın optik mikroskop görüntüleri.

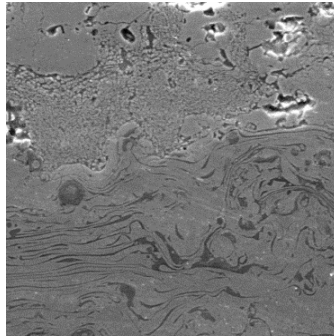
Pragatheeswaran ve arkadaşları paslanmaz çelik altlık üzerine +63-75m boyut aralığındaki kaplama tozu ile gerçekleştirmiş oldukları plazma sprej kaplamaların arayüzey SEM görüntüsünde tamamen ergimiş lamelli mikroyapı, erimiş küresel ve erimemiş partiküllerin mevcudiyetini gözlemlemişlerdir. Belirtilen bu yapı tipik plazma sprej mikroyapısını temsil etmektedir [34].



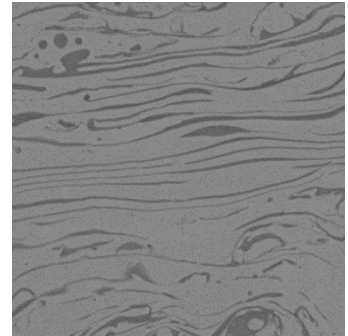
(a)



(b)

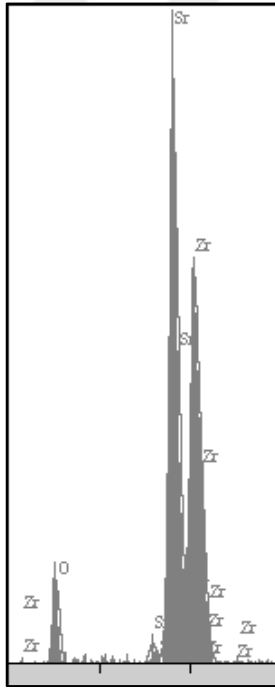
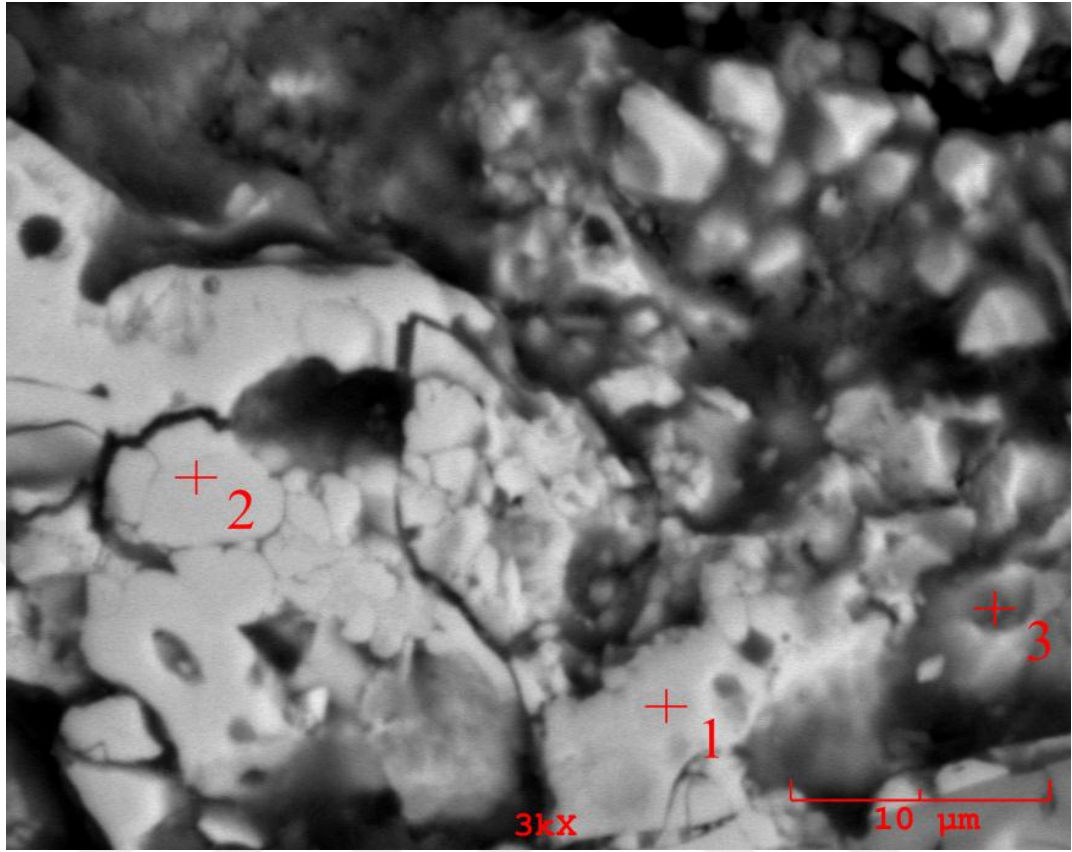


(c)

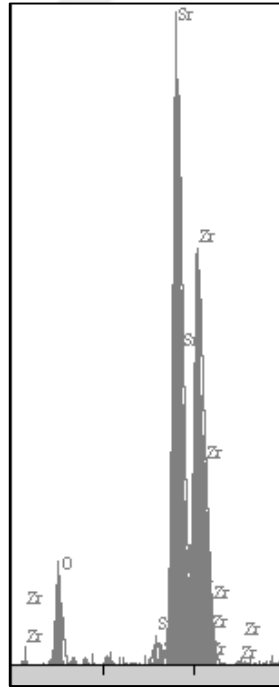


(d)

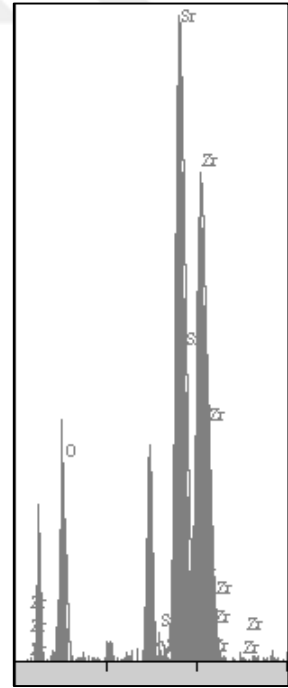
Şekil 6.12. a. SrZrO_3 kaplama arayüzey, b. SrZrO_3 üst kaplama tabakası, c. $\text{SrZrO}_3 + \text{BaO}$ tabaka, d. BaO tabaka SEM görüntüleri



(1)

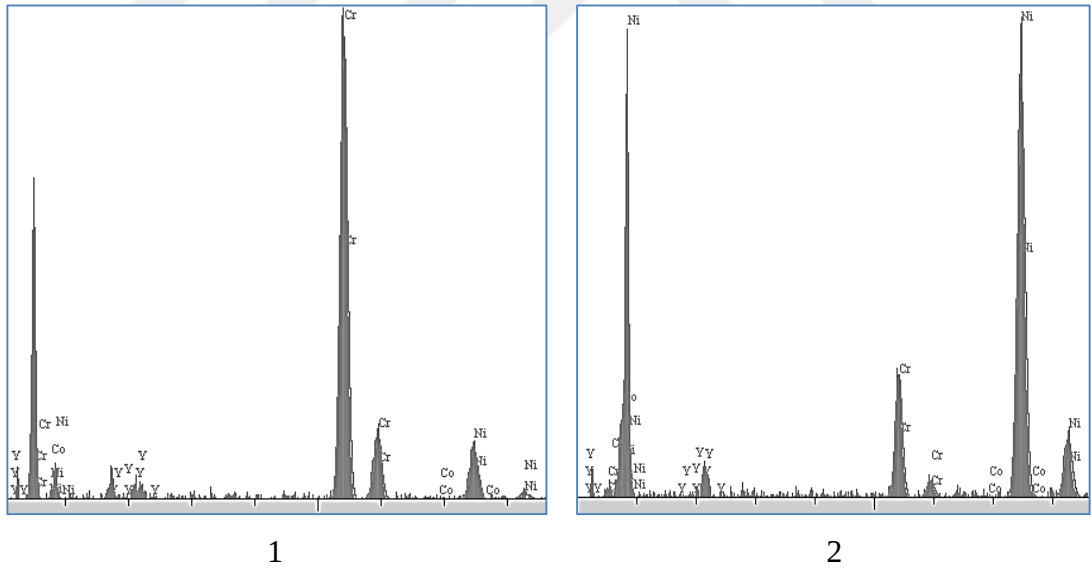
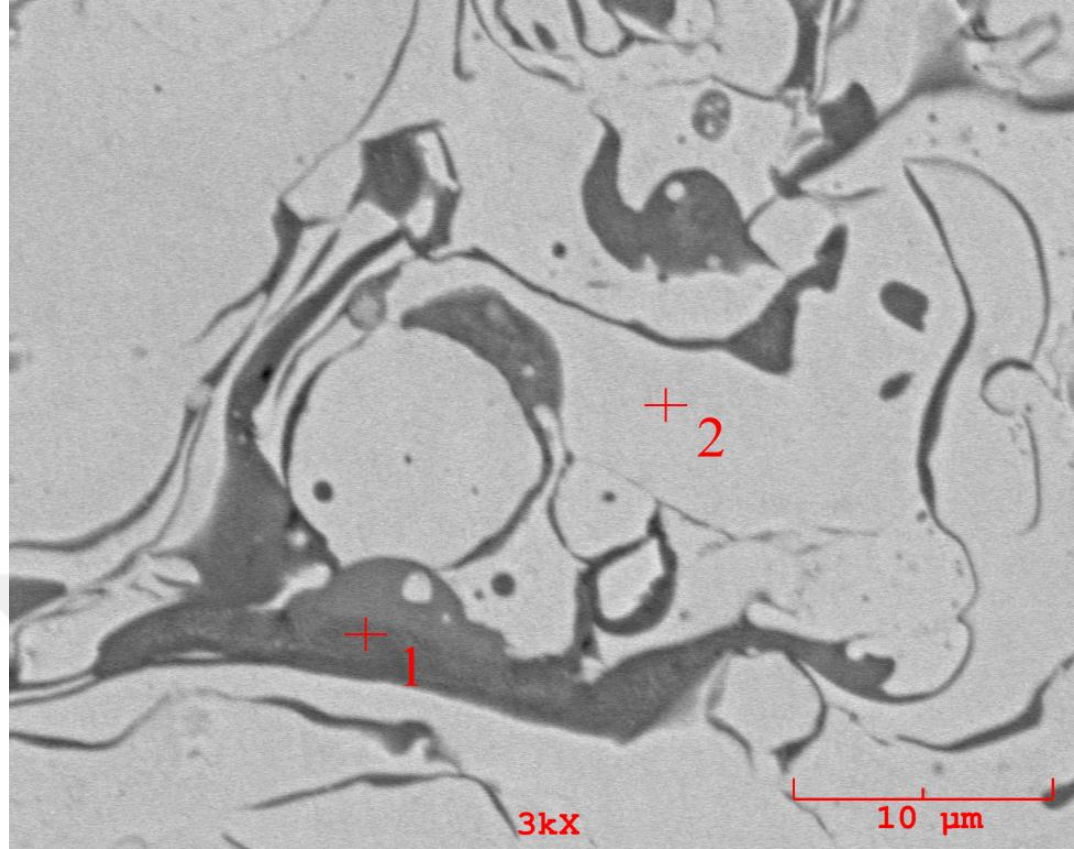


(2)



(3)

Şekil 6.13. SrZrO₃ kaplama tabakasının SEM görüntüsü ve EDS analizi.



Şekil 6.14. NiCrCoAlY bağ tabakasının SEM görüntüsü ve EDS analizi.

6.2.2. Kaplamanın yüzey pürüzlülüğü

Kaplamaların yüzey pürüzlülüğü değerleri R_a , R_z ve R_{max} cinsinden ölçülmüş olup sonuçlar Tablo 6.2.'de verilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü ölçümleri dikey ve yatay yönde olmak üzere her bir yüzey pürüzlülük türlerinden 3'er ölçüm alınarak bunların

ortalaması tabloda görülmektedir. Yüzey pürüzlülüğünün artması kaplamaların açık porozitesini arttırmakta, bu durum ise kaplamanın açık atmosfer şartlarında korozyon dayanımını olumsuz etkilemektedir.

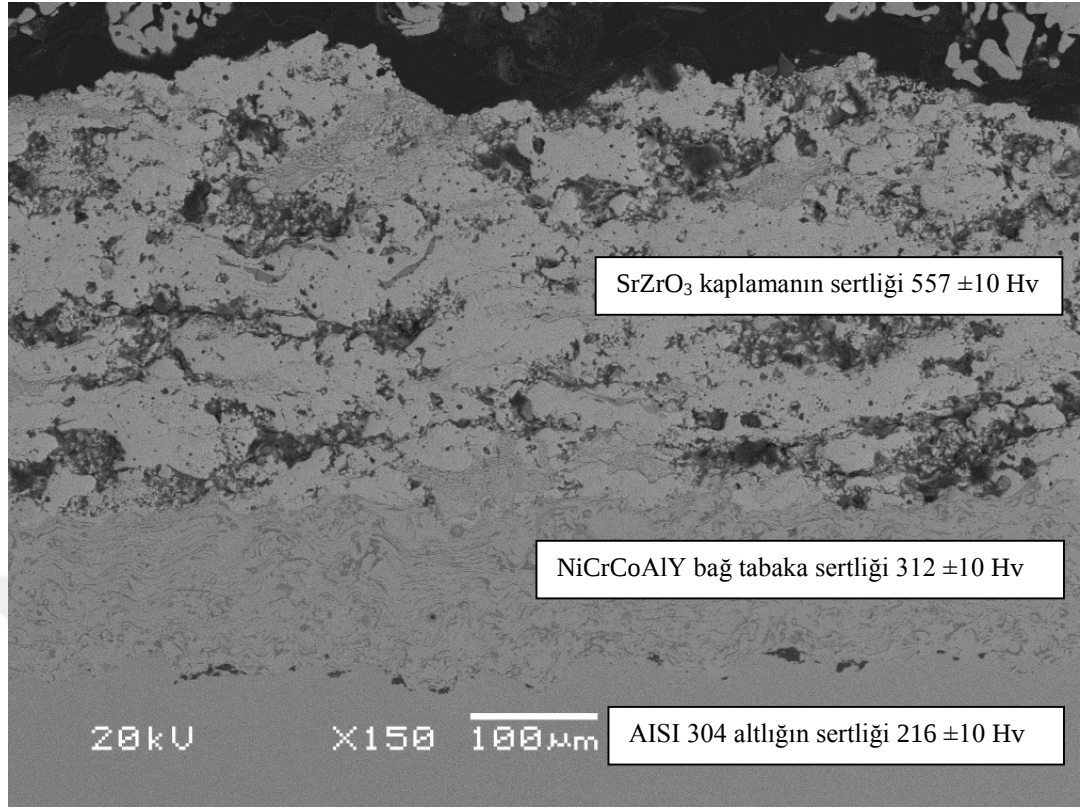
Saral yüksek lisans çalışmasında üretmiş olduğu kaplamalardan YSZ kaplamaların R_a yüzey pürüzlülük değerini $9.535 \mu\text{m}$, R_z 'yi $50.4 \mu\text{m}$ ve R_{max} değerini $76.7 \mu\text{m}$ olarak hesaplamıştır [35].

Tablo 6.2. Kaplamanın yüzey pürüzlülük değerleri

Yüzey pürüzlülüğü (μm)	R_a	R_z	R_{max}
Dikey yön	9.57	50.88	62.33
Yatay yön	9.55	49.37	61.40
Ortalama değer	9.56	50.125	61.865

6.2.3. Mikro sertlik ölçümü

SrZrO_3 kaplamanın ve NiCrCoAlY (Ni/Cr 80/20, +20 -53 μm) bağ tabaka ile paslanmaz çelik altlığın sertlik ölçümleri parlatılmış yüzey kaplama kesiti üzerinde LEICA VMHT MOT marka Vickers sertlik ölçüm cihazıyla yapılmıştır (Ölçüm parametreleri 50gr yük altında 15sn, 50x, $Hv_{0.05}$). Şekil 6.15.'de kaplama kesitinden alınan ortalama sertlik değerleri görülmektedir. Sertlik ölçümü için kaplama kesitine 50 g yük 15 sn süre ile uygulanmıştır. Mevcut çalışmada SrZrO_3 üst kaplamanın sertliği 557 Hv, NiCrCoAlY bağ tabakanın sertliği 312 Hv ve paslanmaz çelik altlığın sertliği ise 216 Hv olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.15. SrZrO₃ kaplama tabakası, NiCrCoAlY bağ tabaka ve AISI 304 altlık malzemesinin ortalama sertlik değerleri, Hv 0.05.

Pragatheeswaran ve arkadaşları parlatılmış kaplama kesitine 10sn süre ile 50gr yük uygulayarak üretmiş oldukları SrZrO₃ kaplamanın sertliğini 100 mm püskürtme mesafesinde 24 kw güçteki kaplama tabancası ile yaklaşık olarak 2.501 GPa olarak bulmuşlardır. Araştırmacıların farklı püskürtme parametrelerindeki sertlik değerleri Şekil 6.16.'de görülmektedir [34].

Yamanaka ve arkadaşları ürettikleri SrZrO₃'ün sertlik değerini Vickers sertlik ölçüm cihazıyla 5.74 GPa olarak bulmuşlardır. Mevcut çalışmada ise SrZrO₃ kaplamanın sertlik değeri 5.462 GPa (557 Hv) olarak ölçülmüştür [40].

Mack ve çalışma grubu ticari SrCO₃ ve ZrO₂ tozlarını Sr/Zr 1.136 atomik oranında bilyalı değirmende karıştırdıktan sonra 1400°C'de 24 saat kalsine etmişlerdir. Bu yöntemle üretilen SrZrO₃ tozu ile plazma sprete tekniği ile kaplama üretmişlerdir. Üretilen kaplamanın Vickers sertlik değeri 591 GPa olarak ölçülmüştür [30].

6.2.4. Termal şok testi

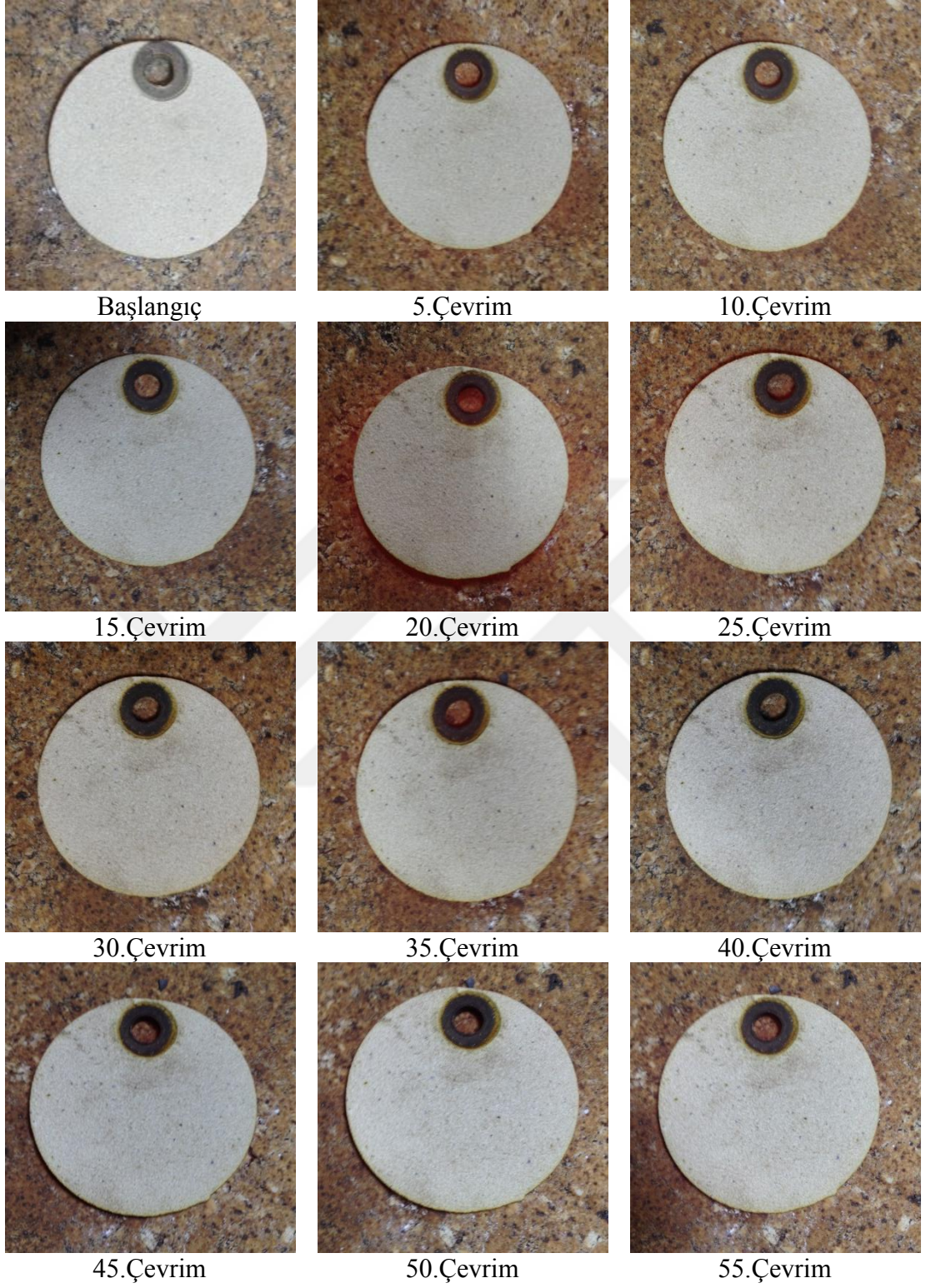
SrZrO₃ kaplamaların termal şok deneyleri 5dk fırında ısıtma ve 2dk atmosfer ortamında yani fırın dışında hava ile soğutma şeklinde 1 çevrim 7dk olarak belirlenmiştir. Çevrimlerde 1000 ve 1200°C olmak üzere iki farklı sıcaklık seçilmiştir. Çevrimler sırasında kaplamanın yüzeyinde çatlak, kaplamada kalkma veya dökülme olup olmadığı makro inceleme ile tespit edilmiştir. Termal şok testi sırasında belirli aralıklarla alınan 1000 ve 1200°C'deki makro görüntüler Şekil 6.16. ve Şekil 6.17.'de verilmiştir. 1000°C'de 102 çevrime kadar gerçekleştirilen termal şok testinde; kaplama tabakasında kalkma, dökülme olmamış, sadece kaplama tabakasının kalınlığında azalma olmuş ve özellikle deformasyonun numunenin delik bölgesinde (kaplama işlemi için numunelerin sabitlenmesi için açılmış olan) ve kenarlarda meydana geldiği gözlenmiştir. 1200°C'de 27 çevrime kadar gerçekleştirilen termal şok testi sonucunda kaplamaların makro görüntüleri incelendiğinde 10. çevrimde numunenin delik bölgesi ve kenar kısımlarından renk değişimi gözlenmiştir. 10. Çevrim ile 20. Çevrim arasında kaplamada herhangi bir deformasyon, kaplama tabakasında kalkma, dökülme gözlenmezken; 20.çevrimden sonra kaplamadaki hasar hızlanmıştır. 27 çevrime kadar sürdürülen termal şok testinde kaplama tabakasındaki azalmanın kenarlardan merkez bölgeye doğru ilerlediği tespit edilmiştir. Saral YSZ kaplamalara yapmış olduğu termal şok dayanımı testinde 1000°C için kaplamaların 66 çevrime 1200°C'de ise 8 çevrime dayandığını bulmuştur [35].

Ma ve arkadaşları 30mm çapında 3mm kalınlığındaki IN738 altlık malzeme üzerine vakum plazma spreng tekniği ile NiCoCrAlY bağ tabakayı 150µm kalınlığında kaplamışlardır. Araştırmacılar termal şok testi için disk şeklindeki numuneleri gaz alev testine (doğal gaz ve oksijen gazı) tabi tutmuşlardır. Altlık malzemeyi kaplama yapılmayan yüzeyinden sıkıştırılmış hava ile soğutmuşlardır. Kaplama yüzey sıcaklığı pirometre ile ölçülmüştür. Termal şok testi 5dk alevle yüzey ısıtma 2dk sıkıştırılmış hava ile soğutma şartları altında yapılmıştır. Kaplama yüzeyinden gözle görülür bir dökülme olana kadar çevrim sürdürülmüştür. Deney sonucunda SrZrO₃ kaplamaların 1514 çevrime dayandığını tespit etmişlerdir.

Ma ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmalarında termal şok testi sonrası faz analizinde SrZrO_3 kaplamalarda az da olsa tetragonal'- ZrO_2 pikini tespit etmişler. Bu durum buhar basınçları farklılığı (ZrO_2 (1×10^{-6} atm 2500°C) ve SrO (2×10^{-5} atm 2500°C)) ve termal püskürtme sırasında SrO 'ın ZrO_2 'den daha fazla buharlaşma davranışı göstermesi neticesinde SrZrO_3 stokiometrisinde sapma olmasıyla açıklanmıştır [29].

Mevcut çalışmada ise Şekil 6.18.'da görüldüğü üzere termal şok testi sonrası SrZrO_3 kaplamaların faz analizinde $2\theta=29^\circ$ çok düşük tetragonal'- ZrO_2 piki tespit edilmiştir. Bu durumun hızlı soğumadan kaynaklandığını ZrO_2 - SrO faz diyagramı açıklamaktadır. SrZrO_3 kaplanmış numunelerin termal şok öncesi, 1000 °C ve 1200 °C'deki termal şok sonrası XRD grafiklerinde SrZrO_3 fazının pik şiddetindeki artış dikkat çekmektedir.

Vassen ve arkadaşları üç farklı zirkonat malzemesinin (SrZrO_3 , BaZrO_3 ve $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) termal bariyer kaplama malzemesi olarak kullanım potansiyelini araştırmışlardır. Çalışmalarında SrZrO_3 'ın 730°C civarında faz dönüşümü göstererek hacimsel genleşme göstermesi nedeniyle termal bariyer kaplama amaçlı kullanımının uygun olmadığını, BaZrO_3 'ın ise termal şok testinde erken hasara uğrayarak son derece zayıf termal ve kimyasal kararlılık göstermiştir. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ termal bariyer kaplama malzemelerine yeni aday olarak gösterilmiştir [2].



Şekil 6.16. 1000°C'deki termal çevrim sonrası makro görüntüler.



60.Çevrim



65.Çevrim



70.Çevrim



75.Çevrim



80.Çevrim



85.Çevrim



90.Çevrim



95.Çevrim

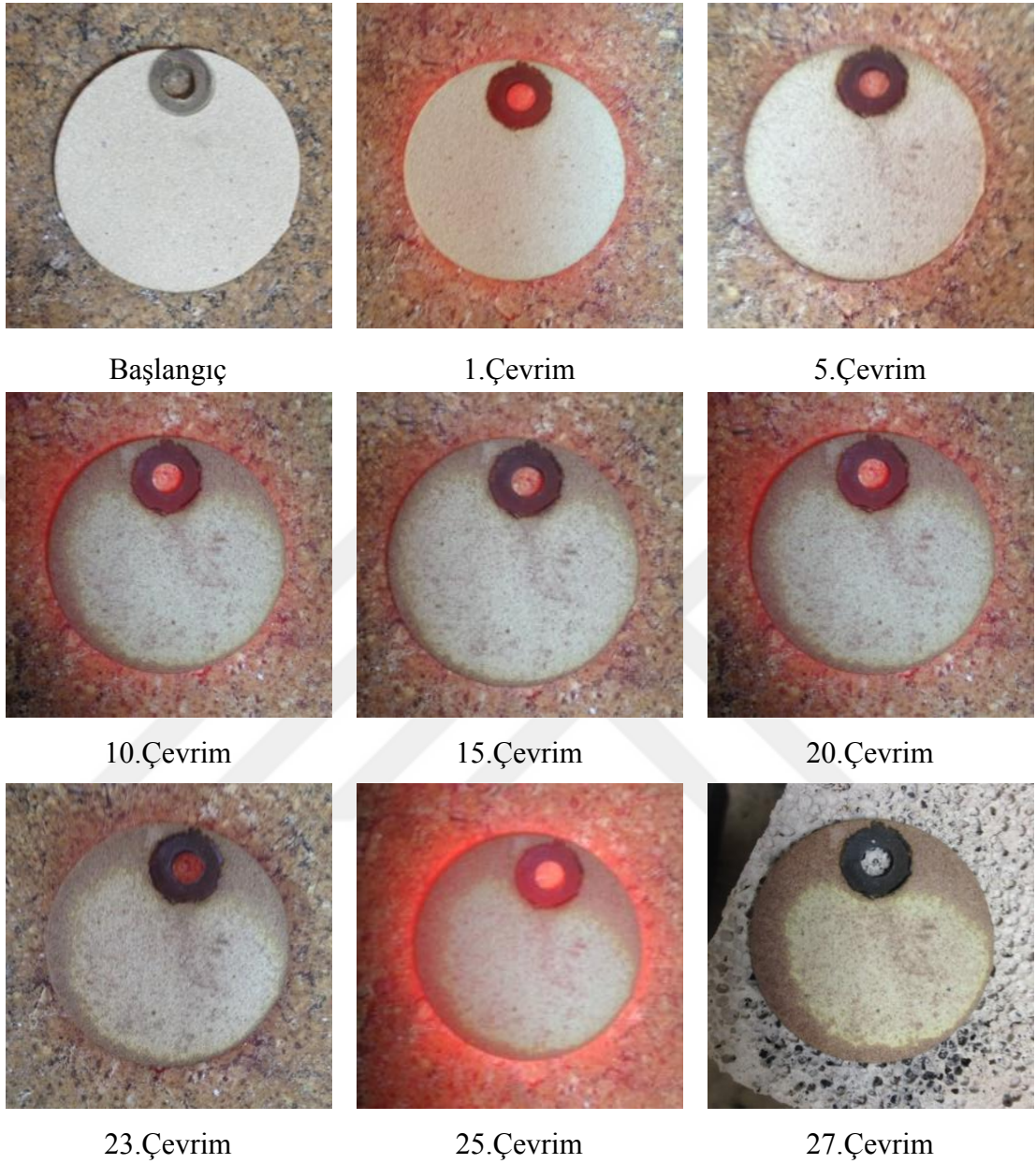


100.Çevrim



102.Çevrim

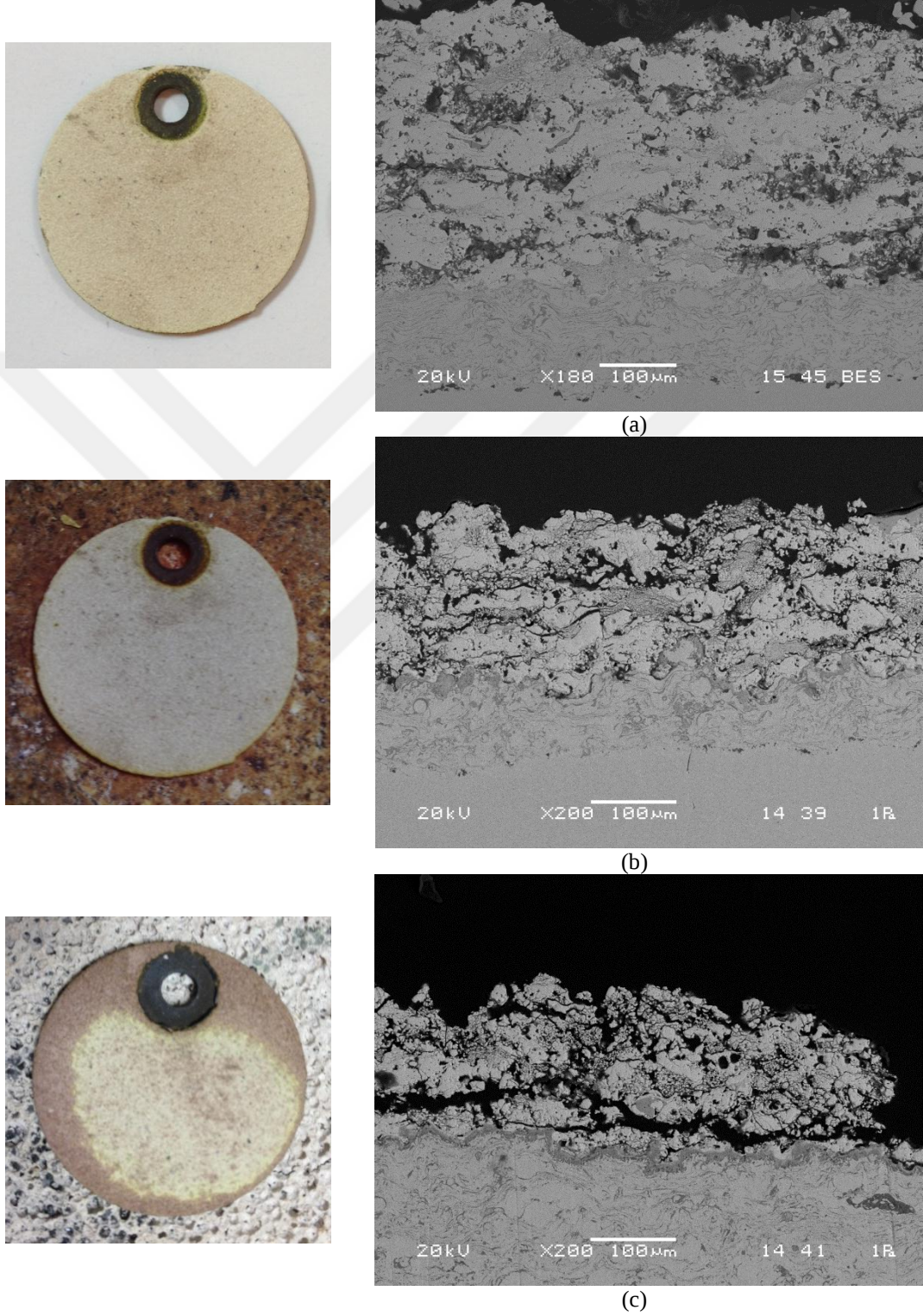
Şekil 6.16. (Devamı).



Şekil 6.17. 1200°C'deki termal çevrim sonrası makro görüntüler.

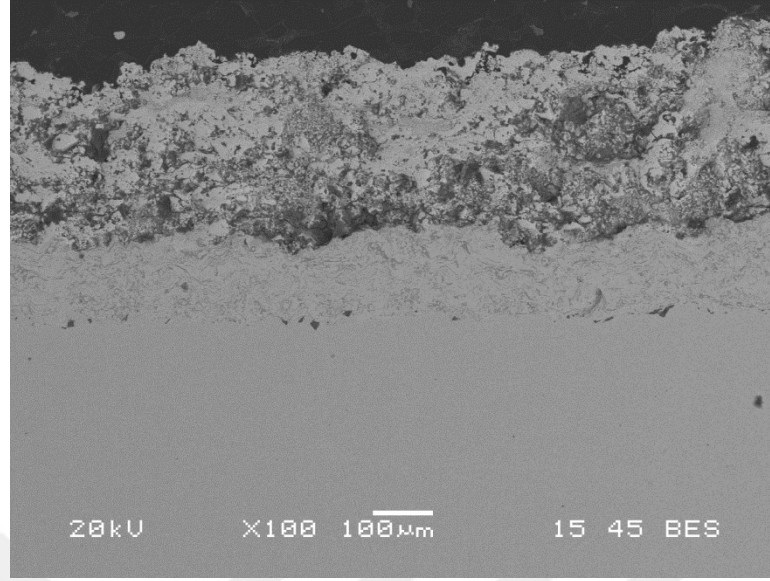
Şekil 6.18'de termal şok testi öncesi ve 1000°C ve 1200°C'lerde gerçekleştirilen termal şok sonrası makro ve mikro yapılar verilmiştir. Şekillerde 1000°C'de 102. çevrim, 1200°C'de de 27. Çevrim sonrası ara yüzey mikro yapıları görülmektedir. 1000°C'deki termal şok testi sonrası gerek makro görüntülerde gerekse SEM mikroyapı görüntülerinde kaplama arakesitinde kaplama takabasında delaminasyon gözlenmemiş iken; 1200°C'deki termal şok numunesinde SrZrO_3 seramik kaplama

tabakasında enine arayüzey çatlağı oluşmuştur ve kaplama tabakasının numune kenarlarından deformasyona uğradığı gözlenmiştir.



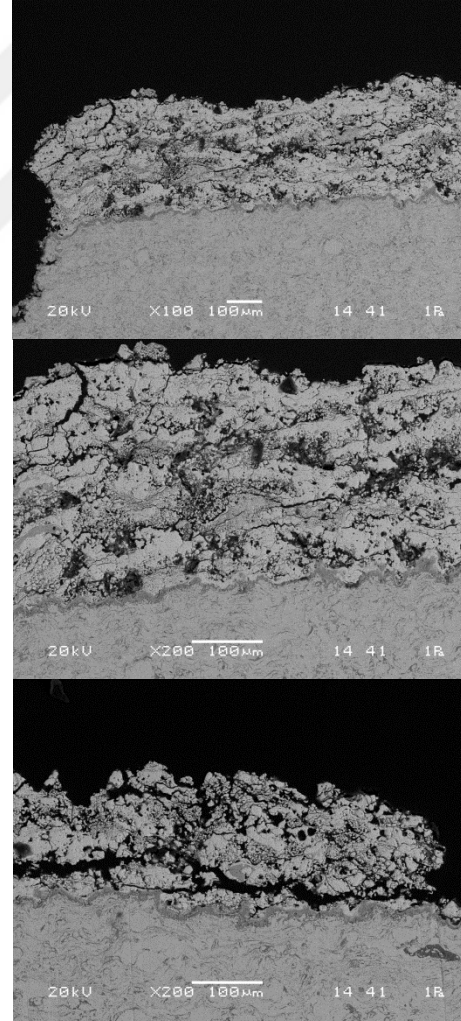
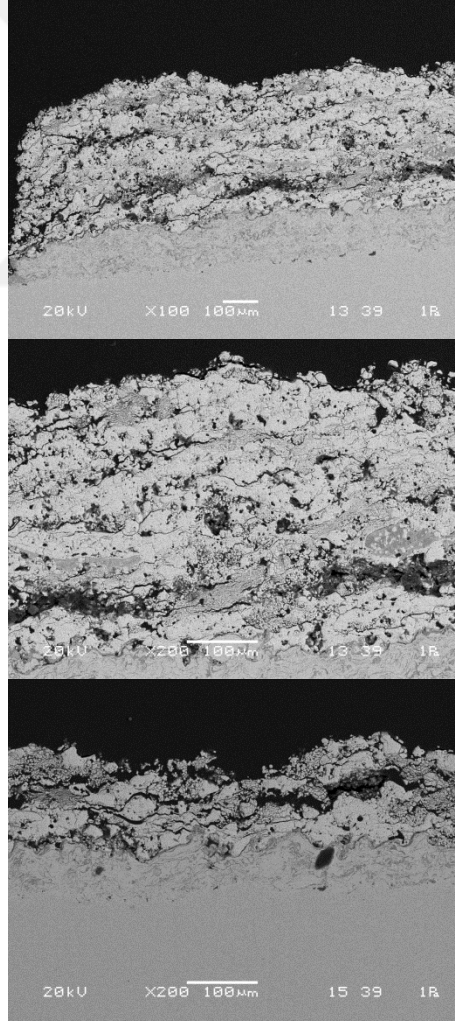
Şekil 6.18. (a) Termal şok öncesi, (b) 1000°C'deki ve (c) 1200°C'deki termal çevrim sonrası makro ve mikro yapı görüntüleri.

Termal Şok Öncesi



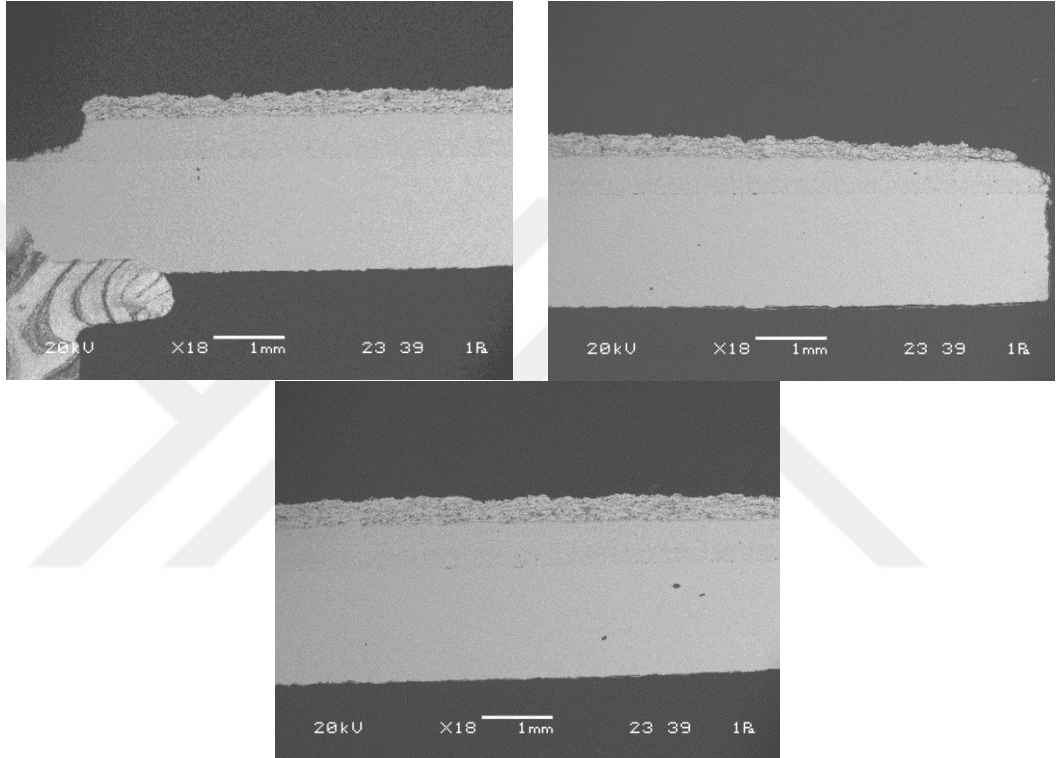
1000°C

1200°C



Şekil 6.19. Termal şok öncesi ve sonrası mikroyapı görüntüleri.

Şekil 6.19.'de termal şok sonrası numunelerin sağ-sol kenar ve orta bölgelerinden alınan mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Özellikle 1200°C'de termal şok uygulanmış numunelerdeki delaminasyon ve enine çatlaklar dikkat çekecek boyuttadır. 1000°C'de ise enine çatlaklar daha dikkat çekmekte olup, her iki çevrimde de kaplama kalınlığında düşme olduğu fakat 1200°C'de daha fazla olduğu belirtilebilir. Bu durum Şekil 6.20.'de detaylandırılmıştır.

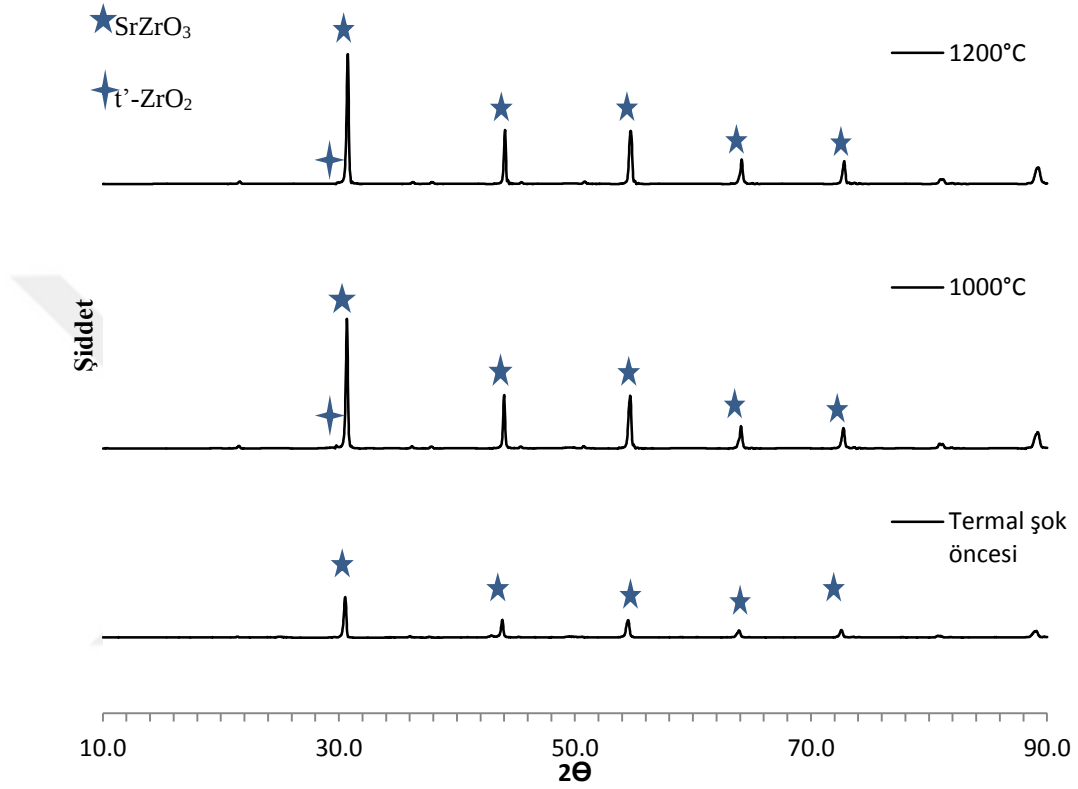


Şekil 6.20. 1200°C'de 27 çevrim sonrası numune sol-sağ kenar ve ortasından mikroyapı görüntüleri.

6.2.5. Kaplamanın XRD faz analizi

Zhang ve arkadaşları SrZrO_3 plazma sprej kaplamaların faz analizinde bütün kaplamalarda ana fazın SrZrO_3 olduğunu tespit etmişlerdir. Araştırmacılar yakın gelecekte SrZrO_3 kaplamaların termal şok testinin 1350°C'lerde yapılacağı öngörüsüyle 1350°C'de 72 saat sinterlemiş oldukları kaplamaların faz analizinde ikincil fazlarda farklılık olduğunu, ayrıca toz hazırlamada kullanılan Sr/Zr atomik oranının 1,136'dan plazma kaplama sonrası 1,049'a düştüğünü belirtmektedirler. Plazma sprej kaplama esnasında oluşan alevin sıcaklığı SrZrO_3 'ın ergime sıcaklığından (2883 K) daha yüksek olduğundan, SrZrO_3 bu sıcaklıkta kolaylıkla

parçalanmaktadır (SrO-ZrO_2). SrO ve ZrO_2 'nin ergime ve buhar basıncı gibi birbirinden farklı termofiziksel özelliklerinden dolayı SrO kaplama esnasında buharlaşarak daha hızlı kayba uğramaktadır (SrO , ZrO_2 'den daha yüksek buhar basıncına sahip) [30].



Şekil 6.21. SrZrO_3 kaplanmış numunelerin termal şok öncesi, 1000 °C ve 1200 °C'deki termal şok sonrası XRD grafikleri.

SrZrO_3 kaplanmış numunelerin termal şok öncesi, 1000 °C ve 1200 °C'deki termal şok sonrası XRD grafikleri Şekil 6.21.'de verilmiştir. Termal şok sonrası yüksek sıcaklıklara çıkılması nedeniyle t' - ZrO_2 (tetragonal zirkonya) fazı oluştuğu görülmektedir.

Plazma sprey kaplama tekniğiyle SrZrO_3 kaplamalar üzerine yapılan araştırmalarda hem kaplama tozunun hem de kaplama tabakasının faz analizi sonuçlarının mevcut çalışma sonuçlarıyla paralellik gösterdiği gözlemlenmiştir [29,34].

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Mevcut tez çalışması; TBK amaçlı YSZ kaplamalara alternatif olarak SrZrO_3 kaplama tozunun üretilmesi ve üretilen kaplama tozunun plazma sprey kaplama tekniği ile kaplanabilirliğini, kaplama tozunun ve kaplamanın karakterizasyonunu kapsamaktadır. Çalışmada bulunan temel sonuçlar şunlardır;

- SrZrO_3 kaplama tozunu üretmek için başlangıç malzemeleri olarak ZrO_2 ve SrCO_3 tozları kullanılmıştır. Kullanılan başlangıç malzemelerinin mikroyapısı incelenmiş ve faz analizi gerçekleştirilmiştir.
- SrZrO_3 kaplama tozu üretimi için; başlangıç tozları 1.136 Sr/Zr atomik oranında tartılmış, homojen karıştırılmış, hidrolik pres yardımıyla tabletler halinde şekillendirilmiş ve katı faz sinterleme metodu ile sinterlenmiştir.
- Üretilen kaplama tozlarına yeterli akıcılık kazandırmak ve toz tane boyutunu arttırmak amacıyla karışım tozları 1250°C, 1350°C ve 1600°C gibi farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiştir. Her bir sinterleme şartı için XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Akıcılık testi uygulanarak optimum sinterleme sıcaklık ve süresi belirlenmiştir. Tüm sinterleme şartlarında SrZrO_3 fazı tespit edilmiş olmasına rağmen; en iyi toz akıcılığına 1600°C’de 6saat sinterlenen numunelerde ulaşılmıştır.
- Üretilen SrZrO_3 kaplama tozu sinterleme-öğütme metodu ile üretildiğinden dolayı düzensiz şekilli toz morfolojisine sahiptir. Sinterlenen tabletler halindeki numuneler mekanik öğütme işlemine tabi tutulduğundan toz tane şekli düzensiz ve karmaşık şekillidir.
- Katı faz sinterleme metodu ile üretilen +45-125µm aralığındaki SrZrO_3 kaplama tozu, plazma sprey kaplama prosesi ile kaplanabilirliğinin mümkün

olduğu gözlemlenmiştir. Üretilen kaplama tozunun mikroyapısı ve faz yapısı detaylandırılmıştır.

- Üretilen SrZrO_3 kaplamaların optik mikroskop ve SEM görüntüleri tipik tabakalı plazma spreyl kaplama yapısını temsil etmektedir.
- Üretilen SrZrO_3 kaplamalara uygulanan Vickers mikrosertlik testi sonucunda ortalama 556,88 Hv sertlik değeri ölçülmüştür.
- SrZrO_3 kaplamalara uygulanan termal şok testi literatürdeki çalışmalarla benzerlik göstermiştir ve SrZrO_3 kaplamaların termal şok dayanımının YSZ kaplamalara göre daha yüksek olduğu kanıtlanmıştır.
- Üretilen SrZrO_3 kaplama tozunun plazma spreyl kaplanabilirliği kanıtlanmıştır.

7.2. Öneriler

SrZrO_3 malzemesinin termal bariyer kaplamalarda oksidasyon direnci sağlaması, YSZ'den daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesi SrZrO_3 malzemesini önemli kılmaktadır. SrZrO_3 malzemesinin yüksek termal genleşme katsayısı, düşük termal iletkenlik, düşük sinterlenme hızı avantajları vardır. Bu yüzden bu çalışmada SrZrO_3 kaplama tozunun üretimi ve plazma spreyl tekniği ile kaplanması konusu termal bariyer kaplamalar için umut verici bir araştırmadır. Ayrıca SrZrO_3 tozunun şu an için ticari anlamda üretilmemesi bu araştırmayı önemli kılan hususlar arasındadır. Türkiye' de toz üretimi, endüstriyel anlamda pek fazla ilgi görmemektedir ve bu yüzden yurtiçinden kaplama tozu temini mümkün olmadığından kaplama tozu ihtiyacı yurtdışından sağlanmaktadır. Bu yüzden Türkiye'de toz üretiminin yapılabilmesi için istihdam sağlanması ve katma değer oluşturması ülke ekonomisine önemli katkılar oluşturabilir. Bu çalışmaya paralel çalışma yapacak araştırmacılar için aşağıdaki hususlar önerilmektedir;

- SrZrO_3 tozunun sinterleme metodu ile üretilmesinde, 1250-1350°C'lerde de denemeler yapılarak en uygun sıcaklığın ve sürenin 1600°C'de 6 saat olduğu görülmüştür.

- SrZrO_3 tozu, sol-jel ve püskürtme-kurutma gibi diğer toz üretim yöntemleri ile üretilerek sinterleme metodu ile üretilen SrZrO_3 tozunun özellikleri ile karşılaştırılabilir.
- SrZrO_3 kaplama yapısında ergimemiş partiküller, porozite ve dikey çatlakların bulunması kaplamanın servis ömrünü etkileyeceğinden dolayı plazma sprey kaplama parametreleri optimize edilebilir.
- Bu çalışmada kullanılan paslanmaz çelik altlık malzemesi yerine Ni/Co esaslı süper alaşım altlık malzemesi üzerine SrZrO_3 kaplama biriktirilerek servis ömrü test edilebilir.
- SrZrO_3 sisteminin diğer perovskit yapılı BaZrO_3 üretilerek SrZrO_3 ile kıyaslanabilir. Ayrıca her iki bileşen aynı kaplama sisteminde kullanılarak performans testleri uygulanabilir.
- SrZrO_3 kaplama malzemesi YSZ ve CSZ gibi çevresel bariyer amaçlı olarak kullanılan kaplama malzemeleri ile kombine kullanılarak performansı ve servis ömrü artırılabilir.
- SrZrO_3 , BaZrO_3 ve $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 'ın ergime sıcaklıklarının yüksek olması, düşük termal iletkenlik ve yüksek termal genleşme katsayısına sahip olmaları, termal ve kimyasal kararlılıkları ve faz dönüşümü göstermemeleri bu perovskit grubunun termal bariyer kaplama uygulamalarında seçim kriterleridir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda bu malzemelerden $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 'ın en ideal TBK malzemesi olduğu tespit edilmiştir. SrZrO_3 730°C'lerde faz dönüşümü göstererek termal genleşmeye uğradığı için termal bariyer malzemesi olarak kullanımının mümkün olmadığı tespit edilmiştir. BaZrO_3 ise termal şok deneylerinde diğerlerinden daha önce deformasyon göstermiş ve termal ve kimyasal kararlılığı son derece zayıf bulunmuştur [2].

KAYNAKLAR

- [1] Altuncu, E., YSZ Ve CSZ Esaslı Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi, Karakterizasyonu Ve Termal Çevrim Performanslarının Karşılaştırılması, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2011.
- [2] Vassen, R., Cao, X., Tietz F., Basu, D. and Stöver D., Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings, J. Am. Ceram. Soc., 83 [8] 2023–2028, 2000.
- [3] Üstel, F., Yılmaz, F., Termal Sprey Kaplama Teknolojisinde Kullanılan Kaplama Tozları ve Karakterizasyonu, 4th International Powder Metallurgy Conference, pp. 1203-1220, May 18-22, 2005.
- [4] Pawlowski, L., The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Second Edition, 2008.
- [5] Berndt, C.C., Material Production for Thermal Spray Process, Handbook of Thermal Spray Technology, pp. 133-159, 2004.
- [6] Suryanarayana, C., Mechanical Alloying, Powder Metal Technologies and Applications, ASM Handbook, Volume 7, pp. 184-185.
- [7] Dörtbölük, C., Alüminyum Matrisli Kompozit Malzemelerin Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonu, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Anabilim Dalı, Bilim Uzmanlığı Tezi, 2006.
- [8] Yılmaz, N.F., Production of Metal Powder by Gas Atomization, Gaziantep Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Master Tezi, 1996.
- [9] Yıldız, E.S., Gaz Atomizasyonu Yöntemi ile Metal Tozu Üretiminde Nozul Geometrisinin Toz Boyutuna Etkisinin Araştırılması, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [10] Kaya, T., Sol - Jel Yöntemi ile $ZrO_2-Al_2O_3$ Seramik Kompozit Oksit Üretimi, Karakterizasyonu ve ZrO_2 'nin Parametrik Etkilerinin İncelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, 2006.

- [11] German, R.M., Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing, 2005.
- [12] Zengin, S., Termal Sprey Teknolojisinde Kullanılan Tozların Karakterizasyonu, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Lisans Bitirme Tezi, 2005.
- [13] Nelson, W.A., Orenstein R.M., TBC experience in land-based gas turbines, Journal of Thermal Spray Tech.Vol. 6(2), 176- 180, 1997.
- [14] Karaoğlu, A.C., Altuncu, E., Özdemir, I., Turk, A., Ustel, F., Structure and Durability Evaluation of YSZ+Al₂O₃ Composite TBCs with APS and HVOF Bond Coats Under Thermal Cycling Conditions, Surface - Coatings Technology 205, S 369–373, 2011.
- [15] Knotek, O., Thermal spraying and detonation gun processes, Bunshah, R.F. (Ed.), Handbook of Hard Coatings: deposition technologies, properties and applications, Materials Science and Processing Technology Series, Noyes, 77-107, 2001.
- [16] Kulkarni, A.A., Goland A, Herman H., Allen A.J., Ilavsky J, Long G.G., Decarlo F., Advanced microstructural characterization of plasma-sprayed zirconia coatings over extended length scales, J. Thermal Spray Technology Volume 14(2) 239-250, 2005.
- [17] Herman, R.B., Plasma Spray Coating, Principles and Applications, VCH, USA, 1-100, 1996.
- [18] Fauchais, P., Understanding plasma spraying, J. Phys. D: Appl. Phys. 3, 86–108, 2004.
- [19] Nicholls, J.R., Advances in coating design for high performance gas turbines, MRS Bull. 28; 659–670, 2003.
- [20] Taşdıvar, D., Erkmen, E., İçten Yanmalı Motorların Termal Bariyer Kaplanması, Bilim ve Teknoloji Dergisi, Temmuz-Ağustos 2006.
- [21] Üstel, F., Yılmaz, M.B., Termal ve çevresel bariyer kaplamalar ve uygulamaları, IV. Uluslararası Seramik Kongresi, Sakarya Üniversitesi; 413, Adapazarı, 30 Ekim-1 Kasım 2006.
- [22] Spitsberg, I., More, K., Effect of thermally grown oxide (TGO) microstructure on the durability of TBCs with PtNiAl diffusion bond coats, Materials Science and Engineering, A 417, pp. 322–333, 2006.
- [23] Slifka, A.J., Filla, B.J., Phelps, J.M., Bancke, G., Berndt, C.C., Thermal Conductivity of a Zirconia Thermal Barrier Coating, J. Therm. Technol., pp.43–46, 1998.

- [24] Padture, N.P., Gell, M., Jordan, E.H., Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications, Science's compass, Volume 296, 280-288, April 2002.
- [25] Cao, X.Q., Vassen, R., Stoever, D., Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings, J. of the European Ceramic Society, pp. 1–10, 2004.
- [26] Jacobson, N.S., Corrosion of Silicon-based Ceramics in Combustion Environment, J. Am. Ceram. Soc., pp. 3–28, 1993.
- [27] Lee, K.N., Fox, D.S., Eldridge, J.I., Zhu, D., Bansal, N.P., Miller, R.A., Advanced Environmental Barrier Coatings Developed for SiC/SiC Composite Vanes, NASA.
- [28] Armstrong, B.L., Cooley, K.M., Haynes, J.A., Lgn, T., Slurry Based Environmental Barrier Coating (EBC) Concepts, 2002.
- [29] Ma, W., Mack, D., Vassen, R., Stöver, D., Perovskite-Type Strontium Zirconate as a New Material for Thermal Barrier Coatings, J. Am. Ceram. Soc., 91 [8] 2630–2635, 2008.
- [30] Zhang, Y., Mack, D., Jarligo, M., Cao, V., Partial Evaporation of Strontium Zirconate During Atmospheric Plasma Spraying, JTTEE5 18:694–701, 2009.
- [31] Cavalcante L.S., Simoes A.Z., Sczancoski J.C., Longo V.M., Erlo R., Escote M.T., Longo E., Varela J.A., SrZrO₃ Powders Obtained By Chemical Method: Synthesis, Characterization And Optical Absorption Behaviour, Solid State Sciences 9, 1020-1027, 2007.
- [32] Sreekumar, K.P., Ramanathan S., Venkatramani N., Preparation of Plasma Sprayed Coatings of Ytria Stabilized Zirconia and Strontium Zirconate and Studies on Their Interaction with Graphite Substrate, Plasma 2002 Symposium, Bharathiar University, 2002.
- [33] Matsudab, T., Yamanaka, S., Kurosakia, N., Kobayashib, S., High temperature phase transitions of SrZrO₃, Journal of Alloys and Compounds 351 (2003) 43–46.
- [34] Pragatheeswarana, A., Ananthapadmanabhanb, P.V., Chakravarthyb, Y., Subhakarbandarib, Thiyagarajanb, T.K., Plasma spray deposition and characterization of strontium zirconate coatings, Ceramics International 40 (2014) 10441–10446.
- [35] Saral, U., Alümina İlavesinin YSZ Termal Bariyer Kaplamaların Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerine Etkisi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2007.

- [36] http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi125/d125_0513.html, Erişim tarihi: 20.05.2016.
- [37] Malghe, Y.S., Yadav, U.C., Synthesis, Characterization and Investigation of Dielectric Properties of Nanosized SrZrO_3 , J. Therm. Anal. Calorim., 122:589-594, 2015.
- [38] Dongjae, L., Yunsang, L., Correlation Between Optical and Structural Properties in SrZrO_3 Nanocrystals, New Physics: Sae Mulli, Vol62-Nu10, 2012.
- [39] Torres-Martínez, L.M., Huerta-Flores, A.M., SrZrO_3 powders: Alternative synthesis, characterization and application as photocatalysts for hydrogen evolution from water splitting, Fuel, 158 (2015) 66–71.
- [40] Yamanaka, S., Kurosaki, K., Oyama, T., Thermophysical Properties of Perovskite-Type Strontium Cerate and Zirconate, J. Am. Ceram. Soc., 88[6] 1496-1499, 2005.
- [41] Shende, V.R., Krueger, D.S., Rossetti, G.A., Strontium Zirconate and Strontium Titanate Ceramic for High-Voltage Applications: Synthesis, Processing and Dielectric Properties, J. Am. Ceram. Soc., 84[7] 1648-50, 2001.
- [42] Tang, C., Lu, X., Huang, F., Structural and Electric Properties of SrZrO_3 Thin Films with Different Annealing Conditions, Journal of Applied Physics, 105-061632, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

Göksun SÖNMEZ 22.03.1991 yılında İstanbul’da doğdu. İlk ve orta öğretimini İstanbul’da tamamladıktan sonra İstanbul Üsküdar Çağrıbey Anadolu Lisesi’nden mezun oldu. 2009 yılında Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü kazandı. 2013 yılında bu bölümde lisans eğitimini tamamladıktan sonra aynı yıl Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitime başlamıştır. Aynı zamanda 2015 yılında Marmara Üniversitesi, Güzel Sanatlar Fakültesi, Endüstri Ürünleri Tasarımı Bölümü’nü kazanmış ve ikinci lisans eğitime başlamıştır.