

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN ISIL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ VE DÜŞÜK TERMAL İLETKENLİK İÇİN PARAMETRE
OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Tolga BENGİ**

Anabilim Dalı : İleri Teknolojiler

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

EYLÜL 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMAL BARİYER KAPLAMALARIN ISIL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ VE DÜŞÜK TERMAL İLETKENLİK İÇİN PARAMETRE
OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Tolga BENGİ
521061023**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 1 Eylül 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 1 Eylül 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İ. Yılmaz TAPTIK (İTÜ)

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)

Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)

EYLÜL 2009

ÖNSÖZ

Bana bu çalışmayı gerçekleştirme olanağı sağlayan, çalışma sırasında ve öncesinde bana her konuda yardımcı olan Sayın Prof. Dr. İ. Yılmaz Taptık ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Özgül Keleş'e, yoğun çalışma temposunun arasında ilgisini eksik etmeyen Sayın Ar. Gör. Fırat Eşit'e, çalışma arkadaşlarım Mert Ali Minisker, Engin Çiftyürek ve Sedat İhvan'a, karakterizasyon aşamasında yardımcı olan Sayın Fatma Bayata ile Talat Tamer Alpak'a ve desteklerini esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

EYLÜL 2009

Fizik Mühendisi Tolga Bengi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. TERMAL BARIYER KAPLAMALAR.....	3
2.1. Malzeme Seçimi.....	5
2.1.1. Seramik katman için malzeme seçimi.....	5
2.1.1.1. Stabilize edilmiş zirkon.....	6
2.1.1.2. Müllit:.....	9
2.1.1.3. Alümin (Al ₂ O ₃):.....	9
2.1.1.4. CeO ₂ +YSZ.....	9
2.1.1.5. Piroklor oksitler:.....	10
2.1.2. Bağlanma katmanı için malzeme seçimi.....	11
2.1.2.1. MCrAlY.....	12
2.2. Termal Bariyer Kaplamalarda Isıl İletkenlik.....	13
2.2.1. Yalıtkanlarda ısı iletimi.....	13
2.2.2. Porozite.....	16
2.2.3. Termal iletkenlik ölçüm yöntemleri.....	17
2.2.3.1. Lazer flash yöntemi.....	18
2.2.3.2. Scanning thermal microscope.....	19
3. TERMAL SPREY YÖNTEMLERİ.....	21
3.1. Termal Sprey Yöntemlerinin Gelişimi.....	21
3.2. Plazma Sprey Yöntemi.....	22
3.2.1. Plazma.....	22
3.2.2. Atmosferik plazma sprey.....	22
3.3. Alevle Isıtma.....	24
3.3.1. HVOF.....	24
3.3.2. HVOF sisteminin özellikleri.....	25
3.3.3. De Laval nozülü.....	26
3.4. Kaplama Süreci.....	27
4. DENEYSEL SÜREÇ.....	29
4.1. Kullanılan Sistemler.....	29
4.2. Parametre Seçimi.....	30
4.2.1. Toz boyutu.....	31
4.2.2. Sprey mesafesi.....	32
4.2.3. Plazma ark gücü.....	32
4.3. Oluşturulan Kaplama Setleri.....	32
4.3.1. Taban malzeme.....	33

4.3.2. Bağlanma katmanı	33
4.3.3. Seramik katman	34
5. SONUÇLAR.....	37
5.1. Accuraspray Ölçümleri	37
5.1.1. Partikül sıcaklığı	37
5.1.2 Partikül hızı	39
5.2. Porozite Tayini.....	40
5.3. Kalınlık Ölçümleri	43
5.4. Termal İletkenlik Ölçümleri	44
6. TARTIŞMALAR	47
6.1. Partikül Hızı ve Sıcaklığı.....	47
6.2. Porozite	48
6.3 Termal İletkenlik.....	49
7. GENEL SONUÇLAR.....	53
KAYNAKLAR.....	55

KISALTMALAR

TBK	: Termal bariyer kaplama
HVOF	: Yüksek hızlı oksijen yakıtlı
YSZ	: İttriya ile stabilize edilmiş zirkon
TGO	: Isıyla büyüyen oksit
APS	: Atmosferik plazma sprey
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Termal bariyer malzemelerin genel özellikleri (T_m : ergime sıcaklığı, D_{th} : termal difüzyivite, λ : termal iletkenlik, α : termal genişleme katsayısı; C_p : ısı kapasitesi).....	10
Çizelge 3.1 : Üretim yönteminin ve itriya derişiminin termal iletkenlik katsayısı üzerine etkisi.....	23
Çizelge 3.2 : Termal spre y yöntemleri ve özellikleri.....	26
Çizelge 4.1 : Bağlanma katmanının üretiminde kullanılan parametreler.....	34
Çizelge 4.2 : Seramik katman için seçilen seviyeler.....	34
Çizelge 4.3 : Box-Behnken deneysel tasarım metoduyla belirlenen deney setleri	35
Çizelge 5.1 : Oluşturulan kaplamaların kalınlık değerleri.....	44
Çizelge 5.2 : Oluşturulan kaplamaların termal iletkenlik değerleri.....	44
Çizelge 5.3 : Seramik katman için hesaplanan termal iletkenlik değerleri.....	45

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Tipik bir termal bariyer kaplama sistemi: malzeme seçimi ve işlevi	4
Şekil 2.2 : Alaşım, üretim teknolojileri ve TBK gelişimi sayesinde türbin kanatlarının çalışma sıcaklığındaki artış	5
Şekil 2.3 : İtiryum ile stabilize edilmiş zirkonyumun faz diyagramı.....	7
Şekil 2.4 : Termal bariyer kaplama malzemelerinin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik değerleri.....	8
Şekil 2.5 : Seramik katman malzemelerinin termal genişleme ve termal iletkenlikleri	8
Şekil 2.6 : Seramik metalik katman ara yüzeyinde oksitlenme	11
Şekil 2.7 : Oksitlenme ve korozyon drenajının krom ve nikel içeriği ile ilişkisi.....	12
Şekil 2.8 : Isı kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi	14
Şekil 2.9 : Ortalama serbest yol- sıcaklık eğrisi.....	14
Şekil 2.10 : Termal iletkenliğin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. Düşük sıcaklıklarda ısı sığasına bağlı olarak (T^3) yükselir ancak yüksek sıcaklıklara erişildiğinde ortalama serbest yola bağlı olarak azalır.	15
Şekil 2.11 : Küresel ve katmanlar arası boşluklar.....	17
Şekil 2.12 : Lazer Flash metodunun şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.13 : SThM sisteminin şematik gösterimi	19
Şekil 3.1 : Termal Sprey Yöntemlerinin Sınıflandırılması.....	21
Şekil 3.2 : Plazma sprej sistemi.....	22
Şekil 3.3 : Gaz yakıtlı HVOF sistemi	24
Şekil 4.1 : Tipik bir HVOF spray sistemi 1 Gaz kontrolörü, 2 Tabanca, 3 Su soğutma arayüzü, 4 Toz besleme ünitesi, 5 Su soğutma sistemi, 6 Hava filtreleme ve kontrol ünitesi.....	29
Şekil 4.2 : 9MBM Plazma sprej tabancası	30
Şekil 4.3 : Accuraspray işlem görüntüleme cihazı.....	30
Şekil 4.4 : Kullanılan toz boyutlarını gösteren SEM görüntüleri a) $45\mu\text{m}$ ' den küçük, b) $45-75\mu\text{m}$ arası c) $75\mu\text{m}$ ' den büyük	31
Şekil 4.5 : Yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonucu	33
Şekil 4.6 : AMDRY 997 tozunun SEM görüntüsü	34
Şekil 5.1 : Accuraspray ölçümü	37
Şekil 5.2 : Plazma gücü ve sprej mesafesinin partikül sıcaklığına etkisi a) kontür b) yüzey grafiği	37
Şekil 5.3 : Plazma gücü ve toz boyutunun partikül sıcaklığına etkisi a) kontür b) yüzey grafiği.....	38
Şekil 5.4 : Sprej mesafesi ve toz boyutunun partikül sıcaklığına etkisi a) kontür b) yüzey grafiği.....	38
Şekil 5.5 : Plazma gücü ve sprej mesafesinin partikül hızına etkisi a) kontür b) yüzey grafiği.....	39
Şekil 5.6 : Plazma gücü ve toz boyutunun partikül hızına etkisi a) kontür b) yüzey grafiği	39

Şekil 5.7 : Sprey mesafesi ve toz boyutunun partikül hızına etkisi a) kontür b) yüzey grafiği.....	39
Şekil 5.8 : Porozite tayini için kullanılan örnek SEM görüntüsü (150X)	40
Şekil 5.9 : SEM görüntülerinde gözlenen siyah bölgelerin EDS analizi	41
Şekil 5.10 : Numune yüzeyinden alınan topografya görüntüsü	41
Şekil 5.11 : Plazma gücü ve sprej mesafesinin porozite üzerine etkisi a) kontür b) yüzey grafiği	42
Şekil 5.12 : Plazma gücü ve toz boyutunun porozite üzerine etkisi a) kontür b) yüzey grafiği.....	42
Şekil 5.13 : Sprej mesafesi ve toz boyutunun porozite üzerine etkisi a) kontür b) yüzey grafiği	42
Şekil 5.14 : Kalınlık ölçümlerinde kullanılan örnek optik mikroskop görüntüsü.....	43
Şekil 5.15 : Plazma gücü ve sprej mesafesinin termal iletkenlik üzerine etkisi.....	45
Şekil 5.16 : Plazma gücü ve toz boyutunun termal iletkenlik üzerine etkisi	46
Şekil 5.17 : Sprej mesafesi ve toz boyutunun termal iletkenlik üzerine etkisi.....	46
Şekil 6.1 : Çok poroz kaplamalara ait SEM görüntüleri a) 2 b) 6 numaralı deney	48
Şekil 6.2 : Az poroz kaplamalara ait SEM görüntüleri a) 5 b) 7 numaralı deney	49
Şekil 6.3 : Termal iletkenliğin poroziteye göre değişimi.....	50
Şekil 6.4 : 3, 6, 10 ve 11 numaralı numunelere ait farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri	50
Şekil 6.5 : 4 ve 7 numaralı numunelere ait 1000X büyümedeki SEM görüntüleri	51

TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN ISIL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE DÜŞÜK TERMAL İLETKENLİK İÇİN PARAMETRE OPTİMİZASYONU

ÖZET

Termal sprej yöntemiyle üretilen kaplamaların sanayide kullanımı oldukça yaygındır. Tungsten içerikli tozlar aşınma dayanımı için uygunken, zirkonyum içeren seramik tozlar ise termal bariyer kaplamalar (TBK) oluşturmada kullanılır. Termal bariyer kaplamalar havacılık ve enerji sanayinde önemli bir yere sahiptir. Bu kaplamalar yalıtımı istenen motor parçaları ve gaz türbini bileşenleri üzerine uygulanır. Uygulama sonucunda sistem ısıya daha dayanıklı hale gelir. Bu sayede sistemin daha yüksek sıcaklıklarda çalışması sağlanır ve sonuç olarak daha yüksek verim elde edilir.

Modern termal bariyer kaplamalar üç katmandan oluşmaktadır. İlk katman yalıtımı istenen taban malzemedir. Ortada yer alan katman bağlanma katmanı olarak isimlendirilir. Bağlanma katmanı genel olarak MCrAlY yapısına sahiptir. Bu katman sistemde iki önemli görev üstlenir. En önemli görevi taban malzeme ile seramik üst katman arasında bağlanmayı sağlamaktır. İkinci görevi ise oksitlenme direncini arttırmaktır. Seramik üst katman %8 oranında itriyum ile stabilize edilmiş zirkonyumdan oluşur ve düşük termal iletkenlik değerine sahiptir. Sistemdeki görevi ısı yalıtımı sağlamaktır.

Kaplama malzemesinin düşük termal iletkenlik değerinin yanı sıra, oluşturulan kaplamanın mikro yapısı da taban malzemeye ısı geçişi üzerinde etkilidir. Literatür incelendiğinde içerisinde az boşluk ve fazla sayıda düşey çatlak barındıran kaplamaların yapılaşma direnci ve termal çevrim ömrü uzun olsa da termal iletkenlik açısından daha yüksek değerlere sahip oldukları gözlenmektedir. Mikro yapının bu özelliklerini etkileyen en önemli parametreler sprej mesafesi, toz boyutu, plazma ark gücü ve tabanca geçiş hızıdır.

Çalışmada sprej mesafesi, toz boyutu ve plazma ark gücünün kaplamanın termal iletkenlik katsayısı üzerine etkisi üç seviyeli Box-Behnken deneysel tasarım yöntemiyle incelenmiştir.

Gerçekleştirilen çalışma ile ülkemiz havacılık ve enerji sektörlerinde geniş bir uygulama alanına sahip termal bariyer kaplamaların ısı özelliklerine ve TBK ömrüne etki eden parametrelerin, tanımladığımız sonuç değerlerine etkilerini ortaya koyarak, bu sistemler için, kalite ve ürün geliştirme bağlamında artı değer yaratacak sonuçlara ulaşmak hedeflenmiştir.

THERMAL PROPERTIES OF THERMAL BARRIER COATINGS AND OPTIMIZATION FOR LOW THERMAL CONDUCTIVITY

SUMMARY

Thermal spray coatings are commonly employed in many industry branches. While powders containing wolfram are suitable for wear resistant coatings, ceramic powders containing zirconium are preferred to form thermal barrier coatings (TBC). Thermal barrier coatings are fundamental for aircraft and energy industries. TBC's are applied to engine components and gas turbines to enhance the thermal resistivity of their components. This application allows the system to operate at a higher temperature which eventually leads to higher efficiency.

Modern thermal barrier coatings consist of multilayer structures. The bottom layer is the substrate, which will be isolated. The substrate is coated with a metallic layer called bond coat. Metallic powders having the general composition MCrAlY (M stands for Ni or Co or both) are used to coat the stainless steel (321L) substrate. The bond coat has two main objectives, to prevent the oxidation of the substrate and to produce a better adhesion interface between the substrate and the ceramic top coat. %8 Yttrium stabilized zirconium is preferred for the ceramic top coat.

Both the thermal diffusivity coefficient of the coating material and the microstructure are affecting the thermal conductivity of the thermal barrier coating significantly. Microstructure related properties porosity, micro crack density of the coating and the orientation of micro cracks are factors that determine the thermal conductivity of the coating. Consulting the literature reveals that coatings with low vacancy and crack densities can endure more thermal cycles and have higher adhesion strength, but they are more conductive. The most important parameters, which determine the properties of microstructure, are spray distance, powder size, plasma arc power and traverse speed of the spray gun.

This study involves the inspection of effects of spray distance, powder size and plasma arc power on thermal conduction coefficient with a three level Box-Behnken experimental design.

The aim of this study is to achieve beneficial results in terms of quality and product development for TBC' s, established applications in aerospace and energy industries, by determining the contribution of the parameters, which affecting the life and thermal properties of TBC' s, on defined concluding values.

1. GİRİŞ

Termal sprey yöntemleriyle üretilen termal bariyer kaplamalar (TBK) başta havacılık ve uzay sanayi olmak üzere endüstrinin birçok alanında sıklıkla kullanılmaktadır. Enerji alanında gaz türbinleri, uçak sanayinde türbin kanatçıkları, otomobil sanayinde dizel motorlar termal bariyer kaplamaların kullanımına örnek teşkil etmektedir. Ülkemizde son yıllarda yapılan yatırımlarla termal sprey yöntemiyle üretime geçilmiştir.

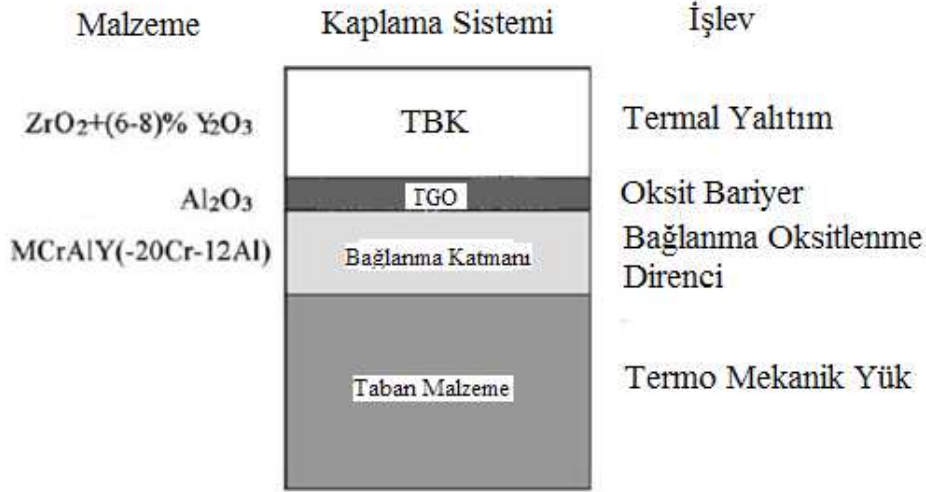
Termal bariyer kaplamaların kullanım amacı kaplandığı parçaları sıcaklıktan korumaktır. Bu sayede kullanıldığı sistemin hem ömrü hem de verimliliği artar. Verimlilik artışı sisteme ait parçaların sıcaklığını korurken sistem çalışma sıcaklığını artmasıyla mümkün olmaktadır.

Bu tezin amacı ülkemizde ve dünyada önemi gün geçtikçe artan termal sprey yöntemiyle oluşturulan termal bariyer kaplamaların üretim süreçlerinin Box-Behnken deneysel tasarım yöntemiyle incelenmesi ve sonrasında deneysel çalışmalar ışığında kaplama verimliliğini arttırabilecek sonuçlar elde edilmesidir. Çalışma sırasında kalın termal bariyer kaplamaların ısıl özellikleri incelenecek ve devam eden çalışmalara katkı sağlanmaya çalışılacaktır.

2. TERMAL BARIYER KAPLAMALAR

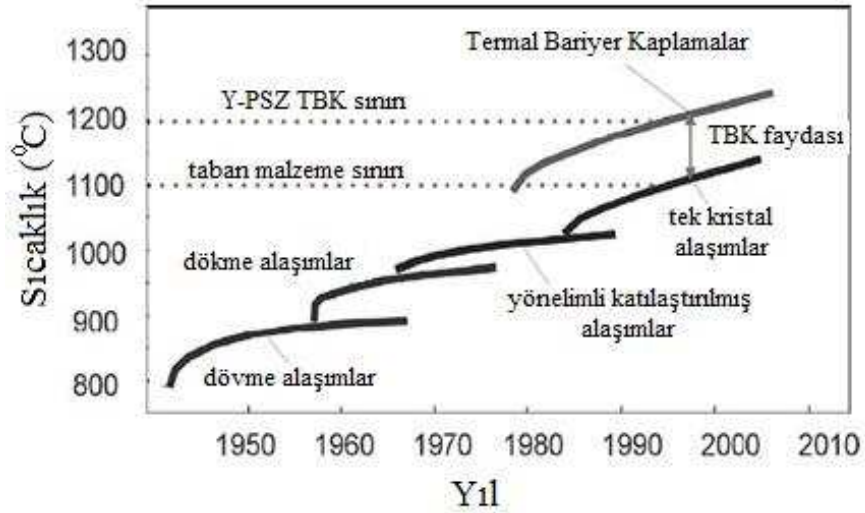
Ekonomik ve ekolojik sebepler daha az yakıt tüketen yeni gaz türbinlerinin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Türbin giriş sıcaklığını arttırabilmek için taban malzemelerin ısıl yalıtımı zorunludur. [1] Termal bariyer kaplamaların temel işlevi gaz türbini, dizel motor gibi yüksek sıcaklık koşullarında çalışan sistemlerin metalik bileşenlerini korumaktır. Termal bariyer kaplamalar sayesinde metalik bileşenlerin yüzey sıcaklığını, kaplamanın kalınlığına ve termal özelliklerine bağlı olarak 100 – 300⁰C civarında düşürmek mümkündür. Sıcaklıktaki bu düşüş, metalik bileşenlerin yüksek sıcaklıklardaki oksitlenme hızı ve mekanik mukavemeti göz önüne alındığında kayda değerdir. [2] Parçaların sıcaklığının düşürülmesi, gereken soğutma havası miktarını azalttığından sistemin verimini önemli ölçüde arttırmaktadır. Geleneksel termal bariyer kaplamalar genellikle iki katmandan oluşur. İlk katman bağlanma katmanı olarak adlandırılır. Bağlanma katmanının kalınlığı ortalama olarak 0,10 – 0,15mm civarındadır ve bileşimi MCrAlY (M = Ni, Co, Ni + Co) olarak verilir. Üst katman ise YSZ' (İttriya ile stabilize edilmiş zirkonyum) den oluşur ve kalınlığı ortalama olarak 0,25 – 0,35mm kadardır. Günümüzde kalınlığı 1mm'yi aşan daha kalın termal bariyer kaplamalar ile metalik bileşenlerin çalışma sıcaklığında sağlanan düşüş, geleneksel kaplamaların sağladığı değer olan 170⁰C' den daha yüksek değerlere ulaşmıştır. [3]

Termal bariyer kaplamaların bağlanma katmanı metaliktir ve MCrAlY genel bileşimine sahiptir. Bileşimdeki nikel ve kobalt miktarı değişebilmekle birlikte ağırlıkça toplamları %55-60 arasındadır. Krom içeriği %30-35 arasında değer alırken alüminyum miktarı %10 civarındadır. İttriyum ise bileşimde %0,5 dolayında bulunur. [1] Bağlanma katmanının işlevi seramik katman ile taban malzeme arasındaki uyumsuzluğu azaltarak daha iyi bir bağlanma sağlamaktır. Bağlanma katmanının üzerine seramik katman atılması sırasında ara yüzeyde TGO (Sıcaklıkla büyüyen oksit) adı verilen bir oksit tabakası oluşur ve bu tabaka metalik katman ile seramik katmanın bağlanmasını sağlar. Oluşan oksidin bileşimi Al₂O₃ ' tür. Kalınlığı 0,5 ile 10µm arasında değişir ve kaplama ısıya maruz kaldıkça kalınlığı artar.[4]



Şekil 2.1 : Tipik bir termal bariyer kaplama sistemi: malzeme seçimi ve işlevi [5]

Metalik bağlanma katmanının ısı yalıtımına katkısı seramik katmanla karşılaştırıldığında oldukça düşüktür. Sistemde ısı yalıtımını sağlamak seramik katmanın görevidir. Bu amaç doğrultusunda etkin kaplamalar üretebilmek için kullanılan malzemenin düşük termal iletkenliğe sahip olması önemlidir. Günümüzde bu katman için zirkonyum oksit (ZrO₂) kullanılmaktadır. Bunun başlıca sebepleri zirkonyum oksidin istenilen düzeyde ısı yalıtım kapasitesine sahip olmakla birlikte termal çevrime karşı direncinin çok yüksek olmasıdır. Isı yalıtımını etkileyen diğer önemli etken ise kaplamanın kalınlığıdır. Sıcaklıktaki düşüş kaplama kalınlığıyla doğru orantılıdır. Bu nedenle daha kalın kaplamalar ısıyı daha iyi yalıtır. Ancak kaplama kalınlığını sınırlayan üç sebep vardır. Bunların ilki kalın kaplamanın sebep olacağı fazla ağırlıktır ki bu fazlalık türbin kanadı gibi dönen parçalar için sakıncalıdır. İkinci olarak kaplama kalınlığıyla kalıntı gerilme artar ve bu artış kaplamayı bozulmaya daha yatkın hale getirir. Üçüncü önemli gerekçe ise kaplamanın yalıtkanlığı arttıkça yüzey sıcaklığının artmasıdır. Bu durum kaplamada muhtemel bir sinterlenmeye ve bununla ilişkili yapısal ve ısıl sorunlara yol açar.[3]



Şekil 2.2 : Alaşım, üretim teknolojileri ve TBK gelişimi sayesinde türbin kanatlarının çalışma sıcaklığındaki artış [5]

2.1. Malzeme Seçimi

Termal sprey yönteminde kullanılacak malzemeler oldukça çeşitlidir. Metaller, seramikler ve hatta bazı polimerler bu yöntemde kaplama malzemesi olarak kullanılabilirler. [6] Bu durum termal bariyer kaplama oluşturulurken kullanılacak malzemenin belirlenmesinde bir seçim imkanı sağlasa da bugüne dek gerekli kriterleri yerine getirebilen çok az sayıda malzeme bulunmuştur. [7]

2.1.1. Seramik katman için malzeme seçimi

Bir termal bariyer kaplamada ısı yalıtım işlevini yerine getirecek olan katman seramik katmandır. Bu katmanı oluşturacak malzemenin seçiminde birçok ölçüt göz önünde bulundurulur.

Ergime Sıcaklığı: Termal bariyer kaplamalar çalışma koşullarında yaklaşık 1600°C sıcaklıkta gazlara maruz kalmaktadır. Bu seviyedeki sıcaklıklara dayanabilmesi için seçilen malzemenin ergime sıcaklığının yüksek olması gerekmektedir.

Termal İletkenlik: Sıcaklık düşüşü malzemenin termal iletkenliğiyle ters orantılıdır. Bu nedenle termal iletkenliği düşük malzemeler tercih edilmelidir. Isı iletimi seçilen malzemenin yanı sıra üretilen kaplamanın yapısıyla da doğrudan ilişkilidir.

Termal Genleşme Katsayısı: Modern termal bariyer kaplamalarda seramik katman metalik bir bağlanma katmanının üzerine kaplanmaktadır. Kaplamanın termal çevrimlere dayanabilmesi için seramik katman, bağlanma katmanı ve taban malzemenin termal genleşme katsayıları uyumlu olmalıdır.

Faz Kararlılığı: Oluşturulan kaplamada faz değişikliği meydana gelmesi sakıncalıdır. Bunun sebebi faz değişikliği sırasında hacim değişiminin meydana gelmesidir. Böyle bir durumda kaplamanın zarar görmesi kaçınılmazdır. Bu nedenle seçilen malzemenin oda sıcaklığından 1600⁰C sıcaklığa kadar faz kararlılığı göstermesi gerekmektedir.

Oksitlenme Direnci: Termal bariyer kaplamaların çalışma koşulları oksitlenme için son derece uygundur. Aşırı oksitlenme kaplamanın ömrünü kısaltacağından dolayı seçilen malzemenin oksijen afinitesi düşük olmalıdır.

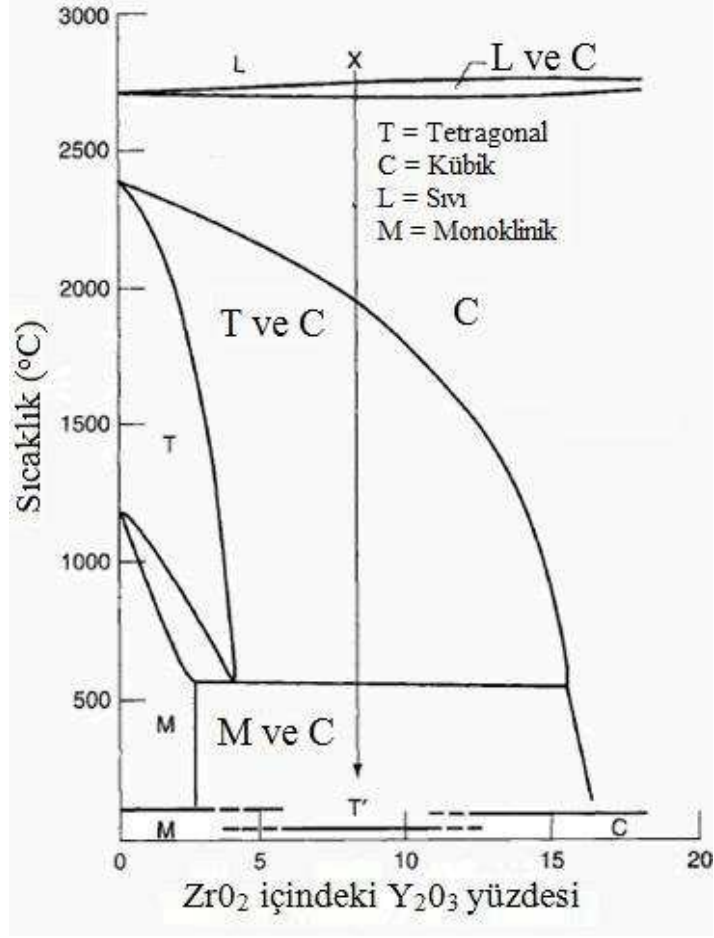
Sinterlenme Oranı: Seramik katmanın sıcaklığı izole edebilmesi için porlu bir yapıda olması gerekmektedir. Oluşturulan kaplamanın porlu yapısını koruyabilmesi için düşük sinterlenme oranına sahip olması gerekmektedir.

Korozyon Direnci: Termal bariyer kaplamaların çalışma koşulları genellikle korozyondur. Üretilen kaplamaların uzun ömürlü olabilmesi için korozyon direncinin belirli bir seviyenin üzerinde olması gerekmektedir.

Günümüzde halen devam etmekte olan araştırmalarda YSZ' ye alternatif oluşturabilecek malzemeler üzerinde çalışılmaktadır. Şu ana kadar farklı alanlarda YSZ' ye oranla daha iyi sonuçlar veren malzemeler bulunmuş olsa da genel performans açısından henüz daha uygun bir malzeme elde edilememiştir.[4]

2.1.1.1. Stabilize edilmiş zirkon

Stabilize edilmiş zirkonyumun en sık tercih edilen termal bariyer kaplama malzemesi olmasının temel nedeni zirkonyumun plazma sprey yöntemi ile uygulanabilen çok az sayıdaki yansıtıcı malzemedendir. [8] Zirkonyum doğada oksit halinde bulunur ve termal bariyer kaplama için gerekli özelliklerin birçoğuna sahiptir. Ergime sıcaklığı yüksek olan zirkonyum (2690⁰C) aynı zamanda düşük termal iletkenlik (1-3W/mK) ve yüksek termal genleşme katsayısına (10⁻⁶m/K) sahiptir. Ancak zirkonyum ile ilgili karşılaşılan en büyük sorun, oda sıcaklığı ile çalışma koşulları olan 1600⁰C aralığında faz değişimleri göstermesidir. Bu sebeple zirkonyumun kullanılabilmesi için uygun elementlerle stabilize edilmesi gerekmektedir.



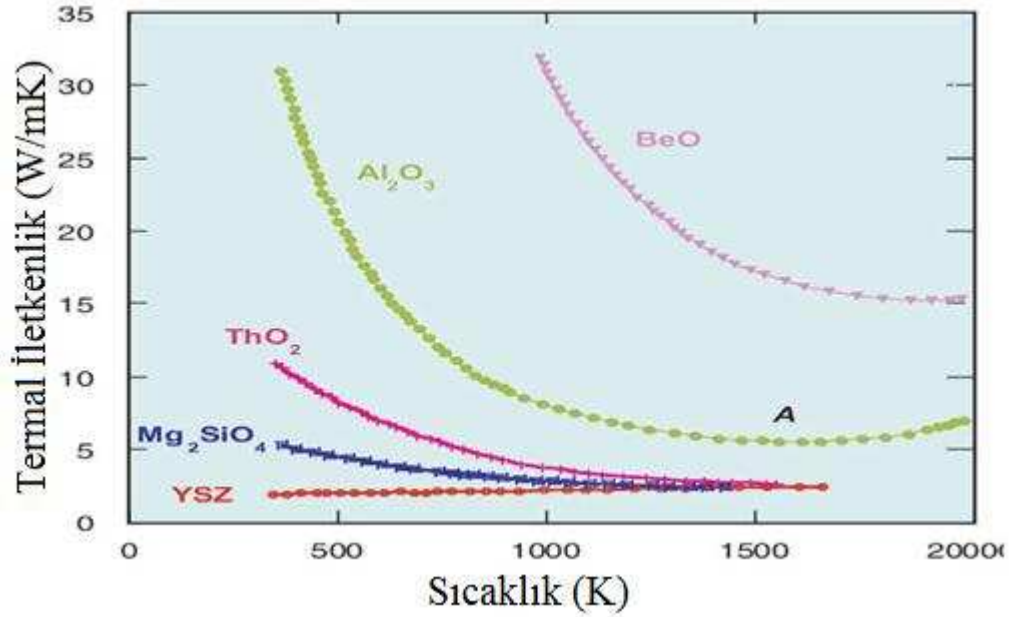
Şekil 2.3 : İtiryum ile stabilize edilmiş zirkonyumun faz diyagramı [9]

Saf zirkonyumda oda sıcaklığından yaklaşık çalışma koşulları olan 1600⁰C arasında iki faz geçişi gözlenir. Oda sıcaklığında monoklinik yapıda olan zirkonyum 1170⁰C' de monoklinik yapıdan tetragonal yapıya, 2370⁰C sıcaklıkta da tetragonal fazdan kübik faza geçer. Zirkonyumun tetragonal fazdan monoklinik faza geçişi martensitik bir dönüşümdür. Yüksek sıcaklıklardan düşük sıcaklıklara inildiğinde gerçekleşen bu faz geçişi %3-5 oranında hacim artışına neden olur. Meydana gelen bu hacim artışı kayma gerilmesini %10 civarında arttırarak yapısal bütünlüğün bozulmasına sebep olabilir. Zirkonyum CaO, MgO, Y₂O₃, CeO₂, Sc₂O₃, ve In₂O₃ gibi çeşitli oksitlerle stabilize edilebilir, ve böylece hacim artışının önüne geçilebilir. [4]

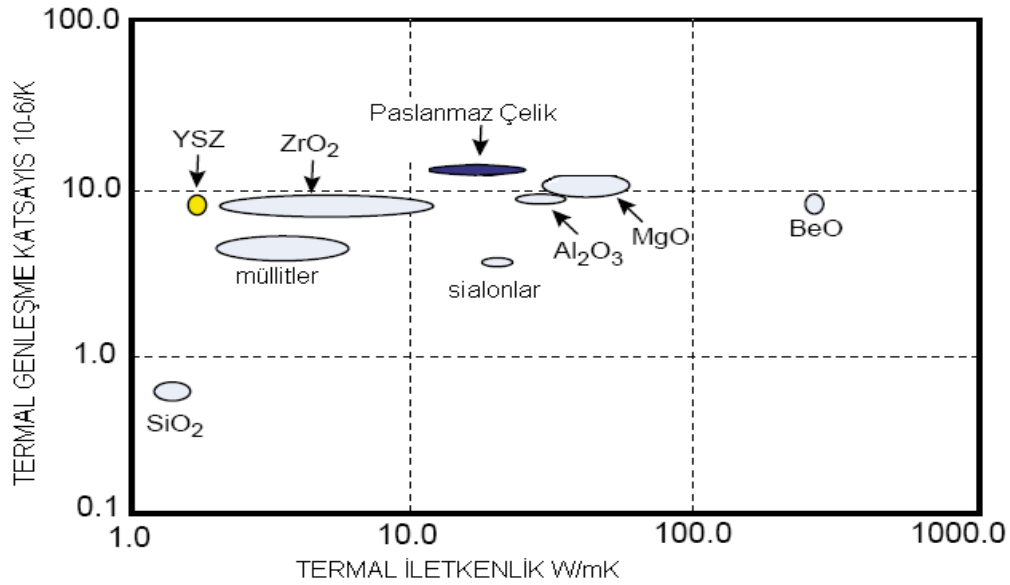
Zirkonyumun stabilize edilmesinde en yaygın olarak kullanılan malzeme itiryum oksittir. Bunun en önemli gerekçesi itiryum oksidin uzun vadeli kararlılık sağlamasıdır. [4] Üretilen alaşımdaki itiryum oksit konsantrasyonu malzemenin kullanılacağı yere ve uygulama yöntemine göre farklılık gösterebilir. Örnek olarak %6-8 oranında itiryum oksit içeren alaşımlar uçak motorlarında en iyi sonucu

verirken, [9] termal çevrim sayısının önemsenmediği daha iyi termal yalıtım istenen durumlarda kullanılan oran artabilir.

Çok düşük miktardaki itriyum oksit içeriği tetragonal - monoklinik faz geçişini engelleyemezken alaşımda çok yüksek miktarda bulunması halinde malzemeyi kübik fazda stabilize eder. Malzeme bu fazda düşük termal genleşme katsayısına sahip olduğundan yeterli tokluk ve mukavemete sahip değildir.



Şekil 2.4 : Termal bariyer kaplama malzemelerinin sıcaklığa bağlı termal iletkenlik değerleri [7]



Şekil 2.5 : Seramik katman malzemelerinin termal genleşmeleri ve termal iletkenlikleri [7]

2.1.1.2. Müllit:

Müllit düşük yoğunluğu, yüksek termal stabilitesi, zor çalışma koşullarına dayanıklılığı, düşük termal iletkenliği, yüksek sürünme dayanımı ve mukavemeti sebebiyle önemli bir seramik malzemedir. SiO₂ ve Al₂O₃' ün bir bileşimi olan müllitin oksitlenmeye karşı direnci YSZ' den çok daha fazla olsa da müllit, çok daha düşük termal genleşme katsayısına ve daha yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Dizel motorlar gibi gaz türbinlerinden daha düşük sıcaklıklarda çalışan sistemler için müllit çok iyi bir alternatiftir. Düşük sıcaklıklarda müllit kaplamaların ömrü YSZ ile oluşturulan kaplamalardan daha uzun olmasına rağmen 1273K üzerindeki sıcaklıklarda termal çevrim ömrü çok kısadır. Bunun nedeni müllit kaplamanın yüksek sıcaklıklarda kristalleşmesi sonucu ortaya çıkan hacim daralmasıdır. [7]

2.1.1.3. Alümin (Al₂O₃):

Bütün alüminyum oksitler arasında sadece α -Al₂O₃ fazı stabildir. α -Al₂O₃ son derece sert ve inerttir. YSZ kaplamalara belirli bir ölçüde katılınırsa kaplamanın tokluğunu etkilemeden sertliğini ve bağ mukavemetini arttırabilir. Ancak plazma spreng yöntemiyle kaplanmış alümin katmanı genel olarak γ ve δ - Al₂O₃ gibi stabil olmayan fazlar içerir. Stabil olmayan bu fazlar termal çevrim sırasında α fazına dönüşler ve bu dönüşümü takiben %15 mertebesine varan hacim değişikliğine uğrarlar. Geçiş metallerinin oksitlerinin doplanmasıyla bile ancak yarı kararlı α fazı elde edilebilir. YSZ kaplamalara göre düşük termal genleşme katsayısı ve yüksek termal iletkenliğe sahip olmasından dolayı termal bariyer kaplamalar için tek başına yeterli olmasa da YSZ' ye katıldığında kaplamanın sertliğini ve oksitlenme direncini arttırabilir. [7]

2.1.1.4. CeO₂+YSZ

CeO₂ YSZ' den daha yüksek termal genleşme katsayısına sahiptir ve ısıyı daha iyi yalıtır. Ayrıca CeO₂ doplanan YSZ kaplamaların termal şok toleransında kayda değer bir gelişme kaydedilmiştir. Bunun başlıca sebepleri doplanan kaplamada daha az faz geçişi gözlenmesi ve kaplamanın daha yüksek termal genleşme katsayısına sahip olmasıdır. Bunlara ek olarak bağlanma katmanı daha iyi izole edildiğinden oksitlenmeye bağlı gerilim değeri YSZ kaplamalara göre daha düşüktür. Ancak CeO₂ katkısı bazı olumsuz etkileri de beraberinde getirir. Kaplama sertliğinin azalmasına ek olarak CeO₂ 'nin buharlaşması ve Ce₂O₃' e redüklenmesi sonucu kaplamanın reaksiyon oranlarının değişmesi olumsuz etkilerdendir. [7]

2.1.1.5. Piroklor oksitler:

Bileşiminde zirkon bulunan bazı pirokloroksitlerin YSZ' ye göre daha düşük termal iletkenliğe sahip olması bu yapıdaki malzemelerin üzerinde durulmasına sebep olmuştur. [10] Piroklor yapısıyla zirkonun yüksek sıcaklıklardaki kübik fazının sahip olduğu florür yapısı arasındaki benzerlik bu yapıdaki malzemelerin iyi birer termal bariyer kaplama malzemesi olma ihtimalini arttırmaktadır. Piroklor oksitlerin genel yapısı $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ şeklindedir.

Piroklor oksit yapıdaki bir YSZ bileşiği kararlı değildir. Yapıyı kararlı hale getirebilmek için yapıdaki Y^{3+} iyonlarını La^{3+} , Gd^{3+} gibi daha büyük iyonlarla değiştirmek ya da Zr^{4+} iyonunu Ti^{4+} , Mo^{4+} değiştirmek gerekir.

Çizelge 2.1 : Termal bariyer malzemelerin genel özellikleri (T_m : ergime sıcaklığı, D_{th} : termal difüzyon katsayısı, λ : termal iletkenlik, α : termal genleşme katsayısı; C_p : ısı kapasitesi)

Malzeme	Özellikleri	Malzeme	Özellikleri
ZrO ₂	$T_m = 2973K$ $D_{th} = 0,43 \times 10^{-6} m^2s^{-1}$ $\lambda = 2,17 Wm^{-1}K^{-1}$ $\alpha = 15,3 \times 10^{-6} K^{-1}$	La ₂ Zr ₂ O ₇	$T_m = 2573K$ $D_{th} = 0,54 \times 10^{-6} m^2s^{-1}$ $C_p = 0,49 Jg^{-1}K^{-1}$ $\lambda = 1,56 Wm^{-1}K^{-1}$ $\alpha = 9,1 \times 10^{-6} K^{-1}$
3YSZ	$T_m = 2973K$ $D_{th} = 0,58 \times 10^{-6} m^2s^{-1}$ $\lambda = 2,12 Wm^{-1}K^{-1}$ $C_p = 0,64 Jg^{-1}K^{-1}$ $\alpha = 11,5 \times 10^{-6} K^{-1}$	BaZrO ₃	$T_m = 2963K$ $D_{th} = 1,25 \times 10^{-6} m^2s^{-1}$ $C_p = 0,45 Jg^{-1}K^{-1}$ $\lambda = 3,42 Wm^{-1}K^{-1}$ $\alpha = 8,1 \times 10^{-6} K^{-1}$
8YSZ (APS)	$\alpha = 10,7 \times 10^{-6} K^{-1}$	TiO ₂	$T_m = 2098K$ $D_{th} = 0,52 \times 10^{-6} m^2s^{-1}$ $\lambda = 3,3 Wm^{-1}K^{-1}$ $\alpha = 9,4 \times 10^{-6} K^{-1}$
18YSZ	$\alpha = 10,53 \times 10^{-6} K^{-1}$	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	$T_m = 2243K$ $\lambda = 3,0 Wm^{-1}K^{-1}$ $\alpha = 9,1 \times 10^{-6} K^{-1}$
5% CaO+ZrO ₂	$T_m = 2558K$ $\alpha = 9,91 \times 10^{-6} K^{-1}$	LaMgAl ₁₁ O ₁₉	$\lambda = 1,7 Wm^{-1}K^{-1}$ $\alpha = 10,1 \times 10^{-6} K^{-1}$ $C_p = 0,86 Jg^{-1}K^{-1}$
Mullit	$T_m = 2123K$ $\lambda = 3,3 Wm^{-1}K^{-1}$ $\alpha = 5,3 \times 10^{-6} K^{-1}$	LaPO ₄	$T_m = 2343K$ $\lambda = 1,8 Wm^{-1}K^{-1}$ $\alpha = 10,5 \times 10^{-6} K^{-1}$
Al ₂ O ₃	$T_m = 2323K$ $D_{th} = 0,47 \times 10^{-6} m^2s^{-1}$ $\lambda = 5,8 Wm^{-1}K^{-1}$ $\alpha = 9,6 \times 10^{-6} K^{-1}$	NiCoCrAlY (Bağlanma katmanı)	$\alpha = 17,5 \times 10^{-6} K^{-1}$
Al ₂ O ₃ (TGO)	$\alpha = 8 \times 10^{-6} K^{-1}$	IN737	$\alpha = 16 \times 10^{-6} K^{-1}$
Al ₂ O ₃ + TiO ₂	$D_{th} = 0,65 \times 10^{-6} m^2s^{-1}$ $\alpha = 5,56 \times 10^{-6} K^{-1}$	(Taban malzeme)	
CeO ₂	$T_m = 2873K$ $D_{th} = 0,86 \times 10^{-6} m^2s^{-1}$ $C_p = 0,47 Jg^{-1}K^{-1}$ $\lambda = 2,77 Wm^{-1}K^{-1}$ $\alpha = 13 \times 10^{-6} K^{-1}$		

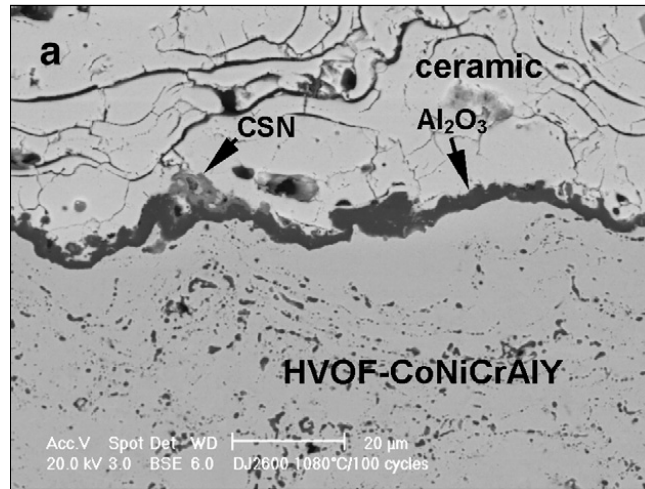
2.1.2. Bağlanma katmanı için malzeme seçimi

Plazma sprey yöntemi ile üretilen kaplamalarda taban malzeme ile kaplama arasındaki baskın bağlanma mekanizması mekaniktir. Biriktirilen partiküllerin taban malzemenin yüzey pürüzlülüğü ile kilitlenmesi bağlanmayı sağlar. Bu nedenden dolayı bağlanmanın iyileştirilmesi seramik katmandan önce kaplanacak pürüzlü bir bağlanma katmanı ile mümkündür. [4]

Seramik ve mekanik katman arasındaki bağ mukavemetinin artırılması için farklı başarı düzeyine sahip yaklaşımlar geliştirilmiştir: [11]

- Seramik metal ara yüzünün derecelendirilmesi
- Uyumlu bir bağlanma katmanı uygulaması
- Seramik katmanın porozluluğunu arttırmak
- Seramik katmanın bölümlendirilmesi

Bağlanma katmanı, seramik katmanın bağlanmasını sağlamasının yanında taban malzemeyi oksitlenmeden ve korozyondan korur. Bağlanma katmanının yüksek sıcaklıklarda oksitlenir ve bunun sonucunda seramik metalik katman ara yüzeyinde TGO olarak adlandırılan bir katman oluşumu gözlenir. TGO katmanının yapısını süreklilik gösteren α - Al_2O_3 oluşturmaktaysa bu katman, sistemin çalışma koşullarında zararlı diğer oksitlerin oluşmasını baskılayan bir difüzyon bariyeri olarak işlev yapar ve sonuçta sistem ömrünü uzatır. Ancak bu koruyucu katmanın yanı sıra krom nikelin oluşturduğu oksitlerin saptandığı da rapor edilmiştir. Bağlanma katmanının oksitlenmesi termal bariyer kaplamanın ayrılmasına sebep olan en büyük etkidir. [12]

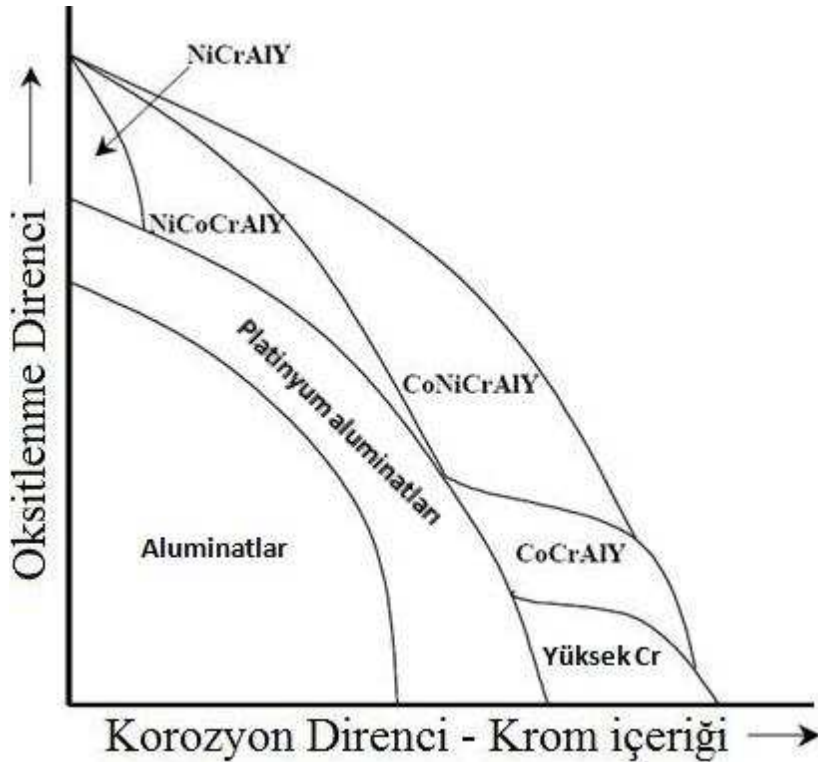


Şekil 2.6 : Seramik metalik katman ara yüzeyinde oksitlenme [12]

2.1.2.1. MCrAlY

HVOF termal spreyl yöntemiyle oluşturulan MCrAlY genel formundaki kaplamalar termal bariyer kaplamaların bağlama katmanını oluşturmada en sık kullanılan malzemelerdir. Bileşimde M harfi kobalt, nikel ya da her ikisini birden ifade etmektedir. Alüminyum içeriği yüksek oksijen geçirgenliğine sahip YSZ' nin içinden difüze olan oksijenleri tutarak TGO katmanını oluşturur ve TBK' yı korur. Kaplamada ortalıkça %0,5-1 oranında bulunan itriyum oksit katmanının bağlanma mukavemetini artırır.

Şekil 2.7' de görüldüğü gibi alaşımdaki krom ve nikel miktarı malzemenin kullanım koşullarına göre farklılık göstermektedir. Oksitlenmenin baskın mekanizma olduğu yüksek sıcaklıklarda ortalıkça %18-22 krom ve %8-12 alüminyum içeren malzemeler daha iyi sonuç vermektedir. NiCoCrAlY kaplamaların oksitlenme performanslarının iyi oluşu da dikkat çekmektedir. Korozyonun etkin olduğu düşük sıcaklıklarda (650-800°C) CoCrAlY alaşımlı kaplamalar NiCrAlY temelli kaplamalardan daha iyi performans gösterirler. [11]



Şekil 2.7 : Oksitlenme ve korozyon direncinin krom ve nikel içeriği ile ilişkisi [11]

2.2. Termal Bariyer Kaplamalarda Isıl İletkenlik

2.2.1. Yalıtkanlarda ısı iletimi

Eğer bir cismin iki ucu arasında sıcaklık farkı varsa, sıcak olan taraftan soğuk olan tarafa doğru bir ısı akısı gerçekleşir. Isı akısı denkleminin içindeki K sembolü termal iletkenliğe karşılık gelir. Isı malzeme içerisinde farklı mekanizmalarla iletilebilir. Metallerde ısı iletimi büyük oranda serbest elektronlarla sağlanır ancak latis titreşimleri dediğimiz fononlar da iletme düşük de olsa katkıda bulunur. Yalıtkanlarda ise serbest elektronlar olmadığı için ısı neredeyse sadece fononlar aracılığıyla aktarılır. Katılardaki elastik enerji kuantalanmıştır ve her bir kuantum birimine fonon adı verilir. Fononların taşıdığı enerji,

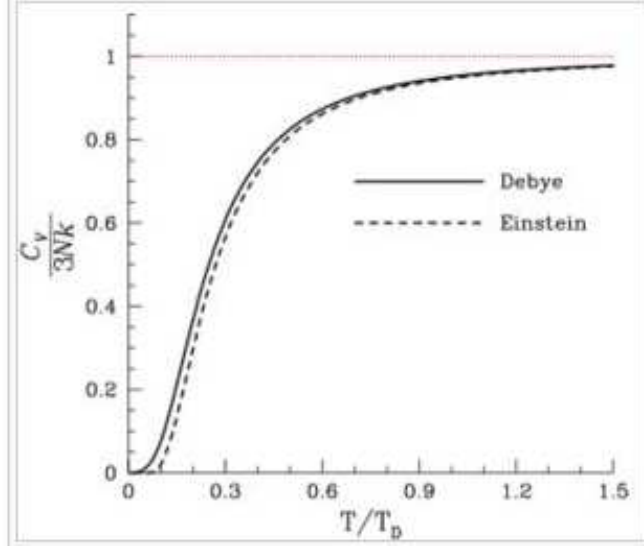
$$E = \frac{h\omega}{2\pi} \quad (2.1)$$

eşitliğiyle verilir; h Planck sabiti ve ω dalga vektörünün frekansıdır. Termal iletkenlik,

$$K = \frac{1}{3} C_v v l \quad (2.2)$$

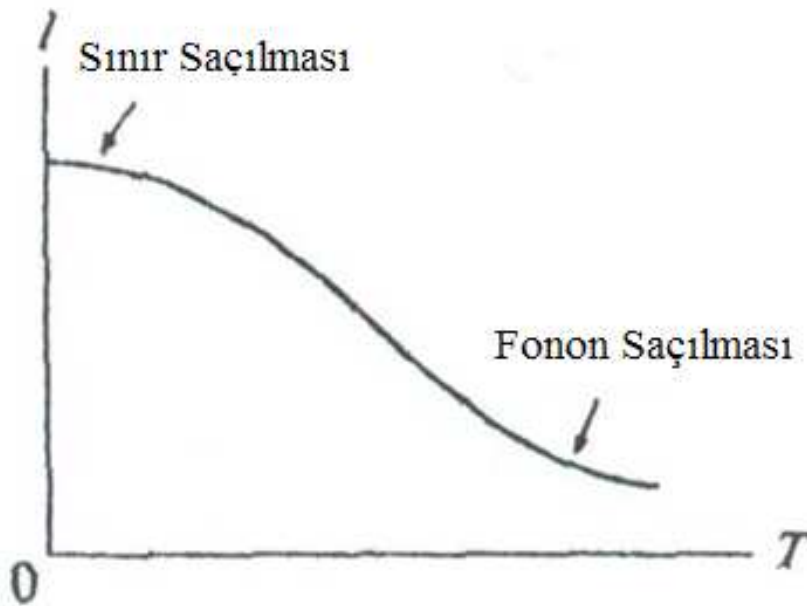
denkleminde verilir. C birim hacimde ısı sığası, v fonon hızı ve l fononun ortalama serbest yoludur. Termal iletkenliğin sıcaklıkla nasıl değiştiği önemlidir. Isı sığası yüksek sıcaklıklar için 3R değerine yakınsar, çok düşük sıcaklıklar içinse Debye' nin ortaya attığı gibi T^3 ile orantılı olarak değişir. Fonon hızı v ise sıcaklıktan tamamen bağımsızdır. Genelde ses hızı olarak kabul edilir. Bu durumda sıcaklığa bağlı olarak değişen en önemli eleman ortalama serbest yol l' dir. L fononların iki çarpışma arasında aldıkları ortalama yol miktarıdır. L katılar içindeki çarpışmaların incelenmesiyle bulunabilir. Üç farklı çarpışma söz konusudur: - Fononun başka fononlarla çarpışması

- Fononun kristal içerisindeki katkı ve dislokasyonlar gibi kusurlarla çarpışması
- Fononun numunenin sınırlarıyla çarpışması [13].



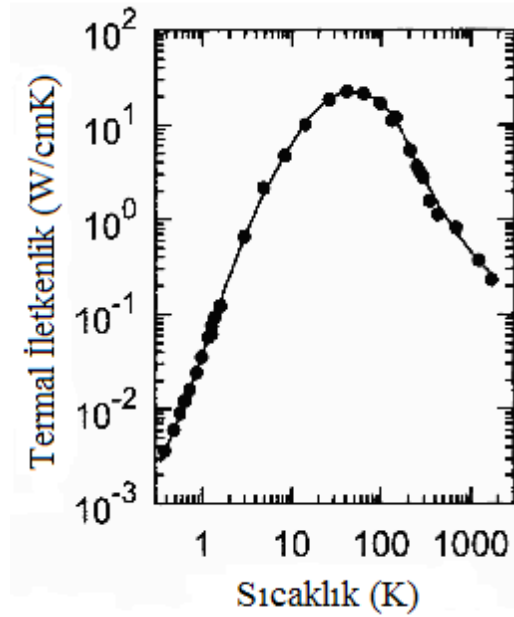
Şekil 2.8 : Isı kapasitesinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi [14]

Bir fonon başka bir fononla karşılaştığında anharmonik etkileşimlerden dolayı birbirlerine çarpıp ve saçılırlar. Latis titreşimleri anharmonik karaktere sahiptir. Yani latis içerisindeki dalgalar birbirleriyle etkileşirler, termal genişleme ve atomik yer değiştirme söz konusudur ve elastik katsayılar sıcaklık ve basınca bağlı olarak değişirler. Bu durumda fonon- fonon çarpışmaları atomik yer değiştirmelerin ve latis dalgalarının genliğinin maksimum seviyeye çıktığı yüksek sıcaklıklarda çok önemli olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ortalama serbest yol ve sıcaklık birbirine ters orantılı olarak değişir. Bunun sebebi çarpışmalara daha çok fononun katılması ve çarpışma olasılığının artmış olmasıdır.



Şekil 2.9 : Ortalama serbest yol- sıcaklık eğrisi [15]

Dislokasyonlar, boşluklar ve katkıları gibi kristal kusurları da fononların periyodik dalga hareketlerini bozduğundan dolayı saçılmaya yol açar. Kristale yapılan katkı yoğunluğu ne kadar fazlaysa ve katkı kütlesi ne kadar büyükse saçılma da o kadar sıklaşır ve ortalama serbest yol düşer. 10K'nin altı gibi çok düşük sıcaklıklarda fonon-fonon saçılmaları ya da fonon-hata saçılmaları birincil değildir. Çok düşük sıcaklıkta ortamda oldukça az fonon mevcuttur ve mevcut fononların dalga boyları yapı içerisindeki katkıların büyüklüğünden oldukça fazladır. Çok düşük sıcaklıklardaki birincil saçılma mekanizması fononların numunenin sınırlarından saçılmasıdır ki dalga boyları oldukça büyüdüğünden numune boyutları ile yakın bir değere ulaşırlar. Bu durumda ortalama serbest yol numune çapı D ile orantılıdır ve sıcaklıktan bağımsız bir davranış sergiler. Yüksek sıcaklıklarda ise $1/T$ ile orantılı olarak değişim gösterir [15].



Şekil 2.10 : Termal iletkenliğin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. Düşük sıcaklıklarda ısı taşımasına bağlı olarak (T^3) yükselir ancak yüksek sıcaklıklara erişildiğinde ortalama serbest yola bağlı olarak azalır. [15]

Isıl iletimde rol alan fononların frekansları 0 ile ω_m arasında değiştiğinden termal iletkenlik denklemi;

$$K = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_m} C(\omega) v l(\omega) d\omega \quad (2.3)$$

Şeklini alır. Debye teorisine göre latis dalgalarının frekansı belli bir değerden fazla olamaz. Bu değer Debye frekansına ve malzemenin birim hücresindeki atom sayısına göre değişir. Zirkon için $N=3$ 'tür.

$$\omega_D = \omega_m N^{1/3} \quad (2.4)$$

Termal iletkenliğin yüksek sıcaklıklardaki davranışı Debye sıcaklığı ile açıklanır ve

$$h\omega_m = k_B \theta \quad (2.5)$$

ile verilir. Zirkon için Debye sıcaklığı 380K'dir. Ortalama serbest yol ise

$$l(\omega) = \frac{\mu \alpha^3 v \omega_m}{T \omega} \quad (2.6)$$

bağıntısıyla verilir. Ana denklem yeniden toparlandığında

$$K = \frac{3N^{-2/3} \mu v^2}{4T \omega_D} \quad (2.7)$$

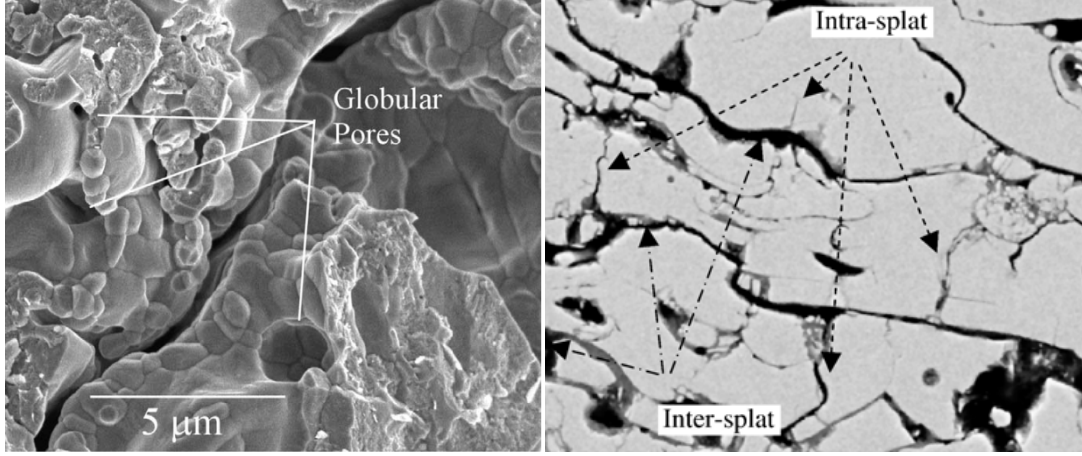
ve zirkonya için değerler yerine konduğunda termal iletkenlik K $20/T$ gibi bir değer çıktığı görülür. ($N=3$, $\mu=5,31 \times 10^4 \text{ J/cm}^3$, $v=2.3 \times 10^5 \text{ cm/s}$, $\omega_D=5,2 \times 10^3$) [14].

Zirkonun itriya ile stabilize edilmesinin bir başka sebebi de termal iletkenliğini düşürmektir. Yukarıda anlatıldığı zirkon latisi içerisine yapılan itriya katkıları yapı içerisinde kusurlar oluşturur ve latis titreşimleri engellenir, fonon-fonon saçılmaları artar ve ortalama serbest yol düşer. Katkı arttıkça latis içerisinde oksijen boşluğu oranı artar. 3-YSZ'de oksijen boşluk oranı 1,9% iken 7-8 YSZ' de bu oran 3,8% de olarak verilir. 3-YSZ için $K=2.12 \text{ W/mK}$ iken 7-8 YSZ için 2 W/mK ' dir. Termal genleşme katsayısı ise katkı miktarı arttıkça düşer. $1273 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de saf zirkon için termal iletkenlik 15.3×10^{-6} iken 3YSZ için 11.5×10^{-6} ve 7 YSZ için 10.7×10^{-6} dir. [16]

2.2.2. Porozite

Plazma sprey yöntemi ile üretilen termal bariyer kaplamaların karakteristik özelliklerinden biri boşluklu yapısıdır. Boşluklu yapı atmosferik plazma sprey yönteminin kaçınılmaz sonucu olmakla birlikte termal iletkenliğin düşürülebilmesi için gerekli bir oluşumdur. Katmanlar arası çatlaklar, dikey çatlaklar, küresel boşluklar ve mikro çatlaklar porozite tanımına girerler. (Şekil 2.11) Katmanlar arası çatlaklar termal iletkenliği önemli ölçüde düşürürken katmanların ayrılmasına sebep

olabilirler. Dikey çatlaklar ve mikro çatlaklar termal genişleme uyumsuzluklarını gidermeye yardımcı olduklarından yapışma dayanımını arttırlar. Boşlukların yapı içindeki dağılımı performans kriterlerinin değerlendirilebilmesi açısından büyük önem taşır. [17]



Şekil 2.11 : Küresel ve katmanlar arası boşluklar [17]

2.2.3. Termal iletkenlik ölçüm yöntemleri

Termal iletkenliği belirlenme yöntemlerinin büyük çoğunluğunda üç temel değer olan termal geçirgenlik (α), ısı kapasitesi (C_p) ve yoğunluk (ρ) kullanılır. Termal geçirgenlik değeri Lazer Flash tekniği ile ölçülürken ısı kapasitesinin ölçümü diferansiyel tarama kalorimetresi ile gerçekleştirilir. Yoğunluk ise numune geometrisi ve kütle değerleri ile hesaplanır. Termal iletkenlik bu üç değerın çarpımı ile elde edilir.

$$\lambda = \alpha C_p \rho \quad (2.8)$$

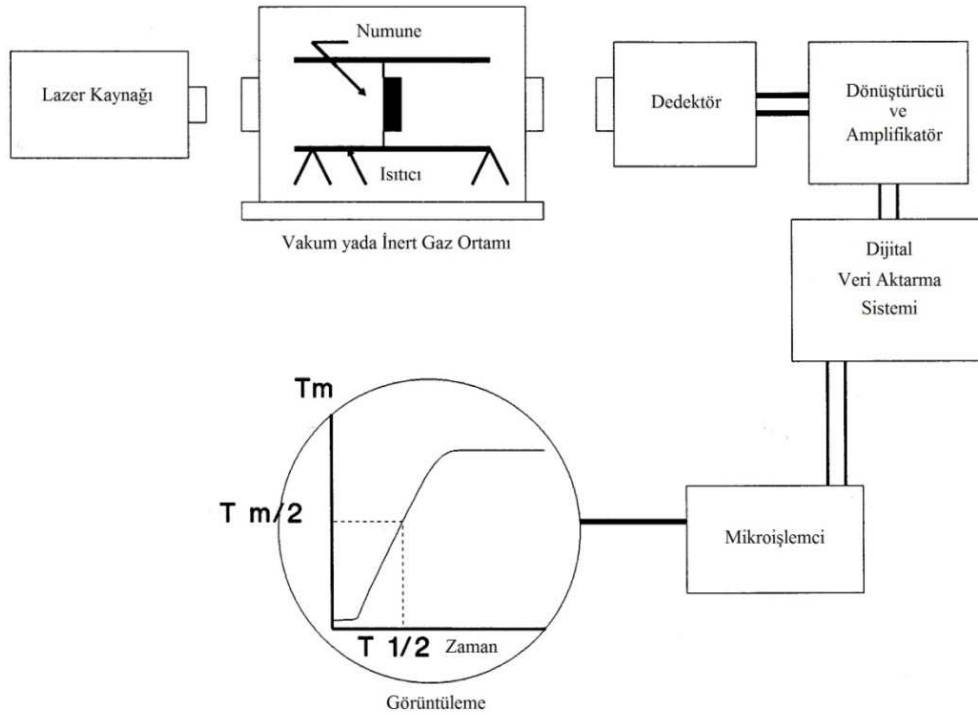
Serbest kaplamalarda termal iletkenliğin ölçülebilmesi için kaplamanın her iki yüzünün koruyucu bir tabaka ile kaplanması gerekebilmektedir. Bu işlemin amacı yüzeylerin maruz kalacağı infrared ve lazer ışınlarına karşı geçirgenliğini azalmaktır. Numunenin cihazdan gelen infrared ışınlarına maruz kalacak yüzünün çok ince bir katmanla kaplanması yeterli olurken lazer ışınına maruz kalacak yüzü görece daha kalın bir katmanla kaplanarak, lazer ışınının seramiğin iç bölgeleri yerine yüzeyinde emilmesi sağlanmaktadır.

Birden fazla katmanlı yapılarda lazerin metalik taban malzeme üzerine düşürülmesi koruyucu kaplama gereksinimini ortadan kaldırmaktadır. Ancak bu yapılarda katmanların termal iletkenlik değerlerinin ayrı ayrı belirlenmesi ölçüm anında

mümkün olmadığından, kompozit malzemelerin uyum gösterdiği bir yöntem kullanmak gereklidir. [18]

2.2.3.1. Lazer flash yöntemi

Lazer Flash yöntemi malzemelerin termal iletkenliğinin ölçülmesinde kullanılan birçok yöntemden biri olmakla birlikte yüksek sıcaklık ölçümlerine olanak tanınması, ölçüm süresinin kısa olması, yüksek hassasiyet ve numune hazırlama kolaylığı gibi özellikleriyle ön plana çıkmaktadır. Şekil 2.12’ de tipik bir Lazer Flash sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.12 : Lazer Flash metodunun şematik gösterimi

Lazer Flash yönteminde numuneye ısı aktarımı lazer darbeleri ile gerçekleştirilir. Numunenin bir yüzeyine gönderilen lazer ışını numune tarafından emilir. Numunenin arka yüzündeki sıcaklık artışı bir sensör yardımıyla izlenir ve cihaz tarafından zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Ölçülen sıcaklık

$$\Delta T(d, t) = \frac{Q}{\rho C_p d \pi r^2} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{d^2}\right) \right] \quad 2.9$$

denkleminde verilir. (Q numuneye tarafından emilen enerji, d numunenin çapı ve r numunenin yarı çapı) Numunenin sıcaklık değerleri ölçüm yapılacak sıcaklığa

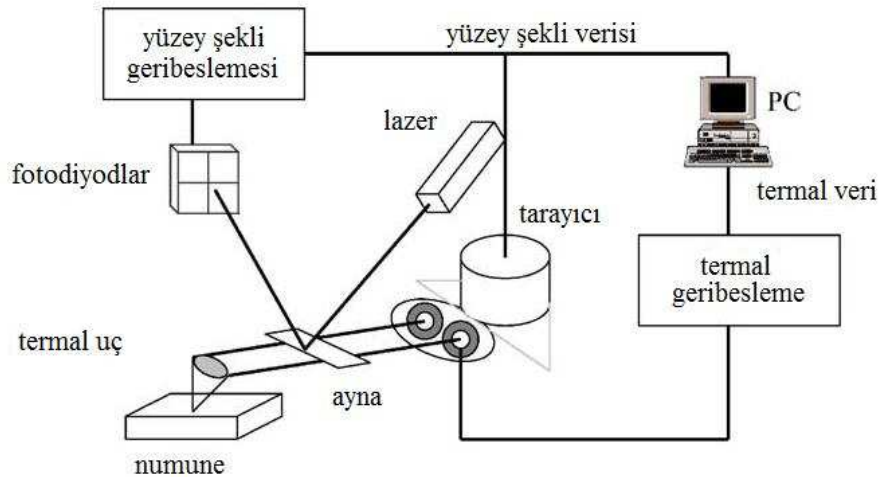
ulaşılncaya kadar kaydedilir ve cihaz bu değerleri veri tabanında bulunan standart eğri ile kıyaslayarak ısı yayılım katsayısını belirler. Elde edilen değer,

$$\alpha = \frac{1,37d^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad 2.10$$

denkleminde d ve $t_{1/2}$ değerleriyle birlikte yerine konur ve ısı yayılım katsayısı bulunur. [19]

2.2.2.2. Scanning thermal microscope

Termal iletkenliğin belirlenmesinde farklı yaklaşımlar da denenmektedir. Bunlardan biri de SThM (Scanning Thermal Microscope) olarak adlandırılan mikroskopların kullanımınıdır. SThM' nin çalışma prensibi temelde AFM (Atomic Force Microscopy) ile aynıdır. Aradaki fark kullanılan uçlardan kaynaklanmaktadır. SThM' de kullanılan uç AFM' de kullanılan tipik SiN_x ucundan farklı olarak termal bir uçtur. Numune ile uç arasındaki etkileşimin temeli ısı akısıdır.



Şekil 2.13 : SThM sisteminin şematik gösterimi

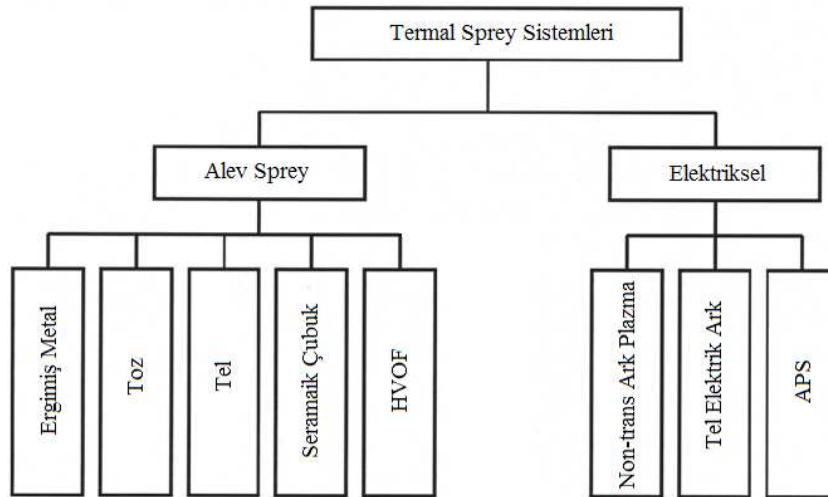
SThM sisteminin sağladığı en büyük avantaj, malzemelerin yüzey şekillerini ve termal özelliklerini mikrometrenin altındaki çözünürlüklerde anlık olarak gösterebilmesidir. Termal iletkenliğin ölçümü sırasında termal uç, ısıtıcı direnç gibi çalışır ve numune yüzeyi ile etkileştiğinde numuneye ısı aktararak soğur. Sistem ucun sıcaklığını sabit tutmak için uygulaması gereken gerilimi bir geri besleme mekanizması aracılığı ile ayarlar. Oluşan anlık soğuma termal ucun elektriksel direncini düşürür. Ucu tekrar aynı sıcaklığa ve dolayısıyla aynı direnç değerine

getirebilmek için akımı arttırmak gerekir. Akımı arttırmak içinse daha yüksek bir gerilim uygulamak yeterlidir. Termal ucu istenen sıcaklığa getirmek için harcanan güç numunenin termal iletkenliği ile doğrudan ilişkilidir. [20]

3. TERMAL SPREY YÖNTEMLERİ

3.1. Termal Sprey Yöntemlerinin Gelişimi

Termal spreyc işlemleri 20. yüzyılın başlarında İsviçreli bir mucit olan Dr. Max Ulrich Schoop tarafından, oğlunun oyuncak silahla oynamasını izledikten sonra icat edilmiştir. Sıcak kurşunların yöneltildiği neredeyse her yüzeye yapışmasından yola çıkan Schoop, metallerin eritilip püskürtülmesiyle metalik bir yüzey elde edebileceğini fark etmiştir. Termal spreyc yöntemi geliştirilmesiyle plazma spreyc ve HVOF (yüksek hızlı oksijen yakıtı) gibi sistemler üretilmiştir. Termal spreyc yönteminin temeli kaplama malzemesinin ergimiş ya da yarı ergimiş hale getirilerek kaplanacak yüzeye püskürtülmesi prensibine dayanır. [21] Kaplama malzemesi toz, çubuk, tel yada ergimiş malzeme şeklinde püskürtülebilir. Kullanılan ısı kaynağına göre iki tip termal spreyc yöntemi mevcuttur; alev püskürtme ve elektrik ark püskürtme. [22] HVOF sistemi, alev püskürtme tekniğinin güncel bir uygulamasıyken, plazma püskürtme ise ark püskürtme yöntemine yönelik bir uygulamadır.



Şekil 3.1 : Termal Spreyc Yöntemlerinin Sınıflandırılması

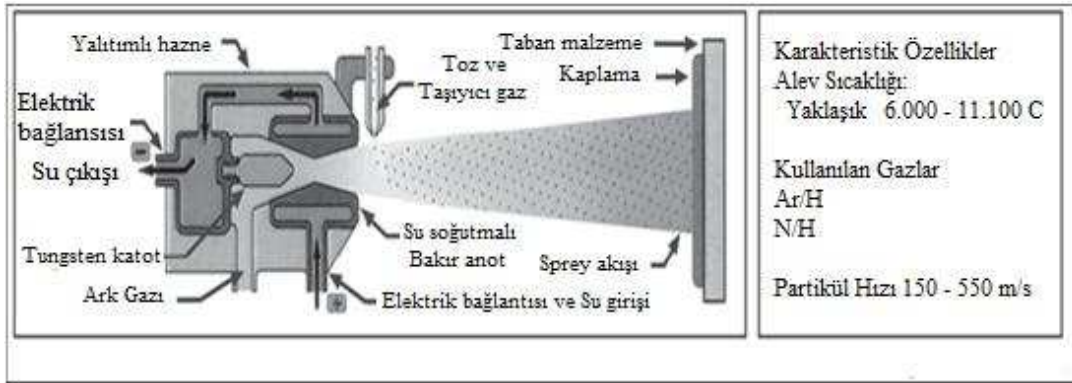
3.2. Plazma Sprey Yöntemi

3.2.1. Plazma

Plazma sprej yönteminin çalışma prensibi biriktirilecek malzemelerin oluşturulan plazma içerisinde ertilmesine dayanır. Katı haldeki bir maddede atomlar arasındaki bağ enerjisi atomların sahip olduğu enerjiden çok yüksektir ve dolayısıyla atomların hareketleri çok azdır. Atomlara çeşitli yöntemlerle enerji aktarıldığında atomların enerjisi bağ enerjisinin üstüne çıkar ve hareket artar. Bu durum sonucunda madde faz değiştirerek önce sıvı daha sonra da gaz haline geçiş yapar. Gaz halindeki atomların enerjisi artmaya devam ettiğinde elektronlar çekirdekten kurtularak serbest kalabilir. Bunun sonucunda madde pozitif yüklü iyonlar ve negatif yüklü elektronlar içeren bir hale gelir. Ortaya çıkan bu yeni faz plazma olarak adlandırılır. Sonuçta plazma, en genel tanımıyla iyonize gazlara verilmiş isimdir ve genellikle maddenin dördüncü hali olarak adlandırılır. [23]

3.2.2. Atmosferik plazma sprej

Plazma sprej olarak da bilinen plazma ark sprej yönteminde 40-80kW seviyesinde çalışan bir elektrik arkının ısı enerjisi plazmayı oluşturacak gaz olan argon veya nitrojen ile birlikte biriktirilecek malzemenin ertilmesinde ve yüksek hızlarda (~600m/s) püskürtülmesinde kullanılır. Bu sistemin kullanılmasındaki esas amaç 16000 °C' ye kadar ulaşan yüksek sıcaklıklar sağlanarak ertilme noktası yüksek malzemelerin püskürtülebilmesidir. Bu yöntemle biriktirilecek olan malzemeler genellikle toz şeklindedir ve tozları yanma odasına beslemek için taşıyıcı bir gaza ihtiyaç duyulur. [21]



Şekil 3.2 : Plazma sprej sistemi [22]

Plazma sprey kaplama yöntemi en basit anlamda eriyik ya da sıcaklıkla yumuşamış halde bir malzemenin bir yüzey üzerine püskürtülmesidir. Katı ve toz haldeki bir malzeme yüksek sıcaklıkta plazma alevi içine gönderilir. Bu alev içerisinde katı malzeme ani olarak ısınır ve yüksek bir hızla kaplanacak yüzey üzerine yönlendirilir. Yüzeye hızla çarpan kaplama malzemesi burada soğur ve yüzeyi kaplar. Plazma sprey tabancası su soğutmalı bakır anot ve tungsten katot içerir. Plazma gazları katot etrafından gelir ve anottan geçer. Bu esnada katot ve anot arasında yüksek bir şarj boşalmasından ileri gelen DC arkı oluşur. Bu arkın dolayısı ile ısınan direnç gazların yüksek sıcaklıklara çıkmasına ve iyonlaşarak plazma haline gelmesine yol açar. Plazma nozülünden elektrik akımı taşımayacak şekilde çıkar. Daha sonra taşıyıcı bir gaz yardımıyla içerisine beslenen tozu eriterek ve hızlandırarak kaplanacak yüzeye taşır. Plazma yönteminde besleme hızı ve parçacık boyutu önemli parametrelerdir. Düşük besleme hızı tozların soğuk kısımda kalmasına ve tam olarak erimemelerine yol açar. Çok yüksek besleme hızı ise tozların sıcak bölgeyi çok hızlı geçerek diğer tarafa ulaşmalarına sebebiyet verir. 40 mm den büyük tozlar tam olarak erimeyebilir. 10 mm' den küçük tozlar ise sıcak plazma bölgesine geçmeden soğuk bölgede kalırlar ve yeterince eriyemeden yüzeye doğru püskürtülürler. Plazma sprey işlemi vakum veya düşük basınç altında da gerçekleştirilebilir. Bu durumda süreç LPPS (Düşük basınçta plazma sprey) ya da VPS (Vakum plazma sprey) adını alır. Bu yöntemin iki önemli avantajı vardır. Bunlardan ilki atmosfer ortamından kaynaklanan oksitlenmenin önüne geçilmesidir. İkincisi ise ortaya çıkan zararlı olabilecek gaz ve malzemelerin kapalı ortamda tutulmasıdır. [21]

Çizelge 3.1 : Üretim yöntemi ve İttriyum derişiminin termal iletim katsayısı üzerine etkisi [4]

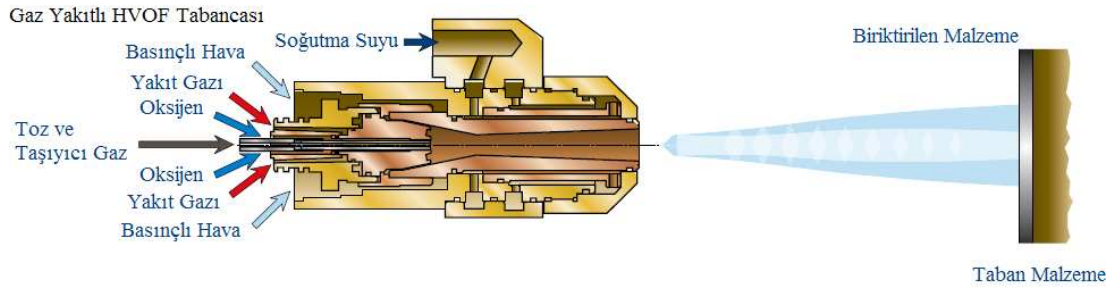
Biriktirme Yöntemi	Kompozisyon (%)	Termal iletkenlik W/mK 300K 1300K	
Bulk	7 YSZ	2,9	2,7
APS	6 YSZ	1,1	
	8 YSZ	1,0	
	12 YSZ	0,6	
	7 YSZ değişken porozite	0,9-1,1	
	7 YSZ	0,8	0,8
	20 YSZ	0,4	0,55
	20 YSZ Isıl İşlem Görmüş	1,5	1,5

3.3. Alevle Isıtma

Alevle ısıtma yönteminde biriktirilecek malzeme yoğun bir alev içerisinde geçirilerek ergitilir. Yanmayı sağlayan gaz akışı patlama etkisiyle aniden genişleyerek ergimiş parçacıkları yana odasının dışına, kaplanacak malzemeye doğru püskürtür.

3.3.1. HVOF

HVOF sistemi alev ısıtma yönteminin bir uygulamasıdır ve biriktirilecek malzemelerin yalnızca toz olarak kullanılabilmesine elverişlidir. HVOF termal sprey yönteminde toz halindeki malzeme, yakıt görevi gören bir gazın oksijenle yakılması sonucu ortaya çıkan ısıyla ergitilir ve basınçlı hava yardımıyla çok yüksek hızlarda kaplanacak yüzeye püskürtülür. Tozlar yanma odasında alevle maruz kalarak, ergime noktalarına ve toz besleme hızına bağlı olarak ergimiş veya yarı ergimiş hale gelirler. HVOF sisteminde işlem sıcaklığı 2300°C ile 3000°C arasındadır. Ergimiş veya yarı ergimiş partiküller daha sonra 1350m/s ' ye varan süpersonik hızlarda tabanca nozülünden kaplanacak malzemeye doğru püskürtülürler. [21]



Şekil 3.3 : Gaz yakıtlı HVOF sistemi [24]

Termal sprey sistemlerinde parçacıkların hızı kaplamanın yapışma direncine ve porozluluğuna önemli ölçüde etki eder. Parçacık hızı arttıkça kaplama taban malzemeye daha iyi yapışır ve daha yoğun olur. HVOF termal sprey sistemi kullanıldığı yere göre birçok avantaj sağlayabilir.

- Yanma odasında gerçekleşen yüksek türbülansın dolayı daha düzgün ve verimli bir ısıtma sağlanır.
- Yüksek hızlarından dolayı parçacıklar uçuş sırasında atmosfere daha kısa süreyle maruz kalır ve böylece daha az oksitlenir.
- İşlem diğer sistemlere göre daha düşük ısıda gerçekleştirilir.

3.3.2. HVOF sisteminin özellikleri

Yanma odasında sıcaklık artışı ateşlemeyle tetiklenen kimyasal reaksiyonla gerçekleşir. Ortaya çıkan sıcaklık sonucu yanma odasındaki basınç artarak gazların yüksek hızlara çıkmasına sebep olur. Parçacık hızını etkilenen başlıca etkenler gaz yoğunluğu ve kompozisyonu, gazların hareket ettiği ortam, bunlara bağlı olarak gelişen sıcaklık ve basınca ek olarak ses hızıdır.

Titreşim doğrultusu yayılma yönüne dik olan dalgalar boyuna dalgalar olarak isimlendirilir. Ses dalgası da boyuna bir dalgadır. Akışkan içinde hareket etmekte olan bir cisim akışkan içinde sıkışmış, yüksek ve alçak basınçlı dalgaların bir bileşimi olan küresel basınç dalgaları yaratır. Basıncın artmasıyla akışkanın molekülleri daha hızlı titreşirler.

Ses hızına yakın hızlarda uçan uçakların yarattığı ses dalgaları belirli bir frekans değerine sahiptir ve uçağın burun kısmının hemen önünde bulunan moleküllerin titreşimleri daha yüksek frekanslarda gerçekleşir. Bu noktada oluşan ses dalgaları bir araya gelerek bir cephe oluştururlar ve bu cephe uçakla birlikte hareket etmeye başlar. Uçağın hızı ses hızının üzerine çıktığında uçak, oluşan ses dalgalarının önüne geçer ve ses dalgaları tepe noktası uçağın burun kısmı olacak şekilde konik bir alanın içinde kalırlar. Ortaya çıkan bu koni Mach konisi olarak isimlendirilir. Sesten hızlı uçan her cisim ortamda sebep olduğu bozunumları geçerek arkasında bırakır ve bir Mach konisi oluşturur.

Bu durum HVOF sisteminde de söz konusudur. Gaz hareketi ses hızı düzeyine ulaşır ve kritik bir durum meydana gelir. De Laval nozülünün geometrisi sayesinde gaz süpersonik hızlara ulaşır. Bu hızlardaki bir cismin hızının büyüklüğü sesin aynı ortamdaki hızına oranlanarak belirlenir. Bu orana Mach sayısı adı verilir. Sesin belirli bir ortamdaki hızı,

$$C = \sqrt{KRT} \quad (3.1)$$

bağıntısı ile belirlenir. Bu bağıntıda K ortamı oluşturan gazın özgül ısılarının oranı (C_p/C_v), R gaz sabiti, T ortam sıcaklığı, C ise sesin ortamdaki hızıdır.

HVOF sisteminde gazlar de Laval nozülünden çıktıklarında hızları ses hızının dört katına kadar yükselmiş olur. Bu hızda gazlar baklava şeklinde şok dalgaları oluştururlar ve bu şok dalgaları N-tipi şok dalgası olarak adlandırılırlar. N-tipi şok

dalgaları patlamaya bağılı oluşan basınç düşmeleri sonucunda ortaya çıkarlar. HVOF sisteminde yanma odasında ortaya çıkan ürünler tabancayı terk ederken, tabanca içindeki ve dışındaki basınç farkından dolayı genişlemeye başlar. Tabancanın dışındaki gaz akışının içinde daralan ve genişleyen dalgalar meydana gelir. Bu süreç sonucunda 1350m/s hıza sahip gazlar elde edilebilir. [21]

3.3.3. De Laval nozülü

HVOF sisteminde tabancanın ucunda de Laval olarak adlandırılan bir nozül bulunur. Bu nozülün geometrisi önce daralıp sonrasında genişleyerek bir kum saatine benzer. Nozülün içerisinde gerçekleşen süreç isentropik ve adyabatiktir ve gazlar giriş noktasından çıkış noktasında kadar doğrusal bir çizgi üzerinde hareket eder. Ses hızının altında hareket eden gazlar geçiş bölgesinin daralmasıyla hızlanmaya başlar. Nozülün en dar noktasında gazlar ses hızına denktir ve bu noktadan sonra geçidin tekrar genişlemesiyle genişleşip süpersonik değerlere ulaşır. Gazın ses hızının üzerine çıkabilmesi ancak belirli debi ve basınca sahip olduğu durumlarda olanaklıdır.

Çizelge 3.2 : Termal sprey yöntemleri ve özellikleri

Biriktirme Tekniği	Isı Kaynağı	İtici Gaz	Tabanca Sıcaklığı (°C)	Parçacık Hızı (m/s)	Kaplama Malzemesi	Yapışma Mukavemeti (MPa)	Porozite Seviyesi (hacimce %)
Elektrik Ark	Elektrodlar arası ark	Hava	6000	240	Sünek malzemeler	40-60	8-15
APS	Plazma ark	İnert Gaz	16000	120-600	Metalik Seramik Plastik Bileşik	30-70	2-5
LPPS	Plazma ark	İnert Gaz	16000	900	Metalik Seramik Plastik Bileşik	>70	<5
Alev Püskürtme	Oksiasetilen/ Oksihidrojen	Şok Dalgaları	3300	240	Metalik Seramik	20-28	10-20
HVOF	Propan/ Propilen/ Hidrojen/ Kerosen	Hava	2800	1350	Metalik Seramik	40-96	0,5-2

3.4. Kaplama Süreci

Partiküller püskürtme sürecinde yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak yüksek hızlarda kaplanacak yüzeye gönderilirler. Ergime sıcaklıklarına ve alev sıcaklığına bağlı olarak parçacıklar taban malzemeye ya da önceden kaplanmış yüzeye çarptıkları anda ergimiş, yarı ergimiş veya katı halde olabilirler. Sprey mesafesi, yanma sıcaklığı, partikül ergime sıcaklığı, toz besleme hızı ve çarpma sıcaklığı gibi parametrelerinin optimize edilmesinin amacı tüm partiküllerin ergimiş halde ve mümkün olan en yüksek hızda kaplanacak yüzeye çarpmasını sağlamaktır. Bu amacı küçük ve ısıyı iyi ileten partiküllerle gerçekleştirmek daha kolaydır. İşlemi büyük ve ısıyı kötü ileten partiküllerle gerçekleştirilmek için gereken koşullar partikül yüzeyinde yoğun buharlaşmaya neden olabilir. Bu durum partikülün içerisindeki sıcaklık gradyentine bağlıdır. Termal sprey işleminde partiküllerin buharlaşması istenmez. Bunun birkaç sebebi vardır:

- Buharlaşmayla malzeme kaybedildiğinden işlemin verimliliği düşer.
- Buhar partiküllerin etrafındaki alevin soğumasına ve böylece partiküllere aktarılan ısının azalmasına sebep olur
- Buhar kaplama işleminden hemen sonra yoğuşarak yapışmayı ve tokluğu azaltabilir.
- Bazı malzemelerin buharı insan sağlığına zararlıdır.

Küçük partiküllerin aşırı ısındığı ve buharlaşıp kaybolduğu kabul edildiğinden parametreler genellikle en büyük partiküllere göre optimize edilir. [21]

4. DENEYSEL SÜREÇ

Tez çalışması süresince tüm deneyler İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya ve Metalurji Fakültesi bünyesinde bulunan ve yakın zamanda devreye alınan termal sprey sistemleri ile sürdürülmüştür. Yapılan karakterizasyonlar da üniversitemizde mevcut olan laboratuarlarda gerçekleştirilmiştir.

4.1. Kullanılan Sistemler

Bağlanma katmanlarının oluşturulmasında Sulzer-Metco firmasının patentli ürünü olan propan yakıtlı Diamond Jet 2700 yakıtlı tabancası kullanılmıştır. Tabanca monte edilebilir tiptedir ve robot kol yardımıyla yönlendirilmektedir.



Şekil 4.1 : Tipik bir HVOF spray sistemi 1 Gaz kontrolörü, 2 Tabanca, 3 Su soğutma arayüzü, 4 Toz besleme ünitesi, 5 Su soğutma sistemi, 6 Hava filtreleme ve kontrol ünitesi

Seramik katmanlar Sulzer-Metco firmasından alınan 80kW'lık 9MBM plazma sprey tabancası ve beraberindeki sistemle oluşturulmuştur. (Şekil 4.2) Plazma tabancası da HVOF tabancası gibi bir robot kol yardımıyla kullanılmaktadır.



Şekil 4.2 : 9MBM Plazma sprey tabancası

Püskürtülen partiküllerin izlenebilmesi ve parametre etkilerine ilişkin daha kesin bilgiler elde edilebilmesi için Accuraspray görüntüleme cihazı satın alınmıştır. Bu sistem kaplama sırasında partiküllerin sıcaklığı, hızı ve pozisyonu gibi özelliklerini saptayabilmektedir. (Şekil 4.3)



Şekil 4.3 : Accuraspray işlem görüntüleme cihazı

4.2. Parametre Seçimi

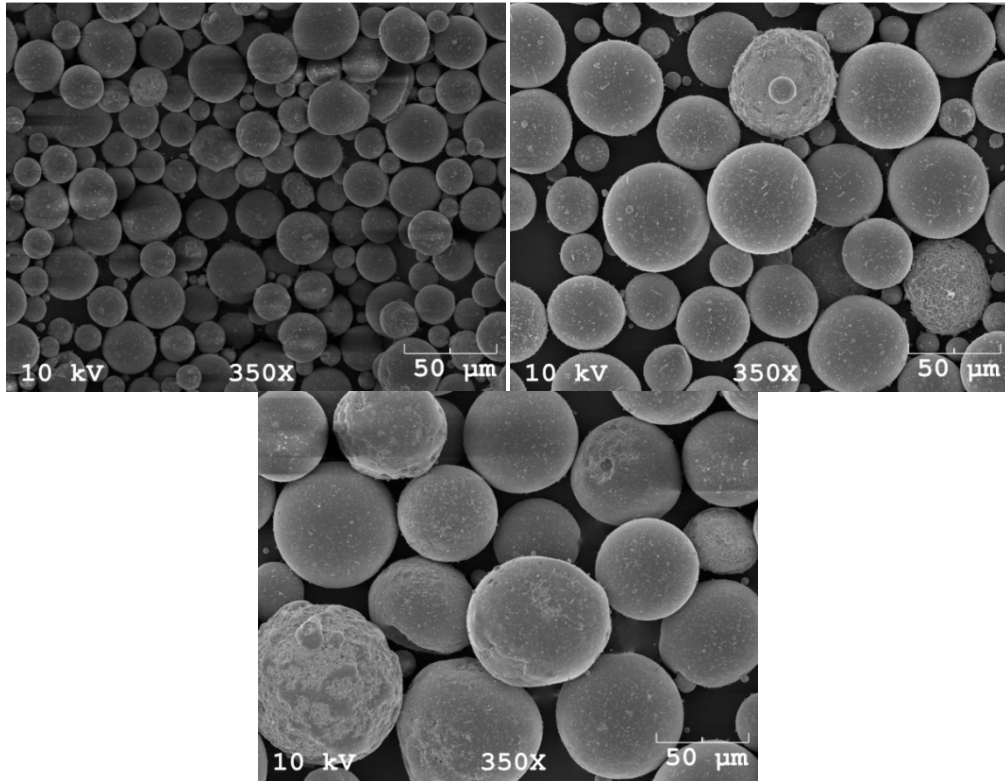
Termal bariyer kaplamaların en önemli işlevi olan ısı yalıtım görevini yerine getirebilmesi için sahip olması gereken ilk özellik düşük termal iletkenlik katsayısıdır. Termal iletkenliğin düşürülebilmesi uygun mikroyapının oluşturulabilmesine bağlıdır. Geçmişte yapılan çalışmalar seramik katmanın yapısında bulunan porların, fonon ve fotonların saçılmasına yol açarak termal iletkenliği büyük ölçüde düşürdüğünü göstermektedir. [25,26] Porların seramik içindeki boyutları, şekilleri ve dağılımları kaplama sürecinin kontrol edilebilen ve edilemeyen parametrelerinin karmaşık bir fonksiyonudur. Belirtilen tüm parametreler kaplama sırasında havadaki partiküllerin sıcaklığına ve hızına etki eder ve bu etkiler

uygun cihazlar yardımıyla ölçülebilir. Kontrol edilebilen parametrelerden, kaplamanın boşluk yapısına en çok etki ettiği düşünülen üç parametrenin partikül sıcaklığına ve hızına etkisi Accuraspray görüntüleme cihazı ile ölçülmüştür. Sonuç olarak elde edilen ölçümler ile ortaya çıkan kaplamalar arasında bağlantı incelenmiş ve optimize edilmeye çalışılmıştır.

4.2.1 Toz boyutu

Toz boyutunun ve şeklinin partiküllerin havadaki sıcaklığı ve hızı üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. [27] Yapılan çalışmalarda toz morfolojisinin etkisini ortadan kaldırmak ve yalnızca toz boyutunun etkisini inceleyebilmek için tek tür toz farklı eleklerle elenerek kullanılmıştır. Kullanılacak toz olarak Sulzer Metco firması tarafından üretilen 204NS ticari kodlu toz seçilmiştir. 204NS tozunun boyutu - 125+11 μm ' dir ve içi boş küre şeklindedir.

204NS tozu sırasıya 75 ve 45 mesh gözenekli eleklerle ayrıştırılarak kullanılmıştır. Elde edilen tozların istenen boyutlarda olduğundan emin olmak için Şekil 4.4' te görülen SEM görüntüleri çekilmiştir. Resimlerden elde edilen bilgiler toz boyut dağılımının istenilen düzeyde olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.4 : Kullanılan toz boyutlarını gösteren SEM görüntüleri a) 45 μm ' den küçük, b) 45-75 μm arası c) 75 μm ' den büyük

4.2.2. Sprey mesafesi

Plazma tabancasının kaplanacak numune ile arasındaki açı ve mesafe oluşturulacak kaplamanın yapısı ve biriktirme verimi üzerinde etkilidir. Püskürtme açısı bütün deneylerde sabit tutulmuş olup 90⁰C olarak belirlenmiştir. Kaplama sırasında püskürtülen tozların ergimiş veya yarı ergimiş durumda numuneye çarpmaları istenmektedir. Partiküllerin numuneye istenen durumda çarpmaları kaplamayı daha mukavim yapmakla kalmaz aynı zamanda yapışma ihtimallerini arttırdığından kaplama işlemi daha verimli gerçekleşir. Püskürtme mesafesinin çok kısa olması durumunda tozlar plazma alevinin içinde yeterince uzun süre bulunmayacağından ergiyemezken, mesafe fazla uzun olduğunda partiküller soğur.

Yapılan çalışmada sprej mesafesinin mikroyapıya ve dolaylı olarak termal iletkenlik katsayısına etkileri üç seviyede incelenmiştir. En kısa mesafe olarak 50mm, orta mesafe olarak 75mm ve en uzun mesafe olarak 100mm seçilmiştir.

4.2.3. Plazma ark gücü

Atmosferik plazma sprej işleminde argon ve hidrojen gazları bir anot ile katot arasından geçirilerek iyonik bir plazma haline getirilir. Meydana gelen plazma yüksek termal iletkenlik değerine sahiptir. Böylece ısının püskürtülen tozlara iyi iletilmesi sağlanır. Partikülleri ergiten ve hızlandıran mekanizma argon ve hidrojen plazmasıdır. Partiküllerin ulaşacağı sıcaklık ve hız değerleri plazmayı oluşturmada kullanılan gazların akışlarına ve katot ile anot arasından geçen akıma bağlıdır. Katot ile anot arasındaki gerilimi arttırmanın tek yolu argon ve hidrojenin basınçlarını değiştirmektir. Hidrojen gazının basıncını arttırmak daha yüksek gerilime ulaşmak anlamına gelir. Ortaya çıkan gerilim ve akım değerlerinin çarpımı sistemin toplam gücünü belirler. Kaplamalar sırasında akım şiddeti 600A seviyesinde sabit tutulmuştur. Plazma gücünü ayarlamak için argon ve hidrojen gaz basınçları üç farklı seviyede seçilmiştir. En düşük güç 80/10, orta güç 90/15 ve en yüksek güç 80/20 oranlarıyla elde edilmiştir.

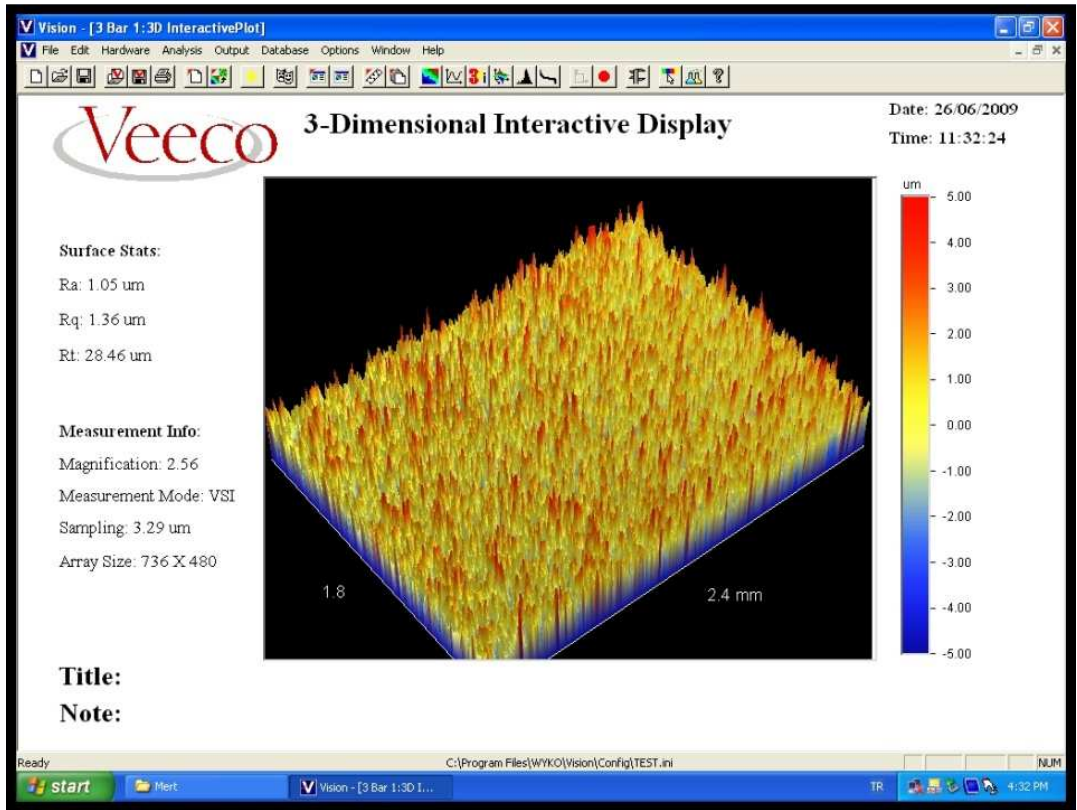
4.3. Oluşturulan Kaplama Setleri

Yapılan deneysel çalışmalarda deney sayısını minimize etmek için Box-Behnken deneysel tasarım metodu kullanılmıştır. Bu şekilde üç farklı parametre üç farklı seviye için istatistiksel bir yaklaşım yapılarak $3^3 = 27$ deney seti yerine 13 deney seti

hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlar bir bilgisayar programı yardımıyla bireysel, ikili etkileşimler kontür ve yüzey analizi şeklinde incelenmiştir.

4.3.1. Taban malzeme

Kaplanacak taban malzemeler 25,4 ve 15,84mm çapında daireler şeklinde 321L paslanmaz çelikten hazırlanmıştır. Metalurjik karakterizasyon için 25,4mm çapındaki numuneler kullanılırken 15,84mm çapındaki numuneler Lazer Flash sistemi ile termal iletkenlik ölçümlerinde kullanılmıştır. Tüm numuneler kaplanmadan önce aseton ile temizlenmiş ve 5,5 bar basınç altında kumlanmıştır. Kumlama sonucunda elde edilen yüzey pürüzlülüğü Wyko optik profilometre cihazı ile ölçülmüş ve 1,29µm bulunmuştur. (Şekil 4.5)

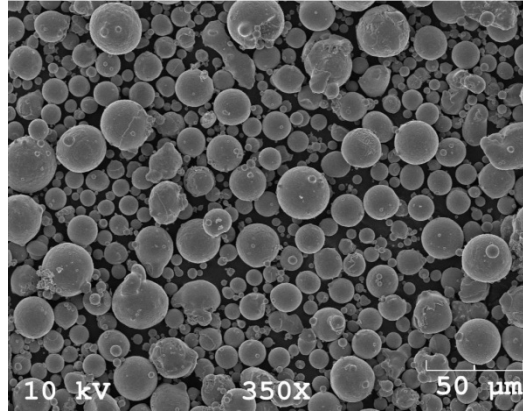


Şekil 4.5 : Yüzey pürüzlülüğü ölçüm sonucu

4.3.2. Bağlanma katmanı

Oluşturulan deney setlerinin tamamında bağlanma katmanı aynı parametreler kullanılarak hazırlanmıştır. Bu seçimin amacı bağlanma katmanının sonuç değerleri üzerine olası etkilerini ortadan kaldırmaktır. Bu amaç doğrultusunda önceki optimizasyon çalışmalarımızdan elde ettiğimiz en uygun kaplama parametreleri Tablo 3.1' de görülmektedir. Bağlanma katmanlarının üretiminde Sulzer Metco

firmasının termal bariyer kaplamalar için ürettiği korozyon ve oksitlenme direnci yüksek AMDRY 997 kodlu toz tercih edilmiştir.



Şekil 4.6 : AMDRY 997 tozunun SEM görüntüsü

Çizelge 4.1 : Bağlanma katmanının üretiminde kullanılan parametreler

Gazlar			Toz			
Gaz	Basınç (bar)	Akış (lt/dk)	Yapısı	Boyutu (µm)	Besleme hızı (g/dk)	Sprey Mesafesi (mm)
Oksijen	10,3	152	Ni _x Co ₂₃ Cr ₂₀ Al _{8,5} Ta ₄ Y _{0,6}	-37	75	250
Propan	6,2	72				
Hava	7,2	399				

4.3.3. Seramik katman

Seramik katmanların oluşturulmasında termal bariyer kaplamaların performans kriteri olarak seçilen termal iletkenlik katsayısını etkileyecek üç parametre seçilmiştir. Başvurulan deneysel tasarım metoduna uygun olarak her parametre için düşük orta ve yüksek olmak üzere üç seviye belirlenmiştir. Kullanılacak değerler Çizelge 4.2’ de görülmektedir.

Çizelge 4.2 : Seramik katman için seçilen seviyeler

Seviye	Toz Boyutu (µm)	Sprey Mesafesi (mm)	Plazma Ark Gücü Ar/H
-1	-45	50	80/10
0	-75+45	75	90/15
1	-125+75	100	80/20

Belirlenen parametreler ve seviyeleri, anlamlı kabul edilebilecek aralıkların sınırlarında ve ortasında seçilmesi gerekmektedir. Bu yaklaşımla belirlenmiş Box-Behnken deneysel tasarım metodu ile hazırlanmış deney setleri tablo 4.3’ te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3 : Box-Behnken deneysel tasarım metoduyla belirlenen deney setleri

Deney No	Toz Boyutu	Sprey Mesafesi	Plazma Ark gücü
I	-1	-1	0
II	+1	-1	0
III	-1	+1	0
IV	+1	+1	0
V	-1	0	+1
VI	+1	0	+1
VII	-1	0	-1
VIII	+1	0	-1
IX	0	-1	+1
X	0	+1	+1
XI	0	-1	-1
XII	0	+1	-1
XIII	0	0	0

5. SONUÇLAR

5.1. Accuraspray Ölçümleri

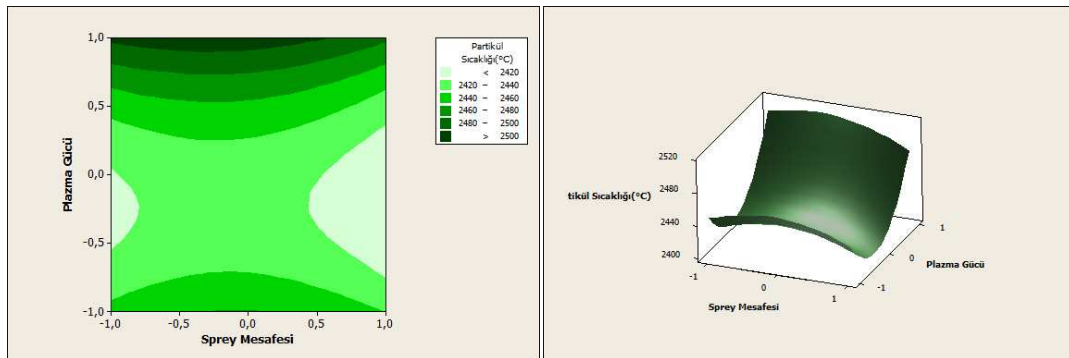
Accuraspray görüntüleme cihazı yardımı ile partiküllerin anlık sıcaklıkları ve hızları ölçülebilmektedir. Gerçekleştirilen on üç deney seti için partikül hızı ve sıcaklığı ayrı ayrı kaydedilmiştir. Bu ölçümler sonucunda ortaya çıkan değerlerin deney parametreleriyle etkileşimi incelenmiştir.



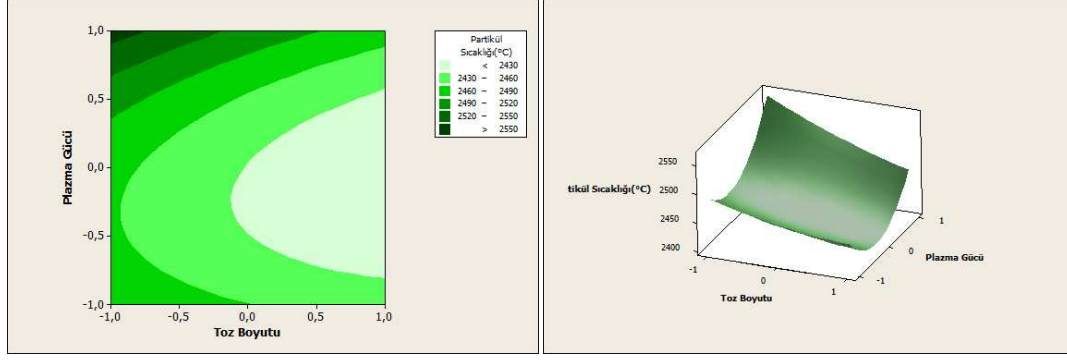
Şekil 5.1 : Accuraspray ölçümü

5.1.1. Partikül sıcaklığı

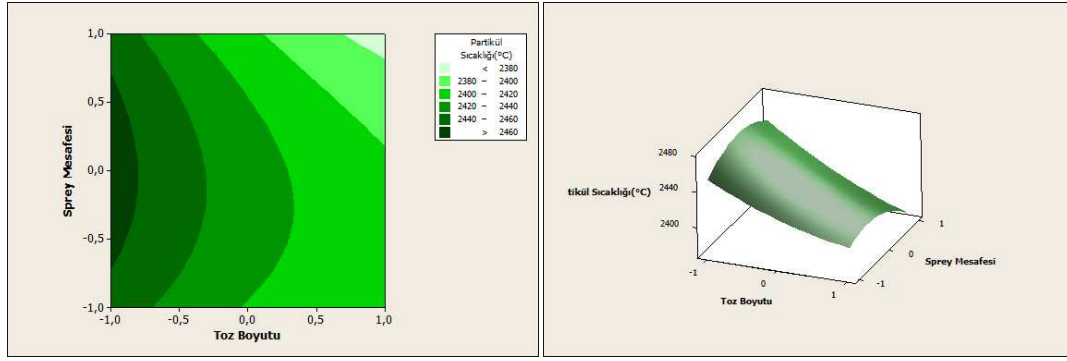
Sisteme oda sıcaklığında beslenen tozların plazmanın yüksek termal iletkenliği sayesinde hızla ısı alıp ergimiş yada yarı ergimiş duruma geçmeleri beklenir. Bu açıdan bakıldığında partiküllerin ulaştığı sıcaklıklar önem kazanır. Yapılan ölçümlerin istatistiksel değerlendirmesi sonucu ortaya çıkan ikili etkileşimler kontür ve yüzey olarak çizdirilmiştir. Ortaya çıkan grafikler Şekil 5.1, 5.2 ve 5.3’ te görülmektedir.



Şekil 5.2 : Plazma gücü ve sprey mesafesinin partikül sıcaklığına etkisi a) kontür b) yüzey grafiği



Şekil 5.3 : Plazma gücü ve toz boyutunun partikül sıcaklığına etkisi a) kontür b) yüzey grafiği



Şekil 5.4 : Sprey mesafesi ve toz boyutunun partikül sıcaklığına etkisi a) kontür b) yüzey grafiği

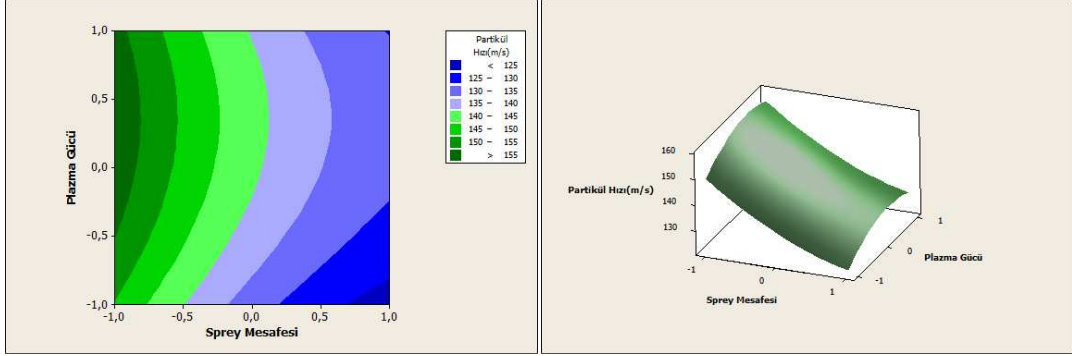
Ölçüm sonuçlarına ait grafikler deney parametrelerinin sonuç değerleri üzerine etkilerini belirgin bir biçimde göstermektedir. Elde edilen en düşük ve en yüksek sıcaklık değerleri arasındaki fark 186°C mertebesinde ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre Plazma gücündeki artış partikül sıcaklığını her türlü şart altında arttırmaktadır. Başka bir deyişle kaplama işlemi sırasında hidrojen akışını arttırmak partikül sıcaklığını arttırmaktadır. (Şekil 5.2, 5.3)

Grafiklerde görülen sprej mesafesi partikül sıcaklığı ilişkisine göre partiküller çok yakın mesafelerde soğukken orta mesafeye yaklaştıklarında ısınmaktadır. Mesafe artmaya devam ettiğinde ise partiküllerin soğumaya başladığı görülmektedir. Sonuç olarak partikül sıcaklığı orta seviye olan 75mm civarında en yüksek değerine ulaşmaktadır. (Şekil 5.2, 5.4)

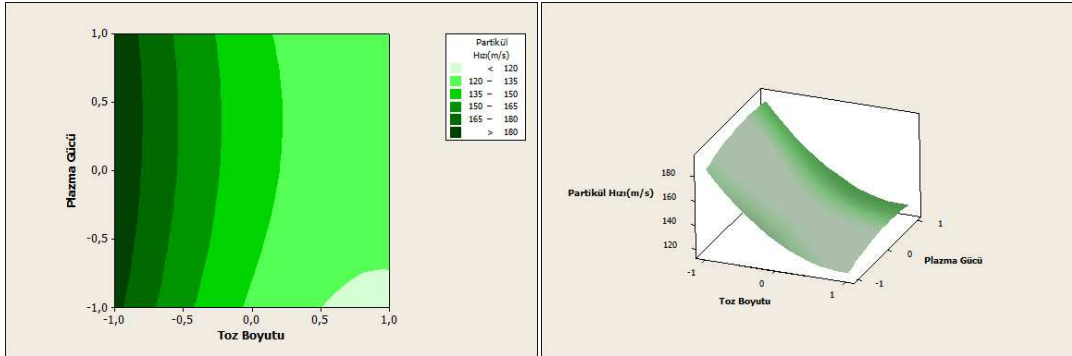
Toz boyutunun partikül sıcaklığı üzerine etkisi incelendiğinde toz boyutunun büyümesiyle partikül sıcaklığı arasında ters bir orantı gözlenmektedir. Bu ilişkiye göre toz boyutunun artması partikül sıcaklığının düşmesine sebep olmaktadır. En yüksek sıcaklık değerleri değerler en küçük toz boyutu olan +11-45 mikron seviyesi için ölçülmüştür. (Şekil 5.3, 5.4)

5.1.2 Partikül hızı

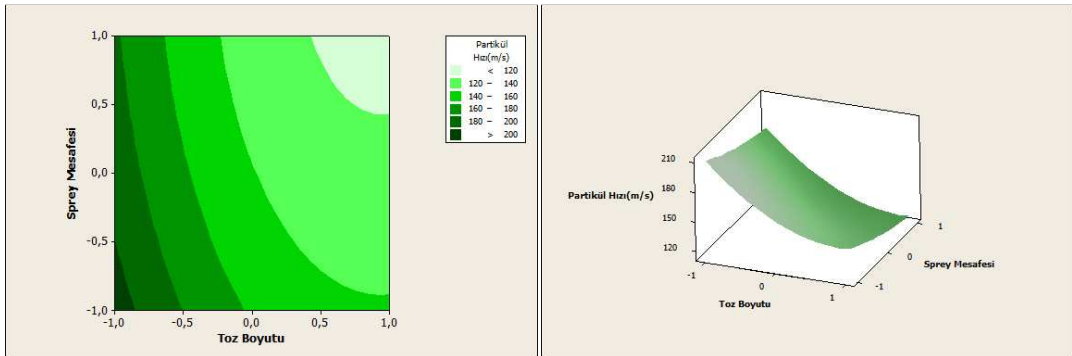
Sisteme beslenen tozların plazma içerisinde ulaştığı hızlar Accuraspray cihazıyla ölçülüp kaydedilmiştir. Kaplama yapısına doğrudan etkide bulunduğu için partikül hızını belirlemek sonuçları yorumlama açısından önemlidir. Gerçekleştirilen ölçümler sonucunda ortaya çıkan partikül hızı ve parametre seviyeleri arasındaki ilişkiler Şekil 5.5, 5.6 ve 5.7’ de verilmiştir.



Şekil 5.5 : Plazma gücü ve sprej mesafesinin partikül hızına etkisi a) kontür b) yüzey grafiği



Şekil 5.6 : Plazma gücü ve toz boyutunun partikül hızına etkisi a) kontür b) yüzey grafiği



Şekil 5.7 : Sprej mesafesi ve toz boyutunun partikül hızına etkisi a) kontür b) yüzey grafiği

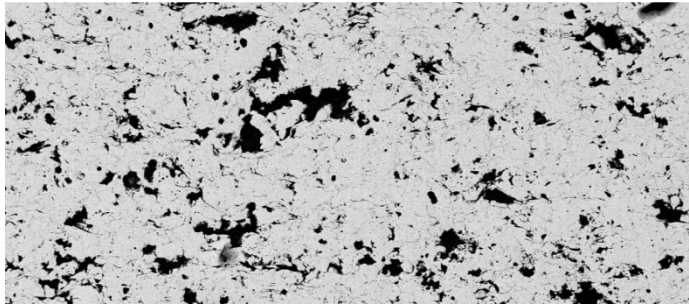
Grafikler partikül hızının deney parametreleriyle ilişkilerini ortaya koymaktadır. Kaydedilen en yüksek ve en düşük partikül hızları arasında 107m/s gibi açık bir fark saptanmıştır. Plazma gücünün partikül hızı üzerine etkisi incelendiğinde plazma gücünün artmasıyla partikül hızında az da olsa artış görülmüştür. En yüksek partikül hızı orta ve yüksek plazma gücü arasında, en düşük hız ise en düşük plazma gücü değerinde gözlemlenmiştir.

Sprey mesafenin partikül hızı üzerinde etkili olduğu grafiklerde açıkça görülebilmektedir. Sprey mesafesinin uzamasıyla partikül hızının önemli ölçüde düştüğü göze çarpmaktadır. En yüksek hızlar en kısa mesafelerde ölçülürken en düşük hızlar en uzun mesafelerde elde edilmiştir.

Grafiklerin tamamı göz önünde bulundurulduğunda partikül hızı üzerinde en etkili parametrenin toz boyutu olduğu görülmektedir. Toz boyutu büyüdüğünde partiküllerin hızları keskin bir biçimde düşmektedir. Şekil 5.6 ve 5.7 toz boyutunun partikül hızını belirleyen en baskın parametre olduğu kolaylıkla söylenebilir. Partikül hızı için en düşük değerler +75-125 mikron aralığındaki tozlarda kaydedilirken en yüksek hızlar +11-45 mikron boyutundaki partiküllerde gözlemlenmiştir.

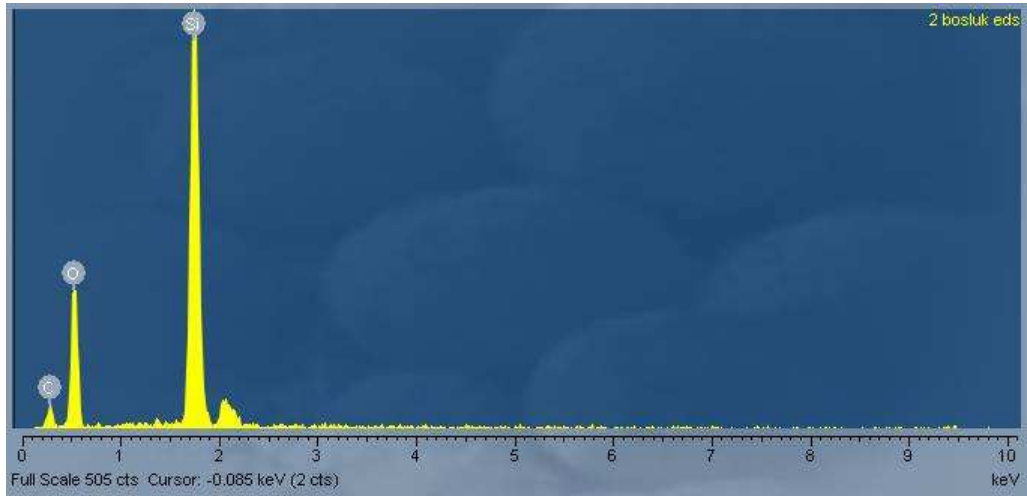
5.2. Porozite Tayini

Oluşturulan kaplamaların boşluk yapılarının belirlenmesi termal iletkenlik değerlerinin açıklanmasında büyük önem taşımaktadır. Porozite değerlerinin tayini ASTM E2109 standartına uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu standarta göre kaplamalar ATM Brilliant hassas kesme cihazı ile 2000 devir/dk disk hızı ve 0,5 mm/dk numune ilerleme hızıyla kesilmiştir. Kesilen numuneler metalografik parlatma işlemlerinden geçirilip altın kaplanmıştır. Hazırlanan numuneler JEOL taramalı elektron mikrosobuyla görüntülenmiştir. Her bir numune için 150X, 500X ve 1000X büyütmede yeterli sayıda görüntü elde edilmiştir.

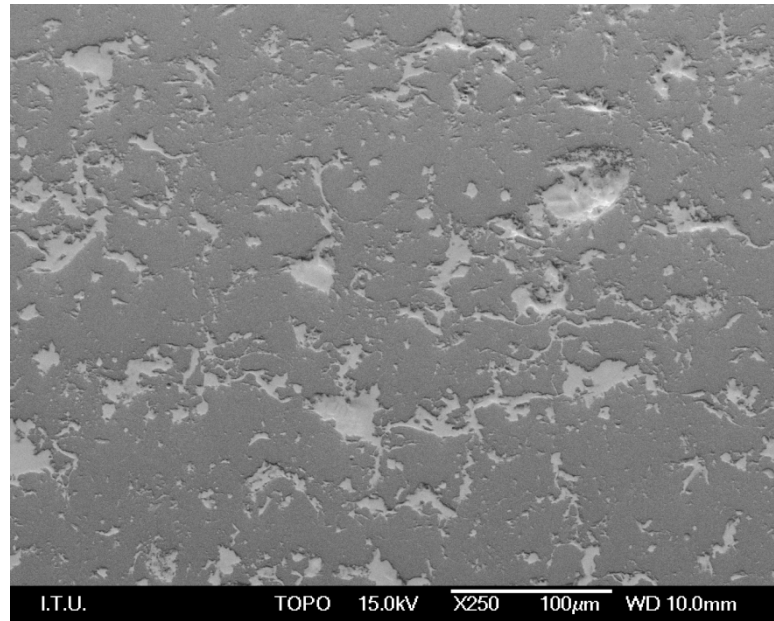


Şekil 5.8 : Porozite tayini için kullanılan örnek SEM görüntüsü (150X)

Bu çalışmaların yanında SEM görüntülerinde görülen karanlık bölgelerin boşluk olduğundan emin olmak amacıyla belirtilen bölgelerden EDS analizleri alınmıştır. EDS analizleri bu bölgelerde silisyum bulunduğunu göstermiştir. (Şekil 5.9) Gözlemlenen silisyum batıklarının yüzeysel olup olmadığının anlaşılabilmesi için yüzeyin topografyası da çıkartılmıştır. Şekil 5.10’ da açıkça görüldüğü gibi silisyum içeren bölgeler kaplama yüzeyinden alçaktadır. Elde edilen bilgiler saptanan siyah bölgelerin silisyum tarafından belli bir seviyeye kadar doldurulmuş boşluklar olduğunu ortaya koymaktadır. Sonuç olarak yapılan analizler görünen bölgelerin boşluk olduğunu kesin bir şekilde kanıtlamıştır.

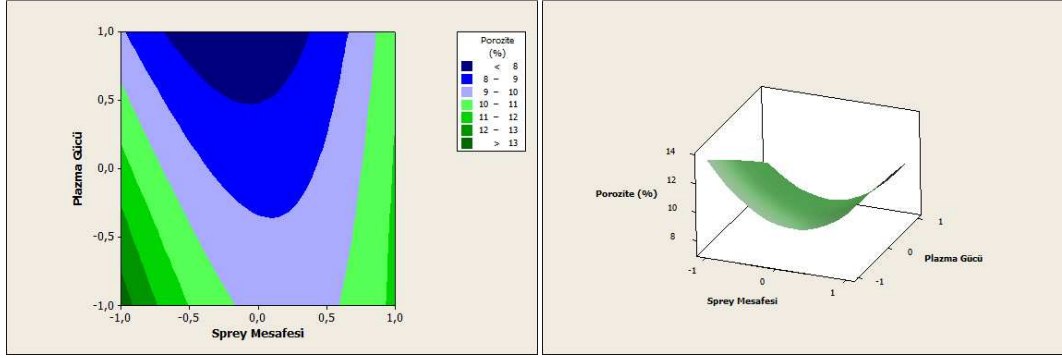


Şekil 5.9 : SEM görüntülerinde gözlenen siyah bölgelerin EDS analizi

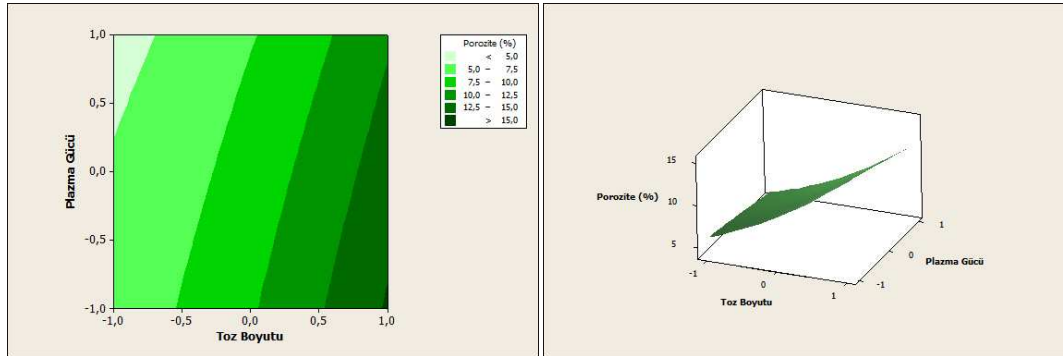


Şekil 5.10 : Numune yüzeyinden alınan topografya görüntüsü

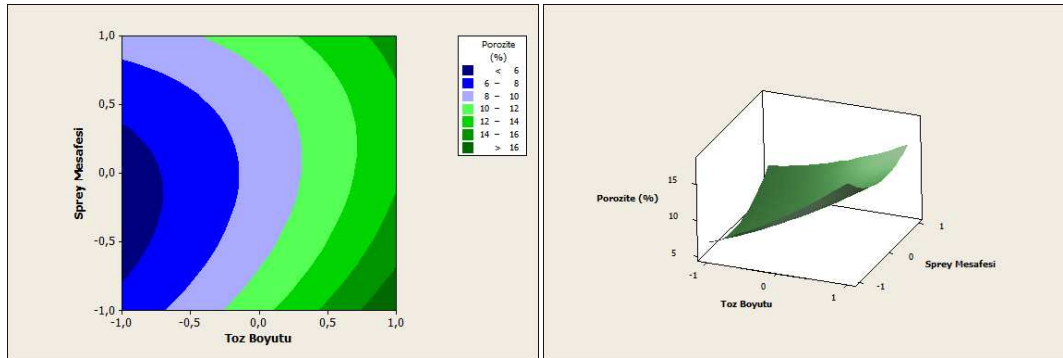
Yapılan incelemeler porozitenin belirlenmesi için en uygun büyütmenin 150X olduğunu ortaya çıkarmıştır. Bu aşamadan sonra görüntüler Materials Works bilgisayar programı yardımı ile analiz edilmiş ve porozite değerleri elde edilmiştir. Ortaya çıkan son değerler numune başına alınan beşer görüntüden elde edilen değerlerin ortalaması şeklindedir. Kaplamalara ilişkin porozite değerlerinin deney parametreleriyle ilişkileri Şekil 5.11, 5.12 ve 5.13’ de görülmektedir.



Şekil 5.11 : Plazma gücü ve sprej mesafesinin porozite üzerine etkisi a) kontür b) yüzey grafiği



Şekil 5.12 : Plazma gücü ve toz boyutunun porozite üzerine etkisi a) kontür b) yüzey grafiği



Şekil 5.13 : Sprej mesafesi ve toz boyutunun porozite üzerine etkisi a) kontür b) yüzey grafiği

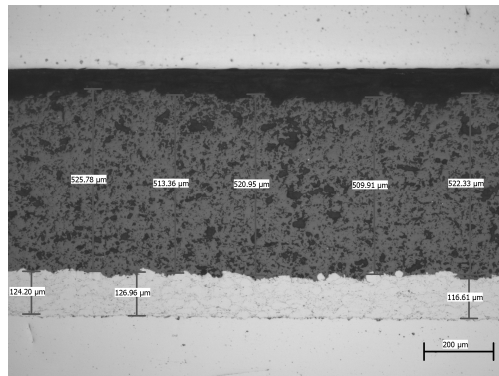
Oluşturulan kaplamaların porozite değerlerinin deney parametreleriyle etkileşim grafiklerinden elde edilen bilgiler, seçilen parametrelerin tamamının porozite değerleri üzerinde etkili olduğunu göstermektedir. Plazma gücü ile porozite etkileşimi ele alındığında plazma gücündeki artışın kaplamanın porozitesini kayda değer biçimde düşürdüğü görülmektedir. Plazma gücünün en düşük olduğu seviyede en boşluklu yapı gözlenmektedir.

Sprey mesafesi ve porozite oranları incelendiğinde spray mesafesinin de kaplamanın yapısı üzerinde rol oynadığı görülmektedir. Sprey mesafesinin orta değerden sapmasıyla birlikte porozite oranında artmaktayken en yoğun kaplamalar spray mesafesinin orta seviyesi civarında elde edilmiştir.

Toz boyutunun kaplamanın boşluk yapısına etki eden en önemli parametrelerden biri olduğu Şekil 5.12 ve 5.13 yardımıyla anlaşılmaktadır. Toz boyutunun büyümesi ile kaplamaların porozluğu artarken küçük boyuttaki tozlarla oluşturulan kaplamaların en yoğun kaplamalar olduğu gözlemlenmiştir.

5.3. Kalınlık Ölçümleri

Seramik katman kalınlığı kaplamanın termal iletkenlik çekme dayanımı gibi karakteristik özelliklerini doğrudan etkileyen bir özelliktir. Bu nedenle kalınlık ölçümlerinin hassasiyetle gerçekleştirilmesi doğru sonuçlara ulaşabilmek adına son derece önemlidir. Bu amaç doğrultusunda numuneler ASTM E1920 standardına uygun şekilde metalografik olarak hazırlandıktan sonra Leica optik mikroskobu ile görüntülenmiştir. Her numune için numunenin farklı bölgelerinden beşer görüntü alınmıştır. Alınan görüntülerden Leica Application Suite programı yardımıyla mümkün olan en yüksek sayıda kalınlık ölçümü yapılmıştır. Elde edilen kalınlıkların ortalamaları alınmış ve standart sapmalarıyla birlikte Çizelge 5.1' e yerleştirilmiştir.



Şekil 5.14 : Kalınlık ölçümlerinde kullanılan örnek optik mikroskop görüntüsü

Çizelge 5.1 : Oluşturulan kaplamaların kalınlık değerleri

Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Kalınlık (µm)	440	520	345	467	342	547	441	391	585	500	370	518	464
σ	10,9	13,3	9,4	14,3	15,4	14	8,4	12,7	14,8	8,7	3,8	6,5	12,3

5.4. Termal İletkenlik Ölçümleri

Kaplamalara ait termal iletkenlik değerlerinin ölçümü için 15,84 mm çapında numuneler kaplanmıştır. Ölçümler Laser Flash 4000 termal iletkenlik ölçüm cihazıyla oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları üç katmandan oluşan bir kompozit malzeme olan numunelerin toplam termal iletkenlik değerini vermektedir. Çizelge 5.2 numunelerin termal iletkenlik değerlerini ve ölçümlerin standart sapmalarını göstermektedir.

Çizelge 5.2 : Oluşturulan kaplamaların termal iletkenlik değerleri

Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
λ (W/mK)	8,4	5,6	8,6	7,18	9,77	6,98	6,33	6,58	7,1	8,1	8,3	6,07	9,33
Σ	1,03	0,2	0,17	0,1	0,62	0,39	0,25	0,15	0,43	0,14	0,42	0,06	0,42

Bu değerlerden yola çıkarak esas araştırma konusu olan seramik katmanın termal iletkenlik değerlerine ulaşabilmek mümkündür. Yapılan bir çalışma [28] katmanlar arası termal iletkenlik direnci göz ardı edildiği durumda farklı katmanlardan oluşan bir kompozit malzemenin termal iletkenliğinin

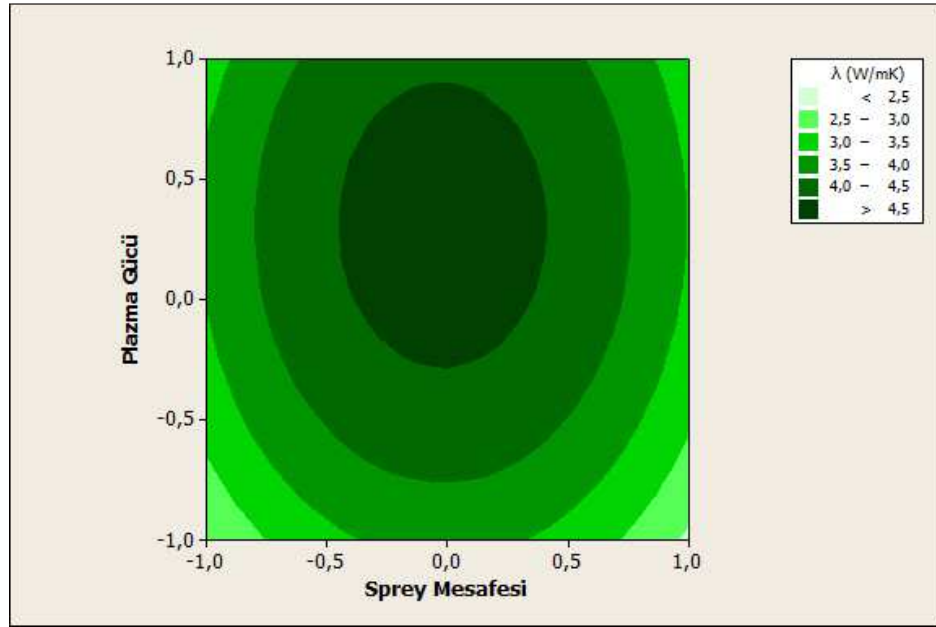
$$\frac{\sum d_i}{k_{eff}} = \sum \frac{d_i}{k_i} \quad (5.1)$$

bağıntısıyla verilebileceğini ortaya koymuştur. Burada d_i değerleri her bir katmanın kalınlığıdır. k_i değerleri ise bu katmanlara ait termal iletkenlik değeridir. Bu bağıntıdan faydalanabilmek için katmanların kalınlıklarının ve taban malzeme ile bağlanma katmanının termal iletkenliklerinin ayrı ayrı bilinmesi gerekmektedir. Kalınlık değerleri optik mikroskop yardımı ile ölçülmüştür. 321L çeliğinden oluşan taban malzemenin termal iletkenliği ve kalınlığı üstünde bağlanma katmanı olduğu halde ölçülmüş ve sırasıyla 11,98W/mK ve 2110mm ortalama değerlerine ulaşılmıştır. Tüm veriler bağıntıda yerine koyulduğunda Çizelge 5.3' te görülen değerler elde edilmiştir.

Çizelge 5.3 : Seramik katman için hesaplanan termal iletkenlik değerleri

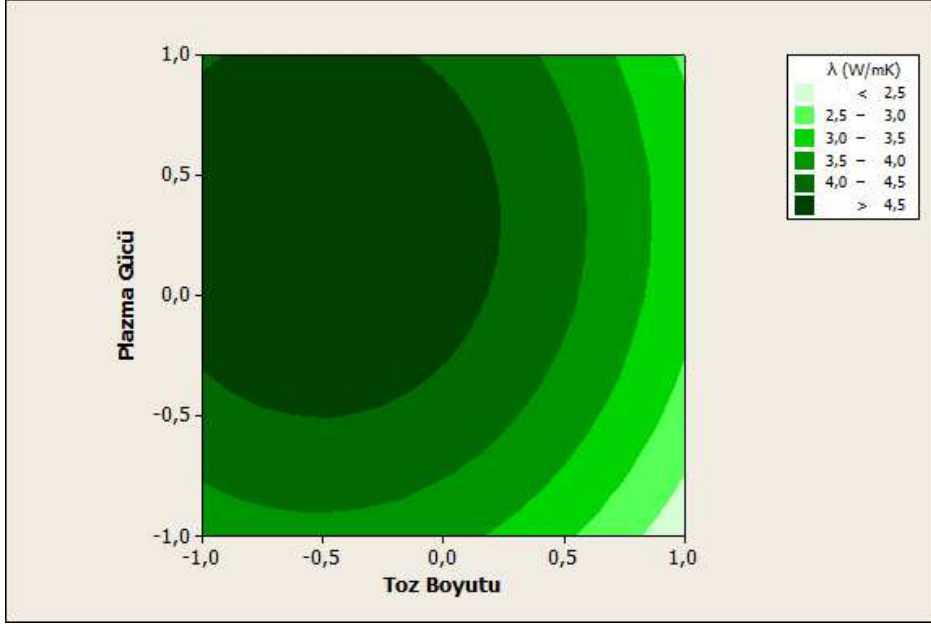
Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
λ (W/mK)	3,58	1,86	3,00	2,38	4,81	2,59	2,05	2,04	2,89	3,48	2,94	2,02	4,66

Şekil 5.15 kaplamaların seçilen plazma ark gücünün ve sprej mesafesinin kaplamanın termal iletkenliğini nasıl etkilediğini göstermektedir. Bu sonuçlara göre sprej mesafesi orta seviye olan 7,5mm civarında seçildiğinde termal iletkenlik en yüksek seviyesine ulaşırken, bu değerden uzaklaşıldığında termal iletkenliğin belirgin bir biçimde düştüğü gözlemlenmiştir. Plazma ark gücünün yüksek seçildiği durumda termal iletkenlik yüksekken gücün düşmesi ile birlikte termal iletkenlik değerinin de düştüğü anlaşılmıştır.



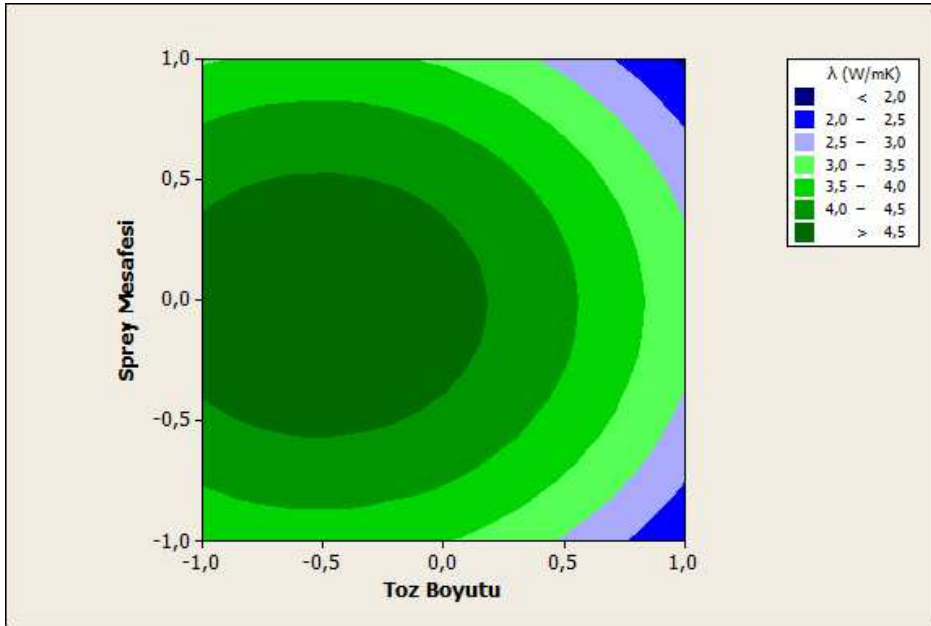
Şekil 5.15 : Plazma gücü ve sprej mesafesinin termal iletkenlik üzerine etkisi

Plazma ark gücü ve kullanılan toz boyutunun termal iletkenlik üzerine etkisi incelendiğinde plazma ark gücünün etkisinin Şekil 5.15 ile uyumlu olduğu görülmüştür. Termal iletkenlik değeri, plazma ark gücünün artmasıyla büyümektedir. Toz boyutunun kaplamanın termal iletkenlik değerini önemli ölçüde etkilediği Şekil 5.16’ da açık bir biçimde ortaya çıkmaktadır. Toz boyutu +11-45 mikron aralığında iken 4,5 W/mK düzeyinde ölçülen termal iletkenlik değerleri, toz boyutunun büyümesi ile birlikte 2,5 W/mK değerine ve hatta altına inmiştir.



Şekil 5.16 : Plazma gücü ve toz boyutunun termal iletkenlik üzerine etkisi

Sprey mesafesi ve toz boyutu seçimlerinin kaplamanın termal iletkenliği üzerine etkisi Şekil 5.17 ile ortaya konmuştur. Sprey mesafesinin orta seviyeden sapması Şekil 5.15 ile tutarlı bir biçimde termal iletkenliğin düşmesine sebep olmuştur. Toz boyutunun termal iletkenliği belirleyen en önemli parametrelerden biri olduğu bu grafikte daha net görülmektedir. Termal iletkenlik değerleri toz boyutunun büyümesi ile birlikte kayda değer düşüş göstermiştir.



Şekil 5.17 : Sprey mesafesi ve toz boyutunun termal iletkenlik üzerine etkisi

6. TARTIŞMALAR

Sonuçlar bölümünde ortaya koyulan değerlerin anlamlandırılması ve geçerli temellere dayandırılması çalışmanın işlevi açısından son derece önemlidir. Elde edilen sonuçların birbirleriyle etkileşimleri de ayrıca ele alınmıştır.

6.1. Partikül Hızı ve Sıcaklığı

Parametrelerin partikül sıcaklığı üzerine etkileri Box-Behnken deneysel tasarım yönteminin ANOVA analiz yöntemiyle değerlendirilmesi yapılmış ve sonuçlar kısmında açıklanan yüzey grafikleri ve bu grafiklerin iz düşümleri çizdirilmiştir. Ortaya çıkan sonuçlara göre partikül hızı üzerinde en büyük etkiyi yaratan parametrenin toz boyutu olduğu belirlenmiştir. +11-45 mikron boyutundaki tozların en hızlı tozlar olması, kütlelerinin küçük olmasıyla açıklanmıştır. Görece daha hafif olan partiküller argon akışı içerisine girdiklerinde daha yüksek hızlara çıkabilmektedir. Ölçülen değerlerin literatürdeki çalışmalarla uyumlu olduğu anlaşılmıştır. [29,30]

Partikül hızını etkileyen bir diğer önemli parametrenin sprej mesafesi olduğu elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır. Sprej mesafesinin artmasıyla partikül hızının düştüğü gözlemlenmiştir. Bu düşüşün sebebi partikülleri hızlandıran mekanizma olan gaz akışının tabancadan uzaklaştıkça yavaşlamasıdır. Gaz akış hızındaki düşüş ise gazların hava ile sürtünmesinin sonucudur. Elde edilen sonuçlar bu konu üzerine yapılan diğer çalışmalarla uyum içerisindedir. [31]

Sonuçlar üzerinde yapılan incelemeler plazma ark gücünün partikül hızı üzerinde fazla etkili olmadığını ortaya koymuştur. İkili etkileşim grafiklerinde (Şekil 5.5 ve 5.6) görülen küçük farkların argon akış hızındaki değişimden kaynaklandığı anlaşılmıştır. Buna göre en yüksek argon akış hızı plazma gücünün orta seviyesinde görüldüğünden en yüksek partikül hızları da bu seviyede ölçülmüştür. [32]

Partikül sıcaklıklarındaki değişimi belirleyen parametrenin başında plazma ark gücü gelmektedir. Plazma ark gücünün artmasıyla partikül sıcaklığının önemli oranda arttığı görülmüştür. Plazma alevinin sıcaklığı belirleyen faktör plazma ark gücü

olduğundan ulaşılan değerlerde en yüksek sıcaklığın plazma ark gücünün üst seviyesinde ölçülmesi normaldir. Ortaya çıkan değerler literatür değerleriyle örtüşmektedir. [33]

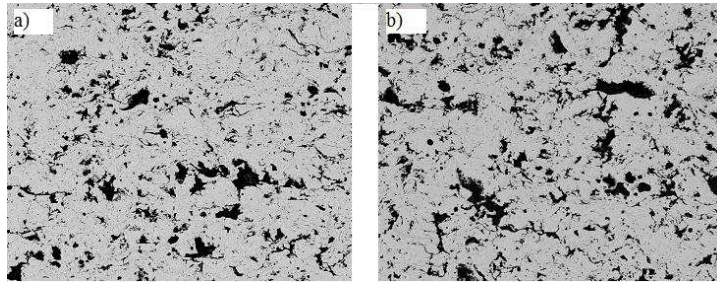
Sprey mesafesi tozların kaplamayla temas ettiği anda plazma alevinin içindeki konumunu göstermektedir. Tozlar plazma içerisinde önce ısınır sonrasında ise soğumaya başlar. Tabanca ile numune arasındaki mesafe tozların ısınmakta yada soğumakta olduğunu bilmek açısından önemlidir. Plazma alevi tabancadan uzaklaştıkça soğur. Sprey mesafesinin artmasıyla partikül sıcaklığının düşmesi bu soğumanın sonucudur. Sprey mesafesi çok kısa olduğunda ise partiküller plazma içerisinde yeterince kalmamış olmalarından dolayı yüksek sıcaklıklara ulaşamamış durumdadır. En yüksek değerler orta seviyede gözlenmektedir.[31]

Tozların plazma ile sıcaklık alışverişinde geometrileri önem kazanmaktadır. Birim hacim başına yüzey alanı daha büyük olan partiküller plazma ile daha kolay etkileşirler ve böylece daha çabuk ısınırlar. Partiküllerin boyutları küçüldükçe yüzey alanı-hacim oranı büyür. Böylece küçük boyutlu tozlar daha çabuk ısınırlar. Literatürde bu sonuçlarla uyumlu çalışmalar bulunmaktadır. [30]

6.2. Porozite

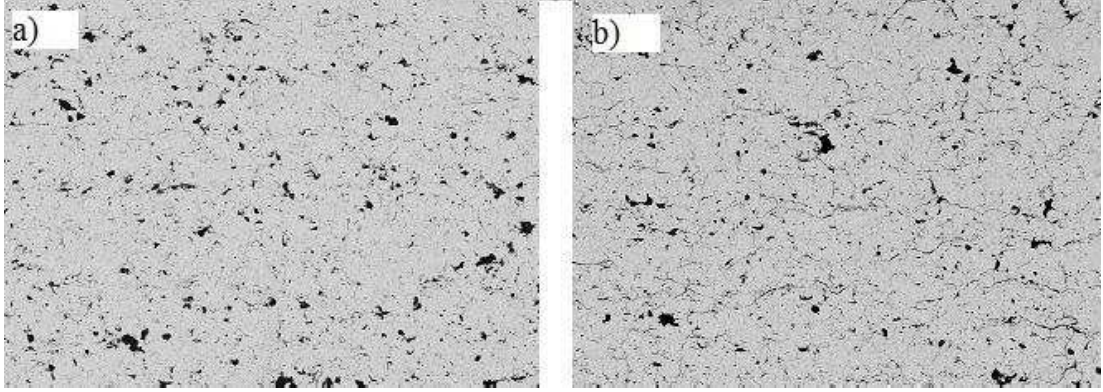
Partiküllerin kaplama sürecinde ulaştıkları hız ve sıcaklık değerleri, ortaya çıkan yapı üzerinde belirleyici rol oynar. Seçilen deney parametrelerinin partikül hızı ve sıcaklığını doğrudan etkilediği göz önüne alınırsa porozite değerlerinin de deney parametreleriyle ilişkili olduğu kesindir.

Büyük tozlarla oluşturulan kaplamalarda yüksek ve düzensiz porozluluk gözlenmektedir. En poroz yapıların 2, 4, 6 ve 8 numaralı deneylerde gözlemlenmesi bu yaklaşımı desteklemektedir. Şekil 6.1' de yüksek porozite değerlerine sahip kaplamalar görülmektedir. Bu durum kaba partiküllerin tam olarak erгийememesi ve yüksek parçalanma oranlarıyla açıklanabilir. [27]



Şekil 6.1 : Çok poroz kaplamalara ait SEM görüntüleri a) 2 b) 6 numaralı deney

Plazma ark gücünün porozite üzerine etkisini açıklayabilmek için daha önce açıklanan plazma ark gücü ile partikül sıcaklığı arasındaki ilişkiden faydalanmak gereklidir. Bu ilişkiye göre plazma ark gücü arttıkça partikül sıcaklığı artmaktadır. Daha sıcak partiküller çarptıkları yüzeyi daha iyi ıslatarak düzgün taneli bir yapı ortaya çıkarmaktadır. [28] En yoğun kaplamalar en yüksek plazma ark gücünde elde edilmiştir. Sonuçlar Markocsan ve arkadaşlarının çalışmalarıyla uyumluluk göstermektedir. [34]

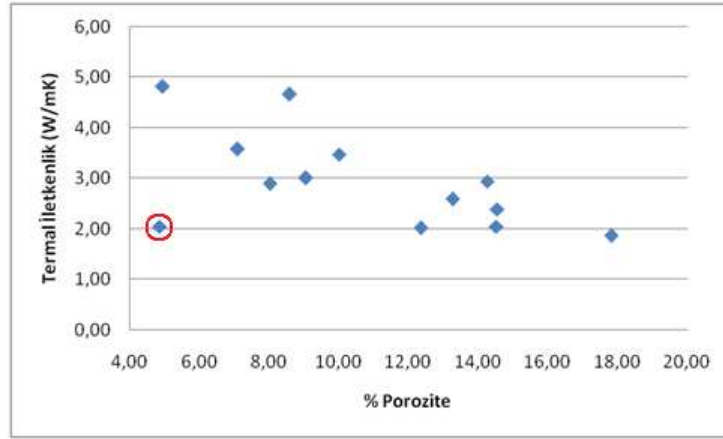


Şekil 6.2 : Az poroz kaplamalara ait SEM görüntüleri a) 5 b) 7 numaralı deney

Sprey mesafesinin orta değerden sapmasıyla partiküllerin soğudukları, spray mesafesi ile partikül sıcaklığı etkileşiminin incelenmesi sırasında ortaya konmuştur. Porozite spray mesafesi etkileşimi de partikül sıcaklığındaki düşüşle örtüşen bir eğilim göstermektedir. [35] Buna göre en düşük porozite partiküllerin en sıcak olduğu orta değer seviyesinde elde edilmiştir. Sprey mesafesinin orta seviyesinin altındaki mesafelerde, oluşturulan kaplamaların porozite değerlerinin, yüksek seviyede oluşturulanlara oranla daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ortaya çıkan fark, kısa mesafelerde partikül hızlarının daha yüksek olması ile açıklanabilir. Yüksek hızlı partiküllerin mekanik kilitleme özellikleri daha üstündür ve çarpışma sonrasında daha az boşluklu taneler oluştururlar.

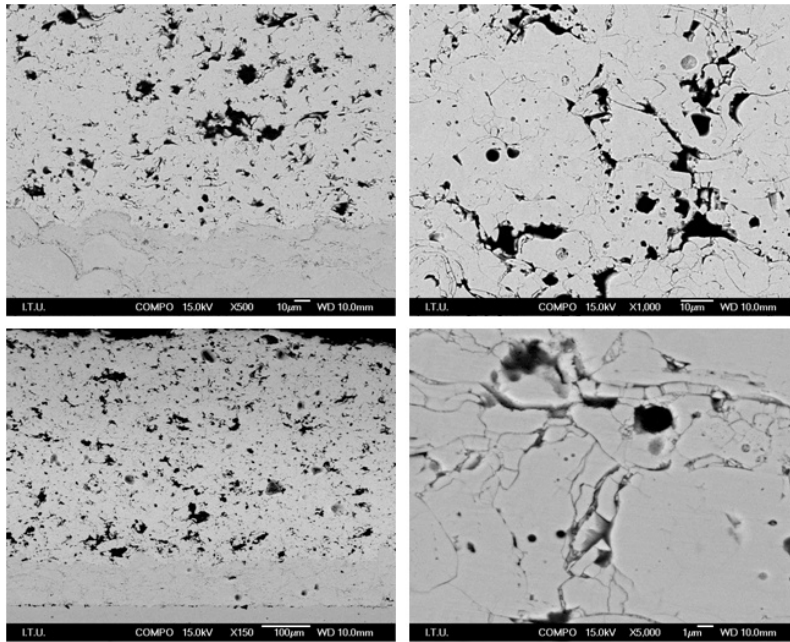
6.3 Termal İletkenlik

Termal iletkenlik açısından bakıldığında plazma spray üretim yönteminin en büyük avantajı boşluklu bir yapı ortaya çıkarmasıdır. Bu boşluklu yapı sayesinde seramik katmanı oluşturan itriyum ile stabilize edilmiş zirkonyumun termal iletkenliği düşer. Bu düşüşün sebepleri bölüm 2.2.1 ve 2.2.2' de açıklanmıştır. Bu bölümde ise elde edilen termal iletkenlik değerlerinin porozite ile etkileşimi açıklanmaya çalışılmıştır.



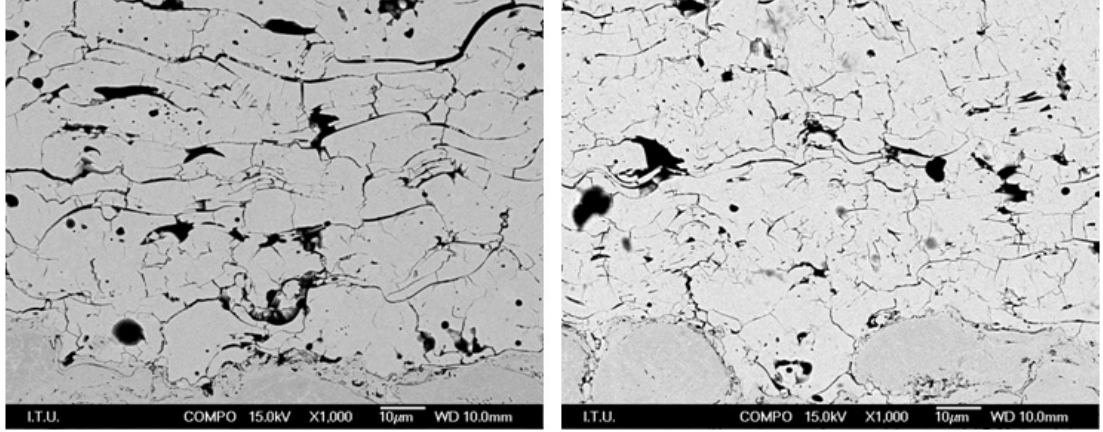
Şekil 6.3 : Termal iletkenliğin poroziteye göre değişimi

Seçilen parametreler doğrultusunda amaçlandığı gibi farklı oran ve geometride boşluklara sahip kaplamalar meydana getirilmiştir. Termal iletkenliğin ortaya çıkan porozite oranlarına göre değişimi Şekil 6.3’ te verilmiştir. Grafikte boşluk oranının artmasıyla termal iletkenliğin genel anlamda düştüğü görülmektedir. Bu sonuç Kulkarni ve arkadaşlarının çalışmalarıyla [27] örtüşmektedir. Porozite oranının dışında boşlukların geometrisi de termal iletkenliği etkileyen bir faktördür. [17] Grafikteki küçük sapmalar boşluk yapılarındaki farklardan ileri geldiği söylenebilir. Numune 3, 6, 10 ve 11’ e ait SEM görüntüleri (Şekil 6.4) bu numunelerin iri düzensiz boşlukların hakim olduğu bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bu boşluk yapısı termal iletkenliğin düşürülmesinde yeterince etkili olamamıştır.



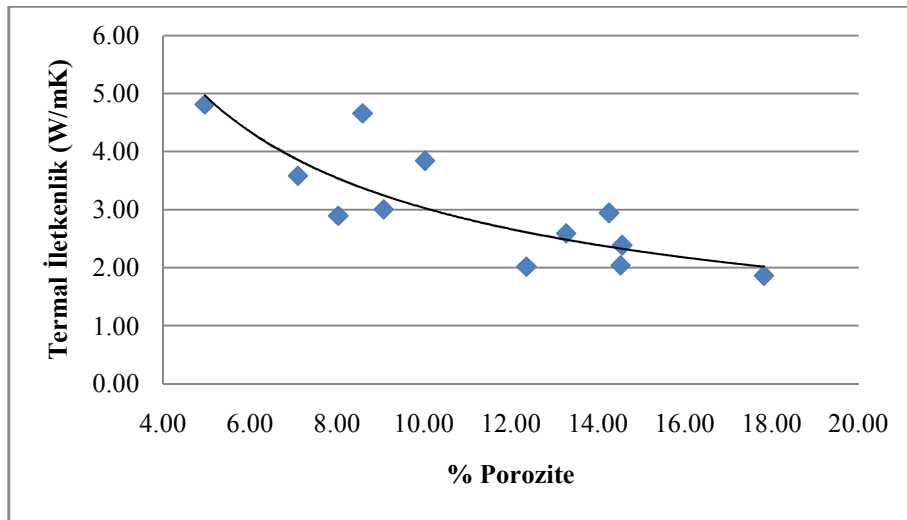
Şekil 6.4 : 3, 6, 10 ve 11 numaralı numunelere ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

1000X ve 5000X büyütmelemede alınan SEM görüntüleri seramik katmanın çatlak yapısını göstermektedir. Bu görüntülerde çatlakların genellikle dikey yönelimli olduğu görülmektedir. Bu çatlaklar termal yalıtım anlamında yatay çatlaklar kadar etkili olmadığından termal iletkenlik değerleri diğer numunelerin bir miktar üzerindedir. Şekil 6.5 yatay çatlaklı yapıya sahip olan 4 ve 7 numaralı deneylerin SEM görüntülerini göstermektedir.



Şekil 6.5 : 4 ve 7 numaralı numunelere ait 1000X büyümedeki SEM görüntüleri

Şekil 6.3' te kırmızı çember içine alınan numune yedinci numunedir. Yedinci numunenin porozite termal iletkenlik ilişkisinde genel eğilime uymadığı belirlenmiştir. % 4,88 porozite değeriyle oldukça yoğun bir kaplama olarak öne çıkmasına rağmen 2,05 W/mK gibi düşük termal iletkenliğe sahiptir. Bu durumu açıklamak için poroz yapısı yeterli değildir. Bu sebeple numune yediye ait termal iletkenlik değeri ölçümsel yada deneysel bir hata olarak kabul edilmiş ve ANOVA analizlerine dahil edilmemiştir.



Şekil 6.6 : Fit edilmiş termal iletkenlik – porozite eğrisi

Sonuç olarak kaplamanın termal iletkenliğinin yapısındaki boşluk ve çatlaklarla doğrudan ilişkili olduğu anlaşılmıştır. Boşluk ve çatlakların oluşumu da deney parametreleriyle kontrol edilen partikül boyutu, sıcaklığı ve hızıyla değişmektedir. Başka bir deyişle seçilen deney parametreleri oluşturulan kaplmanın termal iletkenliğini önemli ölçüde etkilemektedir.

7. GENEL SONUÇLAR

Yapılan çalışmalar Box – Behnken deneysel tasarım yönteminin, plazma sprey ile üretilen termal bariyer kaplamaların mikroyapılarının ve partiküllerin uçuş sırasındaki özelliklerinin analiz edilmesinde verimli bir şekilde uygulanabileceğini göstermiştir. Çalışma kapsamında deney parametrelerinin, sonuç değerleri olan kalınlık, porozite geometrisi ve oranı ile termal iletkenlik ölçümleriyle etkileşimi incelenmiş ve ortaya konmuştur.

Kullanılan deneysel tasarım yöntemi, seçilen parametre seviyeleri arasında kalan değerlerin de incelenmesine olanak sağlamıştır. Elde edilen sonuçların güvenilirlik aralığını belirleyen R^2 ve R_{adj}^2 değerleri partikül hızı için 98,66 ve 94,64, partikül sıcaklığı için 99,14 ve 96,54, porozite için 96,21 ve 84,83, 93,99 ve 75,95' tir.

Seramik katman için hesaplanan termal iletkenlik değerlerinin kendi içinde tutarlı olduğu görülmüştür. Bu noktadan sonraki çalışmaların kompozit malzemeler için her bir katmanın termal iletkenlik değerlerinin ayrı ayrı ölçülebilmesi için bir yöntem geliştirmek üzerine yoğunlaşması planlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Schmitt-Thomas, K. G., Haindl, H., & Fu, D. (1997). Modifications of thermal barrier coatings (TBCs). *Surface and Coatings Technology* 94-95 , 149-154.
- [2] Ahmaniemi, S., Vuoristo, P., & Mäntylä, T. (2004). Mechanical and elastic properties of modified thick thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering A366* , 175–182.
- [3] Guo, H. B., Vaßen, R., & Stöver, D. (2004). Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings with high segmentation crack density. *Surface & Coatings Technology* 186 , 353– 363.
- [4] Sudhangshu, B. (2007). Thermal Barrier Coatings. *High Temperature Coatings* (s. 155-232). Oxford: Butterworth-Heinemann
- [5] Schultz, U. (2003). Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. *Aerospace Science and Technology* 7 , 73-80.
- [6]. (2005). Thermal Sprey Materials Guide. <http://www.sulzermetco.com>
- [7] Cao, X. Q., Vassen, R., & Stoeber, D. (2004). Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society* 24 , 1–10.
- [8] Clarke, D. R., & Phillpot, S. R. (2005). Thermal barrier coating materials. *materialstoday Haziran*, 22-29.
- [9] Leonia, M., Jonesb, R., & Scardia, P. (1998). Phase stability of scandia–yttria-stabilized zirconia TBCs. *Surface and Coatings Technology* 108–109 , 107-113.
- [10] Maloney, M. J. (2000). *Patent No. 6 117 560*. US Patent.
- [11] Zubacheva, O. A. (2004). Plasma-Sprayed and Physically Vapor Deposited Thermal Barrier Coatings: Comparative Analysis of Thermoelastic Behavior Based on Curvature Studies, *Doktora Tezi*, Rheinisch-Westfalischen Technischen Hochschule Aachen
- [12] Chen, W., Wu, X., Marple, B., Nagy, D., & Patnaik, P. (2007). TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats. *Surface & Coatings Technology* .
- [13] Omar, M. A. (1975). *Elementary Solid State Physics: Principles and Applications*. Addison-Wesley publishing Company.
- [14] Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1975). *Solid State Physics*. Thomson Learning.
- [15] Kittel, C. (1986). *Introduction to Solid State Physics* (7 b.). New York: John Wiley and Sons, Inc.
- [16] Khan, A. N., & Lu, J. (2007). Thermal cyclic behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings sprayed on stainless steel substrates. *Surface & Coatings Technology* 201 , 4653–4658.

- [17] Ercan, B. (2006). Effect of initial powder morphology on thermal and mechanical properties of stand-alone plasma-sprayed 7 wt.% Y₂O₃-ZrO₂ coatings. *Materials Science and Engineering A* 435–436 , 212–220.
- [18] Taylor, R. E. (1998). Thermal conductivity determinations of thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering A* 245 , 160–167.
- [19] Altun, Ö. Lazer flaş yöntemini kullanarak malzemelerin ısı iletim katsayısının deneysel olarak tayin edilmesi ve örnek bir uygulama. *VII. Ulusal Ölçümbilim Kongresi*, (s. 375-380).
- [20] Guoa, F. A., Trannoy, N., & Gerday, D. (2005). An application of scanning thermal microscopy: Analysis of the thermal properties of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coating. *Journal of the European Ceramic Society* 25 , 1159–1166.
- [21] Stokes, J. (2003). *The Theory and Application of the HVOF Thermal Spray Process*. Stokes, J., Dublin City University , Ireland
- [22] Hermanek, F. J. (2001). *Thermal Spray Terminology and Company Origins, First Printing*. Materials Park, OH: ASM International.
- [23] Fitzpatrick, R. (2008) *The Physics of Plasmas*. Texas: The University of Texas at Austin. *Ders Notları*, 6-7
- [24]. (2005). *HVOF Solutions*. Sulzer Metco. <http://www.sulzermetco.com>
- [25] Schlichting, K. W., Padture, N. P., & Klemens, P. G. (2001). Thermal conductivity of dense and porous yttria-stabilized zirconia. *Journal of Materials Science* 36 , 3003-3010.
- [26] Klemens, P. G. (2001). Theory of Thermal Conduction in Thin Ceramic Films. *International Journal of Thermophysics* , Vol. 22, No. 1 , 265-275
- [27] Kulkarni, A., Vaidya, A., Goland, A., Sampath, S., & Herman, H. (2003). Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings. *Materials and Engineering A* 359 , 100-111.
- [28] Markocsan, N., Nylén, P., Wigren, J., & Li, X.-H. (2007). Low Thermal Conductivity Coatings for Gas Turbine Applications. *ASM International* , 498-505.
- [29] Zhang, C. (2008). Study on gas permeation behaviour through atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia coating. *Surface & Coatings Technology* 202 , 5055–5061.
- [30] Salhi, Z. (2005). Diagnostic of YSZ in-flight particle characteristics under low pressure VPS conditions. *Aerospace Science and Technology* 9 , 203–209.
- [31] Zhang, W. (2008, 08). Integration of Process Diagnostics and Three Dimensional Simulations in Thermal Spraying, *Doktora Tezi*, Stony Brook University
- [32] Wilden, J., Frank, H., & Bergma, J. P. (2006). Process and microstructure simulation in thermal spraying. *Surface & Coatings Technology* 201 , 1962–1968.
- [33] Scrivani, A., Rizzi, G., & Berndt, C. C. (2007). Enhanced thick thermal barrier coatings that exhibit varying porosity. *Materials Science and Engineering A* .

- [34] Brinkiene, K., & Kezelis, R. (2004). Correlations between processing parameters and microstructure for YSZ films produced by plasma spray technique. *Journal of the European Ceramic Society* 24 , 1095–1099.
- [35] Portinha, A. (2005). Characterization of thermal barrier coatings with a gradient in porosity. *Surface & Coatings Technology* 195 , 245– 251.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Tolga Bengi

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 14.10.1982

Adres: Şair Arşı Cad. Çavuşkuşu Sok. No: 5/15 Merdivenköy/İstanbul

Lisans Üniversitesi: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Mühendisliği