

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

**Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> TOZU ÜRETİMİ VE PLAZMA SPREY  
TEKNİĞİ İLE KAPLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Metalurji ve Malzeme Müh. Salih Emre YILDIRIM**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Nil TOPLAN**

**Eylül 2009**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> TOZU ÜRETİMİ VE PLAZMA SPREY  
TEKNİĞİ İLE KAPLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Metalurji ve Malzeme Müh. Salih Emre YILDIRIM**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.**

**Bu tez 18 / 09 /2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Yrd. Doç. Dr. Nil  
TOPLAN**



**Doc. Dr. Fatih ÜSTEL**



**Yrd. Doç. Dr. Ahmet  
ATASOY**



## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimi yazmamda bana yardımcı olan, büyük fedakarlık gösteren ve yardımını esirgemeyen danışmanım Yrd. Doç. Dr. Nil TOPLAN'a, çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan, beni yönlendiren, gerek kavramsal çerçevede gerekse bilimsel içerikte fikirleri ile desteğini esirgemeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Fatih ÜSTEL, Doç. Dr. Ahmet TÜRK ve Öğr. Gör. Ekrem ALTUNCU'ya şükranlarımı sunarım.

Teknik olarak ve uygulama esnasında deneylerimi yapmamda benden desteğini esirgemeyen ve büyük fedakârlık gösteren Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı teknikeri Sayın Ebubekir CEBECİ ve Sayın Ersan DEMİR'e, test düzeneklerinin hazırlanmasındaki büyük emek veren Makine Mühendisliği Laboratuvarı teknikeri Sayın Metin GÜNAY'a teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans bursiyeri olarak çalışmalarına maddi olarak destek veren SAÜ-Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı yetkililerine teşekkür ederim.

Ayrıca tez hazırlığım sırasında bana her türlü konuda yardım eden çalışma arkadaşlarıma ve son olarak bugünlere ulaşmamda kuskusuz en büyük pay sahibi olan ve her konuda desteklerini gördüğüm aileme teşekkürlerimi sunarım.

Salih Emre YILDIRIM

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLolar LİSTESİ .....	xiv
ÖZET.....	xv
SUMMARY .....	xvi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
TERMAL SPREY KAPLAMALARDA KULLANILAN TOZLARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ VE ÖZELLİKLERİ.....	3
2.1. Mekanik İşlemler.....	6
2.1.1. İşleme teknikleri .....	6
2.1.2. Kırma ve öğütme .....	6
2.1.3. Mekanik alaşımlama (M/A) .....	10
2.2. Atomizasyon.....	14
2.2.1. Su atomizasyonu .....	15
2.2.2. Gaz atomizasyonu .....	17
2.3. Kimyasal Yöntemler.....	21
2.3.1. Sol-jel .....	21
2.3.3. Dondurucu kurutma.....	27
2.3.4. Aglomerasyon ve sinterleme .....	27
2.4. Diğer Toz Üretim Metotları .....	30
2.4.1. Yüzeyi kaplanmış tozlar (cladding) .....	31
2.5. Kaplama Tozlarının Özellikleri.....	34

2.5.1. Toz morfolojisi .....	34
2.5.2. Toz tane boyutu .....	36
2.5.3. Toz akış davranışı.....	39
2.5.4. Toz akış yoğunluğu .....	40
2.6. Kalite Kontrol.....	42

### BÖLÜM 3.

PLAZMA SPREY KAPLAMA TEKNOLOJİSİ .....	44
3.1. Giriş .....	44
3.2. Plazmanın Tanımı ve Oluşumu .....	45
3.3. Plazma Sprey Kaplama Sistemi .....	48
3.3.1. Güç ünitesi.....	50
3.3.2. Gaz besleme ünitesi ve plazma gazları .....	50
3.3.3. Toz besleme ünitesi .....	52
3.3.4. Plazma tabancası .....	53
3.3.5. Soğutma ünitesi .....	54
3.3.6. Kontrol ünitesi .....	55
3.4. Plazma Sprey Kaplama Teknolojisinin Sınıflandırılması .....	55
3.4.1. Düşük basınç altında plazma sprej .....	56
3.4.2. Vakum altında plazma sprej .....	56
3.4.3. Atmosferik plazma sprej .....	57
3.5. Plazma Sprey Teknolojisinde Kullanılan Kaplama Malzemeleri .....	58
3.6. Plazma Sprej ile Üretilen Kaplamaların Özellikleri .....	61
3.6.1. Mikroyapı .....	63
3.6.2. Porozite ve yoğunluk.....	63
3.6.3. Yapışma mukavemeti .....	64
3.6.4. İç gerilmeler .....	65
3.6.5. Sertlik .....	66
3.6.6 Yüzey pürüzlülüğü .....	66
3.7. Plazma Sprej Kaplamaların Endüstriyel Kullanım Alanları .....	66

### BÖLÜM 4.

Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> KORUYUCU KAPLAMALAR .....	68
4.1. Giriş .....	68

4.2. Termal/Çevresel Bariyer Kaplamalar .....	69
4.3. $Y_2SiO_5$ Kaplamalar .....	77
4.3.1. Giriş .....	77
4.3.2. $Y_2SiO_5$ sistemi .....	77
4.3.3. $Y_2SiO_5$ tozu üretimi .....	81
4.3.3. $Y_2SiO_5$ kaplamaların amacı .....	85
4.3.4. $Y_2SiO_5$ kaplamalarda kullanılan altlık malzemeleri .....	87
4.3.5. $Y_2SiO_5$ kaplama öncesi işlemler .....	88
4.3.6. $Y_2SiO_5$ kaplamaların uygulanması .....	88
4.3.7. Literatürde yapılan çalışmalar .....	91

## BÖLÜM 5.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	99
5.1. Deneysel Program .....	99
5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar.....	101
5.2.1. Üç eksenli karıştırıcı.....	101
5.2.2. Bilyalı öğütücü değirmen .....	101
5.2.3. Sinterleme fırını.....	102
5.2.4. Elek analizi .....	103
5.2.5. Kurutma fırını (etüv) .....	104
5.2.6. Lazerle toz partikül boyut ölçme cihazı .....	104
5.2.7. Ultrasonik banyo .....	105
5.2.8. Basınçlı kumlama makinası .....	105
5.2.9. Multicoat plazma sprej kaplama sistemi .....	106
5.2.10. Isıl işlem fırını .....	107
5.2.11. Kaplama yüzey pürüzlülüğü ölçme cihazı .....	108
5.2.12. Metalografik numune hazırlama cihazları.....	108
5.2.13. Mikrosertlik ölçüm cihazı .....	110
5.2.14. X-Ray difraktometre cihazı .....	110
5.2.15. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	111
5.3. $Y_2SiO_5$ Tozu Üretimi.....	111
5.3.1. Katı- faz sinterlemesi metodu ile $LiYO_2$ üretimi.....	112
5.3.2. Katı-sıvı faz sinterlemesi metodu ile $Y_2SiO_5$ üretimi.....	113

5.4. Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> Kaplanmaların Üretilmesi.....	113
5.5. Termal Şok Deneyi.....	116
5.6. Metalografik Numune Hazırlama.....	117
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME .....	118
6.1. Toz Karakterizasyon Çalışmaları .....	118
6.1.1. Toz partikül boyut analizi .....	118
6.1.2. Tozların SEM görüntüleri ve EDS analizleri .....	121
6.2. Kaplama Karakterizasyon Çalışmaları .....	125
6.2.1. Mikroyapı incelemeleri .....	125
6.2.2. SEM incelemeleri .....	126
6.2.3. Faz analizleri .....	127
6.2.4. Sertlik testi sonuçları .....	128
6.3. Termal Şok Test Sonuçları .....	129
6.3.1. Mikroyapı incelemeleri .....	131
6.3.2. SEM incelemeleri .....	131
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	133
7.1. Sonuçlar.....	133
7.2. Öneriler.....	134
KAYNAKLAR .....	136
ÖZGEÇMİŞ .....	140

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Al	: Alüminyum
APS	: Atmosferik Plazma Sprey
C/C	: Karbon-karbon kompozit
FBB	: Fiziksel Buhar Biriktirme
KBB	: Kimyasal Buhar Biriktirme
LPPS	: Düşük Basınç Altında Plazma Sprey
M/A	: Mekanik Alaşımlama
Ni	: Nikel
SiC	: Silisyum karbür
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	: Silisyum Nitrür
TÇBK	: Termal/çevresel bariyer kaplamalar
T/M	: Toz metalurjisi
TS	: Termal sprej
TBK	: Termal bariyer kaplamalar
VPS	: Vakum Altında Plazma Sprey
Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	: Yitriyum mono silikat
YSZ	: Yitriya stabilize zirkonya
ZAS	: Zirkonyum Alumina Silikat



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Termal sprey teknolojilerinde kullanılan toz formundaki kaplama.....	3
Şekil 2.2.	Ergitilmiş ve kırılmış tozların özellikleri.....	7
Şekil 2.3.	Partikül ufalanması ve verimliliğinin kontrolü ile ilgili değişkenler. (a) Düşük hız, (b) Optimum hız, (c) Yüksek hızda dönen değirmen içindeki bilyalar (ve çubuklar).....	8
Şekil 2.4.	Yüksek enerjili atritör tipi bilyalı değirmenin şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.5.	Mekanik alaşımlama (M/A) prosesinin şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.6.	Mekanik alaşımlama sırasında bilya-toz-bilya çarpışması.....	11
Şekil 2.7.	M/A safhaları. (a) Soğuk kaynaklama, (b) Kırılma, (c) Yeniden kaynaklama.....	12
Şekil 2.8.	M/A'da kullanılan elementsel başlangıç tozlarının ve deformasyon karakteristiklerinin şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.9.	Akışkan enerjili değirmene ait anahtar bileşenler.....	13
Şekil 2.10.	Atomizasyon prosesinin ayrıntılı gösterimi.....	14
Şekil 2.11.	Su atomizasyonu prosesinin şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.12.	Su atomizasyonu prosesinde partikül oluşum mekanizmaları (a) Sıçrama (splash) modeli (b) Kazıma (scrape) modeli.....	17
Şekil 2.13.	Gaz atomizasyonu prosesinin şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.14.	Gaz atomizasyonu prosesinde partikül oluşum mekanizması...	19
Şekil 2.15.	Su ve gaz atomizasyon yöntemi ile üretilen tozların özellikleri ve SEM resimleri.....	20
Şekil 2.16.	Sol-jel tekniği ile toz üretiminin şematik gösterimi.....	22
Şekil 2.17.	Sol-jel prosesinin üretim aşamaları ve proses esnasında gözlemlenen yoğunluk değişimi.....	23

Şekil 2.18.	Sol-jel prosesi ile üretilmiş $Y_2SiO_5$ tozunun SEM görüntüsü...	25
Şekil 2.19.	Püskürtme-kurutma sisteminin şematik gösterimi. (1a) santrifüj atomizörü; (1b) nozul atomizörü; (2) besleme pompası; (3) gaz temizleme filtresi;(4) gaz ısıtıcısı; (5) gaz dağıtıcısı; (6) kurutma odası; (7) ; (8) toz ayırıcısı; (9) aspiratör; (10) gaz çıkış kanalı.....	26
Şekil 2.20.	Püskürtme-kurutma yöntemi ile üretilmiş tozların SEM görüntüleri (a) Ferrit, 75x, (b) Zirkonya, 30x.....	27
Şekil 2.21.	Partiküllerin sinterlenmesi esnasında meydana gelen fiziksel proses. (a) Partiküllerin bir araya gelerek birbirlerine katılması (b) Kalan porozite.....	28
Şekil 2.22.	Sinterleme prosesi ile üretilen tozlar ve özellikleri.....	29
Şekil 2.23.	Aglomerasyon ve sinterleme prosesi ile üretilmiş tozların özellikleri.....	30
Şekil 2.24.	Yüzey kaplamaya uygun toz partikülünün şematik olarak gösterimi.....	31
Şekil 2.25.	Nikel esaslı alaşım ile kaplanmış tozlar a) Alüminyum, b) Grafit.....	32
Şekil 2.26.	Kısmi olarak stabilize edilmiş zirkonyanın SEM görüntüsü (a) Yoğun küresel PSZ (kısmi olarak stabilize edilmiş zirkonya (b) İçi boş PSZ partikülü.....	33
Şekil 2.27.	Termal sprej kaplamalarda kullanılan tozların morfolojileri....	35
Şekil 2.28.	Üretim yöntemine bağlı olarak elde edilen toz morfolojileri....	36
Şekil 2.29.	Termal sprej yöntemine bağlı olarak kullanılan toz tane boyutu dağılımı.....	37
Şekil 2.30.	Lazer ışık saçılması ile parçacık boyut analizinin prensibi.....	38
Şekil 2.31.	Hall akış ölçer cihazı.....	39
Şekil 2.32.	Scott hacim ölçer cihazı.....	40
Şekil 2.33.	Malzeme kimyası ve planlanan uygulama arasındaki ilişki.....	42
Şekil 2.34.	Tozlar için kalite kontrol prosedürleri.....	43
Şekil 3.1.	Nötr bir atomun şematik gösterimi.....	45
Şekil 3.2.	İyonize olmuş gaz ve plazma oluşumu.....	46
Şekil 3.3.	Elektrik ark mekanizması.....	47

Şekil 3.4.	Plazma sprej kaplama prosesinin şematik gösterimi.....	49
Şekil 3.5.	Klasik bir plazma sprej kaplama sistemine ait bileşenlerin şematik gösterimi.....	49
Şekil 3.6.	Farklı plazma gazlarına ait sıcaklık - entalpi ilişkisi.....	51
Şekil 3.7.	Isı kaynağı içinde partikül güzergahı.....	53
Şekil 3.8.	Plazma sprej kaplama tabancasının şematik gösterimi.....	53
Şekil 3.9.	Plazma sprej kaplama teknolojisinin sınıflandırılması.....	55
Şekil 3.10.	Plazma sprej kaplama teknolojisinde kullanılan kaplama malzemeleri. ....	58
Şekil 3.11.	Plazma sprej kaplama ve diğer uygulamalarda kullanılan tozların tane boyut aralığı.....	59
Şekil 3.12.	Üretim yöntemine bağlı olarak toz özellikleri. (a) Tane boyutu-porozite ilişki, (b) Tane şekli-porozite ilişkisi.....	60
Şekil 3.13.	Plazma sprej tozları ve kaplamalar için test prosedürleri ve kalite kontrol.....	61
Şekil 3.14.	Plazma işleminde toz partiküllerinin deformasyonu ve püskürtülen yüzeye bağlanması.....	62
Şekil 3.15.	Tipik bir plazma kaplama mikroyapısı.....	63
Şekil 3.16.	Plazma sprej kaplamada yapının ve mevcut gözeneklerin şematik olarak gösterilişi.....	64
Şekil 3.17.	Plazma kaplama teknolojisi ile üretilen endüstriyel kaplamalar.....	67
Şekil 4.1.	Tipik termal bariyer kaplama.....	70
Şekil 4.2.	Bir gaz türbin kanatçığı ve üzerine uygulanmış termal bariyer kaplamanın kesit görüntüsü.....	71
Şekil 4.3.	Çeşitli malzemelerin spesifik mukavemet-sıcaklık eğrileri.....	72
Şekil 4.4.	Altlık malzemesinin değişimine bağlı olarak ısıl dayanımların zamanla artışı.....	73
Şekil 4.5.	Silika tabakasının oluşumu ve bozunması .....	74
Şekil 4.6.	Termal/Çevresel bariyer kaplamaların genel yapısı ve özellikleri.....	76
Şekil 4.7.	$Y_2SiO_5$ 'in kristal yapısı.....	78
Şekil 4.8.	$Y_2O_3 - SiO_2$ sistemi.....	79

Şekil 4.9.	Katı/sıvı faz sinterlenmesi.....	83
Şekil 4.10.	Farklı altlıklar üzerine uygulanan koruyucu kaplamalar.....	89
Şekil 4.11.	$Y_2O_3/SiO_2$ ve $Y_2O_3/SiO_2/LiYO_2$ toz karışımlarına ait XRD ve DSC grafikleri (a) DSC termal analiz grafiği, (b) XRD grafiği.	92
Şekil 4.12.	SiC kompozit üzerine plazma sprej tekniği ile kaplanmış mullit ve yitriyum silikat tabakasının SEM görüntüsü.....	95
Şekil 4.13.	Yitriya-silika oranının termal genleşme katsayısı üzerine etkisi.....	96
Şekil 4.14.	SiC kompozit altlık ve YS kaplanmış SiC altlığa uygulanan performans testi.....	97
Şekil 4.15.	C/C esaslı kompozit malzemelere uygulanan çok katmanlı kaplamaların SEM görüntüsü (a) SiC/yitriyum silikat tabakaları (b) SiC/yitriyum silikat/cam tabakaları.....	98
Şekil 4.16.	Koruyucu kaplamalara uygulanan oksidasyon testi sonuçları (a) SiC/yitriyum silikat kaplama (b) SiC/yitriyum silikat/cam çok katmanlı kaplama.....	98
Şekil 5.1.	$Y_2SiO_5$ tozunun üretilmesinin ve karakterize edilmesinin şematik gösterimi.....	100
Şekil 5.2.	Tozların karıştırılmasında kullanılan TURBULA marka üç eksenli karıştırıcı.....	101
Şekil 5.3.	Öğütme işlemini sağlayan YSZ bilyalar.....	102
Şekil 5.4.	Toz boyut indirgenmesi için kullanılan MSETEC BM-0802 marka öğütücü bilyalı değirmen.....	102
Şekil 5.5.	Sinterleme işleminin yapıldığı HERHAUS marka kamara tipi sinterleme fırını.....	103
Şekil 5.6	Eleme işleminde kullanılan Fritsch marka titreşimli elek sistemi.....	103
Şekil 5.7.	Toz bünyesinde bulunan alkol ve nemi bünyeden uzaklaştırmak için kullanılan Ecocell marka kurutma fırını (etüv).....	104
Şekil 5.8.	Toz partikül boyut ölçümünde kullanılan Microtrac S3500 marka lazerle partikül boyut ölçme cihazı.....	105

Şekil 5.9.	Üretimden gelen ve mevcut bulunan kirliliklerin giderilmesi amacı ile kullanılan VWR marka ultrasonik banyo.....	105
Şekil 5.10.	Altlık malzemesinin kumlanması için kullanılan SAPI marka basınçlı kumlama makinası.....	106
Şekil 5.11.	Sulzer Metco plazma sprey sistemi ve robotik sisteme bağlı F4 plazma sprey tabancası.....	107
Şekil 5.12.	Isıl işlem uygulamasında kullanılan Nabertherm marka tüp fırın.....	107
Şekil 5.13.	Mahr M1 marka yüzey pürüzlülüğü ölçme cihazı.....	108
Şekil 5.14.	Metalografik numune hazırlama cihazları (a) Struers Accutom-5 marka hassas kesme cihazı, (b) Soğuk bakalite alma işleminin gerçekleştirildiği Struers Evopac marka vakum alma cihazı, (c) Zımparalama ve parlatma işleminin yapıldığı Struers TegraPol-21 marka otomatik zımparalama ve parlatma cihazı.....	109
Şekil 5.15.	Optik ve yüzey incelemelerinin yapıldığı ZEIS marka optik ve stereo mikroskop.....	109
Şekil 5.16.	Mikrosertlik ölçümlerinin yapıldığı Struers Duramin A-300 marka mikrosertlik ölçüm cihazı.....	110
Şekil 5.17.	RIGAKU D/MAX/2200 marka X-Ray difraktometre cihazı.....	110
Şekil 5.18.	TESCAN marka taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	111
Şekil 5.19.	Kaplama öncesi ve kaplama sonrası numunelerin makro görüntüleri.....	114
Şekil 5.20.	Plazma sprey kaplama prosesi esnasında numune yüzeyindeki sıcaklık.....	115
Şekil 5.21.	Kaplamalara uygulanan fırın termal şok testi.....	116
Şekil 5.22.	Kaplamalara uygulanan brülör termal şok testi.....	117
Şekil 6.1.	$Li_2CO_3$ tozuna ait partikül boyut analiz grafiği ve verileri.....	118
Şekil 6.2.	$Y_2O_3$ tozuna ait partikül boyut analiz grafiği ve verileri.....	119
Şekil 6.3.	$SiO_2$ tozuna ait partikül boyut analiz grafiği ve verileri.....	119
Şekil 6.4.	$LiYO_2$ tozuna ait partikül boyut analiz grafiği ve verileri.....	120
Şekil 6.5.	$Y_2SiO_5$ tozuna ait partikül boyut analiz grafiği ve verileri.....	120
Şekil 6.6.	$Li_2CO_3$ tozuna ait SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	121

Şekil 6.7.	$Y_2O_3$ tozuna ait tozunun SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	122
Şekil 6.8.	$SiO_2$ tozuna ait SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	122
Şekil 6.9.	$LiYO_2$ tozuna ait SEM görüntüsü.....	123
Şekil 6.10.	$Y_2SiO_5$ tozuna ait SEM görüntüsü.....	123
Şekil 6.11.	Üretilen $LiYO_2$ tozuna ait XRD analizi.....	124
Şekil 6.12.	Üretilen $Y_2SiO_5$ tozuna ait XRD analizi.....	124
Şekil 6.13.	$Y_2SiO_5$ kaplamaların kesitinden alınan mikroyapı görüntüleri (a) 20X, (b) 50X, (c) 100X büyütme.....	126
Şekil 6.14.	Plazma sprej kaplama tekniği ile SiC altlık malzemesi üzerine $Y_2SiO_5$ tozu kaplanmış bir numunenin SEM görüntüsü.....	127
Şekil 6.15.	Plazma sprej kaplama tekniği ile $Y_2SiO_5$ kaplamaların uygulanmasından sonra yapıda bulunan fazların XRD paterni..	128
Şekil 6.16.	$Y_2SiO_5$ kaplama tabakasından 1200 büyütmede alınan Vickers mikrosertlik görüntüsü.....	129
Şekil 6.17.	$Y_2SiO_5$ kaplama (a) Fırın testi öncesi, (b) 45 çevrim, (c) 100 çevrim.....	130
Şekil 6.18.	$Y_2SiO_5$ kaplama (a) Brülör testi öncesi, (b) 100 çevrim.....	130
Şekil 6.19.	Termal şok deneyleri sonrasında $Y_2SiO_5$ kaplamanın mikroyapısı.....	131
Şekil 6.20.	$Y_2SiO_5$ kaplamaya brülör ile termal şok testi uygulandıktan sonraki SEM görüntüsü.....	132

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Çeşitli malzemelere ait toz üretim metotları.....	5
Tablo 2.2.	Sol-jel yönteminde kullanılan başlangıç malzemeleri.....	23
Tablo 3.1.	Farklı plazma gazlarının temel özellikleri.....	51
Tablo 3.2.	Plazma sprey kaplama teknolojisinin uygulama alanları.....	67
Tablo 4.1.	TBK malzemesi olarak bazı seramik malzemelerin avantaj ve dezavantajları.....	71
Tablo 4.2.	Termal/çevresel bariyer kaplamalarda kullanılan çeşitli kaplama malzemeleri ve özellikleri.....	76
Tablo 4.3.	$Y_2SiO_5$ 'e ait bazı özellikler.....	77
Tablo 4.4.	$Y_2SiO_5$ 'in termal genişleme katsayıları.....	80
Tablo 4.5.	$Y_2SiO_5$ 'in mekaniksel özellikleri.....	81
Tablo 4.6.	Çeşitli koruyucu kaplama malzemeleri ve altlıklara ait TGK.....	90
Tablo 4.7.	Farklı sıcaklık bölgelerinde $Y_2O_3/SiO_2/LiYO_2$ toz karışımına ait tanımlanmış fazlar.....	93
Tablo 5.1.	$LiYO_2$ tozu üretiminde kullanılan başlangıç hammaddeleri, özellikleri ve temin edildiği firmalar.....	112
Tablo 5.2.	$Y_2SiO_5$ tozu üretiminde kullanılan başlangıç hammaddeleri, özellikleri ve temin edildiği firmalar.....	112
Tablo 5.3.	$Y_2SiO_5$ kaplamalara ait plazma sprey parametreleri.....	114
Tablo 5.4.	$Y_2SiO_5$ kaplamalara ait yüzey pürüzlülük değerleri.....	115
Tablo 6.1.	$Y_2SiO_5$ tabakasının Vickers mikro sertlik ölçüm değerleri.....	129

## ÖZET

Anahtar kelimeler:  $Y_2SiO_5$  tozu, plazma sprej kaplama teknolojisi, termal\çevresel bariyer kaplamalar.

$Y_2SiO_5$  kimyasal ve mekaniksel özelliklerinin iyi olmasından dolayı (yüksek sıcaklıkta kararlılığı, düşük termal genleşme katsayısı, düşük buharlaşma hızı, düşük oksijen geçirgenliği ve iyi erozyon direncinden dolayı) oksidasyon direnci veya çevresel/termal bariyer kaplamalara (ÇTBK) aday ve ümit verici malzemedir.

Bu çalışmada ilk olarak  $LiYO_2$  katkı maddesi ile katı-sıvı faz sinterleme metodu kullanılarak  $Y_2SiO_5$  tozu sentezlenmiştir. Sonraki aşamada üretilen  $Y_2SiO_5$  tozu plazma sprej tekniği ile SiC altlık üzerine biriktirilmiştir. Son olarak üretilen  $Y_2SiO_5$  tozu ve biriktirilen  $Y_2SiO_5$  tabakası optik mikroskop, XRD, SEM-EDS ile karakterize edilmiştir.



# **PRODUCTION OF $Y_2SiO_5$ POWDER AND COATING WITH PLASMA SPRAY TECHNIQUE**

## **SUMMARY**

Key Words:  $Y_2SiO_5$  powder, plasma spray technology, thermal\environmental barrier coatings.

$Y_2SiO_5$  is a promising candidate for oxidation-resistant or environmental/thermal barrier coatings (ETBC) due to favorable chemical and mechanical properties (excellent high-temperature stability, low thermal expansion coefficient, low evaporation rate and oxygen permeability, good erosion resistance)

In this study, firstly  $Y_2SiO_5$  powder was synthesized to utilizing a solid–liquid phase sintering method with  $LiYO_2$  as an additive. In the next stage, the produced  $Y_2SiO_5$  powder was deposited on SiC substrate by plasma spray technique. Finally, the produced  $Y_2SiO_5$  powder and deposited  $Y_2SiO_5$  layer was characterized with optic microscope, XRD, SEM and EDS analyses.

## **BÖLÜM 1.GİRİŞ**

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

Yüksek sıcaklıkta çalışan gaz türbin motorları, dizel motorlar, ısı değıştirciler, roket nozulları gibi bileşenler yüksek sıcaklıklarda fiziksel, kimyasal, mekaniksel ve ısı etkilere maruz kalmaktadır. Bu etkilere karşı yüzeyin performansını arttırmak için yüksek sıcaklıkta üstün performans sağlayan kaplama malzemeleri kullanılmaktadır. Bu kaplama malzemeleri genelde toz formdadır. Toz formunda olan kaplama malzemeleri de çeşitli yöntemler ile fonksiyonel yüzey üzerine biriktirilmektedir. Bunlardan bazıları plazma sprej, KBB (Kimyasal buhar biriktirme), FBB (Fiziksel buhar biriktirme) gibi proseslerdir.

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

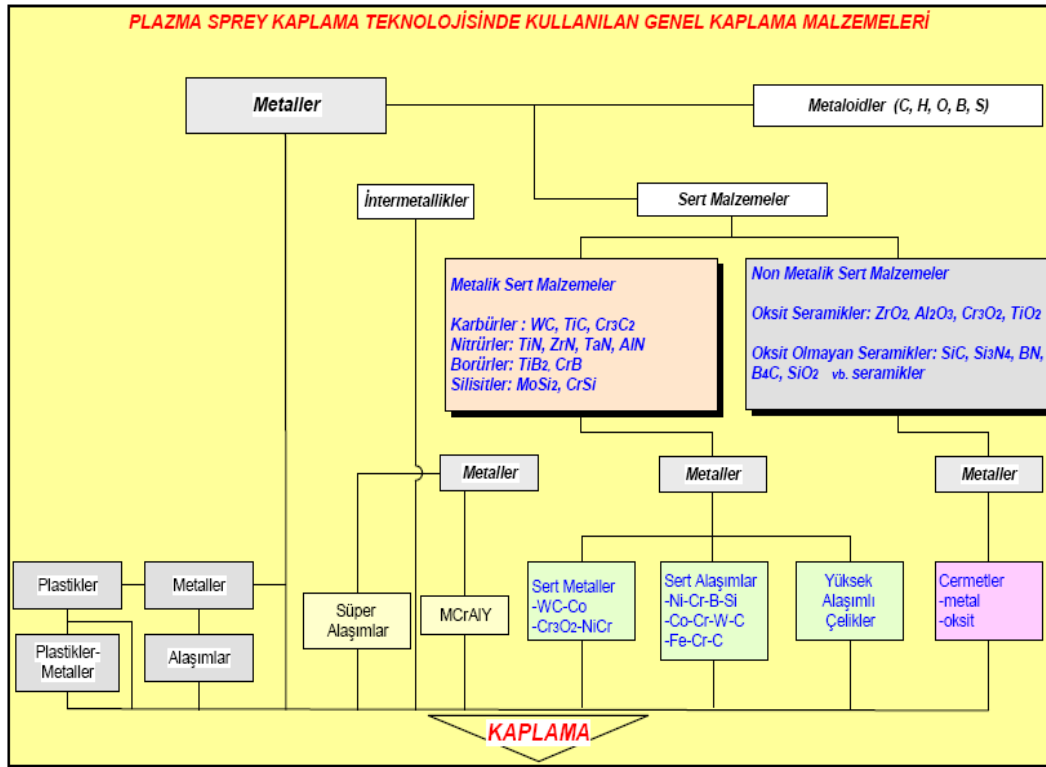
fonksiyonel yüzeyine yüksek sıcaklığa dayanıklı bir seramik katmanın biriktirilmesi ile altlık malzemesi termal yalıtım görevini üstlenmektedir. Bu uygulamaya termal\çevresel bariyer kaplamalar adı verilmektedir. Termal\çevresel bariyer kaplama uygulamaları genelde altlık malzemesi üzerine seramik toz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

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

Bu çalışma yüksek sıcaklığa dayanıklı kaplama malzemesi  $Y_2SiO_5$  tozunun üretilmesi, karakterize edilmesi ve plazma sprej yöntemi ile bir altlık üzerine çevresel\termal bariyer kaplamaların elde edilmesi ve karakterizasyonu kapsamaktadır.

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

Termal sprey kaplamalarda prensip olarak toz, tel ve çubuk formunda malzemeler kullanılmaktadır. Elektrik ark sprey ve tel alev sprey prosesleri dışındaki diğer termal sprey proseslerinde kaplama malzemesi olarak toz kullanılmaktadır.



Şekil 2. 1. Termal sprey teknolojilerinde kullanılan toz formdaki kaplama malzemeleri [1].

Spreylenmiş haldeki kaplama bazı uygulamalar için önceden belirlenmiş parametrelerin ayarlanmasıyla karakterize edilebilir. Bu parametreler kuvvetli olarak toz malzemesine ve sprey prosesine bağlıdır. Proses esnasında, başlangıç malzemesinin özellikleri, toz partikülünün jet içerisinde veya alev içerisindeki uçuşu ve altlık üzerine sıçraması esnasında değişebilir. Bu değişimler malzemenin redüklenmesi, oksitlenmesi, hızlı katılaşması, soğuması ve diğer olgularla

sonuçlanabilir. Bu yüzden tozun seçimi, olası değişimler göz önüne alınarak yapılmalıdır [2].

Tozların özelliklerinin kaplamanın kalitesine etkisi oldukça önemli olduğundan dikkatli olarak karakterize edilmelidir. Bu özellikler basitçe fiziksel ve kimyasal özellikler olarak ayrılabilir. Tozların fiziksel özellikleri şunlardır [2];

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

En önemli ana kimyasal özellik “kimyasal bağ” ’dır. Bağ tipleri, filmler ve kaplamaların oluşumunda malzemelerin birçok önemli özelliğini belirler [2].

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

Kaplamaların kalitesi aşağıdaki kimyasal özellikler ile belirlenmektedir [2].

- Kimyasal kompozisyon;
- Faz bileşimi;
- Element dağılımı.

Termal spreycaplama uygulamalarında kullanılan tozlar bir jet veya alev içerisinde gaz ortamında veya bir sıvı ortamda süspansiyon edilmektedir. Sıvı içerisinde süspansiyon edilmesi ile küçük boyutta partiküller oluşturulur ve böylelikle nanoyapılı kaplamalar elde edilebilir [2].

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

Tablo 2. 1. Çeşitli malzemelere ait toz üretim metotları [2].

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

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

- Mekaniksel yöntemler
- Kimyasal yöntemler
- Elektrolitik Yöntemler
- Atomizasyon

## 2.1. Mekanik İşlemler

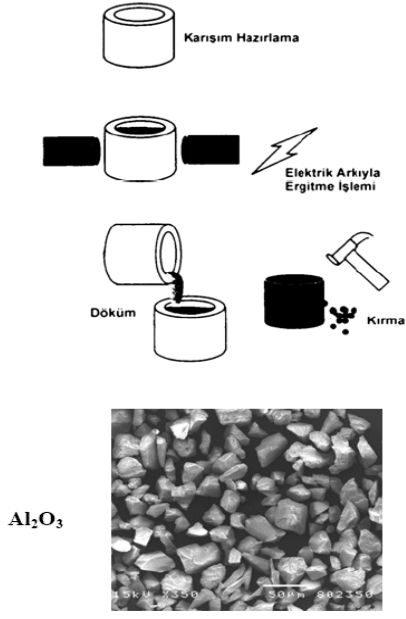
### 2.1.1. İşleme teknikleri

Magnezyum, bakır, alüminyum alaşımları, soy malzemeler; altın, gümüş ve platin gibi işlenmesi zor malzemelerin üretilmesi için kullanılan pahalı bir prosestir. Çubuk şeklindeki döküm malzemeleri torna tezgâhında işlenirken ana parçadan çıkan kısım ayrılarak toplanmaktadır. Bu işlem esnasında ürünün (magnezyum gibi) kendiliğinden yanma olasılığını azaltmak için genelde inert ortamda yapılmaktadır. Termal sprey toz üretimde mekaniksel metot çok az kullanılmaktadır [3].

### 2.1.2. Kırma ve öğütme

Kırma işleminin amacı, mekanik enerji vererek büyük boyutlu parçaların ufak boyuta indirilmesidir. Çoğunlukla seramiklere uygulanır, çünkü metaller plastik deformasyona uğrar, ufak parçalara ayrılamazlar. Yüksek saflıkta biriktirme, hammaddelerin bir elektrik fırınında ergitilmesiyle sağlanır. Kırma işleminde çekiçli değirmen, çeneli kırıcılar, döner kırıcılar ve öğütücüler kullanılır [3].

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

<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Ön Hazırlık Süreci</b></li> <li>- Başlangıç malzemelerinin hazırlanması</li> <li>- Elektrik ark ocağında katkı malzemelerinin ısıtılması ve ergitilmesi</li> <li>- Döküm, katılaşma süreci</li> <li>- Blokların kırılması, parçalanması</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Özellikler</b></li> <li>- "İri taş parçaları" gibi</li> <li>- Kötü ergime davranışı</li> <li>- Akışkanlık kabiliyeti</li> <li>- İri karbürler</li> <li>- Yüksek yoğunluk</li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Malzemeler</b></li> <li>-Oksitler ve metal karbürler <math>Cr_2O_3</math>, <math>Al_2O_3</math>, <math>ZrO_2</math>-<math>MgO</math>, <math>WC</math>-<math>Co</math></li> <li>-Metaller ve alaşımlar</li> </ul>	

Şekil 2. 2. Ergitilmiş ve kırılmış tozların özellikleri [1].

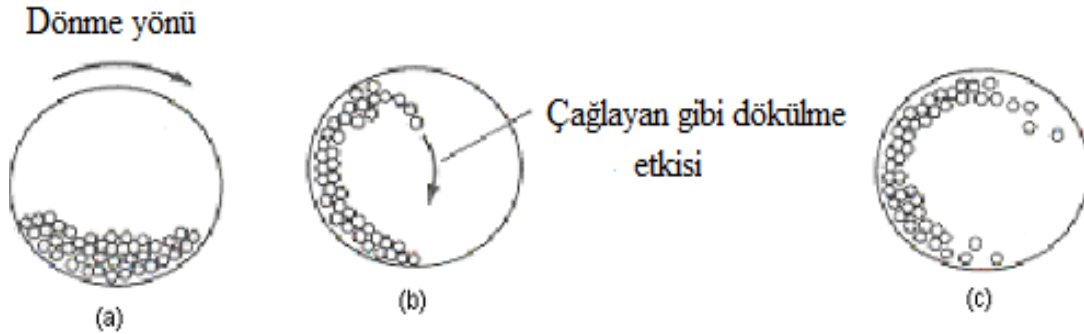
Öğütme için bilyalı değirmen ve çubuk değirmen kullanılır. Boyut indirgeme esnasında öğütücünün, malzemeyi kirletmemesine dikkat edilmelidir. Öğütücü malzemeler genellikle yüksek özgül ağırlığa sahiptir. Örneğin alümina, çelik, zirkonya ve mullit yaygın olarak kullanılır. Sementte karbürlerin kullanıldığı öğütücü ortamda kirlenme minimum olmaktadır. Yüksek yoğunluğa sahip öğütücü kullanımı yüksek öğütme oranları verir çünkü öğütücü malzemenin yaptığı etki de büyük olur. Değirmen astarları genellikle sertleştirilmiş kauçuk, poliüretan, yüksek yoğunluklu alümina, porselen, tungsten karbür (laboratuvar öğütücüleri için) veya paslanmaz çeliktir [3].

Çubuk değirmenler, bilyalı değirmenlerden daha verimli olarak büyük partikülleri ( $15 \mu m$ 'den büyük) öğütür. Bilyalı değirmenler de bütün partikülleri aynı derecede öğütür ancak sonuç olarak çok farklı toz partikül boyut dağılımı söz konusudur. Kuru öğütmede öğütücü maddeler, değirmen hacminin % 50'sini kaplar. % 25 hacmi de öğütülecek olan tozlar doldurur. Sulu öğütme için bu oran % 30-40'lara çıkmaktadır. İşlem sırasında tozun katılaşmasını önlemek için ve öğütmeye yardımcı olmak için düşük miktarlarda (ağırlıkça ~% 1), stearik asit veya folik asit ilave edilir. Yaş öğütmede şarj edilen tozlar alkol, aseton veya su gibi inert (soy) bir sıvının içinde



asıllı kalır. Yüksek viskoziteye sahip süspansiyonlar düşük öğütme oranları verirken, katı içeriği düşük karışımlarda değirmen astarında ve öğütücü malzemelerde aşınma oranında artış görülmektedir [3].

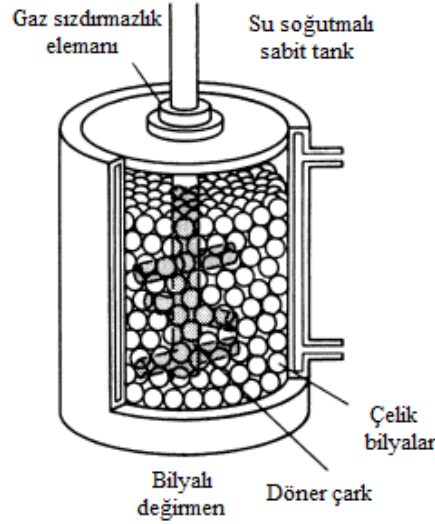
Gerek çubuk gerekse bilyalı değirmende ekipmanların ömrü çubukların veya bilyaların hızına bağlıdır ve prosesin verimliliğini de etkilemektedir (Şekil 2.3). Bilyaların (veya çubukların) dönüş sırasında en üst noktadan, öğütülecek malzemenin üzerine düşmesi gerekmektedir ( Şekil 2.3b). Eğer değirmen çok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



Şekil 2. 3. Partikül ufalanması ve verimliliğinin kontrolü ile ilgili değişkenler. (a) Düşük hız, (b) Optimum hız, (c) Yüksek hızda dönen değirmen içindeki bilyalar (ve çubuklar).

Bir diğer aygıt ise yüksek enerjili atritör tipi bilyalı değirmendir. Bu değirmenin içerisinde yaklaşık 250 rpm hızında dönen yılbaşı ağacının geometrisine benzer bir çark ve öğütücü ortam olarak bilya içeren sabit bir tank ( $\sim 0,004$  ile  $0,4 \text{ m}^3$  veya 1 ile 100 galon hacmine sahip) bulunmaktadır. Öğütücü malzeme, seramik malzemeye etki ederek toz hale gelmesine (pulverize) sebep olur. Isı üretiminden dolayı değirmenin haznesine su soğutması uygulanır. Partikül boyut kontrolü geleneksel bilyalı değirmen gibidir. Bilyaların kinetik enerjileri, kaplama malzemesinin

kırılması için gerekli olan kırılma kuvveti hakkında bize bilgi vermektedir. Şekil 2.4'te yüksek enerjili atritör tipi bilyalı değirmenin şematik gösterimi mevcuttur [3].



Şekil 2.4. Yüksek enerjili atritör tipi bilyalı değirmenin şematik gösterimi [3].

Pulverize olmuş malzemelerin yeni oluşan yüzeyleri çok aktiftir, öyle ki bunlar birbirleriyle aglomere olma yoluna giderek prosesin verimliliğini azaltır. Eser miktarlarda, ağırlıkça % 0.1'den daha az alkol gibi organik ilaveler katılarak aglomerasyon azaltılır ve öğütme verimi artırılır. Yeni oluşan partiküllerin aktif yüzeyleri çevre ile veya sinterleme gibi daha ileri bir proses ile yeni reaksiyonlar oluşmasına neden olabilir. Kritik partikül tane boyutu, proses esnasında partiküllerin ufalanmasından ziyade partiküllerin birbirine bağlanması ile sonuçlanacağından prosesin sonunda tayin edilir. Daha ileriki aşamalarda öğütme meydana gelmeyecektir ve genelde öğütme işleminde yaklaşık partikül boyutu 5 µm ile sınırlandırılır [3].

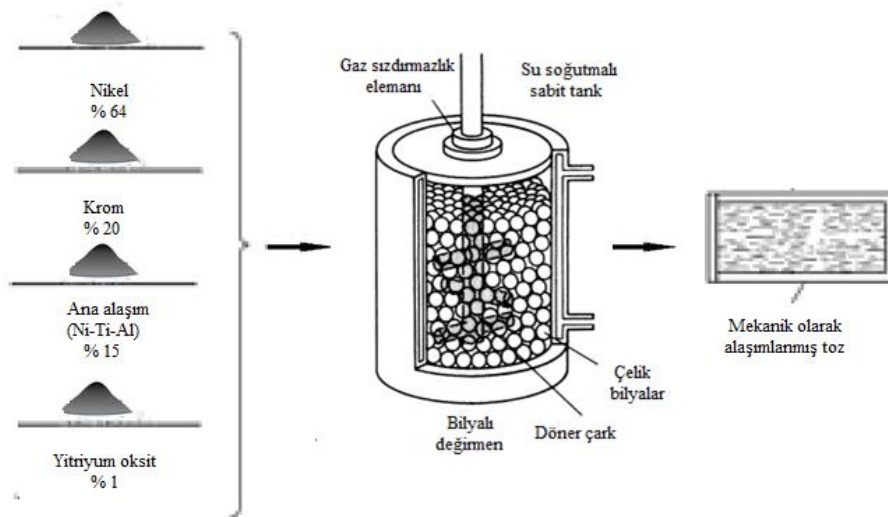
Öğütme işleminde öncelikli amaçlar şunlardır:

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

Değirmenle öğütme prosesinde üç ana aşama vardır. Başlangıçta agregaların boyutlarını hızlı bir şekilde indirgeme, tek tek partiküllerin kırılmaları ve en sonunda da uzayan değirmen işlemiyle birlikte çok küçük tanelerin yeniden aglomere edilmesidir. Başlangıçta 10-15 mikron olan agregalar işlemin sonunda 0,1 mikron toz boyutuna kadar öğütülür [3].

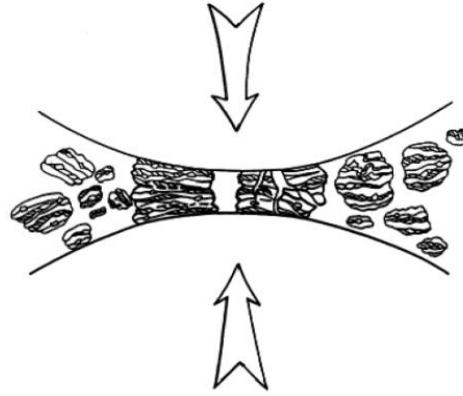
### 2.1.3. Mekanik alaşımlama (M/A)

Yüksek enerjili atritör tipi değirmenlerde öğütme işleminin yanı sıra mekanik alaşımlama adı verilen proste uygulanmaktadır. Mekanik alaşımlama başlangıçta elementsel formda olan tozlardan dengede ve dengede olmayan fazların her ikisinin de sentezlenmesinde kullanılan yararlı ve kolay bir tekniktir. Ekonomik bir proses olmakla beraber önemli teknik avantajlara da sahiptir. En önemli avantajı normal olarak birbirine karışmayan, diğer tekniklerle üretilemeyen yeni alaşımların üretilebilmesini mümkün kılmasıdır. Mekanik alaşımlama literatürde tozların (farklı metaller veya alaşımlar\bileşikler) birlikte karıştırılarak öğütülmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır. Bu proste malzeme transferi ile homojen bir alaşım elde edilir. Şekil 2.5'te mekanik alaşımla prosesinin şematik gösterimi yer almaktadır [4].



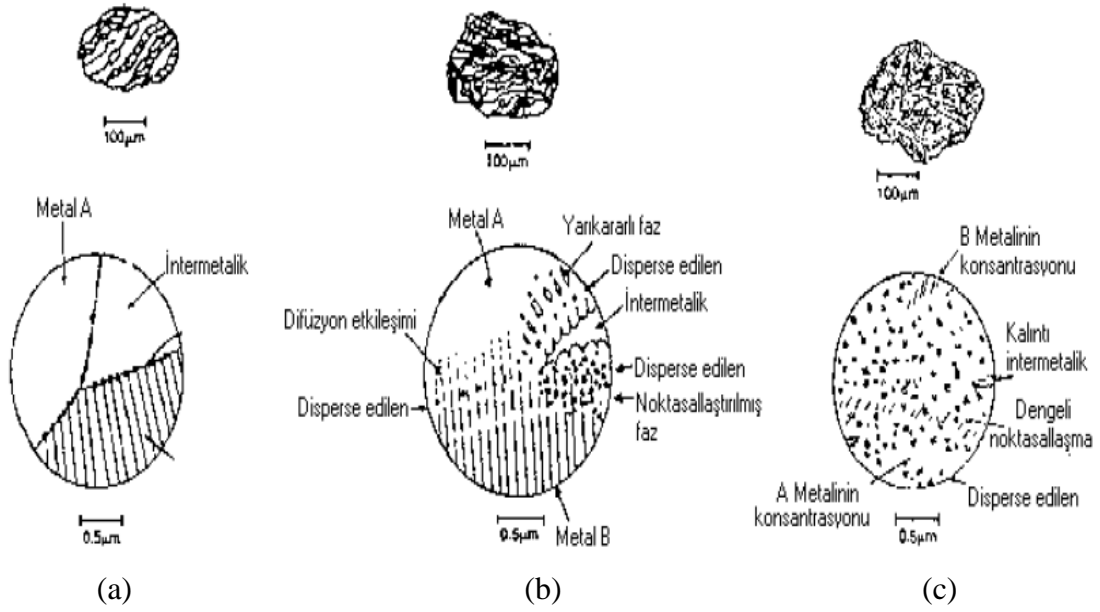
Şekil 2.5. Mekanik alaşımlama (M/A) prosesinin şematik gösterimi [4].

M/A, tekrarlı deformasyon-kaynaklanma-kırılma mekanizması yoluyla homojen alaşım elde etmek için malzeme transferini kapsayan toz karışımlarının birlikte öğütülmesi işlemidir. İki çelik bilyanın çarpışması esnasında tozların bir kısmı bu bilyaların arasında kalır. Tipik olarak, toplam ağırlığının 0,2 mg'si her çarpışma esnasında bilyaların arasına hapsolür. Bilya-toz-bilya ve bilya-toz-kap duvarı çarpışmalarında ve parçacık kırılmalarında temiz yüzeyler ortaya çıkmaktadır. Şekil 2.6'da mekanik alaşımlama sırasında bilya-toz-bilya çarpışması şematik olarak gösterilmiştir [5].



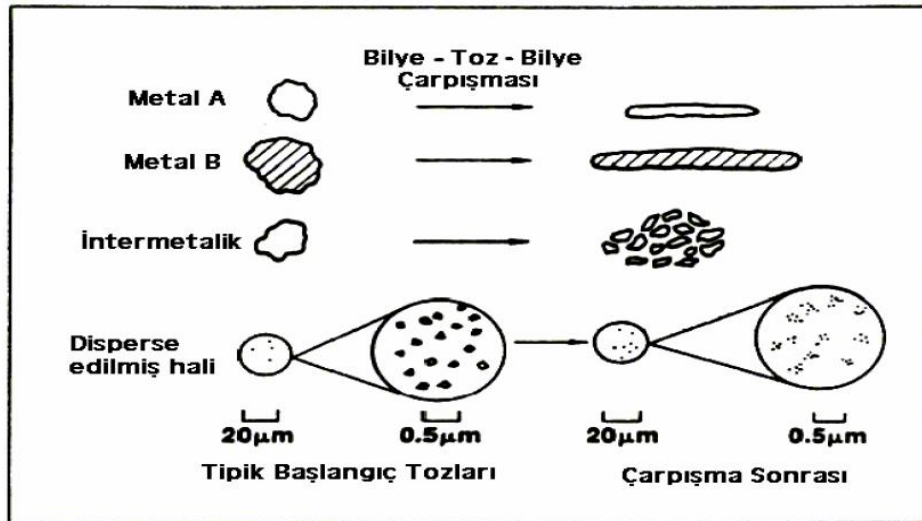
Şekil 2. 6. Mekanik alaşımlama sırasında bilya-toz-bilya çarpışması.

Başlangıç aşamasında, şiddetli bir soğuk kaynaklanmadan dolayı başlangıç toz parçacıkları katmanlaşır (Şekil 2.7a). Daha sonraki aşamada hızlı kırılma sırasında, kırılma ve soğuk kaynak daha ince kompozit parçacıkların oluşmasına neden olur (Şekil 2.7b). Bu safhada, helezonik lameller, parçacıklar içinde görülebilir. Hafif soğuk kaynak sırasında, lamel alanı 1  $\mu\text{m}$ 'den daha küçük, lameller daha ince ve daha helezonik hal almaktadır (Şekil 2.7c). Bu aşama sonunda işlem tamamlanmış ve parçacıklar son derece deforme edilmiş yarı kararlı yapıda olmaktadır.



Şekil 2. 7. M/A safhaları. (a) Soğuk kaynaklama, (b) Kırılma , (c) Yeniden kaynaklanma

Öğütmenin başlangıcında tozlar yumuşak olduğu için birbirleriyle kaynaklanma ve büyük tanecik oluşturma eğilimindedir. Toz tanecik boyutları başlangıç tozların yaklaşık 3 katı kadardır. İşlem devam ettikçe tozlarda deformasyon sertleşmesi nedeniyle kırılmalar olmaktadır. Şekil 2.8’de M/A’da kullanılan başlangıç tozları ve deformasyon özellikleri görülmektedir.

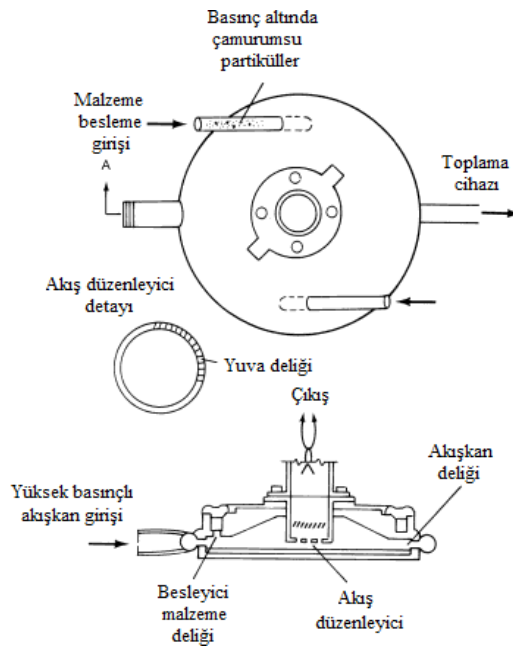


Şekil 2. 8. M/A'da kullanılan elementel başlangıç tozlarının ve deformasyon karakteristiklerinin şematik gösterimi [5].

Mekanik alaşımlamada toz morfolojisi kullanılan tozun özelliklerine ve aşağıdaki parametrelere bağlıdır [2].

- Değirmenin dönme hızı,
- Öğütme zamanı,
- Başlangıç tozlarının boyutu,
- Farklı partikül boyut dağılımına sahip tozların oranlarına.

Mekanik alaşımlamanın yapıldığı yüksek enerjili atritör tipi değirmenlerde bazı aşınma problemleri meydana gelebilmektedir. Bu problemlerin üstesinden akışkan enerjili ve kesici değirmenler kullanılarak gelinebilir. Bu cihazların çalışma prensibi aslında aynıdır. Malzeme, gaz veya sıvının oluşturduğu akışkan kuvvet ile birleşir. Her bir partikül bir başka partikül ile çarpışır ve birbirini aşındırır. Yüksek hızlarda değirmen duvarlarına temas ettiğinden, az miktarda kirlilik ürünleri oluşur. Bu prosesteki ana problem akışkan gaz ve sıvı içerisindeki ince partiküllerin dağılmasını sağlamaktır. Bunun için gerekli olan filtreleme sisteminin eklenmesi de öğütme işleminde karmaşıklığa neden olur. Şekil 2.5'te akışkan enerjili değirmene ait anahtar bileşenler verilmiştir [3].



Şekil 2. 9. Akışkan enerjili değirmene ait anahtar bileşenler [3].

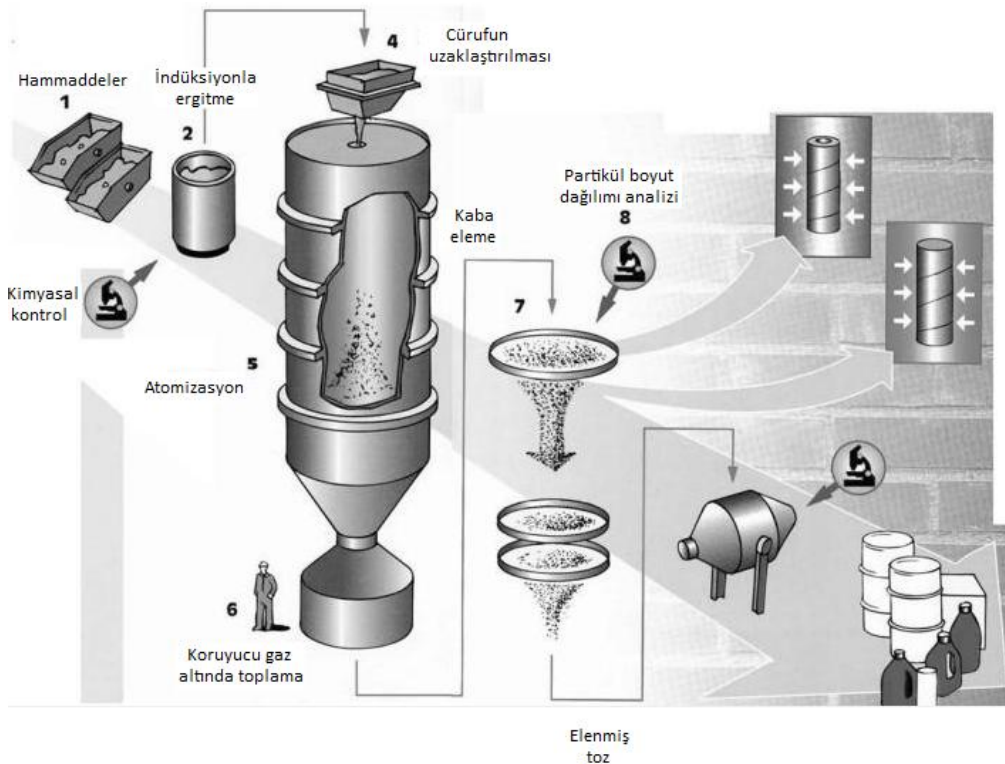
## 2.2. Atomizasyon

Atomizasyon, ergimiş metal damlalarının birbiri içerisinde veya katı bir yüzeye temas etmeden önce küçük damlacıklar halinde dağılması ve hızlıca soğuması işlemidir. Bu metotta temel prensip, ergimiş metali, ince akışlı ve yüksek enerjili gaz veya sıvı etkisine maruz bırakarak parçalamaktır. Hava, azot ve argon genel olarak kullanılan gazlardır. Sıvı olarak ise sıklıkla su kullanılmaktadır [6].

Atomizasyon genelde metal tozu üretiminde kullanılan en yaygın toz üretim yöntemidir. Bu üretim tekniği üç ana bölüme ayrılır. Bunlar;

- Ergitme
- Atomizasyon (Eriyik metal damlalarını daha küçük boyutlarda parçalamak)
- Katılaşma ve soğuma

Şekil 2.10'da atomizasyon prosesine ait çeşitli bileşenler yer almaktadır.



Şekil 2. 10. Atomizasyon prosesinin ayrıntılı gösterimi [3].

Atomizasyon prosesi dört ayrı kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar;

- Su atomizasyonu yöntemi,
- Gaz atomizasyonu yöntemi,
- Santrifüj yöntemi,
- Döner elektrot (REP) yöntemi,
- Vakum atomizasyon yöntemi,

Termal sprey tozu üretimi için, bu kategoriler içerisinde sadece gaz ve su atomizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Partikül boyutu 10 ile 250  $\mu m$  arasında değişmektedir. Gaz ve su atomizasyonun da genel prensip devamlı akış halinde olan sıvı metal damlacıklarını kendi içerisinde gaz veya su akışı ile parçalamaktır. Proses parametrelerinin değişimi, partikül morfolojisinin ve partikül boyutunun değişmesine izin verir [3].

### **2.2.1. Su atomizasyonu**

Su atomizasyonu 1600 °C'nin altında ergiyen metallere elementel ve alaşım toz üretimi için en çok kullanılan tekniktir. Su atomizasyonu serbest akışlı ve düzensiz şekilli tozların üretilmesinde kullanılan en ucuz ve en uygun yöntemdir. Demir, paslanmaz çelik ve diğer tozların üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır [6].

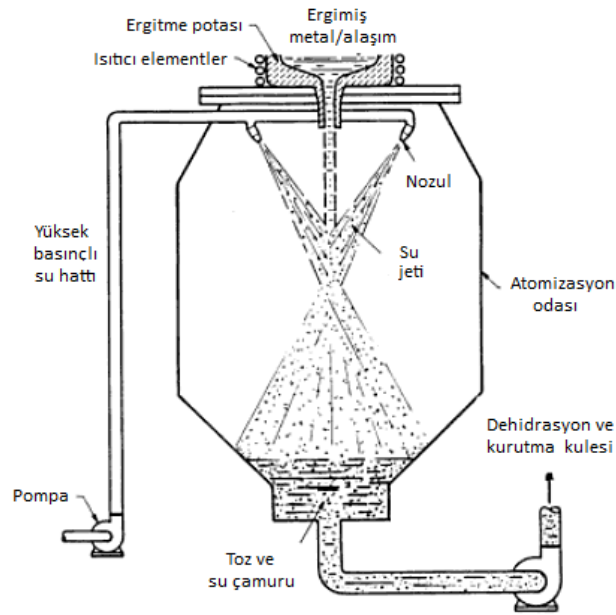
Su direk olarak tekli jetler, çoklu jetler veya halka şeklindeki aparatlar yardımı ile verilmektedir. Su atomizasyonu prosesi ile gaz atomizasyonu prosesinin, hızlı soğutma ve farklı akışkan özellikleri dışında benzer yönleri vardır. Su atomizasyonunun en önemli dezavantajı yüksek sıcaklıklarda redüklemeyi sağlayan maddelerin ortamdan ayrılması ve bundan dolayı su atomizasyonu ile üretilmiş tozların yüzeyinde oksitlerinin oluşumuna neden olmasıdır [6].

Su atomizasyonu prosesi 5 kademedir oluşmaktadır. Her bir kademe, üretilen son ürün üzerinde önemli bir davranışa sahiptir.



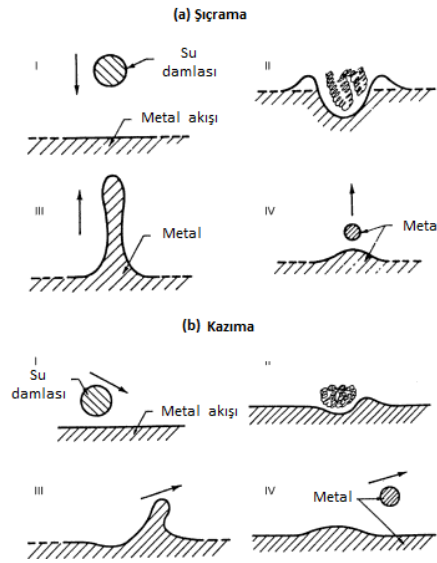
- Ergitme,
- Atomizasyon,
- Kurutma,
- Eleme,
- Tavlama.

Şekil 2.11’de su atomizasyonu prosesinin şematik gösterimi yer almaktadır. Yüksek hızlı su jeti, ergiyik akışına ters yönde etki ile parçalanmalara ve hızlı katılışmaya yol açar. Sonuç olarak partikül şekli düzensiz olur. Tozun yüzey dokusu oksitlerden dolayı pürüzlüdür. Çünkü çok hızlı olarak ısı açığa çıkmaktadır. Atomizasyon jeti tipleri, jetin akış açısı ve suyun hızı partikül boyutu ve partikül şeklini kontrol etmek için önemli faktörlerdir [6] .



Şekil 2. 11. Su atomizasyonu prosesinin şematik gösterimi [3].

Su atomizasyonunda partikülün şekillenmesi için sunulmuş iki mekanizma vardır (Şekil 2.12). Bunlar; sıçrama (splash) ve kazıma (scrape) parçalanma modelleridir. Sıçrama modelinde bir su damlacığı, ergimiş metal akışı ile çarpışarak, ergimiş metalden bir parça dışarı atar. Yüzey geriliminin düşmesiyle beraber yeni bir metal damlacık oluşur (Şekil 2.12a) Kazıma modelinde ise bir su damlası, sıvı metal akış yüzeyinden bir parça kesilir ve sıvı yüzeyinden alınarak küresellerin oluşması sağlanır (Şekil 2.12b) [3].

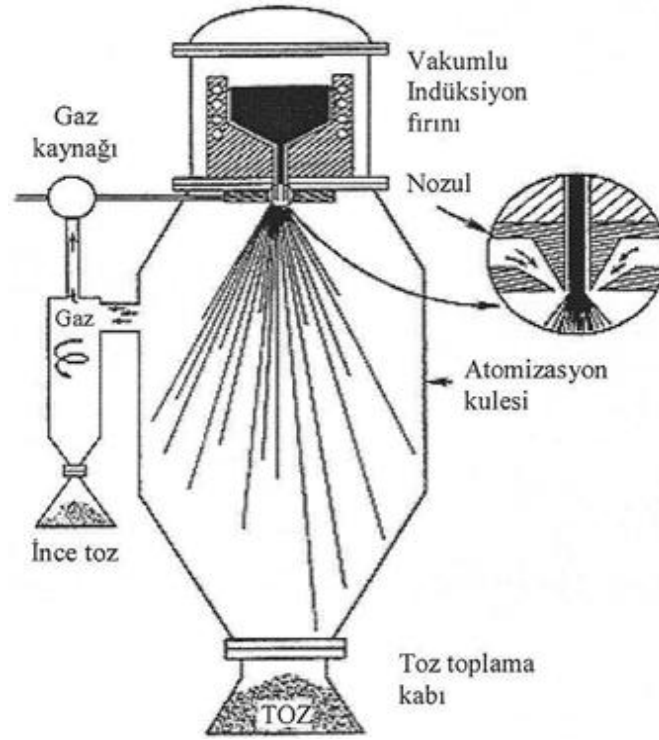


Şekil 2. 12. Su atomizasyonu prosesinde partikül oluşum mekanizmaları (a) Sıçrama (splash) modeli (b) Kazıma (scrape) modeli [3].

Su atomizasyonu ile üretilen tozlar genelde 150 ile 400  $\mu\text{m}$  arasındadır. Bu aralık çeşitli atomizasyon değerlerinin değişimi ile 10  $\mu\text{m}$ 'ye indirgenebilir. Örneğin su basıncı, su nozullarının yapılandırılması ve sıvı metal tünelinin geometrisi son toz oluşumunda önemli rol oynar. Su atomizasyonu ile üretilmiş termal sprey tozları eğer yüksek oksijen içeriğine sahipse, mutlaka redüksiyon aşamasından geçmelidir. Yüksek oksijen içeriğine sahip nikel ve kobalt esaslı tozlarının su atomizasyonu ile üretilmesi termal sprey uygulamaları için aşırı derecede zararlıdır [3].

### 2.2.2. Gaz atomizasyonu

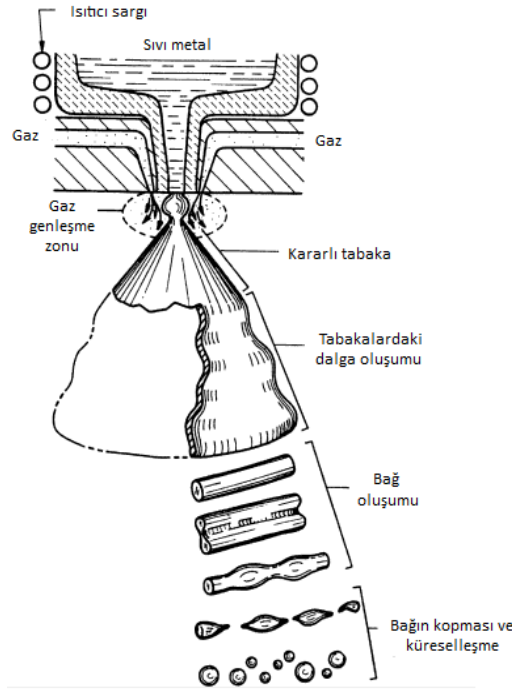
Basıncı gaz ile atomizasyon da prensip olarak su atomizasyonu yöntemine benzer, ancak burada akışkan olarak su yerine gaz kullanılır. Sistemin birbirine nozul ile irtibatlı düşey olarak üst üste bulunan iki odası vardır. Üstteki odada sıvı metal potası bulunmakta, alttaki odada ise atomizasyon işlemi yapılmaktadır. Her iki oda da vakum pompasına bağlantılı olup oksidasyonu engellemek için işlem vakum altında yapılmaktadır. Basıncı gaz tüpünden boru ile nozula ulaşan gaz potadaki sıvı metali beraberinde sürükleyerek atomizasyon odasına pulverize ederek dağıtır. Soğuyan metal tozu bu odanın tabanındaki bir hazne içinde toplanır. Pulverize edilen metal tozlarının birbirine yapışmaması, şekillerinin bozulmaması için atomizasyon odasının boyutları dikkatli seçilmelidir [7].



Şekil 2. 13. Gaz atomizasyonu prosesinin şematik gösterimi [7].

Gaz atomizasyonu hava, buhar, azot, argon veya helyum ile gerçekleşir. Tozun oldukça temiz olması (100 ppm civarında oksijen) gerekir. Titanyum ve titanyum alaşımları gibi reaktif malzemeler gaz atomizasyonu yöntemiyle üretilirler. Bu ürünler genellikle küresel şekilli olup su atomizasyonu ile üretilenlerden daha küçük partikül boyutunda olurlar. CoCr-esaslı, NiCr-esaslı, Ni-esaslı, Cu-esaslı, çinko, alüminyum, paslanmaz çelik (38 ile 150  $\mu\text{m}$  boyutuna kadar), Ni-esaslı süperalaşımlar ve 75  $\mu\text{m}$ 'den küçük boyutlu MCrAlY alaşımları bu yolla atomize edilir [3].

Şekil 2.14'te gaz atomizasyonu prosesinde gaz/metal etkileşimi gösterilmiştir. Başlangıçta kararlı haldeki sıvı metalin buharı, gaz etkisi ile dalgalı bir yapı gözlenir. Sonrasında bu dalgalı yapıda bağlanmalar oluşur. Son olarak ise damlacıklar halinde karmaşık bir yapı oluşur.



Şekil 2. 14. Gaz atomizasyonu prosesinde partikül oluşum mekanizması [3].

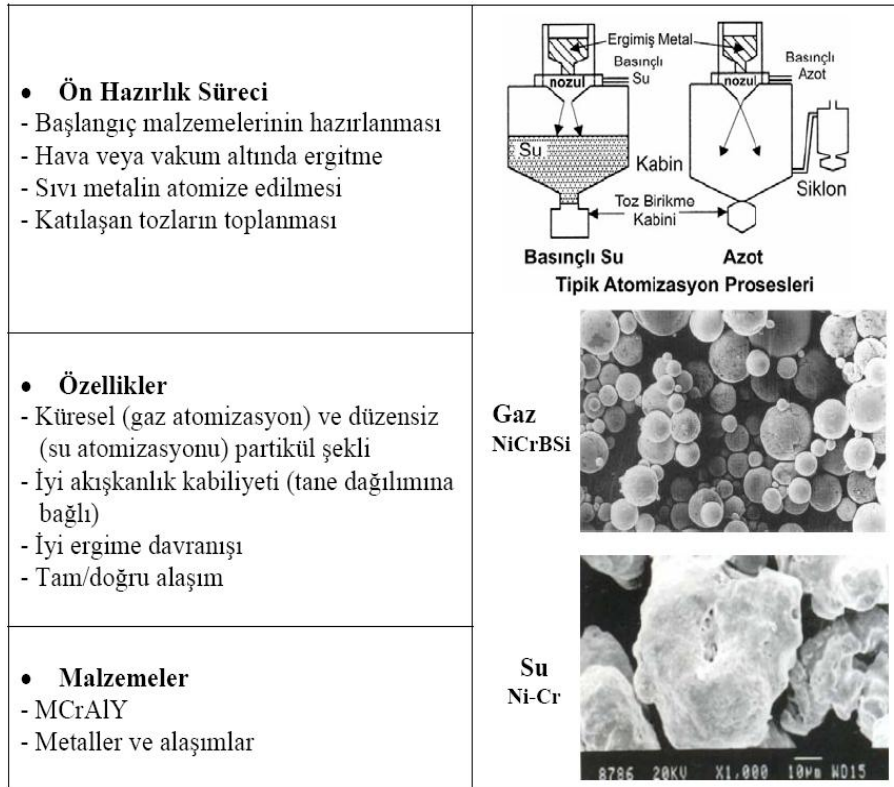
Temiz ve küresel morfolojik yapıda toz üretilebilmesi en önemli avantajıdır, çünkü bunlar toz karışımını, tozun akış karakteristiklerini ve oksit içermeyen metalik bağlı kaplamaların yapılabirliğini etkiler. Oluşan yapı hızlı soğumadaki yapıya benzer. Su atomizasyonunda partiküller  $10^4$ 'ten  $10^6$  C/s' ya varan hızlarda soğutulurken bu değer gaz atomizasyonunda ise  $10^3$ - $10^5$  C/s civarındadır. Her iki proses de sıvı veya gaz ortamdan soğumaya bağlıdır. Bundan dolayı partikül boyutuna bağlıdır. Bu nedenle, örneğin helyum gibi yüksek termal iletkenliğe sahip su verilen 10 mikron boyutlu partiküller için soğuma hızı  $10^7$  C/s mertebelerinde olabilir. Böylece kaplamanın kristal yapısı yeni alınmış tozlarınkı ile benzerlik gösterecektir. Kristalin yapıda toz üretilir. Öğütülen ve kırılan tozlar püskürtme prosesi sırasında erirler ve sonrasında soğurlar [3].

Her bir metal ısıtıcının ergitme boyutu, 44 ile 1100 lb (20-500 kg) arasında değişebilir. Ergitilen potanın akış oranı saflık derecesini de bildirir. Metalin gaz atomizasyonu sırasındaki akış hızı 20 kg/dk'den 60 kg/dk arasındadır. Çok küçük partiküller için geçen toplam zaman 30 saniyedir. Toz, ünite içinde sürekli olarak gidip gelir. Bir gaz atomizasyonu ünitesi tipik olarak 4,5 m yükseklikte ve 1,25 m çapında olmalıdır. Kapalı bir sistemde metal akıntısına kapılmadan önce gaz 1

mm'den 10 mm'ye ilerlerken, bunlar gerçekleşir. Açık bir sistemde ise bu mesafeler 30-150 mm'dir [3].

Bir atomizasyon cihazı için birçok çalışma koşulu deneysel olarak belirlenmiştir. İnce taneli partiküller metal akışı içinde dağıtılırlar. Su atomizasyonu 30 MPa'dan 60 MPa'a kadarki su basınçlarında gerçekleştirilir. Su akış hızı 40-150 m/s, akış oranı da 90 kg/dak'dır. Bir diğer önemli parametre de su/metal oranıdır, bunun da normal oranı 4-10 L/kg arasındadır. Gaz atomizasyonunda gaz kullanım oranı 0,5-2 m<sup>3</sup>/kg arasındadır, azot veya havanın basınçları da 1,4'ten 4,2 MPa'a kadardır. Gaz akış hızı 50-150 m/s mertebesindedir [3].

Atomizasyon yöntemleri arasında termal sprey kaplama endüstrisinde en çok kullanılan toz üretim yöntemleri su ve gaz atomizasyon prosesleridir. Su ve gaz atomizasyon proseslerinin genel özellikleri, hazırlama süreçleri, üretilen tozların genel karakteristikleri, bu proseslerle üretilen bazı tozlar ve gaz atomizasyonu ile su atomizasyonu ile üretilmiş tozların SEM resimleri Şekil 2.15'te verilmiştir.



Şekil 2. 15. Su ve gaz atomizasyon yöntemi ile üretilen tozların özellikleri ve SEM resimleri [1].

## 2.3. Kimyasal Yöntemler

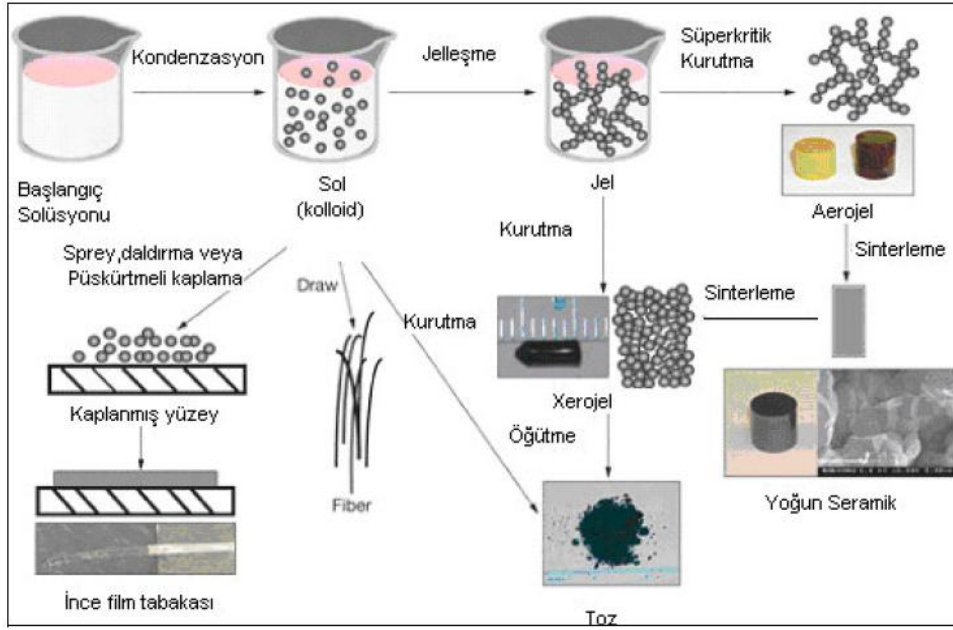
Kimyasal yöntemler ile termal sprey tozu üretimi aşağıdaki prosesler ile yapılmaktadır.

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

### 2.3.1. Sol-jel

Sol-jel prosesi seramik tozları ve özellikle oksitlerin üretiminde kullanılan bir kimya mühendisliği prosesidir. SOL'un anlamı kimyasal bileşenlerin başlangıç solüsyonunu ifade eder ki, işlemin sonunda tozlar buradan imal edilir. JEL ise seramik malzemenin son ürününü ifade eder. Metaller, ayrı, birbirinden bağımsız partiküller oluşturmak amacıyla solüsyonların (çözeltilerin) birbirleriyle karıştırılması esasına dayanır. Unutulmamalıdır ki, partiküller çözeltiden çökelti oluşturarak elde edilmez, aksine sıvı içinde asılı durup zamanla birbirlerine doğru toplanırlar. Bu yöntemle üretilen seramik tozları; kromya, alümina ve stabilize edilmiş zirkonya'dır [3].

Başlangıçta hammadde olarak inorganik metal tuzları ve metal alkoksitler gibi metal organik bileşikler kullanılır. Sol-jel prosesinde hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonu sonucu "sol" yapısı elde edilir. Şekil 2.16'da görüldüğü gibi Sol'un farklı prosesleri ile seramik malzemenin değişik formları oluşturulabilir.

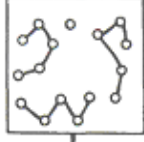
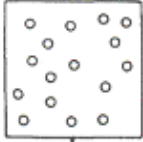






Şekil 2. 16. Sol-jel tekniği ile toz üretiminin şematik gösterimi [8].

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

- Düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bu açıdan yüksek enerji gerektiren reaksiyonlardan daha ekonomiktir.
- Önceden belirlenen boyut ve morfolojilerde tozlar üretilebilmektedir. Gerekli boyutlarda çok fazla miktarlarda toz imalatı yapılabilmektedir. Termal püskürtme tozlarına bakıldığında küresel şekilli tozlar burada rutin olarak üretilmektedir ki, bu da kaplanacak tozların kolayca akışını sağlar.
- Toz kompozisyonu kolayca kontrol edilebilir, örneğin çok bileşenli tozlar üretilebilir. Ayrıca ürün içindeki gözenek yapısı da partiküllerin aglomere olması nedeniyle kontrol edilebilir.
- Proses, çözelti kimyası metotlarıyla gerçekleştirilir. Bu teknik toz harmanlama, karıştırmayla kıyaslandığında çok uygun kalmaktadır. Zararlı uçucular, tozlar ortaya çıkmaması diğer bir avantajıdır, toksit veya çevreye zararlı malzemeler üretilmemiş olur [3].

Sol-jel yöntemi ile üretilen bir tozun üretimi Şekil 2.17’de gösterilmiş ve üretim aşamaları aşağıda listelenmiştir.

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

Şekil 2. 17. Sol-jel prosesinin üretim aşamaları ve proses esnasında gözlemlenen yoğunluk değişimi [3].

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

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

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



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

Aşama-5: Kalan çözücü uzaklaştırılır ve JEL final tozu vermek üzere kalsine edilir. Bu son sıcaklık geleneksel metotların sıcaklığından düşüktür. Örneğin, silika 600 °C'den 1000 °C'ye kadarki sıcaklıklarda kalsine edilir [3].

Cam ve seramik sistemlerin büyük bir kısmında kolayca ve uygun maliyetle bulunabilen ve sentezlenebilen II., III. ve IV. Grup metallerin alkoksitleri kullanılır. Tablo 2.2'de jel sistemlerinde kullanılan alkoksitlerin başlangıç metaline bağlı olarak listesi verilmiştir [8].

Tablo 2. 2. Sol-jel yönteminde kullanılan başlangıç malzemeleri [8].

Sıra No.	Metal	Metal Alkoksiti(OR) <sub>n</sub>
1	Si	Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
2	Al	Al(O-iso C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> , Al(O-sec C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
3	Ti	Ti(O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> , Ti(O-iso C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Ti(O-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> , Ti(O-C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>
4	B	B(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
5	Ge	Ge(O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>
6	Zr	Zr(O-iso C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>
7	Y	Y(O-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>

Şekil 2.18'de sol-jel prosesi ile üretilmiş Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> tozunun SEM görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 2. 18. Sol-jel prosesi ile üretilmiş  $Y_2SiO_5$  tozunun SEM görüntüsü.

### 2.3.2. Püskürtme-kurutma

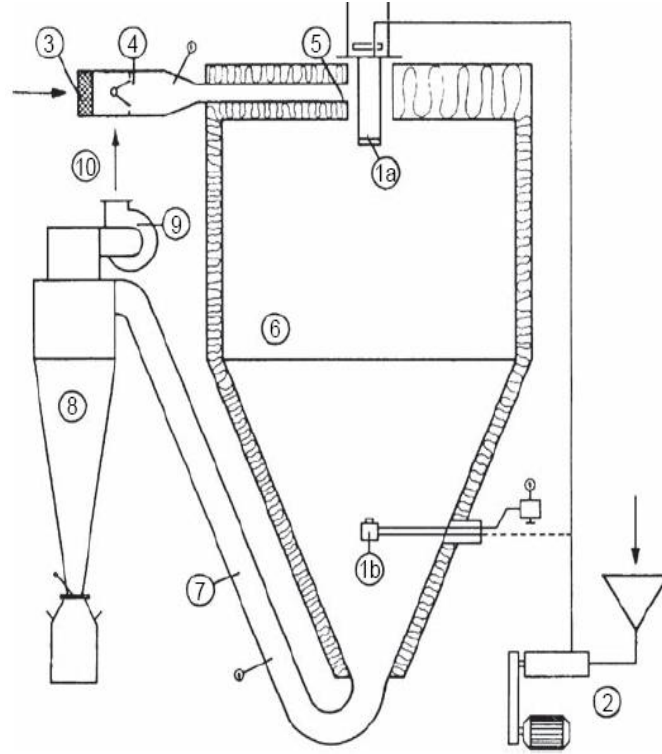
Püskürtme-kurutma tekniği kimi zaman aglomerasyon olarak da ifade edilir. Bu teknik birçok malzemenin aglomere edilmesine izin vermektedir. Püskürtme-kurutma toz üretim tekniği ile aşağıdaki malzemelerin üretimi yapılabilmektedir [2].

- Metaller (molibden gibi),
- Oksitler ve oksit alaşımları ( $CrO_2+TiO_2$  veya  $ZnO+Al_2O_3$  gibi),
- Nitratlar ve nitrat oksit karışımları ( $Si_3N_4+ Al_2O_3+Y_2O_3$  gibi),
- Sermetler ( $TiC+Ni$  veya  $WC-Co$  gibi).

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

Püskürtme-kurutma prosesinde başlangıçta partiküller organik bağlayıcı ve su içerisinde dağıtılarak aglomere edilir ve çamur kıvamında bir yapı oluşturulur. Pompa (2) bu çamuru santrifüj atomizörün (1a) içerisine veya bir nozul atomizörün (1b) içerisine besler. Atomize edilmiş çamur kıvamındaki yapı temizlenmiş (3) ve ısıtılmış (4) bir gazın buharı ile kurutulur ve damlacıkların nemi oda içerisinde partiküllerin uçması esnasında buharlaştırılır (6). Siklon içerisindeki gaz boşaltılır (9) ve ısıtıcıya gönderilerek yeniden kazanılır (10). Son olarakta katı partiküller toz

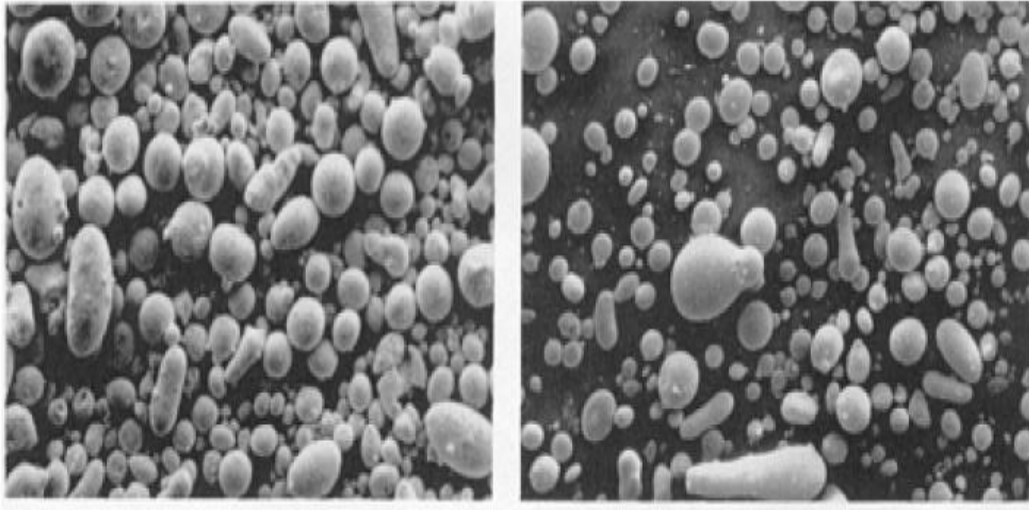
toplayıcı ünitesinde toplanır. Şekil 2.19’da püskürtücü-kurutucu sisteminin şematik olarak gösterimi yer almaktadır [2].



Şekil 2. 19. Püskürtme-kurutma sisteminin şematik gösterimi.(1a) santrifüj atomizörü; (1b) nozul atomizörü; (2) besleme pompası; (3) gaz temizleme filtresi;(4) gaz ısıtıcısı; (5) gaz dağıtıcısı; (6) kurutma odası; (7) ; (8) toz ayırıcısı; (9) aspiratör; (10) gaz çıkış kanalı [2].

Püskürtme kurutma tekniği, 1 ile 10 mikron arasındaki ince boyutlu tozlar aglomere edilir. Toz boyutu, nozul geometrisi ve atomizasyon basıncı değiştirilerek kontrol edilir. Bu yöntemle üretilen toz malzemesinin kimyası homojen değildir. Ancak bu metot, ham madde temininin kolay olması, ucuz olması, küresel morfolojide ve serbest akışkanlığa sahip tozların üretilmesi açısından caziptir [3].

Şekil 2.20 ‘de püskürtme kurutma yöntemi ile üretilmiş ferrit ve zirkonya tozların SEM görüntüleri yer almaktadır.



Şekil 2. 20. Püskürtme-kurutma yöntemi ile üretilmiş tozların SEM görüntüleri. (a) Ferrit, 75x, (b) Zirkonya, 30x

### 2.3.3. Dondurucu kurutma

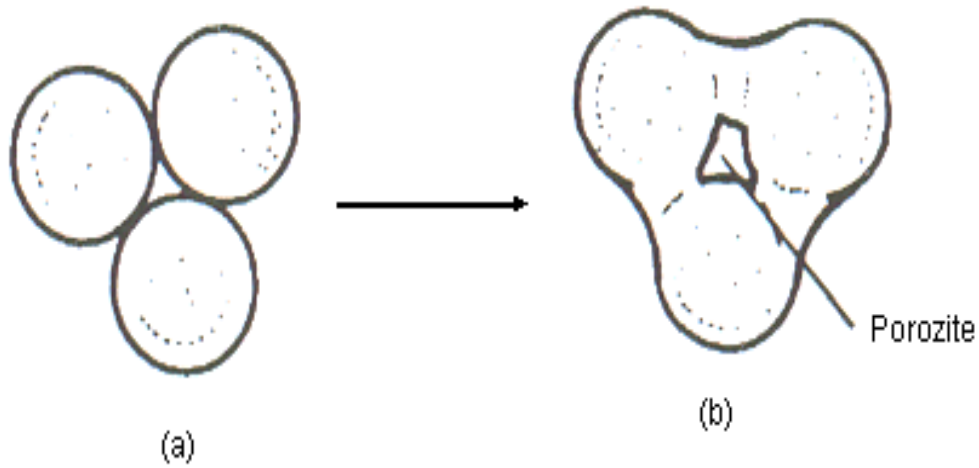
Dondurucu kurutma prosesinde solüsyon kullanılabileceği gibi, üretilecek olan tozların çeşitli bileşenlerini içeren bir emülsiyon da kullanılabilir. Malzeme damlacıkları  $-30^{\circ}\text{C}$ 'deki ( $-86^{\circ}\text{F}$ ) heksan ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) ile karıştırılarak hızlıca soğutulur ve dondurulur. Dondurulmuş olan malzeme sistemden filtrelenerek katı faz formunu alır. Son aşamada ise düşük basınçlarda ve ortam sıcaklığında çözücü buharlaştırılarak süblime olur ve ortamdaki giderilir [3].

### 2.3.4. Aglomerasyon ve sinterleme

Agglomerasyon, partiküllerin daha sıkı bir yapı alması için bir araya getirilmesi, bağlanmasıdır. Bunun için iki metot kullanılır: Bir bağlayıcı kullanılması ve sinterleme. Bunlar sol-jel metodunda da kullanılırlar.

Sinterleme, partiküllerin basınç ve ısı etkisiyle bir araya getirilmesidir. Preslenen malzeme, ergime noktasının altına kadar bir sıcaklığa ısıtılır, bağlayıcı da katılarak, partiküller arasındaki kimyasal difüzyon mekanizmasından yararlanılarak, sinterleme yapılır [3].

Şekil 2.21’de tek tek partiküllerin yaklaşması ve bağlanması gösterilmiştir. Bununla beraber, yapıda bir miktar porozite kalır. Yüksek basma kuvvetleri, yüksek sinterleme sıcaklığı ve daha uzun sinterleme süreleri kullanılarak bu porozite problemi giderilir.

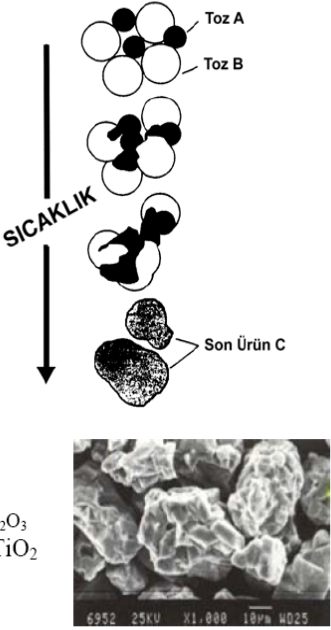


Şekil 2. 21. Partiküllerin sinterlenmesi esnasında meydana gelen fiziksel proses. (a) Partiküllerin bir araya gelerek birbirlerine katılması, (b) Kalan porozite [3].

Bağlayıcı ile tozların birleştirilmesi, alümina-titanya, yitriya-zirkonya vb. gibi farklı malzemelere uygulanabilmektedir. Bağlayıcı malzeme polivinil-alkol veya karboksimetil selüloz gibi organik esaslı olabilir. Partikül boyut dağılımının düzenli olması için, aglomerasyonun başarısı açısından, partiküller elekten geçirilmelidir [3].

Oksitler, karbürler ve sermetler bu yöntemle üretilirler. Bu prosesle üretilen toz partikülleri kısa ve düzensiz morfolojiye sahip olduğundan akıcılığı nispeten zayıftır. Plazma veya alev içerisinde küreselleşme sağlanarak, bu parametre geliştirilebilir. Küreselleşmenin amacı iç porozite oluşumunu önlemektir [2].

Şekil 2.22’de sinterleme prosesinin hazırlık aşamaları, sinterleme prosesi ile üretilen tozlar ve bu tozların özellikleri yer almaktadır.

<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Ön Hazırlık Süreci</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Başlangıç malzemelerinin karıştırılması</li> <li>- Fırına şarj edilmesi</li> <li>- Programlı ısıtma ve soğutma zamanı</li> <li>- Sinterleme</li> <li>- Sinter bloklarının kırılması-öğütülmesi</li> </ul> </li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Özellikler</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Blok şekilli veya parçalı tane şekli</li> <li>- Ergime davranışı tane boyutuna bağlı</li> <li>- Akışkanlık özelliği parça miktarna bağlı</li> <li>- Stabil tane</li> </ul> </li> </ul>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Malzemeler</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Metal-karbürler: WC-Co, CrC-NiCr</li> <li>- Oksitler: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (+TiO<sub>2</sub>)</li> <li>- Metaller ve alaşımlar</li> </ul> </li> </ul>	

Şekil 2. 22. Sinterleme prosesi ile üretilen tozlar ve özellikleri [1].

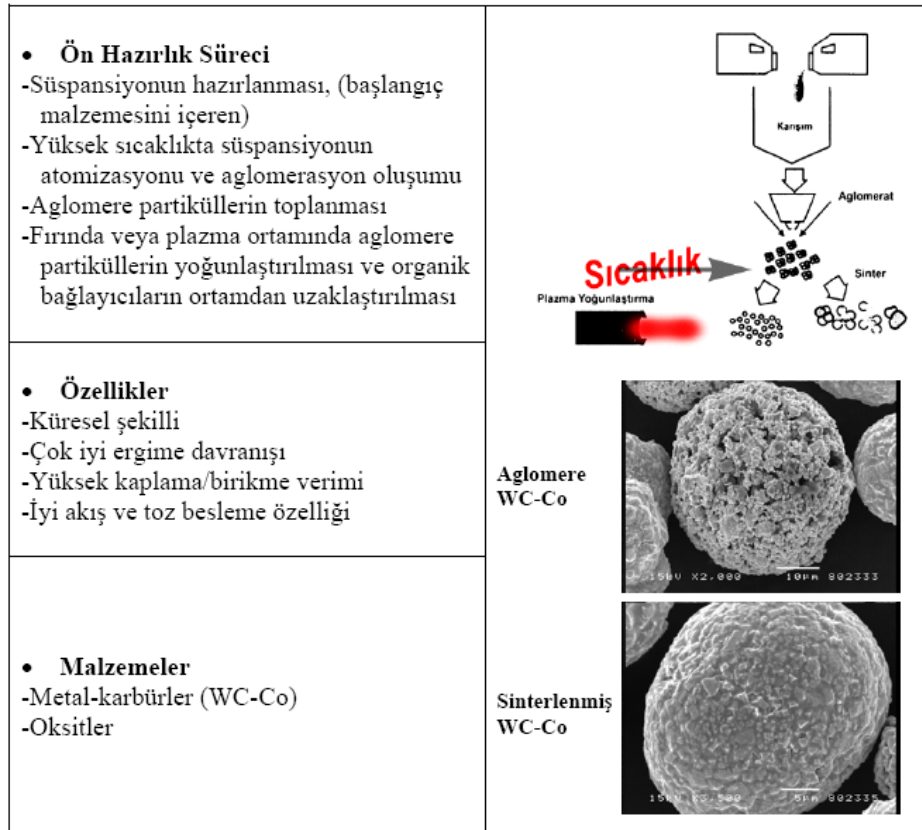
Aglomerasyonda hemen küresel şekil elde edilemez. Global (dünya şeklinde) bir morfoloji elde edilir ki bu, tozun beslenmesini negatif yönde etkiler. Sinterlenmiş tozların teorik yoğunluğu, ergimmiş tozların yoğunluğundan daha düşüktür. Düşük yoğunluklu yapıların çekme mukavemeti de düşük olur. Fakat bunlar tekrar şarjda kullanılırlar; çünkü besleme maliyetleri düşük olacaktır [3].

Küresel formda aglomeratlar şeklinde üretilen tozlar, yoğunlaştırma işlemine tabi tutulur. Bu işlem sinterleme veya plazma yoğunlaştırma olarak iki farklı şekilde uygulanabilir. Yoğunlaştırma sürecinin bir avantajı tozların bir araya getirilmesinde kullanılan organik bağlayıcıların giderilmesine katkı sağlamasıdır [1].

Termal sprey uygulamalarında kullanılacak tozların, aglomerasyon sonrası yoğunlaştırma işlemine tabi tutulması önemlidir. HVOF ve D-Gun gibi yüksek basınç kuvvetlerinin hakim olduğu sprey proseslerinde toz partikülleri, yoğunlaştırma işlemine tabi tutulmadığı zaman kaplama sürecinde aglomeratlar parçalanabilir ve ergitme alevi (hüzmesi) içerisinde dağılabilir. Bu durum kaplama prosesinin birikme verimini azaltır [1].

Aglomere ve sonrasında yoğunlaştırılmış tozlar iyi ergime davranışı ve iyi akışkanlık özelliği gösterir. Başlangıç tozlarına ve kullanılan sisteme bağlı olarak 20 ila 800 µm büyüklüğündeki partiküller aglomerasyonla üretilebilir. Aglomere edilmiş tozlara tipik örnekler Mo, WC-Co, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>'dir [1].

Şekil 2.23'te aglomerasyon ve sinterleme prosesleri ile üretilmiş tozların özellikleri ve SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2. 23. Aglomerasyon ve sinterleme prosesi ile üretilmiş tozların özellikleri [1].

## 2.4. Diğer Toz Üretim Metotları

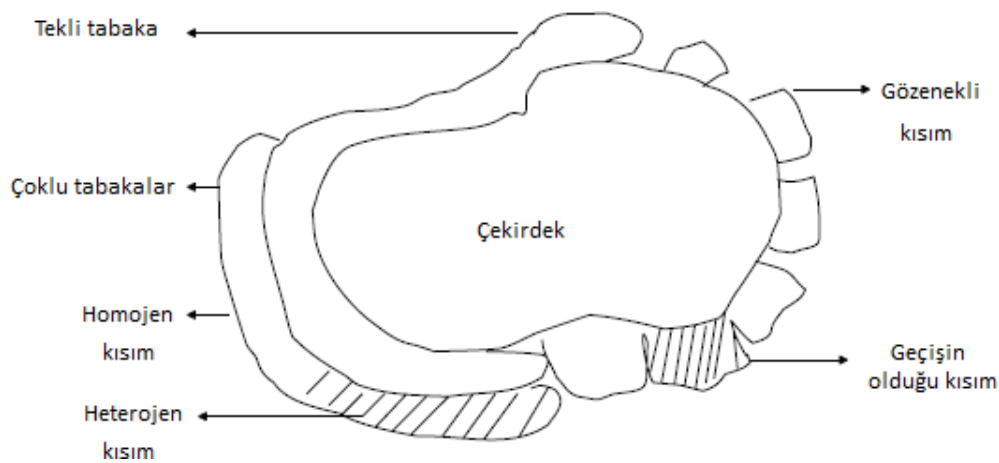
Toz üretim teknikleri istenen fiziksel ve kimyasal özelliklere göre değişmektedir. İstenilen geometri ve kompozisyonda toz üretmek için çok farklı toz üretim teknikleri mevcuttur.

### 2.4.1. Yüzeyi kaplanmış tozlar (cladding)

Nikel ve alüminyum esaslı bağ tabakası malzemeleri kompozit olarak adlandırılır ve iki ana yöntemle üretilirler. Daha önceden tanımlanan aglomerasyon gibi bir prosestir ancak yüzey kaplama tekniği termal sprej sahası içerisindedir. Bir bileşenin partikülleri diğer bir bileşenin üzerine bağlayıcı kullanılarak kaplama yapılır. Örneğin % 5 Al, nikel çekirdek üzerine kaplanabilir veya ağırlıkça % 80 Ni, alüminyum çekirdek üzerine kaplanabilir. Ni-Al kompozit malzemelerin ikinci çeşidi de ön-alaşım olarak tanımlanmaktadır. Bunlar su ve gaz atomizasyonu yöntemleri kullanılarak üretilirler. Örneğin ağırlıkça % 5 Al - % 95 Ni alaşımı bu yöntemle üretilebilir [3].

Bu yöntemle sermet ve kompozit tozları üretilir. Bu teknikle termal sprej toz üretilmesinin temel nedenleri aşağıdaki durumlarla anlatılmıştır [2].

- Çekirdek malzemenin sprej esnasında oksitleyici alev gazlarının etkisine karşı korunması amacıyla, (toz bileşenlerinin yanarak kaybolmasının önlenmesi. Örneğin nikel tozunun grafit ile kaplanması)
- Ekzotermik reaksiyonlarla yapışmanın iyileştirilmesi (Örn. Al çekirdeğinin nikel ile kaplanması)
- Seramik tozlarının metal tabakalar ile kaplanmasıyla ıslanabilirlik ve akışkanlık geliştirilmiş olur.



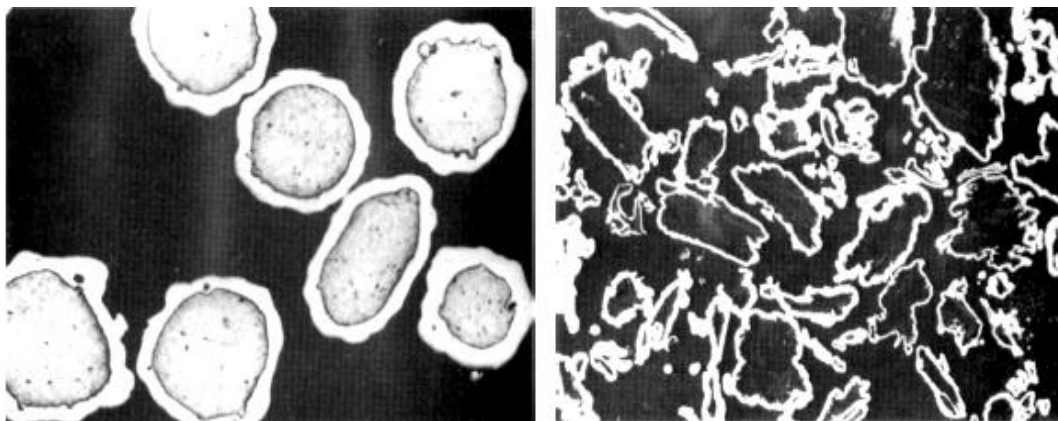
Şekil 2. 24. Yüzey kaplamaya uygun toz partikülünün şematik olarak gösterimi [2].



Kimyasal buhar biriktirme prosesi (KBB), sol-jel ve galvanik proselerle tozların kaplanması mümkündür. Kimyasal yolla toz kaplama uygulaması, teknolojik olarak Ni-Al ve Ni-Grafit tozlarının üretilmesinde kullanılmaktadır. Kaplanan tozda, sarma tabakasının kalınlığı 10 ile 200  $\mu\text{m}$  arasında olabilir. Koruyucu tabaka kaplaması Ni, Co, Cu, Ag ve Mo toz partiküllerinin kaplanmasında kullanılmaktadır [1].

Yüksek sıcaklıkta kullanılan gaz türbinlerinin sızdırmazlık bölgelerinin aşınan kısımlarında bu önemli malzeme sınıfı kullanılmaktadır. Bu malzemelerin operasyon sıcaklığı 650-850  $^{\circ}\text{C}$  aralığındadır. Örnek olarak NiCrAl/bentonit (bentonit silika esaslı bir kildir.) kompozitleri verilebilir. Metal olmayan bir çekirdeğin etrafına metal bir tabaka kaplanarak kompozit bir kaplama malzemesi elde edilir. Çekirdek bentonit tozu nikel alümina sülfat çözeltisi içinde mekanik hareketlendirmeyle asılı durumda bulunur. Nikel indirgenir ve hidrojen baloncukları çıkararak bentonit üzerine biriktirilir. 180 $^{\circ}\text{C}$ 'de 2,4 MPa'lık yüksek-basınçlı otoklavda bu işlem gerçekleştirilir. 1-200 mikron partikül boyutlu bentonit partikülleri çekirdek olarak kullanılır, bunun üzerine 2 mikrondan daha kalın nikel kaplama yapılır. Sonrasında nikel kaplamalar krom ve/veya alüminyum ile alaşım yapılabilir. Partikül çekirdeğinin ortalama çapı 85 mikrondur, kaplamanın kalınlığı 6 mikrondur. Toz kompozisyonu, ağırlıkça %20 bentonit, %5 Cr, %3 Al, %72 Ni'den oluşur. Çekirdek malzemesi grafit veya silikatla termal püskürtme yapılabilir. Bu kaplama sistemlerinin metal olan bileşenleri yüksek sıcaklığa karşı iyi dayanıma sahiptir ve başarılı, özel amaçlı kullanımlar için gözenekli yapıların oluşmasına olanak tanır [3].

Şekil 2.25'te Yüzeyi kaplanmış tozların SEM resimleri görülmektedir.

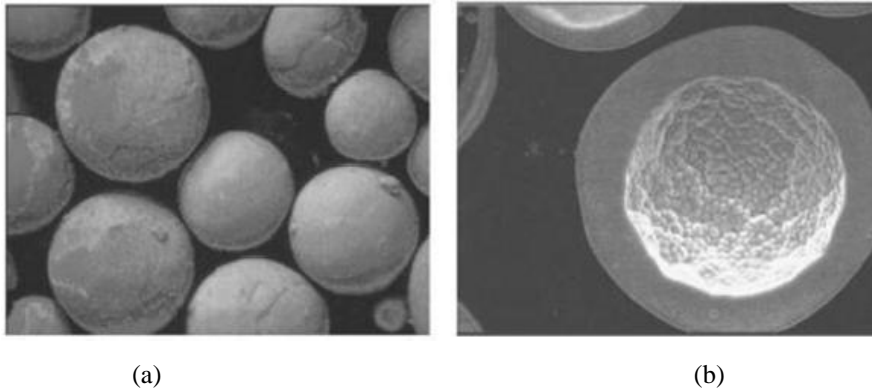


Şekil 2. 25. Nikel esaslı alaşım ile kaplanmış tozlar a) Alüminyum, b) Grafit [2].

### 2.4.2. Plazma füzyonu ve yoğunlaştırma

Plazma füzyon metodu küresel, ortası delikli oksit tozlarını üretmek için tasarlanmış özel bir prosestir, HOSP (hollow-oxide spherical process) prosesi olarak bilinir. Tozlar delikli küresel partiküller oluşturmak için bir ısı kaynağında ısıtılır. Partiküller bir araya toplanır ve sınıflandırılır. Bu yöntem alümina, zirkonya ve krom esaslı seramiklere uygulanır. Bu yolla üretilen tozların akma kabiliyetleri, toz besleme özellikleri iyidir, kimyasal olarak homojendirler. Ergime sıcaklıkları yüksektir, buna rağmen termal püskürtme akışı içine yüklendiklerinde ergiyebilirler. Ergime yöntemiyle üretilen tozlara kıyasla süper bir kaplama özellikleri gösterirler. Ortası boş küreler uniform ergime davranışını sergilerler. Bu yöntemle üretilen tozların diğer bir önemli özelliği kitlesel yoğunluğunun, ergitme-kırma, püskürtme-kurutma ve diğer üretim yöntemleri ile üretilen kaplama malzemelerinden daha düşüktür [3].

Plazma füzyonu ve yoğunlaştırma prosesi ile üretilen TS tozlarının SEM görüntüleri Şekil 2.26'da verilmiştir.



Şekil 2. 26. Kısmi olarak stabilize edilmiş zirkonyanın SEM görüntüsü (a) Yoğun küresel PSZ (kısmi olarak stabilize edilmiş zirkonya) (b) İçi boş PSZ partikülü (Partikül çapları yaklaşık 40-60  $\mu\text{m}$ 'dir [3].

### 2.4.3. Kümeleşim

Seramik/metal kompozit tozlarını üretebilmek için yeni bir laboratuvar tekniği geliştirilmiştir. Bu 50-85°C'lerde çalışılan bir düşük sıcaklık prosesidir. Seramik çekirdeğin çevresi homojen bir kaplama yapabilmek için polietilen glikol bir bağlayıcıyla kuşatılır. Bağlayıcının ağırlığı tozun %4'ü kadardır. İşlemin ikinci

aşamasında karışımı soğutmak ve geleneksel değirmen metoduyla öğütmek vardır. Kaplanan çekirdek ve 5-10 mikronluk ince metal tozları fırına yüklenir, burada bir seramik-metal çekirdekçiği oluşturulur. Teknik olarak basit olmasının yanında, enerji sarfiyatı azdır [3].

## **2.5. Kaplama Tozlarının Özellikleri**

Termal spreyci kaplamalarda, optimum tabaka özelliklerine amaca uygun proses ve malzeme seçimi ile ulaşılır. Kaplamanın yüzey kalitesi ve mikroyapı özelliği olan; porozite, lamellar mikroyapı, kimyasal bileşim ve faz yapısı özelliklere doğrudan etki eder. Kaplama özellikleri, kullanılan toz özellikleri, spreyci teknolojisi ve kaplama şartlarından etkilenir [1].

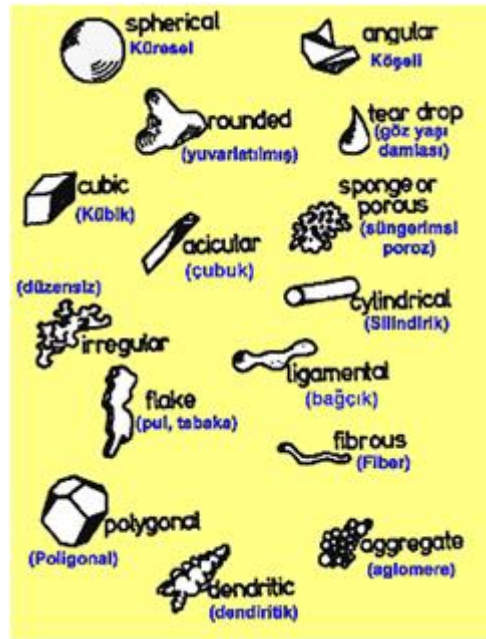
Kaplama kalitesi, kullanılan tozların tane boyut dağılımına, tane şekli ve morfolojisi ile kimyasal bileşimine bağlıdır.

### **2.5.1. Toz morfolojisi**

Termal spreyci kaplama uygulamalarında kullanılan tozların morfolojisi, yoğunluğu ve akış özellikleri, tozun ergitme zonuna beslenmesinde önemlidir. Tozun ergitme zonuna düzensiz beslenmesi, tozun homojen ergimemesine ve üretilen kaplamada kalınlık ve bileşim farklılığına yol açabilir. Şekil 2’de kaplama uygulamalarında kullanılan tozların morfolojileri şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2’den de görüldüğü gibi; kaplama uygulamalarında kullanılan tozlar çok farklı morfolojilere sahiptir. Kaplama prosesinde tozun enerji kaynağına beslenmesine ve spreyci hüzmesi içinde ergitme davranışına partikülün/tozun dış şekli etki eder. Küresel toz şekli, bir taraftan, akış davranışını (ergitme zonuna mükemmel beslenebilme) geliştirirken diğer taraftan tozun minimum yüzey/hacim oranı nedeniyle ısı transferini ve buna bağlı olarak partiküllerin ergitme davranışını olumsuz yönde etkiler. Buna karşılık, tozun düzensiz (irregular) şekilli (küçük dal benzeri çıkıntılarının) olması, tozun çok hızlı ergimesini sağlar. Bu tür morfolojiye sahip tozlar çok çabuk birbirlerine yapışır ve bunun sonucunda tozlar tabancanın ergitme zonuna zayıf bir şekilde beslenir.

Partikül şekli, üretim prosesiyle kontrol edilir. Toz yüzeyinin %100 düz, kimyasal olarak tamamen homojen, ve yoğun, ve düz olduğunu düşünmek yanlıştır. Partikül şekli, toz haznesinden plazma torkuna taşınmasında etkin unsurdur. Bundan dolayı, bu karakteristik özellik yüksek kalitede üretim için zaruri şarttır. Ayrıca partikül boyut dağılımı diğer bir önemli parametredir. Yoğun yapıda kaliteli kaplamalar elde etmek için plazma alevine doğru optimum güzergah seçilmek durumundadır. İdeal morfoloji, küresel olmalıdır, iğnesel, düzlemsel partiküllerle karşılaşılsa da bu kaplamanın iyi özelliklerini azaltıcı bir durum oluşturur [3].

Kaplama tozlarının morfolojileri Şekil 2.27’de verilmiştir. Morfoloji deyince tek tek partiküllerin şekilleri anlaşılır. Bunlar ya optik ya da taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla tespit edilirler. Morfoloji, termal püskürtme prosesiyle direkt ilişkilidir [3].



Şekil 2. 27. Termal sprey kaplamalarda kullanılan tozların morfolojileri [1]

Tozların şekil ve boyutları kullanılan üretim sürecine ve yöntemine kuvvetle bağlıdır. Şekil 2.28’de üretim yöntemine bağlı olarak elde edilen toz çeşitleri görülmektedir. Üretim prosesi, sinterleme, ergitme ve öğütme olan tozlar bulk, yoğun, iri veya ince taneli ve alayım ürünü olabilir. Sinterlenmiş toz kütlelerinde/tanesinde porozite varlığı

söz konusudur. Aglomerasyon ile üretilmiş tozlar, küresel formda, porozitesi yüksek, nispeten orta ve ince taneli heterojen bir yapı arz etmektedir. Gaz veya su ortamında atomize edilen tozlar, küresel (gaz atomize) veya düzensiz küresel (su atomize) morfolojide olabilir [1].

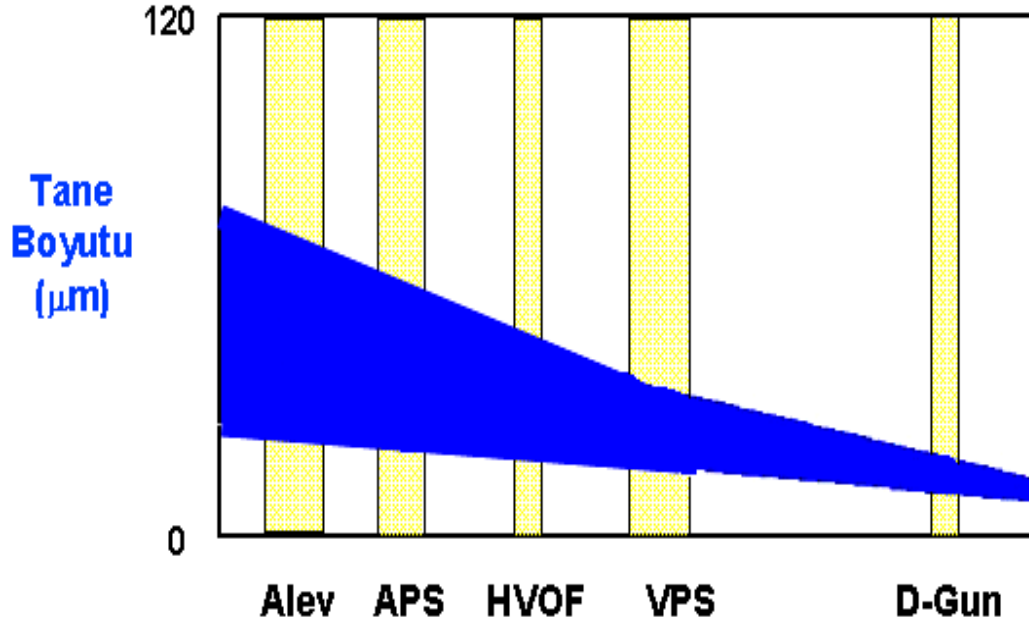
<b>Toz Tipi</b> <b>Üretim</b>	<b>Eritilmiş</b> <b>Öğütülmüş</b>	<b>Sinterlenmiş</b> <b>Öğütülmüş</b>	<b>aglomere</b> <b>sinterlenmiş</b>	<b>küresel</b>	<b>atomize</b> <b>edilmiş</b>
<b>Partikül Sekli</b>	bulk-köşeli	bulk-köşeli	küresel	küresel	küresel -düzensiz
<b>Mikroyapı</b> <b>- Porozite</b> <b>-Tane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

Şekil 2. 28. Üretim yöntemine bağlı olarak elde edilen toz morfolojileri [1].

### 2.5.2. Toz tane boyutu

Kaplama uygulamalarında kullanılan tozun tane boyutu ve boyut dağılım aralığı en önemli parametrelerden biridir. Seçilen kaplama yöntemine bağlı olarak kullanılan tozun tane boyut dağılımı +5 - 120 µm arasında değişmektedir. Genel kaide olarak 5 µm altındaki tozlar termal sprey uygulamalarında kullanılmazlar. İnce boyutlu tozlar, toz besleme ünitesinin tıkanmasına veya arızalanmasına yol açabilir. Uygulamalarda kullanılan her kaplama yöntemi ve her toz için belirli bir tane boyut dağılım aralığına ihtiyaç duyulur. Toz boyut dağılımında genellikle alt ve üst limitler belirtilir. Tane boyutunun seçilen kaplama yöntemine uygun olmaması veya istenen limitlerin çok altında veya üzerinde olması kaplama üzerine olumsuz etki yapar. Tane boyutunun çok büyük olması, tozların yeterince erimemesine çok küçük olması ise eritme zonuna kötü beslenebilmesine yol açar [1].

Şekil 2.29'da termal sprey yöntemine bağlı olarak kullanılan toz tane boyutu dağılımı verilmiştir.



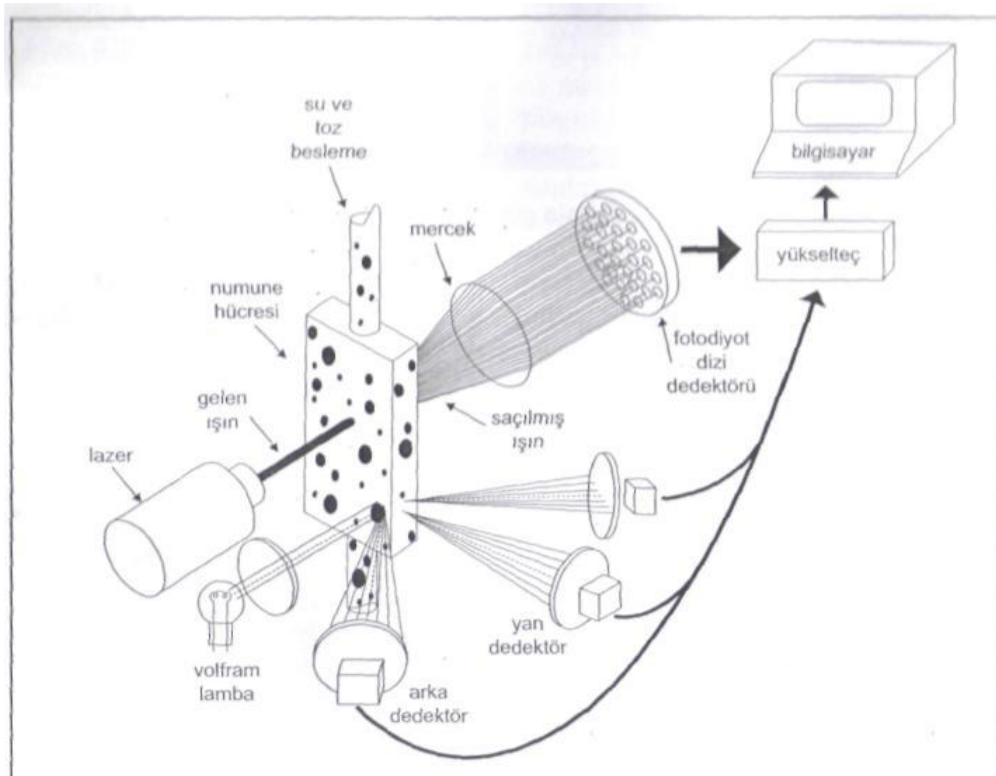
Şekil 2. 29. Termal sprey yöntemine bağlı olarak kullanılan toz tane boyutu dağılımı [1].

Parçacık boyutu analizi çeşitli tekniklerle gerçekleştirilebilmektedir. Ancak ölçülen parametrelerdeki farklılıklar nedeniyle, çeşitli parçacık boyut analiz tekniklerinin genellikle aynı sonucu vermediği bilinmektedir. Parçacık boyutunu ölçen cihazların çoğu tek bir geometrik parametreyi ölçer ve parçacık şeklinin küresel olduğunu kabul eder. Parçacık boyut ölçümü aşağıdaki tekniklerle ölçülmektedir [9].

- Mikroskop ile inceleme,
- Eleme,
- Sedimentasyon,
- Işık saçılımı ve kırınımı,
- Elektriksel alan algılanması,
- Işık engelleme,
- X-ışını Teknikleri.

Bu tekniklerden en sık kullanılan ve hata payı en düşük partikül boyut analiz tekniği ışık saçılımı ve kırınımıdır. Bu teknik ile parçacıklar bir akışkan içerisinde dağıtılır ve dağıtılmış olan bu parçacıklar bir dedektörün önünden geçirilir. Akıntı tekniklerinin çoğu akışkan içerisinde hacimce % 1'den az katı kullanılır. Kullanıldığı fizik yasalarına bağlı olarak dedektör, parçacık boyutu ile orantılı olan ışık saçılması, elektrik iletkenliği veya diğer sinyallerdeki değişimleri ölçer. Kabarcıklar gibi yapay süreksizlikler var ise, bu durum hataya sebep olur. [9].

En etkili akıntı tekniği, ışık saçılması esasına dayanır. Tek renkli lazer ışığı ve dağıtılmış parçacıklar kullanan düşük açılı Fraunhofer ışık saçılımı, otomatik boyut analizlerinde yaygın olarak kullanılır. Dağıtılmış parçacıklı bir akıntı, Şekil 2.30'da şematik olarak gösterilen bir dedektör sisteminin önünden geçirilir. Parçacık lazer ışınının önünden geçerken, parçacık boyutuna özgün bir saçılma işareti oluşturur. Bu işaretler fotodiyot dedektör dizisi kullanılarak toplanır [9].

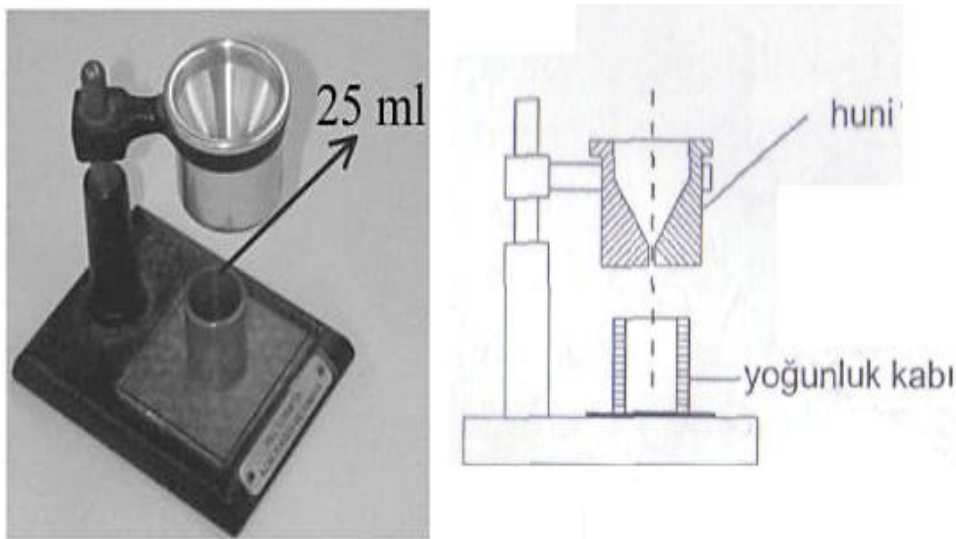


Şekil 2. 30. Lazer ışık saçılması ile parçacık boyut analizinin prensibi [9].

### 2.5.3. Toz akış davranışı

Termal sprej kaplama tozları için en önemli kalite kriteri, kaplama malzemesinin düzenli bir şekilde tabancaya beslenmesini sağlayan akışkanlık kabiliyetidir. Akışkanlık kabiliyeti, toz üretimi ve geliştirilmesinde esas amaçtır. Bir tozun akışkanlığını, tozu oluşturan taneciklerin birbiri üzerinden kolayca akması veya birbirine yapışmasına neden olan toz morfolojisi belirler. Tozun akış davranışı, üretilen kaplama verimine etki eder. Kullanılan termal sprej yöntemine bağlı olarak tozun akış davranışı ve ergitme zonuna beslenebilmesi farklılık arz eder. Alev sprej yönteminde, kaplama tozları, tabanca ucunda oluşturulan bir vakum yardımıyla emilerek, ergitme zonuna beslenirken, plazma sprej, HVOF ve D-Gun proseslerinde toz tabancaya taşıyıcı gaz yardımıyla taşınır. Besleme sistemlerinin türü: titreşimli toz besleme, disk veya spiral türü toz besleme, tozun akış davranışına etki eder. Ayrıca tozun nem içeriği deney sonuçlarını olumsuz yönde etkileyebilir. Toz akışkanlığı DIN ISO 4490 yöntemine göre kalibre edilmiş huni (Akışmetre-Hall flowmeter) yardımıyla bulunur [1].

Hall akış ölçer 2,5 mm çaplı deliği olan 60° açılı bir hunidir. Alt kısmında da 25 ml hacme sahip bir yoğunluk kabı bulunmaktadır. Şekil 2.31’de Hall akış ölçer cihazı ve kesit alanın gösterildiği resimler yer almaktadır.



Şekil 2. 31. Hall akış ölçer cihazı.

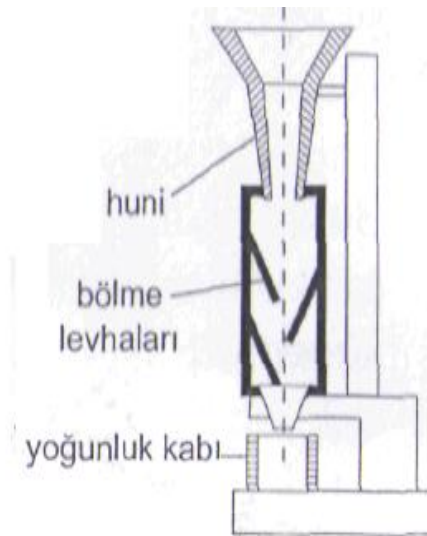


Akış hızı, 50 g ağırlığındaki bir tozun, Hall akış ölçerden aktığı saniye cinsinden süre olarak ifade edilir. Kısa akış süreleri tozların serbest akışını, uzun akış süreleri ise tozlar arasındaki yüksek sürtünmeyi gösterir. Test genellikle, %5 gibi bir hataya karşılık gelen  $\pm 2-3$  sn arasında tekrarlanabilirliğe sahiptir. Görünür yoğunluk ve akış süreleri, huni ve hassas hacimli bir kabın birlikte kullanıldığı Hall akış ölçeri ile kolayca elde edilir [9].

Elde edilen değer, kaplama uygulamasında tozun yoğunluğuna bağlı olarak akış hızını verir. Toz imalatçısı firmalar, her toz için akışkanlık değerini belirli bir zaman değeri için g/cm<sup>3</sup> olarak kullanıcılara bildirirler [1].

#### 2.5.4. Toz akış yoğunluğu

Ham yoğunluk ile teorik yoğunluğun karşılaştırılması bir tozun doldurduğu alanı, tane büyüklüğü dağılımı ve morfolojiye bağlı olarak ifade edilmesine izin verir. Toz akış yoğunluğu yardımıyla özellikle aglomere edilmiş tozların, (mikropeletleri) içerisindeki kapalı porozite hesaplanabilir. Bu özellik aglomeratların stabilitesi ve kaplama prosesindeki davranışının daha önceden tahmin edilmesine yardımcı olmaktadır. Tozların akış yoğunluğunun bilinmesi, ergitme zonuna beslenen tozların homojen ergimesi ve kaplamanın birikme verimi açısından da önemlidir. Ham yoğunluk DIN ISO 3923-I'e göre (Scott-Hacim-Yöntemi) bulunur. [1].



Şekil 2. 32. Scott hacim ölçer cihazı.

### 2.5.5. Tozların kimyasal karakterizasyonu

Tozlar kimyaları açısından üç gruba ayrılır. Elementel tozlar, göreceli olarak yüksek saflıkta malzemelerdir ve kimyasal analiz safsızlıkların miktarı üzerine yoğunlaşır. Öncelik karbon, oksijen ve azot seviyelerindedir. Bu değerler yanma teknikleri ile kolaylıkla ölçülebilir. Çeşitli tozlar ve teknikler kullanılarak yapılan çalışmalarda, % 10'a yakın farklılıklar gözlenmiştir. Bu yüzden yüksek hassasiyet yaygın değildir [9]. Ön karışımli tozlar, iki veya daha fazla farklı tozun birleştirilmiş halidir. Buna yaygın bir örnek, ısıtıldığında bronzu oluşturan bakır ve kalay tozlarıdır. Safsızlık düzeyleri ve karışımın uygun biçimde bileşik hale getirilmesi, ön karışımli tozlarla ilgili kimyasal sorunlardır. Tamamen bileşik hale getirilen kimyasal tozlar, tek bir parçacığı oluşturan bileşenlerin tamamını içerir. Bu tür tozlarda bileşim bütünlüğü ve safsızlıklar önemlidir. Normal analitik kimya teknikleri bütün tozlar için uygundur. ve bu teknikler emisyon veya floresan spektroskopisine dayanır [9].

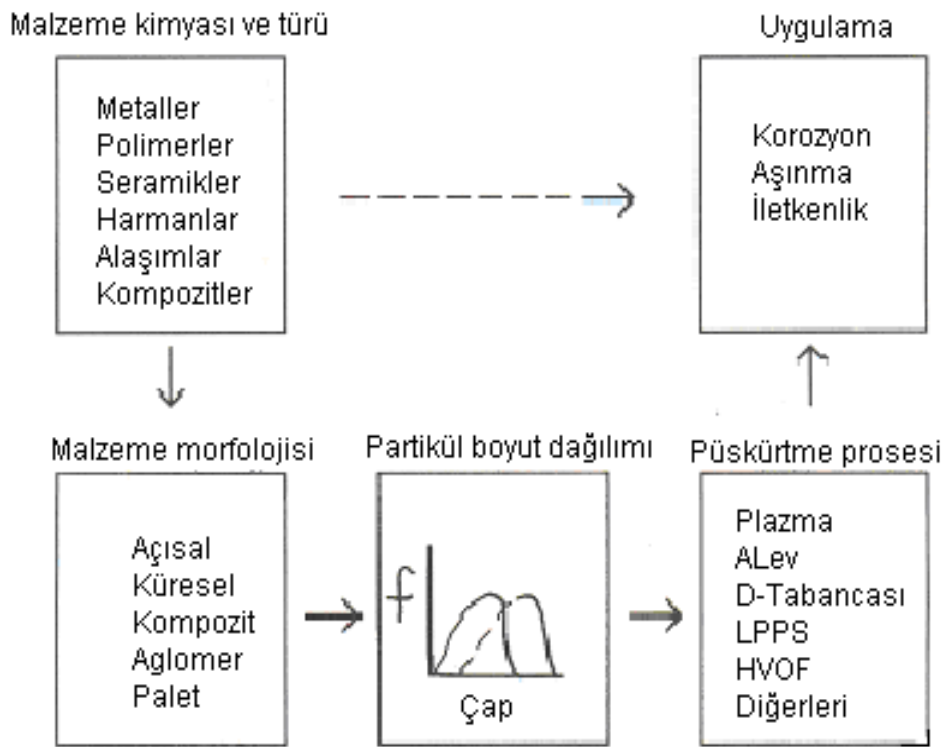
Tozların kütsel kimya bilgisinden öte, toz yüzeyi bileşimi önemli bir özelliktir. Yüzeyler genelde kirlilik bakımından zengindir. Bazı tozlarda oksijen, nem ve diğer uçuculardan kaynaklanan yüzey kirliliği, indirgeme testindeki ağırlık kaybı ile tahmin edilebilir. Bu işlem basit olarak tozun hidrojen içerisinde ısıtılması sonucu oksitlerin, polimerlerin ve indirgenebilir bileşenlerin, oluşturduğu % ağırlık kaybıdır. Metalik tozlarda, seramik kalıntı miktarı asitle çözülerek ölçülür. Metal içerisindeki oksit kalıntıları, metali çözen bir asitle belirlenebilir. Bazı malzemelerde, toz sertliği safsızlık düzeyi hakkında genel bir bilgi verir. Diğer durumlarda, dağılma ve ıslanma için önemli olan yüzey yükü, asitliğe karşı zeta potansiyometreler veya basit toz paketlenme testleri ile ölçülür [9].

Bir tozun kütle kimyasal karakterizasyonu, istenilen hassasiyete bağlı olarak yaş analiz, emisyon veya alev spektroskopisi, atomik absorpsiyon, X-ışını kırınımı veya X-ışını floresan teknikleri ile elde edilir. Emisyon spektroskopisi ve X-ışını floresan teknikleri, yaklaşık 10 ppm gibi düşük hassasiyetlerle rutin analiz olarak kullanılır. İleri teknikler, analitik doğruluğu 0,01 ppm seviyelerine genişleten kapasitededir [9].

Elektron veya iyon demeti ile analizi, küçük hacimlerin kimyasal analizi için kullanışlıdır. Bununla birlikte bu mikro analiz teknikleri, tipik olarak yarı sayısal ve yavaş oldukları için rutin analizler için uygun değildir. Son olarak X-ışını fotoelektron spektroskopisi, Auger veya diğer özel teknikler kullanarak yüzey analizi mümkündür. Burada düşük enerji elektronları, yüzeye yakın bölgelerden uyarılır. Bu elektronlar, toz yüzeyinde mevcut kimyasal türlere ait bilgi aktarır [9].

## 2.6. Kalite Kontrol

Termal sprey kaplamalar, kaplama malzemesinin kimyası ve tipi, malzeme morfolojisi, partikül boyut dağılımı, sprey prosesi ve/veya uygulamalarına göre sınıflandırılabilir. Mühendislik uygulamalarında tozun ilk başlangıçtaki kimyası ve formu ortaya konulmalıdır. Kaplama malzemesi seçimi için bu ilişkiyi anlamak çok önemlidir. Bu durum Şekil 2.33'te gösterilmiştir [3].

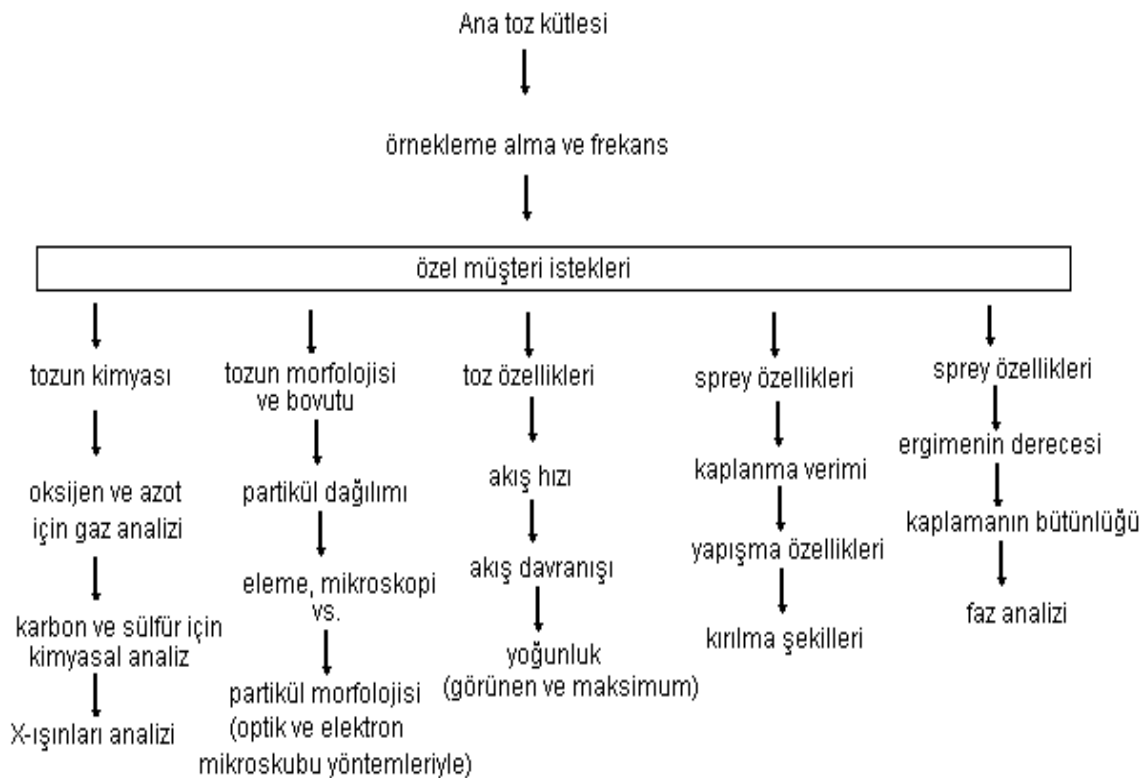


Şekil 2.33. Malzeme kimyası ve planlanan uygulama arasındaki ilişki [3].

Malzemeler arasında doğru karşılaştırma yapabilmek için uygun standartların ve test prosedürlerinin bilinmesi gerekir. Bu öngörüler tek başlarına değil, termal püskürtme prosesleri ile birlikte düşünülmelidir. Çünkü bu aynı zamanda kaplama kalitesini de etkiler. Dikkate alınması gereken bazı kalite kontrol testleri: toz üretimi, partikül boyutu, toz kalite kontrolü, malzeme kimyası, Hall debisi, püskürtme tabloları ve kullanım özellikleridir. Kullanılmak istenilen kaplama sistemine göre, mevcut standartların herhangi biri uygulanmalıdır [10].

Tozlara uygulanacak kalite kontrol prosesi, tozların yığılma ve kaplanma performanslarını değerlendirmeyi kasteder. Püskürtme parametrelerinin uygun olup olmadığı bıçakla kazıma testiyle anlaşılır [10].

Bir termal püskürtme operasyonu sırasında tork önüne konan bir engelden geçen tozların analizini öngörür. En iyi toz/püskürtme koşulları sıkı bir bağlanma yapısı için gereklidir [10].



Şekil 2. 34. Tozlar için kalite kontrol prosedürleri [10]

## **BÖLÜM 3. PLAZMA SPREY KAPLAMA TEKNOLOJİSİ**

### **3.1. Giriş**

Plazma sprej kaplama teknolojisi, termal sprej ailesinin alt bir grubudur ve 1937 yılında Reineck'e tarafından bulunmuştur. Bu teknoloji daha sonra Amerikan şirketlerince geliştirilmiştir. Plazma sprejin ilk endüstriyel uygulamaları 1960'lı yıllarda havacılık sahasında görülmüştür [11].

Plazma püskürtme ile kaplama sistemi, bilinen herhangi bir malzeme tozunun ergime sıcaklığının çok üzerinde sıcaklığa sahip gaz plazması içerisinde ergitilmesi ve çok hızlı bir şekilde kaplanacak altlık malzeme yüzeyine püskürtülmesiyle gerçekleşmektedir. Plazma püskürtme ile kaplama yöntemi üretimin devamlılığına ve malzemelerin buldukları ortamdaki kabiliyetlerini arttırmaya yönelik çalışmaların teknolojik bir ürünüdür. Bu amaçlara yönelik olarak geliştirilen plazma püskürtme teknolojisindeki temel fikir; maliyeti çok yüksek olmayan bir altlık malzeme üzerine, kendisinden daha pahalı ve üstün özelliklere sahip ince bir film tabaka oluşturularak, hem maliyetten kazanç hem de malzemenin bulunduğu ortamdaki kabiliyetlerini arttırmaktır [12].

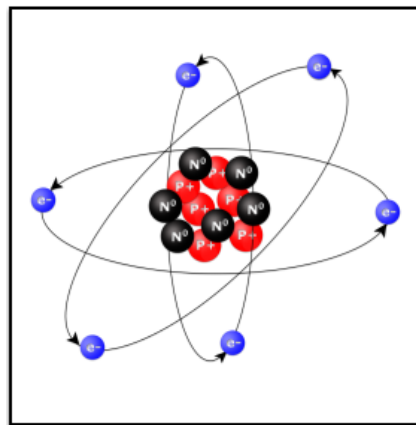
Plazma püskürtme yönteminde oluşturulan plazmanın sahip olduğu yüksek sıcaklık aşırı derecede buharlaşmayan ve ayrışmayan tüm malzemelerin (metaller, seramikler, plastikler ve bu malzemelerin karışımları) çok kısa bir süre içerisinde ergimesini ve püskürtülebilmesini mümkün kılar [13].

### 3.2. Plazmanın Tanımı ve Oluşumu

Plazma, eşit sayıda serbest elektron ve pozitif iyon bulunduran, genellikle maddenin 4. hali olarak nitelenen yoğunlaştırılmış bir gazdır. Normal gazlar (CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) ısıtıldıklarında klasik fizik ve termodinamik kanunlara uygun davranış gösterirler. Plazma ise bu kanunların dışında bir davranış göstermektedir. Bu nedenle, bilinen gaz halinden daha yüksek enerji seviyesine ulaşmış gaz halini tanımlamak için plazma terimi kullanılmaktadır [11,14].

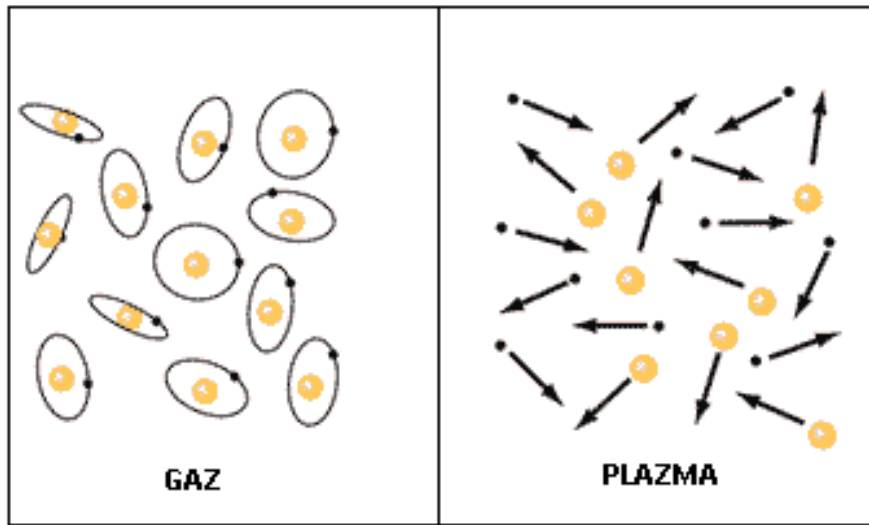
Normal gazlar ayrı moleküllerden oluşurken plazma parçalanmış ve ayrılmış aynı moleküllerden oluşur. Yani plazma, içerisinde pozitif iyon, uyarılmış ve nötral atom, molekül, serbest elektron ve foton bulunan, gaz durumundan daha yüksek enerji düzeyine yükseltilmiş malzemelerin buharıdır. Bir cm<sup>3</sup> plazmada yaklaşık 10<sup>9</sup> ile 10<sup>10</sup> yüklenmiş partikül mevcuttur [15].

Atom çekirdeğinde pozitif yüklü (+) protonlar ve protonları dengeye getirici nötronlar, dış yörüngelerinde ise negatif (-) yük barındıran elektronlardan oluşur. Eğer bir atomun çevresinde dolaşan elektronların sayısı, çekirdekte bulunan proton sayısına eşit ise bu atoma yüksüz yani nötr atom denir. Protonlar, oluşturdukları çekim etkisi sayesinde, elektronları çevresinde tutabilmektedir. Son yörüngede dolanmakta olan elektronlar en zayıf bağlarla çekirdeğe bağlıdır. Bu yüzden bir atomun son yörüngesindeki elektronlar, atomdan koparılması en kolay (az enerji ile kopartılabilir) elektronlardır.



Şekil 3. 1. Nötr bir atomun şematik gösterimi.

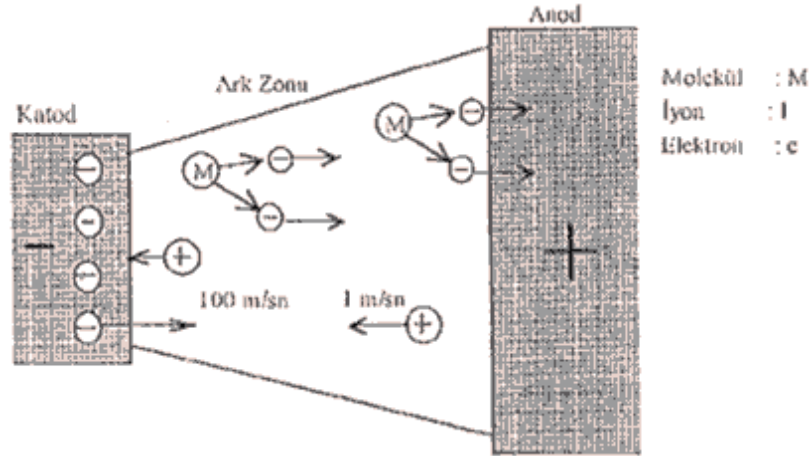
Atomlara uygun teknikler ile enerji verildiğinde ya da radyasyona maruz bırakıldıklarında (elektron, pozitron veya foton bombardımanı) son yörüngelerindeki atomları serbest bırakırlar. Elektron kaybetmeye başlayan atom nötr halini kaybederek pozitif yükü ağırlıkta olan bir atoma dönüşmeye başlar. Bu tür atomların birleşerek oluşturdukları gazlara iyonlaşmış gaz adı veriliyor. İyonize gazlar ve serbest dolaşan elektronlar bir arada bulduklarında plazma denilen olguyu meydana getiriyorlar.



Şekil 3. 2. İyonize olmuş gaz ve plazma oluşumu.

Plazma oluşturmak için bir gaz kütesine mekanik, ısı, ışın, manyetik ve elektrik enerjisi yardımıyla bir enerji vermek gereklidir. En basit ve yaygın yöntem, gaz kütesine elektrik boşalması şeklinde enerji vermektir. Bu durum kararlı gaz yapılarının bozularak denge dışı yoğun enerji bulutunun ortaya çıkmasına neden olur [11].

Bilinen gazlar elektriksel olarak yalıtkan iken plazma hali ise iletken bir yapı göstermektedir. Plazmanın başlangıcında elektrik arkında iki kutup arasındaki gaz iyonize olduktan sonra akım meydana gelir ve ark oluşur. Anot ve katot arasında tatbik edilen elektrikli gerilim sonucu elektronlar eksi kutuptan artı kutba doğru, iyonlar ise eksi kutuptan artı kutba doğru hareket ederler, bu elektrik ark mekanizması Şekil 3.3'de şematik olarak gösterilmiştir [12].



Şekil 3. 3. Elektrik ark mekanizması [12].

Plazmanın iki önemli avantajı vardır: Birincisi oldukça yüksek sıcaklık, ikincisi maddelere daha iyi ısı transferi sağlamasıdır. Isıtıcı ortam ile ısıtılan malzeme arasındaki sıcaklık farkı ne kadar yüksek ise ısıtma hızı da o derece yüksek olmaktadır. Plazma içindeki parçacıkların hızlarının yüksek oluşu nedeniyle, özellikle elektronlar, elektrik ve ısı iletiminde esas rolü oynarlar [15,16].

Plazma ortamı yüksek sıcaklık ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Plazmanın sıcaklığı ve enerji yoğunluğu, plazma ekseninde maksimum olup, radyal yönde dışarı doğru değerler hızla azalır. Plazmayı magnetik olarak sıkıştırmak, dolayısıyla enerji yoğunluğunu ve sıcaklığını yükseltmek mümkündür. Plazma anizotropiktir, yani özellikleri farklı doğrultularda değişir ve elektrik ve manyetik alandan etkilenir [15].

Plazma ile yüksek sıcaklık elde edilmesi, yüksek ergime noktasına sahip seramik ve metal esaslı alaşım tozlarının kaplama uygulamalarında kullanılmasına imkan sağlar. Seramikler, yüksek aşınma ve sertlik özellikleri, hammaddesinin yaygınlığı ve ucuzluğu, korozyon, oksidasyon ve termal özelliklerinin avantajıyla önemli bir kaplama malzemesi olarak potansiyel oluşturmaktadır. Bu malzemelerin kaplama uygulamalarında kullanılabilirliği/ergitilebilirliği ancak çok yüksek sıcaklık değerlerinde mümkündür. Plazma enerjisi kullanımı, plazma sprey kaplama teknolojisinde yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerin kaplama olarak işlenebilirliğine (kaplanabilirliğine) imkan sağlar [11].

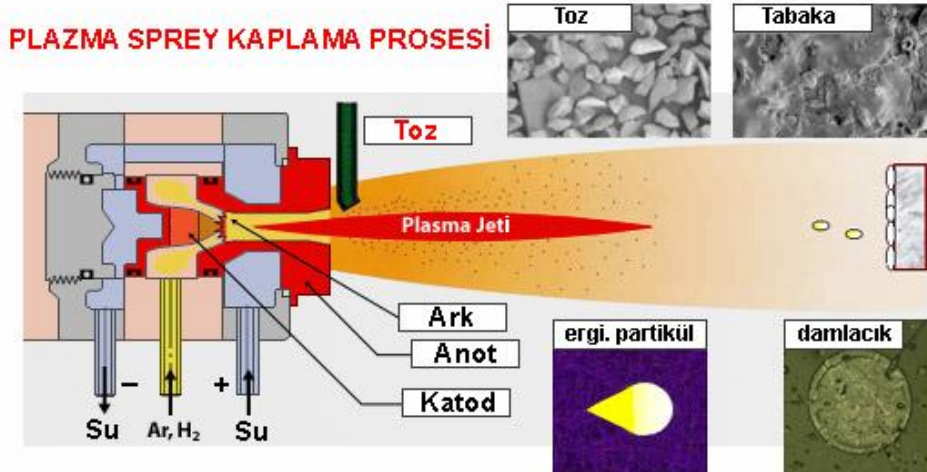


### 3.3. Plazma Sprey Kaplama Sistemi

İlk alev (oksi-asetilen) tabancalarının toz ve tellere uygulanmak için modifiye edildiği 1900'lerin ilk yıllarından günümüze kadar termal spreyleme teknolojisinde havacılık ve uzay sanayindeki ilerlemelere paralel olarak çok büyük gelişmeler kaydedilmiştir. Termal spreyleme kaplama işlemleri ve kaplama özellikleri ilişkilerinin daha iyi anlaşılması termal spreyleme kaplama uygulamalarının artması ve yeni işlemlerin (yüksek hızlı oksijen-yakıt, düşük basınçlı plazma spreyleme vb.) geliştirilmesi ile sonuçlanmıştır [13].

Plazma spreyleme tekniğindeki ana düşünce; pahalı olmayan bir ana malzeme üzerine ince ve koruyucu değeri yüksek bir tabaka meydana getirmektir. İşlem, iyonize olmuş bir gaz içinde erimiş olan toz formundaki malzemenin, kaplanacak yüzeye çok hızlı bir şekilde püskürtülmesi şeklinde uygulanmaktadır [17].

Plazma spreyleme yönteminde, tabanca içinde iki zıt kutup arasında düşük voltajlı, yüksek akımlı bir elektrik arkı oluşturulur. Bu ark genellikle hidrojen argon, azot veya helyum gibi gazları, çok yüksek sıcaklıklara ısıtır. Ark bölgesindeki sıcaklık yaklaşık 16000 °C'ye kadar ulaşır. Bu durum, gaz moleküllerinin atomsal ayrışmasına sebep olur ve iyonize olan atom sayısı belirli oranda artar. Yüksek sıcaklıktan dolayı gaz hacmi genişler böylece memeden gaz yüksek hızla çıkar. Kaplama malzemesi, yüksek enerjili plazma ortamına taşıyıcı bir gaz yardımıyla toz halinde enjekte edilir. Sonuç olarak sistem içerisinde eriyen ve hızlandırılan toz tanecikleri önceden hazırlanmış altlık malzeme yüzeyine püskürtülür. Bu yöntemle ergime sıcaklığı çok yüksek olan seramikler dahil olmak üzere her türlü malzemelerin kaplanması mümkündür. [12, 17].

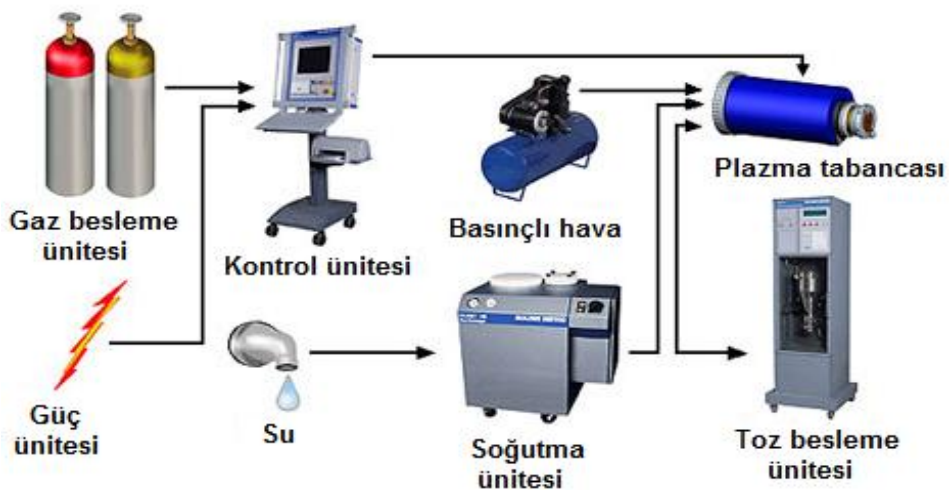


Şekil 3. 4. Plazma sprej kaplama prosesinin şematik gösterimi [15].

Klasik bir plazma püskürtme sistemi genel olarak :

- Güç ünitesi,
- Gaz besleme ünitesi,
- Toz besleme ünitesi,
- Soğutma sistemi,
- Plazma tabancası,
- Kontrol ünitesi,

gibi bileşenlerden oluşmaktadır. Klasik bir plazma sprej kaplama sistemine ait bileşenler Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 5. Klasik bir plazma sprej kaplama sistemine ait bileşenlerin şematik gösterimi.

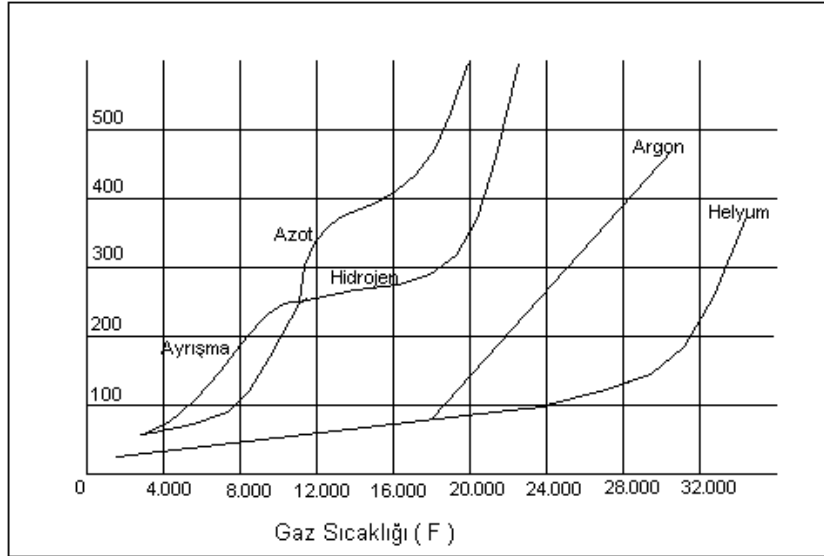
### 3.3.1. Güç ünitesi

Sistemde kullanılan güç, kaplamaların kalitesine etki etmektedir. İlk zamanlar kullanılan plazma sprej sisteminin gücü 40 KW iken daha sonra 80, 120 ve 220 KW'-lık güç üniteleri kullanılmaya başlamıştır. 80 KW 'lık güce sahip olan konvansiyonel sistemler yerini daha verimli ve güçlü sistemlere bırakmıştır. Güç ünitesinin kaplama özelliklerine olan etkisi, katottan yayılan serbest elektronların hızının, anot ile olan potansiyel farkına bağlılığından dolayıdır. Bu durumda plazma gazı çarpma etkisi ile iyonize olur. Üflecin ucundan çıkan kaplama partikülleri daha hızlı olarak yüzeye çarpar ve yoğun kaplama elde edilmesine imkan sağlamaktadır [14].

### 3.3.2. Gaz besleme ünitesi ve plazma gazları

Plazma gazının fonksiyonu püskürtülen malzemeyi ısıtmak, parçacıkları hızlandırmak ve kaplama yüzeyine taşımaktır. Ayrıca parçacıkların etrafını sararak atmosferin kimyasal etkisinde sıcak yüzeyi koruma görevi de vardır. % 5 - 25 oranında azot karıştırılan hidrojen atmosferik oksijen ile yanarak iyi bir koruyucu görevi görür. Plazma torkundaki gaz ortamı; plazma oluşumunu, elektrotları oksitlemeye karşı korumayı ve soğumasını sağlamaktadır. Kullanılan gazlar azot, argon, hidrojen ve helyum olup; plazma gazları tek tek kullanılabilirler gibi çoğunlukla belli oranlarda karışımlar halinde kullanılırlar. Burada amaç, plazma alevinin entalpisini ve hızını arttırmaktır. [15].

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi, her gazın değişik avantajları vardır. Sıcaklık düşmesi olmaksızın enerji durumunda herhangi bir değişiklik yoktur. Ancak iyonlaşmanın olduğu bölgelerde, küçük bir sıcaklık değişimi ile enerjinin büyük bir kısmı dışarı verilir veya absorbe edilir. Plazma gazının ısı ve sıcaklığı; ark akımı, plazma gazın akışı, gazların karışım oranı, özellikleri ve memenin cinsine göre kontrol edilmektedir [4].



Şekil 3. 6. Farklı plazma gazlarına ait sıcaklık - entalpi ilişkisi [14].

Plazma gazlarını oluşturan  $N_2$ , Ar,  $H_2$  ve He'un işlem parametrelerine uygun karışımlar ve akış hızları, gaz besleme ünitesinde ayarlanır. Bu şekilde plazma huzmesinin sıcaklığı, büyüklüğü ve arkın stabilizasyonu kaplama tozlarına bağlı olarak kontrol edilmiş olur. Tablo 3.1'de farklı plazma gazlarına ait fiziksel özellikler verilmiştir.

Tablo 3. 1. Farklı plazma gazlarının temel özellikleri.

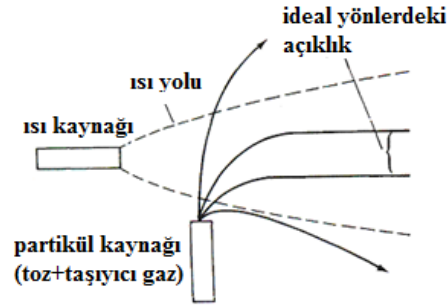
Plazma gazları	Ar	He	$N_2$	$H_2$
Özellikler	(Argon)	(Helyum)	(Azot)	(Hidrojen)
Relatif mol ağırlığı	39,944	4,0002	28,016	2,0156
Özgül ağırlık ( $kg/m^3$ )	1,783	0,1785	1,2505	0,0898
Termal iletkenlik katsayısı ( $W/m \text{ } ^\circ K$ )	0,01633	0,14363	0,0238	0,1754
Özgül ısı kapasitesi ( $20 \text{ } ^\circ C$ ) ( $kJ/kg \text{ } ^\circ K$ )	0,511	5,233	1,046	14,268
İyonizasyon Potansiyeli (V)	15,7-27,5	24-54,1	14,5-28,4	13,5
Sıcaklık ( $^\circ K$ )	14.000	20.000	7.300	5.100
Ark Voltajı (V)	40	47	60	62
Ark gücü (kW)	-	50	65	120

Argon, plazma oluşumu ve ayrıca toz şeklindeki malzemeyi plazma ortamına beslemek için kullanılır. Plazmaya yüksek ısı sağlayan bir gazdır. Karbürler ve yüksek sıcaklık alaşımları argon gazı kullanılarak püskürtme yapılır. Azot gazı yüksek püskürtme hızları ve yüksek oranda toz malzemeyi gönderme özelliğine sahiptir. Azot gazının entalpisi yüksek olduğundan daha yoğun kaplamaların üretilmesine imkân sağlamaktadır. Azot gazı TiC ve MoS<sub>2</sub> gibi bileşiklerle reaksiyona girdiği için bazı malzemelerde kullanımı sınırlıdır. Hidrojen gazı yardımcı gaz olarak kullanılır, arkın voltajını yükseltir ve plazma sıcaklığının artmasına yardımcı olur. Kullanımda yaygın olarak Ar + H<sub>2</sub> gaz karışımı sisteme beraber enjekte edilir. Helyum genellikle yardımcı gaz olarak argonla birlikte kullanılır. Ark voltajını ve plazma sıcaklığını artırmaya yönelik bir gazdır [12].

### 3.3.3. Toz besleme ünitesi

Taşınım özellikleri, toz partiküllerinin şekli ve boyutuyla ilişkilidir. Toz boyut dağılımı mümkün olduğunca üniform, şekli ise küresel olmalıdır. Çünkü plazma alevinde daha ince tozlar buharlaşmaya, iri tozlar ise tam olarak erimemeye neden olurlar. Sprey tozlarının tamamen eriyebilmesi, ancak plazma tabancasının anot ile katodu arasındaki ark bölgesine beslenmeleri ile mümkün olur. Günümüzde kullanılan sistemlerin büyük bir kısmında toz, reaktif olmayan bir gaz vasıtasıyla, nozul dışında plazma alevine radyal olarak enjekte edilmektedir.

Termal püskürtme sistemlerinin başlangıç aşamasındaki temel amaç; tozun her bir partikülünü ısı kaynağının içine getirmek burada ısıttıktan sonra ivmelendirerek altlığa doğru yönlendirmek ve yeterli termo-kinetik koşullar altında partiküllerin saçılmalarını sağlayarak altlığa doğru darbeli biçimde vurmak ve yeterli kaplanmayı sağlamaktır. Şekil 3.7'de olası partikül hareketleri, aşamaları ve ısı kaynağına kadar olan süreleri şematik olarak gösterilmiştir. Toz besleme probleminin esası her partikülün doğru yolu izlemesiyle giderilebilir [10].

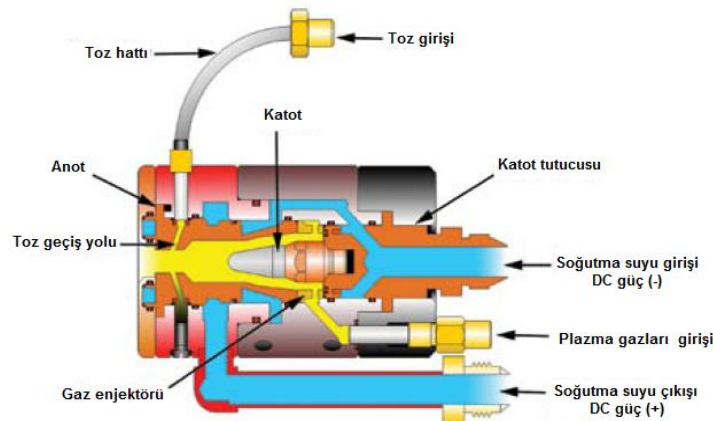


Şekil 3. 7. Isı kaynağı içinde partikül güzergahı [10].

Metaller, intermetalikler, sert metaller, oksit ve oksit esaslı olmayan seramik vb. gibi geniş bir malzeme grubu için plazma püskürtme tekniği ile kaplama yapmak mümkündür. Proseste kullanılan tozlarla ilgili çalışma parametreleri daha ziyade üretici firmalarının tavsiyelerine göre ayarlanmaktadır. Parametreler toz üretim yöntemlerine göre değişkenlik gösterebilir. Toz besleme sisteminin yapısal özelliğinden dolayı farklı tozların homojen olarak karıştırılması ve sisteme beslenmesi mümkün olmaktadır [12].

### 3.3.4. Plazma tabancası

Plazma püskürtme kaplama sisteminde plazma jeti, genellikle Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> veya He olan soygazın, nozul içinde oluşturulan bir elektrik akımı ile 20.000 °C gibi çok yüksek sıcaklıklara ısıtılması ile elde edilmektedir. Şekil 3.8'de plazma püskürtme kaplama tabancası şematik olarak görülmektedir.



Şekil 3. 8. Plazma sprej kaplama tabancasının şematik gösterimi.

Anot olarak saf bakır ve katot olarak % 2 toryumlu tungstenin kullanıldığı plazma püskürtme tabancasında plazma, anot-katot teması ile ateşlenen doğru akım elektrik arkında plazma gazlarının iyonizasyonu ile elde edilir. Kullanılan plazma gazları, katodun etrafından ve aynı zamanda nozul görevini gören anodun içerisinden geçirilmektedir. Katot boyunca verilen plazma gazı, bu ark içerisinde ısıtılmakta ve plazma sıcaklığına erişen gaz nozül anottan plazma alevi olarak püskürtülmektedir. Plazma alevine beslenen seramik tozları, plazma ışının yüksek termal ve kinetik enerjisinin etkisi ile ergiyerek, kaplama yapılacak yüzeye yüksek bir hızla çarparak katılaşmaktadır. Plazmaya beslenen plazma gazları ve kaplama tozları plazma eksenine göre simetrik beslenmelidir. Ark akımı ve voltajı; anod/katod dizaynı, gaz akış hızı ve gaz bileşimi gibi değişkenlere bağlı olarak belirlenmektedir [14,15].

Püskürtme tabancasının katot, anot ve cidar eksenleri üst üste çıkışacak şekilde tasarlanmalıdır. Plazma tabancalarında yapıyı tayin eden diğer bir faktörde yan arktır. Ark üfleçlerinde belirli bir ark mesafesinden sonra, elektrik akımının direnci en küçük olan yolu tercih etmesi nedeniyle, elektrik akımının bir kısmı tabancanın gövdesinden akmaya baslar ve yan ark oluşur. Dolayısıyla esas ark tamamen veya kısmen ortadan kalkmış olur. Bu durum üflecin boyunu sınırlandırır [12].

### 3.3.5. Soğutma ünitesi

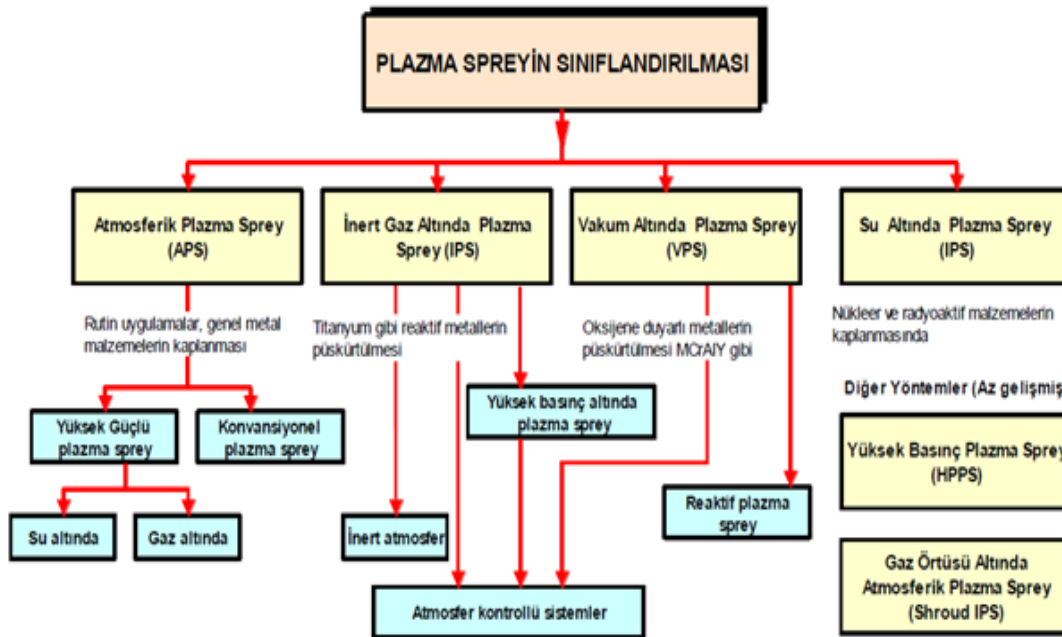
Plazma gazları anot ve katot arasında iyonize olarak nozulda plazma jetini oluşturmaktadır. Nozulda oluşan plazma jeti yaklaşık 6.000- 20.0000 °C sıcaklığa ulaşmaktadır. Bu sıcaklığa maruz kalan plazma tabancasının bileşenlerini yüksek sıcaklıktan koruma amaçlı olarak, plazma tabancasına bağlı bir soğutma sistemi bulunmaktadır. Soğutma işlemi de heat exchanger (ısı değiştirici) ve water chiller (su soğutucusu) adı verilen ekipmanlar ile yapılmaktadır. Su soğutucusunda mevcut bulunan ve elektriksel iletkenliği 5  $\mu\text{S}$ 'in altında olan deiyonize su plazma tabancasının yüksek sıcaklığa maruz kalan kısımları ile su soğutucu arasında proses esnasında sürekli dolaşım yapmaktadır ve bu sayede plazma tabancasına gelebilecek muhtemel zararlar engellenmektedir.

### 3.3.6. Kontrol ünitesi

Kontrol ünitesi, prosese ait parametre verilerinin sisteme girilmesi (plazma gazlarının debileri, akım, voltaj, tabanca tipi, taşıyıcı gaz debisi, karıştırıcı dönme hızı, hava jeti basınçları gibi) , proses esnasında meydana gelen durumların gözlenmesi (hata raporları ve işlem kademelerinin gözlenmesi) ve prosese ait parametre verilerinin rapor edilmesi gibi işlevlerin yapıldığı ünedir.

### 3.4. Plazma Sprey Kaplama Teknolojisinin Sınıflandırılması

Plazma sprej kaplama teknolojisinde sınıflandırma, çalışma ortamındaki atmosfer şartlarına (hava, vakum, iner gaz ve su), plazma sprej tabancasının tipine ve kullanılan plazma parametrelerine bağlı olarak yapılmaktadır [17].



Şekil 3. 9. Plazma sprej kaplama teknolojisinin sınıflandırılması [11].

Yaygın kullanımı olan "Atmosferik Plazma Sprey", (APS), " Vakum Altında Plazma Sprey", (VPS), ve "İnert Gaz Atmosferi Altında", (IPS), yapılan kaplama yöntemleridir. Günümüzde "Su Altında Plazma Sprey" ve "İndüktif Plazma Sprey" yöntemleri üzerindeki araştırmalar halen devam etmektedir [14].



### 3.4.1. Düşük basınç altında plazma sprej

Bazı reaktif malzemelerin havada püskürtülememesi ve kaplama içine gayri safiyetlerin karışması vb. gibi sakıncalar, bu yöntemin kullanılmasıyla ortadan kaldırılır. Sistemde plazma üfleçi olarak Jet-kote kullanılmaktadır. Plazma jeti daha büyük çalışma mesafelerinde gerçekleştiği için aşırı ısınma olur. Bu durumdan sakınılmalıdır. Plazma jeti iyi ayarlandığı takdirde iyi adhezyon ve düşük poroziteye sahip kaplamalar üretilebilmektedir. Burada kullanılan sistemin çalışma gücü 120 KW ' tın üzerindedir [14].

Sistem düşük basınç altında, 50-70 mbar altında çalışmaktadır. Tozlar, kaplama öncesi ön ısıtmaya tabi tutulmaktadır. Kullanılan tozların, sprej esnasında kaybının az olması bu yöntemin "Atmosferik Plazma Sprej" yöntemine göre tercih edilmesini sağlamaktadır [14]. Düşük basınç altında uygulanan bu yöntem gaz türbinlerinin ağız kısımlarının CoNiCrAlY esaslı metalik bağ tabakası malzemeleri ile kaplanmasında başarı ile uygulanmıştır. Bağ tabakasının kullanım ömrü düşük basınç altında plazma sprej (LPPS) ile biriktirildiği takdirde APS'nin aksine iki kat artar. LPPS, kaplama ve çalışma boyunca metalik bağ tabakasında porozite ve oksidasyonun azalmasını sağlar [17].

### 3.4.2. Vakum altında plazma sprej

Bu işlemde kaplama, inert atmosferli bir oda içerisinde düşük basınç altında gerçekleştirilmektedir. Kaplama tozu partikülleri seyreltilmiş bir gaz kabini içerisinden geçerken, daha az soğuduğundan ve yavaşladığından meydana gelen kaplama tabakaları daha yüksek enerjiyle oluşmaktadır. Vakum altında plazma sprej prosesi, tabakaların yüzeye daha iyi yapışmasını, porozite içermemesini, alaşım elementlerinin yanarak kaybolmamasını ve sonuç olarak temiz ve mukavemetli kaplamaların elde edilmesine olanak sağlar [12,14].

Vakum altında plazma sprej prosesi ile ticari olarak gaz türbin palelerine yüksek sıcaklıktaki korozyona dirençli kaplamalar, elektronik uygulamalar için bakır ve tantalyumun saf olarak kaplanması gibi uygulamalar mümkündür. Bu yöntem ile 50

$\mu\text{m}$ 'den daha düşük kalınlığa sahip kaplamalar üretildiğinden, KBB (kimyasal buhar biriktirme) ve FBB (fiziksel buhar biriktirme) gaz-fazı ile biriktirme proseslerine alternatif bir uygulamadır [2].

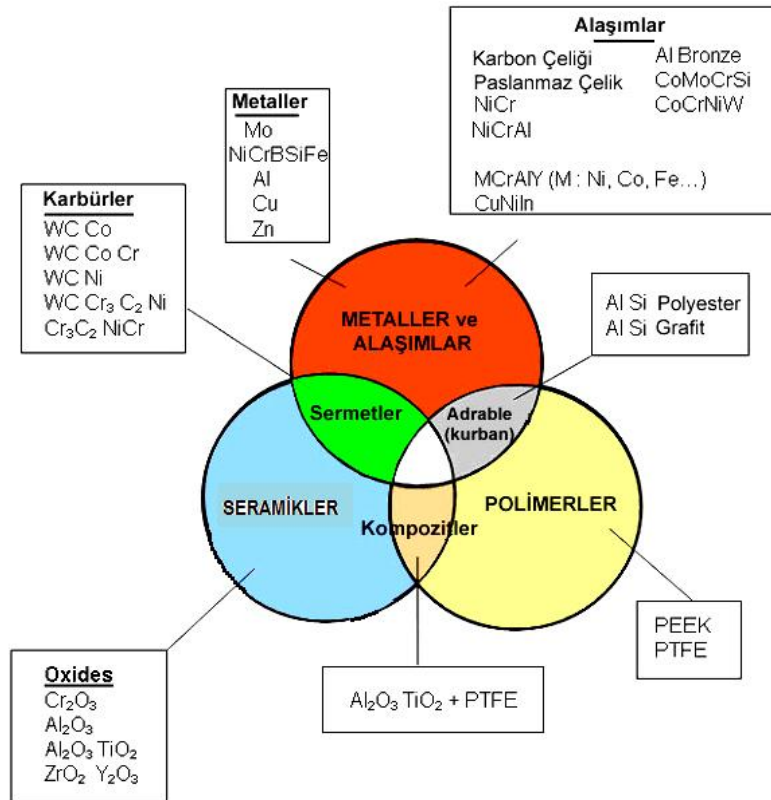
### 3.4.3. Atmosferik plazma sprey

Plazma sprey yöntemi olarak, endüstriyel manada en yaygın kullanılan yöntem "atmosferik plazma sprey" yöntemidir. Bu yöntem, metal ve seramik yüzeylerin kaplanmasında yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemde sprey işlemi havada gerçekleşir ve sprey tozları kaplama üflecinde çıkıp kaplanacak malzemeye ulaşmaya kadar çevre atmosferi ile yani havadaki oksijen ile reaksiyona girer. partikül hızının yüksek olması, ergimenin tam olmamasına neden olabilmektedir. Daha uzun ergime zamanı ise, partikül hızlarının düşmesine neden olmaktadır. Partikül hızının yüksek olmasıyla, yüksek bağlanma mukavemetine sahip, yoğun kaplama elde edilmektedir [12,14,17].

Bu yöntemde plazma üfleci su soğutmalı bakır anot ve wolframdan yapılmış katotdan meydana gelmektedir. Anot ile katot arasında potansiyel farkından dolayı elektrik arkı oluşmaktadır. Üflecin 1 cm uzağında sıcaklık 6000-12000°C ye kadar çıkmaktadır. Fakat üflecin 3 cm uzağında ise bu sıcaklık 3000°C ye düşmektedir. Bu yüksek sıcaklıklar üfleç içindeki gazın çok büyük hacim artışına neden olmaktadır. Hacim artışı ile genişleyen gaz hızla üflecin ucundan dışarı çıkmaktadır ve gazın hızı bileşime ve çalışma parametrelerine bağlı olarak 200-700 m/sn arasında değişmektedir. Sprey partiküllerinin hızı, plazma gazlarının debisi ve hacimsel genişmesi ile gerçekleşmektedir. Düşük yoğunluğa sahip malzeme partikülleri daha yüksek hızlara erişmektedir. Partikül hızının yüksek olması ergimenin tam olmamasına neden olabilmektedir. Daha uzun ergime zamanı ise partikül hızlarının düşmesine neden olmaktadır. Partikül hızının yüksek olmasıyla, yüksek bağlanma mukavemetine sahip yoğun kaplama elde edilmektedir [14].

### 3.5. Plazma Sprey Teknolojisinde Kullanılan Kaplama Malzemeleri

Plazma sprej kaplama teknolojisinde kullanılan kaplama malzemeleri toz formunda olup çok geniş ürün yelpazesine sahiptir. Süblime olmayan ve toz formuna gelebilen her türlü malzeme grubu (plastikler, seramikler, karbürler ve metaller) kaplama malzemesi olarak kullanılabilirler.



Şekil 3. 10. Plazma sprej kaplama teknolojisinde kullanılan kaplama malzemeleri.

Termal sprej kaplama tozlarında olduğu gibi plazma sprej kaplama tozlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri kaplama kalitesine doğrudan etki etmektedir. Bu özellikler;

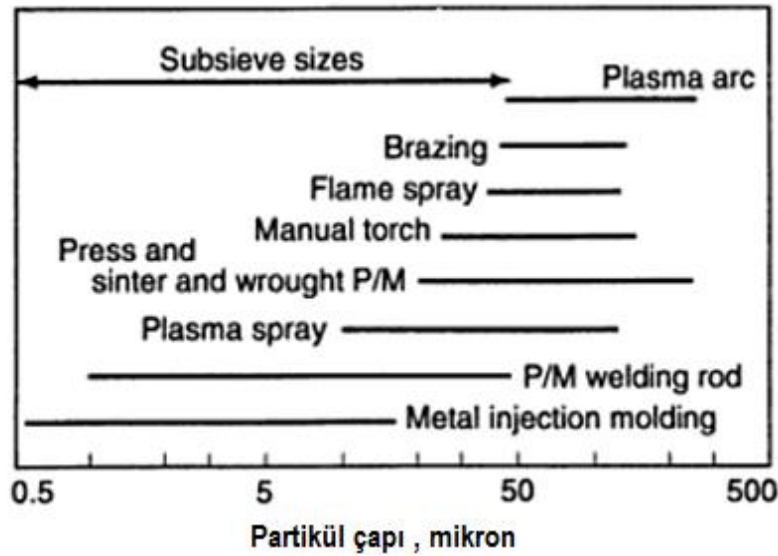
Kimyasal özellikler: Kimyasal kompozisyon, element dağılımı, kristal fazlar ve diğer dağılımlardır. Metaller, alaşımlar ve seramikler plazma sprej kaplama teknolojisinde kullanılan malzemelerdir. Bunun yanı sıra farklı plazma torçlarının dizayn edilmesi ile polimerlerde kullanılabilirlerdir.

Fiziksel Özellikler: Yoğunluk, ergime noktası, ergime gizli ısı ve buhar basıncı.

Partikül morfolojisi: Plazma sprey kaplamalarda genel olarak istenen toz şekli küreseldir.

Partikül boyut dağılımı: Plazma sprey kaplama tozlarının spreyleme verimliliği açısından dar boyut dağılımına sahip olması istenir.

Partikül boyutu: Toz partikül çapı genel olarak 5 ve 200  $\mu\text{m}$  arasındadır. Ancak genelde 20-100  $\mu\text{m}$  kullanılmakla beraber, APS uygulamalarında ortalama çap 50  $\mu\text{m}$ 'dir. Şekil 3.11'de plazma sprey kaplamalarda kullanılan tozların partikül boyut aralığı verilmiştir.



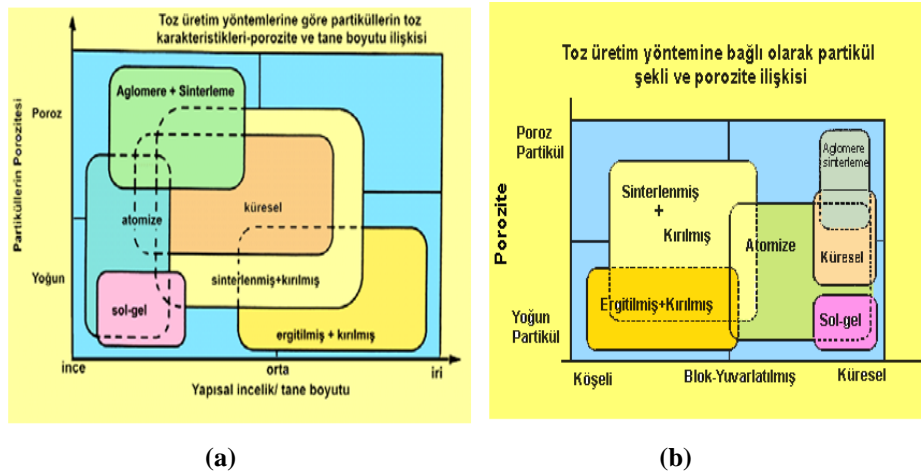
Şekil 3. 11. Plazma sprey kaplama ve diğer uygulamalarda kullanılan tozların tane boyut aralığı [3].

Bir çok malzeme sprey parametrelerinin optimize edilmesi için, dar tane boyut dağılımı, iyi akıcılık ve optimum birikme verimliliğine sahip sprey malzemesi olarak toz formunda, çeşitli tekniklerle üretilebilir. Alev sprey uygulamalarında ergime noktası 2.500 °K'i geçmeyen tozlar uygundur. Çünkü alev sıcaklığı düşüktür. Özel şartlarda HVOF ve detonasyon tabancası teknikleri için uygulanabilir. Plazma kaplama teknolojilerinde kullanılan tozlar, plazma jetinin sıcaklığına ve yüksek hızına maruz kaldığı için yüksek mekanik ve termal gerilimlere dayanabilmesi

gerekmektedir. Bundan dolayı çok ince partiküllere aglomerasyon ve sinterleme işlemi uygulanarak mekanik kararlılık sağlanmaktadır. Çok ince reaktif plazma sprej tozları çok dar tane boyut dağılım aralığına sahip olmakla beraber, vakum plazma sprej uygulamalarında yüksek kalite spesifikasyonları ve çok dikkatli kalite kontrol prosedürleri talep edilmelidir [18].

Plazma sprej tozlarının üretimi, başlangıç malzemesinin ergitme veya sinterleme yapılarak sonrasında kırma, öğütme ve atritör yardımı ile boyutunun indirgenmesi ile gerçekleşmektedir. Tozların karışımı ve sınıflandırılması da önemli bir proses aşamasıdır. Daha özel tozların üretimi ise endüstride, püskürtme-kurutma, akışkan yatakla sinterleme, aglomerasyon, ergitme, plazma yoğunlaştırma, atomizasyon, yüzey kaplamalar ve sol-jel prosesleri ile gerçekleşmektedir [18].

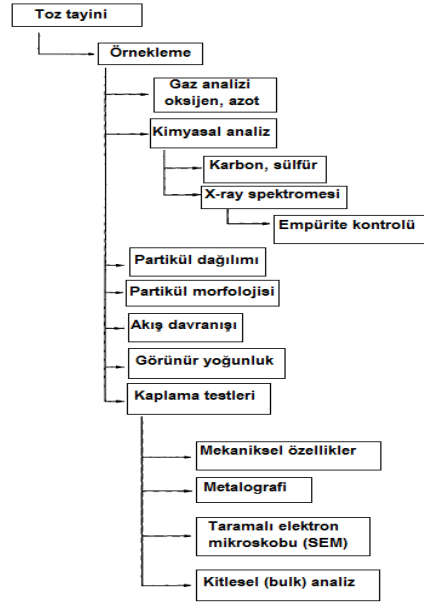
Farklı toz üretim yöntemleri ile üretilmiş plazma sprej tozlarının bütün özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu özellikler doğrudan kaplama yapısına etki etmektedir. Üretim yöntemleri, toz partiküllerinin poröz veya yoğun olmasına etki etmektedir. Bunun yanında toz üretim yöntemleri, partikül boyutuna da etki etmektedir.



Şekil 3. 12. Üretim yöntemine bağlı olarak toz özellikleri. (a) Tane boyutu-porozite ilişkisi, (b) Tane şekli-porozite ilişkisi [1].

Standart dışı uygulamalar için özel tozların üretimi kimyasal kompozisyon, mikroyapı, fiziksel özellikler, morfoloji ve sprejleme davranışının geniş bir spektrumda karakterize edilip değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu işlemler bütün proses aşamalarının kontrolünü ve daha iyi anlaşılmasını sağlar. Önemli morfolojik

parametreler şekil, yüzey özellikleri, porozite, homojenlik ve faz kompozisyonudur. Şekil 3.13'de plazma sprej tozları ve kaplamaları için test prosedürleri ve kalite kontrol ölçümleri gösterilmiştir [18].



Şekil 3. 13. Plazma sprej tozları ve kaplamalar için test prosedürleri ve kalite kontrol [18].

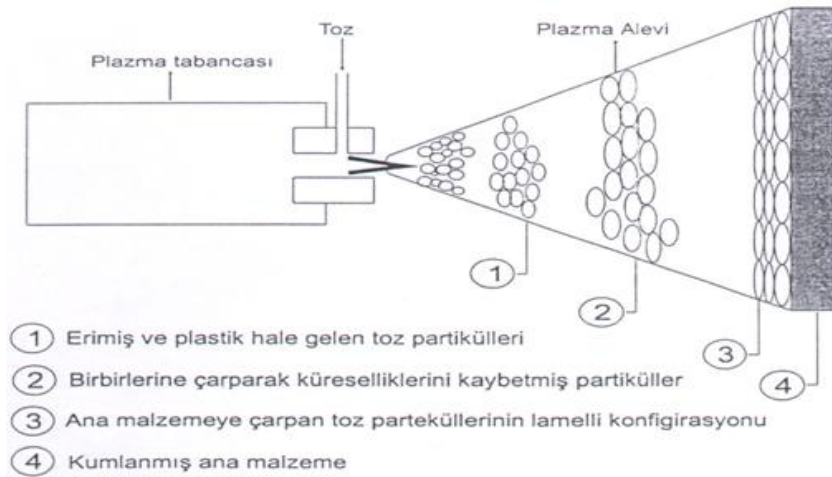
### 3.6. Plazma Sprej ile Üretilen Kaplamaların Özellikleri

Kaplanmış olan numunelerin, kaplama özellikleri plazma sprej kaplama uygulama parametrelerine göre değişkenlik göstermektedir. Herhangi bir uygulamada kullanılacak kaplamaların mekanik özelliklerinin bilinmesi, malzeme seçimi açısından önemlidir. Kaplamaların temel özellikleri; mikroyapı, porozite içeriği, yapışma mukavemeti, sertlik, iç gerilme ve yüzey pürüzlülüğü olarak sıralanabilir.

Yüzeyi hazırlanmış parçalar, plazma alevine dik olarak yerleştirilir ve sabitlenirler. Yoğun ve iyi kaliteli kaplamalar elde etmek için, püskürtülen tozların kaplanacak malzemeye dik olarak çarpması gerekmektedir.

Plazma ısısının yüksek termal ve kinetik enerjisi, beslenen toz partiküllerinin ergitilmesi ve hızlandırılmasını sağlamaktadır. Plazma ile püskürtülen katmanların özelliklerine etki eden çeşitli faktörler vardır. Tozların şekli ve granülitesi, plazma

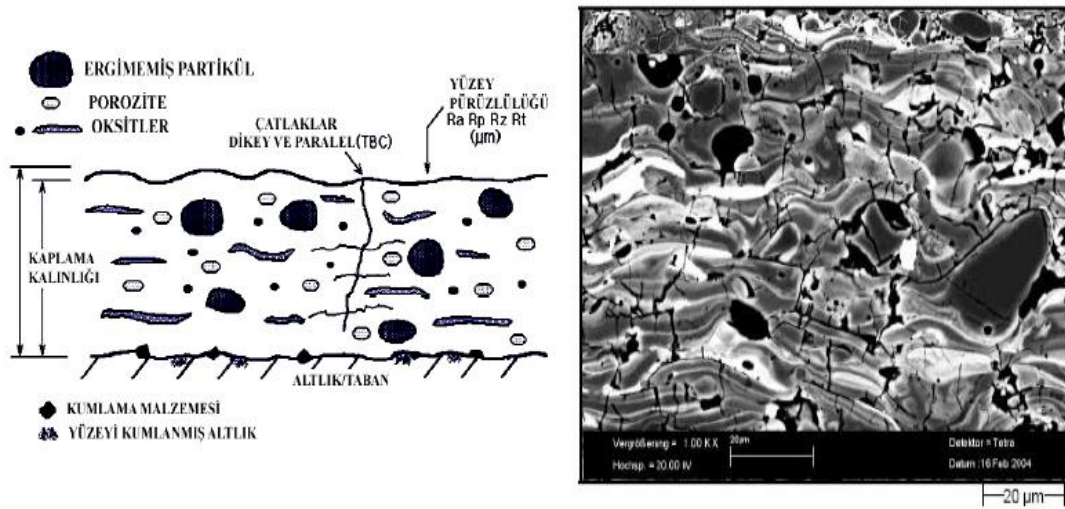
torcuna tozların ulaştırma metodu ve belirli hızlardaki partiküllerin uçuş yörüngesi kaplamanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine etki etmektedir. Plazma ışını ve etrafını saran atmosfer ile erimiş malzemelerin etkileşimi plazma ışınındaki partiküle etki ederek, partikülün fiziksel ve kimyasal dönüşümüne neden olmaktadır. Plazmada partiküllerin uçması esnasında gaz ile etkileşmektedir. Ergime sıcaklığında bütün malzemeler yüksek kimyasal aktivite göstermektedir. Gazlarla püskürtülen partiküllerin etkileşimlerin çeşitli mekanizmaların gaz adsorpsiyonu, oksit katmanların oluşumu ve kimyasal etkileşim, partiküllerin yüzeye bağlanması, erimiş partiküllerde gaz çözünmesi ve difüzyon proseslerinden bahsedilebilir. Böylece erimiş partiküllerin altlığa çarptığında mekaniksel, kimyasal ve termal şartları püskürtülen katmanların tüm karakter ve özelliklerine etki etmektedir. Plazma alevindeki erimiş partiküller ana malzeme yüzeyine çarptığı zaman, kinetik enerjileri ısı ve deformasyon enerjisine dönüşür. Partiküller ana malzemeyle temas ettiklerinde, ısılarını yüzeye aktarır hızla soğur ve katlaşırlar. Partiküllerin o andaki davranışları; sıcaklıklarına, hızlarına ve soğuma davranışlarına bağlıdır. Plazma alevindeki hareket esnasında yüzey gerilimi nedeniyle küresel sekle sahip oldukları düşünülen erimiş partiküller, ana malzeme yüzeyine çarptıklarında ısı ve kinetik enerjilerini kaybederek deforme olurlar ve sonra lameller şeklinde katlaşırlar. Bu durum Şekil 3.14'de şematik olarak gösterilmiştir. Deformasyon miktarı ve dolayısıyla lamellerin sekli; erimiş partiküllerin viskozitesi ve ıslatılabilirliği, toz granülitesi ve ana malzeme yüzeyinin karakteri gibi birçok faktöre bağlıdır [12,14].



Şekil 3. 14. Plazma işleminde toz partiküllerinin deformasyonu ve püskürtülen yüzeye bağlanması [12].

### 3.6.1. Mikroyapı

Plazma ısınında ergitilen partiküller yüzey gerilimlerinin sonucu olarak küresel şekiller elde edilir. Püskürtülen malzemelerin ergimiş partikülleri, yüzeye çarptıktan sonra kaplamanın oluşması esnasında yassı ve lamelli yapılar oluşturmaktadır. Kontrolsüz atmosferde yapılan kaplamalar ise inklüzyonlar ve gözenek içerir.



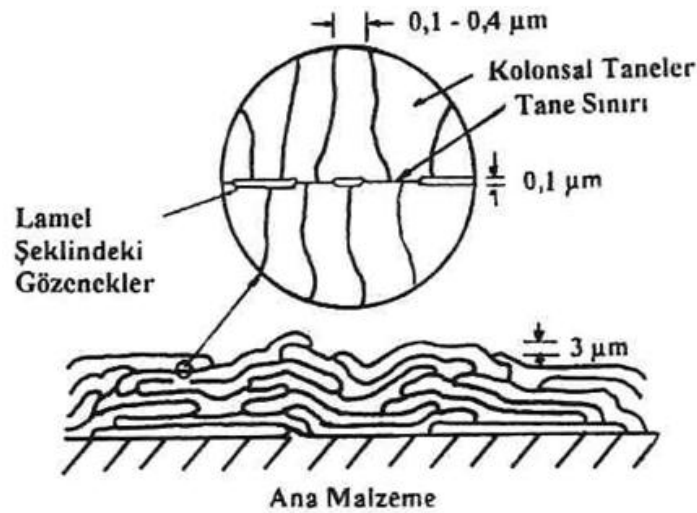
Şekil 3. 15. Tipik bir plazma kaplama mikroyapısı [11].

### 3.6.2. Porozite ve yoğunluk

Porozite, püskürtme kaplamaların karakteristik bir özelliği olup yapısal göstergesidir. Viskozitesi yüksek tozlar ve yüksek güçlü plazma üniteleri kullanılması ile daha yoğun bir kaplama tabakası elde edilebilir. Gevrek ve sert tozlardan elde edilmiş kaplamalar yüksek porozite oranlarına sahiptirler Ancak uygun toz boyutu ve püskürtme parametreleri seçildiğinde, sert tozlardan bile yoğun bir kaplama elde mümkün olmaktadır. Özellikle kaplamaların mekanik özellikleri üzerine olumsuz bir etkiye sahip olan yüksek porozite miktarı, termal izolasyon ve filtrasyon gibi uygulamalar için arzu edilen bir durumdur. Yüksek poroziteye sahip kaplamalar, uzun püskürtme mesafesi ve iri taneli tozlar kullanılması ile kolaylıkla elde edilebilir [15].



Plazma kaplamalarda iki tip porozite mevcuttur. Birincisi, çöktürülmüş partiküller arasındaki boşlukların tam olarak doldurulamaması nedeniyle yapıdaki kusurlarla birleşmiş iri (açık) porozitedir. Diğeri ise, kaplamaların doğal bir özelliği olan ince porlar (mikroboşluklar)'dır ve Şekil 3.16'da şematik olarak gösterilmiştir. Plazma püskürtme kaplamaların yoğunluğu, aynı tozlardan yapılmış kompakt malzemelerin yoğunluğundan düşüktür ve genellikle teorik yoğunluğun % 85-95'i arasında değişir [15].



Şekil 3. 16. Plazma sprey kaplamada yapının ve mevcut gözeneklerin şematik olarak gösterilişi [15].

Plazma püskürtme kaplamalarında gözenek oluşumu,

- Kullanılan gazın yapısına ve püskürtme tabancasının gücüne,
- Kaplama işleminde kullanılan püskürtme parametrelerine ve
- Kullanılan kaplama tozunun tane boyutuna bağlıdır [12].

### 3.6.3. Yapışma mukavemeti

Yapışma mukavemeti; taban malzemesinden bir birim kaplama alanının ayrılması veya koparılması için gerekli olan kuvveti ifade etmektedir. Plazma püskürtme kaplamaların altlık üzerine yapışması, kumlanmış yüzeylerde mekaniksel olarak (adhezyon) gerçekleşir. Metalik yüzeylerde iyi bir yapışma, kaplanacak yüzeyin temizliği ve pürüzlülük derecesiyle doğru orantılıdır. Kaplama tabakalarının yapışma mukavemetini [12,14];

- Kaplama malzemesine,
- Kaplama kalınlığına,
- Esas malzemeye,
- Kaplama öncesi yapılan yüzey hazırlama işlemine,
- Kaplamada kullanılan proses parametreleri (plazma sisteminin gücü, püskürtme açısı, plazma akımı ve gazları, püskürtme mesafesi) ve
- Kaplama malzemesi ve esas metal arasındaki ısıl genleşme uyumuna bağlıdır.

Seramik kaplamalardaki mekanik yapışmada etkili olan ara bağlayıcıda kimyasal bağlanma önem kazanmaktadır. Temas sıcaklığı, yüzey kompozisyonu ve püskürtülen partiküllerin katılma zamanı kaplama tabakasının yapışma mukavemetine etki etmektedir. Püskürtülen metal ve seramik partiküllerin altlık ile olan kimyasal metalurjik etkileşimler ve farklı miktarlarda porozite ve oksit içerdiklerinden dolayı yapışma mukavemeti de değişmektedir [15].

Kaplamanın yapışma mukavemeti arttıkça korozyon direnci de artmaktadır. Mekanik yapışmada en önemli faktör yüzey hazırlama işlemleridir. Bu işlemler kaplamanın kalınlığına, cinsine ve yüzey pürüzlendirme yöntemlerine bağlı olarak kaliteyi arttırmaktadır. Standartlara uygun olarak yüzeyi pürüzlendirilmiş altlıklarla kaplama tabakası birbirine daha iyi bir şekilde yapışarak korozyona daha iyi direnç gösterir [15].

#### **3.6.4. İç gerilmeler**

Kaplama esnasında iç gerilmeler, üretim boyunca hızlı katılma veya kaplama-altlık arasındaki termal genleşme katsayısındaki uyumsuzluktan dolayı oluşur. Püskürtülen malzeme ile altlık malzemesi arasındaki sıcaklık farkı, ergimiş tozun hızlı katılmasına ve oluşan tabakada iç gerilmelere sebebiyet verir. Bu durum altlık malzemesinin bir dereceye kadar ısıtılmasıyla giderilebilir. Ayrıca ara tabaka uygulaması veya çok katmanlı kaplamalar ile de termal genleşme katsayılarındaki fark giderilebilir [12].

### 3.6.5. Sertlik

Sertlik, plazma püskürtme kaplamaların önemli bir özelliğidir ve kullanılan kaplama tozuna bağlı olarak 200-1500 HV arasında değişir. Genel olarak kaplama malzemelerinin püskürtme hızı ne kadar yüksekse, kaplamaların sertliği o kadar yüksek olur. Tabaka bünyesinde bulunan oksitler genellikle kaplamanın sertliğini arttırırken; yapışma (bağ) mukavemetini düşürür. Kaplama tabakalarının sertliği; porozite, tabakanın heterojen yapısı ve uygulanan yük değerlerine bağlı olarak farklılık göstermektedir [15].

### 3.6.6 Yüzey pürüzlülüğü

Kaplama yüzeylerinde korozyon etkisine en açık noktalar bölgesel farklılıklardır. Yüzey pürüzlülüğünün artması kaplamanın açık gözenekliliğini arttırmaktadır. Kaplama üzerindeki bölgesel farklılıklar çeşitli zımparalama kademeleriyle giderilerek korozyona dirençli yüzeyler elde edilir [12].

## 3.7. Plazma Sprey Kaplamaların Endüstriyel Kullanım Alanları

Plazma sprej yöntemiyle üretilen kaplamalar, endüstride geniş kullanım alanları bulmuştur. Plazma sprej yönteminde, ergime noktası yüksek metal ve alaşımlarla çalışılabilmesi nedeniyle, sayısız kaplama tozlarının ve kombinasyonlarının farklı ana malzemeler üzerine uygulanması söz konusudur. Plazma sprej kaplama teknolojisi ile;

- Sürtünme/ aşınma/ erozyon direnci,
- Korozyon/ oksidasyon direnci,
- Kimyasal inertlik,
- Termal bariyer / termal şok/ termal yorulma direnci,
- Elektriksel direnç/ yalıtım,
- Biyouyumluluk,
- Radyasyon yalıtımı,
- Lokal ve yerinde kaplama yapılmasına imkan sağlaması sayılabilir.

Tablo 3. 2. Plazma sprey kaplama teknolojisinin uygulama alanları [12].

Endüstri Alanı	Amaç	Uygulanan Malzeme	Kaplama Türü
Otomotiv	Aşınma, termal bariyer korozyon direnci	Valfler,	$Al_2O_3+TiO_2, Y_2O_3$
Kimya	Aşınma ve korozyon direnci	Şaftlar, tüpler, brülör, bıçaklar ve soğutma sistemleri	MoCrBSi $Al_2O_3+TiO_2,$ $ZrSiO_4,$ $Cr_2C_3+NiCr$
Hidrolik Makinaları	Aşınma, erozyon, kavitasyon ve korozyon direnci	Pompalar, şaftlar	$Al_2O_3+TiO_2,$ $ZrSiO_4, Cr_2O_3,$
Cam	Termal bariyer, abrasif ve korozyon direnci	Cam presleme mandrelleri, cam yapıcı çubuklar	$Al_2O_3+TiO_2,$ $ZrSiO_4, ZrO_2$
Uçak ve Uzay	Sıcak gaz korozyon direnci	Uçak gaz türbinlerinin yanma odaları, pervane statörleri, türbin panelleri, pervane platformları	Termal Bariyer esaslı kaplamalar
Nükleer Teknoloji	Termal bariyer ve aşınma direnci	Genleşme ölçer, termokupul, güç jeneratörü, yakıt elemanları	$Al_2O_3,$ $Al_2O_3+MgO,$ $ZrO_2,$ $Cr_2C_3+NiCr$
Kağıt Sanayi	Aşınma	Kurutma silindirleri	Mo- NiCr
Termik Elektrik Santralleri	Sıcak gaz korozyon direnci	Gaz türbin kanatları	MCrAlY

Şekil 3.17’de plazma kaplama teknolojisi ile üretilmiş çeşitli endüstriyel kaplamalar gösterilmektedir.



Termal etkilere karşı koruyucu  $ZrO_2+Y_2O_3$  kaplamalar (Uçak motoru)



Gaz türbin kanatçıklarında yüksek sıcaklıktaki korozyona karşı MCrAlY kaplamalar (M: Ni, Co)



Biyomedikal sektöründe kullanılan biyouyumlu hidroksiapatit kaplama



Tekstil sektöründe kullanılan aşınmaya dayanıklı  $Al_2O_3+TiO_2$  kaplamalar

Şekil 3. 17. Plazma kaplama teknolojisi ile üretilen endüstriyel kaplamalar.

## **BÖLÜM 4. Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> KORUYUCU KAPLAMALAR**

### **4.1. Giriş**

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

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

Bir içten yanmalı motorun performansını arttırmak, üretilen iş ve ısı enerjisinin büyük bir yüzdesinin faydalı enerji olarak kullanılmasını sağlamaktır. İçten yanmalı motorlarda iş üreten enerji toplam enerjinin, %30-40'ı civarında olup, geri kalan enerjinin %60-70'i ise motor parçalarını yüksek sıcaklıktan koruma amacıyla yapılmış olan soğutma sistemi ve 500- 600 °C sıcaklıktaki egzost gazları tarafından atmosfere atılmaktadır [19].

Bu amaçla geliştirilmiş olan yüksek sıcaklıktaki fiziksel, kimyasal, mekanik ve termal etkilere karşı dayanım sağlayan seramik esaslı kaplamalara termal/çevresel bariyer kaplamalar adı verilmektedir. Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> kaplamalarda yüksek sıcaklığa maruz

kalan yüksek sıcaklık bileşenlerine uygulanan seramik kaplama türüdür.  $Y_2SiO_5$  kaplamaları açıklamadan önce termal/çevresel bariyer kaplamaları açıklamak gerekmektedir.  $Y_2SiO_5$  kaplamalar hakkında daha detaylı bilgi sonraki bölümde anlatılacaktır.

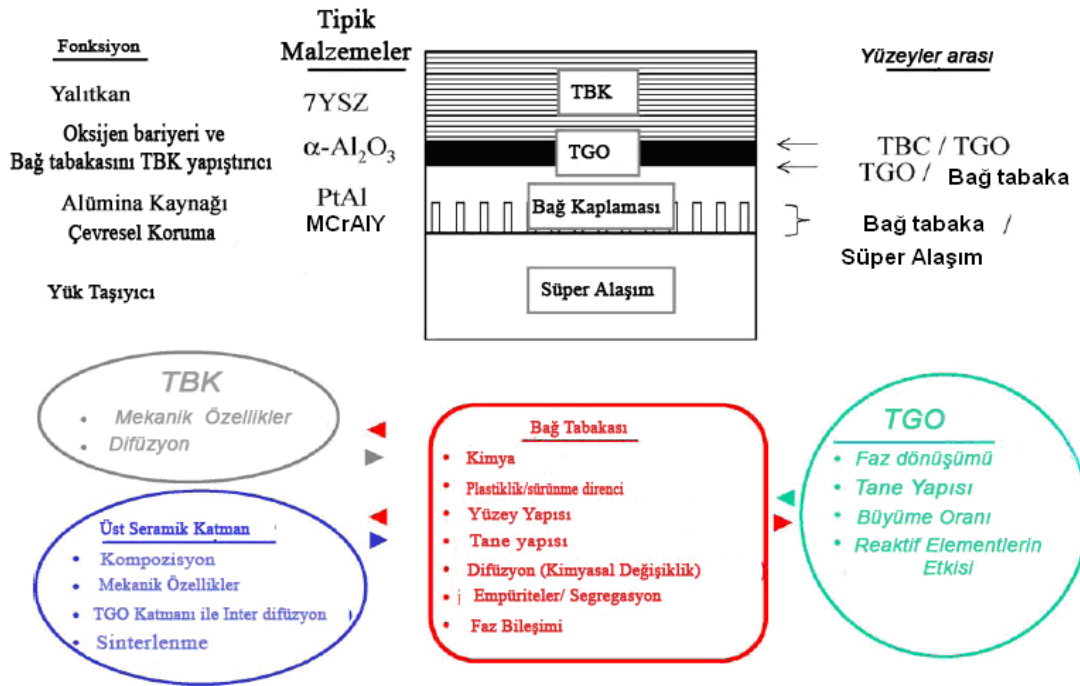
#### 4.2. Termal/Çevresel Bariyer Kaplamalar

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

TBK (termal bariyer kaplama) sistemi, biri metalik diğeri seramik esaslı olmak üzere iki farklı tabakadan meydana gelir. Metalik tabaka, bağ tabakası olarak adlandırılır ve  $MCrAlY$  (M: Co, Fe, Ni) olarak bilinen süper alaşım esaslı bir kaplamadır. Bağ tabakasının TBK'daki fonksiyonu, altlığı anti-oksidan olarak korumak ve üst seramik tabakanın altlık yüzeyine yapışmasını sağlamaktır. Seramik üst tabaka ise; genellikle termal bariyer kaplamalarının vazgeçilmez malzemesi olan ısıl iletkenliği düşük, termal genleşme katsayısı nispeten yüksek, muhtelif katkılarla (Örn.  $Y_2O_3$ , CaO, MgO) kimyasal kararlılığı sağlanmış  $ZrO_2$  (zirkonyum oksit)'tir [20].

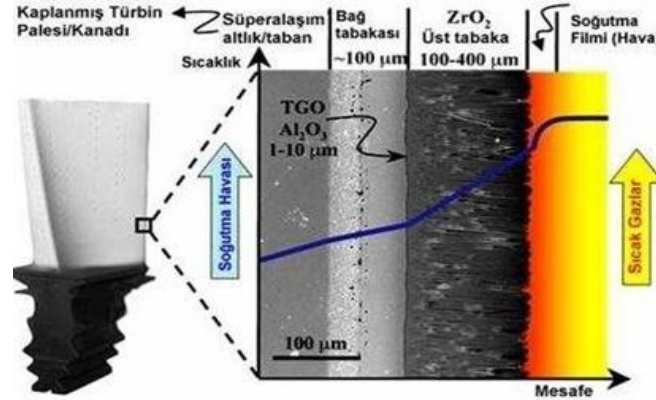
Modern gaz türbin motorlarında çalışma sıcaklık ve şartlarının şiddetlenmesi, servis ve bakım süreci maliyetleri de göz önüne alındığında daha uzun kullanım sürelerine erişilmesi bu gereksinimleri karşılayacak malzeme seçimini sınırlamakta ve zorlaştırmaktadır. Bu nedenle sürekli olarak daha üstün özelliklere sahip TBK malzeme kompozisyonu arayışı sürdürülmektedir. TBK malzemesi seçiminde temel gereksinimler şunlardır [24]:

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



Şekil 4. 1. Tipik termal bariyer kaplama yapısı [21].

Gaz türbin motorları gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında TBK malzemesi olarak en iyi performans gösteren ve en yaygın kullanılan malzeme yitriya ile stabilize zirkonyadır (7-8 YSZ). YSZ esaslı malzeme CaO veya MgO ile stabilize zirkonya esaslı kaplama malzemesine göre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$  korozyonuna karşı üstün performans görülmektedir. [22]. Şekil 4.22'de bir gaz türbin kanatçığına uygulanmış termal bariyer tabakası ve kesit görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 4. 2. Bir gaz türbin kanatçığı ve üzerine uygulanmış termal bariyer kaplamanının kesit görüntüsü [23].

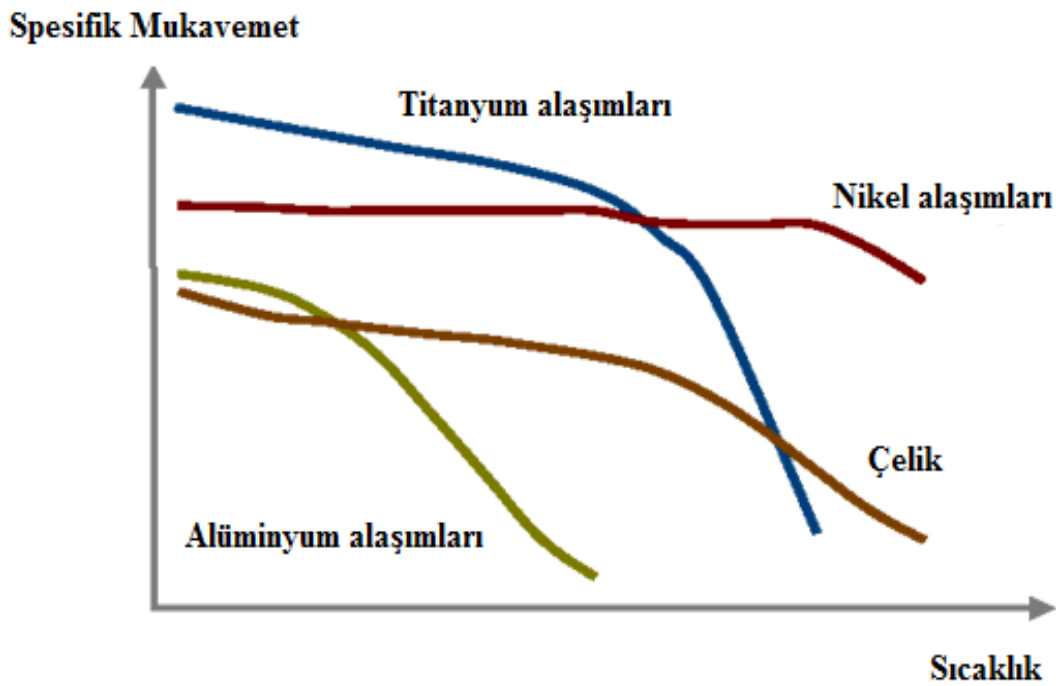
Belirtilen sınırlayıcı özellikler nedeniyle sayılı malzeme TBK malzemesi olarak kullanılabilir. TBK malzemesi olarak bazı seramik malzemelerin avantaj ve dezavantajları Tablo 4.1’de sergilenmektedir.

Tablo 4. 1. TBK malzemesi olarak bazı seramik malzemelerin avantaj ve dezavantajları [25].

Malzeme	Avantaj	Dezavantaj
7-8YSZ	- Yüksek termal genişleme - Düşük termal iletkenlik - Yüksek termal şok direnci	- 1473 °K üzerinde sinterlenme - 1443 °K üzerinde faz dönüşümü - Korozyon - Oksijen geçirgenliği
Mullit	- Yüksek korozyon direnci - Düşük termal iletkenlik - İyi termal şok direnci - Oksijen geçirgenliği yok	- Kristalizasyon (1023-1273 °K) - Çok düşük termal genişleme katsayısı
Alümina	- Yüksek korozyon direnci - Yüksek sertlik - Oksijen geçirgenliği yok	- 1273 °K de faz dönüşümü - Yüksek termal iletkenlik - Çok düşük termal genişleme katsayısı
YSZ+CeO <sub>2</sub>	- Yüksek termal genişleme katsayısı - Düşük termal iletkenlik - Yüksek korozyon direnci - m-t faz dönüşümü YSZ’ den daha az - Yüksek termal şok direnci	- Sinterleme hızı artışı - CeO <sub>2</sub> çökeltme >1373 °K - Püskürtme esnasında CeO <sub>2</sub> kaybı
La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	- Yüksek termal stabilite - Düşük termal iletkenlik - Düşük sinterlenme - Oksijen geçirgenliği yok	- Nispeten düşük termal genişleme katsayısı



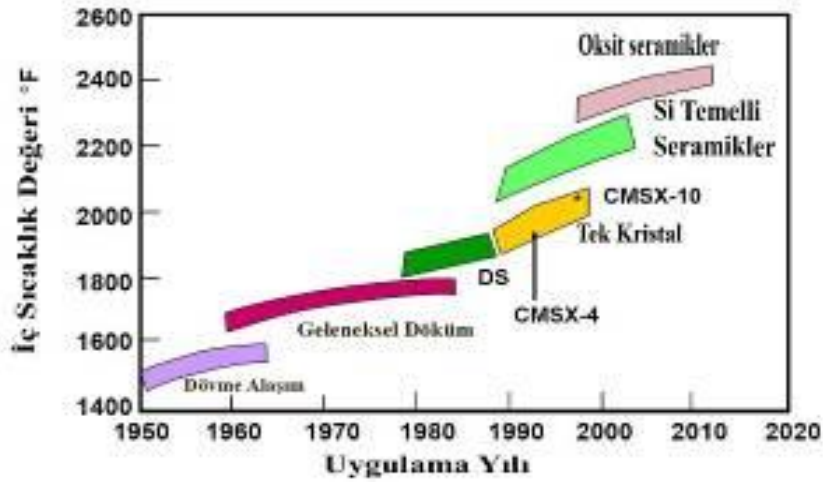
TBK'larda altlık malzemesi de önemli bir bileşendir. Altlık malzemesi yüksek sıcaklığın verdiği etkiye dayanabilecek özellikteki malzemelerden seçilmelidir. Yüksek sıcaklığa maruz kalan seramik kaplamanın termal iletkenliği düşük olmalıdır. Çünkü termal iletkenlik arttıkça ısıl yalıtımda düşmektedir. Yüksek sıcaklığa maruz kalan termal bariyer tabakasından kaplandığı altlık malzemesine de bir miktar ısı geçişi olmaktadır. Dolayısıyla seramik kaplanmış olan altlık malzemesi de yüksek sıcaklığa maruz kalmaktadır. Bu yüzden altlık malzemesi de yüksek sıcaklıktaki mekaniksel, fiziksel, kimyasal ve termal etkilere karşı dayanıklı malzemelerden seçilmelidir. Malzemelerin sıcaklıkla mukavemetini gösteren tipik bir grafik Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4. 3. Çeşitli malzemelerin spesifik mukavemet-sıcaklık eğrileri.

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

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



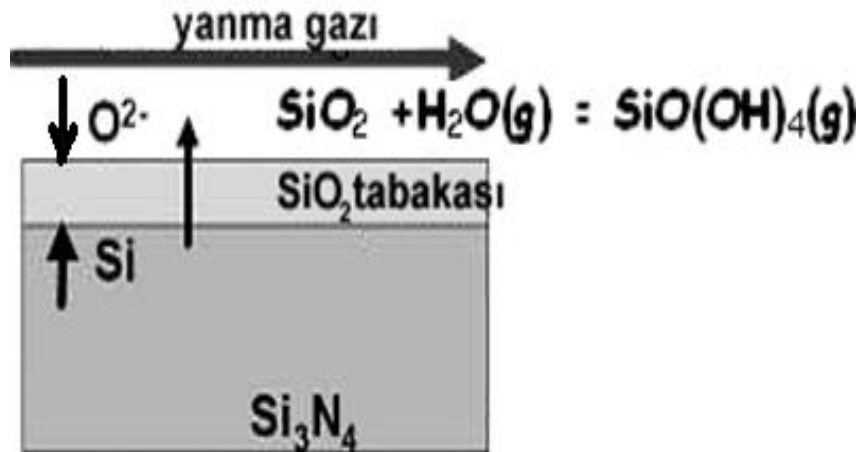
Şekil 4.4. Altlık malzemesinin değişimine bağlı olarak ısıl dayanımların zamanla artışı.

Günümüzün termal bariyer kaplamaları ile birlikte çalışan süper alaşımlar yüksek sıcaklık kendi limitlerine doğru ilerlemektedirler. Şuan için oksit seramikleri en yüksek ısıl dayanıma sahip altlık malzemeleri olarak görülmektedir. Ancak oksit seramiklerinin kırılma tokluklarının düşük olması bu malzeme grubunun altlık malzemesi olarak kullanılmasını kısıtlamaktadır. Bundan dolayı daha yüksek çalışma

sıcaklıklarını karşılayacak yeni nesil gaz türbinlerinin sıcak kesimlerine Si temelli SiC ve Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramikleri olacaktır.

Özellikle silisyum esaslı malzemeler (SiC takviyeli SiC seramik matrisli kompozitler ve monolitik Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) bu konuda yoğun ilgi görmektedir. Silisyum esaslı seramiklerin yanma ortamında hızlı bir büzülme göstermesi ve su buharı ile reaksiyonu etkisiyle silisyum kabuğunun hızlı bir yüzey bozunumuna neden olması dikkat çekici olup, önlem alınmasını gerektirmektedir. Aksi halde yanma ortamı içerisinde eriyik tuzların silika kabuğu üzerine olumsuz etkileri silisyum esaslı seramik bileşenlerin hasara uğramasına neden olmaktadır. Bu nedenle gaz türbin motorlarında sıcak kesitlerde kullanılan silisyum esaslı seramik bileşenlerin uygulamaları için seramiği ortam etkilerinden güvenilir bir şekilde korumak amacıyla dıştan çevresel bariyer (ÇBK) kaplamalar veya diğer adıyla koruyucu kaplamalar geliştirilmiştir.

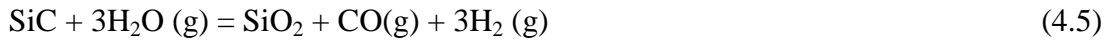
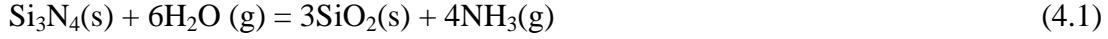
Kullanım alanları ve çalışma sıcaklıklarının artması ile SiC ve Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sıcaklığa maruz kaldıklarında yüzeylerinde koruyucu SiO<sub>2</sub> tabakası meydana getirirler. Ne yazık ki gaz türbini ortamında kullanıldıklarında bu malzemelerin kullanımını sınırlayacak bazı temel faktörler vardır. Na, V ve S elementlerinin varlığı gaz türbini ortamında korozif özellik taşıyacak koruyucu silika tabakası ile reaksiyona girecek Na<sub>2</sub>O, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>2</sub>, ve SO<sub>3</sub> gazlarını oluşturarak düşük ergime dereceli silikatlar meydana getirirler. Bu silikatların oluşumu birkaç ağır boşluk hatalarını doğurur ki malzeme kaybı ve porozite de artış meydana gelir [26].



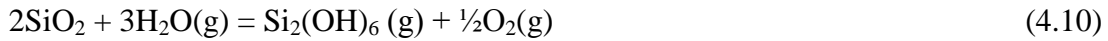
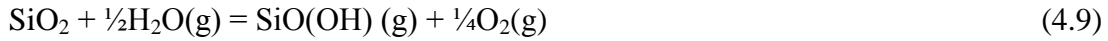
Şekil 4.5. Silika tabakasının oluşumu ve bozunması.

Yüksek basınçlı su buharının yüksek hızlı yanma gazlarında varlığı koruyucu silika tabakasını Si–O–H yapısı oluşturarak buharlaştırır. Bu bozulma reaksiyonları; 1 – 10 numaralı denklemlere göre gerçekleşmektedir [27].

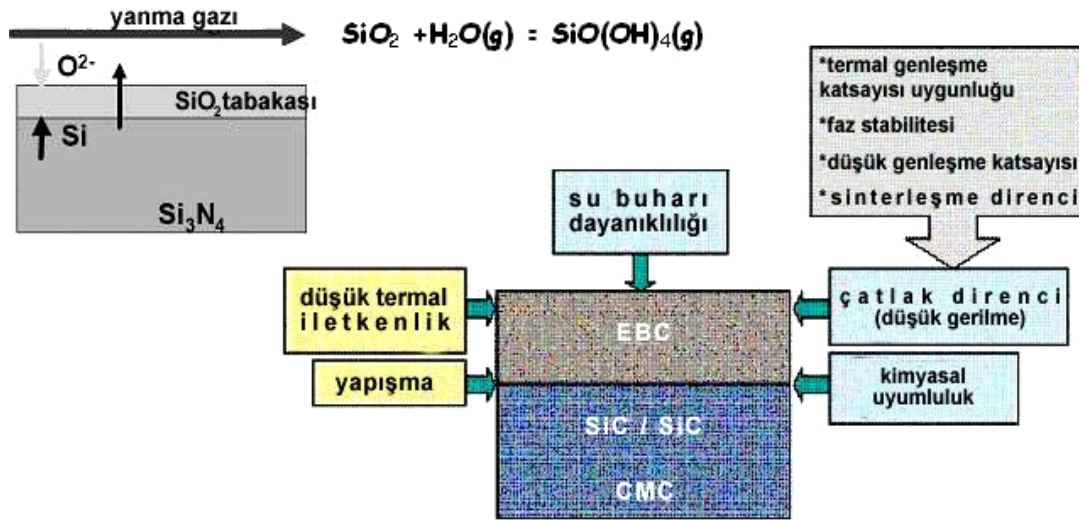
Oksidasyon Reaksiyonları:



Ayrışma Reaksiyonları:



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



Şekil 4.6. Termal/Çevresel bariyer kaplamaların genel yapısı ve özellikleri [28].

TBK/ÇBK'lar veya koruyucu kaplamalar belirtilen özellikleri sağlamak durumundadır. Bu özellikleri sağlayan birçok malzeme grubu mevcuttur. Bu malzemeler mullit, kalsiyum alümina silikat (CAS), yitrium silikat, baryum stronsiyum alümina silikat (BSAS) ve nadir toprak elementlerinin (NT) silikatları gibi sınırlı malzeme grubudur. Tablo 4.2'de çeşitli TBK/ÇBK malzemeleri ve özellikleri yer almaktadır [29].

Tablo 4.2. Termal/çevresel bariyer kaplamalarda kullanılan çeşitli kaplama malzemeleri ve özellikleri.

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

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

### 4.3. $Y_2SiO_5$ Kaplamalar

#### 4.3.1. Giriş

$Y_2SiO_5$  (yitriyum monosilikat) kaplamalar gaz türbinlerinde, uçak motorlarında ve yüksek sıcaklığa maruz kalan yapı bileşenlerinde termal/çevresel bariyer kaplama (TÇBK) amaçlı olarak uygun bir altlık malzemesi üzerine biriktirilmektedir.  $Y_2SiO_5$  kaplamalarda temel mantık TÇBK mantığı ile paraleldir ve Si esaslı ( $SiC$ ,  $Si_3N_4$  gibi) ve seramik matrisli kompozit ( $SiC/SiC$ ,  $SiC-C/C$ ) altlık malzemelerini yüksek sıcaklıkta fiziksel, kimyasal, mekaniksel ve termal etkilere karşı korumaktır.

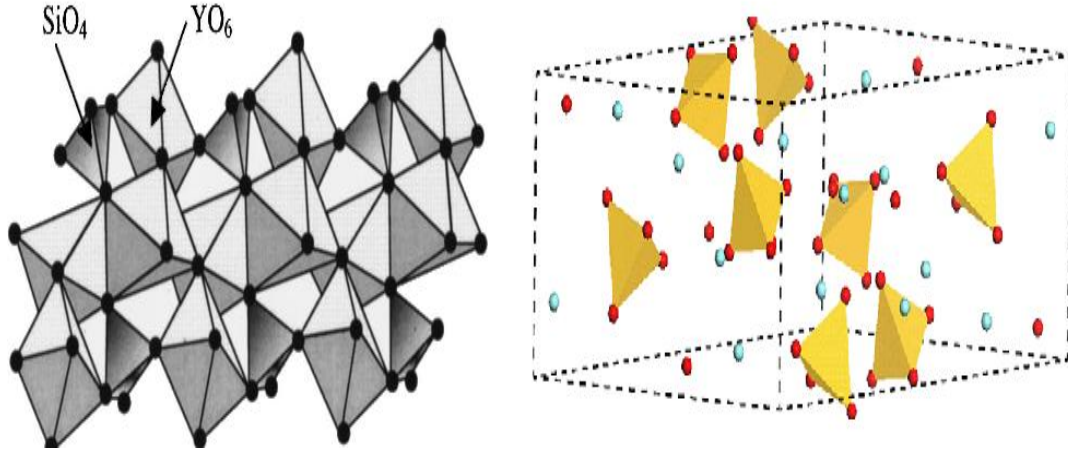
#### 4.3.2. $Y_2SiO_5$ sistemi

$Y_2SiO_5$  kaplamaları anlayabilmek için ilk olarak  $Y_2SiO_5$  kaplama malzemesini anlamak gerekmektedir.  $Y_2SiO_5$ 'e ait bazı özellikler Tablo 4.3'de belirtilmiştir.

Tablo 4.3.  $Y_2SiO_5$ 'e ait bazı özellikler [30].

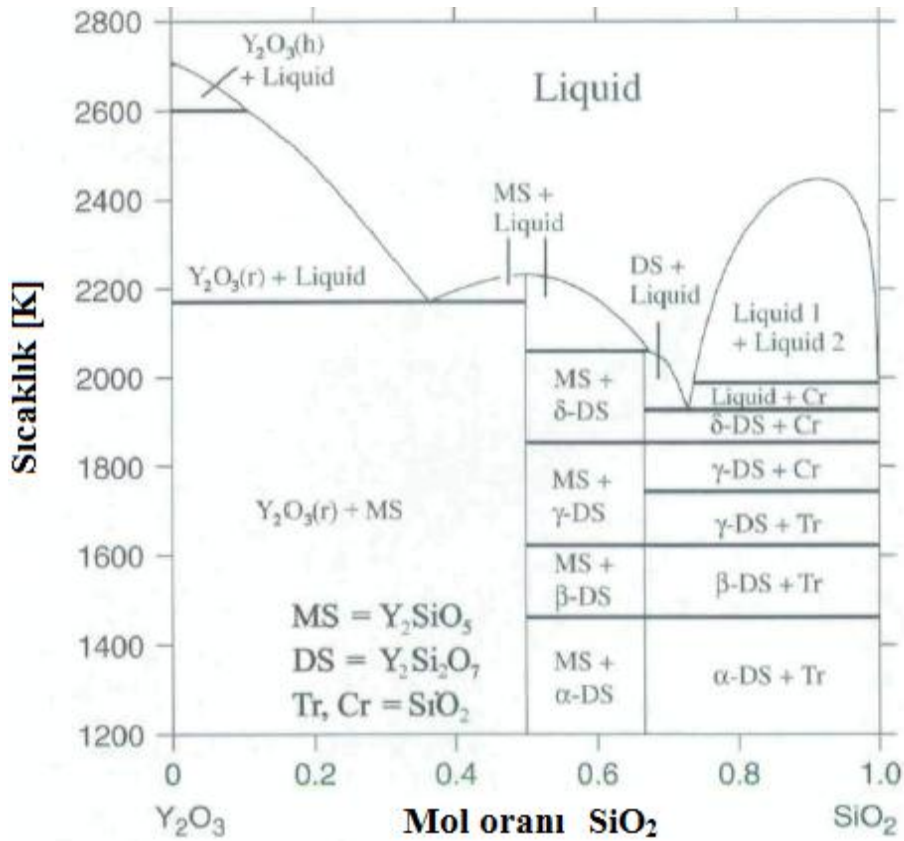
<b>Kristal yapısı</b>	Monoklinik sistem
<b>Latis parametreleri</b>	$a=12.5013 \text{ \AA}$ , $b=6.7282 \text{ \AA}$ , $c=10.4217 \text{ \AA}$ , $\beta=102.68^\circ$
<b>Yoğunluk</b>	$4.44 \text{ g/cm}^3$
<b>Ergime noktası</b>	Yaklaşık $2000 \text{ }^\circ\text{C}$

$Y_2SiO_5$  yapısında bir tetrahedron (dört yüzlü) silisyuma beş oksijen atomu bağlanmaktadır. Her bir köşede yitrium oktahedronu (sekiz yüzlü) ve beşinci oksijen atomu birleşmiş, birbiri ile ilişkisi olmayanlar ise silisyum tetrahedran (dört yüzlü) ve zincir içindeki düzenli dört yitrium oktahedran (sekiz yüzlü) ile paylaştırılmıştır [31].



Şekil 4.7.  $Y_2SiO_5$ 'in kristal yapısı [31].

$Y_2SiO_5$ ,  $Y_2O_3 - SiO_2$  sistemi içerisinde yer alan bir bileşendir.  $Y_2O_3-SiO_2$  sisteminde, bilinen iki bileşen mevcuttur. Bu bileşenler  $Y_2SiO_5$  ve  $Y_2SiO_7$ 'dir. Monosilikat ( $Y_2SiO_5$ ) iki farklı değişken ile ortaya çıkmaktadır ( $X_1$  ve  $X_2$  gibi). Disilikat ( $Y_2SiO_7$ ) ise dört farklı değişken ile ortaya çıkmaktadır. (artan sıcaklıkla beraber sırayla:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ve  $\delta$  gibi). Şekil 4.8'de  $Y_2O_3 - SiO_2$  faz diyagramına ait faz dönüşümleri, yeni oluşan yapılar ve dönüşüm sıcaklıkları verilmiştir.  $Y_2SiO_7$  değişkenlerinin oluşumu arasındaki süreç çok ağır işlemektedir.  $Y_2SiO_5$  değişkenleri arasındaki geçiş ise martenzitiktir [32].



Şekil 4.8.  $Y_2O_3$  –  $SiO_2$  sistemi [32].

Tek fazlı ve tamamen yoğun  $Y_2SiO_5$  kitlesel (bulk) malzemesinin hazırlanması çok zordur.  $Y_2SiO_5$ 'nin sentezi esnasında düşük sıcaklık fazı ( $X_1$ - $Y_2SiO_5$ ) ve yüksek sıcaklık fazı ( $X_2$ - $Y_2SiO_5$ ) arasındaki tamamlanamayan polimorfik dönüşümlerde  $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ ,  $Y_2Si_2O_7$  gibi arzu edilmeyen bileşenler yapıda bulunmaktadır. Bu empüritelerin varlığı son olarak elde edilen  $Y_2SiO_5$ 'in özelliklerine (termal ve mekaniksel) kuvvetli bir şekilde etki etmektedir [33].

Tablo 4.4'te farklı  $Y_2SiO_5$  malzemelerine ait termal genleşme katsayıları verilmiştir. Bu değerler tabloda görüldüğü gibi yazardan yazara farklılık göstermektedir.



Tablo 4.4.  $Y_2SiO_5$ 'in termal genişleme katsayıları [33].

Malzeme	Sıcaklık	TGK ( $10^{-6} K^{-1}$ )
Tek kristal $Y_2SiO_5$	300-1000	$\alpha_a = 0.6$ $\alpha_b = 7.5$ $\alpha_c = 11.4$ $\frac{\Delta v}{vT} = 17$
	293-1123	$\alpha_a = 5.2$ $\alpha_b = 7.5$ $\alpha_c = 10.7$
$Y_2SiO_5$ tozları	1123-1673	$\alpha_a = 19.5$ $\alpha_b = 12.5$ $\alpha_c = 25$
	X1- $Y_2SiO_5$ tozları	394-1273
X2- $Y_2SiO_5$ tozları	394-1473	$\alpha = 5.0 \times 0.00257T$
Polikristalin bulk malzeme ( $Y_2SiO_5 + Y_{4.67}(SiO_4)_3$ )	300-1673	$\alpha = 5.3$
Polikristalin bulk malzeme ( $Y_2SiO_5 + Y_2O_3$ )	300-1273	$\alpha = 6.9$
Polikristalin bulk malzeme	300-1173	$\alpha = 3.05$
	1173-1673	$\alpha = 4.09$
Polikristalin $Y_2SiO_5$ bulk malzeme	300-1573	$\alpha = 8.36$

Ziqi Sun ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada  $Y_2SiO_5$  bulk malzemesine ait mekaniksel özellikler (elastik modül (E), kayma modülü (G), poisson oranı ( $\nu$ ), eğme mukavemeti (B), kırılma tokluğu ( $K_{Ic}$ ) ve sertlik (H) değerleri Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5.  $Y_2SiO_5$ 'in mekaniksel özellikleri [34].

Malzeme	E (GPa)	G (GPa)	$\nu$	B (GPa)	$\sigma_b$ (MPa)	$\sigma_c$ (MPa)	$K_{Ic}$ (MPa m <sup>1/2</sup> )	H (GPa)
$Y_2SiO_5$	124±2	47	0.31	108	116±3	620±13	1.85±0.17	5.3±0.1

#### 4.3.3. $Y_2SiO_5$ tozu üretimi

$Y_2SiO_5$  malzemesi yüksek sıcaklıklarda termal/çevresel bariyer kaplamalarda kullanılmasının yanı sıra  $Y_2SiO_5$  önemli bir lazer kristalidir ve 1963’den beri kimyasal yöntemlerle sentezlenmektedir.  $Y_2SiO_5$  kristalinin en önemli araştırma aktiviteleri nadir toprak elementleri ( $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ , etc.) ile dop edilmiş mavi fosfor olarak yada  $Cr^{+4}$  ile dop edilmiş doyuralabilir-soğurabilir “Q-Switch lazer”i olarak kullanılmaktadır.  $SiO_2$ - $Y_2O_3$ - $Si_3N_4$  faz diyagramında önemli bir faz olarak sıklıkla sinterlenmiş  $Si_3N_4$  ile  $Y_2O_3$  yada  $Y_2O_3+SiO_2$  tane sınırlarında sinterlemeye yardımcı çökelti fazı olarak tanımlanır ve  $Y_2SiO_5$ ,  $Si_3N_4$ ’ün yüksek sıcaklık özelliklerini iyileştirdiği onaylanmıştır [33, 35].

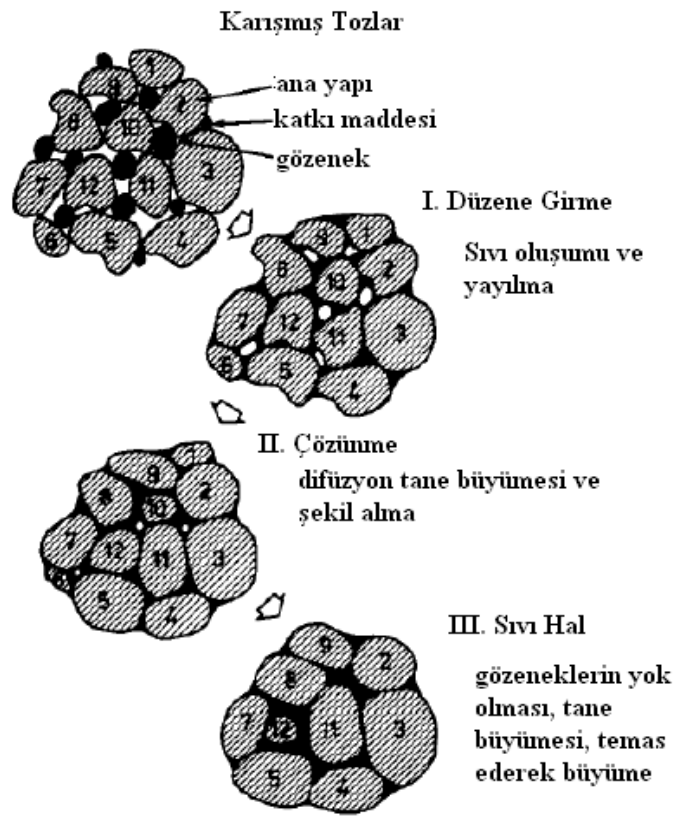
$Y_2SiO_5$ ’in ergime sıcaklığı 1950 °C olduğundan yüksek sıcaklıkta yapısal malzeme olarak kullanılması olası bir malzemedir.  $Y_2SiO_5$  iyi kimyasal kararlılığa sahiptir ve birçok oksit seramikle termal genleşme katsayısı birbirine (polikristalin numune için  $8.36 \times 10^{-6}$ ) yakındır. Örnek olarak yüksek performansa sahip SiC/  $Y_2SiO_5$  çoklu tabakalar, iyi erozyon direnci ve arayüzeydeki düşük iç gerilmeye sahip olduğundan daha önceleri araştırılmıştır. Ayrıca 1900 °C’den yüksek sıcaklıklarda düşük oksijen geçirgenliği sabitine sahip olduğundan dolayı düşük buharlaşma hızına sahiptir ve mükemmel oksidasyon direnci sergiler. Bu yüzden  $Y_2SiO_5$  kaplamalar silisyum esaslı seramiklerde verimlilik olarak yüksek sıcaklık performansı sağlayabilir. [35].

$Y_2SiO_5$  tozu üretimi genel olarak sinterleme ve sol-jel olmak üzere iki farklı toz üretim tekniği ile üretilmektedir. Ne yazık ki tek fazlı  $Y_2SiO_5$  hazırlamak çok zordur. Çünkü başlangıçta  $Y_2O_3/SiO_2$  stokiometrik oranın dikkatli bir şekilde ayarlanmasına ihtiyaç vardır. Sol-jel tekniğinde başlangıç malzemesi olarak  $Y(NO_3)_3$  ve TEOS (tetraetil ortosilikat) etanol içerisinde konularak  $Y_2O_3/SiO_2$  formunda bir jel elde edilir ve  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıkta kalsine edilerek  $Y_2SiO_5$  tozu sentezlenebilir. Çünkü iki başlangıç malzemesinin stokiometrik oranları doğru olarak kontrol edilebilir ve bu yolla saf  $Y_2SiO_5$  tozu elde edilebilir. Ancak bu metot seri üretim için uygun değildir. Ek olarak kullanılan başlangıç malzemeleri çok pahalıdır [35].

$Y_2SiO_5$  tozunun hazırlanması için diğer bir metot ise  $Y_2O_3-SiO_2$  tozlarının direk olarak katı-hal reaksiyonu ile kalsine edilmesidir. Bu metot seramik tozların hazırlanması için elverişlidir ve seramik endüstrisinde genişçe kullanılmaktadır. Bu metodun yetersizliği ise başlangıçta kullanılan malzemelerin oranlanmasını kontrol etmek zordur ve reaksiyon hızı yavaştır.  $Y_2SiO_5$  tozları daima bir miktar empürite içermektedir. Ayrıca  $Y_2SiO_5$ 'in katı-hal reaksiyon sentezinde yüksek sıcaklığa ( $>1600\text{ }^\circ\text{C}$ ) ve uzun bekleme zamanına ( $>15$  saat) ihtiyaç vardır.  $Y_2SiO_5$ 'in hazırlanmasındaki zorluklardan dolayı bulk haldeki  $Y_2SiO_5$  malzemesinin sinterlenmesi ve özellikleri belirtilmemiştir. Elastik modül, sertlik ve mukavemet gibi ana mekaniksel özellikler, polikristalin  $Y_2SiO_5$  bulk malzemenin termal özellikleri henüz uygun değildir [35].

Ancak katı-sıvı faz reaksiyon metodunda  $LiYO_2$  katkı maddesi ilavesi kullanılarak, göreceli olarak düşük sıcaklıklarda ( $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ) ve kısa bekleme süresi (2 saat) ile tek fazlı  $Y_2SiO_5$  sentezi için uygundur.  $LiYO_2$ ,  $Si_3N_4$ 'nin sinterlenmesinde tek bileşenli katkı maddesi olarak etkin biçimde kullanılmaktadır.  $SiO_2-Y_2O_3$  sisteminde  $LiO_2$  varlığından dolayı düşük viskoziteli bir faz oluşturması, silisyum nitrürün sinterleme sıcaklığı önemli derecede düşmüştür.  $LiYO_2$  yitriya ile silika arasındaki reaksiyon hızını arttırıcı bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.  $LiYO_2$  çarpıcı bir şekilde sentezleme sıcaklığını düşürmekte, bekleme zamanını kısaltmakta ve istenmeyen fazları bertaraf etmektedir. Buna ek olarak  $Y_2SiO_5$  tozlarının bu metot ile sentezlenip, tozların  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat basınçlı olarak sinterlenmesiyle iyi sinterlenebilirlik ve tamamen yoğun bulk malzeme elde edilebilir [35].

Katı/sıvı faz sinterlenmesi sırasında farklı bileşimdeki tozların etkileşimi ile sıvı faz oluşur ikincisi ise sıvı fazın toz karışımında bulunan bileşenlerden bir tanesinin erimesi veya ötektik faz oluşumu ile oluşmasıdır. Oluşan bu sıvı faz çözünme durumuna göre sinterleme sırasında alaşım oluşumu ile ortadan kalkabilir (geçici sıvı faz sinterlemesi veya reaktif sinterleme) veya sinterleme süresince iç yapıda sürekli olarak bulunabilir (sürekli sıvı faz sinterlemesi). Farklı yöntemde ön alaşımlı tozun solidüs -likidüs sıcaklıkları arasında sinterlenmesi ile sıvı-katı karışımı oluşturularak yapılan sinterleme solidüs üstü sinterleme olarak tanımlanır.



Şekil 4.9. Katı/sıvı faz sinterlenmesi [36].

Sıvı faz sinterlemesi ana gruplarının içinde malzeme özelliklerine bağlı olarak ortaya çıkan bazı farklı durumlar vardır. Örneğin katı, oluşan sıvı içinde çözünür veya çözünmeyebilir. Bu farklılık sinterleme hızını ve mikroyapı oluşumunu önemli ölçüde etkiler. Diğer önemli faktörler sıvı katı fazlar arasındaki arayüzey enerjisi (ıslatma ve ıslatmama durumu) ve sıvı fazın katı – katı tane sınırlarına nüfuziyet durumlarıyla ilgilidir. Bu değişkenler parçacık boyutu, sinterleme sıcaklığı,

sinterleme atmosferi ve ham yoğunluk gibi işlem parametreleriyle birlikte oluşacak içyapıyı önemli ölçüde etkilerler. Bu değişkenlik sıvı faz sinterlemesini hem metal hem de seramikler için esnek bir üretim yöntemi haline getirir.

Ziqi Sun ve arkadaşlarının [35] yaptığı çalışmada  $Y_2SiO_5$  sentezi  $LiYO_2$  katkı maddesi kullanılarak katı-sıvı faz sinterlemesi ile yapılmaktadır. Bu çalışmada  $Y_2O_3$  ve amorf  $SiO_2$  tozları izopropil alkol içerisinde yüzde olarak 0,1 ve 3 mol  $LiYO_2$  katkı maddesi ilave edilerek 10 saat bilyalı değirmende işleme tabi tutulmaktadır. Sonrasında oluşan karışıma  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2 saat hava atmosferinde sinterleme işlemi (katı-sıvı faz sinterlemesi) uygulanmaktadır. Sinterleme işleminden sonra oluşan ürün bilyalı değirmende yaklaşık 24 saat öğütülmüştür ve  $Y_2SiO_5$  tozu elde edilmiştir.

Diğer bir  $Y_2SiO_5$  toz üretim tekniği ise sol-jel yöntemidir. Sol-jel yönteminde başlangıçta hammadde olarak inorganik metal tuzları ve metal alkoksitler gibi metal organik bileşikler kullanılır. Damien Boyer ve arkadaşının [37] yaptığı çalışmada  $Y_2SiO_5$  tozu üretiminde iki adet solüsyon oluşturulmuştur. Birinci solüsyonda izopropanol (PrOH; sulu olmayan çözücü, 20 mL) içerisinde çözülmüş sulu olmayan yitrium klorür (1.200 gr), ikinci solüsyonda ise potasyum isoprosit (720 mg metalik potasyum, 20 mL PrOH). PrOH ilave edilmeden önce metalik potasyum kutuplaşmayı önlemek için su miktarı çok az olan distile edilmiş sikloheksan ile işlenmelidir veya bir yağ içerisinde saklanmalıdır. Sonrasında ikinci solüsyon birinci solüsyona yavaşça ilave edilir, hızlı olarak karıştırılır, ekzotermik reaksiyon gerçekleşir ve hemen sonrasında KCl oluşur. Solüsyon  $85\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat tutulduktan sonra, tetraetil ortosilikat (0.65 ml) bir şırınga yardımı ile dikkatlice damla şeklinde ilave edilir ve 4 saat şiddetli olarak karıştırılır. Soğuma işleminden sonra KCl bir santrifüj cihazı yardımıyla dağıtılır ve temiz bir solüsyon ile izole edilir. Direkt olarak hidroliz işlemi 10 ml solüsyona 1 ml su ilave edilecek şekilde şeffaf bir jel elde edilir. Sonrasında  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat kurutma işlemi uygulanarak xerogel elde edilir. Oluşan xerogel  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat argon atmosferinde sinterlenerek çeşitli numuneler elde edilmiştir [37].

### 4.3.3. $Y_2SiO_5$ kaplamaların amacı

Yüksek sıcaklıktaki yapısal uygulamalarda Si esaslı seramik altlıklar (SiC, SiC/SiC,  $Si_3N_4$ ), C/C ve C/C-SiC gibi altlık malzemeler üstün özelliklerinden dolayı sıklıkla kullanılmaktadır.

Si esaslı seramik malzemeler ve SiC/SiC seramik matrisli kompozit malzemeler bazı yüksek sıcaklık yapısal uygulamalarında nikel esaslı süper alaşımların yerine geçebilecek malzemelerdir. SiC fiberlerin termal kararsızlığı ve SiC matrise çevrenin etkisinden dolayı yüksek sıcaklık limitlerini doldurmuştur. Bu problemlere karşı etkin termal ve çevresel bariyer stratejisi gereklidir [38].

Silisyum içeren seramik malzemeler ve metal alaşımları yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan yapısal elemanlar için önerilmiştir. Örneğin gaz türbin motorları, ısı değiştiriciler, içten yanmalı motorlar ve bunun gibi uygulamalardır. Yüksek sıcaklıklardaki sulu ortamlarda çalışan gaz türbin motorlarında kullanılan bu malzemeler faydalı uygulamalardır. Silisyum içerikli altlıkların yüksek sıcaklıklardaki sulu ortamlarda özellikle  $Si(OH)_x$  ve SiO gibi uçucu silisyum türlerinin şekillenmesi, geri çekilme ve kütle kaybına neden olduğu bulunmuştur. Örneğin silisyum karbür zayıf yakıt ortamında yaklaşık 1 atm basınçta, 1200 °C'de su buharına maruz bırakıldığında 1000 saatte yaklaşık 6 mil ( 0.006 inç) hızda kütle kaybı ve çekilme sergileyecektir. Bu proseste silisyum karbürün silika formunda yüzey üzerinde oksitlenmesini, silikanın su buharı ile reaksiyonu sonucu  $Si(OH)_x$  gibi silisyumun uçucu türlerinin oluşması takip etmektedir.  $Si(OH)_x$  ve SiO gibi uçucu silisyum türlerinin oluşmasıyla, geri çekilme ve kütle kaybını azaltmak için silisyum içerikli altlıklar için dış bariyer tabaka sağlanması arzu edilmektedir [38].

C/C kompozitler uzay ve uçak araçlarında sıklıkla kullanılan, 1173 K'den daha yüksek sıcaklıklarda bütün yapısal malzemeler içerisinde en yüksek spesifik mukavemete sahip yegane malzemedir [39] . C/C kompozitler yüksek sıcaklık uygulamalarında düşük termal genleşme katsayısı, düşük ağırlığı, yüksek spesifik mukavemeti ve modülleri, yüksek sürünme direnci ve mükemmel termal şok direncine sahip bir malzemedir [40]. Ancak 673 °C'de karbonun bozunması ve

oksitlenmesi göz önünde tutulmaktadır. Bu yüzden C/C esaslı kompozitlere içten dışa karbon difüzyonunu, dıştan içe oksidasyon veya karbotermik redüksiyona karşı koymak için oksijen direnci sağlayan ve oksidasyon difüzyonunu önleyici termal/çevresel bariyer kaplamalar yapılmalıdır [32].

Yüksek sıcaklıklarda yapısal uygulamalarda kullanılan Si esaslı seramik malzemelerin ve C/C esaslı kompozit malzemelere yüksek sıcaklıklardaki mekanik, fiziksel, kimyasal ve termal etkilere karşı koruma amaçlı olarak koruyucu kaplamalar uygulanmaktadır.

Si esaslı seramik malzemelerde karşılaşılan bu problemlere karşı etkin termal ve çevresel bariyer stratejisi gereklidir. TBK'lar için uygun malzemeler çeşitli gereksinimleri yerine getirmelidir. Ayrıca yüksek sıcaklıklardaki oksitleyici ortamlarda kararlılığı iyi olmalıdır. Hem de yüksek ergime sıcaklığı ve düşük buhar basıncına sahip olmalıdır. Termal genleşme katsayısı, iç gerilmeler sonucu oluşan çatlakları engelleyen silisyum karbüre benzer olmalıdır. Son olarak TBK düşük oksijen difüzyon hızı gibi SiC ile kimyasal uyumluluk sergilemelidir [37].

C/C esaslı kompozit malzemelerdeki problemlere karşı çözüm Si esaslı seramik malzemeler ile aynıdır. Örneğin bir uzay aracının atmosfere yeniden giriş yolunda düşük basınçlı ortam ve etraftaki yüksek hızlı plazma akışı dikkate alınmalıdır. Bundan dolayı kaplama malzemesi düşük uçuculuğa sahip olmalı ve çok aşırı yüzey erozyonunu önleyici nitelikte olmalıdır. Kaplama ve altlık arasındaki yeterli adhezyonu ve sistemin mekaniksel kararlılığını sağlamalı, her ikisinin termal genleşme katsayısı benzer olması gerekmektedir. Genel olarak yüksek sıcaklıktaki oksitleyici ortamlarda temel gereksinimlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yüzden tek katmanlı kaplamadan ziyade çok katmanlı kaplamalara ihtiyaç vardır [32]. SiC/yüksek sıcaklık seramikleri/izole edici camdan oluşan üç tabakalı kaplamalar gibi, C/C kompozitleri yüksek sıcaklıklardaki gereksinimlere göre oksidasyon ortamından koruyacak uygun kaplamalar göz önünde bulundurulmalıdır. MoSi<sub>2</sub>, mullit, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zirkon gibi iyi korozyon direnci sağlayan yüksek sıcaklık seramiklerinin tabaka arasındaki şekillenmesi araştırılmıştır [39].

$Y_2SiO_5$ , yüksek sıcaklıkta kararlılığından, düşük elastik modülü ve düşük oksijen geçirgenliği ile oksitlenme direnci sağlayan ya da çevresel/termal bariyer amaçlı kaplamalara iyi bir aday olarak görülmektedir.  $Y_2SiO_5$ 'in (1.40 W/m K) ile düşük termal iletimi ancak nispeten yüksek termal genleşme katsayısı ( $(8.36 \pm 0.5) \times 10^{-6} K^{-1}$ ) ile oksit dışı seramiklerin ve nikel esaslı süper alaşımlar için TÇBK tabakası olacak şekilde mekanik özelliklerini sunuyor olması ilgi çekicidir.  $Y_2SiO_5$  ayrıca YSZ TBC üstüne birbirlerine yakın termal genleşme katsayılarından ötürü ideal bir ÇBK kaplamasıdır. Sürekli  $Y^{3+}$  kaynağı olarak  $Y_2SiO_5$  ÇBK'ları, zirkonya esaslı TBK'larda Y stabilizatör kaybını takviye ederek servis ömürlerini artıracığı öngörülmektedir [33].

Yitriyum silikatlar yüksek sıcaklıklarda ara tabaka malzeme olmaya aday en iyilerden biri olarak gözükmektedir. Çünkü yitriyum silikatlar termal genleşme katsayısı SiC ile eşdeğer, düşük buharlaşma hızına ve düşük oksijen geçirgenliği sabitine sahiptir. Bundan dolayı SiC bağ tabaka olarak karbon içerikli kompozitleri koruyucu olarak uygulanmaktadır [39].

#### 4.3.4. $Y_2SiO_5$ kaplamalarda kullanılan altlık malzemeleri

Dış bariyer tabaka termal genleşme katsayısı tarafından tanımlanmaktadır. Silisyum karbür veya silikon nitrür matris ile veya onun dışında takviye edilmiş fiberler gibi silisyum içerikli seramik altlık kullanıldığı zaman, yitriyum silikat bariyer tabakasının uygulanması ile arzu edilen termal uyumluluğu sağlamak için silisyum içerikli altlık ile yitriyum silikat bariyer tabakası arasındaki termal genleşme katsayısı santigrat derecede  $\pm 2$  ppm olmalıdır [41].

Altlıklar silisyum içeren altlıklar (mesela, silisyum içeren seramikler, silisyum içeren metal alaşımları gibi) ve fiber takviyeli oksit seramik altlıklar uygun malzemeleri içermelidir. Silisyum içeren seramikler uygun içeriğe sahiptir ancak bu malzemeler limitlerini doldurmuşlardır. Seramik içerikli silisyum nitrür, silisyum karbür, silisyum karbür kompozitler, silisyum nitrür kompozitler, silisyum oksinitrürler, silisyum alüminyum oksinitrürler, silisyum nitrür seramik matrisli kompozitler ve fiber takviyeli silisyum karbür seramik matrisli kompozitler gibi. Silisyum içeren



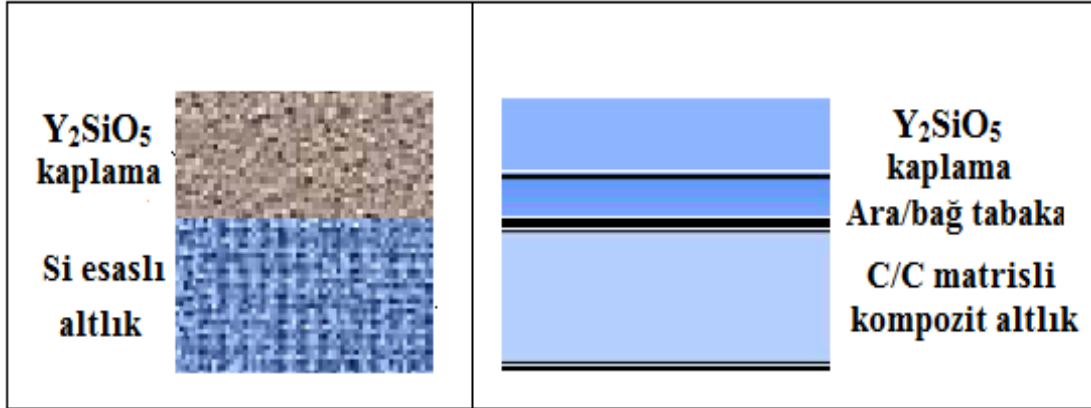
metal alaşımları uygun içeriğe sahiptir ancak limitlerini doldurmuşlardır. Molibden-silisyum alaşımları, niobyum-silisyum alaşımları, demir-silisyum alaşımları, kobalt-silisyum alaşımları, nikel-silisyum alaşımları, tantalyum-silisyum alaşımları, refrakter metal silisit alaşımları gibi. Fiber takviyeli oksit seramik altlıklar bir seramik matris ve takviye fazı içermektedir ancak limitlerini doldurmuştur. Matrisler alümina, zirkonyum oksit, mullit ve/veya monazit içermektedir. Fiber takviyesi ise silisyum karbür, silisyum nitrür, alümina, mullit, monazit ve/veya karbon içermektedir. Ayrıca C/C kompozitler üzerine bir veya birden fazla bağ tabaka yada ara tabaka biriktirilerek  $Y_2SiO_5$  kaplamalarda kullanılmaktadır [38].

#### 4.3.5. $Y_2SiO_5$ kaplama öncesi işlemler

Silisyum içerikli altlık üretimden gelen kirliliğin kaldırılması için bariyer tabakanın uygulanmasından önce temizlenmelidir. Silisyum esaslı altlığa bariyer tabakanın uygulanmasından önce kumlama işlemleri uygulanır. Kumlama işlemleri silisyum karbür fiber takviyeli kompozitler gibi silisyum içeren altlık yüzeyinin hasara uğramasından kaçınmak için dikkatlice gerçekleştirilmelidir. Kumlamada altlık malzemesini aşındırarak kalkmasını engelleyen, altlık malzemesi kadar sert olmayan ve altlığa etki eden hasarı önleyen küçük partiküller kullanılmalıdır. Buna ek olarak silisyum esaslı altlık ara ve/veya bariyer tabakası uygulamasından önce yapışmayı geliştirmek amacıyla ön oksitleme işlemleri uygulanması faydalı olabilir. Bağ tabaka 100 nm ile 2000 nm arasında tercih edilmektedir. Arzu edilen kalınlıktaki  $SiO_2$  bağ tabakası silisyum karbür altlığın ön oksitlenmesi 800 ile 1200 °C arasında yaklaşık 15 dakika ile 100 saat'te gerçekleştirilir [41].

#### 4.3.6. $Y_2SiO_5$ kaplamaların uygulanması

Termal/evresel bariyer kaplamalar veya diğer adıyla koruyucu kaplamalar genellikle Si esaslı altlıklar ile C/C kompozitlere uygulanmaktadır. Koruyucu kaplamaların termal genişleme katsayısı değerleri Si esaslı altlıkların termal genişleme katsayısı değerine yakın olduğundan direk olarak altlık yüzeyine uygulanmaktadır. Ancak C/C kompozitlerde termal genişleme uyumsuzluğundan dolayı koruyucu tabakadan önce bir veya daha fazla katmandan oluşan ara/bağ tabaka uygulanmaktadır.



Şekil 4.10. Farklı altlıklar üzerine uygulanan koruyucu kaplamalar.

Bu bağ tabaka uygun malzemeler içermelidir. Örneğin; silisyum, MoSi<sub>2</sub>, bir refrakter metal silisit, bir refrakter metal ve diğer refrakter metal oksit formundaki silisitler ve/veya bunların kombinasyonu şeklindedir. Bağ tabaka altlık üzerine uygun biçimde uygulanmalıdır. Örneğin termal spreyleme, sıçratma, kimsayal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme gibi. Tercihen bağ tabaka en fazla 0,5-100 mikron kalınlıkta uygulanmaktadır. Hatta 1-50 mikron arası kalınlıkta uygulanabilir [38].

Uygulamalarda, bir veya birden fazla orta tabakalar uygulanabilir. Orta tabaka altlık ile koruyucu kaplama arasına veya koruyucu kaplama ile bağ tabaka arasına uygulanmaktadır. Orta tabaka altlık ile koruyucu kaplama ve/veya korucu kaplama ile bağ tabaka arasında yapışmayı artırmak için uygulanmaktadır. Ayrıca altlık ile koruyucu kaplama arasına ve/veya korucu kaplama ile bağ tabaka arasındaki reaksiyonları önlemektedir. Orta tabakalar uygun malzemeler içermektedir. Örneğin SiO<sub>2</sub>, mullit, alkali toprak aluminasilikatlar, baryum aluminasilikat, stronsiyum alumina silikat, baryum stronsiyum alumina silikat, yitrium silikatlar, kalsiyum aluminasilikat, silisyum metali, nadir toprak oksitleri, hafniyum oksit, zirkonyum oksit, titanyum oksit, niobyum oksit, nadir toprak fosfatları, alüminyum fosfatlar ve/veya bunların kombinasyonlarıdır. Orta tabakalar çeşitli yöntemlerle uygulanmaktadır. Bu yöntemler, termal spreyleme, kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, sol-jel, çamur (slurry) kaplama, elektroforetik biriktirme, elektrostatik

biriktirme, sıçratma, daldırma gibi. Tercihen orta tabaka en fazla 10-150 mikron kalınlıkta uygulanmaktadır [38].

Mullit çok önemli ve faydalı bir ara tabakadır. Ancak termal sprej prosesi ile uygulandığında çatlak oluşumu göstermektedir. Bundan dolayı ara tabaka yaklaşık ağırlıkça % 40 ila % 80 mullit ve % 20 ila % 80 baryum stronsiyum alümina silikat veya yitriyum silikat veya kalsiyum alümina silikat içermelidir [41].

Koruyucu kaplamalar nadir toprak silikatlarını (monosilikatlar, disilikatlar gibi) içermektedir. Nadir toprak diye adlandırılan yitriyum, skandiyum ve lantanitler (lutenyum, lantanyum, seryum, praseodyum, neodyum, prometyum, samaryum, öropyum, gadolinyum, terbiyum, disprosyum, holmiyum, erbiyum, tulyum ve iterbiyum) içermektedir. Koruyucu kaplamaların termal genleşme katsayısı altlığın termal genleşme katsayısından +/- 2 ppm/°C olabilir [38].

Tablo 4.6. Çeşitli koruyucu kaplama malzemeleri ve altlıklara ait TGK.

Malzeme	TGK ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )
$\text{Y}_2\text{SiO}_5$	5~6
$\text{Er}_2\text{SiO}_5$	5~
$\text{Y}_b\text{SiO}_5$	3.5~4.5
$\text{Sc}_2\text{SiO}_5$	5~6
SiC	4.5~5.5
$\text{Si}_3\text{N}_4$	3~4
Si	3.5~4.5
BSAS (celsian)	4~5
Mullit	5 ~6

Koruyucu kaplamalar çeşitli uygun kaplama yöntemleri ile uygulanabilirler. Örneğin termal sprej kaplamalar (atmosferik plazma sprej, düşük basınçlı plazma sprej, yüksek hızlı oksijen-yakıt sprej, alev sprej, solüsyon sprej gibi), kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme, elektroforetik biriktirme, elektrostatik

biriktirme, sol-jel, çamur (slurry) kaplamalar, daldırma, havalı püskürtme (air-brushing), sıçratma, çamur boyama (slurry painting) gibidir [38].

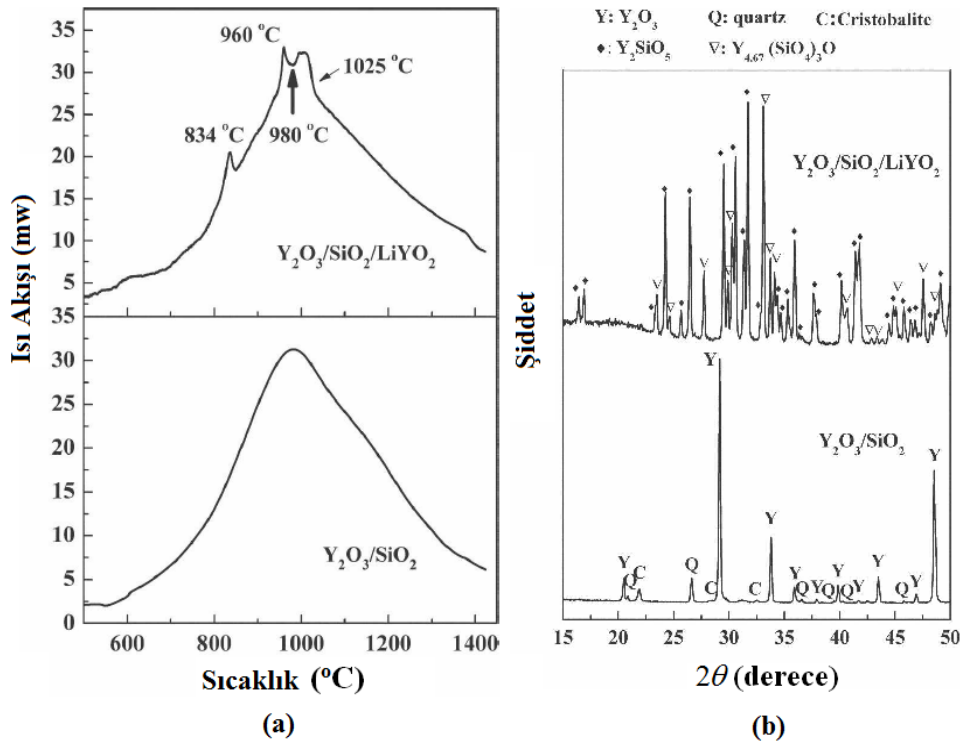
Bariyer tabakanın termal spreyleme ile üretilmesinde delaminasyonun kontrol edilmesi için spreyleme sıcaklığı, splat soğuması, mikroyapı ve gerilmelerin oluşumu gibi olguların dengesini sağlamak için yaklaşık 800 ile 1200 °C arasında olmaktadır [41].

Arzu edilen tabakalar uygulandıktan sonra termal spreyleme uygulanmış yapının gerilimini giderme, spreylemiş toz partikülleri arasındaki ve tabakalar ile altlık arasındaki bağlanmayı artırmak için ısıtma işlemi uygulanmaktadır [41]. Ayrıca altlık üzerine biriktirme işleminden sonra kaplamada istenen denge fazları yok ise kaplanmış altlık ısıtma işlemine tabi tutularak istenen fazlar ve mikroyapı kaplama içerisinde oluşturulur. Bu fazlar kullanım esnasında veya kullandıktan sonra denge fazlarına dönüşmektedir. Bu değişimler kaplamaları korumasız kılabilir ve bu arzu edilemeyen bir durumdur. Örneğin altlık üzerine kimyasal buhar biriktirme yoluyla kaplama uygulanmışsa, biriktirme işleminden sonra istenen denge fazları kaplama içerisinde mevcuttur. Bu yüzden kaplanmış altlıklara ısıtma işlemi uygulama gereği yoktur. Bu yüzden diğer biriktirme yöntemlerinde istenen fazları ve mikroyapıyı oluşturmak için ısıtma işlemi gereklidir. Isıtma işlemi kullandığımız altlık ve kaplama prosesine göre değişmektedir. Uygulamalarda silikon nitrit üzerine termal spreyleme kaplanmış yitrium silikat için ısıtma işlemi 1100-1600 °C 'de yaklaşık 15-600 dakika arası olabilmektedir. Isıtma işlemi yapıp yapılmadığına bakılmaksızın, son kaplama hacimce yaklaşık % 25'den daha az dengede olmayan fazlar içermelidir. Tercihen daha çok hacimce yaklaşık % 10'dan daha az dengede olmayan fazlar içerebilir. Uygulamalarda büyük ölçüde sadece denge fazları mevcuttur ancak dopantlar (hacimce yaklaşık % 5'den az) ve/veya önemsiz empüriteler (hacimce yaklaşık % 10'dan az) mevcut olabilir [38].

#### **4.3.7. Literatürde yapılan çalışmalar**

Literatürde yapılan  $Y_2SiO_5$  tozu üretiminde, Ziqi Sun ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [35]  $Y_2O_3-SiO_2$  sistemine  $LiYO_2$  katkı maddesinin ilavesi ile tek kristalli  $Y_2SiO_5$  tozunun üretimine etkileri irdelenmiştir. Bu çalışmaya göre  $LiYO_2$ , 980 °C'de

sıvı faz oluşumundan dolayı  $Y_2SiO_5$  tozu üretiminde anahtar rol oynamaktadır. 1450 °C'de 2 °C/dak hızla yapılan termal analiz sonuçları (DSC) Şekil 5.1'de grafik halinde verilmiştir. Bu grafiğe göre  $LiYO_2$  katkı maddesi ilave edilmeden üretilen  $Y_2O_3/SiO_2$  sisteminde 600-1450 °C'de geniş ekzotermik bir pik vermektedir. Bu veriyi XRD ile desteklenildiğinde geniş pik vermesinin sebebi silikanın kristalizasyonudur. Fakat diğer numune için ( $Y_2O_3/SiO_2/LiYO_2$ ) 834, 960 ve 987 ile 1023 °C arasında üç tane keskin ekzotermik pik, 980 °C'de endotermik pik vermektedir. DSC testinden sonra yapılan XRD analizinde, yapıda kristalin  $Y_2SiO_5$ ,  $Y_2O_3$  ve amorf silikadan gelen küçük kalıntı ( $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ ) varlığı gözlemlenmektedir. DSC ile ortaya çıkan veriler XRD ile desteklendiğinde 834 °C'de meydana gelen ekzotermik pik,  $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$  oluşumuna bağlı olarak meydana gelmektedir. 960 °C'de oluşan keskin ekzotermik pik ise X1-  $Y_2SiO_5$  ( $Y_2O_3-SiO_2$  denge diyagramında düşük sıcaklıklarda oluşan  $Y_2SiO_5$ 'in polimorf fazı) fazının oluştuğunu göstermektedir. 980 °C'de meydana gelen tek endotermik pik ise sıvı faz oluşumunu göstermektedir. 987 ile 1025 °C arasında meydana gelen geniş ekzotermik pik ise bol miktarda  $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$  ve  $Y_2SiO_5$  oluşumunu göstermektedir.



Şekil 4.11.  $Y_2O_3/SiO_2$  ve  $Y_2O_3/SiO_2/LiYO_2$  toz karışımlarına ait XRD ve DSC grafikleri (a) DSC termal analiz grafiği, (b) XRD grafiği [35].

$Y_2O_3/SiO_2/LiYO_2$  toz numunesine ait faz tanımlamaları XRD tarafından yapılmıştır. Tablo 4.7’de farklı sıcaklık bölgelerindeki,  $Y_2O_3/SiO_2/LiYO_2$  toz karışımına ait tanımlanmış fazlar yer almaktadır [35].

Tablo 4. 7. Farklı sıcaklık bölgelerinde  $Y_2O_3/SiO_2/LiYO_2$  toz karışımına ait tanımlanmış fazlar [35].

Sıcaklık ( °C)	Tanımlanmış Fazlar
830’un altında	$Y_2O_3$ , amorf $SiO_2$ , kuartz
830-840	$Y_2O_3$ , amorf $SiO_2$ , kuartz, $Y_{4.67}(SiO_4)_3O^a$
840-980	$Y_2O_3$ , amorf $SiO_2$ , kuartz, $Y_{4.67}(SiO_4)_3O^a$ , $X1-Y_2SiO_5^{a,b}$ , $Y_2Si_2O_7^{a,b}$
980-1025	$Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ , $Y_2O_3$ , $Y_2SiO_5$ , $\gamma - Y_2Si_2O_7$
1025-1450	$Y_2SiO_5$ , $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ , $Y_2O_3$
1500 ve tutma	$Y_2SiO_5$

<sup>a</sup> Küçük kalıntı

<sup>b</sup>  $X1-Y_2SiO_5$ ,  $Y_2SiO_5$ ’in düşük sıcaklıklardaki polimorfu.

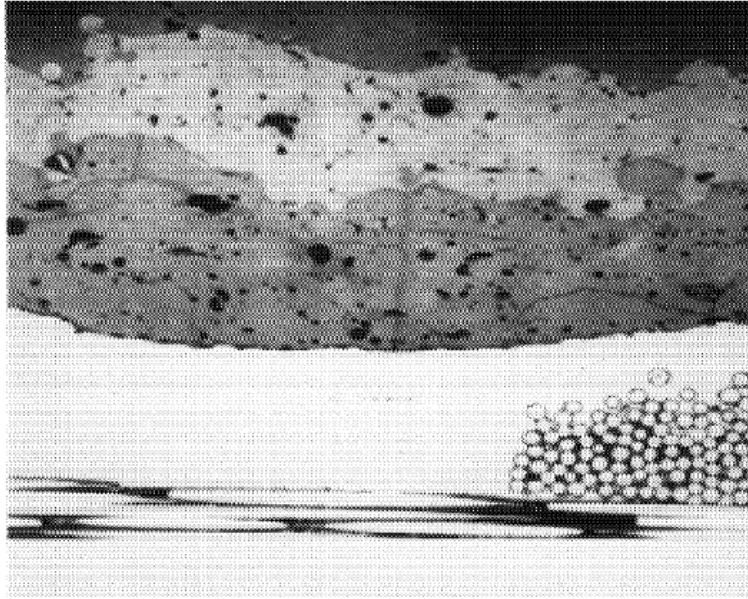
XRD ve DSC grafiklerinden görülmektedir ki hiçbir katkı maddesi kullanmadan silikanın kristalizasyonu ihmal edilirse sadece  $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$ ,  $\gamma - Y_2Si_2O_7$ ’nin kalıntıları ve  $Y_2SiO_5$  bulunmaktadır.  $Y_{4.67}(SiO_4)_3O$  diğerlerine nazaran, belirli bir yere kadar daha yüksek pik vermektedir.  $LiYO_2$  katkı maddesi 980 °C’de tetikleyici etki yaparak Li–Y–Si–O sıvı faz oluşumu gerçekleşir. Böylece hem düşük sıcaklıklarda hem de az bekleme zamanında tek kristalli  $Y_2SiO_5$  sentezi mümkündür. Aşağıdaki reaksiyonlar tek kristalli  $Y_2SiO_5$  üretimi esnasında gerçekleşen reaksiyonlardır.

<830 °C:	$Y_2O_3$ ve $SiO_2$	(reaksiyon yok)
830–980 °C:	$2.335 Y_2O_3 + 3 SiO_2 \rightarrow Y_{4.67}(SiO_4)_3O$	(küçük bir kalıntı)
	$Y_2O_3 + SiO_2 \rightarrow X1 - Y_2SiO_5$	(ihmal edilir)
	$Y_2O_3 + 2SiO_2 \rightarrow Y_2Si_2O_7$	(ihmal edilir)
980 °C:	Li–Y–Si–O sıvı faz formları	
980–1025 °C:	$2.335 Y_2O_3 + 3 SiO_2 \rightarrow Y_{4.67}(SiO_4)_3O$	(önemli)
	$Y_2O_3 + SiO_2 \rightarrow Y_2SiO_5$	(daha az önemli olan)
	$Y_2O_3 + 2 SiO_2 \rightarrow Y_2Si_2O_7$	(kalıntı)
1025–1450 °C:	$Y_2Si_2O_7 + Y_2O_3 \rightarrow 2 Y_2SiO_5$	
	$\frac{2}{3} Y_{4.67}(SiO_4)_3O + \frac{4}{9} Y_2O_3 \rightarrow 2 Y_2SiO_5$	
1450–1500 °C	$\frac{2}{3} Y_{4.67}(SiO_4)_3O + \frac{4}{9} Y_2O_3 \rightarrow 2 Y_2SiO_5$	

ve tutma

LiYO<sub>2</sub> ilavesi ile 980 °C’de meydana gelen sıvı faz reaksiyon sıcaklığını düşürerek Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile SiO<sub>2</sub> ötektik oluşturur. LiYO<sub>2</sub> 1400 °C’de dekompoze olarak LiO<sub>2</sub> ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’e ayrışır. LiO<sub>2</sub> düşük buhar basıncından dolayı buharlaşır. Bünyede kalan Li kalıntı iyonlarının etkisini azaltmak için daha uzun bekleme süreleri ile toz hazırlanmalıdır. Son olarak ise oluşan Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> aglomeratlar bilyalı değirmende kırılarak boyut indirilmesi yapılmaktadır [35].

Toz üretim aşamasında sonra üretilen tozlar uygun bir altlık üzerine plazma sprej tekniği ile püskürtülmektedir. Harry Edwin Eaton ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada [41] 0.9:1,1 mol oranına sahip Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>2</sub> tozları SiC kompozit üzerine plazma sprej yöntemi ile uygun parametreler ile kaplanmıştır. Kaplama öncesi SiC kompozit altlık alumina partiküller ile kumlanarak yüzey temizlenmiştir. Kaplama işlemi Metco 3M tabancası ile primary gaz olarak Ar ve secondary gaz olarak ise H<sub>2</sub> kullanılarak kaplanmıştır. SiC kompozit üzerine ilk olarak bağ tabaka olarak mullit kaplanmıştır. Mullit kaplanmasının amacı yitrium silikat kaplama ile altlık arasındaki bağlanmayı ve yitrium silikat ile termal genleşme katsayısı uyumu sağlamak amacıyla altlık ile yitrium silikat tabaka arasına biriktirilmektedir. Şekil 4.12’de SiC üzerine plazma sprej tekniği ile kaplanmış mullit ve yitrium silikat tabakasının SEM görüntüsü yer almaktadır.

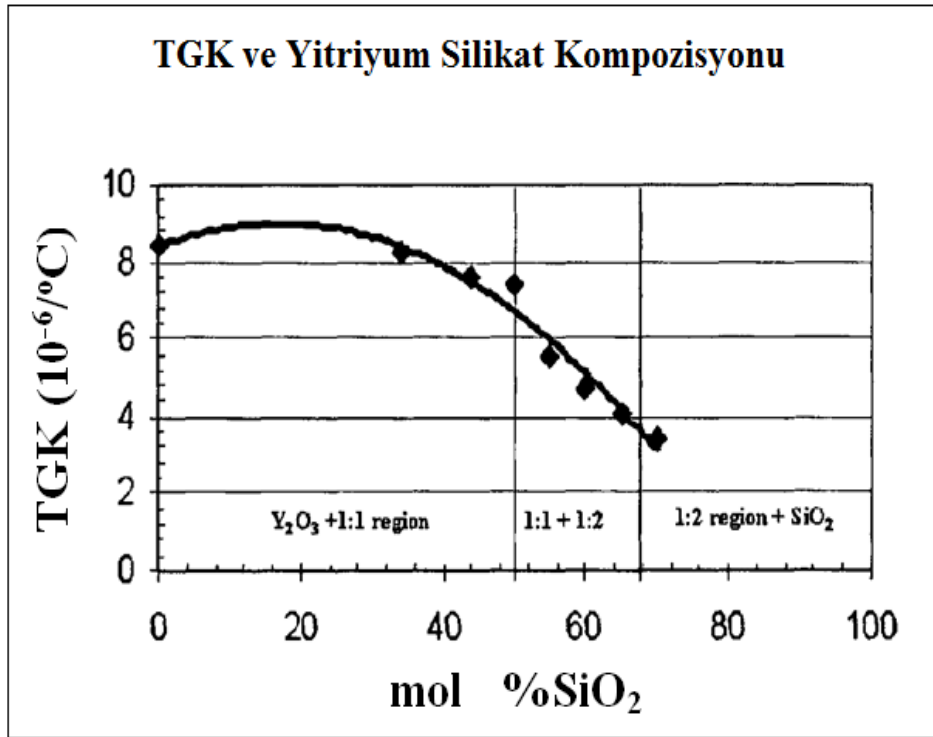


Şekil 4.12. SiC kompozit üzerine plazma sprej tekniği ile kaplanmış mullit ve yitrium silikat tabakasının SEM görüntüsü [41].

Plazma sprej ile üretilen koruyucu kaplamaların mikroyapısında dengede olmayan fazlar mevcuttur. Dengede olmayan fazların varlığını gidermek, gerilimini giderme, sprejlenmiş toz partikülleri arasındaki ve tabakalar ile altlık arasındaki bağlanmayı arttırmak için ısıl işlem uygulanmaktadır. Bu işlem 1250 °C'de 24 saat sürmüştür [41].

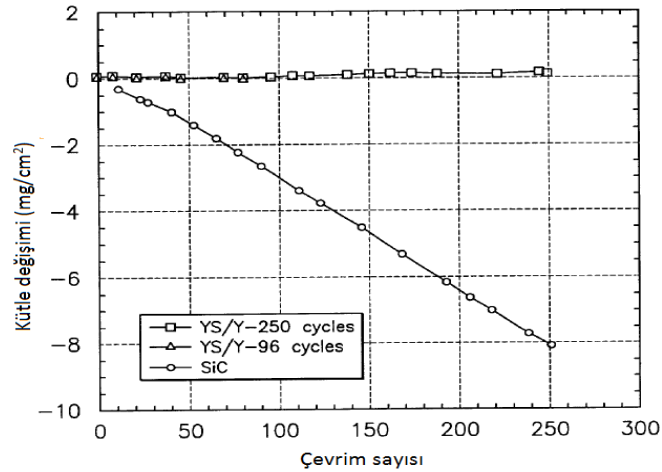
$Y_2SiO_5$  tozu üretiminde  $Y_2SiO_5$ 'in termal genişleme katsayısı genellikle mevcut yitriya ( $Y_2O_3$ ) ve silikanın ( $SiO_2$ ) oranları ile belirlenmektedir ve denge fazlarının içeriği bu yitriya ve silika oranları ile elde edilmektedir. Şekil 4.11'de yitriya-silika oranının, yitrium silikatın termal genişleme katsayısı üzerine etkisi gösterilmektedir. Çünkü dengede olmayan kristalin ve/veya amorf fazlar proses sonrasında veya yüksek operasyon sıcaklıklarına maruz kaldıklarında faz dönüşümleri sergilemektedir. Ayrıca diğer gözlemlenen denge fazları için termal genişleme katsayıları sergileyebilirler. Hacim değişimleri ile beraber herhangi bir faz değişikliği olabilir, bu da çatlama ve kaplamanın bozulmasına sebep olur [38].





Şekil 4. 13. Yitriya-silika oranının termal genişleme katsayısı üzerine etkisi [38].

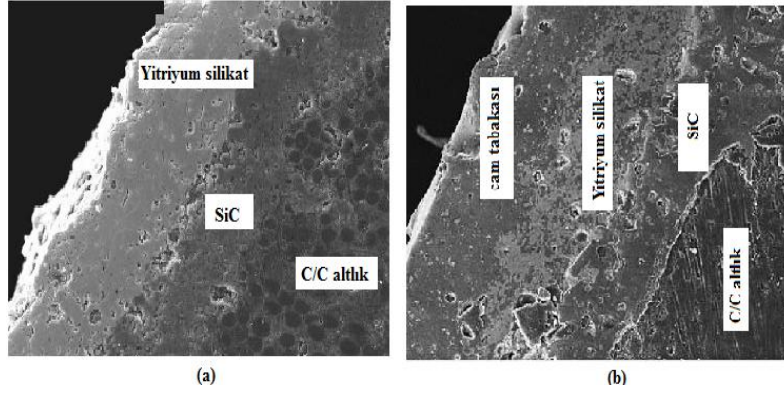
Si esaslı altlık malzemelerine plazma sprej tekniği ile  $Y_2SiO_5$  kaplanmasındaki temel amaç altlık malzemesini yüksek sıcaklıktaki su buharından ve korozif ortamdan koruyarak fiziksel, kimyasal, mekanik ve termal etkilere karşı yüzeyde koruyucu bir tabaka oluşturmaktır. Aksi takdirde Si esaslı altlık yüksek sıcaklığın etkisi ile yüzeyinde meydana gelen  $SiO_2$  tabakası su buharı ( $H_2O$ ) ile reaksiyona girerek  $Si(OH)_x$  gibi hidroksil grupları oluşturur. Bu hidroksil gruplarının oluşması ile sürekli olarak  $SiO_2$  tabakası bozularak Si esaslı altlık malzemesinden Si kayıplarına yol açarak geri çekilmelere neden olur. Silisyumun kaybı Si esaslı altlık malzemesinde nokta hatalarına neden olarak altlık malzemesinin yüksek sıcaklıkta hasara uğramasına neden olur. Şekil 4.13'te yitriyum silikat kaplamaların ve SiC kompozit malzemesinin yüksek sıcaklıktaki performansları gösterilmiştir.



Şekil 4. 14. SiC kompozit altlık ve YS kaplanmış SiC altlığa uygulanan performans testi [41].

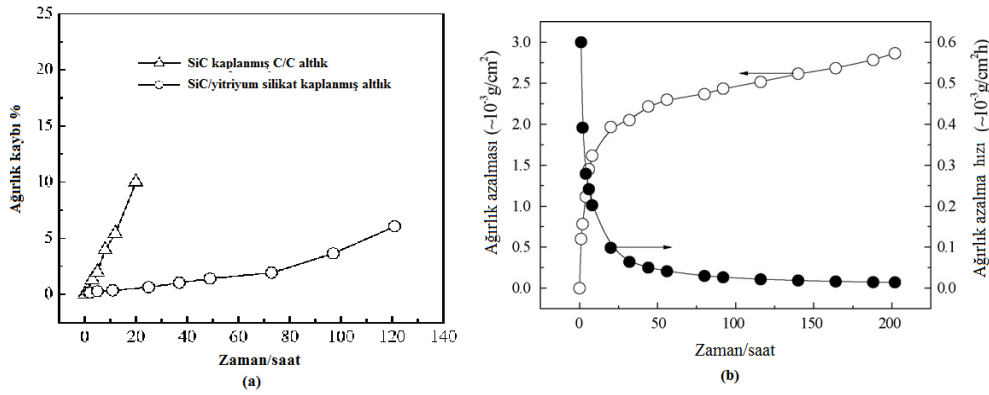
$Y_2SiO_5$  kaplamaların diğer bir uygulamaları ise C/C esaslı kompozit altlık malzemeleri üzerinedir. Daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi C/C kompozitler yüksek sıcaklıkta mekanik özellikleri gayet iyi olan bir altlık malzemesidir. Ancak 673 K ve daha yüksek sıcaklıklarda karbon, havadaki oksijenle reaksiyona girerek bozunma göstermektedir. Bu yüzden C/C esaslı kompozitler altlık malzemesi üzerine koruyucu bir oksijen bariyer tabakası plazma sprej tekniği ile biriktirilmektedir.

Literatürde  $Y_2SiO_5$  kaplamaların C/C esaslı altlık üzerine uygulanması genelde C/C altlık üzerine SiC bağ tabakası, onun üzerine ise  $Y_2SiO_5$  tabakası oluşturmakla oksijen koruması sağlanmaktadır [40]. Bazı çalışmalarda [39] ise en son tabaka olarak  $Y_2SiO_5$  kaplama tabakası üzerine cam tabakası biriktirmektedirler. SiC genelde CVD veya kutu sementasyonu tekniği ile C/C üzerine biriktirilmektedir. C/C kompozitin SiC ile kaplanmasının amacı  $Y_2SiO_5$  ile termal genleşme uyumunun iyi olması ve yüzey üzerine bağlanmayı sağlamaktır.  $Y_2SiO_5$  kaplamalar genelde  $Y_2O_3$  ve  $SiO_2$  tozlarının belirli oranlarda sentezlenip plazma sprej tekniği ile SiC tabakası üzerine biriktirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. En son tabaka olan cam tabakası ise genelde borosilikat cam tabakasıdır. Bu tabakanın biriktirilmesindeki amaç  $Y_2SiO_5$  kaplama tabakasından sonra yüksek sıcaklıklardan oda sıcaklığına çabuk soğumadan dolayı kaplama yüzeyinde bazı çatlaklar bulunmaktadır. Yapıda mevcut olan çatlaklarda borosilikat camı ile kapatılarak yüzeyde iyileştirme sağlanır [42]. Şekil 4.14'te literatürde C/C esaslı kompozit malzemelere uygulanan  $Y_2SiO_5$  kaplamaların SEM resimleri görülmektedir.



Şekil 4. 15. C/C esaslı kompozit malzemelere uygulanan çok katmanlı kaplamaların SEM görüntüsü (a) SiC/yttriyum silikat tabakaları (b) SiC/yttriyum silikat/cam tabakaları.

C/C esaslı kompozit altlık malzemesi ve üzerine biriktirilen çok katmanlı tabakalara oksidasyon testi uygulanmıştır. Şekil 4.15a'da SiC/yttriyum silikat çok katmanlı kaplamalar 1773 K'de oksidasyon testi uygulanmıştır. 73 saate kadar %1,93 ağırlık kaybı gözükürken 73 saatten sonra zamanla ağırlık azalması hızlanmıştır [40]. Şekil 4.15b'de ise SiC/yttriyum silikat/cam tabakaları 1873 K'de oksidasyon testine tabi tutulmuştur. 50 saate kadar ağırlık azalması ve ağırlık azalma hızı parabolik olarak seyretmektedir. 50 saatten sonra zamanla ağırlık kaybında ve ağırlık kaybı hızında azalma söz konusudur. 1873 K'de 202 saat sonunda ağırlık azalması  $2,87 \times 10^{-3}$  g/cm<sup>2</sup>, ağırlık azalma hızı ise  $1,419 \times 10^{-5}$  g/cm<sup>2</sup> h'tir [39]. Şekil 4.15'te C/C esaslı altlık malzemesinin üzerine biriktirilmiş çok katmanlı kaplamaların oksidasyon testi sonucunda ağırlık kayıpları ve performansları grafik halinde değerlendirilmiştir.



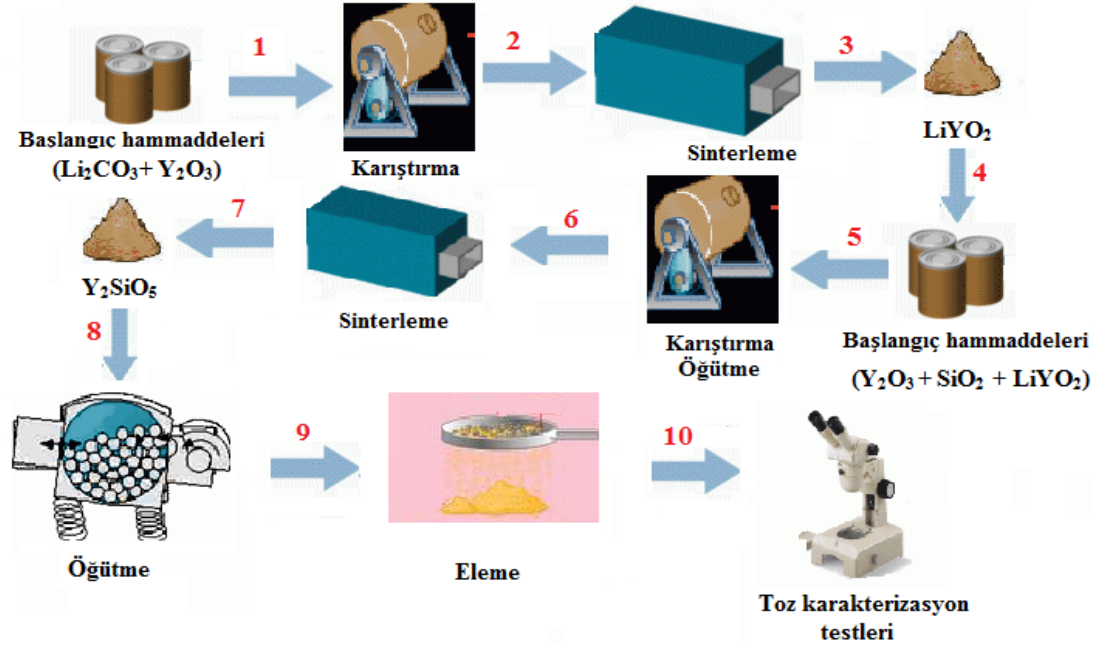
Şekil 4. 16. Koruyucu kaplamalara uygulanan oksidasyon testi sonuçları (a) SiC/yttriyum silikat kaplama (b) SiC/yttriyum silikat/cam çok katmanlı kaplama.

## BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Deneysel Program

Mevcut çalışmanın amacı  $Y_2SiO_5$  tozunun üretimi ve üretilen  $Y_2SiO_5$  tozunun atmosferik plazma sprey kaplama tekniği ile üretilmesidir. İlk aşamada katı-sıvı faz sinterlemesi yoluyla  $Y_2SiO_5$  tozu üretimi hedeflenmektedir.  $Y_2SiO_5$  tozu üretimi aşamasında 1:1 mol oranında  $Y_2O_3$ :  $SiO_2$  ve % 3 mol  $LiYO_2$  ilave edilerek izopropil alkol içerisinde bilyalı değirmende 10 saat homojen bir şekilde karıştırılması hedeflenmektedir.  $LiYO_2$  katkı ilavesi, 1:1 mol oranında  $LiCO_3 + Y_2O_3$  karışımının 1400 °C'de 4 saat sentezlenmesi ile üretilmektedir. Bu doğrultuda  $LiYO_2$  üretilerek  $Y_2O_3$ - $SiO_2$  sisteminden katı-sıvı faz sinterlemesi ile hem daha kısa zamanda hem de daha düşük sıcaklıklarda  $Y_2SiO_5$  toz sentezi amaçlanmaktadır. Şekil 5.1'de  $Y_2SiO_5$  tozunun üretilmesinin ve karakterize edilmesinin şematik gösterimi verilmiştir.

Sonrasında ise homojen olarak elde edilen karışım 1500 °C'de 3 saat hava atmosferinde katı-sıvı sinterlemesi yöntemiyle sentezlenmesi hedeflenmektedir. Bir sonraki aşamada oluşan ürün bilyalı değirmende öğütme işlemi uygulanması öngörülmektedir. Boyutu indirgenen ve öğütülen nihai ürün eleme, tane boyut analizi, SEM (Taramalı elektron mikroskobu), XRD (X-ray difraktometre) ile karakterize edilerek plazma sprey kaplama prosesine uygunluğu tespit edilmesi hedeflenmektedir.



Şekil 5. 1.  $Y_2SiO_5$  tozunun üretilmesinin ve karakterize edilmesinin şematik gösterimi.

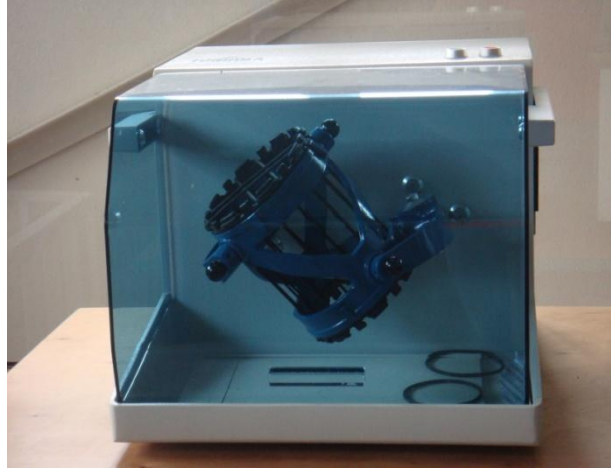
$Y_2SiO_5$ 'in plazma sprey yöntemi ile kaplanması öncesinde kullanılan SiC altlık malzemesi dikkatli olarak ultrasonik banyoda temizlenmesi ve sonrasında kumlanarak üretimden gelen kirliliklerin giderilmesi amaçlanmaktadır. Üretilmiş olan  $Y_2SiO_5$  tozuna karakterizasyon testleri uygulanıp, plazma sprey kaplama prosesine uygunluğu sağlandıktan sonra optimum parametreler girilerek plazma sprey tekniği ile kaplanması amaçlanmaktadır. Kaplama sonrasında yapıda mevcut olan dengede olmayan fazların varlığını yapıdan uzaklaştırmak ve denge fazları oluşturmak için kaplama  $1250\text{ }^{\circ}C$ 'de yaklaşık 5 saat ısıl işlem uygulanması hedeflenmektedir.

Üretilen kaplamalar ısıl işlem sonrasında termal şok testi uygulanarak kaplamanın termal şok davranışının incelenmesi hedeflenmektedir. Ayrıca kaplama kalınlığı ölçme, optik mikroskop, XRD, SEM gibi karakterizasyon işlemleri uygulanarak kaplamanın karakterize edilmesi amaçlanmaktadır.

## 5.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihazlar

### 5.2.1. Üç eksenli karıştırıcı

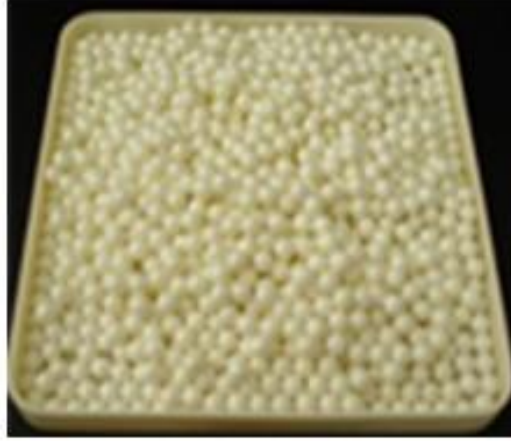
Toz üretimi esnasında dikkat edilmesi gereken en önemli etkenlerden birisi homojen karışımın sağlanmasıdır. Bu tez çalışmasında tozların homojen bir şekilde karıştırılmasını sağlamak amacıyla TURBULA marka üç eksenli karıştırıcı (Şekil 5.2) kullanılmıştır.



Şekil 5.2. Tozların karıştırılmasında kullanılan TURBULA marka üç eksenli karıştırıcı.

### 5.2.2. Bilyalı öğütücü değirmen

Tozların ve toz karışımlarının başlangıçtaki ve nihai toz boyutlarının indirgenmesi ve karışım işleminin yapılması için bu çalışmada öğütmeye yardımcı olarak 10 mm çapında YSZ (% 3 mol stabilize edilmiş zirkonya) bilyalar (Şekil 5.3), öğütme hareketi sağlamak amacıyla da MSETEC BM-0802 marka öğütücü değirmen (Şekil 5.4) kullanılmıştır.



Şekil 5.3. Öğütme işlemini sağlayan YSZ bilyalar.



Şekil 5.4. Toz boyut indirgenmesi için kullanılan MSETEC BM-0802 marka öğütücü bilyalı değirmen.

### 5.2.3. Sinterleme fırını

Bu çalışmada toz karışımlarının sinterlenmesine yardımcı olmak amacıyla, 1600 °C'ye çıkabilen HERHAUS marka kamara tipi sinterleme fırını (Şekil 5.5) kullanılmıştır.



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

#### 5.2.4. Elek analizi

Plazma sprej kaplama uygulamalarında kullanılan tozlar belirli bir partikül boyut aralığına ( $-5+120 \mu\text{m}$ ) sahip olmalıdır. Üretmiş olduğumuz nihai  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  tozuna eleme işlemi uygulanmasıyla, istediğimiz elek aralığındaki tozların kullanılması mümkün olmaktadır. Bu işlem için Fritsch marka titreşimli elek sistemi (Şekil 5.6) kullanılmıştır.



Şekil 5.6. Eleme işleminde kullanılan Fritsch marka titreşimli elek sistemi.



### 5.2.5. Kurutma fırını (etüv)

Hem öğütme ve karıştırma işleminde bünyede bulunan alkolün uzaklaştırılması hem de plazma sprey kaplama uygulamasından önce kullanılan tozda mevcut bulunan nemi tozdan uzaklaştırmak için Ecocell marka kurutma fırını (Şekil 5.7) kullanılmıştır.



Şekil 5.7. Toz bünyesinde bulunan alkol ve nemi bünyeden uzaklaştırmak için kullanılan Ecocell marka kurutma fırını (etüv).

### 5.2.6. Lazerle toz partikül boyut ölçme cihazı

Sinterleme ve plazma sprey kaplama işleminde, uygulamaya etki eden önemli faktörlerden bir tanesi de başlangıç toz partikül boyutudur. Kullanılan başlangıç tozları,  $\text{LiYO}_2$  ve  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  tozunun partikül boyut dağılımını belirlemek amacıyla 3 yönden lazerle toz partikül boyutlarını ölçen Microtrac S3500 marka lazerle toz partikül boyut ölçme cihazı (Şekil 5.8) kullanılmıştır.



Şekil 5.8. Toz partikül boyut ölçümünde kullanılan Microtrac S3500 marka lazerle partikül boyut ölçme cihazı.

### 5.2.7. Ultrasonik banyo

Plazma sprey kaplama uygulamasında kullanılan altlık malzemesinin üretimden gelen ve yapısında mevcut bulunan yağlar ve kirliliklerin giderilmesi amacı ile ve kaplama tozlarının akıcılığını arttırmak için VWR marka ultrasonik banyo (Şekil 5.9) kullanılmıştır.



Şekil 5.9. Üretimden gelen ve mevcut bulunan kirliliklerin giderilmesi amacı ile kullanılan VWR marka ultrasonik banyo.

### 5.2.8. Basıncılı kumlama makinası

Plazma sprey kaplama işlemi mekanik bağlanma yoluyla gerçekleştirilen bir prosestir. Bu uygulamanın başarılı olabilmesi, kullanılan altlık malzemesinin yüzeyinin pürüzlendirilmesi ve altlık malzemesi yüzeyindeki üretimden gelen

kirliliklerin giderilmesi ile mümkündür. Bu işlem ise kumlama makinası yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada altlık malzemesinin kumlanması 0-12 bar arasında çalışabilen SAPI marka basınçlı kumlama makinası (Şekil 5.10) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.10. Altlık malzemesinin kumlanmasında kullanılan SAPI marka basınçlı kumlama makinası.

### 5.2.9. Multicoat plazma sprej kaplama sistemi

Bu çalışmada plazma sprej kaplama uygulamalarında kullanılan ve şu an mevcut en gelişmiş plazma sprej sistemi olan Sulzer Metco firmasına ait multicoat plazma sprej sistemi kullanılmıştır. Kaplama uygulamalarında F4 plazma sprej tabancası kullanılmıştır. Kaplama çalışmaları robotik sistemle otomatik olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.11 Sulzer Metco firmasına ait plazma sprej kaplama ünitesi ve kaplamaların gerçekleştirildiği robotik sisteme bağlı F4 plazma sprej tabancası görülmektedir.



Şekil 5.11. Sulzer Metco plazma sprej sistemi ve robotik sisteme bağlı F4 plazma sprej tabancası.

### 5.2.10. Isıl işlem fırını

Arzu edilen kaplama tabakası elde edildikten sonra termal sprej uygulanmış yapının gerilimini giderme, sprejlenmiş toz partikülleri arasındaki, tabaka ile altlık arasındaki bağlanmayı artırmak için ve kaplama yapısında mevcut bulunan dengede olmayan fazların giderilmesi için ısıl işlem uygulanmaktadır. Bu işlem için 1300 °C'ye çıkabilen Nabertherm marka tüp fırın (Şekil 5.12) kullanılmıştır.



Şekil 5.12. Isıl işlem uygulamasında kullanılan Nabertherm marka tüp fırın.

### 5.2.11. Kaplama yüzey pürüzlülüğü ölçme cihazı

Bu çalışmada üretilen kaplamaların yüzey pürüzlülüğü ölçümlerinde Mahr M1 marka yüzey pürüzlülük ölçme cihazı (Şekil 5.13) kullanılmıştır.



Şekil 5.13. Mahr M1 marka yüzey pürüzlülüğü ölçme cihazı.

### 5.2.12. Metalografik numune hazırlama cihazları

Plazma sprej kaplama uygulaması ile üretilen kaplamaların metalografik olarak hazırlanması için ilk aşamada kesme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem kesme işleminde oluşabilecek çatlakların engellenmesi için elmas diske sahip ve çok düşük hızlarda (min. 0.005 mm/sn) kesme işlemi yapabilen Struers Accutom-5 marka hassas kesme cihazı (Şekil 5.14a) ile kullanılmıştır. Kesme işleminden sonra metalografik olarak incelemek istediğimiz parçanın soğuk olarak bakalite alınması işlemi uygulanmıştır. Bu işlem vakum altında olup, Epofix marka reçine ve sertleştirici kullanılarak Struers Evopac marka vakum alma cihazı (Şekil 5.14b) ile gerçekleştirilmiştir. Soğuk bakalite alma işleminden sonra optik incelemelerin yapılabilmesi için zımparalama ve parlatma işleminin uygulanması gerekmektedir. Bu işlem için Struers TegraPol-21 marka otomatik zımparalama ve parlatma cihazı (Şekil 5.14c) kullanılmıştır.



(a)

(b)

(c)

Şekil 5.14. Metalografik numune hazırlama cihazları (a) Struers Accutom-5 marka hassas kesme cihazı, (b) Soğuk bakalite alma işleminin gerçekleştirildiği Struers Evopac marka vakum alma cihazı, (c) Zımparalama ve parlatma işleminin yapıldığı Struers TegraPol-21 marka otomatik zımparalama ve parlatma cihazı.

Metalografik işlemlerin en son aşamasında ise optik ve yüzey incelemeleri yapılmıştır. Bu işlemler ise ZEIS marka optik ve stereo mikroskoplar (Şekil 5.15) kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 5. 15. Optik ve yüzey incelemelerinin yapıldığı ZEIS marka optik ve stereo mikroskop.

### 5.2.13. Mikrosertlik ölçüm cihazı

Üretilen kaplamaların mikrosertlik ölçümleri Struers Duramin A-300 marka mikrosertlik ölçüm cihazı (Şekil 5.16) ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.16. Mikrosertlik ölçümlerinin yapıldığı Struers Duramin A-300 marka mikrosertlik ölçüm cihazı.

### 5.2.14. X-Ray difraktometre cihazı

Üretilen toz ve kaplamaların faz kompozisyonlarını belirlemek amacıyla RIGAKU D/MAX/2200 marka X-Ray difraktometre cihazı (Şekil 5.17) kullanılmıştır.



Şekil 5.17. RIGAKU D/MAX/2200 marka X-Ray difraktometre cihazı.

### 5.2.15. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Başlangıçtaki kullanılan ve üretilen tozların morfolojilerini görebilmek için ayrıca üretilen kaplamaların kesitlerinden görüntü alabilmek ve EDS analizlerini yapabilmek için TESCAN marka SEM cihazı (Şekil 5.18) kullanılmıştır.



Şekil 5.18. TESCAN marka taramalı elektron mikroskobu (SEM).

### 5.3. $Y_2SiO_5$ Tozu Üretimi

$Y_2SiO_5$  tozu üretimi katı-sıvı faz sinterlemesi ile iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada  $Y_2O_3$ - $SiO_2$  sisteminde reaksiyon süresini ve reaksiyon sıcaklığını düşürerek,  $Y_2O_3$  ile  $SiO_2$  arasında ötektik oluşturup  $Y_2SiO_5$  tozunun sentezlenmesine yardımcı olan  $LiYO_2$  katkı ilavesinin sentezlenmesi yapılmıştır. Tablo 5.1’de  $LiYO_2$  tozu üretimi için kullanılan başlangıç hammaddeleri, özellikleri ve temin edildikleri firmalar verilmiştir.



Tablo 5.1. LiYO<sub>2</sub> tozu üretiminde kullanılan başlangıç hammaddeleri, özellikleri ve temin edildiği firmalar.

Hammaddeler	Özellik	Temin Edildiği Firma
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	% 99,9 saflıkta	Merck
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% 99,9 saflıkta	PAC (Powder Alloy Corporation)

Daha sonraki aşamada ise üretilen toz formundaki LiYO<sub>2</sub> katkı maddesi Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> sistemine ilave edilerek; katı-sıvı faz sinterleme metodu ile Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> tozu üretimi sağlanmıştır. Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> tozu üretimi için kullanılan başlangıç hammaddeleri, özellikleri ve temin edildikleri firmalar Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2. Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> tozu üretiminde kullanılan başlangıç hammaddeleri, özellikleri ve temin edildiği firmalar.

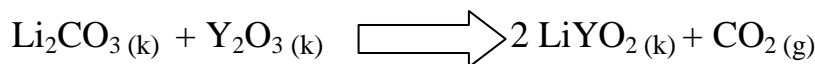
Hammaddeler	Özellik	Temin Edildiği Firma
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% 99.9 saflıkta	PAC(Powder Alloy Corporation)
SiO <sub>2</sub>	%99 saflık + % 0.05 Demir oksit	Eczacıbaşı SS 600 KUVARS
İzopropil Alkol	% 99,7 saflıkta	Lach-Ner

### 5.3.1. Katı- faz sinterlemesi metodu ile LiYO<sub>2</sub> üretimi

LiYO<sub>2</sub> katkı ilavesinin üretimi katı-hal sinterleme metodu ile gerçekleştirilmiştir. Başlangıç hammaddesi olarak Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozları kullanılmıştır. LiYO<sub>2</sub> katkı maddesinin üretiminde kullanılan Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozları 1:1 mol oranında, 3 eksenli karıştırıcı yardımı ile 8 saat homojen olarak karıştırılmıştır.

Karıştırma işleminin sonunda, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karışımı alümina ve ZAS (Zirkonyum Alumina Silikat) kayıkçıklar kullanılarak kamara tipi sinterleme fırını ile 1400 °C ‘de 4 saat sinterlenerek LiYO<sub>2</sub> üretimi sağlanmıştır.

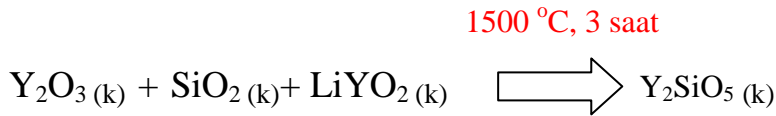
1400 °C, 4 saat



### 5.3.2. Katı-sıvı faz sinterlemesi metodu ile $Y_2SiO_5$ üretimi

$Y_2SiO_5$  tozu üretimi katı-sıvı faz sinterlemesi metodu ile gerçekleştirilmiştir. Başlangıç hammaddesi olarak  $Y_2O_3$ ,  $SiO_2$  ve  $LiYO_2$  tozları kullanılmıştır.  $Y_2SiO_5$  üretiminde kullanılan  $Y_2O_3$ ,  $SiO_2$  tozları 1:1 mol oranında  $LiYO_2$  tozu ise % 3 mol olacak şekilde izopropil alkol ile öğütme ortamı olarak YSZ bilyalar, öğütücü olarak ise bilyalı değirmen kullanılarak 10 saat homojen olarak hem öğütme hem de karıştırma işlemi yapılmıştır.

Karıştırma işleminin sonunda,  $Y_2O_3$ - $SiO_2$ - $LiYO_2$  toz karışımı ZAS kayıkçıklar kullanılarak kamara tipi sinterleme fırını ile 1500 °C'de 3 saat sinterlenerek  $Y_2SiO_5$  üretimi sağlanmıştır.



Son aşamada ise üretilen  $Y_2SiO_5$  tozunun partikül boyutunu indirmek için ortam YSZ bilyalar kullanılarak bilyalı değirmende 300 rpm hızla öğütme işlemi yapılmıştır. Öğütme işlemi sonunda  $Y_2SiO_5$  tozunun plazma sprey kaplama uygulamasında kullanılabilmesi için eleme işlemi yapılmıştır. Eleme işlemi sonrasında ise plazma sprey kaplama prosesinde kullanılacak olan  $Y_2SiO_5$  tozu, birbirine fiziksel olarak bağlı partiküllerin ayrıştırılması ve akıcılığının artırılması amacı ile izopropil alkol içerisinde ultrasonik banyoda 1 saat bekletilmiştir.

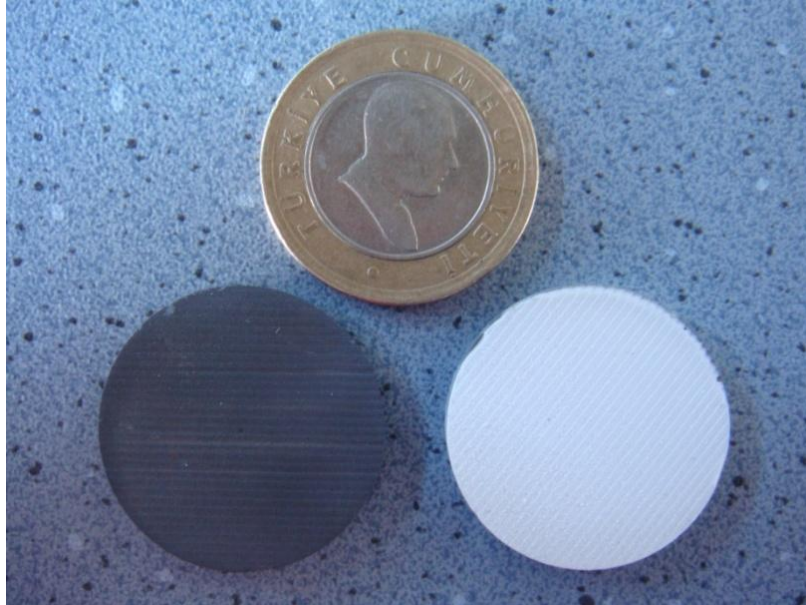
### 5.4. $Y_2SiO_5$ Kaplanmaların Üretilmesi

Üretilmiş olan  $Y_2SiO_5$  tozu Tablo 5.3'de belirtilen parametreler doğrultusunda F4 plazma sprey tabancası ile 24 × 3 mm boyutlarında dairesel geometriye sahip SiC altlık üzerine robotik ve otomatik sistemler kullanılarak biriktirilmiştir. Kaplama öncesinde SiC altlık malzeme yüzeyi dikkatli olarak ultrasonik banyoda temizlenmiş ve sonrasında 1-2 bar basınç altında alümina kumlama malzemesi ile kumlanarak üretimden gelen kirlilikler giderilmiştir.

Tablo 5.3.  $Y_2SiO_5$  kaplamalara ait plazma sprej parametreleri.

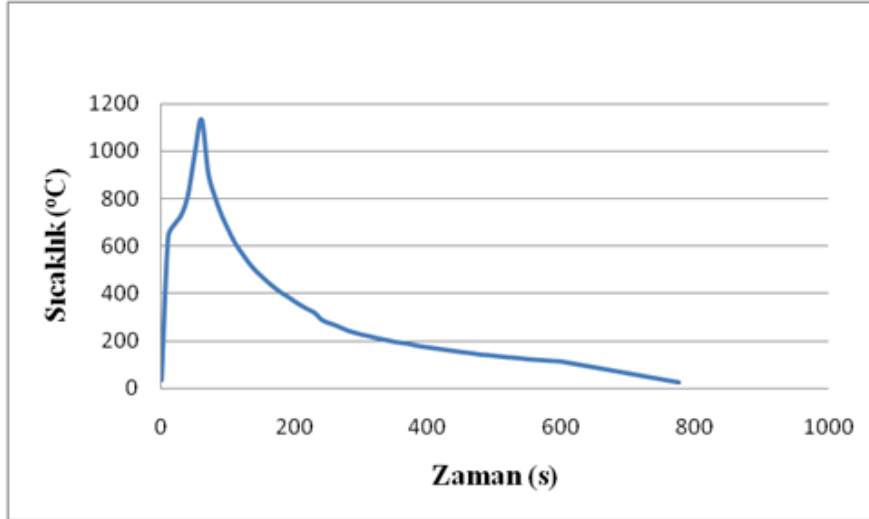
Akım (A)	600
Voltaj (V)	150
Güç (kW)	50
Argon (NLPM)	40
Hidrojen (NLPM)	12
Taşıyıcı gaz (NLPM)	6
Disk (%)	10
Karıştırıcı %	25

Kaplama öncesi ve kaplama sonrası numunelerin makro görüntüleri Şekil 5.19'de verilmiştir. SiC altlık malzemesi üzerine uygulanan  $Y_2SiO_5$  tabakasının kaplama kalınlığı 50  $\mu\text{m}$ 'dir.



Şekil 5.19. Kaplama öncesi ve kaplama sonrası numunelerin makro görüntüleri.

Plazma sprej kaplama prosesi esnasında pirometre ile yapılan sıcaklık ölçümlerinde yüzey sıcaklığının zamana göre değişimi Şekil 5.20'de verilmiştir.



Şekil 5.20. Plazma sprej kaplama prosesi esnasında numune yüzeyindeki sıcaklık değişimi.

$Y_2SiO_5$  tabakası uygulandıktan sonra yapı içerisinde arzu edilmeyen ve dengede olmayan fazlar mevcuttur. Bu fazların yapı içerisinde bulunması kaplamanın kullanımı esnasında olumsuz etkilere neden olmaktadır. SiC altlık üzerine biriktirilen  $Y_2SiO_5$  tabakası uygulandıktan sonra termal sprej uygulanmış yapının gerilimini giderme, sprejlenmiş toz partikülleri arasındaki ve tabaka ile altlık arasındaki bağlanmayı artırmak için ısıtma işlemi uygulanmaktadır. Ayrıca yapı içerisinde bulunan dengede olmayan fazların yapıdan uzaklaştırılması ve denge fazlarının oluşturulması amacıyla  $5\text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızı ile  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat ısıtma işlemi tabii tutulmuştur.

Isıtma işlemi uygulandıktan sonra üretilen kaplamanın yüzey pürüzlülüğü değerleri Tablo 5.4'de verilmiştir. Yüzey pürüzlülüğü ölçümü,  $5.6\text{ mm}$ 'lik bir çizgide tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan 5 yüzey pürüzlülüğü ölçüm değeri arasında belirgin farklar bulunmaktadır.

Tablo 5.4.  $Y_2SiO_5$  kaplamalara ait yüzey pürüzlülük değerleri.

Ölçüm sayısı	1.	2.	3.	4.	5.
Değerler					
$R_z (\mu\text{m})$	30,7	36,1	44,5	55,4	63,4

### 5.5. Termal Şok Deneyi

Termal şok deneyleri brülör ve fırın testi olarak iki farklı yöntemle yapılmıştır. Brülör testinde ısıtma işlemi propan-oksijen gaz karışımının alevi kullanılarak yapılmıştır. Brülör testindeki deney parametreleri, 5 dk ısıtma ve 2 dakika basınçlı hava ile soğutma çevrimleri seçilmiştir. Isıtma süresince sıcaklık 1250°C'ye kadar çıkmaktadır. Brülörün numune yüzeyinden uzaklaşmasıyla numune karşısındaki borudan basınçlı hava üflemek suretiyle numune çok hızlı bir şekilde soğutulmuştur. Bu tasarımın amacı, uçak ve gaz türbinlerindeki jet motorlarındaki yanma sırasında kaplama üzerine gelen sıcaklık gradyanını simüle etmektir.

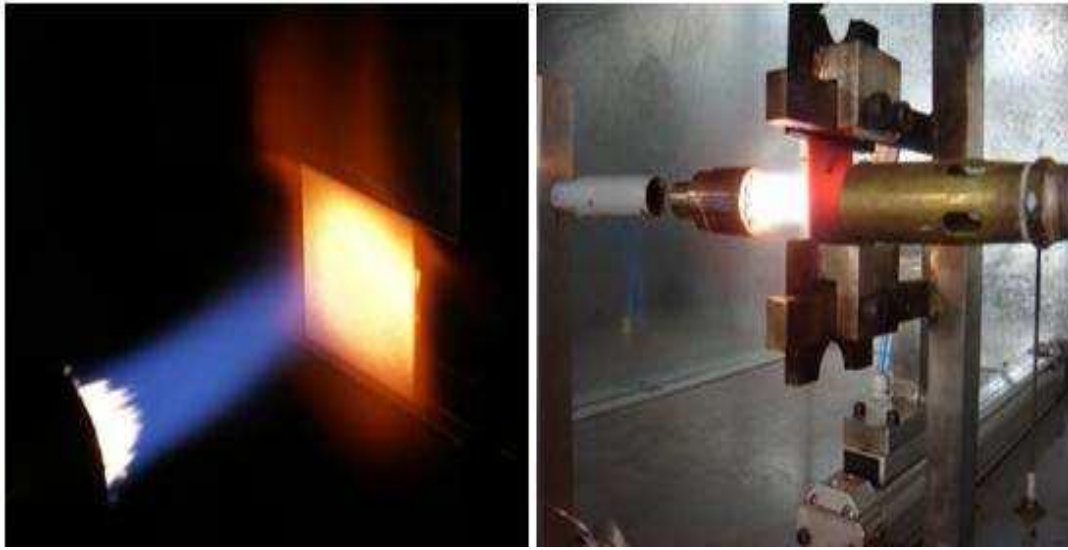
Fırında gerçekleştirilen termal şok deneylerinde önceden 1250 °C'ye ısıtılan bir fırının içerisine kaplanmış numune koyularak 2 dk bekleme ve 5 dk oda şartlarında soğutulması suretiyle gerçekleştirilmiştir. Fırın deneylerinde kaplama ile altlık aynı sıcaklık değerine sahiptir ve kaplama ile altlık arasında bir termal gradyant oluşmamıştır.

Şekil 5.21.'de fırın testinin uygulanışı görülmektedir. Fırından çıkarılan numunelerin atmosferik şartlarda soğutma işlemi gerçekleşmiştir. Her çevrim sonrası numune yüzeyi gözle incelenerek, kaplamada herhangi bir kusur olup olmadığına bakılmıştır. Deneye; numunelerde herhangi bir hasar görülünceye kadar devam ettirilmiştir.



Şekil 5.21. Kaplamalara uygulanan fırın termal şok testi.

Termal şok deneyleri, DPT proje çerçevesinde dizayn edilen test ünitesinde yapılmıştır. PLC kontrolörlü bir şekilde deney parametreleri gaz basınçları, test sıcaklıkları, ısıtma ve soğutma süreleri ayarlanmıştır. Numune ön yüzeyinden brülör ile hızlı bir şekilde ısıtılırken, numune yüzeyi arka taraftan basınçlı hava ile soğutulmaktadır. Numune yüzeyinde ulaşılabilen sıcaklık yaklaşık 1250°C numunenin arka tarafındaki sıcaklık ise 750°C civarındadır. Brülör test ünitesi ve test sırasındaki görüntü Şekil 5.22’de verilmiştir.



Şekil 5.22. Kaplamalara uygulanan brülör termal şok testi.

## 5.6. Metalografik Numune Hazırlama

Plazma sprey kaplama prosesi ile SiC altlık üzerine biriktirilmiş  $Y_2SiO_5$  ve termal şok testi uygulanmış numuneler otomatik zımparalama ve parlatma cihazı ile metalografik numune hazırlama işlemlerine tabi tutulmuştur.

İlk olarak numuneler 220 gritlik kaba elmas zımparalama plakası ve sonrasında 1200 gritlik ince elmas zımparalama plakası ile parlatma işlemine hazır duruma getirildi. Sonrasında ise sırasıyla 9  $\mu m$ , 3  $\mu m$  ve 1  $\mu m$ 'lik elmas partikül katkılı solüsyonlar ve farklı parlatma keçeleri kullanılarak parlatma yapılmıştır.

## BÖLÜM 6. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

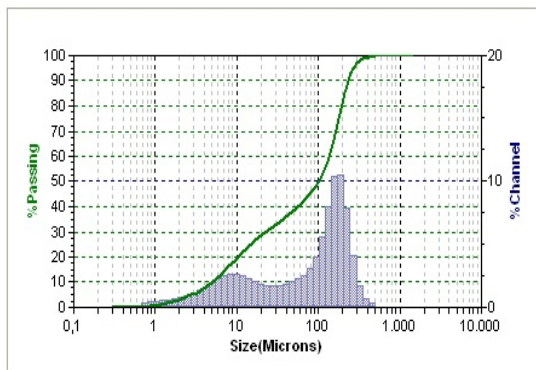
### 6.1. Toz Karakterizasyon Çalışmaları

Toz üretiminde kullanılan başlangıç hammaddelerine, başlangıç hammaddelerinin karışımlarına ve nihai ürünlere partikül boyut analizi, SEM, EDS ve XRD gibi karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır. Bu karakterizasyon işlemlerinin sonuçları aşağıda verilmiştir.

#### 6.1.1. Toz partikül boyut analizi

İlk aşamada  $\text{LiYO}_2$  üretiminde başlangıç hammaddesi olarak kullanılan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{Y}_2\text{O}_3$  tozlarına, lazerle partikül boyut ölçümü cihazı ile kuru ortamda partikül boyut analizi yapılmıştır.

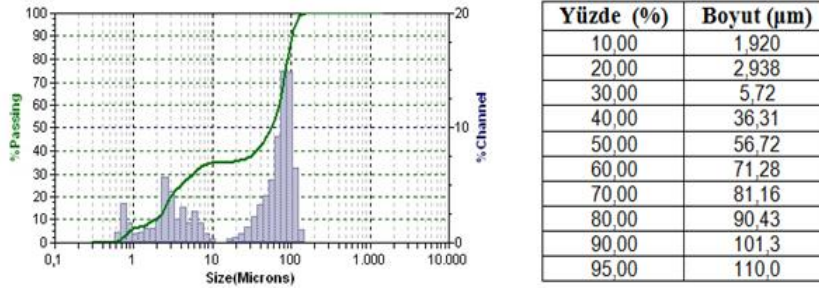
Yapılan partikül boyut analizi sonuçlarına göre (Şekil 6.1.),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tozu geniş aralıklı partikül boyut dağılımı (+5-265  $\mu\text{m}$ ) göstermektedir. Aşağıdaki grafiğe göre  $\text{LiYO}_2$  katkı maddesini üretmek için kullanılan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tozunun ortalama partikül boyutu  $D_{50}=101,1 \mu\text{m}$ 'dir.



Yüzde (%)	Boyut ( $\mu\text{m}$ )
10,00	5,07
20,00	10,19
30,00	22,17
40,00	56,54
50,00	101,1
60,00	135,4
70,00	163,0
80,00	191,3
90,00	230,1
95,00	265,1

Şekil 6.1.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tozuna ait partikül boyut analiz grafiği ve verileri.

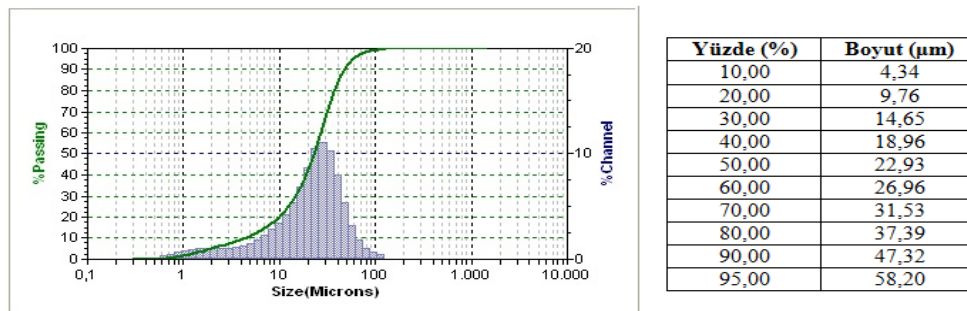
LiYO<sub>2</sub> katkı maddesini üretmek için kullanılan diğer bir başlangıç hammaddesi ise Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozudur. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozuna ait partikül boyut analizi sonuçları ise Şekil 5.23'te verilmiştir. Aşağıdaki grafiğe göre Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozu geniş aralıklı partikül boyut dağılımı (+2-110 µm) göstermektedir. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozunun ortalama partikül boyutu ise D<sub>50</sub>= 56,72 µm'dir.



Şekil 6.2. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozuna ait partikül boyut analiz grafiği ve verileri.

Daha sonraki aşamada ise Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> tozu üretiminde kullanılan başlangıç hammaddeleri Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ve LiYO<sub>2</sub> tozları, lazerle partikül boyut ölçümü cihazı ile kuru ortamda partikül boyut analizi yapılmıştır. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozuna ait partikül boyut dağılım grafik ve verileri daha önce verildiği için SiO<sub>2</sub> ve LiYO<sub>2</sub> tozlarına ait partikül boyut dağılım grafikleri ve verileri aşağıda verilmiştir.

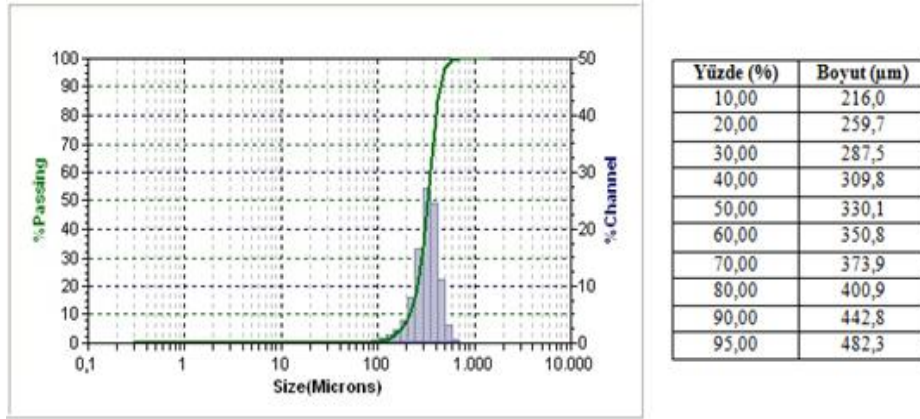
Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> tozu üretiminde kullanılan SiO<sub>2</sub> tozuna ait partikül boyut analizi sonuçlarına göre (Şekil 6.3.), nispeten dar aralıklı partikül boyut dağılımı (+4-58 µm) belirlenmiştir. Aşağıdaki grafiğe göre Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> tozunu üretmek için kullanacağımız SiO<sub>2</sub> tozunun ortalama partikül boyutu D<sub>50</sub>=22,93 µm'dir.



Şekil 6.3. SiO<sub>2</sub> tozuna ait partikül boyut analiz grafiği ve verileri.

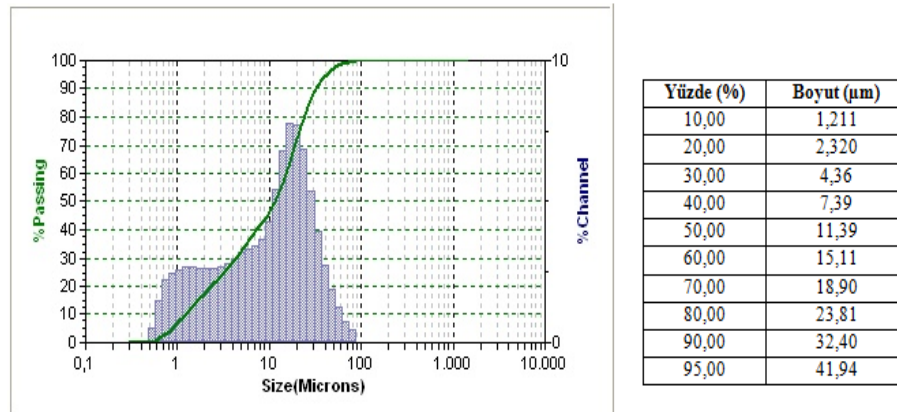


LiYO<sub>2</sub> katkı maddesi Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> tozu üretiminde sıvı faz oluşturmak için kullanılan toz formunda bir malzemedir. LiYO<sub>2</sub> katkı ilavesine ait toz partikül boyut dağılımı analizi sonuçları ve grafiği Şekil 6.4’de verilmiştir. Bu grafiğe göre üretilen LiYO<sub>2</sub> tozu geniş aralıklı partikül boyut dağılımı (+ 216- 482 µm) göstermektedir. LiYO<sub>2</sub> tozunun ortalama partikül boyut dağılımı ise D<sub>50</sub> = 330,1 µm’dir.



Şekil 6.4. LiYO<sub>2</sub> tozuna ait partikül boyut analiz grafiği ve verileri.

Son olarak ise üretilen Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> tozu plazma sprey kaplama prosesine uygun toz boyutuna sahip olabilmesi için öğütülüp, eleme işlemine tabi tutulmuştur. Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> tozunun öğütme ve eleme işlemleri uygulandıktan sonraki toz partikül boyut grafiği ve verileri Şekil 6.5’de verilmiştir. Bu verilere göre Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> tozu nispeten dar toz partikül boyut aralığına (+1-42 µm) sahiptir. Plazma sprey prosesinde kullanılan Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> tozunun ortalama tane boyut dağılımı ise D<sub>50</sub> = 11.39 µm’dir.

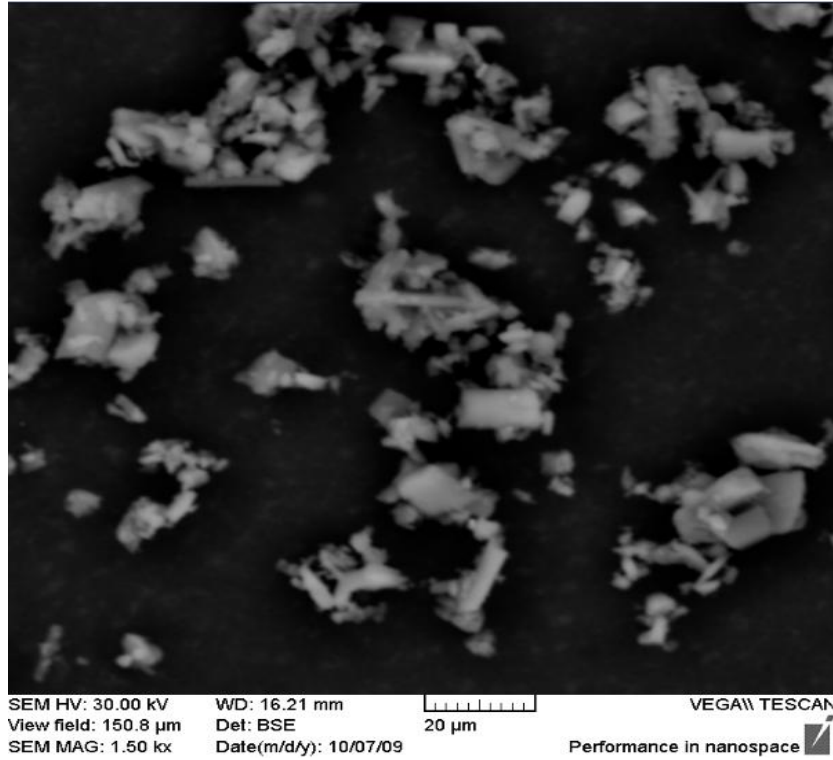


Şekil 6.5. Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> tozuna ait partikül boyut analiz grafiği ve verileri.

### 6.1.2. Tozların SEM görüntüleri ve EDS analizleri

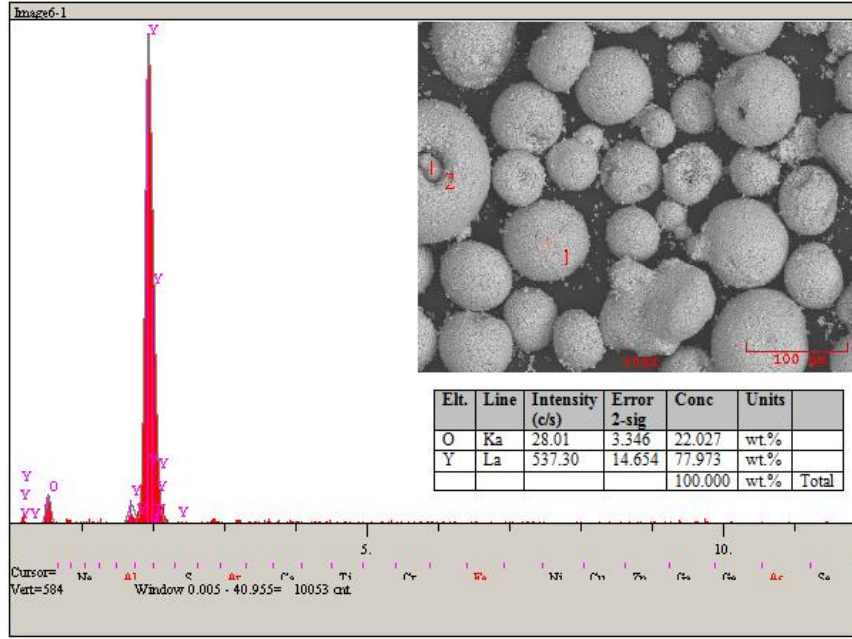
Tozların üretiminde kullanılan toz formundaki başlangıç hammaddelerinin ve üretilen tozların SEM görüntüleri ve EDS analizleri bu bölümde verilmiştir. Ancak Li elementinin atom numarasının küçük olmasından dolayı Li elementi içeren bileşiklerin EDS analizleri alınamamıştır.

LiYO<sub>2</sub> üretiminde kullanılan Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tozuna ait SEM görüntüsü Şekil 6.6'da görülmektedir. SEM fotoğrafında görüldüğü gibi Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tozu düzensiz şekilli toz morfolojisine sahiptir.



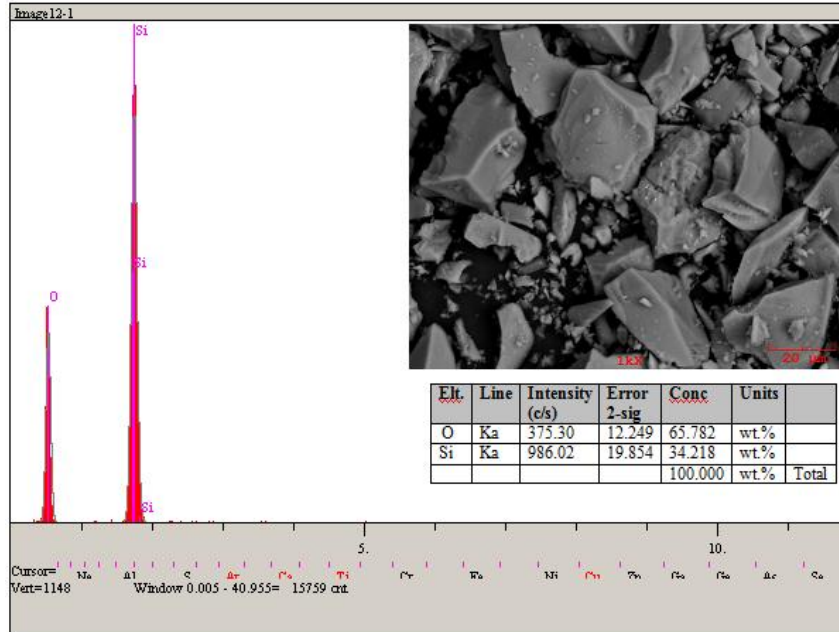
Şekil 6.6. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tozuna ait SEM görüntüsü ve EDS analizi.

Hem LiYO<sub>2</sub> tozunun hem de Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> tozunun üretiminde kullanılan Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ait SEM görüntüsü ve EDS analizi ise Şekil 6.7'de görülmektedir. Bu fotoğrafa göre Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tozu küresel şekilli toz morfolojisine sahip olup HOSP toz üretim yöntemi ile üretilmiştir.



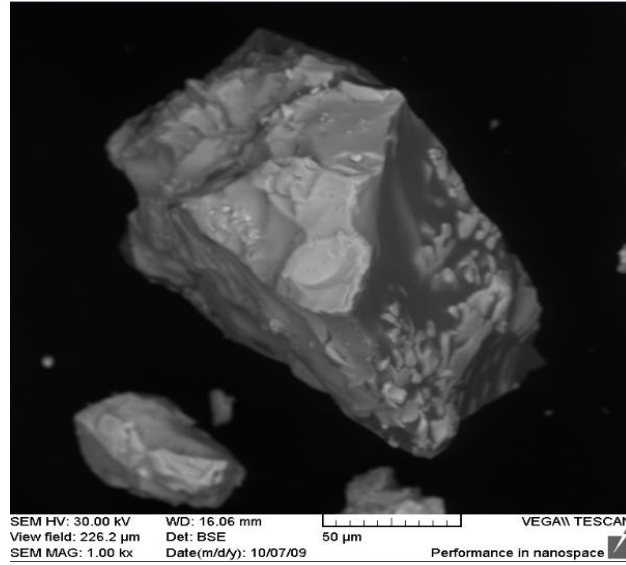
Şekil 6.7.  $Y_2O_3$  tozuna ait SEM görüntüsü ve EDS analizi.

$Y_2SiO_5$  tozu üretiminde kullanılan  $SiO_2$  tozunun SEM görüntüsü ve EDS analizi ise Şekil 6.8’de verilmiştir. Aşağıdaki SEM fotoğrafına göre  $Y_2SiO_5$  tozunun üretiminde kullanılan  $SiO_2$  tozu kaya parçası şeklinde köşeli toz morfolojisine sahiptir ve ergitme-kırma toz üretim yöntemi ile üretilmiştir.



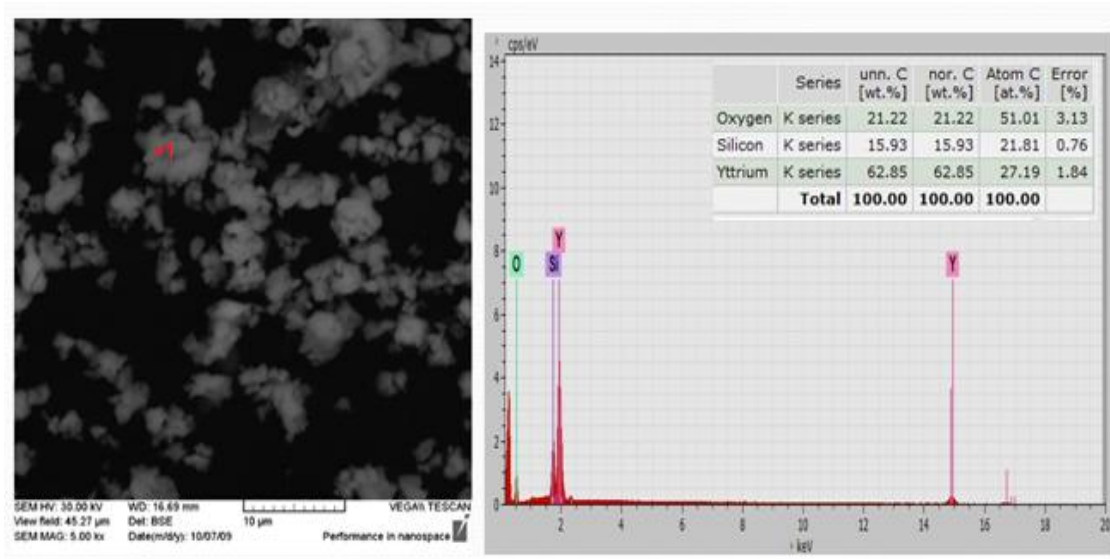
Şekil 6.8.  $SiO_2$  tozuna ait SEM görüntüsü ve EDS analizi.

$Y_2SiO_5$  tozunun üretiminde kullanılan  $LiYO_2$  tozuna ait SEM görüntüsü Şekil 6.9’da verilmiştir. Aşağıdaki SEM fotoğrafına göre  $LiYO_2$  tozu, düzensiz toz morfolojisine sahiptir ve sinterleme toz üretim yöntemi ile üretilmiştir.



Şekil 6.9.  $LiYO_2$  tozuna ait SEM görüntüsü

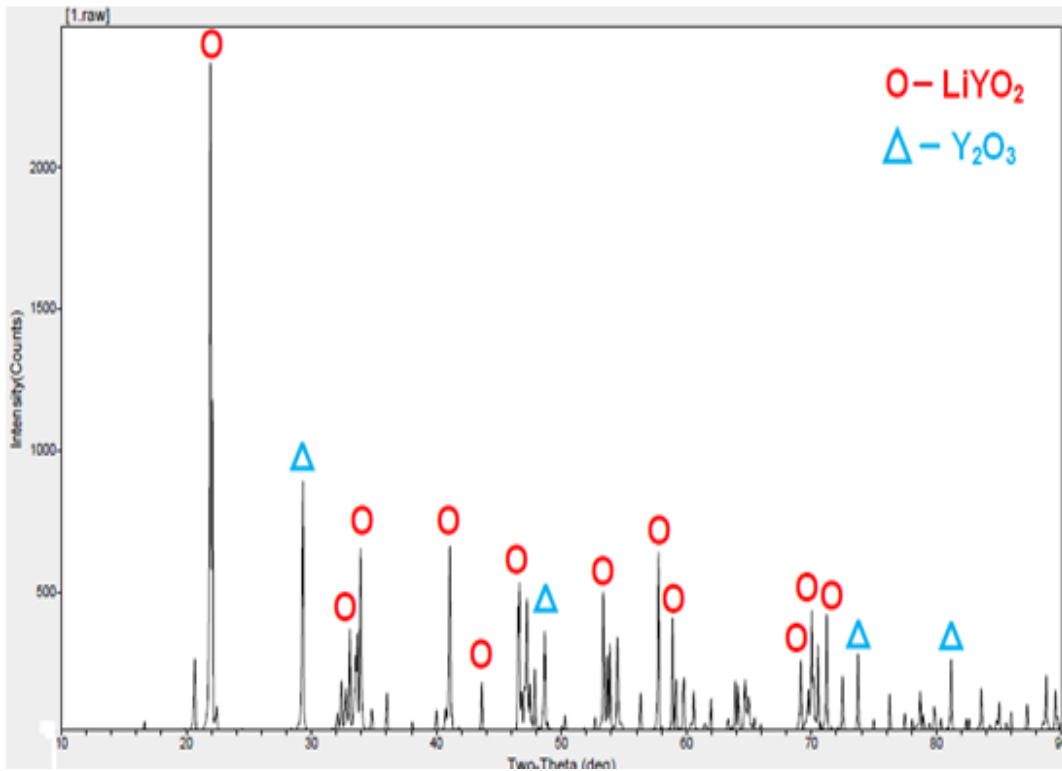
$Y_2SiO_5$  tozuna ait SEM görüntüsü ve EDS analizi ise Şekil 6.10’da verilmiştir. Aşağıdaki SEM fotoğrafına göre  $Y_2SiO_5$  tozu düzensiz morfolojisine sahiptir ve sinterleme toz üretim yöntemi ile üretilmiştir.



Şekil 6. 10.  $Y_2SiO_5$  tozuna ait SEM görüntüsü ve EDS analizi.

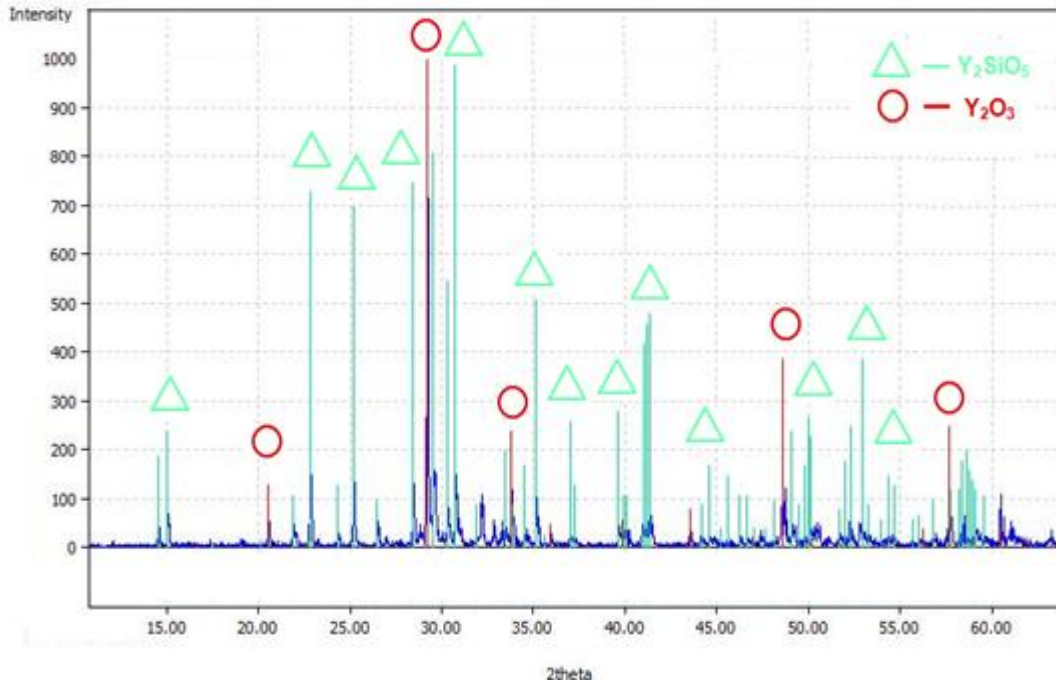
### 6.1.3. Tozların XRD faz analizleri

1:1 mol oranına sahip  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{Y}_2\text{O}_3$  başlangıç hammaddelerinin 8 saat üç eksenli karıştırıcı ile kuru olarak karıştırılması ve  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 4 saat atmosferik ortamda sinterlenmesi sonucu üretilen  $\text{LiYO}_2$  katkı ilavesine ait XRD paterni Şekil 6.11'da verilmiştir. Bu grafiğe göre yapıda az miktarda  $\text{Y}_2\text{O}_3$  varlığı görülmektedir. Büyük ölçüde  $\text{LiYO}_2$  tozunun üretimi sağlanmıştır ve başarılı olunmuştur.



Şekil 6. 11. Üretilen  $\text{LiYO}_2$  tozuna ait XRD analizi.

1:1 mol oranına sahip  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ve  $\text{SiO}_2$ , % 3 mol  $\text{LiYO}_2$  başlangıç hammaddelerinin 10 saat karıştırılması ve  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat sinterlenmesi sonucu üretilen  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  tozuna ait XRD paterni Şekil 6.12'de verilmiştir.



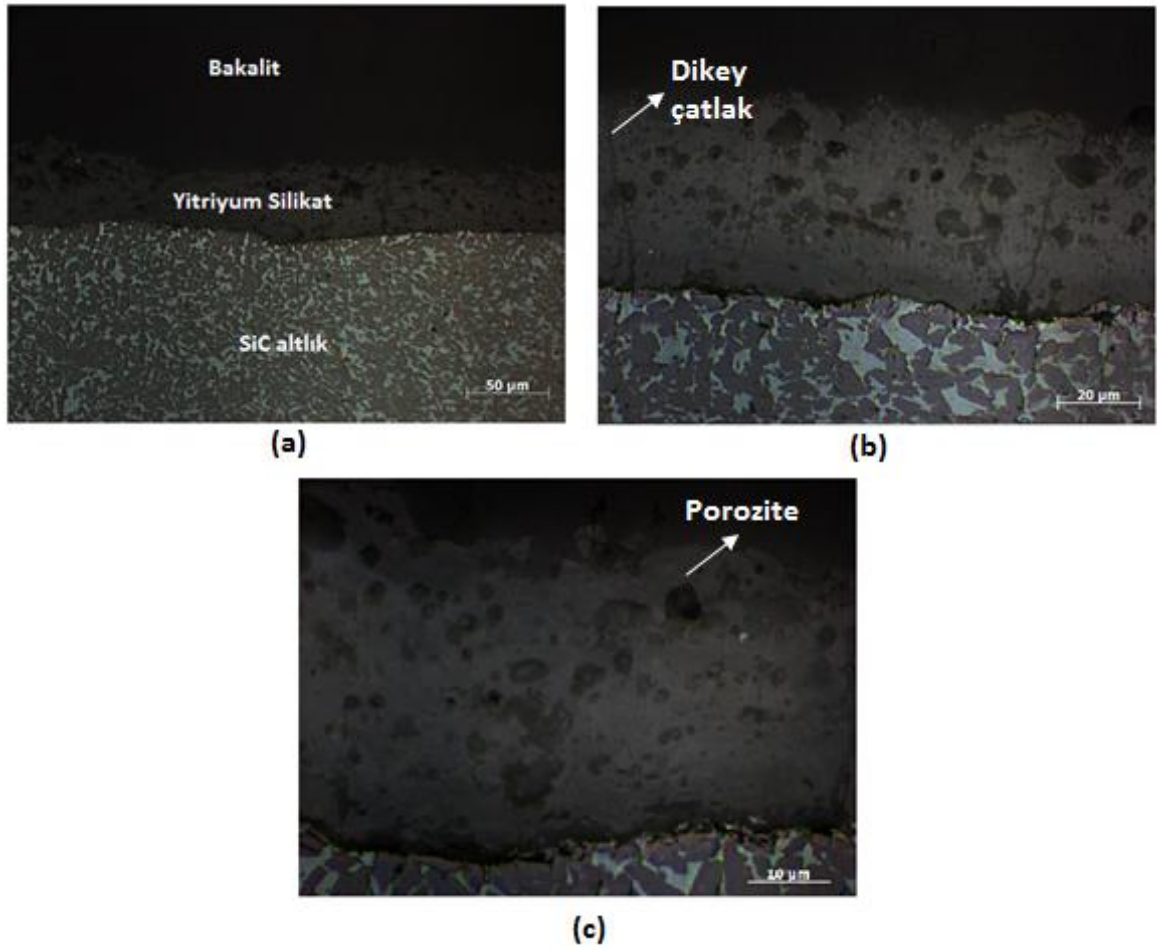
Şekil 6. 12. Üretilen  $Y_2SiO_5$  tozuna ait XRD analizi.

## 6.2. Kaplama Karakterizasyon Çalışmaları

Plazma sprey tekniği ile SiC altlık üzerine  $Y_2SiO_5$  kaplanmış numunelere optik mikroskop, SEM, EDS ve XRD gibi karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Bu karakterizasyon işlemlerinin sonuçları aşağıda verilmiştir.

### 6.2.1. Mikroyapı incelemeleri

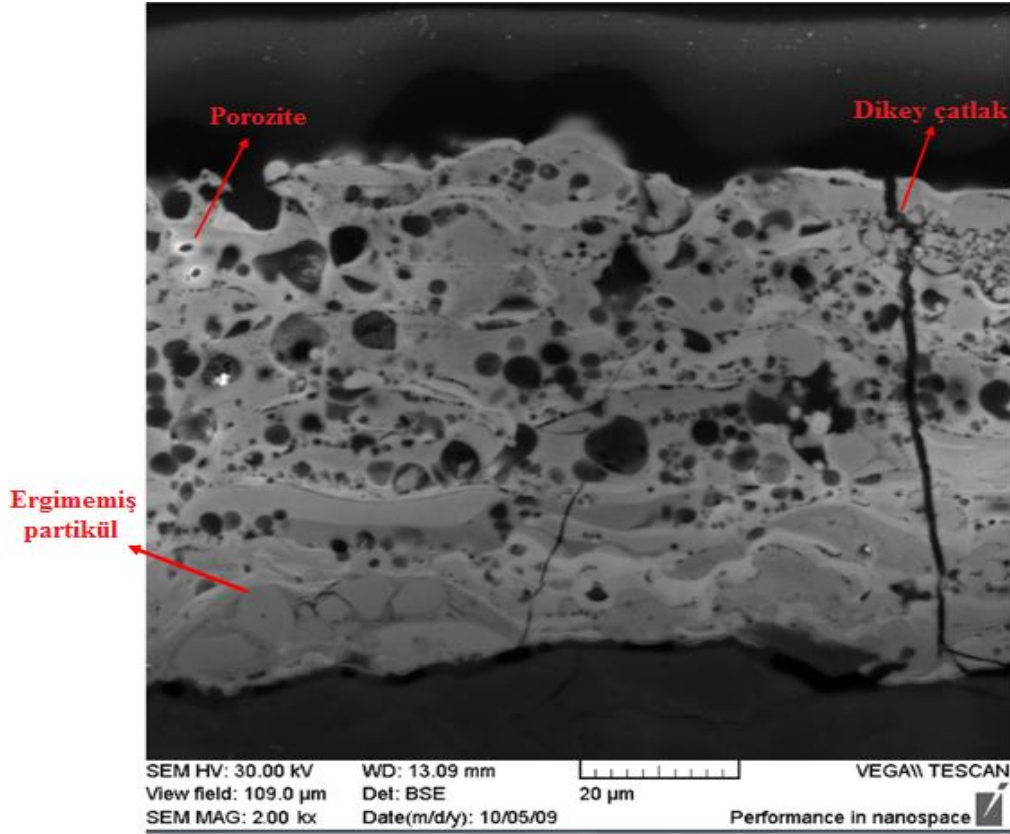
SiC altlık üzerine biriktirilen  $Y_2SiO_5$  kaplamanın 1250 °C'de 5 saat ısıtılma işlemi gördükten sonra, optik mikroskopla kesitten çekilen mikroyapı görüntüleri Şekil 6.13'de verilmiştir. Mikroyapılar sırasıyla 20X, 50X ve 100X büyütmeyle çekilmiştir.  $Y_2SiO_5$  kaplamanın mikroyapısında görüldüğü gibi yapıda porozite ve çatlakların varlığı görülmektedir.



Şekil 6. 13.  $Y_2SiO_5$  kaplamaların kesitinden alınan mikroyapı görüntüleri (a) 20X, (b) 50X, (c) 100X büyütme.

### 6.2.2. SEM incelemeleri

Şekil 6.14’de plazma sprej kaplama tekniği ile SiC altlık malzemesi üzerine  $Y_2SiO_5$  tozu kaplanmış bir numunenin SEM görüntüsü yer almaktadır. Kaplama yapısında, plazma sprej kaplamaların genel karakteristiği olan deniz dalgası şeklindeki lamelli yapı, poroziteler ve ergimemiş partiküller mevcuttur. Bunların yanı sıra dengede olmayan fazlar ve dengede olmayan fazların, ısıl işlem sonrasında hacimsel değişim itibariyle kararlı fazlara dönüşmesi sonucu oluşan dikey çatlaklar yer almaktadır.



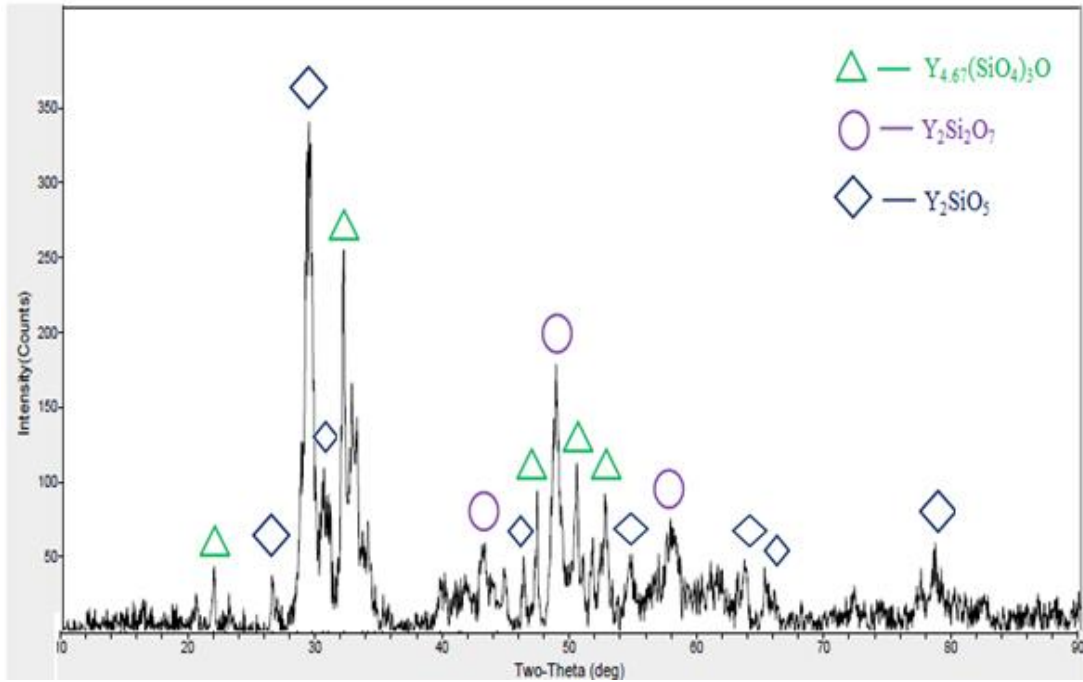
Şekil 6. 14. Plazma sprej kaplama tekniği ile SiC altlık malzemesi üzerine  $Y_2SiO_5$  tozu kaplanmış bir numunenin SEM görüntüsü.

Yangbao Qian ve arkadaşları termal sprej kaplamalar için küresel  $Y_2SiO_5$  tozunun üretimi başlıklı çalışmalarında; püskürtme-kurutma tekniği ile küresel 60-100  $\mu m$  partikül boyut aralığında  $Y_2SiO_5$  tozunu üretmişlerdir. Tozun XRD analizinde kararlı  $Y_2SiO_5$  pikleri tespit edilmiştir. Üretilen tozlarla gerçekleştirilen kaplamaların porozite oranları ise yaklaşık olarak %15 olarak belirlenmiştir [43].

### 6.2.3. Faz analizleri

$Y_2SiO_5$  kaplamaların genel karakteristiği kaplama yapısında dengede olmayan ve kaplama yapısına olumsuz yönde etki eden fazların bulunmasıdır. Plazma sprej kaplama tekniği ile  $Y_2SiO_5$  kaplamaların uygulanmasından sonra yapıda bulunan fazların XRD paterni Şekil 6.15’de verilmiştir. XRD analizinde de görüldüğü gibi yapıda denge fazı olarak  $Y_2SiO_5$  ile beraber  $Y_{4.6}(SiO_4)_3O$  ve  $Y_2Si_2O_7$  gibi dengede olmayan kristalin fazların varlığı mevcuttur.





Şekil 6. 15. Plazma sprej kaplama tekniği ile  $Y_2SiO_5$  kaplamaların uygulanmasından sonra yapıda bulunan fazların XRD paterni.

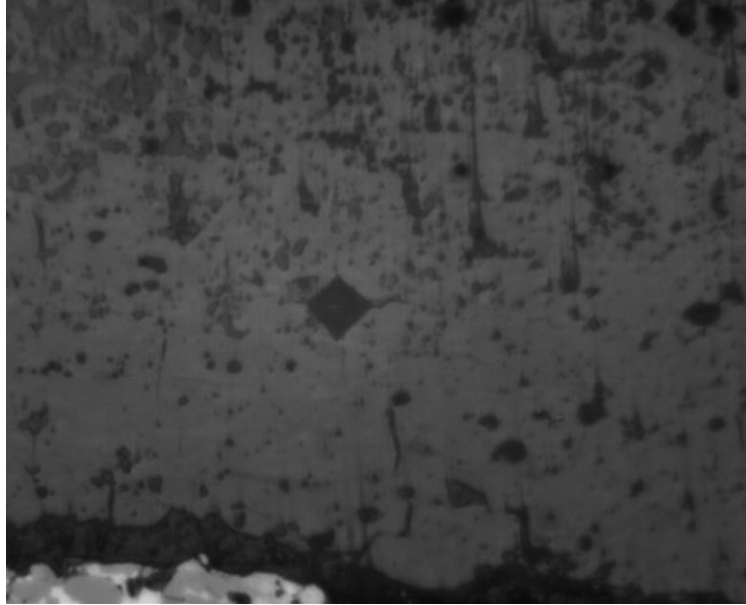
H. Eaton ve arkadaşları yaptıkları patent çalışmasında; kaplamada istenen denge fazları yok ise ısı işleme tabi tutularak istenen fazlar ve mikroyapı kaplama içerisinde oluşmakta ve bu fazlar kullanım esnasında veya kullanıldıktan sonra denge fazlarına dönüşmektedir. Bu değişimler kaplamaları korumasız kılabilir ve bu arzu edilmeyen bir durumdur. Uygulamalarda büyük ölçüde sadece denge fazları mevcuttur ancak dopantlar (hacimce yaklaşık % 5'den az) ve/veya önemsiz empüriteler (hacimce yaklaşık % 10'dan az) mevcut olabilir [38].

#### 6.2.4. Sertlik testi sonuçları

SiC altlık üzerine plazma sprej tekniği ile biriktirilen  $Y_2SiO_5$  kaplamalara mikrosertlik testi yapılmıştır. Mikrosertlik testi, Vickers sertlik yöntemi ile batıcı uç 100 gr yük altında 15 sn uygulanmak suretiyle  $Y_2SiO_5$  tabakasının 5 ayrı yerinden ölçümleri yapılmış ve bu değerlerin ortalaması alınmıştır. Mikro sertlik testi sonucu elde edilen ölçüm değerleri (Tablo 6.1) ve 120X büyütmede mikrosertlik görüntüsü Şekil 6.16'da aşağıda verilmiştir.

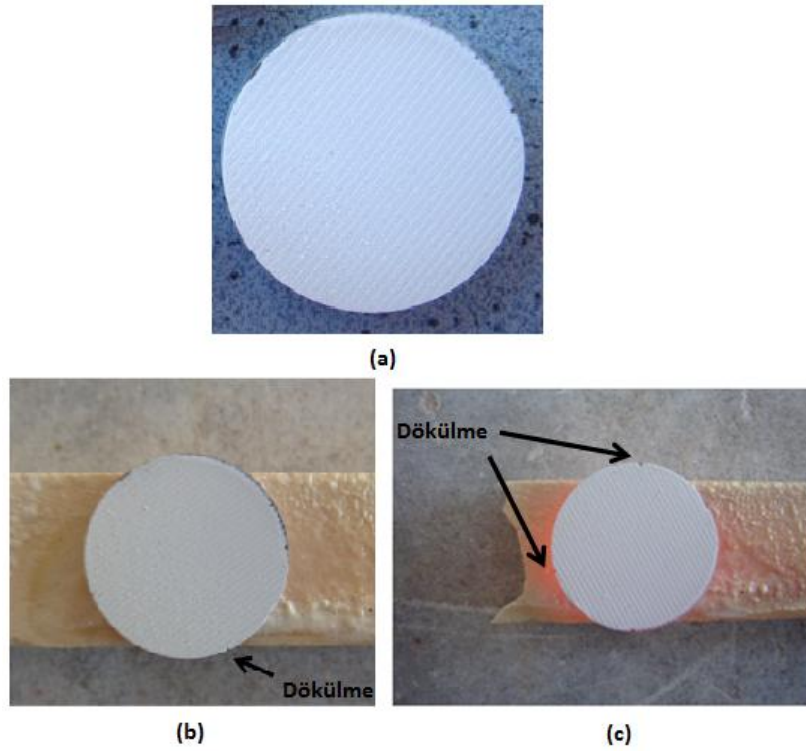
Tablo 6. 1.  $Y_2SiO_5$  tabakasının Vickers mikro sertlik ölçüm değerleri.

Ölçüm sayısı	Sertlik Ölçüm değeri (HV) <sub>0.1</sub>
1. Ölçüm	720
2. Ölçüm	727
3. Ölçüm	766
4. Ölçüm	773
5. Ölçüm	780
Ortalama Sertlik Ölçümü	750

Şekil 6. 16.  $Y_2SiO_5$  kaplama tabakasından 1200 büyütmede alınan Vickers mikrosertlik görüntüsü.

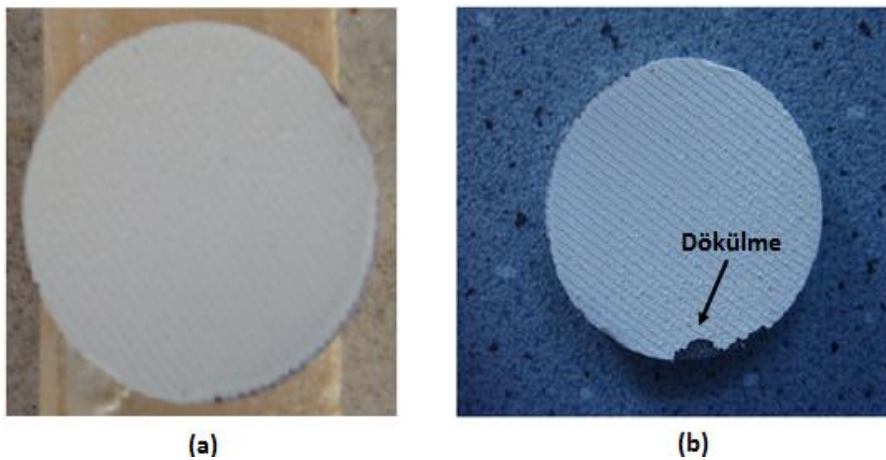
### 6.3. Termal Şok Test Sonuçları

Dairesel SiC altlık üzerine kaplanmış  $Y_2SiO_5$  numunesinin fırında termal şok testi öncesi ve sonrasındaki yüzey görüntüleri Şekil 6.17'de görülmektedir. Dairesel altlık yüzeyine biriktirilen  $Y_2SiO_5$  kaplamalar, fırında gerçekleştirilen termal şok testinde 45 çevrim ve 100 çevrim sonunda kenar kısımlarında ufak dökülmeler şeklinde hasara uğramıştır. Ancak bu dökülmeler kaplamanın kullanımı için herhangi bir engel teşkil etmemektedir.



Şekil 6. 17.  $Y_2SiO_5$  kaplama (a) Fırın testi öncesi, (b) 45 çevrim, (c) 100 çevrim.

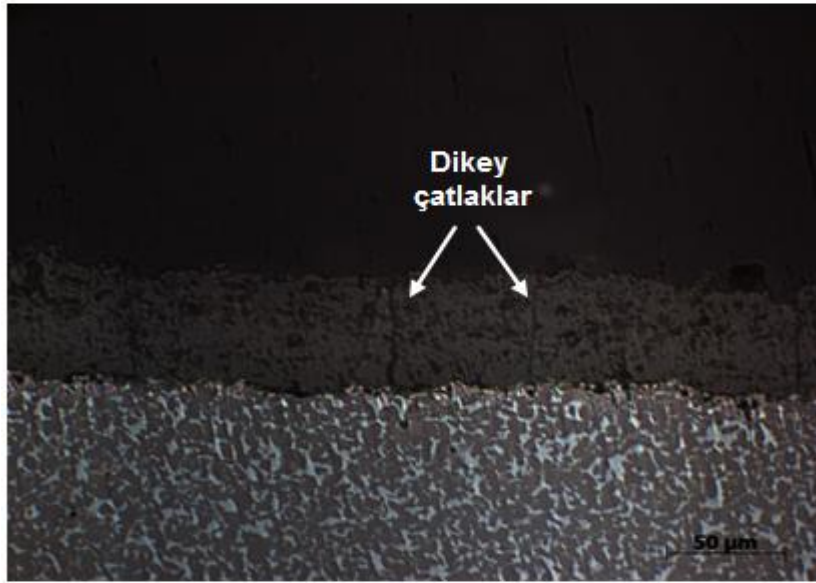
Dairesel SiC altlık üzerine kaplanmış  $Y_2SiO_5$  numunesinin brülör ile termal şok testi öncesi ve sonrasındaki yüzey görüntüleri Şekil 6.18'de görülmektedir. Dairesel altlık yüzeyine biriktirilen  $Y_2SiO_5$  kaplamalar, brülör ile gerçekleştirilen termal şok testinde 100 çevrim sonunda kenar kısımlarında ufak dökülmeler şeklinde hasara uğramıştır.



Şekil 6. 18.  $Y_2SiO_5$  kaplama (a) Brülör testi öncesi, (b) 100 çevrim,

### 6.3.1. Mikroyapı incelemeleri

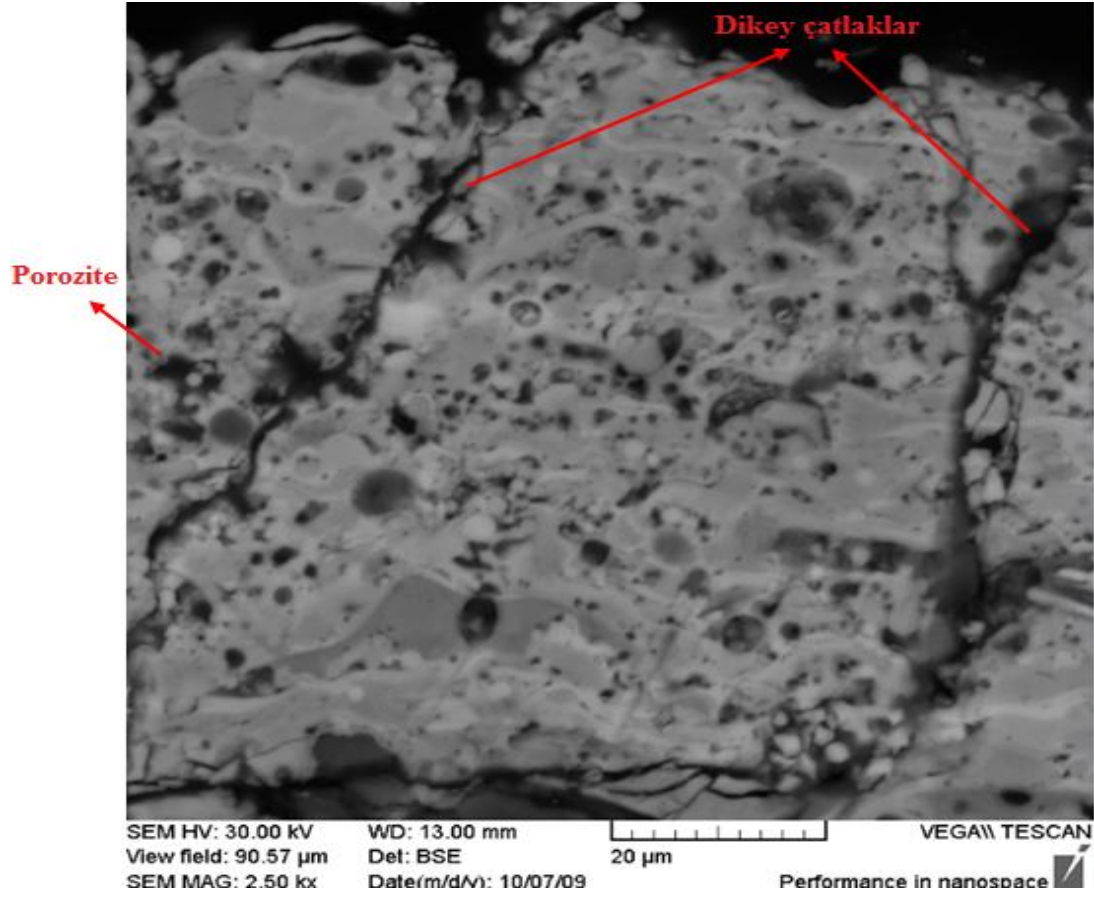
SiC altlık üzerine biriktirilen  $Y_2SiO_5$  kaplamaya termal şok testi uygulandıktan sonra, optik mikroskopla kesitten çekilen mikroyapı görüntüsü Şekil 6.19'da verilmiştir. Termal şok testi sonrasında termal yüklemelerden dolayı yapıdaki dikey çatlakların sayısında artış olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6. 19. Termal şok deneyleri sonrasında  $Y_2SiO_5$  kaplamanın mikroyapısı.

### 6.3.2. SEM incelemeleri

$Y_2SiO_5$  kaplamalara uygulanan termal şok testlerinden sonra kaplama yapısında dikey çatlakların artışı gözlemlenmiştir. Termal şok testlerinde oluşan hasar mekanizması dikey çatlakların oluşumu şeklindedir. Bunun nedeni ise yüzey pürüzlüğü ölçüm değerleri arasındaki farktır. Ayrıca termal etki sonucu sinterleşme etkisinden dolayı porozitelerde termal şok öncesinde görülen kaplama mikroyapısına nazaran azalma görülmektedir.



Şekil 6. 20.  $Y_2SiO_5$  kaplamaya brülör ile termal şok testi uygulandıktan sonraki SEM görüntüsü.

## BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 7.1. Sonuçlar

$Y_2SiO_5$  tozunun üretilmesi ve plazma sprey kaplama tekniği ile kaplanmasını konu edinen bu çalışmada;

- $Y_2SiO_5$  tozunun katı-sıvı faz sinterleme metodu ile üretilmesi için reaksiyon süresini ve reaksiyon sıcaklığını düşüren  $LiYO_2$  katkı maddesi üretilmiştir.
- Üretilen  $LiYO_2$  tozu sinterleme metodu ile üretildiğinden dolayı düzensiz şekilli toz morfolojisine sahiptir.
- $Y_2SiO_5$  tozunun katı-sıvı faz sinterleme metodu ile üretimi gerçekleştirilmiştir.
- Üretilen  $Y_2SiO_5$  tozu sinterleme metodu ile üretildiğinden dolayı düzensiz şekilli toz morfolojisine sahiptir.
- Katı-sıvı faz sinterleme metodu ile üretilen  $Y_2SiO_5$  tozunun, plazma sprey kaplama prosesi ile uygulanabilirliğinin mümkün olduğu gözlemlenmiştir.
- $Y_2SiO_5$  tozu plazma sprey kaplama tekniği ile üretildikten sonra kaplama yapısının XRD analizinde dengede olmayan  $Y_{4.6}(SiO_4)_3O$  ve  $Y_2Si_2O_7$  gibi kristalin fazların varlığı gözlemlenmiştir.
- Üretilen  $Y_2SiO_5$  kaplamalara uygulanan Vickers mikrosertlik testi sonucunda ortalama  $750 HV_{0.1}$  sertlik değeri ölçülerek literatürdeki değerlerin üzerinde bir sertlik değeri ölçülmüştür.

- Üretilen  $Y_2SiO_5$  kaplamalara uygulanan fırında termal şok testinde, 100 çevrim sonunda dairesel numunenin kenar kısmında kaplamanın servis ömrünü etkilemeyecek çok ufak dökülmelerin dışında önemli bir hasar meydana gelmemiştir.
- Fırında termal şok testinden sonra uygulanan brülör ile termal şok testinde, 100 çevrim sonunda dairesel numunenin kenar kısmında ufak dökülmeler oluşmuştur. Ayrıca kaplama mikroyapısında yüzey pürüzlülük ölçüm değerleri arasındaki belirgin farklardan kaynaklanan dikey çatlaklar gözlemlenmiştir.

## 7.2. Öneriler

$Y_2SiO_5$  malzemesinin optik uygulamalarda lazer kristali olarak kullanılması ve çevresel bariyer kaplamalarda oksidasyon direnci sağlaması,  $Y_2SiO_5$  malzemesini önemli kılmaktadır. Bu yüzden bu çalışmada  $Y_2SiO_5$  tozunun üretimi ve plazma sprej tekniği ile kaplanması konusu çevresel bariyer kaplamalar için umut verici araştırmadır. Ayrıca  $Y_2SiO_5$  tozunun şu an için ticari anlamda üretilmemesi bu araştırmayı önemli kılan hususlar arasındadır. Türkiye’de toz üretimi, endüstriyel anlamda pek fazla ilgi görmemektedir ve bu yüzden yurtiçi toz temini, genelde yurtdışından sağlanmaktadır. Bu yüzden Türkiye’de toz üretiminin yapılabilmesi istihdam sağlaması ve katma değer oluşturması ülke ekonomisine önemli katkılar oluşturabilir. Bu çalışmaya paralel çalışma yapacak araştırmacılar için aşağıdaki hususlar önerilmektedir.

- $Y_2SiO_5$  tozunun katı-sıvı faz sinterlemesi ile üretilmesini sağlayan  $LiYO_2$  katkı maddesinin üretiminde kullanılan başlangıç hammaddelerinin sinterleme aşamasının oksijen ortamında gerçekleştirilmesi  $LiYO_2$  katkı maddesinin sentezlenmesine yardımcı olabilir.
- $Y_2SiO_5$  tozunun sinterleme metodu ile üretilmesinde, yüksek sıcaklıklarda  $SiO_2$ ’nin buharlaşmasından dolayı başlangıç stoikiometrik oranının iyi ayarlanması gerekmektedir.

- $Y_2SiO_5$  tozu, sol-jel ve püskürtme-kurutma gibi diğer toz üretim yöntemleri ile üretilerek sinterleme metodu ile üretilen  $Y_2SiO_5$  tozunun özellikleri ile karşılaştırılabilir.
- $Y_2SiO_5$  kaplama yapısında ergimemiş partiküller, porozite ve dikey çatlakların bulunması kaplamanın servis ömrünü etkileyeceğinden dolayı plazma spreycaplama parametreleri optimize edilebilir.
- Bu çalışmada kullanılan SiC altlık malzemesi yerine C/C kompozit altlık malzemesi üzerine kutu sementasyonu veya CVD ile SiC tabakası ve bu SiC tabakası üzerine  $Y_2SiO_5$  biriktirilerek servis ömrü test edilebilir.
- $Y_2O_3-SiO_2$  sisteminin diğer bileşeni olan  $Y_2Si_2O_7$  üretilerek  $Y_2SiO_5$  ile kıyaslanabilir. Ayrıca her iki bileşen aynı kaplama sisteminde kullanılarak performans testleri uygulanabilir.
- $Y_2SiO_5$  kaplama malzemesi mullit, BSAS gibi çevresel bariyer amaçlı olarak kullanılan kaplama malzemeleri ile kombine kullanılarak performansı ve servis ömrü artırılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] ÜSTEL, F., YILMAZ, F., “Termal Sprey Kaplama Teknolojisinde Kullanılan Kaplama Tozları ve Karakterizasyonu”, 4th International Powder Metallurgy Conference, pp. 1203-1220, May 18-22, 2005.
- [2] PAWLOWSKI, L., “The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings”, Second Edition, 2008.
- [3] BERNDT, C., C., “Material Production for Thermal Spray Process”, “Handbook of Thermal Spray Technology”, pp. 133-159, 2004.
- [4] SURYANARAYANA, C., “Mechanical Alloying”, Powder Metal Technologies and Applications, ASM Handbook, Volume 7, pp. 184-185.
- [5] DÖRTBÖLÜK, C., “Alüminyum Matrisli Kompozit Malzemelerin Toz Metalurjisi Yöntemiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonu”, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi Anabilim Dalı, Bilim Uzmanlığı Tezi, Karabük, Eylül 2006.
- [6] YILMAZ, N. F., “Production of Metal Powder by Gas Atomization”, Gaziantep Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Master Tezi, Gaziantep Haziran 1996.
- [7] YILDIZ, E. S., “Gaz Atomizasyonu Yöntemi ile Metal Tozu Üretiminde, Nozul Geometrisinin Toz Boyutuna Etkisinin Araştırılması”, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ağustos 2007.
- [8] KAYA, T., “Sol - Jel Yöntemi ile  $ZrO_2-Al_2O_3$  Seramik Kompozit Oksit Üretimi, Karakterizasyonu ve  $ZrO_2$ 'nin Parametrik Etkilerinin İncelenmesi”, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Ankara, Haziran 2006.
- [9] GERMAN, R. M., "Powder Metallurgy and Particulate Materials Processing", 2005.
- [10] ZENGİN, S., “Termal Sprey Teknolojisinde Kullanılan Tozların Karakterizasyonu”, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Lisans Bitirme Tezi, Sakarya, 2005.

- [11] YÜKSEK, E., ALTUNCU, E., ŞEKER, İ., Y., ÜSTEL, F., “Plazma Sprey Kaplama Yöntemi ve Teknolojik Uygulamaları”, 4th Powder Metallurgy Conference, Sakarya /TURKEY, May 18-22, 2005.
- [12] EROĞLU, A., S., “Alüminyum Matrisli Seramik Partikül Takviyeli Kompozit Kaplamaların Plazma Püskürtme Tekniği ile Üretilmesi ve Aşınma Davranışının İncelenmesi”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2008.
- [13] ÇÖĞÜR, T., “Toz Alev Spreyleme Yöntemi Kullanılarak Kaplanan Farklı Malzemelerin Aşınma Davranışlarının İncelenmesi”, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Eğitimi Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2007.
- [14] ÜSTEL, F., “Plazma Kaplama Teknoloji ve Karakterizasyonu”, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Ocak 1995.
- [15] SARAL, U., “Alümina İlavesinin YSZ Termal Bariyer Kaplamaların Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerine Etkisi”, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Haziran 2007.
- [16] KAYA, A. Ö., “Plazma Püskürtme ve HVOF Yöntemleri Kullanılarak,  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  (75/25) ve  $\text{CrNiBSi} + \% 80 \text{ WC-Co}$  Tozlarıyla Kaplanan Çeliğin Yapısı ve Yüzey Özellikleri”, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [17] DEMİRKIRAN, A. Ş., “ $\text{MgZrO}_3$  Fonksiyonel Değişken Kaplamaların İncelenmesi”, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Haziran 1997.
- [18] HEIMANN, R. B., “Plasma-Spray Coating Principles and Application”, pp. 94-98, 2008.
- [19] TAŞDIVAR, D., ERKMEN, E., “İçten Yanmalı Motorların Termal Bariyer Kaplanması”, Bilim ve Teknoloji Dergisi, Temmuz-Ağustos 2006.
- [20] ÜSTEL, F., YILMAZ, M., B., “Termal ve çevresel bariyer kaplamalar ve uygulamaları”, IV. Uluslar arası Seramik Kongresi, Sakarya Üniversitesi; 413, Adapazarı, 30 Ekim-1 Kasım 2006.
- [21] SPITSBERG, I., More, K., “Effect of thermally grown oxide (TGO) microstructure on the durability of TBCs with PtNiAl diffusion bond coats” Materials Science and Engineering, A 417, pp. 322–333, 2006.

- [22] SLIFKA, A. J., FILLA, B. J., PHELPS, J. M., BANCHE, G., BERNDT, C. C., "Thermal Conductivity of a Zirconia Thermal Barrier Coating", *J. Therm. Technol.*, pp.43–46, 1998.
- [23] PADTURE, N. P., GELL, M., JORDAN, E.H., "Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications", *Science's compass*, Volume 296, 280-288, April 2002.
- [24] CERNUSCHI, F., BIANCHI, P., LEONI, M., SCARDI, P., Thermal diffusivity/microstructure relationship in Y-PSZ thermal barrier coatings. *J. Therm. Spray Technol.*, pp. 102–109, 1999.
- [25] CAO, X.Q., VASSEN, R., STOEVEER, D., "Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings", *J. of the European Ceramic Society*, pp. 1–10, 2004.
- [26] JACOBSON, N. S., "Corrosion of Silicon-based Ceramics in Combustion Environment", *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 3–28, 1993.
- [27] ROBINSON, R. C., SMIALEK, J. L., SiC recession caused by SiO<sub>2</sub> scale volatility under combustion conditions: I, experimental results and empirical model. *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 1817–1825, 1999.
- [28] LEE, K. N., FOX, D. S., ELDRIDGE, J. I., ZHU, D., BANSAL, N. P., MILLER, R. A., "Advanced Environmental Barrier Coatings Developed for SiC/SiC Composite Vanes", NASA.
- [29] ARMSTRONG, B. L., COOLEY, K. M., HAYNES, J. A., LIN, T., "Slurry Based Environmental Barrier Coating (EBC) Concepts", November 2002.
- [30] <http://www.toplent.com/y2sio5.htm> (01.05.2009)
- [31] CHAMBERS, J. J., PARSONS, G. N., "Physical and Electrical Characterization of Ultrathin Yttrium Silicate Insulators on Silicon". *J. Appl. Phys.*, Vol. 90, No. 2, 15 July 2001.
- [32] WAGNER, S., FABRICHNAYA, O., LUKAS, H. L., ALDINGER, F., "Yttrium Silicate Coatings on Chemical Vapor Deposition-SiC-Precoated C/C-SiC: Thermodynamic Assessment and High-Temperature Investigation", *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 424-430, 2005.
- [33] SUN, Z., LI, M., ZHOUBA, Y., "Thermal Properties of Single-phase Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>", *Journal of the European Ceramic Society*, pp. 551–557, 2009.
- [34] SUN, Z., LI, M., ZHOUBA, Y., "Mechanical Properties and Damage Tolerance of Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>", *Journal of the European Ceramic Society*, pp. 2895–2901, 2008.

- [35] SUN, Z., ZHOUA, Y., LI, M., "Effect of  $\text{LiYO}_2$  on the Synthesis and Pressureless sintering of  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ ", J. Mater. Res., Vol. 23, No. 3, May 2008.
- [36] ÇALIŞKAN, N. K., "Powder Metallurgy of High Density W-Ni-Cu Alloys", Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2006.
- [37] BOYER, D., DERBY, B., "Yttrium Silicate Powders Produced by the Sol-Gel Method, Structural and Thermal Characterization", J. Am. Ceram. Soc., pp. 1595–97, 2003.
- [38] EATON, H. E., BHATIA, T, SUN, E. Y., LAWTON, T. H., "Protective Coatings", European Patent Application, EP 1 666 626 A1, Jun 2006.
- [39] JIAN- FENG, H., HE-JUN, L., XIE-RONG, Z., FEI, D., XIN-BO, X., KE-ZHI, L., "Oxidation Resistant Yttrium Silicates Coating for Carbon/Carbon Composites Prepared by a Novel in-situ Formation Method", Ceramics International, pp. 887–890, 2007.
- [40] JIAN-FENG, H., XIE-RONG, Z., HE-JUN, L., XIN-BO, X., YE-WEI, F., MIN, H., "SiC/Yttrium Silicate Multi-layer Coating for Oxidation Protection of Carbon/Carbon Composites", Journal of Materials Science, pp. 7383 – 7385, 2004.
- [41] EATON, H. E., ALLEN, W. P., JACOBSON, N. S., LEE, K. N., OPILA, E. J., SMIALEK, P. J., LUTHRA, K. L., "Silicon Based Substrate with Yttrium Silicate Environmental/Thermal Barrier Layer", US. Patent, US 6,312,763 B1, Nov. 6, 2001.
- [42] JIAN-FENG, H., HE-JUN, L., XIE-RONG, Z., KE-ZHI, L., "Preparation and Oxidation Kinetics Mechanism of Three-layer Multi-layer-Coatings-Coated Carbon/Carbon Composites", Surface & Coatings Technology, pp. 5379– 5385, 2006.
- [43] QIAN, Y., DU, L., Zhang, W., "Preparation of Spherical  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  Powders for Thermal-Spray Coating" Particuology, Volume 7, Issue 5, October 2009, Pages 368-372.

## ÖZGEÇMİŞ

Salih Emre YILDIRIM, 20.09.1985’de Kayseri’ de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Kayseri’de tamamladı. 2002 yılında Kayseri Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesinden mezun oldu. 2003 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü 2007 yılında bitirdi. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Mühendisliği Bölümünde Tezli Yüksek Lisans programına katıldı. 2008 yılında yürütücülüğünü Doç. Dr. Fatih ÜSTEL’in yürütücülüğünü üstlenmiş olduğu “Uzay ve Havacılık Amaçlı Termal ve Çevresel Bariyer Kaplamaların Üretilmesi ve Karakterizasyonu” konulu projeye proje asistanı olarak dâhil olmuştur. Şu an Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Eğitim Anabilim Dalında yüksek lisans yapmaktadır.