

TERMAL SPREY KAPLAMA SEKTÖRÜNDE SON GELİŞMELER - 2017

Dr. Ekrem ALTUNCU

Sakarya Üniversitesi

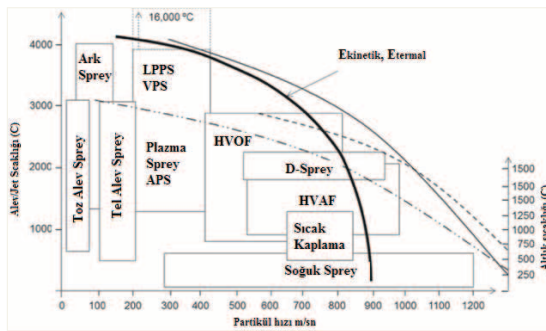
European Thermal Spray Assoc.(ETSA)

Dr. Fatih ÜSTEL

Sakarya Üniversitesi

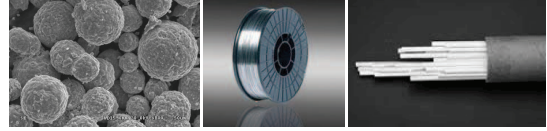
1. TERMAL SPREY SEKTÖRÜNE BAKIŞ

Termal sprej teknolojisi her geçen yıl hızla büyüyor ve uygulamalarını artıran bir kaplama uygulamaları (Plazma, Ark, Alev Sprej, Soğuk Sprej) ailesi olup, dinamik bir pazar yapısına sahiptir. Gerek teknolojisi ve uygulama avantajları gerekse çevre dostu bir teknoloji olması birçok yüksek ısı girdili kaynaklı dolgu, kladlama veya kimyasal ve elektrolitik kaplama yönteminin yerine standard uygulamalara girmesine neden olmaktadır. Termal sprej sektörü, fiyat rekabetinden, ürün ve malzeme standartlarından, çevre, sağlık ve güvenlik gereksinimlerinden kaynaklanan baskılar ve küresel pazar gelişiminin getirdiği güçlükleri gidermek için sürekli bir gelişim içerisinde. Termal sprej sektörü bu zorluklara çeşitli şekillerde tepki vermektedir. Endüstrinin geleneksel endişelerini azaltmak için önemli çalışmalar sürdürülmektedir. Örneğin, maliyet düşürme, kalite ve güvenilirlik geliştirme, verimsizlik azaltma, karlılık ve performans artırmak amacıyla yeni termal sprej kaplama yöntemlerinin geliştirilmesi, yeni kaplama malzemelerinin geliştirilmesi ve yeni sprej tabancası tasarımları bu süreçte önemli rol almaktadır.



Termal sprej kaplama yöntemleri: parçacık hızı ve alev sıcaklığına bağlı





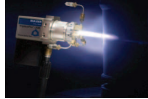

Termal sprej kaplama sektörü toz metalürjik açıdan, tel ve çubuk formunda çok geniş bir kaplama malzemesi (metalik, seramik, polimerik ve kompozit esaslı) seçeneği söz konusu olup, aşınma, korozyon, yüksek sıcaklık, iletkenlik gibi birçok özelliğin kazanılmasına olanak vermektedir. Bunun yanında her tür altlık üzerinde kaplama uygulamaları gerek yüzey koruma, fonksiyonel özellikler kazandırma, tamir- dolgu, performans kazanımı ve ömür artırıcı amaçlı kullanılabilir. Gelişen teknolojisi ile hem manuel hemde robotik uygulamalar ile tekrarlanabilir kalitede kaplama eldesine imkan sağlamaktadır.



Termal sprej kaplama malzemesi formları:
toz, tel, çubuk

Küresel pazarda termal sprej teknolojisinin 2014 yılında 7.41 Milyar \$ pazar değerine sahip olup, 2015 yılında 7.58 Milyar \$, 2022'de 12.29 Milyar \$'a ulaşması beklenmektedir (Grand View Research, Inc.). Büyüme hızı ise ortalama % 8 seviyesindedir. Bu pazarın segmentleri içerisinde kaplama uygulamaları, kaplama sistemleri ve kaplama malzemeleri yer almaktadır.

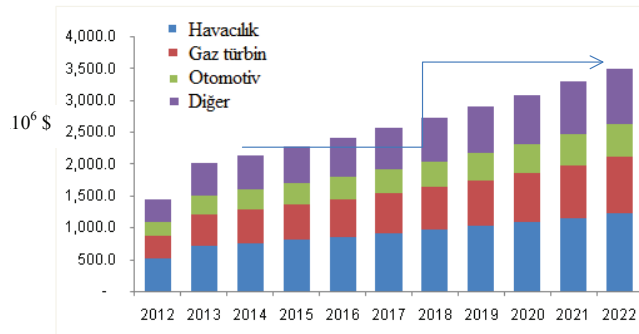
Sprej tabancası örnekleri

Alev sprej tabancası örnekleri Toz/tel/ çubuk besleme Metalik, Seramik kaplamalar		
HVOF sprej tabancası örnekleri Toz besleme Metalik, seramik, kompozit kaplamalar		
Plazma sprej tabancası örnekleri Toz besleme Seramik, metalik kaplamalar		



Termal sprey pazarı segmenti (x106\$)

Pazarın önemli bir bölümünü Kuzey Amerika (2,14 Milyar \$/2014) oluşturmaktadır. Gelecek 5 yıl içerisinde özellikle gaz türbin endüstrisinde (elektrik üretimi) ve havacılık endüstrisinde (uçak ve uzay araçları) korozyona, yüksek sıcaklığa ve otomotiv endüstrisinde aşınmaya dirençli, sürtünme azaltıcı kaplama uygulamalarına ve implant kaplamalarına talebin artışına paralel olarak termal sprey kaplama uygulamalarının artması öngörülmektedir. Bunların dışında maden, tekstil, baskı, petrokimya ve imalat sektörleri termal sprey kaplamaları için potansiyel diğer önemli uygulamalardır. 2014 yılında havacılık sektörü için termal sprey kaplama pazarının değeri 2,55 Milyar \$'dır. Pazarda sektörel bazda %34,4 oranında havacılık uygulamaları önemli yer tutmaktadır. Endüstriyel gaz türbin pazarı ise 1.8 milyar\$/2014 değere sahip olup, enerji santralleri yanında gemilerde, helikopterlerde, tank ve motorsikletlerde gaz türbin uygulamalarının artmasına paralel olarak termal sprey kaplamaların artışı öngörülmektedir. Üçüncü sıradaki önemli pazar ise otomotiv uygulamaları olup 2014 değeri 1.2 Milyar \$'dır.

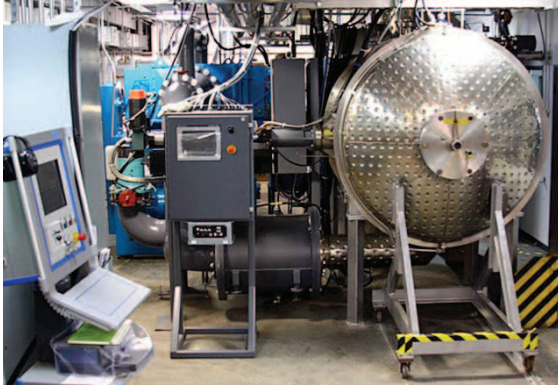


Kuzey Amerika termal sprey pazarının sektörel dağılımı

Termal sprey yöntemleri ile yapılan uygulamalarda seramik esaslı kaplamalar önemli bir rol oynamaktadır. Özellikle medikal sektörde implant kaplamaları uygulamaları 2.2 milyar \$/2014 pazar değerine sahiptir. Metalik kaplamalar ise 2014 yılında pazarın %22,4 ne sahiptir. Pazarı bölgesel açıdan değerlendirmek gerekirse 2014 yılı için Asya-Pasifik bölgesi toplam pazarın %21.2'ni oluşturmaktadır. Özellikle Çin ve Hindistan pazarın önemini artırmıştır.

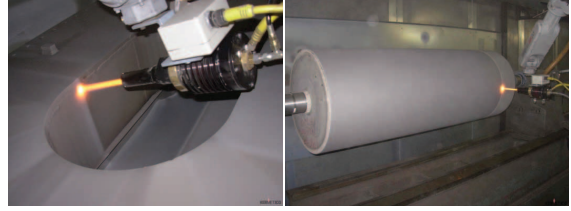
2. TEKNOLOJİK GELİŞMELER

• **Plazma sprey:** Termal sprey kaplama yöntemleri arasında en yüksek enerjili procestir. Plazma enerjisi ile oksit esaslı, ergime noktası yüksek malzemelerin ergitilmesi ve kaplanması mümkündür. Sprey tabancaları üzerinde yoğun çalışmalar, farklı elektrod dizilimleri ve farklı besleme (solüsyon besleme; SPS) şekillerine sahip sistemler geliştirilmiştir. Bunun yanında kontrollü atmosfer (LPPS) ve vakum altında plazma sprey (VPS) teknolojisi ile kaplama yapısında arzulanmayan oksit bileşikler indirgenmektedir. Bunun dışında gelecekte plazma sprey ile PVD prosesleri birleştirilerek PS-PVD, CVD prosesleri birleştirilerek PS-CVD teknolojik uygulamaları üzerinde çalışmalar söz konusudur. Bu proseslerde toz partiküller püskürtme esnasında buharlaştırılacak ve yüzeyde vakum ortamında çöktürülecektir. Veya kimyasal bir çözelti (precursor) plazma tabancasına beslenerek buharlaşması ve vakum altında kontrollü bir şekilde yüzeyde biriktirilmesi öngörülmektedir.



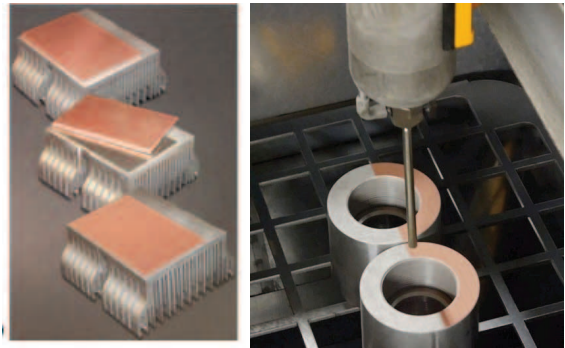
Plazma sprey-PVD kaplama ünitesi (NASA-GRC)

• **HVOF:** Yüksek hızlı oksijen yakıt sprey veya sektörde kısaca HVOF olarak adlandırılan kaplama teknolojisi özellikle sert krom kaplamaların yerine aday olmuş ve bir çok avantaj sağlamıştır. Yüksek hızlarda püskürtme becerisi ile çok yoğun sermet kaplamaların üretimine imkan vermektedir. Proses yoğun bir sıvı/gaz yakıt ve oksijen akışı sağlamaktadır. Bu nedenle proses maliyetleri artmaktadır. Sprey tabancalarında yoğun bir rekabet söz konusu olup HVO (oksijen) F prosesler yerini HVA (hava) F proseslere bırakması söz konusudur. Oksijen yerine hava kullanımı ile kaplama üretim maliyetleri önemli ölçüde düşmektedir. Kaplama performansı artmaktadır.



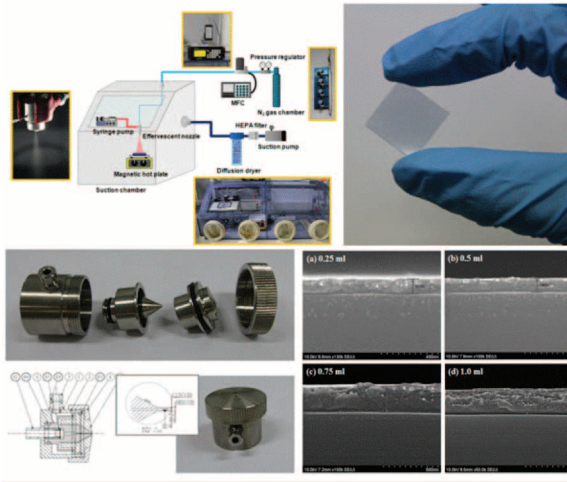
HVOF kaplama tabancası (Kermetico)

• **Soğuk sprey:** Soğuk sprey TS kaplama ailesinin en son üyesidir. Sıkıştırılmış inert gaz etkisiyle ergime olmaksızın ivmelendirilen 10-100 µm aralığındaki metalik tozlar çok yüksek hızlarda (1000 m/sn) yüzeye püskürtülmektedir. Birikme verimi %90 üzerinde olup, yoğun kaplama tabakası elde edilebilmektedir. Özellikle Cu, Zn, Al, Ti, Ta ve Ni esaslı alaşımlar başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir. Özellikle yüzeyde iletkenlik, yüksek korozyon direnci veya dolgu-tamir amaçlı uygulamalarda öne çıkmaktadır. Son yıllarda yoğun ilgi gören bu kaplama teknolojisinde proses hızları önemli seviyede artmış, metal-seramik esaslı kompozit (Al-SiC gibi) kaplama kabiliyetleri kazanılmıştır. Özellikle havacılık uygulamalarında yoğun ilgi gören bu kaplama teknolojisi elektronik sektöründe de yaygın bir kullanım potansiyeli kazanmıştır. Bunun yanında 3D yazıcı sistemlerinin geliştirilmesi ile eklemeli üretim (Additive manufacturing) için oldukça elverişlidir. Lazer yöntemine göre oldukça avantajları mevcuttur ısı girdisi olmaması nedeniyle altlığa zarar vermemektedir. Ön ısıtma, kontrollü atmosfer gibi gereksinimi bulunmamaktadır.



Soğuk sprey yöntemi ile
a. bakır kaplanmış bir alüminyum soğutucu,
b. eklemeli üretimde soğuk sprey uygulaması

• **Aerosol kaplamalar:** Geleneksel termal sprey kaplamalardan farklı bir diğer geliştirilen kaplama teknolojisi ise aerosol kaplamalardır. Vakum altında mikron altı seviyelerde toz partiküllerin bir gaz akışı içerisinde 100-600 m/sn hız aralığında püskürtülerek yüzeyde yoğunlaşarak biriktirilmesi esasına dayanmaktadır. Bu şekilde yoğun, ince bir film tabakası halinde seramik kaplamalar üretilebilmektedir. Bu yöntem enerji tasarrufu sağlamakta, eritme için gerekli ısı girdisini indirgemektedir. Oda sıcaklığında yüzeye çarparak yoğunlaşmakta ve tabaka oluşturmaktadır. 2007 yılında TOTO firması tarafından ticarileşme süreci başlamıştır. Özellikle elektronik sektöründe gelecekte yoğun ilgi görmesi beklenmektedir.



Aerosol kaplama sistemi (KAIST)

Kaplama türlerinde son gelişmeler:

a. Termal sprey kaplama teknikleri ile fonksiyonel kaplamalar: özellikle su tutmayan kolay temizlenebilen hidrofobik, süperhidrofobik kaplamalar yanında hidrofilik kaplamalar üzerinde araştırmalar sürdürülmektedir. Buzlanmayan, yosun tutmayan, kabuklanmayan kaplamalar geliştirilmiştir. Özellikle nano-TiO₂ esaslı kaplamalar bu anlamda yoğun ilgi görmektedir. Başlangıçta plazma sprey ile üretilen Fe, Ni ve Cr esaslı kaplamalar iyi bir ıslatma kabiliyeti sağlamaktayken, 30 güne yakın süre açık atmosferden bekleme sonrasında oluşturdukları oksit tabakası hidrofobiklik sağlamaktadır. Süspansiyon olarak beslenecek şekilde florosilan veya PTFE esaslı kaplamalar plazma sprey tekniği ile üretilebilmektedir.

b. Antibakteriyel kaplamalar: Ahşap veya polimer yüzeylere bakır esaslı kaplamalar antibakteriyel özellik kazandırmaktadır.

c. Aşınma-korozyon dirençli kaplamalar: Nano boyutlarda karbürü (WC gibi) sermet WC-Co/Cr, NiCr-Cr₂C₃ kaplamalar çok yüksek aşınma direnci, sertlik sağlamaktadır. Yüksek yoğunlukta kaplama eldesi üzerinde çalışmalar sürmektedir. Kaplama yapısının porozitesiz olması Zn, Al, Mg esaslı kaplamaların korozyon direncini önemli ölçüde etkilemektedir. Bunun yanında yapışma dayanımını artırıcı işlemler (bağ tabaka, yüzey işlem) ile kaplama performansı artmaktadır. Bunun yanında seal uygulamaları önemli ölçüde korozyon direncini artırmaktadır.

d. Sürtünme-lubrikasyon amaçlı kaplamalar: Çok iyi birer yağlama karakteristiğine sahip olan demir oksit, krom oksit ve molibden disilisit, hBN esaslı kaplamalar termal sprey tekniği ile üretilebilmektedir.

e. Termal bariyer, çevresel bariyer esaslı kaplamalar: Türbin sistemlerinde yüksek sıcaklık etkilerinden korunmak, sıcak korozyon ve oksidasyon etkilerine direnç göstermek amacıyla plazma sprey tekniği ile geleneksel YSZ esaslı kaplamalar yerine fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamalar, nadir toprak elementleri ile dope edilmiş yeni oksit, silikat esaslı kaplama malzemeleri (örnek Gd₂Zr₂O₇) geliştirilmiştir. Bunun yanında süper alaşım metal altlık yerine seramik veya C/C, C/SiC, SiC/SiC kompozitler üzerinde uygulamalar söz konusudur. Bağ tabaka (MCrAlY) yapışma dayanımını artırmak amacıyla HVOF ve soğuk sprey teknikleri üzerinde araştırmalar sürdürülmektedir. Bunun yanında SPS yöntemi ile TBK üretimi de son yıllarda ilgi odağı olmuştur.

f. İmplant kaplamaları: Biyouyumlu HAP kaplamaların sağlığını, kristal yapısını ve yapışma dayanımını artırmak, daha fazla poroziteli üretmek, kaplama kompozisyonunda dopeler ile fonksiyonel özellikler kazandırmak amacıyla uygulamalar devam etmektedir. Özellikle son yıllarda nano katkılı- HAP kaplamalara ilgi artmıştır. Antibakteriyellik, ilaç emebilme-salınım yapabilme kabiliyetine sahip akıllı kaplamalar geliştirilmektedir.

g. Alternatif enerji sistemlerine yönelik kaplamalar: Rüzgar ve su enerjisi: korozyondan korunma, kavitasyon direnci, anti buzlanma amaçlı kaplamalar. Güneş enerjisi: güneş ışınları absorbe eden indiyum kalay oksit kaplamalar. Biyoyakıt: hvof kaplamalar ile yüksek ısı ve korozyona karşı kaplamalar. Nükleer enerji sistemlerinde amorf yapıda kaplamalar Y₂O₃ ve Er₂O₃ ile rayoaktif sızıntı engelleme, absorblama ve korozyon direnci için termal sprey yöntemlerinden faydalanılmaya başlanmıştır.

3. GENEL DEĞERLENDİRME

Termal sprey teknolojisi gelecekte her sektörün vazgeçilmez uygulamaları arasında yer alacağı izlenimi vermektedir. Büyüyen ve gelişen pazarın talepleri sektörün ivmesini önemli ölçüde artırmaktadır. Diognastik sistemler aracılığıyla daha kontrollü, yüksek kaliteli tekrarlanabilir özelliklere sahip kaplama eldesi mümkündür. Bu noktada kaplama hizmeti sunan firmaların kalite kontrol altyapılarını güçlendirmesi, kaplama sertifikası düzenleyebilir, denetlenebilir olması oldukça önem taşımaktadır. Ülkemizde bu alanda Sakarya Üniversitesi Termal Sprey Teknolojileri Araştırma ve Uygulama Laboratuvarı (TESLAB) kapsamlı çalışmalar sürdürmekte olup, sektöre bu alanda ihtiyaç duyulan mühendisler yetiştirmektedir. TESLAB endüstriyel boyutta uygulama ve kalite kontrol kabiliyetine sahiptir. Fen Bilimleri Enstitü Metalurji ve Malzeme Müh. Ve İmalat Mühendisliği ABD. larında Termal Sprey Kaplama Teknolojileri, Yüksek Sıcaklığa Dirençli Alaşımlar Ve Kaplamalar, Medikal alaşımlar ve kaplamalar dersleri ile lisansüstü düzeyde eğitim verilmekte termal sprey teknolojileri kapsamında doktora ve yüksek lisans tez çalışmaları sürdürülmektedir. Ülkemizde sektörel açıdan havacılık endüstrisinde plazma ve hvof esaslı proseslerin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Endüstriyel uygulamalarda kaplama hizmeti veren sayılı firma söz konusu olup çoğunlukla mekanik parçalarda aşınma direnci artırma amaçlı, tamir amaçlı, korozyondan koruma amaçlı olup, bunun yanında cam endüstrisinde maça ve kalıplarda uygulamalar söz konusudur. Bunun yanında sert krom kaplama sektöründe firmalar HVOF prosesine yatırım yapmaktadır. Medikal alanda sınırlı seviyede uygulamalar gözlenmekte olup, yüksek oranda dışa bağımlı olduğumuz bu sektörde ortopedik ve dental implantlara yönelik kaplama uygulamalarının, kalite kontrol-test ve standardizasyon kabiliyetinin artırılması önem arz etmektedir.

REFERANSLAR

1. Grand View Research, Inc Market Research Report: Thermal Spray Coating Market Analysis By Product (Metal, Ceramic, Intermetallic, Polymer) By Application (Aerospace, Industrial Gas Turbine, Automotive) And Segment Forecasts To 2022. February 2016.
2. Mordor Intelligence; Global Thermal Spray Market-Segmented by Coatings & Finishing, Materials, Equipment, End-User Sector and Geography - Trends and Forecasts (2017 - 2022)
3. H. Herman, S. Sampath and R. MuCune: "Thermal Spray: Current Status and FutureTrends", Materials Research Society Bulletin, July 2000, p. 17.

4. 3. M. Dorfman, A.Sharma " Challenges and Strategy for Growth of Thermal Spray Markets: The Six-Pillar Plan", J. Thermal Spray Technology, 2013 Vol 22, Issue 5, PP 559-563.
5. P. Hanneforth, "The Global Thermal Spray Industry-100 years of Success: So What's Next?", iTTSe, Vol 1, No1, ASM International, Materials Park, May 2006, P 14-16.
6. 5. M. Fukumoto, "The Current Status of Thermal Spray in Asia", Journal of Thermal Spray Technology, 2008,17(1), p5-13.
7. The 2016 Thermal Spray Roadmap; Journal of Thermal Spray Technology December 2016, Volume 25, Issue 8, pp 1376-1440.
8. K. von Niessen and M. Gindrat, Plasma Spray-PVD: A New Thermal Spray Process to Deposit out of the Vapor Phase, J. Therm. Spray Technol., 2011, 20(4), p 736-743.
9. Modern Cold Spray—Materials, Process and Applications. Springer. ISBN 978-3-319-16771-8
10. A. Killinger, Future Development of Thermal Spray Coatings Types, Designs, Manufacture and Applications, Chap. 4 Status and Future Trends in Suspension Spray Techniques, Nuria Espallargas Ed., (pub.) Woodhead Publishing, 2015.

TERMAL SPREY KAPLAMA TEKNOLOJİSİ İLE İLİŞKİLİ ORGANİZASYONLAR

1. Thermal Spray Society (www.asminternational.org/tss)
2. The German Welding Society (www.dvs-ev.de/en)
3. German Thermal Spray Assoc. (www.gts-ev.de)
4. European Thermal Spray Society (www.etsa-thermalspray.org)
5. International Thermal Spray Association (www.thermalspray.org)
6. Japan Thermal Spray Society (www.jtss.or.jp/index-e.htm)
7. Thermal Spray Committee of China (www.chinathermalspray.org/htm)
8. Chinese Thermal Spray Assoc. (CTSA) (www.chinaspray.com/english/index.asp)
9. Korean Thermal Spray Assoc: (<http://www.thermalspray.or.kr/>)
10. Thermal Spraying and Surface Engineering Assoc. (www.tsseu.co.uk)
11. Asian Thermal Spray Society (www.asiantss.com/member.php)
12. Thermal Spray Committee of China Surface Engineering Assoc. (TSCC@chinathermalspray.org)