Araştırma Makalesi / Research Article

Piston Malzemesi (AlSi12CuNi) Yüzeyine Uygulanmış Oksit Kaplamaların Termal Şok Deneylerinin İncelenmesi

Erdinç VURAL^{*1}, Serkan ÖZEL², Bülent ÖZDALYAN³

¹ Bitlis Eren Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Bitlis
² Bitlis Eren Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Bitlis
³ Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Karabük

Özet

İçten yanmalı motorlarda yanma odası elemanları, seramik malzemeli termal bariyer kaplama (TBK) yöntemleri kullanılarak kaplanmaktadır. Termal bariyer kaplamalar, motor içerisinde metal bileşenlerin sıcak bölümlerinin ısıya dayanımın, motor verimini ve performansını arttırmak için kullanılmaktadır. Bu çalışmada, termal şok deneyi için AlSi12CuNi piston alaşımı yüzeyine, ZrO₂+MgO, ZrO₂+MgO+%25Al₂O₃, ZrO₂+MgO+%50Al₂O₃, ZrO₂+MgO+%75Al₂O₃ tozları plazma püskürtme yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Termal şok deneyleri, 300 °C, 600 °C ve 900 °C sıcaklıklarda soğutma ortamları oda sıcaklığındaki su olacak şekilde uygulanmıştır. Her bir sıcaklık farkı için, dört adet numuneye termal şok deneyi uygulanmıştır. Deney sonuçları incelendiğinde, dört numunede de farklı etkiler olduğu görülmüştür. ZrO₂+MgO+%50Al₂O₃ tozu ile kaplanan numunenin kaplama tabakasında herhangi bir kopma ya da çatlağın oluşmadığı tespit edilmiştir.

Keywords: Termal şok, termal bariyer kaplama, piston kaplama, seramik kaplama

The Investigation of Thermal Shock Tests of Oxide Coating Applied on Piston Material (AlSi12CuNi) Surface

Abstract

In Internal Combustion Engines, combustion chamber components are coated using thermal barrier coating methods with ceramic materials. Thermal barrier coatings are used to increase engine efficiency, performance and heat resistance of the metal components in the hot section of the engine. In this study, for the thermal shock test; ZrO_2+MgO , $ZrO_2+MgO+\%25Al_2O_3$, $ZrO_2+MgO+\%50Al_2O_3$, $ZrO_2+MgO+\%75Al_2O_3$ powders are coated by plasma spraying method to the AlSi12CuNi piston alloy surface. Thermal shock tests are applied at 300°C, 600°C and 900°C and then dipped into room-temperature water for cooling process. The thermal shock test was conducted on four samples for each temperature difference. When the test results are analysed, has been shown to have different effects in four samples. When the results compared each other, the sample that was coated with $ZrO_2+MgO+\%50Al_2O$ powder, has been concluded that any breakage or crack occurs in the coating layer.

Anahtar Kelimeler: Thermal shock, thermal barrier coating, piston coating, ceramic coating

1. Giriş

Dizel ve benzinli motorlarda enerji çevriminin gerçekleştiği yanma odası ve elemanları yüksek sıcaklık ve basınca maruz kalmaktadır. Yanma reaksiyonu sonucu meydana gelen termal sok, basınç ve yanmış gazların olumsuz etkileri yanma odası elemanlarının (silindir gömleği, supaplar, piston, piston kafası vs.) yüzeylerinde kimyasal aşınmaya ve deformasyona sebep olmaktadır. Bu nedenle

^{*}Sorumlu Yazar: *erdinc009@hotmail.com*

yanma odasındaki elemanların yüzeylerine yapılacak olan seramik kaplamalarla yüksek sıcaklık, basınç ve yanma olayı esnasındaki kimyasal erozyonun ana malzeme yüzeyine direkt olarak temas etmesinin engellenmesi gerekir [1, 2]. Bu nedenle içten yanmalı motorlarda yanma odası elemanları, çeşitli yöntemlerle seramik malzemelerle kaplanmaktadır. Bu yöntemlerin başında, termal bariyer kaplamalar (TBK) gelmektedir [3]. TBK ile iyi yalıtım sağlanabildiği gibi, sürtünme-aşınma ve erozyon-korozyon azaltılarak, malzeme kayıpları önlenebilmektedir. Bununla birlikte, bu yöntemlerden termal sprey kaplama dışındakiler, çok ince kaplamalar için uygundur. Çok ince kaplamalar gaz türbin endüstrisinde, türbin ve stator kanatçıklarının ve yanma odasının kaplanmasında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Dizel motorlarında olduğu gibi daha kalın TBK için, genelde plazma sprey ve alev spreyleme işlemleri kullanılmaktadır [4].

Bazı termal kaplama işlemleri, kaplama ile kaplama yapılan alt malzeme arasında bir yüksek sıcaklık difüzyonunu içermesine rağmen, kaplamaların çoğunda alt malzeme ile kaplama malzemesi mekanik olarak bağlanmaktadır. Bu yüzden, kaplama bağ dayanımı için kaplama yapılan malzeme ve ara yüzey bağ dayanımları, kaynak yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen kaplamalarda olduğu kadar yüksek değildir. Daha ileri boyutta, kaplamalar bir miktar gözeneklilik ve oksidasyon göstermektedir. Termal püskürtülmüş kaplamalarda kaplama tabakalarının kalın olarak kaplanmış halde bile, kaynak yöntemi ile gerçekleştirilen kaplamalardaki tabakalara nazaran daha ince olduğu görülmüştür [5].

Termal spreyleme, kaynak yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen kaplamalardan farklı iki ayrı avantaj göstermektedir. Bunlardan birincisi; bileşim veya çarpılma eğilimleri nedeniyle, kaynak yöntemi ile kaplamaya uygun olmayan malzemelere uygulanabilirliğidir. İkincisi ise, seramik gibi kaynak edilebilir olmayan kaplama malzemelerine uygulanabilir olmasıyla birlikte kaplanan malzeme ile kaplama yapılan malzeme, birbirinden bağımsız olarak seçilebilmektedir [6].

Termal bariyer kaplama malzemesi olan seramikler, kırılgan ve düşük ısıl iletkenlik katsayısına sahip malzemelerdir. Bu özellikler seramikleri, geçici ya da sürekli ısı transferinin sebep olduğu termal gerilmelere karsı hassas kılar. Seramik malzemeler, hızlı sıcaklık değişimlerine maruz bırakıldıklarında (termal sok), malzemede önemli gerilmeler meydana gelir [7]. Dolayısıyla Termal bariyer kaplamalarda kullanım ömrünü belirleyen en önemli unsurlardan biri termal şok dayanımıdır [8].

Bu çalışmada, termal şok deneyi için 26 mm çapında AlSi12CuNi piston alaşımı yüzeyine, ZrO₂+MgO, ZrO₂+MgO, ZrO₂+MgO+%25Al₂O₃, ZrO₂+MgO+%50Al₂O₃, ZrO₂+MgO+%75Al₂O₃ tozları plazma püskürtme yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplama yapılan malzemelere yapışma mukavemet deneyi ve termal şok deneyi uygulanarak, hasar mekanizmaları çerçevesinde farklı hasar tipi tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar hasar mekanizmaları ile açıklanmaya çalışılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Altlık ve Kaplama Malzemeleri

AlSi12CuNi piston alaşım malzemesi yüzeylerine plazma püskürtme yöntemiyle, Tablo 1'de verilen seramik kaplama tozları kaplanmıştır. Kaplamalarda Sulzer Metco firmasına ait -90 +11 μ m toz ebatlarındaki 210 NS standart tozu (ZrO₂+MgO) ve bu toz içerisine aşağıda belirtilen oranlarda Al₂O₃ tozu ilave edilerek elde edilen toz karışımları kullanılmıştır. Alt malzeme olarak kullanılan piston alaşımının elementel yüzdeleri Tablo 2'de gösterilmiştir.

Numune	Kaplama Tozları		
TBK1	$\%100 (ZrO_2 + MgO)$		
TBK2	$\%75 (ZrO_2 + MgO) + \%25 Al_2O_3$		
TBK3	$\%50 (ZrO_2 + MgO) + \%50 Al_2O_3$		
TBK4	$\%25 (ZrO_2 + MgO) + \%75 Al_2O_3$		

Tablo 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kaplama tozları

Tablo 2. Deneysel çalışmalarda kullanılan pistonun kimyasal bileşimi

Kimyasal Bileşim (% ağırlık)					
Al	Si	Ni	Cu	Mg	Fe
Kalan	12,6	1,96	0,88	0,60	0,5

2.2. Kaplama Yöntemi

AlSi12CuNi piston alaşımının kaplama işlemleri, Türk Hava Yolları (THY) Teknik A.Ş. Revizyon Atölye ve laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemlerinin yapıldığı, atmosferik plazma püskürtme sistemi Şekil 1'de verilmiştir. Plazma püskürtme sistemi ile yapılan kaplama işlemlerinde, manuel 3 MB tabancası kullanılmıştır. Kaplama işlemlerinde kullanılan parametreler Tablo 3'de verilmiştir.



Şekil 1. Kaplama işleminin gerçekleştirildiği atmosferik plazma püskürtme sistemi [9]

E. Vural, S. Özel, B. Özdalyan / BEÜ Fen Bilimleri Dergisi 4(1), 83-92, 2015

Parametreler	$ZrO_2 + MgO/Al_2O_3$	
Plazma Tabancası	3 MB	
Akım (A)	500	
Voltaj (V)	60	
Plazma Gazları ve Akısı (l/dk)	Ar,80	
	H ₂ , 15	
Püskürtme Mesafesi (mm)	75	
Nozul Çapı (mm)	7,6	

|--|

2.3. Yapışma Mukavemeti Deneyi

Kaplama malzemelerinin yapışma mukavemeti değerleri, ASTM C633 (Termal Püskürtme Kaplamaların Yapışma ve Çekim Kuvveti Dayanımı) standardında belirtilen şartlarda [10] Dillon marka yapışma mukavemeti deney cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Yapışma mukavemet deneyi, 25,4 mm çapında hazırlanan ve yüzeyleri kaplanan numunelere uygulanmıştır. Yapışma mukavemeti deneyi için kullanılan deney cihazı Şekil 2'de görüldüğü gibidir.



Şekil 2. Yapışma mukavemeti deneyi için a) Numune sıkıştırma aparatı, b) Yapışma mukavemeti deney cihazı

2.4. Termal Şok Deneyi

26 mm çapında AlSi12CuNi piston alaşım malzemesi yüzeyleri, plazma püskürtme yöntemi ve Tablo 1'de verilen seramik kaplama tozları kullanılarak kaplanmıştır. Termal şok deneyi için kaplanmış numuneler Şekil 3'da verilmiştir. Numunelere uygulanacak termal şok deneyleri, uygulanan sıcaklık farkları (ΔT) 300 °C, 600 °C ve 900 °C şeklinde ve numunelerin soğutma ortamları su olacak şekilde seçilmiştir [11]. Dört farklı toz ile kaplanan (TBK1, TBK2, TBK3 ve TBK4) numuneler termal şok çevrimi için belirlenen sıcaklıklarda 30 dakika fırında bekletilmiş ve fırından çıkarılıp ortam sıcaklığındaki suya atılarak soğutulmuştur. Deneysel çalışmalarda termal şok deneyleri için ısıl işlem fırını kullanılmıştır. Fırına ait resim Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 3. Kaplanmış termal şok deney numuneleri



Şekil 4. Deneylerde kullanılan ısıl işlem firini

3. Bulgular

3.1. Mikroyapı İncelemesi

Kaplama işlemi uygulanan AlSi12CuNi piston alaşımının mikro yapısal özellikleri incelenmiştir. Şekil 5'de TBK3 kodlu numuneye ait optik mikroskop görüntüleri verilmiştir.

Piston yüzeylerine gerçekleştirilen kaplamalar (TBK1, TBK2, TBK3 ve TBK4) incelendiğinde kaplama işlemleri sonrasında pistonların yüzeylerindeki kaplama kalınlıklarının 150-300 µm arasında değiştiği görülmüştür. Kaplama tabakasının gözenekli bir yapıya sahip olması plazma püskürtme kaplamaların klasik bir yapısıdır. En düşük gözeneklilik miktarı, ZrO₂+MgO+%50Al₂O₃ ile kaplanan TBK3 kodlu numunede tespit edilmiştir. Bu numunelere ait mikroyapı ve analizlerinin incelendiği literatür çalışmasında [12], kaplama tabakaları ve alt malzeme ara yüzeylerinde herhangi bir çatlak ve boşluğun olmadığı görülmüştür.



Şekil 5. TBK3 kodlu (ZrO₂+MgO + %50Al₂O₃) numunenin optik mikroskop görüntüleri

3.2. Yapışma Mukavemeti Deney Sonuçları

TBK1, TBK2, TBK3 ve TBK4 kodlu numunelere ait çekme deneyi sonrası yapışma mukavemetini gösteren grafik Şekil 6'de verilmiştir.



Şekil 6. Deney numunelerine ait yapışma mukavemeti deney grafiği

TBK1	TBK2	TBK3	TBK4
18,44 MPa	18,88 MPa	30,83 MPa	23,44 MPa

Şekil 7. Kaplanmış numunelerin yapışma mukavemet değerleri

Deneyler Türk Hava Yolları A.Ş.'de ASTM C633 yapışma mukavemeti deney standartlarına göre yapılmıştır. Şekil 6 ve Şekil 7 incelediğinde, %75 Al₂O₃ ilave edilen TBK4 kodlu numunede 23,44 MPa bir yapışma mukavemeti elde edildiği görülmektedir. TBK1 kodlu numune ile kıyaslandığında daha fazla bir yapışma mukavemeti elde edilrken, TBK3 kodlu numuneye oranla daha düşük bir yapışma mukavemeti elde edilmiştir. Genel olarak yapışma mukavemetinde en iyi

sonucu TBK3 kodlu numune vermiştir. Al₂O₃ ilavesi ile yapışma mukavemetinin arttığı görülmektedir. $ZrO_2 + MgO + \%50 Al_2O_3$ tozu ile kaplanan TBK3 kodlu numunede 30,83 MPa'lık en yüksek yapışma mukavemeti elde edilmiştir. TBK3 kodlu numunenin yapışma mukavemetinin, TBK4 kodlu numuneye göre yüksek olmasının gözenekliliğin daha az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.3. Termal Şok Deney Sonuçları

Yüksek çalışma sıcaklıklarına çıkıldığında, TBK (Termal Bariyer Kaplama) uygulanmış parçaların ana malzemeleri ile kaplama katmanları arasındaki termal genleşme farklılıkları bu bölgede termal gerilimlere neden olmaktadır. Belirli bir süre boyunca çalışma sıcaklıklarında kalındığında bu gerilmeler belirli bir oranda azalmaktadır. Dolayısıyla maksimum gerilme, parçanın ilk ısınma ve soğuma zamanlarında meydana gelmektedir [13]. Bu etkilerin TBK'lı numunelerimizde de olduğu düşünülmektedir.

Literatürde plazma püskürtme yöntemi ile kaplanmış numunelere uygulanan, termal şok deneyleri sonucunda, hasar mekanizmaları çerçevesinde farklı hasar tipleri tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar hasar mekanizmaları ile açıklanmaya çalışılmıştır [14,15].

Numunelerin termal şok dayanımları, sabit çevrim sayısı sonunda kaplama üzerinde meydana gelen hasarlar Şekil 8'de belirtilen hasar tiplerine göre yorumlanmıştır.

Üst tabaka komple delaminasyon	~~~~
Ūst tabaka arayūzey çatlağı	
Üst tabaka dikey çatlak	
Üst tabaka kalınlığı boyunca segmentasyon çatlağı	veya 🖄
Üst tabaka alev alanı delaminasyonu	0
Üst tabaka kenar alev alam delaminasyonu	R
Üst tabakanın numune kenarından dökülmesi	
Şiddetli ara tabaka bozunması	<u></u>
Numune eğilmesi sonucu ayrılma	

Şekil 8. Termal şok deneyleri sonucu tespit edilen hasar tipleri [15]

Şekil 9'da numunelerin termal şok deney görünümleri verilmiş ve bu görüntüler doğrultusunda Şekil 8'e göre termal şok deney sonuçları değerlendirilmiştir.



(a)



(b)



(c)



Şekil 9. Kaplama numunelerinin a) TBK1 kodlu b) TBK2 kodlu c) TBK3 kodlu d) TBK4 kodlu termal şok deneyi sonrası görünümleri

TBK1 kodlu numune incelendiğinde, üst tabaka kenar alev aşınmasına rastlanmıştır. Genellikle alt malzemenin yüksek sıcaklıkla teması sonucu, sıcaklıkla temas eden kısmının hafifçe eğilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [14]. TBK2 kodlu numunede yüzey çatlaklığı 300 °C'de kendini göstermeye başlamış, 600 °C'de ise tamamen üst tabaka kalkmıştır. Bu durumun, kaplama tabakasındaki gözeneklilik miktarından olduğu düşünülmektedir. Gözeneklilik miktarının artışına bağlı olarak yapışma mukavemetindeki düşüş ve alt tabaka ile kaplama malzemelerin genleşme katsayısının farklılığından dolayı izafi hareketlilikten (delaminasyon), kaplama tabakası ile kaplama yapılan malzeme arasında yüzey ayrışmasının olduğu düşünülmektedir. TBK3 kodlu numune incelediginde termal sok deney sonucu kaplama tabakasında herhangi bir kopma ya da çatlağın oluşmadığı görülmektedir. Yapışma mukavemeti en yüksek olan TBK3 kodlu numunede, 300 °C'den, 600 °C ve 900 °C'ye ani sıcaklık çıkışlarında meydana gelen termal şok etkilerinde, en iyi sonucun alındığı görülmektedir. Bu numunede, altlık malzemenin kısmi ergiyerek ice bükümlü eğilip, kaplama malzemesini yüzeyinden ayırmadığı, bunun da yapışma mukavemeti deney sonuçlarıyla tutarlı olduğu görülmektedir. Yapışma mukavemeti deney sonuçlarında gözeneklilik miktarının azalmasıyla yapışma mukavemetinin iyilestiği görülmektedir. Kaplama tabakasının kalınlığı ve gözeneklilik miktarı, malzemenin termal şok dayanımını etkilemektedir [13].

TBK4 kodlu numunenin termal şok dayanımı incelediğinde, üst tabaka kenar alev alanı delaminasyonu görüntüsünü verdiği görülmektedir (Şekil 9). TBK4 kodlu numunede gözeneklilik miktarı TBK3 kodlu numuneye oranla fazla olurken, TBK1 ve TBK2 kodlu numunelere oranla daha az olduğu, metalografik incelemelerde tespit edilmiştir [12]. Bu nedenle kenar alev delaminasyonunun TBK1 ve TBK2 kodlu numunelere oranla daha düşük olduğu görülmektedir.

4. Sonuçlar

Deney sonuçlarında elde edilen bulgular incelendiğinde, gözeneklilik miktarının termal şok deneylerini etkilediği görülmektedir. Plazma püskürtme yönteminde, tabaka içerisinde gözeneklilik kaçınılmaz olmaktadır. Mikro yapı incelemeleri doğrultusunda gözeneklilik miktarının $ZrO_2 + MgO$ içerisine Al_2O_3 ilave edilerek gerçekleştirilen kaplamalarda daha az olduğu görülmüştür [12]. Gözeneklilik miktarının artmasıyla birlikte yapışma mukavemeti oranı düşüş göstermiştir. Gözeneklilik miktarı azaldıkça termal şok dayanımı artmıştır.

Termal şok dayanımı incelemelerinde, TBK1 kodlu numunede üst tabaka kenar alev aşınması, TBK2 kodlu numunede üst tabaka ara yüzey çatlağı ve TBK4 kodlu numunede üst tabaka kenar alev alanı delaminasyonu oluştuğu görülmektedir. TBK3 kodlu numunede ise kaplama tabakasında herhangi bir kopma ya da çatlağın oluşmadığı, kaplama yapılan malzemenin ise ergiyerek içe bükümlü eğilip kaplama malzemesini yüzeyinden ayırmadığı tespit edilmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından KBU-BAP-13/2-DR-004 nolu proje ile desteklenmiştir. Bitlis Eren Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezine, Karabük Üniversitesine ve Türk Hava Yolları Teknik A.Ş. çalışanlarına teşekkürlerimizi sunarız.

Kaynaklar

- 1. Kumar D.V., Kumar P.R., Kumari M.S. 2013. Prediction of Performance and Emissions of a Biodiesel Fueled Lanthanum Zirconate Coated Direct Injection Diesel Engine Using Artificial Neural Networks, Procedia Engineering, 64: 993-1002.
- 2. Hazar H., Öztürk U. 2009. Bir Dizel Motorda Al₂O₃-TiO₂ Kaplanmış Piston ve Supapların Yüzey Mikroyapılarının İncelenmesi, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 6(1): 11-16.
- 3. Zhou H., Yi D., Yu Z., Xiao L. 2007. Preparation and thermophysical properties of CeO₂ doped La₂Zr₂O₇ ceramic for thermal barrier coatings, J. Alloys Compds, 438: 217-221.
- 4. Kamo R., Assanis D., Bryzik W. 1989. Thin thermal barrier coatings for engines, SAE Paper, No: 890143.
- 5. Vural E. 2014. Tek Silindirli Dizel Motora Uygulanan Seramik Kaplamaların Motor Performans ve Egzoz Emisyonlarına Etkisinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karabük Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, İmalat Mühendisliği, Karabük.
- 6. Harvey D. 1991. Surfacing armoury broadens to combat industry bane, TWI Bulletin 6, November/ December, 416 (6): 91.
- 7. Yılmaz M. 1997. Seramik kaplamalarda ara malzeme ve porozitenin Termal sok üzerine etkisi, Yük.Lisans Tezi, SAÜ., Müh. Fak. Metalurji ve Malzeme Müh.Bölümü, Sakarya.
- 8. Karaali E.İ. 2008. TBK kaplamaların termal sok özelliklerinin incelenmesi, Yük.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Ens., Sakarya Üniv., Sakarya.
- 9. Özel S. 2009. Alüminyum Alaşımı ve Bronzu Yüzeyine Oksit ve Karbür Bileşiklerinin Plazma Sprey Yöntemiyle Kaplanmasının Araştırılması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- 10. Dapkunas S.J. 1993. Nist-industry workshop on thermal spray coating research, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, May-June, 98 (3): 383-389.
- 11. Köksal N. S. 2005. Alümina Refrakter Malzemelerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3: 23-28.
- 12. Vural E., Ozel S., Ozdalyan B. 2014. The investigation of microstructure and mechanical properties of oxide powders coated on engine pistons surface, Optoelectronics And Advanced Materials Rapid Communications, Vol. 8, No. 5-6, p. 515-520.
- 13. Diltemiz S.F. 2010. Plazma sprey termal bariyer kaplamaların ısıl ve mekanik özelliklerinin optimizasyonu, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 38-40, Eskişehir.
- 14. Karaali E.İ. 2008. TBK kaplamaların termal şok özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- 15. Koollos M.F.J., Koolloos S., Schouten M.J.W. 2002 Thermal testing of low porosity microcracked thermal barrier coatings, National Aerospace Laboratory, NLR-TP, 2002-048.

Geliş Tarihi: 15/05/2015 Kabul Tarihi: 25/06/2015