

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇOK KATMANLI VE FONKSİYONEL DERECELENDİRİLMİŞ
CYSZ/Gd₂Zr₂O₇ ESASLI YENİ NESİL TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Mustafa Güven GÖK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Doktora Programı

KASIM 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇOK KATMANLI VE FONKSİYONEL DERECELENDİRİLMİŞ
CYSZ/Gd₂Zr₂O₇ ESASLI YENİ NESİL TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

**Mustafa Güven GÖK
(506112410)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Doktora Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gültekin GÖLLER

KASIM 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506112410 numaralı Doktora Öğrencisi Mustafa Güven GÖK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ÇOK KATMANLI VE FONKSİYONEL DERECELENDİRİLMİŞ CYSZ/Gd₂Zr₂O₇ ESASLI YENİ NESİL TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Gültekin GÖLLER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. İsmail Yılmaz TAPTIK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Cengiz KAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Fatih ÜSTEL
Sakarya Üniversitesi

Teslim Tarihi : 27 Ekim 2015
Savunma Tarihi : 24 Kasım 2015

Aileme,

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim süresince ekibinde çalışmaktan onur duyduğum, bilgi, tecrübe ve önerilerinin yanı sıra maddi ve manevi her türlü olanağı sunarak tezimin yönetimini gerçekleştiren sayın hocam Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e sonsuz teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

İTÜ Termal Sprey Laboratuvarındaki üretim çalışmalarına verdikleri destekten dolayı sayın Prof. Dr. Yılmaz TAPTIK'a, deneysel çalışmalarım boyunca katkılarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Kelami ŞEŞEN, Prof. Dr. Filiz ÇINAR ŞAHİN, Doç. Dr. Özgül KELEŞ, Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK ve Yrd. Doç. Dr. İpek AKIN KARADAYI'ya ve ayrıca karakterizasyon çalışmalarım esnasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım sayın Hasan Hüseyin SEZER'e teşekkür ederim.

Deneysel işlemler esnasında birlikte çalıştığımız Arş. Gör. Muhammet KARABAŞ'a ve bu süreçte yanımda olan arkadaşlarım Arş. Gör. Barış YAVAŞ, Yük. Müh. M. Emin KONDAKCI, Müh. Can Burak DANIŞMAN ve Arş. Gör. Ömer CİHAN'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca araştırma grubu ofis arkadaşlarım Dr. Mehmet Mümtaz DOKUR, Yük. Müh. Can ÇEKLİ, Arş. Gör. Fatih KIRBIYIK, Müh. Burak Çağrı OCAK, Müh. Cansinem TÜZEMEN, Müh. Demet BALKAYA AYDOĞMUŞ, Müh. Öznur KAYA ve Müh. Dilan ALTAN'a da teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen, anlayış ve sabırlarıyla bugünlere ulaşmamda büyük pay sahibi olan aileme sonsuz şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışmasını maddi olarak destekleyen Yüksek Öğretim Kurumu (YÖK) Öğretim Üyesi Yetiştirme Programı (ÖYP) ve İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri (proje no: 38102) Birimi'ne teşekkür ederim.

Kasım 2015

Mustafa Güven GÖK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ...	1
1.1 Tezin Amacı	2
1.2 Literatür Araştırması	4
1.3 Tezin Kapsamı.....	6
2. GAZ TÜRBİN MOTORLARI VE TERMAL BARIYER KAPLAMALAR ...	9
2.1 Gaz Türbin Motorları	9
2.2 Termal Bariyer Kaplama Sistemi	11
2.2.1 Altlık	13
2.2.2 Bağ katmanı	14
2.2.3 Isıl etkiyle büyüyen oksit katmanı (TGO)	16
2.2.4 Seramik üst katman	18
2.2.4.1 İttriya stabilize zirkonya (YSZ).....	22
2.2.4.2 Müllit.....	24
2.2.4.3 Alümina (Al ₂ O ₃)	24
2.2.4.4 CeO ₂ + YSZ	25
2.2.4.5 Gadolinyum zirkonat (Gd ₂ Zr ₂ O ₇)	25
3. TERMAL BARIYER KAPLAMALARDA HASAR MEKANİZMALARI...	29
3.1 Sıcak Korozyon	29
3.2 Kalsiyum-Magnezyum-Alüminyum-Silikat (CMAS).....	31
3.3 Erozyon ve Yabancı Obje Hasarı (FOD)	34
3.4 Termal Çevrim/Termal Şok	34
4. TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ, TASARIMLARI VE MODİFİKASYONU.....	37
4.1 Termal Bariyer Kaplama Üretim Yöntemleri	37
4.1.1 Atmosferik plazma sprej kaplama (APS).....	37
4.1.2 Elektron demeti ile kimyasal buhar biriktirme (EB-PVD)	40
4.1.3 Yüksek hızlı oksijen yakıt (HVOF) spreyleme yöntemi.....	41
4.2 Termal Bariyer Kaplama Tasarımları.....	42
4.2.1 Çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlar.....	42
4.3 Termal bariyer kaplamaların yüzey modifikasyonları	46
4.3.1 Lazer ışını ile yüzey modifikasyonu	46
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	49
5.1 Deneysel Süreç ve Amaç.....	49
5.2 Deneylerde Kullanılan Malzemeler	51

5.2.1 Metalik altlık malzemeleri	51
5.2.1.1 Altlık malzemelerinin hazırlanması	52
5.2.2 Kaplama tozları	53
5.3 Bağlanma Katmanının Üretimi.....	57
5.4 Seramik Üst Katman için Kaplama Tasarımları ve Tozların Hazırlanması	59
5.5 Seramik Üst Katmanların Üretimi.....	61
5.6 Termal Bariyer Kaplamalara Uygulanan Testler ve Karakterizasyonlar	62
5.6.1 Mikroyapı karakterizasyonu.....	62
5.6.2 Faz karakterizasyonu.....	63
5.6.3 Yapışma mukavemeti analizi	63
5.6.4 Termal çevrim performansı testi ve karakterizasyonu	66
5.6.5 Termal iletkenlik testi ve karakterizasyonu	70
5.6.6 Sıcak korozyon ve CMAS testi ve karakterizasyonu	72
5.6.7 Lazer ışını ile yüzey modifikasyonu ve karakterizasyonu	75
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	77
6.1 Mikroyapı Karakterizasyonu	77
6.1.1 Termal bariyer kaplamaların yüzey mikroyapılarının değerlendirilmesi	78
6.1.2 Tek katmanlı referans kaplamaların kesit mikroyapı değerlendirilmesi	79
6.1.3 Çift katmanlı kaplamanın kesit mikroyapı değerlendirilmesi	81
6.1.4 Çok katmanlı kaplamaların kesit mikroyapı değerlendirilmesi.....	83
6.1.5 Fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamaların kesit mikroyapı değerlendirilmesi	85
6.2 Plazma Spreyleme Sonrası Faz Karakterizasyonu	87
6.3 Yapışma Mukavemeti Karakterizasyonu	90
6.4 Termal Karakterizasyonlar	94
6.4.1 Termal çevrim performansının belirlenmesi	94
6.4.1.1 Termal çevrim deneyi sonrası genel mikroyapı karakterizasyonu	98
6.4.1.2 Termal çevrim sonrası TGO tabakasının karakterizasyonu	100
6.4.1.3 Termal çevrim sonrası faz analizi	103
6.4.2 Termal iletkenlik analizi.....	105
6.4.3 Yüksek sıcaklık korozyonu ve CMAS dayanımının değerlendirilmesi ..	108
6.4.3.1 Sıcak korozyon ve CMAS deneyi sonrası yüzey mikroyapısı karakterizasyonu.....	109
6.4.3.2 Sıcak korozyon ve CMAS deneyi sonrası kesit mikroyapısı karakterizasyonu.....	111
6.4.3.3 Sıcak korozyon ve CMAS deneyi sonrası faz karakterizasyonu.....	115
6.5 Lazer Işını ile Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu	117
6.5.1 Optimum lazer yüzey modifikasyon parametrelerinin belirlenmesi	117
6.5.2 Lazer ışını ile yüzeyi modifiye edilmiş GZ kaplamaların mikroyapı, sertlik ve faz karakterizasyonu	121
6.5.2.1 Modifiye edilmiş kaplamada yüzey pürüzlülüğü ve çatlak ağı yapısının incelenmesi	121
6.5.2.2 Modifiye edilmiş kaplamada kırık yüzey incelenmesi.....	122
6.5.2.3 Modifiye edilmiş kaplamada tane boyutunun incelenmesi	123
6.5.2.4 Modifiye edilmiş kaplamanın sertlik değeri analizi	126
6.5.2.5 Modifiye edilmiş kaplamanın faz analizi	128
7. SONUÇLAR	131
KAYNAKLAR.....	137
EKLER.....	145
ÖZGEÇMİŞ.....	155

KISALTMALAR

APS	: Atmosferik Plazma Sprey
ASTM	: American Society for Testing and Materials
CMAS	: Kalsiyum Magnezyum Alumina Silikat ergiyiği
CNC	: Bilgisayarlı Numerik Kontrol
CTE	: Termal Genleşme Katsayısı
CYSZ	: Seryum-İttriya Stabilize Zirkonya
ÇK	: Çok Katmanlı
EB-PVD	: Elektron Beam-Fiziksel Buhar Biriktirme
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
FD	: Fonksiyonel Derecelendirilmiş
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
GZ	: Gadolinyum Zirkonat
HVOF	: Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt Spreyleme
LGZ	: Lazer Işını ile Yüzeyi Modifiye Edilmiş Gadolinyum Zirkonat
TBK	: Termal Bariyer Kaplama
TÇ	: Termal Çevrim
TGO	: Isıl Etkiyle Büyüyen Oksit Tabakası
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
XRF	: X-Işını Floresans Spektrometresi
YSZ	: İttriya Stabilize Zirkonya

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Yoğun TBK seramiklerin özellikleri.....	4
Çizelge 2.1 : Termal bariyer kaplama sistemlerinde kullanılan bazı malzemeler ve özellikleri [3].	19
Çizelge 2.2 : Termal bariyer kaplamaların avantaj ve dezavantajları [3, 40]......	21
Çizelge 2.3 : GZ ve YSZ 'nin özelliklerinin karşılaştırılması.....	26
Çizelge 3.1 : Ticari uçucu ve volkanik kül ile Eyjafjallajökull volkanı küllerinin kimyasal bileşimi [15].	33
Çizelge 5.1 : Kullanılan karakterizasyon cihazları.	51
Çizelge 5.2 : TBK'ların kaplandığı altlık malzemeleri ve özellikleri.	52
Çizelge 5.3 : Başlangıç tozlarının kimyasal bileşimi ve boyutu.....	54
Çizelge 5.4 : Bağ katmanı üretimi için HVOF parametreleri.....	58
Çizelge 5.5 : Üretilen TBK'ların kodlanması.....	60
Çizelge 5.6 : Seramik üst katmanlar için APS üretim parametreleri.	61
Çizelge 5.7 : CMAS tozunun kimyasal bileşimi.	74
Çizelge 6.1 : Termal bariyer kaplamaların yapışma mukavemeti sonuçları; (A: Adhesif, K: Kohesif).	91
Çizelge 6.2 : Termal çevrim performans deneyi sonuçları.....	96
Çizelge 6.3 : TGO tabakası ve β -tükenmiş bölgelerin kalınlığı.	103
Çizelge 6.4 : Termal iletkenlik ve % porozite sonuçları.	106
Çizelge 6.5 : Lazer parametreleri.....	118
Çizelge 6.6 : Plazma spreyleme ve lazer ile modifikasyon sonrası yüzey pürüzlülük değerleri.	122
Çizelge 6.7 : Lazer ile yüzey modifikasyonu sonrası tane boyutu değerleri.	124
Çizelge 6.8 : Lazer ile yüzey modifikasyonu sonrası tane boyutu ve sertlik değerleri.....	127

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Tipik bir termal bariyer kaplama sistemi.	1
Şekil 2.1 : Bir gaz türbini kesitinin şematik resmi [5].	9
Şekil 2.2 : Yıllara göre türbin motor malzemeleri ve çalışma sıcaklıkları [32].	11
Şekil 2.3 : (a) Gaz Türbin motorunda türbin kanadında kullanılan TBK'nın kesit görüntüsü, (b) gaz türbin motorunda yanma odası ve (c) bu bölgede kullanılan TBK'nın kesit görüntüsü [4, 8].	12
Şekil 2.4 : TBK boyunca sıcaklık düşüşü.	13
Şekil 2.5 : Cr ve Ni içeriğine bağlı olarak oksitlenme ve korozyon direncinin değişimi [2].	15
Şekil 2.6 : TGO tabakası oluşumunun şematik gösterimi.	16
Şekil 2.7 : Seramik üst katman/TGO arayüzeyinde hasara yol açan çatlak oluşumu ve birleşmesi [40].	17
Şekil 2.8 : Yeni geliştirilen termal bariyer kaplama malzemeleri ile YSZ'nin karşılaştırılması [12].	22
Şekil 2.9 : ZrO_2 'nin Y_2O_3 ile stabilizasyonu sonucunda oksijen boşluğu oluşumu [5].	23
Şekil 2.10 : ZrO_2 - $GdO_{1.5}$ deneysel olarak elde edilen faz diyagramı [49].	26
Şekil 2.11 : GZ'nin kristal yapıları (a) Florit ve (b) Proklor. V:oksijen boşluğu [49].	27
Şekil 3.1 : Türbin kanatları üzerindeki kaplamalarda (a) sıcak korozyon [50] ve (b) volkanik kül ile oluşan hasarlar [51].	29
Şekil 3.2 : (a) GZ, (b) YSZ ve (c) %50GZ+%50YSZ termal bariyer kaplamaların sıcak korozyon testi sonrası yüzey görüntüsü [22].	30
Şekil 3.3 : (a) APS ile üretilmiş 7YSZ TBC yüzeyine 1200°C'de 24 saat süre sonucunda CMAS penetrasyonu, (b) APS ile üretilmiş GZ TBC yüzeyine 1200°C'de 24 saat süre sonucunda CMAS penetrasyonu [16].	32
Şekil 3.4 : (a) 7YSZ ve (b) GZ ile CMAS etkileşimini tanımlayan şematik kesit görüntüsü. (c) 1200°C'de GZ TBK ile CMAS etkileşimi sonrası SEM mikroyapı kesit görüntüsü [15].	33
Şekil 3.5 : Termal şok testinde hasar modlarının şematik gösterimi [53].	35
Şekil 4.1 : Plazma sprej kaplama sistemi [35].	38
Şekil 4.2 : Plazma tabancası, bazı sprej parametreleri ve kaplama morfolojisi [33, 51].	39
Şekil 4.3 : EB-PVD kaplama tekniğinin şematik gösterimi [48].	40
Şekil 4.4 : (a) APS ve (b) EB-PVD yöntemiyle üretilmiş TBKların karakteristik mikroyapısı [55].	41
Şekil 4.5 : HVOF kaplama sistemi [56].	41
Şekil 4.6 : HVOF sisteminin şematik gösterimi [57].	42

Şekil 4.7 : Çok tabakalı ve fonksiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplamanın şematik gösterimi (a) tek katmanlı (malzeme-A), (b) tek katmanlı (malzeme-B), (c) çok katmanlı (8 katman) ve (d) fonksiyonel derecelendirilmiş (8 katman) tasarımlar.....	43
Şekil 4.8 : Çok katmanlı CYSZ/Al ₂ O ₃ TBKların mikroyapısı (a) 4, (b) 8 ve (c) 12 katmanlı [5].....	44
Şekil 4.9 : Standart ve çok tabakalı termal bariyer kaplamaların farklı yüzey sıcaklıklarına göre termal çevrim ömürleri [12].	44
Şekil 4.10 : Fonksiyonel derecelendirilmiş YSZ, GZ/YSZ ve GZ TBKların termal çevrim ömrü, 1100°C, [23].	45
Şekil 4.11 : Fonksiyonel derecelendirme yöntemiyle üretilmiş kaplamanın kesit mikroyapısı [58].	45
Şekil 4.12 : (a) Spreylenmiş kaplama yüzeyi, (b) lazer ışını ile yüzey modifikasyon sonrası çatlak ağı ve (c) lazer ışını ile yüzeyi modifiye edilmiş kaplamanın kesit mikroyapısı [45].	47
Şekil 5.1 : Deneysel çalışmalara ait akış diyagramı.	50
Şekil 5.2 : Altlık malzemesinin kumlama öncesi ve sonrasındaki görünümü, (a) kumlama öncesi, (b) kumlama sonrası.	52
Şekil 5.3 : Altlık malzemenin kumlama öncesi yüzey profili.....	53
Şekil 5.4 : Altlık malzemenin kumlama sonrası yüzey profili	53
Şekil 5.5 : Başlangıç tozlarının tane boyut dağılımı. (a) NiCoCrAlY, (b) YSZ, (c) CYSZ ve (d) Gd ₂ Zr ₂ O ₇	55
Şekil 5.6 : Başlangıç tozlarının taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, (a) NiCoCrAlY, (b) YSZ, (c) CYSZ ve (d) GZ.....	56
Şekil 5.7 : Gd ₂ Zr ₂ O ₇ tozunun XRD grafiği.....	57
Şekil 5.8 : HVOF tabancası, CNC tezgah ve numune tutucusu.	58
Şekil 5.9 : Bağlanma katmanı uygulanmış yüzeyin profili.....	59
Şekil 5.10 : Termal bariyer kaplama tasarımlarının şematik gösterimi.	60
Şekil 5.11 : TBK üretimi sürecinde uygulanan her bir işlem adımı sonrası numune yüzeylerinin genel görünümü, (a) altlığın ilk hali, (b) kumlanmış, (c) bağ katmanı ile kaplanmış (HVOF) ve (c) seramik üst katman ile kaplanmış (APS) numunelerin yüzey görüntüsü.....	62
Şekil 5.12 : Geçerli-geçersiz testlerin şematik görünümü. (a) standarda uygun hazırlanmış numune, (b) yapıştırıcı-numune sabitleyici arayüzeyinden kopma-geçersiz, (c) yapıştırıcı-seramik üst katman arayüzeyinden kopma-geçersiz, (d) altlık-bağ katmanı arayüzeyinden kopma (adhesif)-geçerli, (e) bağ katmanı-seramik üst katman arayüzeyinden kopma (adhesif)-geçerli, (f) seramik üst katman içerisinden kopma (kohesif) geçerli.	64
Şekil 5.13 : (a) yapıştırılma ve kütleme sonrası numune tutucu aparat, (b) çift mafsallı çekme aparatı.....	65
Şekil 5.14 : Yapışma mukavemeti testinin yapıldığı çekme cihazı ve standarda göre hazırlanmış sistem.	66
Şekil 5.15 : Termal çevrim test düzeneği, (a) 1 nolu numunenin ve 2 nolu numunenin soğuma adımı, (b) 2 nolu numunenin ısınma ve 1 nolu numunenin soğuma adımı.	67
Şekil 5.16 : Termal çevrim deneyi ısınma-soğuma eğrisi.	68
Şekil 5.17 : Termal çevrim testinde kullanılan numune altlıklarına açılan oluk. (a) Numunenin şematik çizimi, (b) gerçek numune.	69

Şekil 5.18 : Termal çevrim testi deneyi için numune tutucu ve numenin teknik resmi.	69
Şekil 5.19 : Termal çevrim testi esnasında alev ve numune tutucuların görünümü. (a) ön, (b) arka.	70
Şekil 5.20 : Isıl iletkenlik testleri için kullanılan lazer flash cihazı.	71
Şekil 5.21 : Lazer flash sisteminin şematik gösterimi [5].	72
Şekil 5.22 : CMAS ve sıcak korozyon deneyleri için kullanılan lazer cihazının numune tutucusu.	74
Şekil 5.23 : CMAS ve sıcak korozyon deneyi (a) öncesi ve (b) sonrası yüzey fotoğrafları.	75
Şekil 5.24 : Numune yüzeyleri (a) spreylene, (b) lazer ile oluşturulmuş tek sıra iz, (c) tüm yüzeyin paralel lazer izleri ile taranması.	76
Şekil 6.1 : Kaplamaların yüzey mikroyapıları; (a) YSZ1, (b) CYSZ1 ve (c) GZ1. ..	78
Şekil 6.2 : Tek katmanlı referans termal bariyer kaplamaların FESEM kesit görüntüsü. (a) YSZ, (b) CYSZ ve (c) GZ.	80
Şekil 6.3 : Çift katmanlı termal bariyer kaplamanın FESEM kesit görüntüsü.	81
Şekil 6.4 : (a) ve (c) GZ katmanının; (b) ve (d) CYSZ katmanının kesit ve kırık yüzey FESEM görüntüleri.	82
Şekil 6.5 : Çok katmanlı termal bariyer kaplamaların FESEM kesit görüntüsü. (a) ÇK4, (b) ÇK8 ve (c) ÇK12.	84
Şekil 6.6 : Fonksiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplamaların FESEM kesit görüntüsü. (a) FD4, (b) FD8 ve (c) FD12.	86
Şekil 6.7 : Fonksiyonel derecelendirme tasarımı ile üretilmiş numunenin (FD8) yüksek büyütmedeki FESEM kesit görüntüsü.	87
Şekil 6.8 : Plazma spreyleme prosesi öncesi ve sonrası XRD grafiği; (a) YSZ, (b) CYSZ ve (c) GZ.	89
Şekil 6.9 : Termal bariyer kaplamaların yapışma mukavemeti değerleri.	92
Şekil 6.10 : Yapışma mukavemeti testi sonrası kaplamaların yüzey görüntüsü; (a) GZ1, (b) ÇK2, (c) ÇK4, (d) ÇK8, (e) ÇK12, (f) FD4, (g) FD8 ve (h) FD12.	93
Şekil 6.11 : Termal çevrim testi sonrası numune yüzeylerinin görünümü.	95
Şekil 6.12 : ÇK2 numunesinin ikinci kez termal çevrim testi sonrası yüzey fotoğrafı.	97
Şekil 6.13 : Üretilen kaplamaların termal çevrim sonrası FESEM kesit görüntüsü; (a) GZ1, (b) ÇK2, (c) ÇK4, (d) ÇK8, (e) ÇK12, (f) FD4, (g) FD8 ve (h) FD12.	99
Şekil 6.14 : (a) GZ1 ve (b) ÇK2 numunelerinde TGO katmanı/seramik üst katman ara yüzeyindeki kırılma bölgelerinin görüntüsü.	100
Şekil 6.15 : Üretilen kaplamaların TGO tabakalarının FESEM görüntüsü (8000X) ve EDS analizi; (a) GZ1, (b) ÇK2, (c) ÇK4, (d) ÇK8, (e) ÇK12, (f) FD4, (g) FD8 ve (h) FD12.	102
Şekil 6.16 : Gadolinyum zirkonatın toz hali, plazma spreyleme ve termal çevrim sonrası faz analizleri.	104
Şekil 6.17 : Numunelerin termal iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.	106
Şekil 6.18 : Sıcak korozyon ve CMAS deneyi sonrası numune yüzeyleri; (a) YSZ1, (b) CYSZ1, (c) GZ1 ve (d) FD8.	109
Şekil 6.19 : CMAS ve sıcak korozyon deneyi sonrası numune yüzeyi FESEM görüntüleri ve EDS analizi spektrumları; (a) YSZ1, (b) CYSZ1, (c) GZ1 ve (d) FD8.	110

Şekil 6.20 : YSZ1 numunesinin kesit yüzey görüntüsü ve elementel dağılım haritası.	112
Şekil 6.21 : CYSZ1 numunesinin kesit yüzey görüntüsü ve elementel dağılım haritası.	112
Şekil 6.22 : GZ1 numunesinin kesit yüzey görüntüsü ve elementel dağılım haritası.	113
Şekil 6.23 : FD8 numunesinin kesit yüzey görüntüsü ve elementel dağılım haritası.	113
Şekil 6.24 : CMAS ve sıcak korozyon ürünlerinin kaplama yüzeyi ile temas ettikleri bölgelerin kesit görüntüsü; (a-b) YSZ1, (c-d) CYSZ1, (e-f) GZ ve FD8.....	115
Şekil 6.25 : Sıcak korozyon ve CMAS deneyi sonrası XRD grafiği; (a) deney öncesi ve (b) deney sonrası.	116
Şekil 6.26 : Farklı lazer parametreleri kullanılarak yüzeyi modifiye edilmiş TBKların FESEM görüntüsü; (a) LGZ-1, (b) LGZ-2, (c) LGZ-3, (d) LGZ-4 ve (e) LGZ-5.	119
Şekil 6.27 : LGZ-5 parametreleriyle yüzeyi modifiye edilmiş TBKnın yüzey ve kesit mikroyapısı.....	121
Şekil 6.28 : LGZ-5 parametreleriyle modifiye edilmiş TBKnın kırık yüzey mikroyapısı.	123
Şekil 6.29 : Farklı lazer parametreleri kullanılarak yüzeyi modifiye edilmiş TBKların tane boyutunu gösteren FESEM mikroyapısı; (a) LGZ-1, (b) LGZ-2, (c) LGZ-3, (d) LGZ-4 ve (e) LGZ-5.....	124
Şekil 6.30 : LGZ-5 parametreleriyle modifiye edilmiş TBKnın sütunsal taneleri gösteren kırık yüzey mikroyapısı.	125
Şekil 6.31 : Lazer ışını ile modifiye edilmiş kaplamada indentasyon bölgesini gösteren optik mikroskop görüntüsü.	126
Şekil 6.32 : Lazer modifikasyon parametreleri, tane boyutu ve sertlik arasındaki ilişkiyi gösteren grafik.	127
Şekil 6.33 : Indentasyon izi ve deformasyon bölgelerini gösteren FESEM mikroyapısı; (a) LGZ-4, (b) LGZ-5 ve (c) çatlak ilerlemesi.	128
Şekil 6.34 : Plazma spreyleme ve lazer ile modifikasyon sonrası XRD paternleri ve difraksiyon listesi.....	129
Şekil A.1 : CK2 numunesinin yüzey mikroyapıları (a) 100X, (b) 1500X TOPO. ..	146
Şekil A.2 : CK4 numunesinin yüzey mikroyapıları (a) 100X, (b) 1500X TOPO. ..	147
Şekil A.3 : CK8 numunesinin yüzey mikroyapıları (a) 100X, (b) 1500X TOPO. ..	148
Şekil A.4 : CK12 numunesinin yüzey mikroyapıları (a) 100X, (b) 1500X TOPO.	149
Şekil A.5 : FD4 numunesinin yüzey mikroyapıları (a) 100X, (b) 1500X TOPO....	150
Şekil A.6 : FD8 numunesinin yüzey mikroyapıları (a) 100X, (b) 1500X TOPO....	151
Şekil A.7 : FD12 numunesinin yüzey mikroyapıları (a) 100X, (b) 1500X TOPO..	152
Şekil B.1 : Termal çevrim sonrası ÇK2, ÇK4, ÇK8, ÇK12, FD4, FD8 ve FD12 numunelerinin XRD sonuçları.....	153
Şekil C.1 : Sıcak korozyon ve CMAS deneyi sonrası YSZ1 numunesinin kenar bölgesindeki hasar (kaplamanın kenarı olduğu için bu bölgenin yüzeyinde CMAS ve sıcak korozyon tuzları bulunmamaktadır).	154

ÇOK KATMANLI VE FONKSİYONEL DERECELENDİRİLMİŞ CYSZ/Gd₂Zr₂O₇ ESASLI YENİ NESİL TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada 2, 4, 8 ve 12 katmandan oluşan çok katmanlı (ÇK) ve fonksiyonel derecelendirilmiş (FD) tasarımlara sahip gadolinyum zirkonat (GZ) / CYSZ (serya- itriya stabilize zirkonya) kaplamalar yüksek hızlı oksı-yakıt (HVOF) ve atmosferik plazma spreı (APS) teknikleri ile üretilmiştir. Bu sayede seramik üst katman malzemesi olan GZ'nin yüksek olan CMAS ve sıcak korozyon direnci, termal kararlılığı ve düşük termal iletkenlik özellikleri ile CYSZ'nin yüksek termal genleşme katsayısı (CTE) özelliğı aynı sistemde bir araya getirilmiştir. Üretimlerde ticari termal bariyer kaplama tozları kullanılmıştır. Tüm tasarımlarda en üst katman %100 GZ en alt katman ise %100 CYSZ olacak şekilde üretimler yapılmıştır. HVOF prosesi ile bağ katmanı, APS prosesi ile de seramik üst katmanlar üretilmiştir.

Kaplamaların elektron mikroskobu ile elde edilen kesit ve yüzey görüntülerinden; APS yöntemi ile üretilmiş TBKların karakteristik mikroyapı özelliklerine sahip olduğı anlaşılmıştır. GZ ve CYSZ tozlarının plazma alevi içerisinde yeterli derecede ergidiğı ve katmanların birbirine sorunsuz bir şekilde bağlandığı gözlenmiştir ve kaplamaların porozite miktarlarının % 9,1 ile 15,1 arasında değıştiğı hesaplanmıştır. Kaplamalarda katman sayısının artışına bağılı olarak porozite miktarı da artmıştır. Bu durumun sebebi, çok katmanlı tasarımlardaki süreksiz kaplama prosesi ile açıklanmıştır.

Yapışma mukavemeti analizlerinde kaplamaların 8,87 MPa ile 12,10 MPa arasında değışen mukavemet değıerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu değıerlerin literatürdeki benzer çok katmanlı tasarımlarla elde edilen kaplamaların sahip olduğı yapışma mukavemeti değıerleri ile kıyaslanabilir seviyede olduğı anlaşılmıştır. Seramik üst katman kalınlığı ve porozite miktarı ile yapışma mukavemeti arasında bir ilişki olduğı belirlenmiştir. Artan seramik üst katman kalınlığı ve porozite miktarı ile yapışma mukavemeti azalmıştır.

Yapılan termal çevrim deneyinde numunelere 300 çevrim uygulanmıştır. Hasara neden olan ilk çatlakların seramik üst katman kenarlarından başladığı belirlenmiştir. Özellikle fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlarda 300 çevrim sonrasında hasar oluşmamış ancak tek katmanlı ve çift katmanlı tasarımlar sırasıyla 165 ve 185 çevrim sonunda hasara uğramışlardır. Sonuç olarak fonksiyonel derecelendirme ve çok katmanlı tasarımlar sayesinde GZ'nin termal çevrim performansının iyileştiğı anlaşılmıştır. FD8 numunesinin en iyi termal çevrim performansına sahip olduğı anlaşılmıştır. GZ tozu bünyesindeki tek faz olan Fm3m uzay grubundaki kübik florit yapısı plazma spreyleme ve termal çevrim sonrasında herhangi bir dönüşümüne uğramamıştır. Üretilen kaplamalarda temel hasar mekanizmasının seramik üst katman, metalik bağ katmanı ve altlık arasındaki termal genleşme uyumsuzluğu olduğı sonucuna varılmıştır.

Çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirme ile üretilmiş kaplamaların 1105 °C'deki termal iletkenliklerinin 1,19 W/mK ile 1,76 W/mK arasında, oda sıcaklığındaki termal iletkenliklerinin ise 0,64 W/mK ile 0,92 W/mK değerleri arasında değiştiği belirlenmiştir.

CMAS ve sıcak korozyon deneyi aynı anda ve CO₂ lazeri ışınının ısı kaynağı olarak kullanıldığı bir deney sisteminde gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda sıcak korozyon ürünü olan kristalin yapıların GZ esaslı TBK yüzeyinde daha az miktarda olduğu görülmüştür. Ayrıca GZ yüzeyinde oluşan reaksiyon tabakası, ergimiş CMAS ürünlerinin TBK içerisine penetrasyonunu önlemiştir.

Optimum parametrelerde elde edilen modifiye edilmiş yüzeyde porozitelerin elemine olduğu yoğun ve sütun şeklinde yüzeye dik büyüyen tanelerden oluşan bir yapı elde edilmiştir. Modifiye edilmiş bölgedeki tane boyutunun 3,69 µm (±0,59) seviyelerinde olduğu anlaşılmıştır. Optimum parametrelerde 12,73 GPa (±0,61) olarak ölçülen yüzey sertlik değerinin ise farklı parametrelerde artan tane boyutu ile azaldığı belirlenmiştir. Lazer modifikasyon sonrası herhangi bir faz dönüşümü gözlenmezken X-ışını difraksiyonu pik şiddetlerinde meydana gelen değişim nedeniyle tercihli yönelme gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF MULTILAYERED AND FUNCTIONALLY GRADED CYSZ/ $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ BASED NEW GENERATION THERMAL BARRIER COATINGS

SUMMARY

Thermal barrier coatings (TBC) are used on some critical parts such as blades, vanes and combustor chambers of gas turbines to protect metallic substrate, to provide thermal insulation and to improve the efficiency. A traditional TBC system consists of ceramic top coat and metallic bond coat (MCrAlY). On the other hand, thermally grown oxide (TGO) layer forms between the bond coat and the ceramic top coat during operation at high temperature. While the basic mission of the ceramic top coat is to reduce the temperature of substrate, metallic bond coat decreases the coefficient of thermal expansion (CTE) mismatch between the top coat and substrate.

Yttria-stabilized zirconia (YSZ) has been widely and commercially used as a ceramic top coat material for TBC in the gas turbine systems. However, an undesirable phase transformation and sintering take place in the YSZ above 1170 °C. A diffusionless phase transformation from metastable tetragonal (t')-phase to tetragonal (t) and cubic (c) phase occurs above that temperature. This tetragonal phase transforms into monoclinic phase with a high volume change during cooling and this phenomenon causes the coating to be damaged. Therefore the usage temperature limit for YSZ is about 1170 °C. On the other hand, the advanced new generation gas turbine engines need to operate at higher turbine inlet temperatures pushing the temperature limits of YSZ. As a result alternative TBC materials should be selected having better thermal properties than YSZ under extreme conditions.

Among the rare earth oxide materials, gadolinium zirconate (GZ) seems to be the most efficient one in terms of its low thermal conductivity, high phase stability and a very good resistant to damage by hot corrosion and CMAS attack. Beside all of these advantages, it has two poor properties effecting its thermal cycling performance in negative manner. One of them is its low CTE and another one is its high tendency to react with the TGO layer.

In this study, for the purpose of increasing the thermal cycling performance of GZ-based TBC, multilayered (ML) and functionally graded (FG) GZ/CYSZ (ceria and yttria stabilized zirconia) thermal barrier coatings were produced in 2, 4, 8 and 12 layered by high-velocity oxy-fuel (HVOF) and air plasma spraying (APS) processes. Thus, as top coat material, high thermal stability, CMAS, hot corrosion resistance and low thermal conductivity properties of GZ were combined with property of high CTE of CYSZ. Also, single layered GZ, YSZ and CYSZ coatings were produced as reference samples.

Commercial GZ, CYSZ, YSZ and bond coat powders (NiCoCrAlY) were used as starting powders. In the all designs, composition of the bottom and topmost layers were 100% CYSZ and GZ, respectively. TBCs containing only GZ or CYSZ in each

layer were specified as MLed coatings. However, each layer had different ratio of mixture (wt.%) of CYSZ and GZ in the FGed coatings. Different amounts of GZ powder were mixed with CYSZ powder for producing FGed coatings. GZ and CYSZ powders were weighed according to the composition of each layer and then mixed for 6 h in a turbula type of mixer using zirconia balls. Before coating operations, INCONEL, 316L and Al substrates were subjected to cleaning and grit blasting process. Afterwards, NiCoCrAlY powder was sprayed onto the prepared surface in a total thickness of $90 \pm 20 \mu\text{m}$ by HVOF process. GZ, CYSZ, YSZ and mixture of ceramic top coat powders were sprayed onto the bond coating layer by APS system. In both of the coating designs, individual layers had approximately equal thickness of the layers. Total thickness of the ceramic coatings was about $350 \pm 50 \mu\text{m}$.

Microstructural characterizations were carried out by field emission gun scanning electron microscope (FESEM) attached with Energy Dispersive Spectrometer. An image analysis software (Image J) and back-scattered electron images were used to process porosity measurements. The phase characterizations were performed using X-ray diffractometer within the range of 10 to 90° using Cu K α radiation. ASTM-C633 standard was used to determine the bonding strength of the coatings. The back surface of the substrate and surface of the ceramic top coat were glued to an apparatus thanks to a high performance epoxy adhesive. The bonding strength experiments were exerted by using a universal testing machine. The values of bonding strength were calculated using the relationship between load and area when the failure occurs on the sample. Fracture types were determined by evaluating surface of the fracture regions. TC performance test of the MLed and FGed TBCs was carried out by using a dynamic heat flux of oxygen-propane flame. Surface of the coatings was heated to $1250 \text{ }^\circ\text{C} \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 min. by an oxy-propane flame, and then cooled down (below $150 \text{ }^\circ\text{C}$) for 1 min. by using air jet. A cycle consisted of heating + cooling period, and therefore, total time of a cycle was 120 seconds. Maximum temperature on the back surface of substrate was about $890 \text{ }^\circ\text{C}$ during heating period. The thermal conductivity of the coatings was determined by use of a laser flash thermal properties analyser from room temperature to $1105 \text{ }^\circ\text{C}$. CMAS and hot corrosion tests were done by using a CO $_2$ laser as heat source at $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ and held for 60 min. Specimen surfaces were coated with the CMAS+hot corrosion products at a concentration of 30 mg/cm^2 . GZ TBC's were subjected to a laser remelting process to determine the optimum laser surface modification parameters. The effect of laser remelting on the surface roughness, microstructure, grain size, hardness and phase transformation of the GZ coatings were investigated.

According to FESEM analysis, typical surface and polished cross-sectional images of the APSed coatings were obtained. It was understood from the images that GZ and CYSZ powders sufficiently melted in the plasma flame, and thereby, GZ and CYSZ layers seem having a well lamination to each other and to the bonding layer. Characteristic microstructural defects of APSed TBCs such as porosities, and also cracks both parallel (at splats boundaries) and normal to the bond coat/ceramic interface were observed in all of the coatings. Porosity level of reference single layered coatings were increased from 9.21 to 15.12 % with the MLed and FGed coating designs. This situation was attributed to the discontinuous coating process due to layer by layer spraying of MLed and FGed designs. After a layer was sprayed, changing of the powder and parameter required a time for spraying another layer, and this caused fast cooling and shrinkage of the sprayed layer. As a result, vertical micro cracks and porosities formed on the layers.

Bonding strength values changed between 8.87 and 12.10 MPa. It is concluded that the values of the bonding strength decreased with the increasing porosity level. They were comparable values with the literature. Whereas fracture type on the coating of single layered GZ was fully adhesive mode, generally a complex adhesive/cohesive mode fracture was observed on the MLed and FGed coatings. There was no fracture between the bond coat/substrate. This was due to the high adhesion strength between metallic substrate and bond coat applied by HVOF process.

During thermal cycling test, 300 cycles were applied to the samples. First crack started to form at the edge of ceramic top coats. There was no spallation and microstructural cracks on FGed coatings after 300 cycles, while big spallation was observed on single layered reference GZ and multilayered coating having two layers after 165 and 185 cycles, respectively. The results indicated that, thermal cycling performance of GZ single layered coating was improved thanks to MLed and FGed designs. Cubic fluorite type structure with the space group Fm3m was the main phase on powders. There was no phase transformation observed for GZ after plasma spraying and thermal cycling at 1250°C. It was concluded that the main failure mechanism was high thermal stress which is generated due to the sharp difference in the CTE of bonding layer, CYSZ and GZ phases.

Thermal conductivity values of MLed and FGed coatings were changed between 1.19 - 1.76 W/mK at 1105 °C and 0.64 – 0.92 W/mK at room temperature. Additionally, thermal conductivity values of YSZ1, CYSZ1 and GZ1 single layered reference samples were 1.76, 1.59 and 1.36 W/mK (at 1150 °C), respectively. The lowest values were achieved for multilayered and functionally graded coatings having highest number of layers. It is possible to say that the thermal conductivity value decreased by increasing the number of layers. This was due to the increasing interfaces between the layers. Also increasing porosity level of the coatings resulted in decreased value of thermal conductivity. Because porosities acted as phonon scattering centers and a reduction took place in thermal conductivity.

CMAS and hot corrosion resistance of MLed and FGed designs were higher than YSZ type coating. Size and number of the crystalline rod shaped hot corrosion products were smaller than that of YSZ and CYSZ. On the other hand, a reaction layer with thickness of ~ 6 µm came into existence on the GZ surface and this layer blocked the penetration of molten products.

After laser surface modification, remelted GZ top layers were obtained within laser power density and scan speed from 70-110 MW/m² and 90-150 mm/s respectively. Optimum laser remelting parameters in terms of melting depth, cross-sectional damage, surface quality and distribution of the crack network were determined as LGZ-5. Throughout a thin (~35 µm) remelted layer; surface roughness decreased from 8.3 µm to 2.9 µm for as-sprayed and laser remelted specimens respectively. A smooth, flat and dense surface having equiaxed continuous segmented crack network that is perpendicular to the surface was obtained, and open porosities were sealed. Fine and equiaxed grain structure were observed and this structure had columnar morphology growing perpendicular to the surface. The grain size of remelted layer decreased from 7.03 µm to 3.69 µm as the process parameters approached to optimum. Hardness of the remelted region was affected from the laser parameters and it increased from 10.66 GPa to 12.73 GPa with decreasing grain size. No phase transformation was observed after laser remelting but the highest XRD peaks changed due to the preferred orientation.

1. GİRİŞ

Termal bariyer kaplamalar (TBK) hava taşıtları ve enerji santrallerindeki türbinli motorların yüksek sıcaklık bölgelerinde geniş bir ölçüde kullanılmaktadırlar. Bir TBK sistemi genel olarak Şekil 1.1’de görüldüğü gibi seramik üst katman, bağ katmanı ve yüksek sıcaklıkta çalışma esnasında oluşan ısı etkiyle büyüyen oksit katmanlarından (TGO) meydana gelir. Temel görevi metalik altlık malzemesinin yüzey sıcaklıklarını düşürmektir. Bu sayede altlık malzemenin kullanım ömrünü artırırlar [1]. Ayrıca TBKlar, daha yüksek türbin giriş sıcaklığına imkan tanıyarak; motordan yüksek verim elde etme veya soğutma sistemine olan ihtiyacın ortadan kalkması ile ağırlık ve maliyetin azalmasını sağlarlar [2].

Malzeme	Tabakalar	Görevi
- Seramik	Üst Katman (~400µm)	- Termal Yalıtım
- MCrAlY (M= Ni Co)	Bağ Katmanı (~100µm)	- Üst katmanın bağlanması - Oksidasyon Koruma
- Paslanmaz çelik - Süper alasım	Altlık	

Şekil 1.1 : Tipik bir termal bariyer kaplama sistemi.

Özellikle gelişmiş türbin motorlarının itki gücünü ve yakıt verimini sürekli iyileştirme talepleri, motorun çalışma sıcaklığını artırma gereksinimini doğurmaktadır. Ancak türbin motorunun çalışma sıcaklığı türbin içerisinde kullanılan malzemeler ve özellikle de TBKların maksimum kullanım sıcaklığı ile sınırlıdır [1–7].

1170 °C'nin altındaki sıcaklıklarda uzun süreli çalışabilen itriyum oksit-stabilize zirkonya (YSZ), son otuz yıldan beri endüstriyel standartlarda seramik üst katman malzemesi olarak TBK sistemlerinde kullanılmaktadır. YSZ’de ~1170 °C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda faz dönüşümü gerçekleşir ve bu esnada meydana gelen hacim değişimleri kaplamanın hasarı ile sonuçlanır. Bu durum YSZ'nin 1170 °C'nin üzerindeki uygulamalarda kullanımını sınırlar [3, 5, 6]. Bu sebeple daha yüksek sıcaklıklarda çalışması gereken gaz-türbin motorlarındaki gelişmeleri karşılayabilmek

için YSZ'den daha iyi performansa sahip olabilecek yeni seramik malzemelerin araştırılması yönünde çalışmalar yoğunlaşmıştır [3–10]. Ayrıca YSZ esaslı termal bariyer kaplamalar üzerine uzun yıllardan beri yapılan çalışmalar sonucunda bu malzemeler için optimum performansa ulaşıldığı ifade edilmektedir. Dolayısı ile TBK'ların gelişimi için çalışmaların farklı malzeme bileşimleri ve kaplama yöntemleri üzerine odaklandırılması gerekmektedir [5, 6]. Bu amaçla, halen araştırma çalışmaları devam eden ve YSZ'ye alternatif yeni nesil TBK malzemesi olarak kullanılabilecek seramik malzemeler arasında $A_2Zr_2O_7$ formundaki nadir element zirkonatları ön plana çıkmaktadır. Nadir element zirkonatları içerisinde ise $Gd_2Zr_2O_7$ (Gadolinium Zirkonat), TBK malzemesi olarak değerlendirildiğinde düşük termal iletkenliği, yüksek termal kararlılığı, uçucu ince toz, kül ve kum tanelerinin (kalsiyum-alüminyum-magnezyum-silikat; CMAS) yarattığı etkiye karşı mükemmel direnç göstermesi ve jet motoru yakıtlarının sebep olduğu yüksek sıcaklık korozyonuna dayanımı sebebiyle dikkat çekmektedir. $Gd_2Zr_2O_7$ (GZ), bu özellikleri ile YSZ'ye alternatif olabilecek bir TBK malzemesi olarak değerlendirilmektedir. Bu sayede türbin motorlarının çalışma sıcaklıklarını yükseltme hedefine ulaşılabilir. Ancak GZ'nin, YSZ'den daha düşük olan termal genleşme katsayısı (CTE) ve TGO ile reaksiyona girme eğilimi termal çevrim ömrünü düşürmektedir [8–11]. Dolayısı ile GZ'nin termal çevrim ömrü ile ilgili problem bu tez çalışmasının çıkış noktasını oluşturmuştur.

1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı;

- (1) atmosferik plazma sprey (APS) yöntemi ile YSZ'den daha düşük termal iletkenliğe ($< 2,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) sahip,
- (2) çok katmanlı (2, 4, 8 ve 12) ve fonksiyonel derecelendirmeli GZ/CYSZ tasarımlarla tek katmanlı sisteme göre termal çevrim ömrü iyileştirilmiş,
- (3) en üst katmandaki GZ sayesinde yüksek sıcaklık oksidasyonu ve CMAS dayanımı YSZ'den daha iyi olan TBK üretilmesi ve
- (4) GZ için optimum lazer yüzey modifikasyon parametrelerinin belirlenmesi şeklinde tanımlanabilir.

Termal bariyer kaplamaların üretiminde APS yönteminin seçilmesindeki amaç, bu sistemin endüstriyel uygulamalarda, gaz türbin motoru parçalarının kaplanması en fazla tercih edilen yöntemlerden biri olmasıdır [12]. Bu yöntemin endüstriyel uygulamada daha fazla tercih edilme sebeplerinin başında, diğer TBK üretim yöntemlerine göre ekonomik olması, elde edilen poroziteli mikroyapı sayesinde daha fazla termal çevrim ömrü ve daha düşük termal iletkenlik değerlerine ulaşılabilmesi gelmektedir.

İkinci malzeme olarak serya-ittriya stabilize zirkonya (CYSZ) kullanılmasıdaki amaç ise, CYSZ'nin YSZ'ye göre daha yüksek termal genleşme katsayısına sahip olmasıdır. Bu sayede metalik altlık ile TBK arasındaki CTE farkı azalarak kaplamanın ısı çevrim ömrünün iyileştirilmesi mümkün olabilecektir [3–5].

TBK 'ların çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş olarak üretilmesinin sebebi, GZ 'nin TGO tabakası ile temasını dolayısı ile aralarındaki reaksiyonu engellemek ve bileşenlerin ısı genleşme özelliklerini farklı seviyelerde dengeleyerek termal çevrim dayanımlarını iyileştirmektir. Çünkü tek katmanlı GZ kaplamalarda GZ ile TGO tabakasının reaksiyonu sonucu $GdAlO_3$ gibi ara fazlar oluştuğu ve bu durumun ZrO_2 'nin kararlılığının bozulmasına (destabilizasyon) sebep olduğu bildirilmektedir [13]. GZ ile bağ katmanı arasına CYSZ gibi farklı bir seramik katman kaplanması bu ara fazların oluşmasını ve dolayısı ile ZrO_2 'nin destabilizasyonunu engelleyecektir. Böylece termal çevrim performansı iyileşecektir. Ayrıca çok katmanlı sistemlerde tabakalar arasındaki ara yüzeylerden dolayı ısı iletkenlik değeri tek katmanlılara göre daha düşük ve oksidasyon direnci ise daha yüksek olmaktadır.

Lazer ışını ile modifikasyonda ise GZ esaslı TBK yüzeyinde ince bir tabakanın ($\sim 35 \mu m$) tekrar ergitilerek hızlı bir şekilde katılaştırılması amaçlanmıştır. Bu sayede hem tabaka içinde hem de yüzeye açık olarak bulunan poroziteler kapanmakta ve tabaka boyunca yoğunluk artışı meydana gelmektedir. Bunun yanında yüzeyin pürüzlülük değeri azalmakta ve kolonsal yapının yanı sıra yüzeye dik ilerlemiş bir çatlak ağı yapısı oluşmaktadır. Tüm bu yapısal değişimlerin TBK'nın termal çevrim, CMAS ve sıcak korozyon dayanımı özelliklerini iyileştirme potansiyeli vardır.

1.2 Literatür Araştırması

TBKların en önemli görevlerinden biri altlık metal üzerine etkiyen sıcaklığı azaltmaktır. Bu ancak düşük termal iletkenlik katsayısına sahip ince seramik katmanlar tarafından sağlanabilir. Düşük termal iletkenliğe sahip olan çok sayıda malzeme geliştirilmiştir. 1500 °C sıcaklıklara kadar termal olarak kararlı olan " $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ " (Ln: La, Nd, Sm ve Gd) nadir element zirkonatları düşük termal iletkenlik değerleri ile ön plana çıkmaktadır [14]. Bu nadir element zirkonatları arasında YSZ'ye alternatif TBK malzemesi olmaya aday $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; düşük termal iletkenliği ($\sim 1,1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), yüksek termal kararlılığı (çalışma sıcaklığı ~ 1500 °C), uçucu ince kül, toz ve kumların (CMAS) yarattığı etkiye karşı mükemmel direnç göstermesi ve jet motoru yakıtlarının sebep olduğu yüksek sıcaklık korozyonuna dayanımının çok iyi olması sebebiyle dikkat çekmektedir [3–23]. Çizelge 1'de yoğun GZ, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ve YSZ seramik malzemelerinin farklı kaynaklardan elde edilen TBK açısından önemli bazı özellikleri verilmiştir. Bu tablo incelendiğinde özellikle termal iletkenlik ve maksimum servis sıcaklığı yönünden GZ'nin avantajlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 1.1 : Yoğun TBK seramiklerin özellikleri.

Malzeme	Termal İletkenlik ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Termal Genleşme Katsayısı ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	Elastiklik Modülü (GPa)	Sertlik (GPa)	Maks. Servis Sic. ($^\circ\text{C}$)
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1,6 [21] 1,1 [20] 1,28 [3]	8,1 _(200^\circ\text{C}) [18] 10,4 _(1000^\circ\text{C}) [6,17]	205 [24]	10 [21]	1530 [19]
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1,5 [21]	10,8 [21]	231 [24]	11 [21]	2000 [19]
YSZ	2,12 _(1000^\circ\text{C}) [6,12] 2,1 [20]	11,0 [6,18] 11,5 _(1000^\circ\text{C}) [9]	210 [6,12] 250 [25]	14 [21]	1200 [9] 1250 [26]

Moskal ve arkadaşlarının [11], termal iletkenlik ve difüzivite ile ilgili bir çalışmada, süper alaşım altlık üzerinde HVOF ile yaklaşık 125 μm kalınlığında bir bağ katmanı ve ardından GZ tozu kullanarak APS yöntemiyle ortalama 200 μm kalınlığında olan seramik üst katmanı üretmişlerdir. GZ kaplamanın % 4,69 poroziteye sahip olduğu hesaplanmıştır. Araştırmacıların gerçekleştirdiği termal iletkenlik ve termal difüzivite karakterizasyonlarında GZ kaplamaların 8YSZ'ye göre daha avantajlı değerlere sahip olduğunu belirlemişlerdir. Buna göre 1100 °C'de termal iletkenlik ve termal difüzivite değerlerinin sırasıyla GZ ve 8YSZ için yaklaşık 1,1 ve 2,1 W/mK , 0,3 mm^2/sn ve 0,5 mm^2/sn olduğu anlaşılmıştır [11].

Silika içeren uçucu toz, kum veya volkanik küller literatürde “CMAS” olarak tanımlanır. Silikaca zengin olmakla beraber bileşimleri farklıdır ve TBK'lar için büyük bir problem teşkil etmektedirler. Türbin motoruna havadan çekilen CMAS, motorun yüksek sıcaklık bölgelerinde ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) sıvı faza geçer ve kaplamaların mikro boşluklarına penetre olurlar [14-19,24]. Bu konu üzerine farklı çalışmalar yapan Drexler ve arkadaşları [16], Ni-esalı süper alaşım üzerine APS yöntemiyle YSZ ve GZ TBK'ları $200\text{ }\mu\text{m}$ kalınlığında üretmişlerdir. CMAS/TBC etkileşimini belirlemek ve sonuçları değerlendirmek için gerçekleştirdikleri; yüksek sıcaklıktaki CMAS penetrasyonu deneyi ve karakterizasyon çalışmaları sonrasında GZ esaslı kaplamaların YSZ'ye göre çok daha avantajlı olduklarını belirlemişlerdir. Özellikle Ca ve Si'un GZ esaslı TBK'da penetre olamadığı yüzeyde tutulduğu anlaşılmıştır. Penetrasyona gösterilen bu direncin, GZ ve CMAS arasında yüksek sıcaklıktaki etkileşim sonucu yüzeyde oluşan $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ formundaki apatit fazı olarak tanımlanan yapıdan kaynaklandığı açıklanmıştır. Oluşan bu faz, yüzeyi tamamen kaplayarak CMAS penetrasyonuna izin vermemektedir. YSZ'de ise tam penetrasyon söz konusudur. Bu durumun çalışma esnasında YSZ'nin genleşme toleransını sınırlayarak kısa sürede kopma ve dökülmelere neden olacağı belirtilmektedir [16]. Benzer sonuçlar Gledhill ve arkadaşlarının [15] yaptığı çalışma sonucunda da elde edilmiştir.

GZ'nin bir diğer üstün özelliği ise sıcak korozyon dayanımıdır. Gaz türbin motorlarında özellikle düşük kaliteli yakıtlardaki Na, S ve V gibi safsızlıkların varlığıyla oluşan ergimiş tuzlar kaplamaların sıcak korozyona uğramasına neden olmaktadır [24, 25]. YSZ sistemlerin sıcak korozyona dayanımı oldukça düşük seviyededir. Habibi ve ekibi [22], plazma spreng tekniği ile üretilmiş GZ, YSZ ve GZ+YSZ TBKların sıcak korozyon dayanımını değerlendirmek amacıyla çalışmalar yapmıştır. Buna göre GZ yüzeyinde oluşan reaksiyon ürününün (GdVO_4) YSZ yüzeyindekine (YVO_4) oranla daha geç oluştuğu sonucuna varılmıştır. Bu durum GZ'nin sıcak korozyona daha dirençli olduğunun bir göstergesidir.

Tek bir malzemenin TBKlar için tüm ihtiyaçları karşılamasının mümkün olmaması nedeniyle, çok tabaka konsepti geliştirilmiştir. Bu sistemlerin termal bariyer kaplamaların termal şok ömrünü iyileştirdiği yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir [4, 26, 27]. Çok katmanlı termal bariyer kaplama ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle Al_2O_3 ve YSZ tozları kullanılmaktadır [27]. Mensah ve diğerlerinin [23], yaptığı çalışmaya göre; çok katmandan oluşan fonksiyonel derecelendirme tasarımı ile

Üretilmiş GZ+YSZ TBKların termal çevrim ömrünün tek katmanlılara göre önemli bir derecede iyileştiği tespit edilmiştir.

Literatürde plazma spre y kaplama üzerine çeşitli çalışmalar bulunmakla birlikte GZ ve ikinci malzeme olarak CYSZ ‘nin kullanıldığı çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş yapılara yönelik herhangi bir veri bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasının literatürdeki çalışmalardan farkı, GZ ve ikinci malzeme olarak CYSZ kullanılarak çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlarla TBKların retilmesidir. Bu sayede ısı iletkenliği düşük ve termal çevrim dayanımı iyileştirilmiş kaplamalar elde edilmiştir. Ayrıca GZ esaslı TBKlar için optimum lazer yüzey modifikasyon parametreleri belirlenmiştir.

1.3 Tezin Kapsamı

Bu tez çalışmasının kapsamı, metalik altlıklar yüzeyine yüksek hızlı oksijen yakıt (HVOF) spreyleme yöntemi kullanarak bağ katmanı ve ardından bu bağ katmanı zerine APS yöntemiyle seramik üst katmanların GZ ve ikinci malzeme olarak CYSZ kullanılarak çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlarla kaplanması ve bunların mikroyapı, ısı ve mekanik özelliklerinin araştırılması şeklinde ifade edilebilir.

Tez kapsamında alüminyum, 316L paslanmaz elik ve Ni esaslı süper alaşım (INCONEL) yüzeyleri HVOF yöntemi kullanılarak yaklaşık 90 µm kalınlığında bağ katmanları (NiCoCrAlY) ile kaplanmıştır. Ardından bu bağ katmanları üzerinde APS tekniğiyle GZ ve CYSZ tozları kullanılarak yaklaşık olarak 350 µm kalınlıkta 2, 4, 8 ve 12 tabakadan oluşan çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş TBKlar retilmiştir. Bununla birlikte referans numuneler olarak tek katmandan oluşan GZ, YSZ ve CYSZ TBKlar da aynı yöntemlerle üretilmiştir. Üretilen kaplamaların mikroyapıları, porozite oranları, yüzey pürüzlülükleri, termal iletkenlikleri, yapışma mukavemetleri, termal çevrim performansları, faz yapıları, CMAS ve sıcak korozyon dayanımları karakterize edilmiştir. Bunun yanında tek katmanlı GZ kaplamaya lazer yüzey modifikasyonu işlemi uygulanmış ve bu işlemin mikroyapıya, faz kompozisyonuna ve yüzey sertliğine olan etkileri incelenmiştir.

Tez alışması toplam 7 bölümden oluşmaktadır. “1. Bölüm” ile TBKların genel tanımı ve önemi, tezin amacı ve kapsamının yanında bu amaç ve kapsama yönelik yönelik

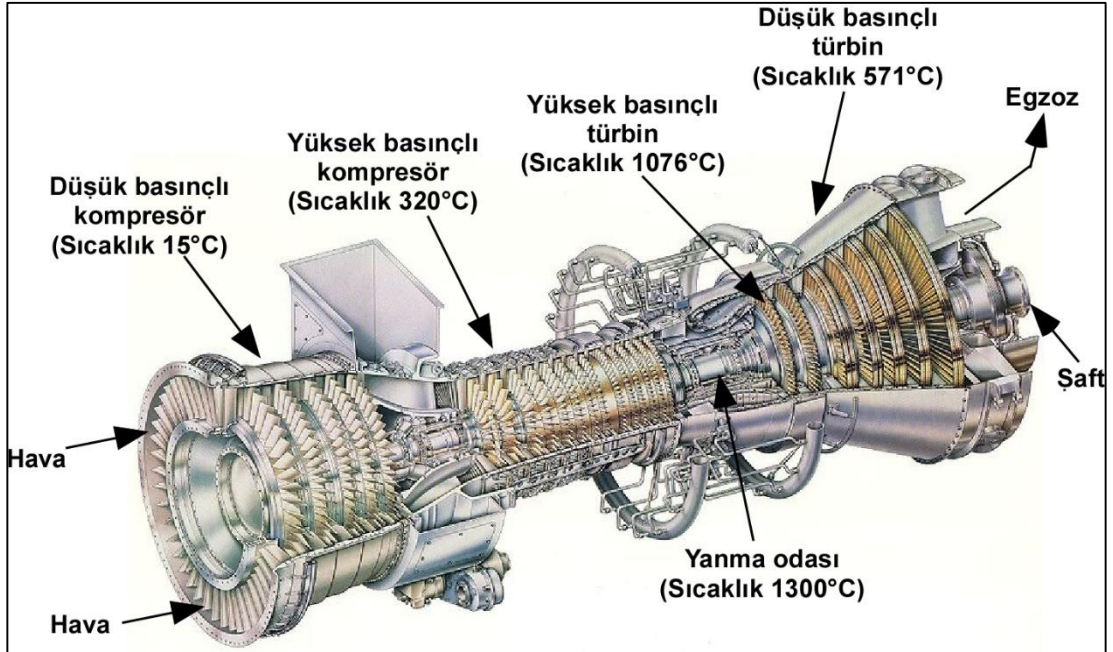
güncel literatür incelemesi ve çalışma sonuçlarının bilime yapabileceği katkı değerlendirilmektedir. “2. Bölüm” kapsamında temel olarak; gaz türbin motorları tanıtılmış ve TBKların gaz türbinleri açısından öneminden bahsedilerek; TBK sistemi ve bu sistemde kullanılan alternatif malzemeler ile ilgili bilgiler verilmektedir. “3. Bölüm” dahilinde ise TBKlarda, servis şartlarında meydana gelen hasar türleri, bu hasarların oluşum mekanizmaları ve TBK sistemine olan etkileri ilgili literatür ışığında değerlendirilmektedir. “4. Bölüm” altında TBKların endüstriyel anlamda üretim yöntemleri, bunların birbirine göre avantaj ve dezavantajları, özelliklerin iyileştirilmesi için yapılan farklı tasarımlar ve lazer ile yüzey modifikasyonunun kaplamaya kazandırdığı üstünlüklerden bahsedilmektedir. Deneysel çalışmaları içeren “5. Bölüm” içeriğinde, tez kapsamında kullanılan üretim ve karakterizasyon süreci sistematik bir sıra içerisinde ve prosesler esnasında uygulanan tüm parametreler ile birlikte verilmektedir. “6. Bölüm” üretimler sonrası yapılan karakterizasyonlar ve bunların sonuçları ile ilgili tartışmaları içermektedir. “7. Bölüm” olan son kısımda ise genel sonuçlara ve önerilere yer verilmiştir.

2. GAZ TÜRİN MOTORLARI VE TERMAL BARİYER KAPLAMALAR

2.1 Gaz Türin Motorları

Yüksek hızda türbinden çıkan egzoz gazlarının bir lüleden geçerek genişlemesiyle itme gücünün sağlandığı makinelere gaz türin motorları adı verilmektedir [29]. Genellikle uçak motoru olarak havacılıkta kullanılmakla birlikte enerji üretimi alanında da tercih edilmektedirler. Bu türinler hem üretim ve hem de bakım masrafları yönünden önemli bir pazar payına sahiptir. 2013 yılında dünya çapında gaz türin motor pazarı yaklaşık olarak 56 milyar dolar seviyelerine ulaşmıştır. Geçmiş yıllarda 18 milyar dolar seviyelerinde olan gaz türin motoru bakım harcamalarının 2018 yılında 25 milyar dolar seviyelerine ulaşacağı tahmin edilmektedir [2, 33].

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi gelişmiş bir gaz türin, kompresör, yanma odası ve türin olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır.



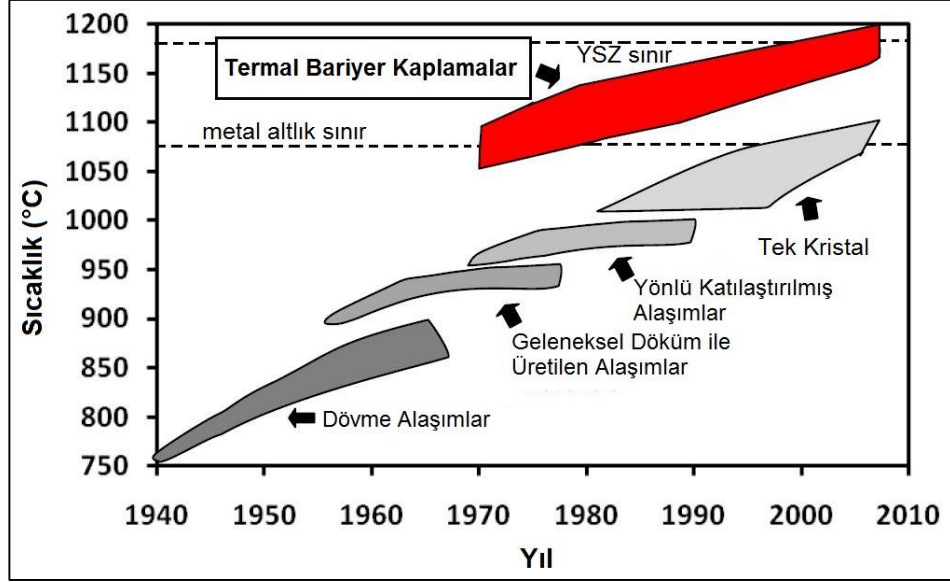
Şekil 2.1 : Bir gaz türin kesitinin şematik resmi [5].

Gaz türbininin termodinamik olarak temel çalışma mekanizması üç adımda açıklanabilir [29].

- (1) Kompresör, atmosferden filtreleyerek çektiği havayı basınçlandırarak yanma odasına gönderir,
- (2) Yanma odasında hava ile karışan yakıt yanar ve oluşan yanmış gazlar türbine gönderilir.
- (3) Türbine gelen sıcaklığı ve basıncı yükselmiş gazların ısı enerjisi, türbinden geçerken mekanik enerjiye dönüşür. Yani yüksek basınç ve sıcaklığa kavuşan hava, türbin kanatlarına çarparak türbini döndürür ve işi biten gazlar egzozu verilir.

Gerçekleşen yanma sonucunda, yanma odasından türbin kısmına doğru çok yüksek sıcaklık ($\sim 1300^{\circ}\text{C}$), basınç ve hızda gaz jeti açığa çıkar. Burada elde edilen yanma sıcaklığı motorun verimi ile doğru orantılıdır. Daha yüksek yanma sıcaklığı, daha yüksek türbin giriş sıcaklığı anlamına gelir ve bu durum gazların daha fazla genleşmesine sebep olur. Daha fazla genleşen gazlar sayesinde motor verimi artmakta, çevreye salınan gaz emisyonu azalmakta, daha düşük yakıt sarfiyatı, daha uzun menzil ve uçuş süresi veya faydalı yükün artması gibi birçok çeşitli avantajlar oluşmaktadır. 1050°C olan türbin giriş sıcaklığının 170°C arttırılmasıyla motor gücünde %5 ve veriminde %1 artış sağlanacağı belirtilmektedir [4, 29, 30]. Ancak sıcaklıktaki bu artış, türbin motorunda kullanılan malzemelerin izin verdiği sınırdan tutulmak zorundadır. Dolayısı ile daha yüksek türbin giriş sıcaklığına ulaşma talebi yüksek sıcaklıklara daha dirençli türbin malzemelerinin gereksinimini doğurmuş ve bu alandaki çalışmalar 1950 yıllardan itibaren ivme kazanmıştır. 1950’li yıllardan günümüze kadar, türbin giriş sıcaklığındaki artış süreci, kullanılan malzemelerin gelişimine bağlı olarak dört önemli aşamada açıklanabilir (Şekil 2.2). İlk olarak alaşım geliştirilmesine yönelik çalışmalarla başlayan süreç; özellikle döküm ve dövme gibi farklı üretim yöntemleri ve mukavemet arttırıcı işlemleri kullanarak malzemenin mikroyapısını kontrol altına almaya yönelik tekniklerle devam etmiştir. Ancak bu süreç sonunda malzeme üzerine etki eden sıcaklık için verilen maksimum limit değer 1000°C ’ler civarında kalmıştır. Kullanılan malzemelerin soğutulmasına yönelik gelişmiş tekniklerin uygulanması ile türbin sıcaklığı daha da yükseltilebilmiştir. Son olarak 1980’li yıllarda, yanma odası ve yüksek basınçlı türbin bölümlerinde, çeşitli kritik parçaların düşük termal

iletkenliğe sahip termal bariyer kaplamalar ile kaplanmaya başlamasıyla; malzeme yüzeyine etki eden sıcaklık değerleri yaklaşık 1200 °C'lere kadar yükseltilmiştir [2-4, 29, 30].

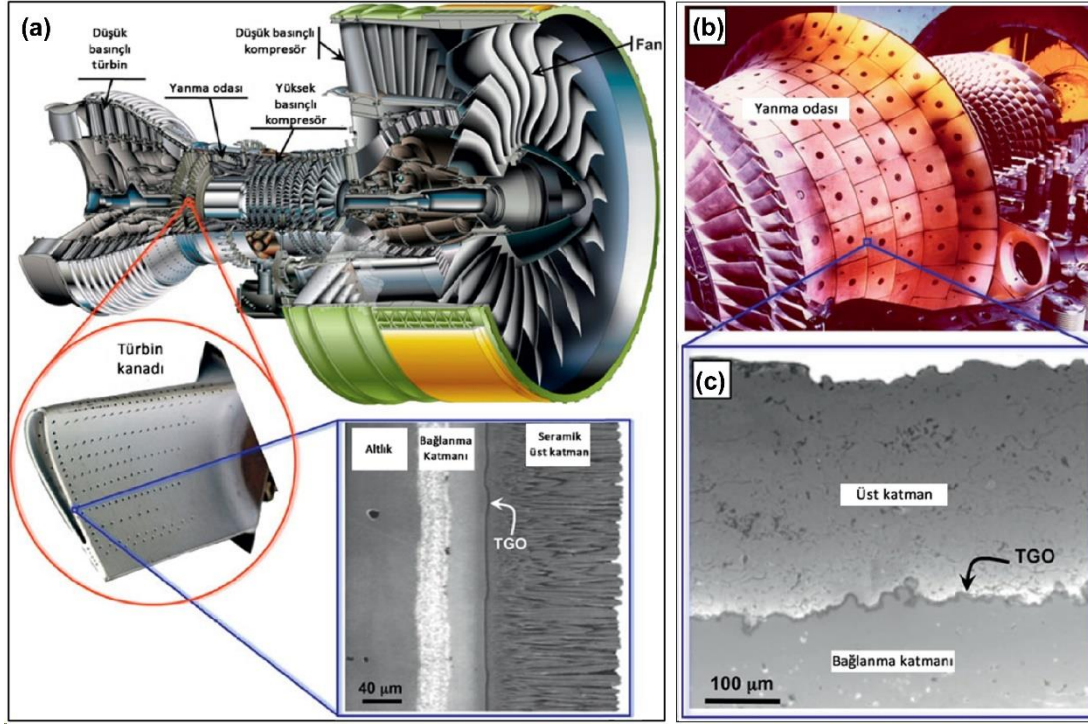


Şekil 2.2 : Yıllara göre türbin motor malzemeleri ve çalışma sıcaklıkları [32].

Tüm bu gelişmelere rağmen, daha verimli gaz türbin motorları için türbin giriş sıcaklığını daha da arttırma talebi devam etmektedir. Yüksek verim ve uzun ömür, modern gaz türbinlerinden beklenen en kritik özellikler olduğu için; bu türbinlerde sıcak gaz akışına maruz parçalar, sıcak korozyon, yüksek sıcaklık oksidasyonu ve termal yorulma gibi hasarlara karşı da korunmak zorundadır. Bu tür aşırı koşullarda çalışan parçalar, ancak yüzey mühendisliği kullanılarak alınan önlemler sayesinde servis verebilmektedir [33]. Dolayısı ile 1200 °C'nin üzerinde çalışabilen, düşük termal iletkenliğe sahip, yüksek sıcaklık oksidasyonu ve aşınmaya dirençli termal bariyer kaplamalara (yeni nesil termal bariyer kaplamalar) yönelik çalışmalar büyük öneme sahiptir.

2.2 Termal Bariyer Kaplama Sistemi

Termal bariyer kaplamalar; Şekil 2.3'de görüldüğü gibi, gelişmiş türbinli motorlardaki malzeme dayanım sınırlarının zorlandığı türbin kanadı ve yanma odası gibi çeşitli bölümlerde, üzerine kaplandıkları metalik parçaları sıcak gazların olumsuz etkilerinden korumak amacıyla kullanılır [34].

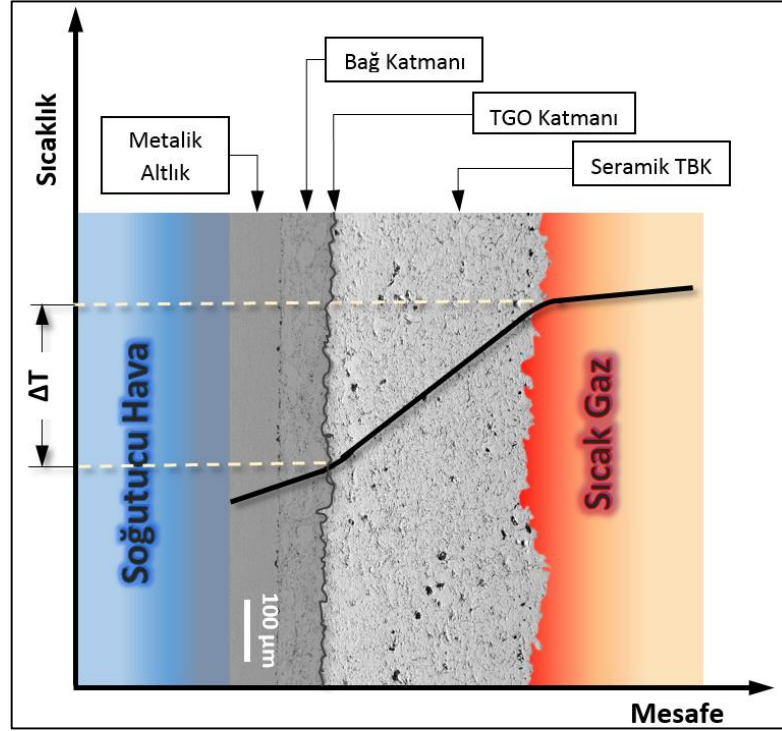


Şekil 2.3 : (a) Gaz Türbin motorunda türbin kanadında kullanılan TBKnın kesit görüntüsü, (b) gaz türbin motorunda yanma odası ve (c) bu bölgede kullanılan TBKnın kesit görüntüsü [4, 8].

TBK bileşenleri yüksek sıcaklıkta karmaşık gerilme şartları, korozif atmosfer ve sıcaklık farklılıklarına dayanabilecek kapasitede olmalıdır. Tüm bu gereksinimleri tek başına tam anlamıyla karşılayabilecek basit bir kaplama sistemi bulunmamaktadır. Dolayısı ile kompleks TBK sistemleri geliştirilmiştir [1]. Tipik bir kompleks TBK sistemi, her biri diğerinden oldukça farklı mekanik, termal ve fiziksel özelliklere sahip olan en az dört tabaka halinde değerlendirilebilir. Bunlar; (1) metalik altlık, (2) bağ katmanı, (3) ısıl etkiyle büyüyen oksit katmanı ve (4) seramik üst katmandır. Düşük termal iletkenliğe sahip olan seramik üst katman sayesinde metalik altlığa etki eden sıcaklık azalmakta ve bu durum bileşenlerin kullanım ömrünü artırmaktadır [12]. Metalik bağ katmanı ise altlık ve seramik üst katman arasındaki bağ mukavemetini sağlarken aynı zamanda altlığı korozyondan korur. Ayrıca TBK sistemleri yüksek sıcaklık koşulları altında çalıştıklarından seramik üst katman ile metalik bağlanma katmanı arasında koruyucu bir alümina (Al_2O_3) katmanı oluşur. Bu katman literatürde “ısıl etkiyle büyüyen oksit katmanı” (TGO) olarak tanımlanır [5].

TBK sistemindeki seramik üst katman sayesinde metalik altlığa etki eden sıcaklık azalmakta (Şekil 2.4) ve bu durum bileşenlerin kullanım ömrünü artırmakla birlikte türbin sıcaklıklarının daha yüksek olmasına imkan tanıyarak operasyon verimliliğini

olumlu yönde etkilemektedir [12]. Düşük termal iletkenliğe sahip seramik üst katman boyunca, metalik altlığa doğru sıcaklıkta (ΔT) 100-150 °C ‘lık bir düşüş olur [5]. Türbin giriş sıcaklığındaki her 10-15 °C’lık bir artışın bile,, metalik türbin kanatçığı malzemesinin sürünme ömrünü yarıya indirdiği bilindiğine göre; sıcaklığın neden hassas bir şekilde kontrol edilmesi gerekliliği ve TBK sisteminin önemi daha iyi anlaşılabilir [7].



Şekil 2.4 : TBK boyunca sıcaklık düşüşü.

2.2.1 Altlık

Genellikle nikel ve demir-nikel esaslı süper alaşımlar gaz türbin motorlarının türbin kanatlarında, Ni esaslı ve Co esaslı süper alaşımlar yanma odalarında ve Co esaslı alaşımlar ise nüvzullerde kullanılmaktadır. Uçak türbin motoru ağırlığının yaklaşık %50’sini Nikel esaslı süper alaşımlardan üretilen parçalar oluşturmaktadır [2]. Ayrıca paslanmaz çelikler de yine gaz türbin motorlarının bazı sıcak bölgelerinde kullanılan metalik elamanlardır ve yüzeyleri düşük termal iletkenliğe sahip bir malzeme ile kaplanır [5]. Süper alaşımlar yüksek sıcaklıkta iyi derecede performansa sahip olsa da ekstrem sıcaklık koşullarında bünyesindeki elementler bağ katmanına difüz ederler ve ve karşılıklı olarak bağ katmanından da süper alaşım altlığa difüzyon gerçekleşir. Bu durum malzemenin yapısını bozar [35].

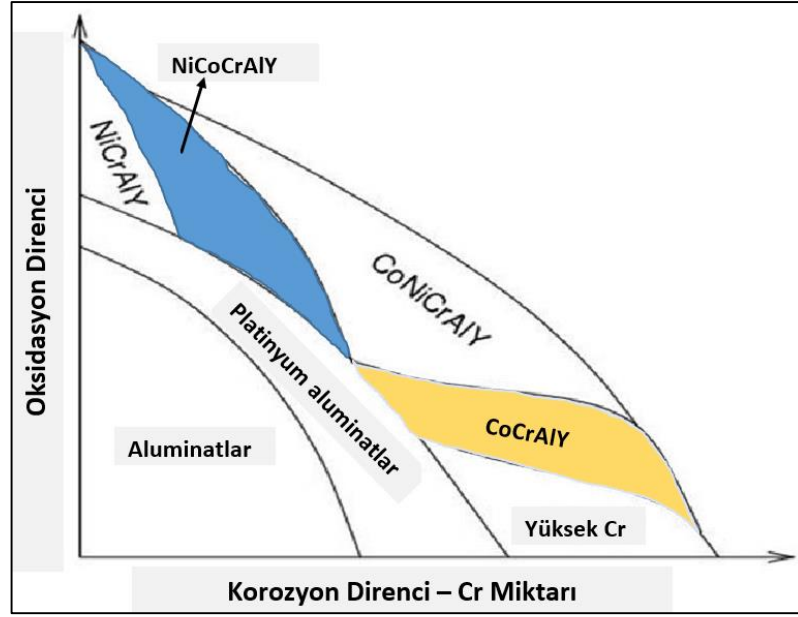
Termal bariyer kaplamanın uygulanacağı metalik altlık yüzeyinin bazı işlemlerden geçirilerek uygun bir şekilde hazırlanması, kaplama mukavemeti açısından son derece önemlidir. Bu işlemler yüzeyin temizlenmesi, kumlama ile yüzey pürüzlülüğünün arttırılması, ön ısıtma ve bağlanma katmanının uygulanması adımlarını içerir. Kumlama işlemi spreylene malzemenin altlık malzemeye iyi yapışabilmesi açısından oldukça kritiktir. Yüzey pürüzlülüğünün artması ile mekanik kilitleme aktif olacağından bağlanma dayanımı yükselir. Ön ısıtmadaki amaç ise yüzeydeki nem uzaklaştırarak, ilk kaplama parçacıklarının kuru bir yüzey ile temas etmesini sağlamaktır. Ancak alüminyum, bakır ve titanyum gibi altlık malzemeleri ön ısıtma işlemine tabi tutulamaz. Ayrıca fazla ön ısıtma, malzemenin oksidasyonuna neden olacağından bağlanmaya zarar verebilmektedir [5].

2.2.2 Bağ katmanı

TBK sistemindeki bağ katmanının sisteme sağladığı özellikler şöyle ifade edilebilir:

- (1) Altlık ve seramik üst katman arasındaki bağlanmayı iyileştirir.
- (2) Altlık ve seramik üst katman arasındaki termal genleşme farklılıklarını dengeleyerek arayüzeydeki gerilmeyi azaltır.
- (3) Çalışma esnasında oluşan TGO tabakasına imkan tanıyarak altlığı oksidasyondan korur.

Tipik bir termal spreylene bağ katmanının bileşimi MCrAlX (Metal-Krom-Alüminyum-X) şeklindedir. “M”; demir, kobalt, nikel veya farklı metalik elementlerin karışımı olabilir. “X” ise itriyum, hafnium ve/veya silisyumdur. Günümüzde en çok tercih edileni nikel ve kobalt karışımı esaslı ve itriyum katkılı olanlarıdır. Bağ katmanının yüksek Ni ve Co ihtivası korozyon direncini iyileştirir. Alüminyum ise α -alümina bileşimindeki TGO tabakasının oluşmasında lokal alüminyum rezervuarı teşkil etmesi için eklenmektedir. Kromun görevi de oksidasyon direnci sağlamaktır. İtriyum ise kaplamayı sülfür difüzyonundan korumak için eklenmektedir. Bileşimdeki nikel ve kobalt miktarının ağırlıkça toplamaları %55-60 arasındadır. Krom içeriği %30-35 arasında değer alırken alüminyum miktarı %10 civarındadır. İtriyum ise bileşimde %0,5 dolayında bulunur [32–34]. Şekil 2.5’ de görüldüğü gibi TBK bileşimindeki krom ve nikel miktarı malzemenin kullanım koşullarına göre farklılık göstermektedir.



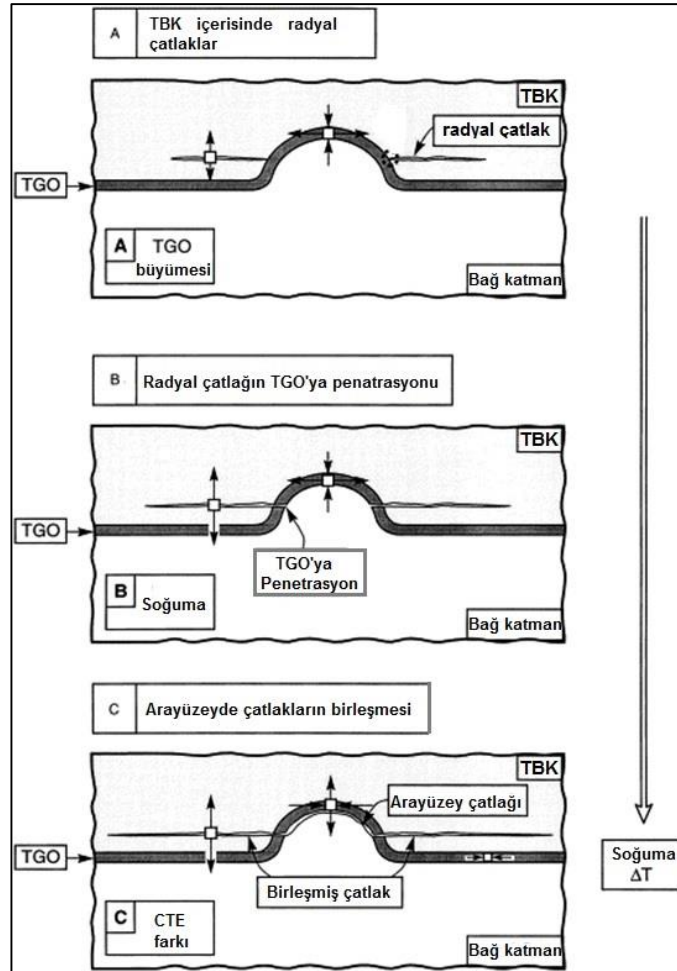
Şekil 2.5 : Cr ve Ni içeriğine bağlı olarak oksitlenme ve korozyon direncinin değişimi [2].

Bağlanma katmanı için uygun kalınlık değerleri 75 ile 125 μm arasında değişmektedir. EB-PVD (elektron beam-fiziksel buhar biriktirme), APS, LPPS (düşük basınç plazma spreyleme) ve HVOF teknikleri MCrAlY bağ katmanını metalik altlık üzerine kaplamak için kullanılan yöntemlerdendir. Her bir yöntem bazı avantaj ve dezavantajlara sahiptir. EB-PVD'nin yüksek maliyetine rağmen bu yöntem ile iyi bir yapışma mukavemeti ve uniform bir kaplama elde edilir. APS yöntemiyle ince eş-eksenli ve homojen bir kaplama elde edilir. Fakat bu yöntemin uygulanması sırasında kompleks robotik bir sisteme ihtiyaç vardır. Ayrıca, eğer atmosferik plazma spreyle kullanılırsa bağ katmanı bileşimindeki reaktif elementler oksitlenecek ve kaplama yoğun derecede porozite içerecektir. HVOF yönteminin zorluğuna rağmen bu yöntemin büyük avantajları vardır. Spreyleme esnasında düşük toz sıcaklığı ve yüksek partikül kinetik enerjisi bu avantajların başında gelir. Ayrıca yoğun bir kaplama yapısı elde edilir ve katmanın mukavemeti yüksektir [38].

Mekanik kilitleme ve füzyon-difüzyon olayları bağlanma katmanının altlık malzemeye bağlanma mekanizmalarıdır. Termal olarak spreylene bağlanma katmanı malzemesinin yüzeye çarpan ilk sıcak parçacıkları metalik altlık malzemesinin yüzey sıcaklığını bölgesel olarak artırırlar. Yüzeye çarpan parçacıkların sıcaklığı altlık malzemesini ergitebilecek kadar yüksek ise parçacık ile birleşme (fusion) söz konusudur ve mikroskobik boyutta bir alaşım katmanı oluşur. Ergime mümkün olmadığında ise parçacık ile yüzey arasındaki etkileşim katı-hal difüzyonu ile

β -çökeltilerinin çözünmesine sebep olur. Sonuç olarak; bağ tabakasının TGO tabakasına yakın bölgelerinde artan servis süresi ile birlikte büyüklüğü artan β -tükenmiş bölge (β -depleted zone) oluşumu gözlenir [30]. Dolayısı ile kaplama ömrü çoğunlukla β -tüketimine göre ölçülür.

TGO katmanı olan α - Al_2O_3 , zararlı diğer oksitlerin oluşmasını baskılayan bir difüzyon bariyeri görevi yapar. Buna bağlı olarak altlık malzemesinin ömrü uzar [5]. Ancak TGO katmanı, kaplamanın tabaka halinde seramik üst katman/bağ katmanı arayüzeyinden kopmasında (spallation) itici bir güç teşkil eder. Bu itici güç, termal genişleme katsayısı; bağ katmanı ve seramik üst katmanından farklı olan TGO tabakasının kalınlık artışından doğan gerilmeler sebebiyledir. Şekil 2.7’de şematik olarak verilen hasar mekanizması incelendiğinde ilk olarak; TGO kalınlığı arttıkça kaplama yüzeyine dik gerilmelerin de arttığı ve bunun sonucu olarak TBK içinde arayüze yakın bölgelerde radyal çatlakların meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 2.7 : Seramik üst katman/TGO arayüzeyinde hasara yol açan çatlak oluşumu ve birleşmesi [40].

Oluşan çatlaklar, TGO tabakasının yüksek sıcaklıklarda sahip olduğu sürünme sünekliğinden (creep ductility) dolayı, servis sıcaklıklarında TGO içerisine penetre olamazlar. TGO tabakasının sahip olduğu (çalışma sıcaklıklarında) bu sürünme sünekliği çatlak ucunda biriken gerilmeleri dağıtır. Soğuma sırasında termal genleşme farkı sonucu TGO ve bağ katmanı arasında, yüzeye dik gerilmeler meydana gelir. Bu gerilmeler TGO tabakasının ayrılmasına ve radyal çatlakların bağ katmanı/TGO ara yüzeyinde birleşmesine sebep olur [30, 37].

2.2.4 Seramik üst katman

TBK sisteminde seramik üst katman, doğrudan doğruya sıcak akışkana temas halinde bulunan bölgedir ve en önemli görevi ısı yalıtımı sağlayarak metalik altlık malzeme üzerine etkiyen sıcaklığı düşürmektir. Dolayısı ile sistemin en kritik unsuru olarak değerlendirilebilir. Isıl yalıtım özelliğinin yanı sıra seramik üst katmandan beklenen bir diğer önemli özellik de altlık malzemeyi sıcak gazların neden olduğu korozyon ve erozyondan korumaktır. Bu nedenlerle seramik üst katmanın sahip olması gereken temel özellikler şu şekilde sıralanabilir;

- (1) yüksek ergime noktası ($>2173\text{K}$),
- (2) düşük termal iletkenlik ($<2,5 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$),
- (3) metalik altlık ve bağ katmanı ile termal genleşme uyumu ($>10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),
- (4) oda sıcaklığından çalışma sıcaklığına kadar hiçbir faz dönüşümü göstermemesi,
- (5) metalik altlığa iyi yapışabilme,
- (6) poroz mikroyapının düşük sinterlenme hızı ve
- (7) korozyon, erezyon ve oksitlenmeye karşı yüksek direnç.

Şimdiye kadar bu özelliklerin tümünü bir miktar sağlayabilen çok az sayıda malzeme geliştirilmiştir. Söz konusu özelliklere ulaşabilmek için gerekli parametreler TBK malzemesinin cinsi, sistemin üretim yöntemi ve dizaynıdır [3, 4, 9]. Bu parametrelerden en önemli olanı ise seçilecek malzemenin cinsidir.

Literatürde TBK malzemesi olarak kullanılan bazı seramik malzemelerin ve karşılaştırma yapabilmek için bağlanma katmanı ile altlık malzemelerinin de özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Termal bariyer kaplama sistemlerinde kullanılan bazı malzemeler ve özellikleri [3].

Malzeme	Özellikler	Malzeme	Özellikler
ZrO₂	$T_m=2973$ K $D_{th}=43 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (1273 K) $\lambda=2,17 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1273 K) $E=21$ GPa (1373 K) $\alpha=15,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (1273 K) $\nu=0,25$	Lanthanum aluminat (LaMgAl₁₁O₁₉)	$\lambda=1,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1273 K) $\alpha=10,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (293-1273 K) $C_p=0,86 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1273 K)
3YSZ	$T_m=2973$ K $T_{servis}=1450$ K $D_{th}=58 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (1273 K) $\lambda=2,12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1273 K) $C_p=0,64 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1273 K) $\alpha=11,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (293-1273 K)	LaPO₄	$T_m=2343$ K $\lambda=1,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (973 K) $E=133$ GPa (293 K) $\alpha=10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (1273 K) $\nu=0,28$
8YSZ	$T_{servis}=1450$ K $E=40$ GPa (293 K) $\alpha=10,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (293-1273 K) $\nu=0,22$	Garnet (Y₃Al₅O₁₂)	$T_m=2243$ K $\lambda=3,0 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $\alpha=9,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (1273 K)
CeO₂	$T_m=2873$ K $D_{th}=86 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (1273 K) $\lambda=2,77 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1273 K) $E=172$ GPa (293 K) $\alpha=13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (1273 K) $\nu=0,27-0,31$	Gd₂Zr₂O₇ [20]	$T_{servis}=1803$ K $\lambda=1,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $E=205$ GPa $\alpha=10,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (1273 K)
Al₂O₃	$T_m=2323$ K $D_{th}=86 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (1273 K) $\lambda=5,8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1400 K) $E=30$ GPa (293 K) $\alpha=9,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (1273 K) $\nu=0,26$	Sm₂Zr₂O₇ [21]	$T_{servis}=2273$ K $\lambda=1,5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $E=231$ GPa $\alpha=10,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
TiO₂	$T_m=2098$ K $D_{th}=52 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (1073 K) $\lambda=3,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1400 K) $E=283$ GPa (293 K) $\alpha=9,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (293-1500 K) $\nu=0,28$	La₂Zr₂O₇	$T_m=2573$ K $D_{th}=54 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (1273 K) $\lambda=1,56 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1273 K) $E=175$ GPa (293 K) $\alpha=9,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (293-1273 K)
Al₂O₃+TiO₂	$D_{th}=65 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (1273 K) $\lambda=5,56 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1073 K)	Al₂O₃ (TGO)	$E=360$ GPa (293 K) $\alpha=8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (1273 K) $\nu=0,22$
Mullite	$T_m=2123$ K $\lambda=3,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1400 K) $E=30$ GPa (293 K) $\alpha=5,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (293-1273 K) $\nu=0,25$	NiCoCrAlY	$\lambda=8,7-27,5 \text{ W/mK}$ [41] $E=86$ GPa (293 K) $\alpha=17,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (293-1273 K) $\nu=0,3$
BaZrO₃	$T_m=2963$ K $D_{th}=125 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (1273 K) $C_p=0,45 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1273 K) $\lambda=3,42 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1273 K) $E=181$ GPa (293 K) $\alpha=8,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (293-1273 K)	IN737	$E=197$ GPa (293 K) $\alpha=16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (293-1273 K) $\nu=0,3$

Sembollerin anlamları: T_m =Ergime sıcaklığı, T_{servis} =Maksimum kullanım sıcaklığı, D_{th} =Termal difüzyivite, C_p =Isı kapasitesi, λ =Termal iletkenlik, E =Elastisite modülü, α =Termal genleşme katsayısı, ν =Poisson oranı

Bu malzeme özelliklerinden en kritik olanları; termal iletkenlik, termal genleşme katsayısı ve maksimum kullanım sıcaklığıdır. Düşük termal iletkenlik; termal bariyer kaplama malzemesinin sahip olması gereken en temel özelliktir. Çünkü TBK'nın ısıyı hızlı bir şekilde iletmemesi korunan malzeme açısından önem taşır. Düşük termal iletkenliğe sahip bir malzeme, aynı kalınlıkta kendisinden daha yüksek ısı iletkenliğe sahip bir malzemeye göre, daha yüksek sıcaklıklarda çalışma imkanı sağlar. Seramik üst katman malzemesinden beklenen temel özelliklerden bir diğeri de yüksek termal genleşme katsayısına sahip olmasıdır. Bunun sebebi, taban malzeme olarak kullanılan metalik malzeme ile ısı çevrim süreci içerisinde termal genleşme farklılığından kaynaklanan stresi ve dolayısı ile hasarı azaltmaktır [42]. Maksimum kullanım sıcaklığının fazla olması ise daha yüksek türbin giriş sıcaklıklarında çalışmaya imkan tanıyarak motor verimliliğini arttıracaktır.

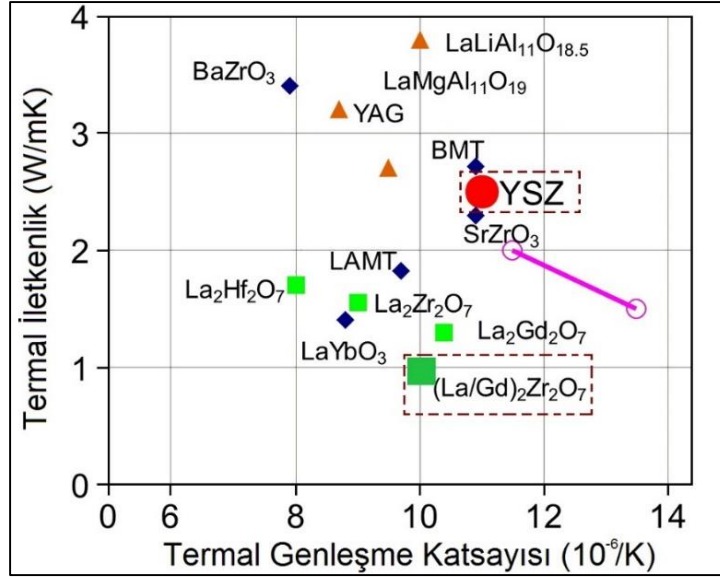
TBKların servis koşullarındaki performansı açısından önemli fiziksel özelliklerini içeren Çizelge 2.1'deki veriler incelendiğinde YSZ'nin üstün özelliklere sahip olduğu fakat maksimum kullanım sıcaklığı ve termal iletkenlik bakımından $Gd_2Zr_2O_7$ 'nin ön plana çıktığı anlaşılmaktadır. Bazı TBK malzemelerinin uygulamadaki avantaj-dezavantajları açısından birbirleriyle kıyaslanmasını içeren bilgiler Çizelge 2.2'de verilmiştir. Buradan da anlaşılabacağı üzere YSZ'nin 1170 °C 'de faz dönüşümü göstermesi (maksimum kullanım sıcaklığı) gelişmiş türbin motorları açısından büyük bir dezavantajdır.

Gelişmiş türbin motorlarının yanma sıcaklıklarını yükseltme ihtiyacını karşılamak için daha yüksek servis sıcaklıklarında çalışabilen ve düşük termal iletkenlik değerine sahip YSZ'ye alternatif olabilecek TBK malzemesine ihtiyaç vardır. Günümüzde TBK konusunda halen devam etmekte olan bir çok araştırma da bu alana odaklandırılmıştır. Şu ana kadar YSZ'ye oranla daha iyi sonuçlar veren malzemeler bulunmuş olsa da bu malzemelerin özellikle performans açısından geliştirilmesi gerekmektedir [37].

Çizelge 2.2 : Termal bariyer kaplamaların avantaj ve dezavantajları [3, 40].

Malzeme	Avantajlar	Dezavantajlar
7-8 YSZ	- Yüksek termal genleşme katsayısı - Düşük ısı iletkenlik - Yüksek termal şok dayanımı	1473 K üzerinde sinterlenme 1443 K' de faz dönüşümü - Korozyon - Oksijen geçirgenliği yüksek
Mullit	- Yüksek korozyon dayanımı - Düşük termal iletkenlik 1273 K 'de iyi termal şok dayanımı - Oksijen geçirgenliği yok	1023-1273 K sıcaklığında kristalleşme - Çok düşük termal genleşme katsayısı
Alumina	- Yüksek korozyon dayanımı - Yüksek sertlik - Oksijen geçirgenliği yok	1273 K' faz dönüşümü - Yüksek termal iletkenlik - Çok düşük termal genleşme katsayısı
YSZ+CeO₂	- Yüksek termal genleşme katsayısı - Düşük ısı iletkenlik - Yüksek korozyon dayanımı - YSZ'ye kıyasla monoklinik, tetragonal faz dönüşümünün düşük olması - Yüksek termal şok dayanımı	- Yüksek sinterlenme 1373 K'in üzerindeki sıcaklıklarda CeO₂ çökmesi - Spreyleme sürecinde CeO₂ kaybı
Silikatlar	- Düşük fiyat, temin edilmesi kolay - Yüksek korozyon dayanımı	- Proses sırasında ZrO₂ ve SiO₂'ye bozunması - Çok düşük termal genleşme katsayısı
La₂Zr₂O₇	- Çok yüksek termal dayanım - Düşük ısı iletkenlik - Sinterleme direnci - Oksijen geçirgenliği yok	- Nispi olarak düşük termal genleşme katsayısı - TGO ile reaksiyon
Gd₂Zr₂O₇	- Yüksek termal dayanım - Düşük ısı iletkenlik - Sinterleme direnci - Oksijen geçirgenliği yok - Yüksek sıcak korozyon dayanımı - Yüksek CMAS dayanımı	- Nispi olarak düşük termal genleşme katsayısı - TGO ile reaksiyon

YSZ'nin termal iletkenlik ve termal genleşme katsayısı yönünden yeni geliştirilen diğer malzemelerle karşılaştırılmasına yönelik grafik Şekil 2.8'de verilmiştir. Bu şekilden de anlaşılacağı gibi YSZ termal genleşme katsayısı yönünden avantajlı iken; termal iletkenlik açısından Gd₂Zr₂O₇ daha üstündür.

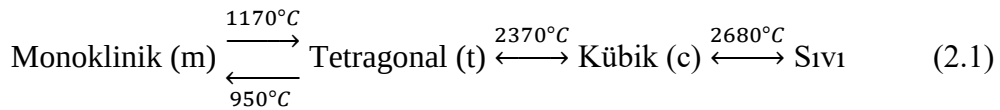


Şekil 2.8 : Yeni geliştirilen termal bariyer kaplama malzemeleri ile YSZ'nin karşılaştırılması [12].

“Seramik üst katman” başlığı altında TBKların temel bazı özelliklerinden bahsedilmiştir. İlerleyen alt başlıklarda ise söz konusu TBK malzemelerinden en yaygın olarak kullanılanlar ayrı ayrı incelenecektir.

2.2.4.1 İttriya stabilize zirkonya (YSZ)

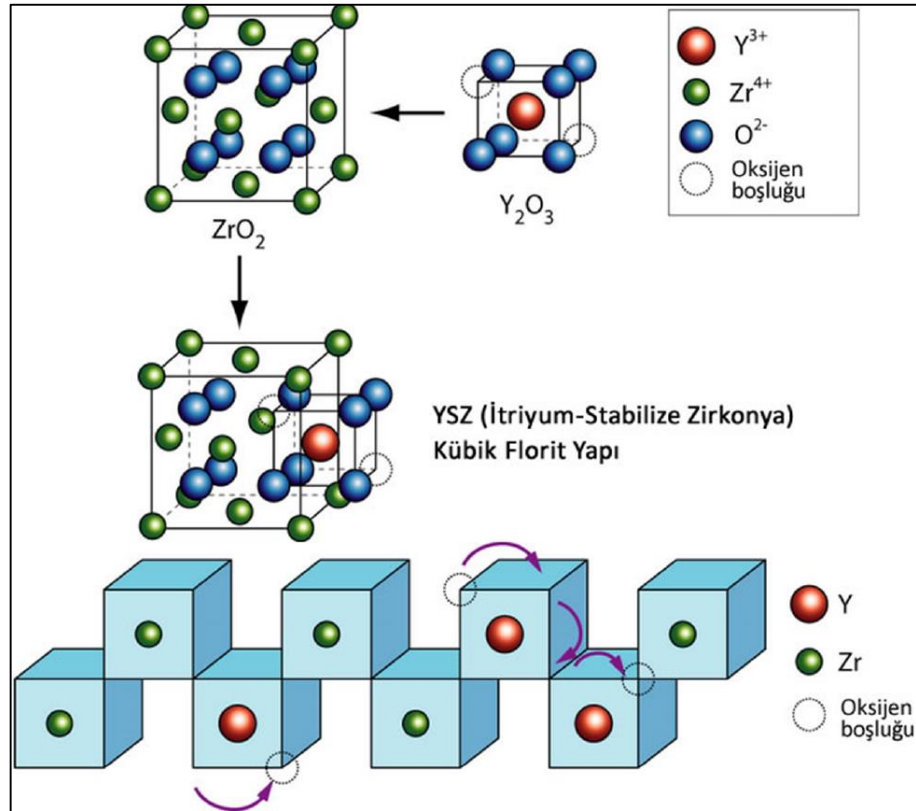
Saf haldeki zirkonyum (ZrO_2), yüksek ergime sıcaklığına ($2680\text{ }^{\circ}C$) ve düşük termal iletkenliğe ($1,6\text{ W/mK}$) sahiptir. Ancak oda sıcaklığı ile çalışma sıcaklıkları arasında faz dönüşümü sergilemesi, zirkonyum ile ilgili karşılaşılan en büyük sorundur. Oda sıcaklığında monoklinik yapıda olup $1170\text{ }^{\circ}C$ 'nin üzerinde yoğun tetragonal fazına dönüşüm göstermektedir (Reaksiyon 2.1).



Zirkonyumun tetragonal fazdan monoklinik faza geçişi martenzitik bir dönüşümdür. Yüksek sıcaklıklardan düşük sıcaklıklara inildiğinde gerçekleşen bu faz geçişi %3-5 oranında hacim artışına neden olur. Dolayısı ile malzeme bünyesinde gerilme ve çatlak oluşumuna yol açmaktadır. Oluşan çatlaklardan dolayı hasar kaçınılmazdır ve düşük bir ısı şok direncine sahiptir. Bu sebeple, ZrO_2 'nin kullanılabilmesi için uygun elementlerle stabilize edilmesi gerekmektedir.

ZrO_2 'nin stabilize edilmesinde en yaygın olarak kullanılan malzeme itriyum oksittir (Y_2O_3). Üretilen alaşımdaki Y_2O_3 konsantrasyonu malzemenin kullanılacağı yere ve

uygulama yöntemine göre farklılık gösterebilir. Ağırlıkça %6-8 oranında Y_2O_3 içeren kısmi stabilize YSZ, hem termal iletkenlik ve hem de termal genleşme özellikleri bakımından uçak motorlarında en iyi sonucu vermektedir [43]. ZrO_2 'nin tamamen stabilizasyonu termal yorulma dayanımı açısından negatif etkiye sahiptir. Dolayısıyla kısmi stabilize zirkonya (%6-8 Y_2O_3 ile) uygulamada yüksek termal çevrim dayanımına sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir. Kısmi stabilize zirkonya, kübik (k) ve yarı kararlı tetragonal (t') fazından oluşmaktadır. ZrO_2 'nin Y_2O_3 ile stabilizasyonu sonucunda oluşan kararlı kübik florit yapısı Şekil 2.9'da görülmektedir. Y_2O_3 'ün saf ZrO_2 'ye ilavesi sonucunda Y^{3+} iyonları ZrO_2 kafesindeki Zr^{4+} iyonları ile yer değiştirmektedir. Bu durumda üç O^{2-} iyonları dört O^{2-} iyonları yerine geçerek oksijen boşluklarının oluşmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle YSZ yüksek oksijen geçirgenliğine sahiptir [5, 6, 36].



Şekil 2.9 : ZrO_2 'nin Y_2O_3 ile stabilizasyonu sonucunda oksijen boşluğu oluşumu [5].

YSZ'nin en büyük dezavantajı uzun süreli uygulamalarda maksimum kullanım sıcaklığının $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altında tutulması gerekliliğidir. Daha yüksek sıcaklıklarda ve termal çevrim koşullarında yarı kararlı t' -tetragonal fazdan; tetragonal ve kübik ($t+c$) faza ve ardından da monoklinik (m) faza dönüşüm meydana gelir [3]. Sonuç olarak

malzemede hasar oluşur. Fakat daha yüksek gaz sıcaklıklarında çalışan türbin motorlarındaki gelişmeleri karşılayabilmek için YSZ'den daha iyi performansa sahip olabilecek yeni seramik malzemelerin araştırılması yönünde çalışmalar yoğunlaştırılmıştır. Ayrıca YSZ termal bariyer kaplamalar üzerine uzun yıllardan beri yapılan çalışmalar neticesinde bu malzemeler için optimum performansa ulaşıldığı ifade edilmektedir. Dolayısı ile TBK'ların gelişimi için çalışmaların farklı malzeme bileşimleri ve kaplama yöntemleri üzerine odaklandırılması gerekmektedir [2–4, 8–10].

2.2.4.2 Müllit

Düşük yoğunluğu, yüksek termal kararlılığı, düşük termal iletkenliği, yüksek sürünme dayanımı ve mukavemeti sebebiyle müllit önemli bir seramik malzemedir. Müllit, SiO_2 ve Al_2O_3 ' ün bir bileşimidir. Oksitlenmeye karşı direnci YSZ' den çok daha fazla olsa da, daha düşük termal genleşme katsayısına ve daha yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Müllit, gaz türbinlerinden daha düşük sıcaklıklarda çalışan dizel motorları gibi sistemler için iyi bir kaplama malzemesidir. Müllit kaplamaların düşük sıcaklıklarda ömrü, YSZ ile oluşturulan kaplamalardan daha uzundur. Ancak 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda termal çevrim ömrü, faz dönüşümü sonucu ortaya çıkan hacim daralması sebebiyle çok daha kısadır [3, 5, 36].

2.2.4.3 Alümina (Al_2O_3)

Alüminyum oksit 'in tek kararlı fazı $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'dür. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ son derece sert ve inerttir. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazının YSZ kaplamalara yeterli miktarda eklenmesiyle, bu kaplamaların sertlik ve bağlanma mukavemeti değerlerinde artış görülür. Ancak plazma sprey yöntemiyle kaplanmış alümina katmanı genel olarak γ ve $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ gibi stabil olmayan bir çok kararsız faz içerir. Stabil olmayan bu kararsız fazlar termal çevrim sırasında $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kararlı fazına dönüşler ve bu dönüşümü takiben %15 oranına kadar hacim değişikliğine uğrarlar. Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 gibi geçiş metal oksitlerinin katkılanmasıyla $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ fazı ancak yarı kararlı faza dengelenir. Al_2O_3 , YSZ'ye göre daha düşük termal genleşme katsayısı ve yüksek termal iletkenliğe sahip olduğundan dolayı TBK için tek başına yeterli değildir. Ancak ilave olarak YSZ' ye katıldığında kaplamanın sertliğini ve oksitlenme direncini artırma potansiyeli vardır [3, 5, 36].

2.2.4.4 CeO₂ + YSZ

Son yıllarda YSZ'ye stabilizör olarak CeO₂ ilave edilmesiyle üretilen CYSZ (serya-
itriya stabilize zirkonya) esaslı TBKlara yönelik literatür çalışmaları mevcuttur [2, 5,
30, 42–44]. CeO₂; düşük termal iletkenlik ($13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), yüksek tokluk, yüksek termal
şok direnci ve sıcak korozyon direnci ile birlikte YSZ'ye göre üstün performans
sağlamaktadır. Dolayısı ile CeO₂–Y₂O₃–ZrO₂ (CYSZ) esaslı kaplamalar YSZ esaslı
kaplamalara alternatif olarak tercih edilmektedir. Ayrıca TBK sistemine eklenen
CYSZ 'nin termal çevrim ömrünü önemli bir derecede iyileştirdiği belirlenmiştir [44].
CYSZ TBKların daha iyi bir termal çevrim ömrüne ve termal şok direncine sahip
olmasının nedenleri aşağıda özetlenmektedir;

- CYSZ kaplamaların YSZ kaplamalara göre *t-m* faz dönüşümüne daha az hassasiyet göstermektedirler.
- Bağlanma katmanı daha iyi izole edildiğinden oksitlenmeye bağlı gerilme değeri YSZ kaplamalara göre daha düşüktür.
- CYSZ kaplamanın ısı genleşme katsayısı daha yüksektir.

Buna rağmen, CYSZ kaplamalarda, sertliğin artması ve plazma spreyleme esnasında
CeO₂'nin buharlaşması sonucu stokiometri değişimi, CeO₂'nin Ce₂O₃'e indirgenmesi
ve kaplamanın sinterleme hızının artışı gibi bazı olumsuz sonuçlar söz konusudur [3].

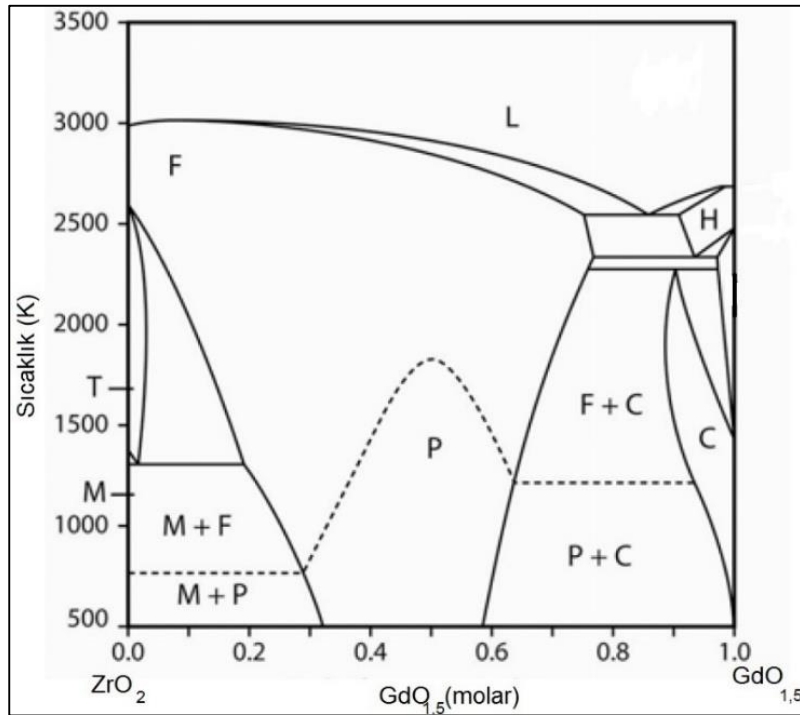
2.2.4.5 Gadolinyum zirkonat (Gd₂Zr₂O₇)

Servis sıcaklığı 1200 °C'nin üzerinde olan A₂Zr₂O₇ (A:nadir element) formundaki
nadir element zirkonatları, YSZ'den daha düşük ısı iletkenliğe ve kıyaslanabilir
seviyede termal genleşme katsayısına sahiptir. Ayrıca bu seramiklerin termal
stabiliteleri de mükemmeldir [12]. Nadir element zirkonatları içerisinde ise Gd₂Zr₂O₇
(GZ), düşük termal iletkenliği ($1,1 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), yüksek termal kararlılığı (1500 °C),
uçucu ince toz, volkanik kül ve kum tanelerinin (CMAS) yarattığı etkiye karşı
mükemmel direnç göstermesi ve düşük kaliteli jet motoru yakıtlarının sebep olduğu
yüksek sıcaklık korozyonuna dayanımının çok iyi olması sebebiyle dikkat
çekmektedir. Çizelge 2.3'de özetlenmiş olan üstün özellikleri ile GZ, YSZ'ye alternatif
olabilecek bir malzeme olarak değerlendirilmektedir.

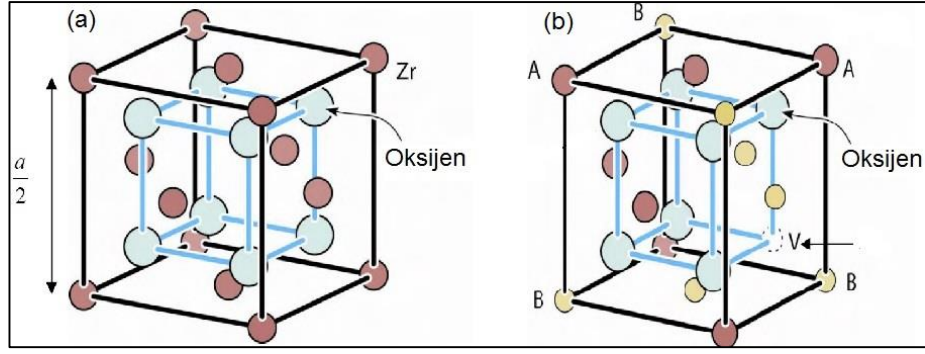
Çizelge 2.3 : GZ ve YSZ 'nin özelliklerinin karşılaştırılması.

Özellik	YSZ	GZ
Faz Stabilitesi	1200 °C	1530 °C
Termal iletkenlik ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	2,2	1,3
Termal Genleşme ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	11,0	10,4
Sertlik (GPa)	14	9
Elastik modülü (GPa)	250	175
Sinterlenme Direnci	İyi	Mükemmel
CMAS - Dayanımı	Kötü	Mükemmel
Yüksek Sıcaklık Korozyonu	Kötü	Mükemmel

Yeni nesil gelişmiş türbin motorlarının kullanım sıcaklıklarını yükseltme hedefi ancak yüksek çalışma sıcaklığına ($>1150^{\circ}\text{C}$) ve düşük termal iletkenliğe sahip kaplama malzemeleri sayesinde gerçekleştirilebilir. Şekil 2.10'daki $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{1,5}$ faz diyagramından da anlaşılacağı gibi proklor (P) yapısı 1550°C 'ye kadar termodinamik olarak stabildir. Önceki çalışmalar nadir element zirkonatlarının proklor ve florit yapısının (Şekil 2.11) termal iletkenlik, termal genleşme katsayısı ve yüksek sıcaklıkta stabilite özellikleri yönünden benzer karakteristiklere sahip olduğunu göstermiştir [13, 45, 46].



Şekil 2.10 : $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{1,5}$ deneysel olarak elde edilen faz diyagramı [49].

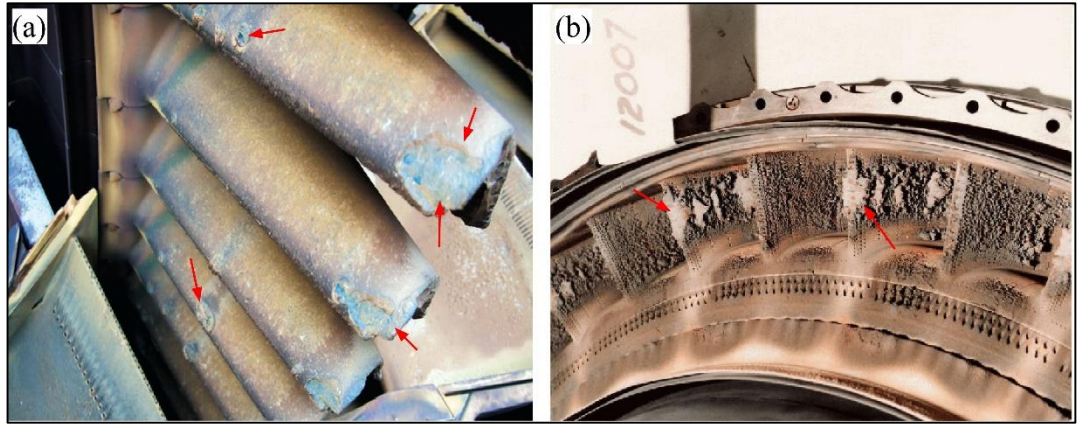


Şekil 2.11 : GZ'nin kristal yapıları (a) Florit ve (b) Proklor. V:oksijen boşluğu [49].

Tüm bu üstün özelliklerinin yanında GZ'nin, YSZ'den bir miktar daha düşük olan termal genleşme katsayısı (sırasıyla $10,4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ve $11,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) ve TGO tabakası ile reaksiyona girmesi sebebiyle termal çevrim ömrü düşüktür [11]. TGO ile reaksiyon sonucu GdAlO_3 gibi bileşikler oluşmakta ve zirkonyanın stabilitesi bozulmaktadır. Dolayısı ile farklı bileşimler ve/veya kaplama tasarımları kullanılarak, GZ'nin termal çevrim dayanımının iyileştirilmesi gerekmektedir. Diğer yandan literatürde bu konudaki bazı güncel çalışmalarda GZ kaplamanın yüzeyinde CMAS ile reaksiyonu sonucunda oluşan ve kalsiyum apatiti ($\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) olarak adlandırılan tabaka sayesinde uçucu toz ve kül ergiyiklerinin penetrasyonuna direnç gösterdiği belirlenmiştir [15, 16]. Ayrıca GZ'nin sıcak korozyon davranışının belirlenebilmesi için yapılan çalışmada, sıcak korozyon ürünü olan GdVO_4 'ün YSZ'de oluşan YVO_4 'e göre daha geç meydana geldiği sonucuna varılmıştır [22]. Bu sayede GZ kaplamalarda CMAS ve sıcak korozyonun sebep olacağı hasarlar minimum seviyedir.

3. TERMAL BARIYER KAPLAMALARDA HASAR MEKANİZMALARI

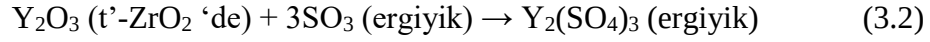
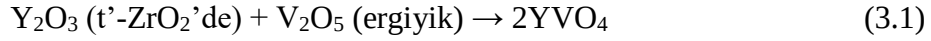
Birbirinden çok farklı fiziksel, mekanik ve termal özelliklere sahip olan ve temel olarak altlık, bağ katmanı, TGO tabakası ve seramik üst katman olmak üzere dört farklı dinamik katmandan oluşan TBK sistemi; çalışma koşulları altında yüksek sıcaklığın etkisiyle aktif olan ekstrem şartlara maruz kalır. Bu yüzden türbinli motorların türbin kanatları ve yanma odası gibi yüksek sıcaklığa maruz kalan bölümlerindeki TBK sisteminde delaminasyon ve dökülme ile sonuçlanan çok farklı hasar mekanizmaları mevcuttur (Şekil 3.1 a ve b). Bunlardan önemli olanları aşağıda alt başlıklar halinde özetlenmiştir [48].



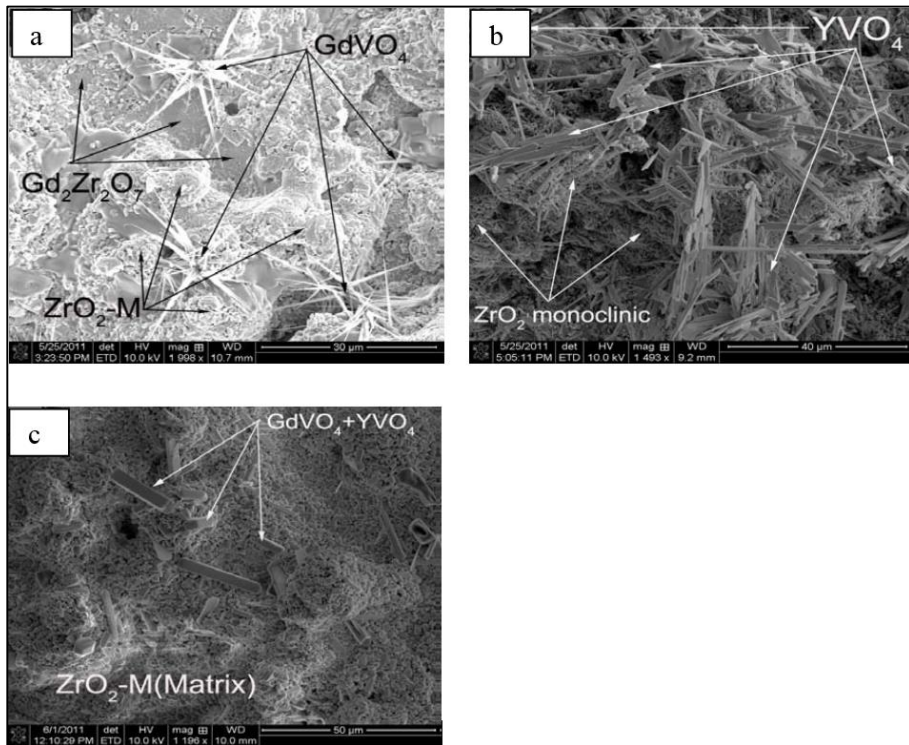
Şekil 3.1 : Türbin kanatları üzerindeki kaplamalarda (a) sıcak korozyon [50] ve (b) volkanik kül ile oluşan hasarlar [51].

3.1 Sıcak Korozyon

Türbin yakıt kirliliklerinden kaynaklı metal tuzları TBK ile reaksiyona girerek sıcak korozyon ortamında itriya ile stabilize edilerek kararlı hale getirilmiş zirkonyanın bu kararlılığını negatif yönde etkilemektedir. Özellikle kalitesiz yakıtta bulunan Na, S ve V gibi empüriteler, türbin kanadı yüzeyinde düşük sıcaklıklarda (950 °C) ergiyen Na_2SO_4 ve V_2O_5 tuzlarının oluşumuna yol açmaktadır. Bu tuzlar TBK yüzeyinde ergiyerek, reaksiyon 3.1 ve 3.2'ye göre, porozitelere penetre olur ve böylece kaplamadaki zirkonyanın stabilizasyonunu engelleyerek; tetragonal veya kübik fazın monoklinik faza dönüşmesine neden olmaktadır.

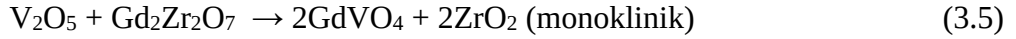
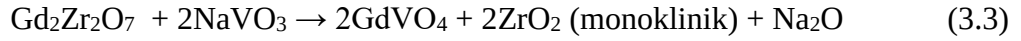
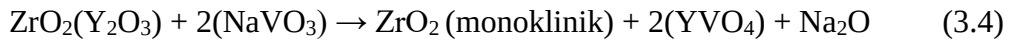


GZ esaslı TBKların sıcak korozyon dayanımı YSZ ile karşılaştırıldığında daha iyi seviyededir. Habibi ve ekibi [22] GZ, YSZ ve GZ+YSZ kompozit kaplamaların sıcak korozyon dayanımını değerlendirmek amacıyla çalışmalar yapmıştır. Bunun için Ni-esaslı altlık üzerine HVOF ile bağ katmanı (150µm) ve ardından APS yöntemiyle YSZ, GZ ve %50 GZ+%50 YSZ kompozit seramik üst katmanlar (~300 µm) üretilmiştir. Sıcak korozyon dayanımlarını belirlemek amacıyla numune yüzeylerine 20 mg/cm² olacak şekilde N₂SO₄+V₂O₅ çözeltisi jel şeklinde tatbik edilmiştir. Ardından numuneler 1050 °C'de fırına yerleştirilmiş ve 4 saat bekletilerek soğutulmuş ve bu işlem dokuz kez tekrarlanmıştır. Kaplamalardaki bozulmaları tespit edebilmek için mikroyapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2 a, b ve c'de sırasıyla GZ, YSZ ve GZ+YSZ kaplamaların sıcak korozyon testi sonrası yüzeylerinden alınan taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri verilmiştir. Şekil 3.2 a'da bazı bölgelerin bozulmadan kaldığı görülürken b'de yüzeyin tamamen bozulduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 3.2 : (a) GZ, (b) YSZ ve (c) %50GZ+%50YSZ termal bariyer kaplamaların sıcak korozyon testi sonrası yüzey görüntüsü [22].

Faz karakterizasyonları sayesinde GZ'li numunelerin yüzeyinde sıcak korozyon ürünleri olan $GdVO_4$ kristalleri ve YSZ'li numunelerde ise YVO_4 kristallerinin oluştuğu belirlenmiştir. Reaksiyon 3.3 – 3.5'deki denklemler ile bu ürünlerin oluştuğu tahmin edilmekle birlikte her durum ZrO_2 'nin kararlılığının bozulmasına sebep olmaktadır. Ancak Reaksiyon 3.3 ve 3.5 'deki $GdVO_4$ 'ün daha fazla bekletme sürelerinde ve çevrim sayılarında oluştuğu (YVO_4 ; 24 saat 6 çevrim, $GdVO_4$; 36 saat 9 çevrim, $1050^\circ C$) belirlenmiştir. Ayrıca termodinamik datalar $GdVO_4$ kristallerinin YVO_4 kristallerinden daha kararlı olduğunu göstermektedir. Bu durum $GdVO_4$ kristallerinin YVO_4 kristallerinden daha yavaş büyüyeceği anlamına gelmektedir.



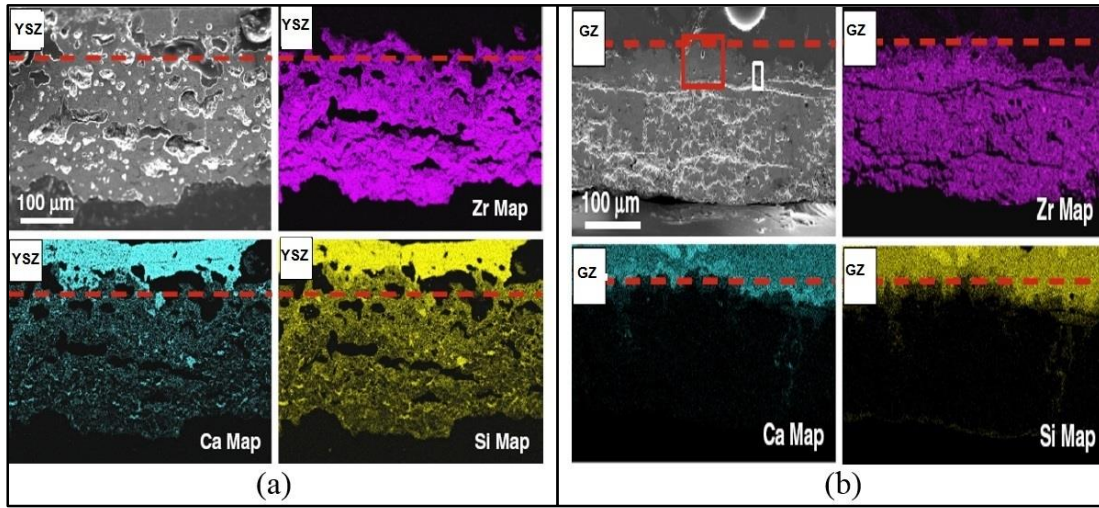
Sonuç olarak gadolinyum zirkonat esaslı termal bariyer kaplamaların sıcak korozyon dayanımının YSZ esaslı kaplamalardan daha iyi olduğu ispatlanmıştır.

3.2 Kalsiyum-Magnezyum-Alüminyum-Silikat (CMAS)

CMAS, silika içeren uçucu toz, kum veya volkanik küller olarak tanımlanır. Genel olarak silikaca zengin olmakla beraber bileşimleri farklıdır ve TBK'lar için büyük bir problem teşkil etmektedirler. Türbin motoruna havadan çekilen CMAS, motorun yüksek sıcaklık bölgelerinde ($>1000^\circ C$) sıvı faza geçerler ve kaplamaların mikro boşluklarına penatre olurlar [13, 16, 17, 22, 23, 49]. Soğuma esnasında katılaşırlarken, altlıkla arasındaki termal genleşme farkından dolayı, kaplamada yüksek oranda gerilmeye ve sonuç olarak hasara neden olurlar.

Bu konu üzerine farklı çalışmalar yapan Drexler ve diğ. [16], Ni-esalı süper alaşım üzerine APS yöntemiyle YSZ ve GZ TBK'ları $200\text{ }\mu m$ kalınlığında başarılı bir şekilde üretmişlerdir. Üretilen numunelerde CMAS/TBK etkileşimini belirlemek ve sonuçları değerlendirmek amacıyla bazı çalışmalar yapmışlardır. CMAS'ı simüle etmek için SiO_2 , $CaCO_3$, MgO , Al_2O_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 ve Fe_2O_3 tozlarını sırasıyla molar olarak % 50, 38, 5, 4, 1, 1, 1 oranlarında karıştırmış ve bu karışımı fırında eritip döktükten sonra öğütücüde öğütmüşlerdir. Ardından 0,5 gram toz ile 0,75 ml etanol karıştırılıp jel kıvamına getirilmiş ve üretilen kaplamaların yüzeyine 35 mg/cm^2 jel olacak şekilde

uygulanmıştır. Numuneler bu şekilde 1200 °C'lik fırında 24 ve 168 saat ısıtılma maruz tutulmuşlardır. Isıl işlem sonrası numuneler kesilerek parlatılmış ve kesit görüntülerinin SEM incelemeleri yapılmıştır. Şekil 3.3'de verilen element dağılım haritalarından da anlaşılabacağı üzere GZ kaplamalarda YSZ'ye göre büyük bir avantaj vardır. Özellikle Ca ve Si'un GZ'de penetre olamadığı yüzeyde tutulduğu anlaşılmaktadır. Penetrasyona gösterilen bu direncin, GZ ve CMAS arasında yüksek sıcaklıktaki etkileşim sonucu yüzeyde oluşan $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ formundaki kalsiyum apatiti olarak adlandırılan fazdan kaynaklandığı açıklanmıştır. Oluşan bu faz, yüzeyi tamamen kaplayarak CMAS penetrasyonuna izin vermemektedir. YSZ'de ise tam penetrasyon söz konusudur. Bu durum çalışma esnasında YSZ'nin genleşme toleransını sınırlayarak kısa sürede kopma ve dökülmelere neden olacaktır.



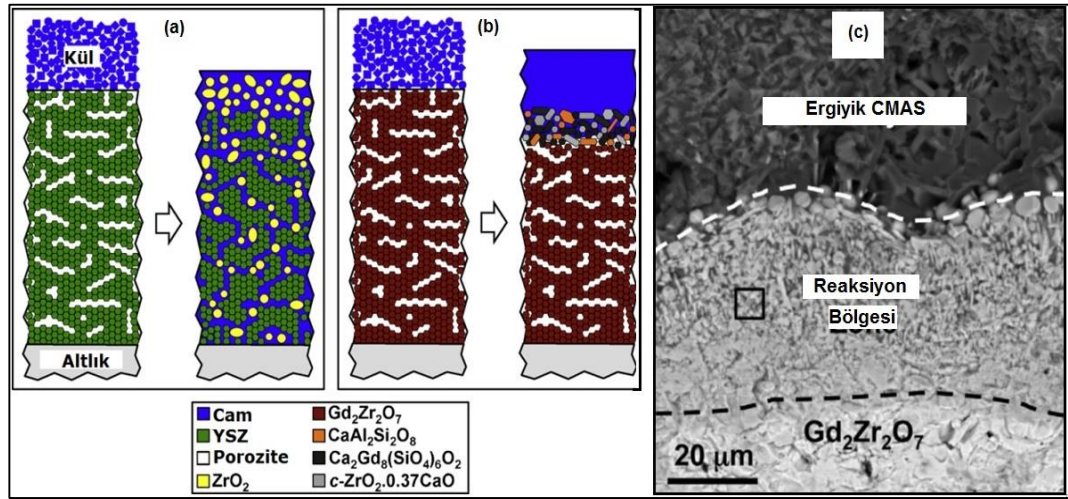
Şekil 3.3 : (a) APS ile üretilmiş 7YSZ TBC yüzeyine 1200°C'de 24 saat süre sonucunda CMAS penetrasyonu, (b) APS ile üretilmiş GZ TBC yüzeyine 1200°C'de 24 saat süre sonucunda CMAS penetrasyonu [16].

Andrew ve arkadaşları [15], CMAS ile YSZ ve GZ kaplamalar arasındaki muhtemel kimyasal etkileşimler üzerine çalışma yapmışlardır. Bunun için araştırmacılar APS kullanarak Ni-esaslı süper alaşım yüzeyini 7YSZ ve GZ tozları ile kaplanmışlardır. Kaplama kalınlıkları yaklaşık 200 µm'dir. CMAS dayanımlarını belirlemek için Çizelge 3.1'de bileşimi verilen ticari uçucu kül ve kum kullanılmıştır. Ayrıca bu tabloda Eyjafjallajökull volkanı ve CMAS kumu için de bileşimler verilmiştir. 72 saat etanolde yaşı öğütülen kumun ergime sıcaklığının 1180 °C olduğu DTA analizi ile belirlenmiştir. Her bir numune yüzeyine 35 mg/cm² olacak şekilde jel halindeki kum uygulanmış ve 1200 °C'de 24 saat bekletilmiştir.

Çizelge 3.1 : Ticari uçucu ve volkanik kül ile Eyjafjallajökull volkanı küllerinin kimyasal bileşimi [15].

Ağ.%	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MgO	SO ₃	TiO ₂	SrO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅
Uçucu kül	29,7	25,4	14,8	14,7	5,1	3,6	1,8	1,1	1,1	0,9	0,8	0,6	0,2
Volkanik kül	58,0	5,5	9,8	14,9	-	2,3	-	1,8	-	0,2	1,8	5,0	0,5
CMAS kum	49,7	35,3	2,4	6,7	-	3,3	-	-	-	-	1,6	1,0	-

Araştırmacılar [15], genel mekanizmayı tanımlayabilmek için Şekil 3.4 a ve b'deki şematik çizimi kullanmışlardır. Şekil 3.4 a'da CMAS, YSZ kaplamadaki porozitelere penatre olurken, Şekil 3.4 b'de görüldüğü gibi GZ kaplamanın yüzeyinde oluşan apatit fazı sayesinde penetrasyona izin verilmemektedir. Şekil 3.4 c'deki yüksek büyütmede alınan SEM kesit görüntüsünden ergiyip katılmış uçucu kül, reaksiyon bölgesi ve temiz bölge olarak adlandırılan penetrosyonun olmadığı GZ bölgesi olmak üzere üç farklı bölgenin varlığından söz etmek mümkündür. Araştırmacılar yaptıkları X-ışını difraksiyonu (XRD) incelemeleri sonucu üst tabaka ve reaksiyon bölgesinde penetrasyonu önleyen Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂ (apatit) ve CaAl₂Si₂O₈ (anorthit) fazlarının olduğunu doğrulamışlardır.



Şekil 3.4 : (a) 7YSZ ve (b) GZ ile CMAS etkileşimini tanımlayan şematik kesit görüntüsü. (c) 1200°C'de GZ TBK ile CMAS etkileşimi sonrası SEM mikroyapı kesit görüntüsü [15].

Reaksiyon tabakasının oluşum mekanizması ve kaplamaya etkisi şu şekilde tanımlanmaktadır [16];

- 1- Yüksek sıcaklıkta ergiyik haldeki CMAS camı lokal olarak TBK içerisindeki GZ tanelerini ıslatır.

- 2- Ergiyik CMAS camısı yapısı ile ıslanan GZ bazı bölgelerde CMAS ile birleşir.
- 3- CMAS'ın GZ'ce zengin bölgeleri reaksiyonu tetikleyerek camısı yapı $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ kristalin formuna dönüşür.
- 4- Bu faz yüzeyi kapatarak (sealing) daha fazla ergiyiğin penetre olmasını engeller.

Sonuç olarak literatürdeki bu çalışmalar gadolinyum zirkonat esaslı termal bariyer kaplamaların CMAS dayanımlarının YSZ esaslı TBKlara göre daha iyi olduğunu göstermektedir.

3.3 Erozyon ve Yabancı Obje Hasarı (FOD)

Bu problem, bir şekilde türbin motoru içerisine giren; motor aşınma parçacıklarının (örneğin: termal olarak aşınarak kopmuş TBK partikülleri) ve motor tarafından üretilen parçacıkların (örneğin: yanma esnasında oluşan karbon partikülleri) TBK üzerinde sebep olduğu hasardır. 2 μm 'den daha küçük partiküller genellikle çok az bir hasara sebep olurken; 2 μm 'den büyük 20 μm 'den küçük olan partiküller TBK yüzeyinde aşınmaya sebep olur. Erozyon aşınma hasarının derinliği TBK'nın yüzeyinden itibaren 10-20 μm 'dir [35].

3.4 Termal Çevrim/Termal Şok

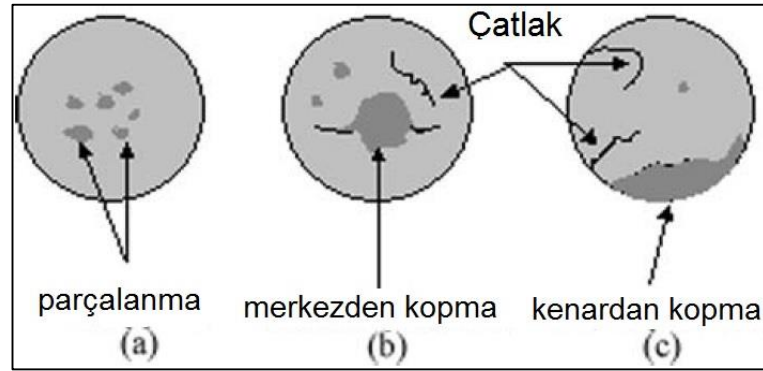
Genellikle termal çevrim, TBKların hasarında en etkin olan temel mekanizmadır. Aynı malzemenin termal çevrim hasarında;

- (1) üretim yöntemi (APS ve EB-PVD mikroyapı, morfoloji ve fiziksel özellikler bakımından farklılıklar sergiler),
- (2) bağ katmanı malzemesi (MCrAlY ve Pt-alüminat esaslı bağ katmanı malzemeleri ile üretilmiş kaplamalarda TGO katmanı karakteristikleri farklıdır) ve
- (3) TBK'nın kullanım yeri (uçak jet motoru veya enerji üretim santrallerinde kullanım)

açısından farklı mekanizmalar söz konusudur. Örneğin uçak jet motorunda kullanılan TBK daha fazla sayıda termal çevrime maruz kalırken güç üretim sistemlerinin türbin motorlarında kullanılanlar daha az sayıda termal çevrim şartlarında çalışır.

TBK'daki termal çevrim hasar prosesi; çatlak oluşumu, çatlakların birleşmesi ve çatlakların ilerlemesi olmak üzere üç adımda gerçekleşir. İlk olarak küçük çatlaklar TGO bölgesine yakın yerlerde çekirdeklenir. Bu bölgelerde yükselen çekme gerilmesi nedeniyle çekirdeklenen küçük çatlaklar birleşir ve ilerler. Devam eden termal çevrimlerle kaplamada ayrılmalar meydana gelir [35].

Liu ve diğ. [53], termal şok esnasında TBKlarda meydana gelen hasar modlarını üç farklı sistem ile açıklamaktadırlar (Şekil 3.5). Bunlardan birincisi parçalanma (küçük parçalar halinde kaplamanın orta kısımlarının ayrılması, hasar derinliği 50µm) merkezden ayrılma (yüzey çatlakları ve büyük parçaların merkezden kopması), kenardan ayrılma (seramik üst katmanın kenar bölgelerinden büyük parçaların koparak hasarın iç kısımlara doğru ilerlemesi) şeklindedir. TBKlarda termal şok esnasında en çok karşılaşılan hasarın “kenardan kopma” olduğu belirtilmektedir.



Şekil 3.5 : Termal şok testinde hasar modlarının şematik gösterimi [53].

4. TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ, TASARIMLARI VE MODİFİKASYONU

Termal bariyer kaplamaların üretiminde, temel olarak atmosferik plazma sprej kaplama ve elektron demeti ile kimyasal buhar biriktirme (EB-PVD) olmak üzere iki teknik kullanılmaktadır. Her iki yöntemle elde edilen kaplamalar mikroyapı yönünden birbirinden farklıdır. Dolayısı ile yöntemin değiştirilmesiyle TBK açısından önemli olan bazı özellikler de değişmektedir. İşlem kolaylığı, maliyet ve düşük termal iletkenlik karakteristiği ile termal spreyleme teknikleri ön plana çıkarken, EB-PVD yöntemiyle üretilen kaplamalarda ise düşük yüzey pürüzlülüğü ve yüksek termal şok direnci elde edilen önemli özelliklerdendir [33]. HVOF tekniği ise genellikle bağ katmanının üretiminde kullanılmaktadır.

Kaplamanın termal yalıtım özelliğini arttırmak ve termal çevrim ömrünü iyileştirmek adına çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirmeli tasarımlar önemlidir. Ayrıca lazer ile yüzey modifikasyonu da termal çevrim ömrünün geliştirilmesi, yüzey pürüzlülüğünün azaltılması, CMAS ve sıcak korozyon direncinin artırılmasında etkilidir.

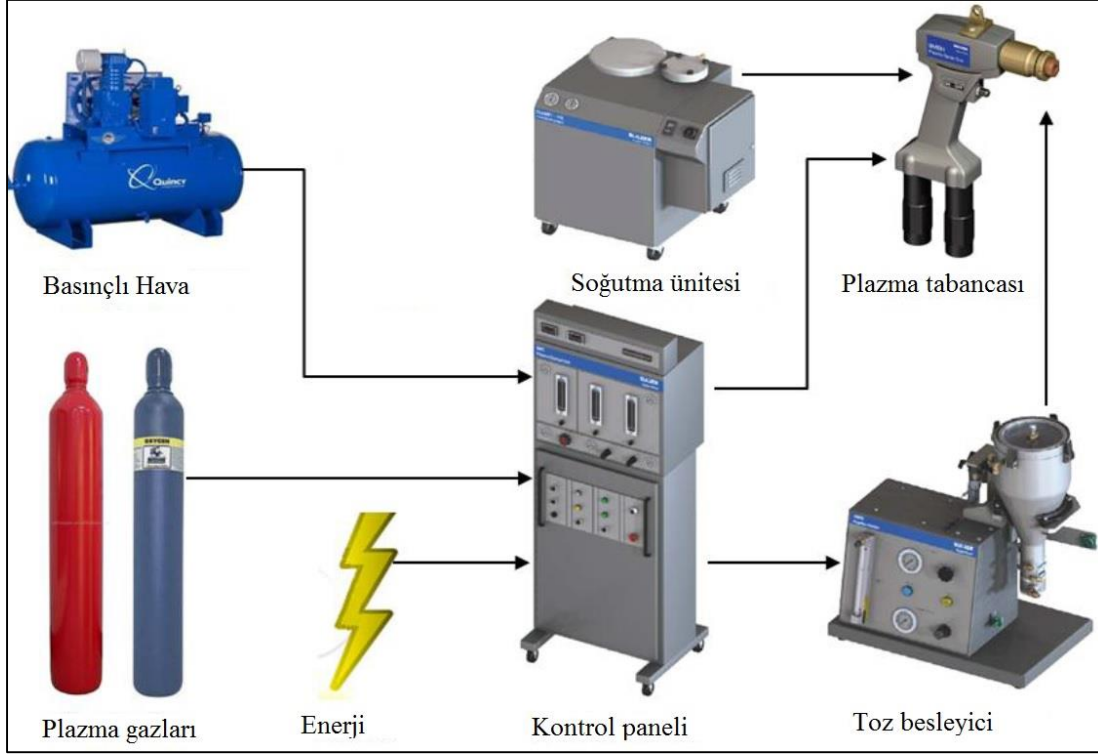
4.1 Termal Bariyer Kaplama Üretim Yöntemleri

Termal bariyer kaplama sisteminin üretilmesinde literatürde çok sayıda yöntem mevcuttur. Ancak uygulamada ekonomiklik, proses kolaylığı, yatırım maliyeti ve hem büyük boyutlu hem de karmaşık şekilli parçaların kaplanması uygun olmaları gibi sebeplerle en çok APS, EB-PVD ve HVOF teknikleri tercih edilmektedir.

4.1.1 Atmosferik plazma sprej kaplama (APS)

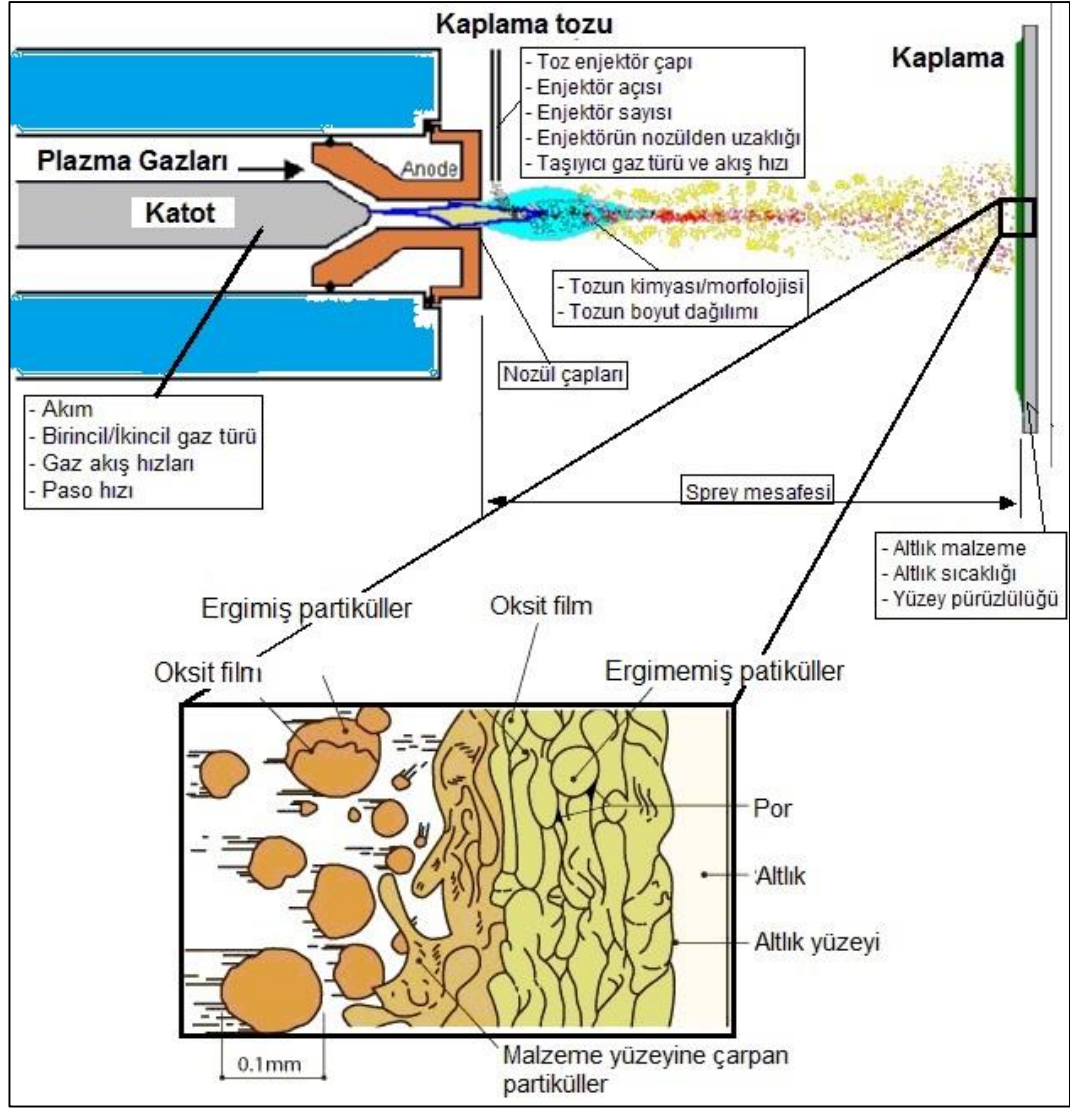
Genel olarak bir atmosferik plazma sprej kaplama sistemi; plazma gazları ve akımın ayarlandığı “kontrol paneli”, tabancaya uygun miktarda tozun sürekli ve sabit bir hızda iletilmesinin sağlayan “toz besleme” ünitesi, tabancanın soğutulmasını sağlayan “soğutma ünitesi” ve plazma alevinin oluşturulduğu “plazma tabancası”ndan meydana gelmektedir (Şekil 4.1). Bu teknikte, plazma tabancası içinden proses gazları

(genellikle argon, azot, hidrojen veya helyum); anot (nozül) ve katot (elektrot) arasındaki yüksek frekanslı arkta geçerken iyonize olur sıcak plazma gaz halini alır. Oluşan plazma jetinin ısısı 16.600 °C'lere kadar çıkabilir.



Şekil 4.1 : Plazma sprej kaplama sistemi [35].

Plazma gaz bulutu üzerine, genellikle toz formunda ve taşıyıcı bir gaz yardımıyla enjekte edilen kaplama malzemesi ergir ve damlacık halinde (droplet) hedefteki kaplanacak metalik malzemeye doğru yüksek hızda ivmelenir. Yüzeye ilk çarpan parçacıklar yüzeydeki boşluklara nüfuz ederek yüksek hızda katılaşır ($\sim 10^6$ °C s⁻¹) ve “splat” olarak tanımlanan bir şekil alırlar. Damlacıkların akışı devam ettikçe altlık üzerinde yeni splat lamelleri oluşarak sürekli bir kalınlık artışı olur. Oluşan kaplama tabakası heterojen bir morfolojidedir [2, 5, 33]. Plazma tabancasının şematik gösterimi, bazı sprej parametreleri ve kaplama morfolojisi Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 : Plazma tabancası, bazı spreylere parametreleri ve kaplama morfolojisi [33, 54].

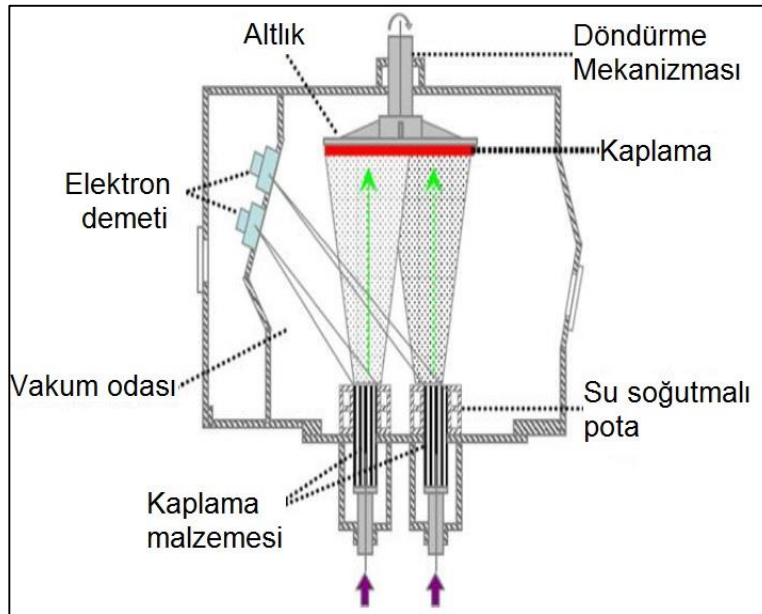
Atmosferik Plazma Spreyleme, termal spreylere yöntemleri arasında düşük termal iletkenliğe sahip seramik malzemelerin kaplanabilmesinde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Ergime noktası yüksek olan malzemeler (seramikler gibi) bu yöntem ile spreylenebilir. Genellikle gaz türbinlerinin yanma odaları ve palelerinde kullanılan metalik malzemelere APS tekniği ile TBK uygulanır. Bu proses ile üretilen kaplamaların kalınlığı 300 ile 1500 μm arasında değişebilmektedir [5, 33].

APS tekniği ile elde edilen TBKların mikroyapısı proses parametrelerine bağlıdır. Üretilen kaplama genellikle splatlar arası çatlaklar ve küresel gözenekler içermektedir. Ayrıca morfolojide, soğuma sırasında meydana gelen termal kalıntı gerilmelerden kaynaklanan kaplama yüzeyine dik, çatlaklar da bulunmaktadır. Bu mikroyapı kusurları APS tekniği ile üretilmiş kaplamaların karakteristik özelliğidir.

Mikroyapıdaki gözenek ve splatler arası paralel çatlaklar kaplamanın düşük termal iletkenliğe sahip olmasını sağlamaktadır. Söz konusu gözenekler ve çatlaklar fonon ayırıcı bölgeler olarak davranarak termal bir direnç meydana getirir. APS ile üretilmiş YSZ seramik katmanın termal iletkenlik değeri yoğun YSZ'nin yaklaşık yarısı kadardır. Bunun yanında, kaplama yüzeyine dik çatlaklar, kaplamanın genişip daralabilmesi için uygun boşluklar oluşturarak termal şok dayanımını olumlu yönde geliştirirken; mekanik dayanımını zayıflatmaktadır [33].

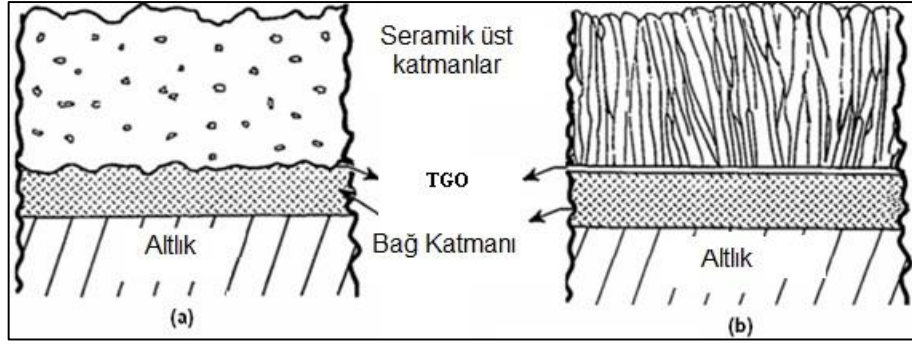
4.1.2 Elektron demeti ile kimyasal buhar biriktirme (EB-PVD)

EB-PVD yönteminde genel olarak bir elektron demeti, su ile soğutulmakta olan pota içinde bulunan kaplama malzemesi üzerine yönlendirilerek; malzemenin buharlaştırılması ve döndürülen altlık malzemesi üzerinde biriktirilmesi hedeflenir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3 : EB-PVD kaplama tekniğinin şematik gösterimi [48].

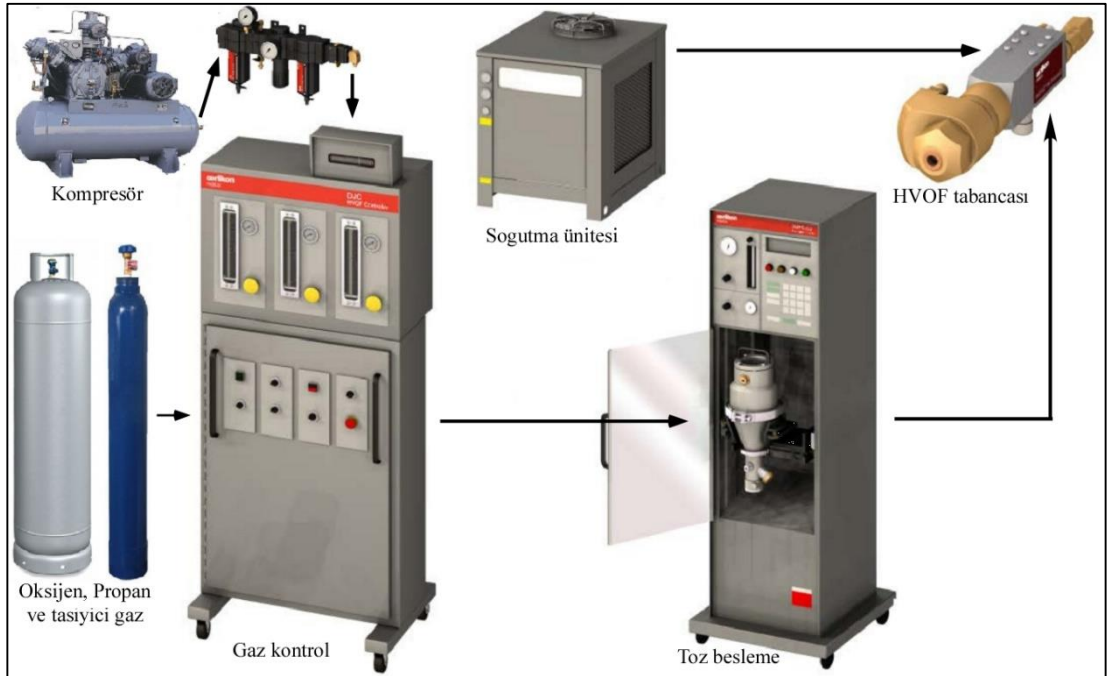
EB-PVD yöntemiyle üretilmiş kaplamaların mikroyapı morfolojileri, Şekil 4.4 a ve b' de görüldüğü gibi, APS yöntemiyle üretilen kaplama morfolojilerinden farklıdır. EB-PVD ile elde edilen TBKlar, birbirinden bağımsız olarak gelişen kolonlara bağlı olarak, yüksek bir deformasyon toleransı sergilerken, APS ile elde edilen kaplamalar çok daha düşük bir termal iletkenlik değerine sahiptir [1, 2].



Şekil 4.4 : (a) APS ve (b) EB-PVD yöntemiyle üretilmiş TBKların karakteristik mikroyapısı [55].

4.1.3 Yüksek hızlı oksijen yakıt (HVOF) spreyleme yöntemi

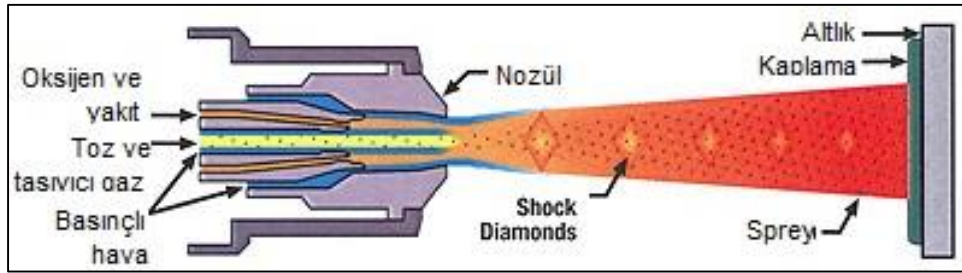
Bir HVOF kaplama sistemi temel olarak sisteme gelen gazların debisinin ayarlandığı “gaz kontrol” ünitesi, tabancaya beslenen toz miktarının kontrol altında tutulmasını sağlayan “toz besleme ünitesi”, sisteme gerekli basınçta havayı sağlayan “kompresör”, tabancanın soğutulmasının sağlayan “soğutma ünitesi” ve sistemin en kritik unsuru olan gaz karışımının yakılarak tozların püskürtüldüğü “HVOF tabancası”ndan oluşmaktadır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5 : HVOF kaplama sistemi [56].

Şekil 4.6 ‘daki şematik gösterimden de anlaşılacağı üzere, bir HVOF tabancasında yanma odasına beslenen yüksek hacimdeki oksijen ve yakıt burada yanar ve 8 ile 30 cm uzunluğundaki nozülün geçerek torçun namlusundan çıkar. Yüksek sıcaklıktaki

yanma (maksimum 2200 °C) ile birlikte oluşan gaz akış hızı 1525 ile 1825 m/sn arasında değişmektedir. Torç çıkışında ulaşılan ses üstü hız ve akışın genleşmesi, genleşme-sıkıştırma dalgaları ve “shock diamonds” oluşumuna yol açar. Alevin oluşturulması için gaz haldeki oksijenin yanında yanıcı olarak etilen, propilen, propan ve doğal gaz gibi hidrokarbonlar kullanılmaktadır. 20-120 gr/dk aralığında bir hızla beslenebilen kaplamada partiküllerin boyutları 4-45 mikron arasında olabilmektedir. Proses esnasında spreyleme mesafesi 150 ile 300 mm aralığında olmalıdır. Taşıyıcı gaz olarak azot ve argon kullanılmaktadır [31].



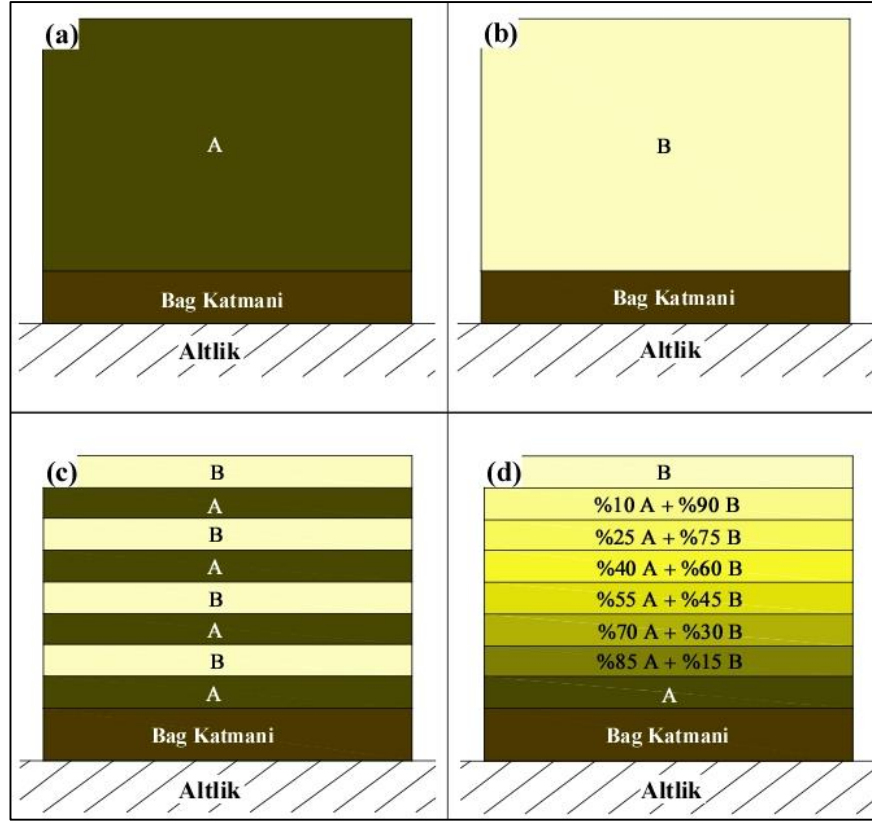
Şekil 4.6 : HVOF sisteminin şematik gösterimi [57].

HVOF ile sağlanan gaz hızı, alev ya da plazma spreylemeye göre daha yüksek olduğundan partikül hızı da yüksektir. Dolayısı ile kaplamanın yoğunluğu ve yapışması plazma spreyleme yöntemine göre daha iyidir. Çünkü kaplanacak partiküller yüzeye hızla çarparak deforme olmakta ve mekanik olarak bağlanarak yüksek yoğunluklu kaplamalar elde edilebilmektedir. Bunun yanında alev sıcaklığının daha düşük olması partiküllerin ergime ve oksidasyon derecesini de düşürmektedir [5].

4.2 Termal Bariyer Kaplama Tasarımları

4.2.1 Çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlar

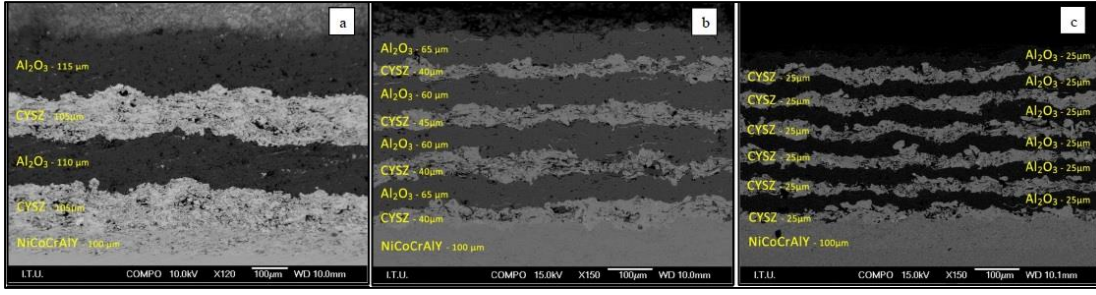
Nadir element zirkonatları gibi yeni nesil termal bariyer kaplamaların uygulanmasındaki temel problem bu malzemelerin düşük tokluğa ve altlık ile yüksek oranda termal genleşme uyumsuzluğuna sahip olmalarıdır. Dolayısı ile YSZ esaslı TBKlardan daha düşük termal çevrim ömrüne sahiptirler. Bu problemin üstesinden gelebilmek için çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş kaplama tasarımları geliştirilmiştir. Bu sayede altlık ile kaplama malzemesi arasındaki termal ve mekanik özellik farklılıkları etkin bir şekilde azaltılabilir. Şekil 4.7’de çok katman ve fonksiyonel derecelendirme konseptinin şematik olarak gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.7 : Çok tabakalı ve fonksiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplamanın şematik gösterimi (a) tek katmanlı (malzeme-A), (b) tek katmanlı (malzeme-B), (c) çok katmanlı (8 katman) ve (d) fonksiyonel derecelendirilmiş (8 katman) tasarımlar.

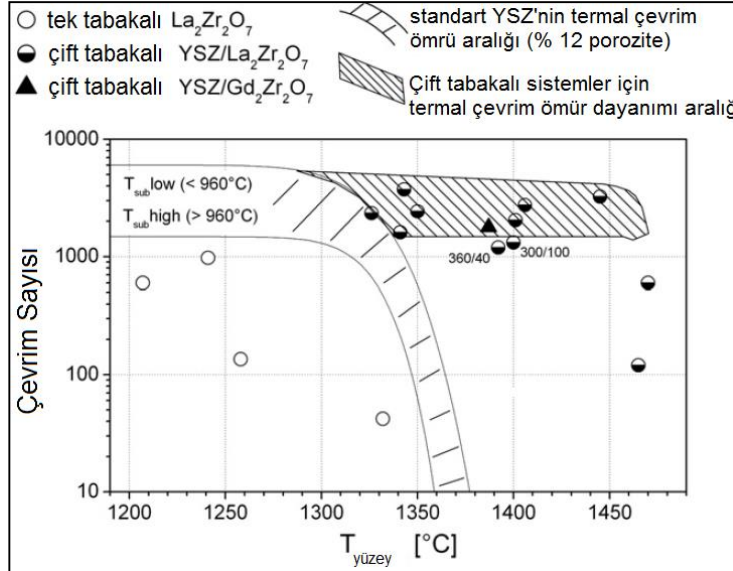
Literatürdeki çalışmalarda, çok tabakalı ve fonksiyonel derecelendirme tasarımlarıyla üretilen termal bariyer kaplamaların termal şok ömrünün iyileştiği belirtilmiştir [5, 27, 45]. Bunun yanında çok tabakalı ve fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımların, tabakalar arasındaki ara yüzeylerden dolayı, ısı iletkenlik değerleri düşük ve oksidasyon dirençleri ise yüksek olmaktadır. Temel prensip farklı özelliklere sahip iki malzeme ile iki ya da daha fazla tabakanın oluşturulmasıdır.

CYSZ+Al₂O₃ tozları kullanılarak üretilen çok katmanlı termal bariyer kaplamaların mikroyapı fotoğrafları Şekil 4.8 a, b ve c’de görülmektedir [5]. Bu mikroyapıda koyu renkli bölgelerin Al₂O₃ katmanı açık renkli bölgelerin ise CYSZ katmanı olduğu belirlenmiştir. 4, 8 ve 12 katman olarak üretilen CYSZ+Al₂O₃ çok katmanlı numunelerde katman sayısının artışına bağlı olarak kaplamaların kopma dayanımının 5,4 MPa’dan 10,1 MPa değerlerine yükseldiği anlaşılmıştır.



Şekil 4.8 : Çok katmanlı CYSZ/Al₂O₃ TBKların mikroyapısı (a) 4, (b) 8 ve (c) 12 katmanlı [5].

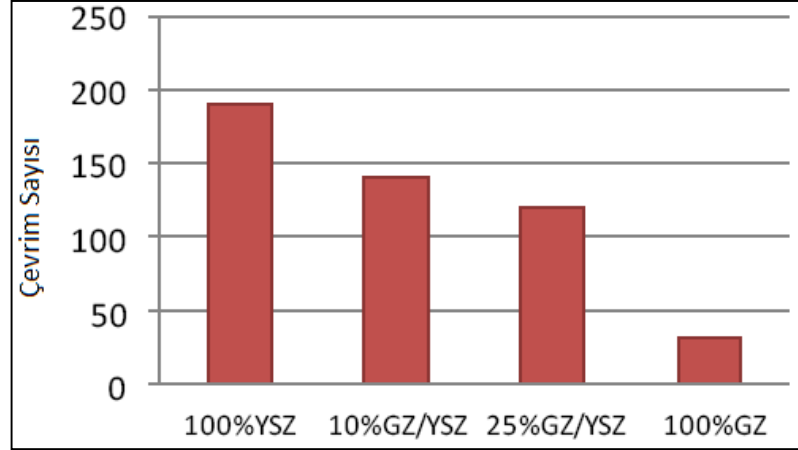
Farklı yüzey sıcaklıklarında çift katmanlı ve tek katmanlı TBKlara ait termal çevrim ömrü deneyi sonuçlarına ait grafiksel gösterim Şekil 4.9’da verilmiştir [12]. Buna göre, tek ve çift katmanlı sistemler karşılaştırıldığında, çift tabakalı sistemlerin 1350 °C'nin üzerinde daha iyi termal çevrim ömrüne sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.9 : Standart ve çok tabakalı termal bariyer kaplamaların farklı yüzey sıcaklıklarına göre termal çevrim ömürleri [12].

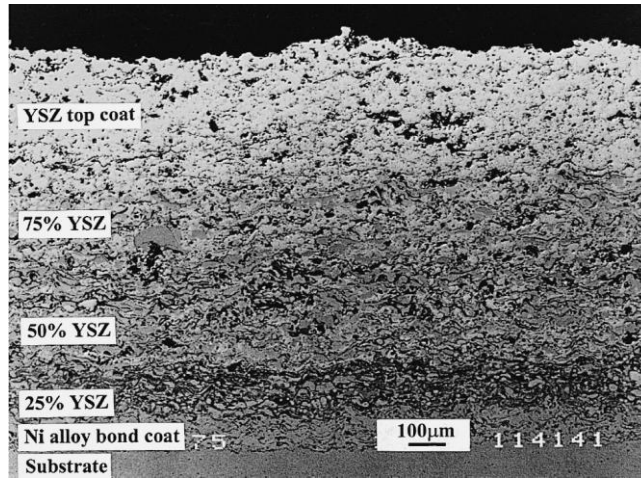
Mensah ve diğ. [23], APS yöntemi ile 600 μm kalınlıkta ürettiği GZ/YSZ çift katmanlı kaplamaları termal çevrim ömrü açısından karakterize etmiştir. Üretilen çift katmanlı kaplamaların en üst katman kompozisyonları 10%GZ+YSZ ve 25%GZ+YSZ şeklindedir. Ayrıca sadece YSZ ve GZ ‘den oluşan tek katmanlı referans kaplamalar da üretilmiştir. Termal çevrim deneyi için, programlanabilir fırında 1100 °C'ye 30 dakikada ısıtma, 60 dakika bekleme ve 27 °C'ye 15 dakikada soğuma şeklinde bir ısı işlem çevrimi ile çalışılmıştır. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamaların termal çevrim ömrü tek katmanlı GZ kaplamaya göre

iyilemiştir. Tek katmanlı GZ kaplamaların termal çevrim ömrünün düşük olmasının sebeplerinden birisi de GZ ile TGO tabakasının reaksiyonu sonucu arayüzeyde $GdAlO_3$ gibi arafazların oluşmasıdır. Bu durum ZrO_2 'nin destabilize olmasına yol açmaktadır [13].



Şekil 4.10 : Fonksiyonel derecelendirilmiş YSZ, GZ/YSZ ve GZ TBKların termal çevrim ömrü, 1100°C, [23].

Başka bir çalışmada [58] araştırmacılar, YSZ/NiCoCrAlY çift katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş TBKları APS yöntemiyle üretmişlerdir (Şekil 4.11). Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda çift katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamaların bağ mukavemetleri sırasıyla 9 ve 18 MPa olarak ölçülmüştür. 1300 °C'ye ısıtma ve oda sıcaklığına soğutma şeklinde gerçekleştirilen termal çevrim deneyleri sonucunda ise fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamaların (90 çevrim); çift katmanlı kaplamalardan (15 çevrim) altı kat daha dayanıklı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.11 : Fonksiyonel derecelendirme yöntemiyle üretilmiş kaplamanın kesit mikroyapısı [58].

Sonuç olarak çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirme yöntemiyle üretilmiş kaplamalar sayesinde bileşenlerin ısıl genleşme özellikleri farklı seviyelerde dengelenmekte ve özellikle nadir element zirkonatı esaslı katmanın TGO tabakası ile temasını engellenerek termal çevrim dayanımları iyileştirilmektedir.

4.3 Termal bariyer kaplamaların yüzey modifikasyonları

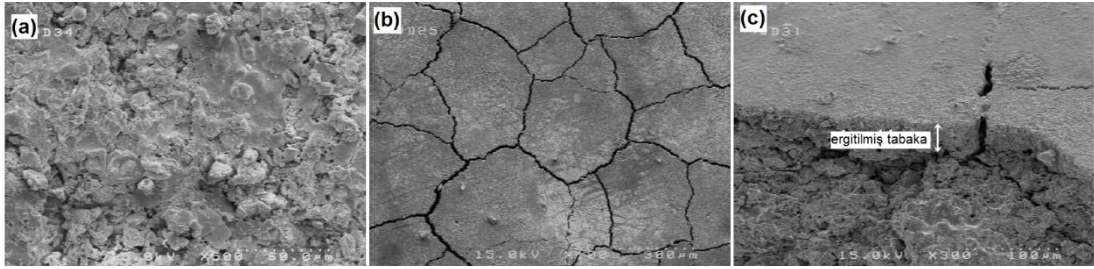
Poroziteli bir mikroyapı plazma spreyleme ile elde edilen TBKların karakteristiğidir. Bu poroziteler, ergimemiş partiküllere, yetersiz seviyede partikül besleme hızına, ergimiş partiküllerin altlık malzemeye çarpma esnasındaki parçalanmasına, spreyleme açısı nedeniyle oluşan gölgeleme efektine ve partiküller arasında sıkışan gazlara bağlı olarak oluşmaktadır. TBKlarda bu porozitelerin, termal gerilmeleri giderici ve termal iletkenliği düşürücü bir etkisi vardır ve bu yönüyle arzu edilmektedir. Ancak yüzeye açık olan bu porozitelerin varlığı, kaplama içerisine doğru, korozif ergiyik ve oksijen penetrasyonuna izin vermektedir [31]. Özellikle sıcak korozyon hasarının temel nedeni pürüzlü karakteristiği olan APS kaplama yüzeyinden kaynaklanan spesifik yüzey alanı ile ilgilidir. Yüksek pürüzlülük değeri; reaksiyona giren yüzey alanının artışı ve bu da kaplamanın sıcak korozyondan daha fazla etkilenmesi anlamına gelmektedir. Bu problemlerin çözümü için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemlerdeki temel mantık kaplama bünyesindeki porozitelerin varlığına izin vererek sadece kaplama yüzeyini ince, yoğun ve pürüzsüz bir tabaka haline dönüştürmektir.

TBKlara yüzey modifikasyonu için çeşitli prosesler denemiş olup; literatürde en çok çalışılan ve uygulama açısından en pratik ve geçerli yöntem lazer ışını ile yüzey ergitmedir. Lazer ışını ile yüzey ergitme haricinde; kapatıcı (sealant) ile emdirme, sol-jel, sıcak izostatik pres ve CVD ile ince film kaplama gibi çeşitli yöntemler de bulunmaktadır.

4.3.1 Lazer ışını ile yüzey modifikasyonu

Lazer ışını kullanarak TBKların yüzey modifikasyonuna yönelik çalışmaların yaklaşık on yıllık bir geçmişi vardır [31, 44]. Lazer ile yüzey modifikasyonu işlemi sonrasında kaplamanın yüzey pürüzlülüğü önemli derecede azalmaktadır. Bu sayede kaplamanın, reaksiyon ürünleri ile etkileşime girecek, spesifik yüzey alanı azalırken sıcak korozyon direnci artar [31, 43, 44, 55–60]. Ayrıca lazer parametrelerine bağlı olarak yüzeyde kontrollü bir şekilde segmente olmuş çatlak ağının yanı sıra sütunsal ve porozitesiz bir

yapı oluşur. Porozitesiz yapı sayesinde özellikle CMAS reaksiyon ürünlerinin kaplamaya penatre olması engellenir. Segmente olmuş çatlaklar ve sütunsal yapı ile kaplamadaki, termal gerilmeler azalarak termal çevrim ömrü iyileşir. Pidani ve diğ. [45], CYSZ esaslı TBKların yüzeyini lazer ışını ile modifikasyon işlemine tabi tutmuş ve kaplama yüzey morfolojisinin değiştiğini belirlemişlerdir (Şekil 4.12). Araştırmacılar, tarama hızı, lazer gücü ve frenkası gibi parametrelerin segmente olmuş çatlak ağının yapısını değiştirmekte etkili olduğunu rapor etmektedirler.



Şekil 4.12 : (a) Spreylenmiş kaplama yüzeyi, (b) lazer ışını ile yüzey modifikasyon sonrası çatlak ağı ve (c) lazer ışını ile yüzeyi modifiye edilmiş kaplamanın kesit mikroyapısı [45].

Batista ve çalışma grubu [57, 58] da segmente olmuş çatlak ağı yoğunluğunun ve yapısının lazer parametreleri ile ilişkili olduğunu belirlemiştir. Dolayısı ile lazer yüzey modifikasyon yöntemi ile kaplama yüzeyinde ince bir tabaka halinde kontrollü çatlak ağı yapısı elde etmek mümkündür. Bu segmente olmuş kontrollü çatlak ağı yapısı kaplamada servis şartlarında oluşan termal gerilmeleri absorbe ederek termal çevrim performansını iyileştirir. Başka bir çalışmada [65] araştırmacılar, lazer yüzey ergitme ile kontrollü bir şekilde segmente çatlak ağı oluşturulmuş YSZ esaslı tek katmanlı TBKların 1100 °C’de gerçekleştirilen termal çevrim performansının yüzey modifiyesiz kaplamalardan iki kat daha fazla olduğunu belirlemişlerdir. Pidani ve diğerleri [44], tek katmanlı CYSZ TBKları APS tekniği ile üretmiş ve ardından kaplama yüzeylerini lazer ışını ile modifiye etmiştir. Modifikasyon işlemi sonrasında ise numuneler fırında 950 °C sıcaklığa kadar ısıtılarak bu sıcaklıkta 5 dakika beklenmiş ve suda soğutulmuştur. Bu sayede numunelerin termal şok dayanımı hakkında bilgi edinmeye çalışan araştırmacılar, plazma spreylenecek haliyle numunelerin 253 çevrim; lazer ile modifiye edilmiş numunelerin ise 309 çevrim dayandığını tespit etmişlerdir.

Lazer ışını ile yüzey modifikasyonun kaplamaya kazandırdığı diğer önemli özellik ise oksijen penetrasyonuna, sıcak korozyona ve CMAS ürünlerine karşı dayanımdır.

Önceki çalışmalarda [66], oksitlenme deneyi sonrası lazer yüzey modifikasyonlu numunede oluşan TGO katmanı kalınlığının modifikasyonsuz kaplamaya göre daha ince olduğu belirlenmiştir. Bilindiği üzere APS kaplamaların karakteristik özelliği olan mikroyapı kusurları ergimiş sıcak korozyon ve CMAS ürünlerinin kaplama içerisine penatre olmasına olanak tanıyarak hasara neden olur. Lazer ile modifikasyon sayesinde yüzeydeki açık mikro yapı kusurları elemine edilerek zararlı ürünlerin kaplama içerisine penatre olması önlenir. Ayrıca yüzey pürüzlülüğün azalması sayesinde sıcak korozyon ürünleri ile reaksiyona giren özgül yüzey alanında da azalma meydana geleceğinden kaplamanın sıcak korozyon dayanımı artmaktadır.

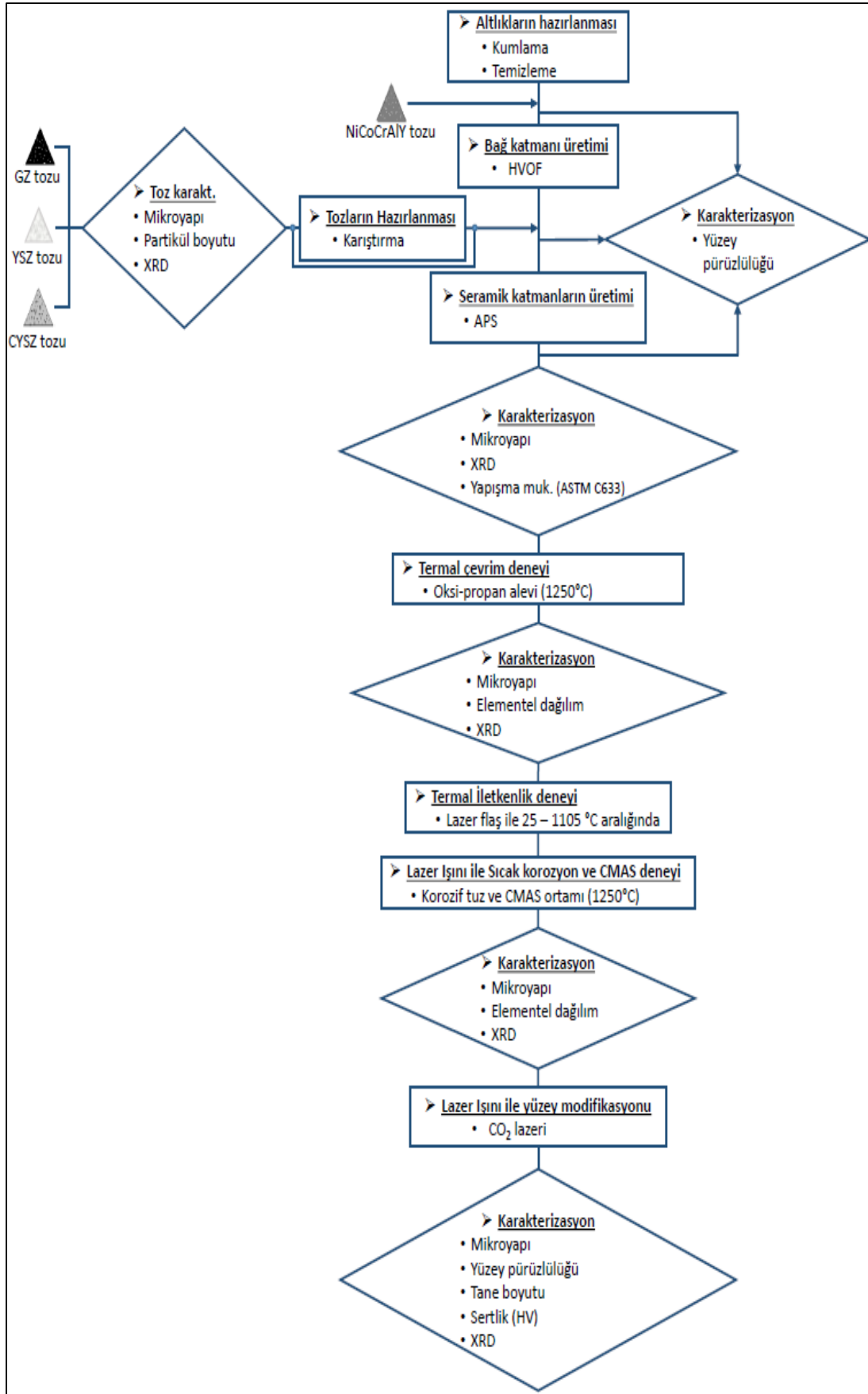
Tüm bunların yanında lazer ile yüzey modifikasyonu sonrasında TBK'nın yüzey sertliği de artmaktadır. Sertlikteki bu artış kaplamanın aşınmaya karşı direncini de arttırmaktadır. Lazer ile yüzey ergitme sonrası kaplamada sırasıyla meydana gelen değişimler aşağıdaki gibi özetlenebilir [31].

- Yüzeyde ince bir katman ($\sim 35\mu\text{m}$) tekrar ergimekte ve hızlı bir şekilde katılaşmaktadır.
- Hem tabaka içinde hem de yüzeye açık olarak bulunan poroziteler kapanmakta ve tabaka boyunca yoğunluk artışı meydana gelmektedir.
- Çok düşük pürüzlülük değerlerine sahip bir yüzey elde edilmektedir.
- Tabaka boyunca termal sprey kaplamaların karakteristik özelliği olan lamelli yapı kolonsal yapıya dönüşmektedir.
- Yüzeye dik ilerlemiş olan bir ağ şeklinde görünen ve termal sok direncini arttıran çatlak oluşumuna sebebiyet vermektedir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Deneysel Süreç ve Amaç

Kaplama öncesi prosesler, kaplama prosesi ve kaplama sonrası işlemler olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilen deneysel çalışmaların temel amacı; 2, 4, 8 ve 12 tabakadan oluşan GZ/CYSZ çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş TBK'ların üretimi ve sistematik bir şekilde karakterizasyonu şeklinde tanımlanabilir. Metalik altlıkların ve toz bileşimlerinin uygun hale getirilmesi işlemlerini kapsayan ön hazırlık çalışmaları sonrasında HVOF prosesi ile bağlanma katmanı ve APS prosesi ile de seramik üst katmanların üretimi gerçekleştirilmiştir. Çok katman ve fonksiyonel derecelendirme tasarımları şeklinde temel olarak iki farklı kaplama tipinin yanında tek katmanlı referans kaplamalar da üretilmiştir. Kaplamalar; INCONEL, paslanmaz çelik ve alüminyum olmak üzere üç farklı altlık üzerine üretilmiştir. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu kullanılarak tozların morfolojileri, kaplamaların kalınlıkları, porozite dağılımı ve katmanların birbirine bağlanma durumu belirlenmiştir. Kaplamaların yapışma mukavemeti ASTM-C633 standart test metoduna göre yapılmıştır. Termal iletkenlik deneyleri Lazer Flaş yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların termal çevrim performansının belirlenebilmesi için ise oksipropan alevinin ısı kaynağı olarak kullanıldığı bir torç sisteminden faydalanılmıştır. Kaplamaların sıcak korozyon ve CMAS dayanımları hakkında bilgi sahibi olabilmek için de lazer ışını kullanılarak oluşturulan deney sistemi kullanılmıştır. Ayrıca tek katmanlı GZ kaplamanın yüzeyi CO₂ lazeri ile modifiye edilerek uygun lazer parametrelerin belirlenmesinin yanında; mikroyapı, sertlik ve tane boyutu değişimine yönelik karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Başlangıç tozlarının, spreyleneşmiş, ısıtılmış çevrim uygulanmış, sıcak korozyon ve CMAS testlerine tabi tutulmuş numunelerin ve lazer ışını ile modifiye edilmiş kaplama yüzeylerinin faz analizi XRD yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Her bir karakterizasyon işlemi için farklı numune(ler) kullanılmıştır. Deneysel çalışmaların şematik akış diyagramı Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1 : Deneysel çalışmalara ait akış diyagramı.

Kaplamaların üretimi ve termal çevrim deneyleri İTÜ Plazma Sprey Kaplama laboratuvarında, sıcak korozyon ve CMAS deneyleri İTÜ Lazer Laboratuvarında ve diğer tüm deney ve karakterizasyonlar ise İTÜ Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyon laboratuvarında yürütülmüştür. Farklı karakterizasyon aşamalarında kullanılan ortak cihazların detaylı bilgilerini içeren listesi Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 : Kullanılan karakterizasyon cihazları.

Cihaz	Marka-Model	Amaç
X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF)	RIGAKU ZSX Primus II	Kimyasal analiz
Optik Profilometre	Veeco WYKO NT1100	Pürüzlülük
X-Işını Difraksiyon (XRD)	Rigaku MiniFlex	Faz analizi
Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)	JEOL JSM 7000F	Mikroyapı analizi

5.2 Deneylerde Kullanılan Malzemeler

5.2.1 Metalik altlık malzemeleri

Metalik altlık olarak AISI 321 kalite östenitik paslanmaz çelik, INCONEL 625 ve alüminyum olmak üzere üç farklı malzeme kullanılmıştır. Bu altlık malzemelerinin XRF cihazı kullanılarak belirlenen kimyasal kompozisyonu ve bazı fiziksel özellikleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

25,4 mm çap ve 2 mm kalınlığa sahip olan INCONEL 625 altlık üzerinde üretilen kaplama sistemi termal çevrim deneylerinde, aynı boyutlara sahip AISI 321 paslanmaz çelik altlık üzerine üretilen kaplama sistemi ise diğer tüm deney ve karakterizasyon proseslerinde kullanılmıştır. 15,8 mm çap ve 2 mm kalınlığa sahip alüminyum altlık üzerinde üretilen kaplama sistemleri de termal iletkenlik testlerinde kullanılmışlardır. Altlık boyutları, numunelerin test cihazlarında kullanılabilirliği ve standartlar dikkate alınarak belirlenmiştir ve lazer kesim tekniği ile plaka malzemedan çıkarılmıştır. INCONEL gaz türbin motorlarının yüksek sıcaklık bölgelerinde kullanılan ve yüzeyine TBK uygulanan bileşenidir. Dolayısı ile gerçek çalışma koşullarını en iyi şekilde simüle edebilmek adına termal çevrim performansı deneyine tabi tutulacak numuneler INCONEL altlık üzerine kaplanmıştır. Diğer testlerde kullanılan AISI 321 paslanmaz çelik alaşımının INCONEL’e göre düşük oksidasyon direncine sahip olması sayesinde daha hassas sonuçlar elde edileceği düşünülmüştür. Alüminyum altlık kullanılma sebebi ise alüminyumun NaOH çözeltisinde eriyebilmesinden

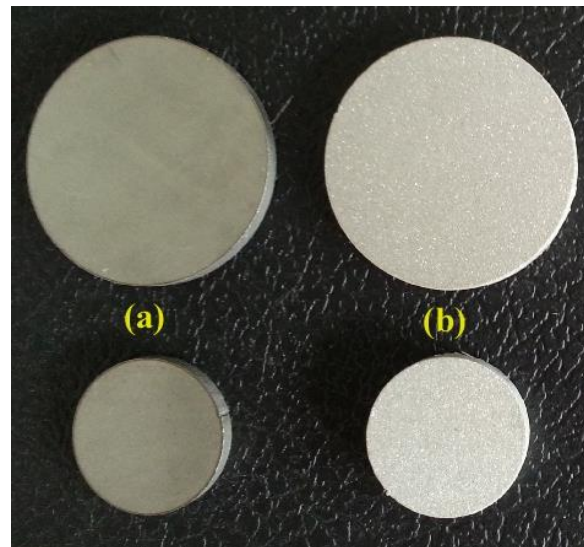
dolayıdır. Bu sayede termal iletkenlik testine tabi tutulacak kaplama sisteminde, sadece kaplama tabakasının termal iletkenliği ölçüleceği için alüminyum altlık NaOH çözeltisi içerisinde kaplamadan ayrılabilir.

Çizelge 5.2 : TBK’ların kaplandığı altlık malzemeleri ve özellikleri.

Altık	Kimyasal Bileşimi (ağ. %)	Termal İlet. (W/mK)	CTE ($10^{-6} K^{-1}$)
AISI 321	C 0,08, Cr 18, Fe 68, Mn 2, Ni 11, Si 1	16,1	18,0
INCONEL 625	Ni 63, Cr 20,6, Mo 7,9, Fe 4,3, Nb 3,2, Al 0,4, Mn 0,2, diğer 0,4	9,8	12,8
Alüminyum	Al 96,1, Mg 2,9, Fe 0,4, Si 0,2, Mn 0,1, diğer 0,3	-	-

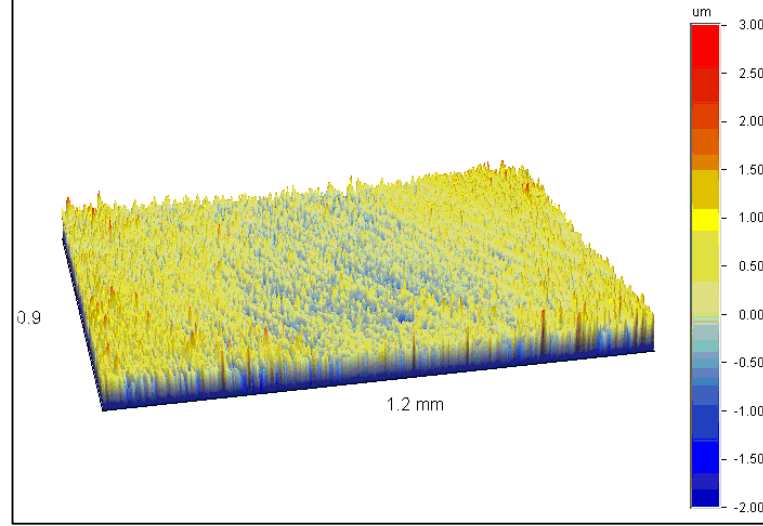
5.2.1.1 Altık malzemelerinin hazırlanması

Altık malzeme yüzeyinde kalan nem, toz, yağ ve oksit filmleri altık ile kaplama tabakası arasındaki bağ mukavemetini olumsuz yönde etkilemektedir [5]. Bu nedenle altlıklar aseton ile yıkanarak yüzeyindeki yağlar temizlenmiştir. Bölüm 2.2.1’de de bahsedildiği gibi, altık ile bağlanma katmanı arasında mekanik kilitlenmeyi sağlayarak kaplama tabakasının yapışma mukavemetini arttırmak için, altık yüzeyinde uygun bir pürüzlülük değeri arzu edilmektedir [5]. Bunun için altık yüzeyleri kumlama işlemine tabi tutulmuştur. Kumlama işleminde kum tabancası altık yüzeylerine dik ve yaklaşık 40 cm mesafeden 60 sn süreyle uygulanmıştır. Kumlama öncesi ve sonrası altık malzemelerinin fotoğrafları Şekil 5.2’de verilmiştir.

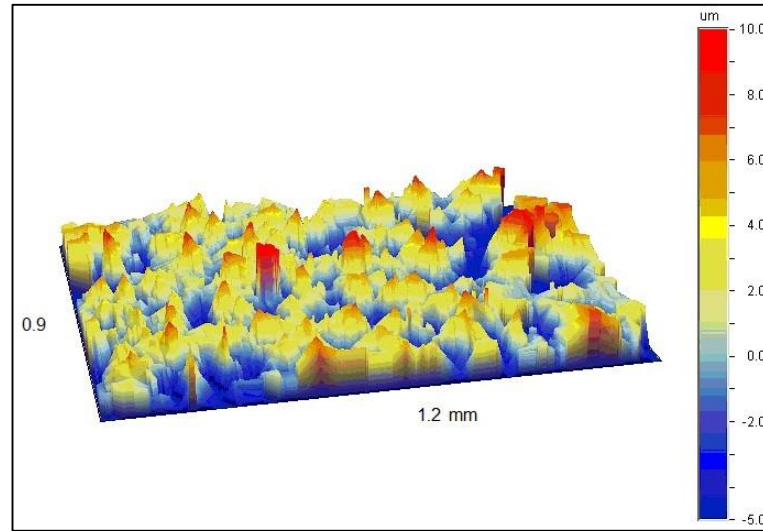


Şekil 5.2 : Altık malzemesinin kumlama öncesi ve sonrasındaki görünümü, (a) kumlama öncesi, (b) kumlama sonrası.

Altlık malzemelerin yüzey pürüzlülük değerlerinin belirlenebilmesi amacıyla optik profilometre cihazı kullanılarak ölçümler yapılmıştır. Altlıkların kumla öncesi ve kumlama sonrası yüzey profilleri sırasıyla Şekil 5.3 ve 5.4’de verilmiştir. Kumlama öncesi (R_a) $0,5 \mu\text{m}$ olan pürüzlülük değeri kumlama sonrasında $2,3 \mu\text{m}$ ‘ye yükselmiştir.



Şekil 5.3 : Altlık malzemenin kumlama öncesi yüzey profili



Şekil 5.4 : Altlık malzemenin kumlama sonrası yüzey profili

5.2.2 Kaplama tozları

Kaplama tozlarının morfolojileri ve tane boyut dağılımı yüksek hızlı oksî-yakıt ve plazma spreyleme proseslerini yakından ilgilendirmektedir. Uygun morfolojide, tane

boyut dağılımında ve akıcılıkta olmayan tozların proses esnasında nozülünden beslenmesi mümkün olmamaktadır.

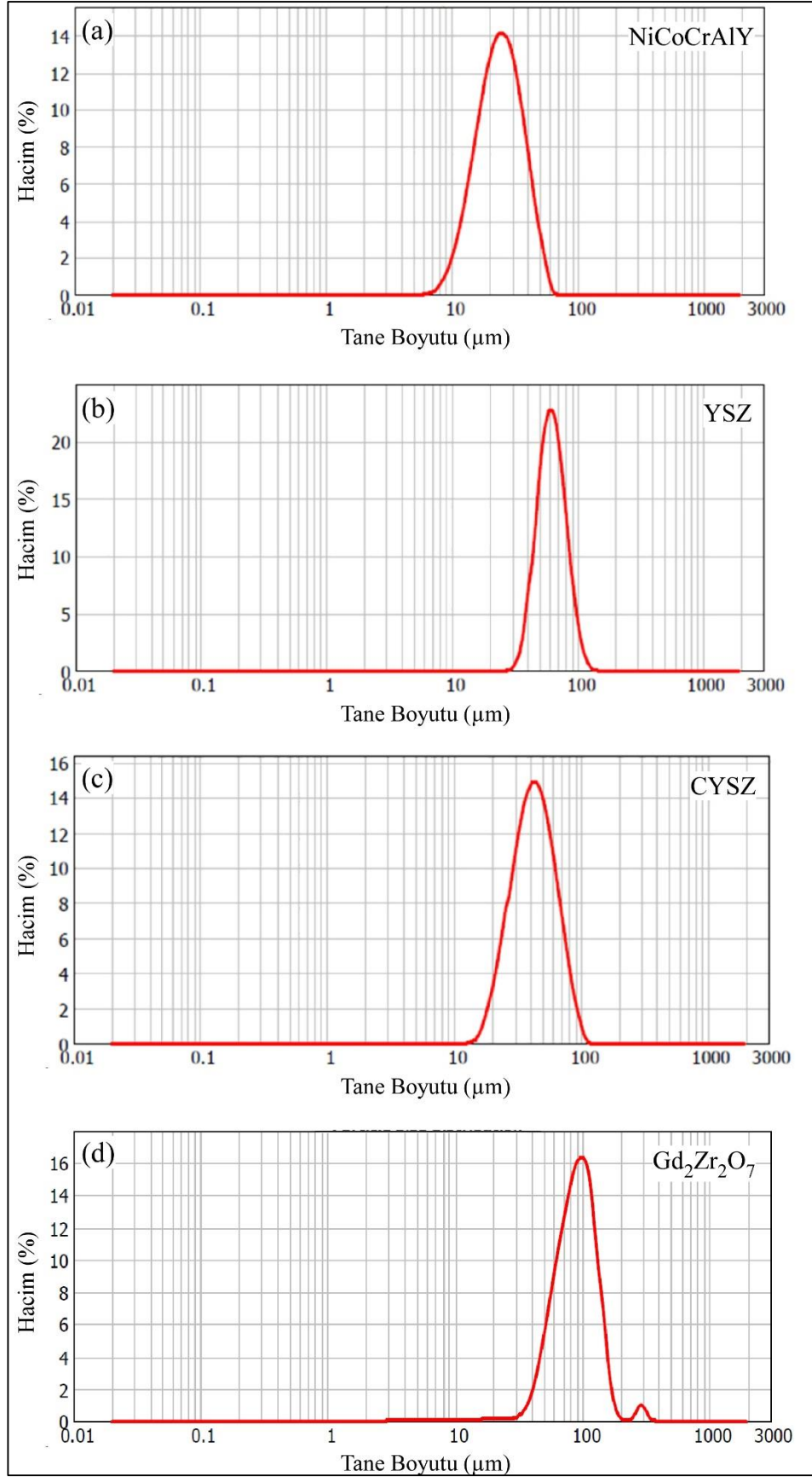
Bağ katmanı ve seramik üst katmanların üretiminde kullanılan başlangıç tozları Sulzer Metco (ABD) ve Treibacher (Avusturya) firmalarından temin edilmiştir. NiCoCrAlY tozu bağlanma katmanı üretiminde, seryum-itriya stabilize zirkonya ve gadolinyum zirkonat tozları ise seramik üst katmanların üretiminde kullanılmıştır. Çizelge 5.3’de bu tozların kimyasal yapısı, tane boyut aralığı ve morfolojisi verilmiştir. NiCoCrAlY ve CYSZ tozlarının kimyasal bileşimleri üretici firma tarafından sunulan verilerdir. $Gd_2Zr_2O_7$ tozu için ise üretici tarafından sunulan verinin haricinde XRF analizi yapılmış ve bileşimin uygun oranlarda olduğu anlaşılmıştır (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3 : Başlangıç tozlarının kimyasal bileşimi ve boyutu.

Malzeme	Üretici	Kimyasal yapısı	Toz boyutu
NiCoCrAlY (AMDRY997)	SulzerMetco	Ni 23Co 20Cr 8,5Al 4Ta 0,6Y	-37 μm Küresel
YSZ (Metco 204B-NS)	SulzerMetco	ZrO ₂ 8Y ₂ O ₃	-75+45 μm Küresel
CYSZ (Metco 205NS)	SulzerMetco	ZrO ₂ 24CeO ₂ 2,5Y ₂ O ₃	-90+16 μm Küresel
$Gd_2Zr_2O_7$	Treibacher	(ağ.%) Gd ₂ O ₃ 59.97, ZrO ₂ 39.11, HfO ₂ 0.82, Al ₂ O ₃ 0.07, Y ₂ O ₃ 0.03	-145+45 μm Açısal

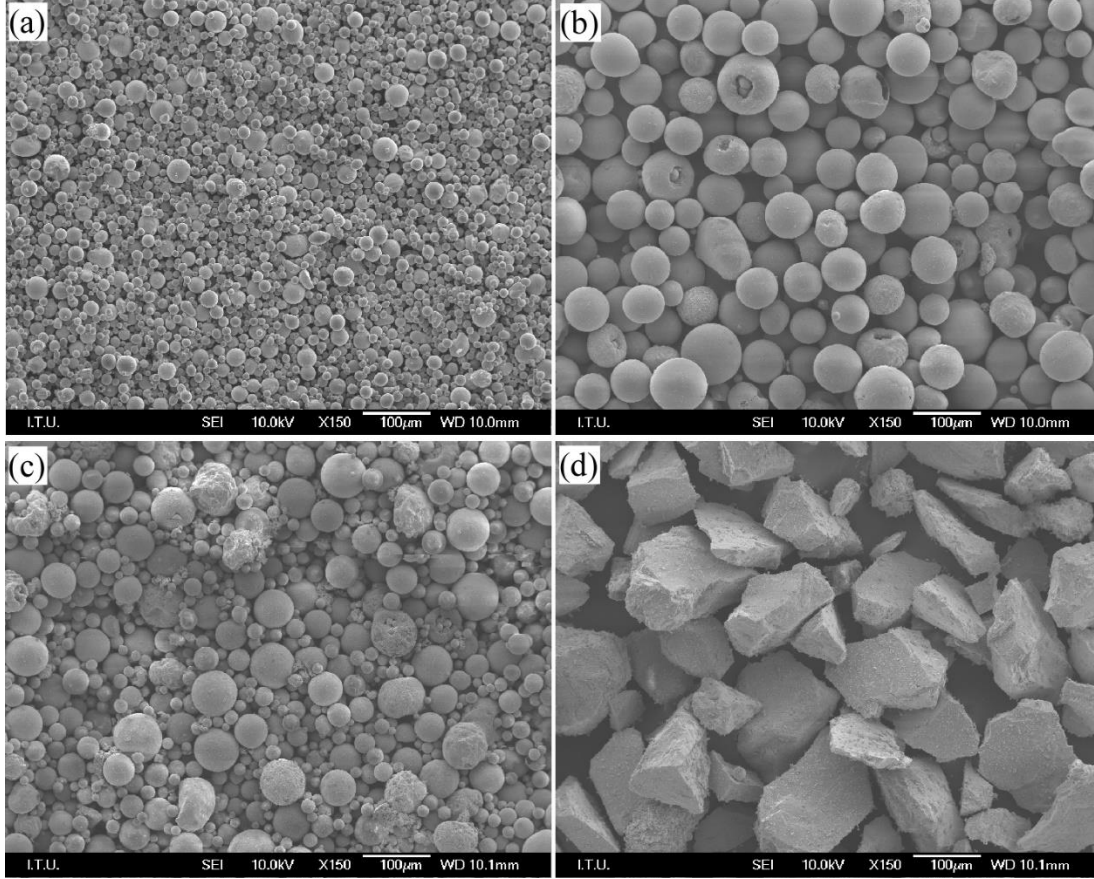
Başlangıç tozlarının tane boyut dağılımının belirlenebilmesi amacıyla *Mastersizer 2000* (Malvern Instruments) cihazında ölçümler yapılmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 5.5 a-d’de verilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen sonuçlara göre tozların genel olarak belirli bir aralıkta toplandığı ve plazma spreylemeye uygun olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca tozların d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerleriyle ilgili aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- NiCoCrAlY tozunun %10’u 13,7 μm , %50’si 24,4 μm ve %90’ı 40,2 μm ’dir.
- YSZ tozunun %10’u 44,5 μm , %50’si 62,1 μm ve %90’ı 87,2 μm ’dir.
- CYSZ tozunun %10’u 25,1 μm , %50’si 42,7 μm ve %90’ı 69,8 μm ’dir.
- $Gd_2Zr_2O_7$ tozunun ise %10’u 53,3 μm , %50’si 89,8 μm ve %90’ı 137,2 μm ’dir.



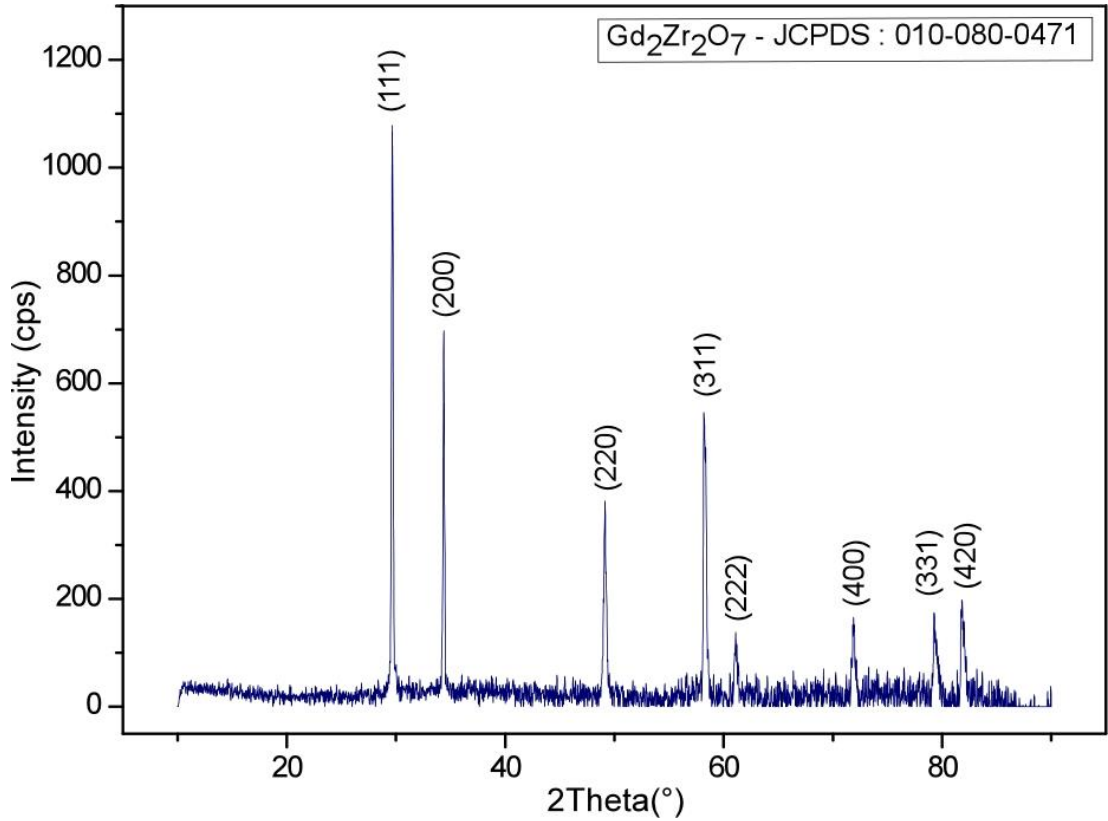
Şekil 5.5 : Başlangıç tozlarının tane boyut dağılımı. (a) NiCoCrAlY, (b) YSZ, (c) CYSZ ve (d) Gd₂Zr₂O₇.

Kaplama tozlarının morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu kullanılarak tozların yüzey görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 5.6 a-d). Görüntülerden de anlaşılacağı üzere NiCoCrAlY, YSZ ve CYSZ tozları küresel bir morfolojiye sahip iken $Gd_2Zr_2O_7$ tozu açısallı yapıdadır.



Şekil 5.6 : Başlangıç tozlarının taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, (a) NiCoCrAlY, (b) YSZ, (c) CYSZ ve (d) GZ.

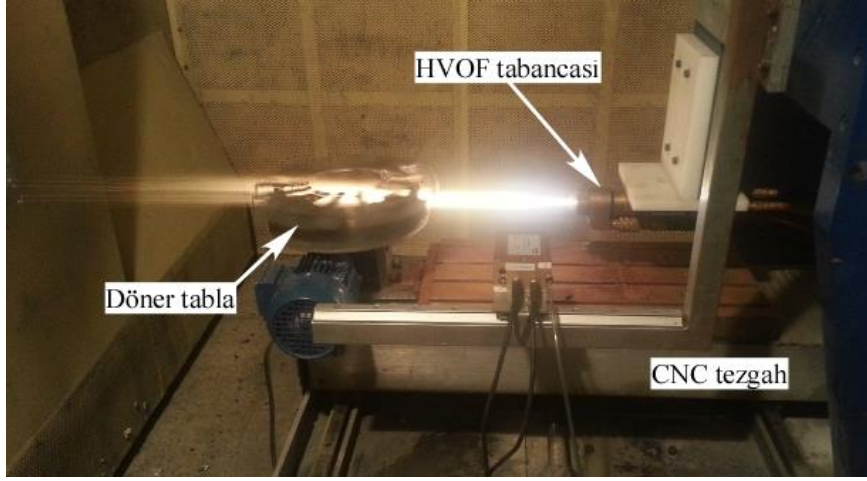
$Gd_2Zr_2O_7$ piroklör ve kübik florit tip faz yapılarından birine sahiptir. Temin edilen $Gd_2Zr_2O_7$ tozunun hangi faz yapısında olduğunun anlaşılabilmesi için XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen difraksiyon grafiği Şekil 5.7’de verilmiştir. Buna göre $Gd_2Zr_2O_7$ tozunun 010-080-0471 JCPDS kart numarasıyla Fm3m uzay grubu kübik-florit yapısında olduğu anlaşılmıştır. Çünkü XRD paterninde piroklör yapısının 2-Theta $14,5^\circ$, 37° ve $44,6^\circ$ ’lerdeki sırasıyla (111), (331) ve (511) karakteristik refleksiyon pikleri gözlenmemektedir.



Şekil 5.7 : Gd₂Zr₂O₇ tozunun XRD grafiği.

5.3 Bağlanma Katmanının Üretimi

Metalik altlığı oksidasyondan korumak, sistemdeki termal genleşme farklılıklarını dengelemek ve en önemlisi de seramik üst katmanın altlık yüzeyine yapışmasını sağlamak için, altlık ile seramik üst katman arasına, metal esaslı bir ara bağlanma veya yapışma katmanı uygulanmaktadır. Bu tabakanın kompozisyonunda bulunan Cr, Al ve Y elementleri sayesinde oluşan kararlı oksitler altlığın oksidasyon direncini artırır [2, 3]. Bu çalışmada bağlanma katmanı malzemesi olarak Amdry 997 kodlu NiCoCrAlY esaslı toz kullanılmıştır. Bu tozlar İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği altyapısında bulunan Termal Sprey Laboratuvarındaki HVOF (*Sulzer Metco DJ-2700*) kaplama sistemi sayesinde altlık yüzeyine kaplanmıştır. İTÜ Termal Sprey Laboratuvarındaki HVOF kaplama sistemi Şekil 5.8’de verilmiştir. Hem bağ katmanı ve hem de seramik üst katmanların üretimi esnasında tüm numunelerin aynı özelliklere sahip olacak şekilde üretilmesi için, üzerine 16 adet numune monte edilebilen döner tabla ve 3-eksenli CNC tezgah kullanılmıştır. Tabanca CNC tezgahın düşey ekseninde hareket edebilmektedir. Bu sayede numunelerin dönme hızı ve tabancanın ilerleme hızları (paso) bilgisayar vasıtasıyla kontrol edilebilmektedir.



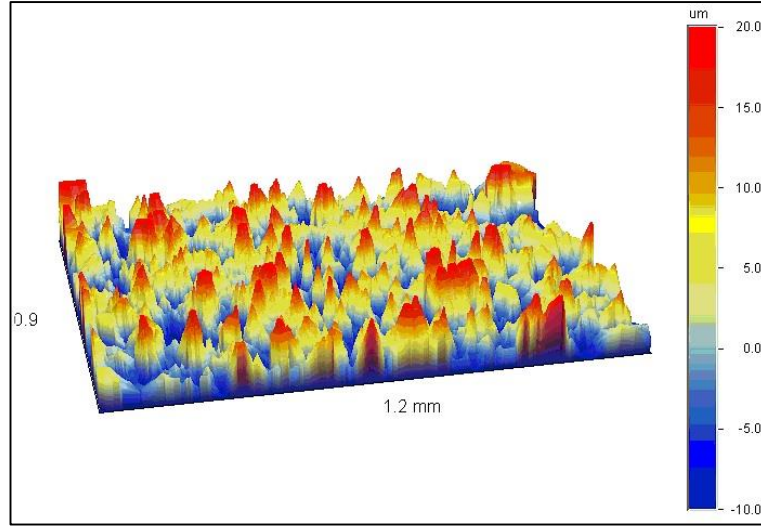
Şekil 5.8 : HVOF tabancası, CNC tezgah ve numune tutucusu.

HVOF sisteminde hava, propan ve oksijen gaz karışımı kullanılarak üretilen bağlanma katmanları için seçilen üretim parametreleri Çizelge 5.4’de verilmiştir. Bağlanma katmanı kalınlığının arzu edilen değer olan $90 \pm 15 \mu\text{m}$ değerine ulaşması için metal altlık yüzeyine 12 paso HVOF işlemi uygulanmıştır. Bu çalışmada bağlanma katmanının kalınlığı herhangi bir deney parametresi olarak değerlendirilmediği için, numunelerin tamamında aynı bağlanma katmanı kalınlığı değeri elde edilmeye çalışılmıştır.

Çizelge 5.4 : Bağ katmanı üretimi için HVOF parametreleri.

Parametre	NiCoCrAlY (HVOF)
Propan (scfh)	40
Oksijen (scfh)	24
Hava (scfh)	50
Toz besleme hızı (lb/dak)	7,4
Sprey mesafesi (cm)	25
Tabla dönüş hızı (Hz)	50
Spreyleme açısı (°)	90

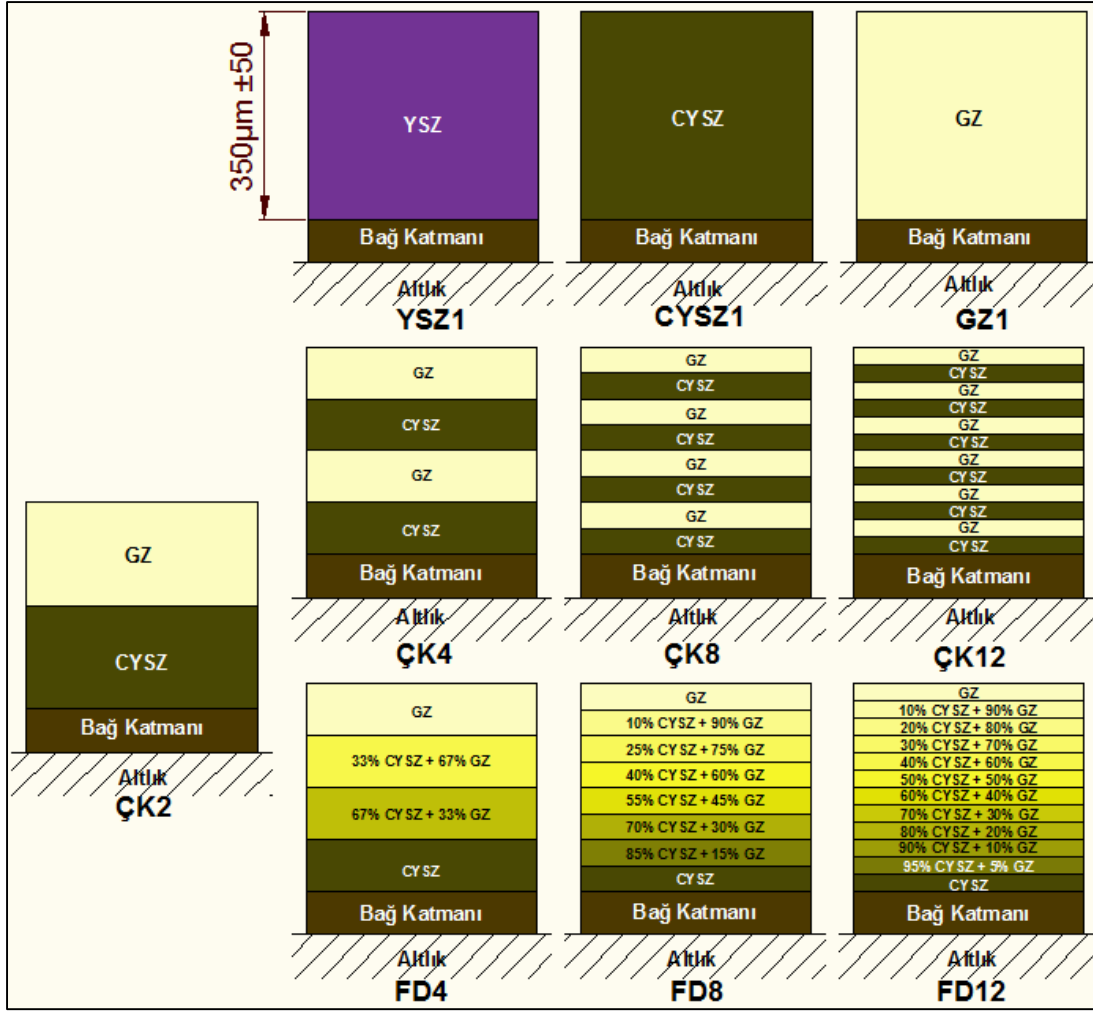
Bağlanma katmanının kumlanmış metalik altlık üzerinde üretimi sonrası yüzey pürüzlülüğünde meydana gelen değişimi belirlemek amacıyla tekrar pürüzlülük analizi yapılmış ve elde edilen yüzey profili Şekil 5.9’da verilmiştir. Buna göre bağlanma katmanı yüzeyinin pürüzlülük değeri $6,1 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Bu pürüzlülük değerleri seramik üst katmanların APS yöntemiyle bağlanma katmanı üzerine uygulanabilmesi için yeterli seviyededir [67].



Şekil 5.9 : Bağlanma katmanı uygulanmış yüzeyin profili.

5.4 Seramik Üst Katman için Kaplama Tasarımları ve Tozların Hazırlanması

Seramik üst katmanların üretiminde çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirme tasarımları kullanılmıştır. Tek katmanlı kaplamaların yanı sıra; GZ ve CYSZ katmanlarından oluşan çok katmanlı (ÇK) ve GZ ile CYSZ tozlarının her katmandaki farklı oranda bileşimi ile elde edilen fonksiyonel derecelendirilmiş (FD) 2, 4, 8 ve 12 tabakadan oluşan kaplama tasarımlarının şematik gösterimi Şekil 5.10'da ve bu tasarımlara verilen numune kodları Çizelge 5.5'de verilmiştir. GZ, CYSZ ve YSZ esaslı tek katmandan oluşan kaplamaların da deneylerde referans teşkil etmesi amaçlanmıştır. Çok katmanlı seramik üst katmanlar, bağlanma katmanından sonra sırasıyla CYSZ ve GZ tozlarının spreyleneceğiyle oluşturulmuş ve en üst katmanlar GZ olacak olacak şekilde tasarlanmıştır. Fonksiyonel derecelendirme tasarımlarında ise yine bağ katmanından sonra CYSZ tozları spreylenecek bir katman oluşturulmuş ve bu katman üzerine sistematik olarak azalan oranda CYSZ ve artan oranda GZ tozu içeren katmanlar spreylenecektir. En üst katman ise yine %100 GZ olacak şekilde fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlar yapılmıştır. Seramik üst katmanın toplam kalınlığının ortalama 350 µm olması ve her bir tabakanın yaklaşık olarak eşit kalınlık değerinde olacak şekilde üretilmesi planlanmıştır. Tüm kaplama tasarımlarında, bağlanma katmanının kalınlığı (90 ± 20 µm) sabittir.



Şekil 5.10 : Termal bariyer kaplama tasarımlarının şematik gösterimi.

Çizelge 5.5 : Üretilen TBK'ların kodlanması.

Numune kodu	Kaplama tipi	Seramik üst katman sayısı	Hedeflenen ortalama katman kalınlığı (µm)
YSZ	Tek katman	1	350
CYSZ	Tek katman	1	350
GZ	Tek katman	1	350
ÇK2	Çok katmanlı	2	175
ÇK4	Çok katmanlı	4	88
ÇK8	Çok katmanlı	8	44
ÇK12	Çok katmanlı	12	29
FD4	Fonksiyonel derecelendirme	4	88
FD8	Fonksiyonel derecelendirme	8	44
FD12	Fonksiyonel derecelendirme	12	30

Fonksiyonel derecelendirme tasarımı ile üretilecek tozlar, her katman için belirli ağırlık oranlarında tartılarak 15 adet farklı bileşim hazırlanmıştır. Daha sonra tozlar, zirkonya toprak ile Turbula (*T2F Bachofen AG*) tipi değirmende 6 saat süreyle karıştırılmıştır. Spreylenmeye hazır hale getirmek için hem karışım tozlarına ve hem de çok katmanlı tasarımlar için saf tozlara 70°C’de bir saat süreyle nem alma işlemi uygulanmıştır.

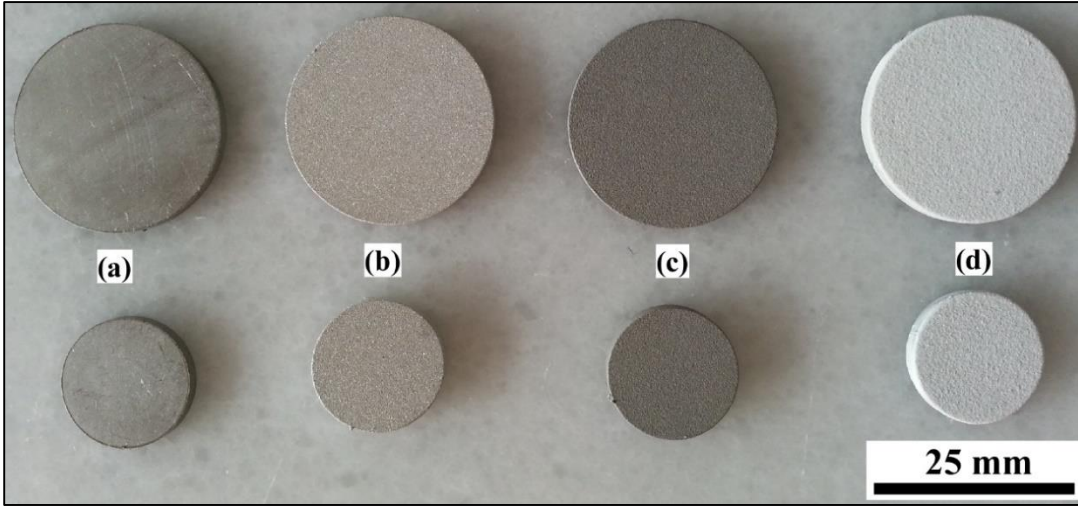
5.5 Seramik Üst Katmanların Üretimi

Çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş seramik üst katmanlar APS prosesi ile üretilmiştir. Bu proseste plazma gazı (birincil gaz) olarak argon ve destekleyici gaz (ikincil gaz) olarak ise hidrojen kullanılmıştır. *Sulzer Metco 9 MCE* plazma sistemi ve yine CNC tezgahın düşey ekseninde kontrol edilebilen *Sulzer Metco 9 MB* plazma tabancası kullanılarak üretimler gerçekleştirilmiştir. 16 numune kapasiteli döner numune tablası plazma spreylama prosesinde de kullanılmıştır. Çizelge 5.6’da APS prosesi ile seramik üst katmanların üretiminde kullanılan parametreler verilmiştir.

Çizelge 5.6 : Seramik üst katmanlar için APS üretim parametreleri.

Parametreler	YSZ (APS)	CYSZ (APS)	GZ (APS)	GZ+CYSZ (APS)
Hidrojen akış hızı (scfh)	15	15	15	15
Argon akış hızı (scfh)	90	90	90	90
Taşıyıcı gaz akış hızı (scfh)	13,5	13,5	13,5	13,5
Amper (A)	500	500	600	550
Voltaj (V)	63	63	67	65
Sprey mesafesi (mm)	75	75	70	70
Sprey açısı (°)	90	90	90	90
Toz besleme hızı (lb/dak)	6,5	6,5	5,5	6,0

Metalik altlık malzeme yüzeyi üzerine termal bariyer kaplama uygulaması sürecinde her bir işlemten sonra numune yüzeyinin fotoğrafları Şekil 5.11’de verilmiştir. Seramik üst katmanların üretimi sonrasında ortalama yüzey pürüzlülük değerinin 8,3 µm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.11 : TBK üretimi sürecinde uygulanan herbir işlem adımı sonrası numune yüzeylerinin genel görünümü, (a) altığın ilk hali, (b) kumlanmış, (c) bağ katmanı ile kaplanmış (HVOF) ve (d) seramik üst katman ile kaplanmış.

5.6 Termal Bariyer Kaplamalara Uygulanan Testler ve Karakterizasyonlar

HVOF ve APS yöntemiyle üretilen çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirme tasarımlarına sahip termal bariyer kaplamalar, sistematik bir şekilde bazı testlere ve karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Öncelikle üretilen kaplamalara mikroyapı ve faz analizleri uygulanmıştır. Bu sayede kaplama morfolojileri ve plazma spreyleme sonrası olası faz dönüşümleri belirlenmiştir. Ardından kaplamaların yapışma mukavemeti, termal çevrim performansı, ısı iletkenlik, sıcak korozyon ve CMAS dayanımlarını belirlemek amacıyla bir takım testler gerçekleştirilmiştir. Bu testlere tabi tutulan numunelerin ASTM C633 standardına göre yapışma mukavemeti değerleri, termal çevrim hasar türü ve sayısı, sıcaklığın fonksiyonu olarak ısı iletkenliğinin yanı sıra sıcak korozyon ve CMAS ortamına tepkileri çeşitli analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Son olarak tek katmanlı GZ kaplamaların yüzeyi lazer ışını ile modifiye edilerek lazer parametrelerinin mikroyapı, sertlik ve tane boyutuna etkisi incelenmiştir.

5.6.1 Mikroyapı karakterizasyonu

Üretilen termal bariyer kaplamalar mikroyapı analizi için metalografik numune hazırlama proseslerine tabi tutulmuştur. Öncelikle *Struers EpoFix* reçine ve sertleştirici kullanılarak 30 mm çapındaki kalıplarda soğuk bakalite alınan numuneler, kesit yüzeyinden yapılacak mikroyapı analizi için *Struers LaboTom-5* marka cihazda elmas testere kullanılarak hassas bir şekilde kesilmiştir. Kesilen numunelere *Struers*

LaboPol-5 parlatma cihazında SiC zımparalar kullanılarak sulu zımparalama işlemi yapılmış ve ardından sırasıyla 3 ve 1 μm 'lik elmas aşındırıcılar ile parlatılmışlardır.

Mikroyapı analizleri için alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılmıştır. Özellikle geri saçılmış (back scattered) elektron dedektörü kullanılarak alınan mikroyapı fotoğrafları ile kaplama tabakalarının birbirinden ve altlıktan ayrılma probleminin olup olmadığı, kaplamanın morfolojisi, kalınlığı ve porozite miktarı hakkında veriler elde edilmiştir. Porozite miktarının belirlenmesinde *ImageJ* yazılımından faydalanılmıştır. Bu program yardımıyla, FESEM görüntülerindeki boşlukların yarattığı kontrast farklılıkları alansal olarak hesaplanmış ve kaplamanın toplam alanıyla oranlanarak porozite yüzdesinin sayısal değeri elde edilmiştir.

5.6.2 Faz karakterizasyonu

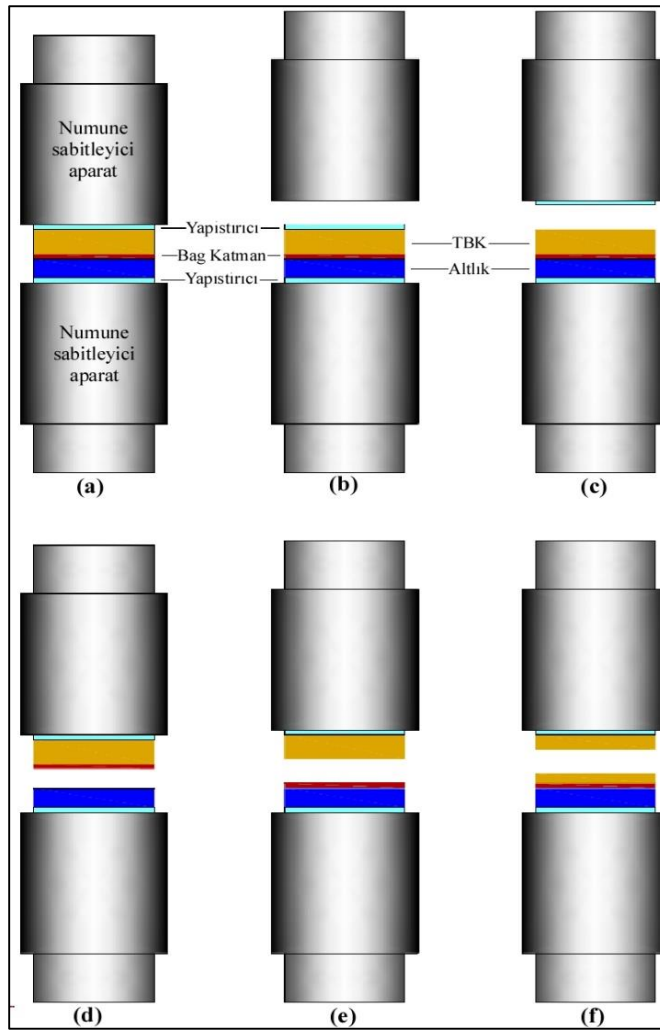
Üretilen kaplamaların faz yapısının belirlenebilmesi amacıyla, XRD grafikleri $2\theta=10-90^\circ$ aralığında 3 ve $1^\circ/\text{dak}$ tarama hızları ile Cu- K_α radyasyonu (30kV/15mA) ve 1,5405 Å dalga boyu kullanılarak elde edilmiştir. Bu XRD paternlerindeki piklerin karakterize edilmesinde JCPDS difraksiyon verileri kullanılmıştır. Kaplamalara üretim sonrası uygulanan XRD analizleri ile spreyleme esnasında toz halinde plazma alevine girerek ergiyen ve daha sonra altlık yüzeyinde soğuyarak biriken kaplama malzemelerinin faz yapısında herhangi bir dönüşüm veya bozulma meydana gelip gelmediğinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

5.6.3 Yapışma mukavemeti analizi

Termal bariyer kaplamaların servis ömrü yapışma mukavemeti ile doğrudan ilgilidir. Plazma sprej prosesi esnasında altlık yüzeyine hızla çarpan dropletlerin yüzeyde deforme olarak hızla katılaşması ve büzülme göstermesi sonucunda ilk dropletler altlık yüzeyine mekanik olarak tutunmaktadır. Bu olay adhezif yapışma olarak adlandırılır. Prosesin devamında hızla katılaşan yeni splatların birbiri üzerinde etkileşimi mikroyapısal açıdan kusurların (süreksizlikler) oluşumunu ve dolayısıyla kaplamanın yapışma mukavemetini etkilemektedir. Katılaşan splatların temas noktalarındaki, metalürjik proseslerle ve kimyasal etkileşimlerle, mikro kaynaklanmış bölgeler kaplamanın yapışma dayanımının kohezif bileşenini oluşturmaktadır [68].

Termal bariyer kaplamaların yapışma mukavemeti altlık ve kaplama malzemesinin türüne, altlığın yüzey özelliklerine, spreylenen tozun boyut ve şekline, plazma sprej proses parametrelerine ve ortam koşullarına bağlıdır [2].

Bu tez çalışmasında üretilen numunelerin yapışma mukavemetini belirlemek için, termal bariyer kaplamaların yapışma mukavemetini belirlemede en çok kullanılan ve kabul edilen standart test metodu olan ASTM C633 kullanılmıştır [69]. Bunun için Şekil 5.12 a'da şematik resmi verilen ASTM C633 standardına uygun numune sabitleyici aparat hazırlanmıştır. Ayrıca Şekil 5.12 b-f'de geçerli ve geçersiz sayılacak testlerin şematik gösterimi de verilmiştir.



Şekil 5.12 : Geçerli-geçersiz testlerin şematik görünümü. (a) standarda uygun hazırlanmış numune, (b) yapıştırıcı-numune sabitleyici arayüzeyinden kopma-geçersiz, (c) yapıştırıcı-seramik üst katman arayüzeyinden kopma-geçersiz, (d) altlık-bağ katmanını arayüzeyinden kopma (adhesif)-geçerli, (e) bağ katmanını-seramik üst katman arayüzeyinden kopma (adhesif)-geçerli, (f) seramik üst katman içerisinden kopma (kohesif) geçerli.

Sabitleyici aparat yüzeyleri öncelikle kumlanmış ve temizlenmiştir. Ardından 3M 2214 Epoxy yapıştırıcı ince bir tabaka halinde karşılıklı aparat yüzeylerine sürülmüştür. Üretilen TBKlar, silindirik numune sabitleyici aparatların arasına yerleştirilmiş ve fırında 121 °C’de 1 saat + 145 °C’de 15 dakika kürleme prosesi uygulanmış ve yine fırında soğutulmuştur. Yapıştırma ve kürleme sonrası numune ve sabitleyici aparatın görüntüsü Şekil 5.13 a’da verilmiştir. Yapışma mukavemeti testinden doğru sonuçların elde edilebilmesi için numune tutucu aparatların çekme esnasında aynı doğrultuda olması gerekmektedir. Bunu sağlamak için eksenel hareket edebilen çift mafsallı çekme aparatı kullanılmıştır (Şekil 5.13 b). Numune tutucu aparatlar mafsallı çekme aparatlarına monte edilerek yan kuvvetlerin etkisi en aza indirilmeye çalışılmıştır.



Şekil 5.13 : (a) yapıştırılma ve kürleme sonrası numune tutucu aparat, (b) çift mafsallı çekme aparatı.

Çekme aparatına yerleştirilen numune tutucu aparatlar çekme cihazına monte edilmiştir. Çekme işlemi INSTRON 1195 üniversal çekme cihazında 1,2 mm/dak hızda gerçekleştirilmiştir. Çekme işlemi esnasında hazırlanan sistemin fotoğrafı Şekil 5.14’de verilmiştir. Çekme işlemi sonrasında kaplamaların yapışma mukavemeti değerleri hesaplanmış ve kırılma yüzeyleri incelenmiştir.



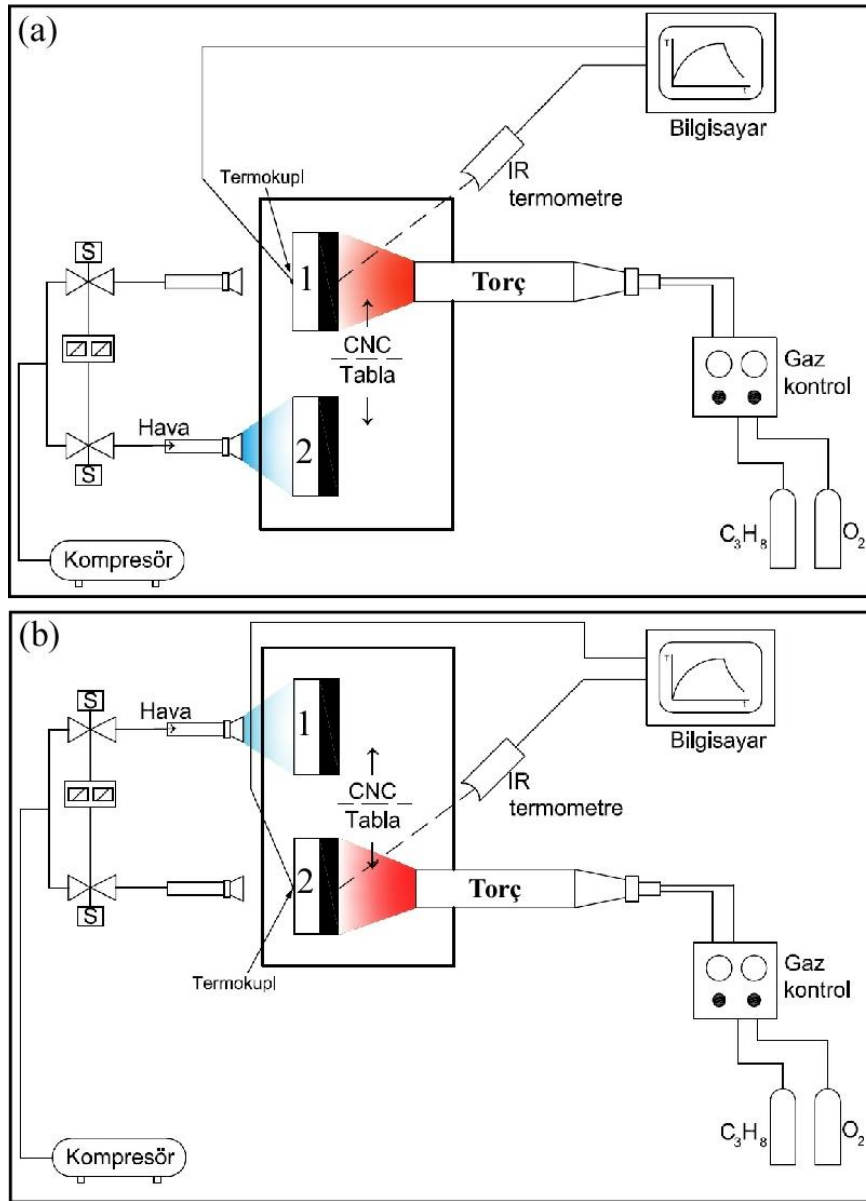
Şekil 5.14 : Yapışma mukavemeti testinin yapıldığı çekme cihazı ve standarda göre hazırlanmış sistem.

5.6.4 Termal çevrim performansı testi ve karakterizasyonu

Termal çevrim performansı testinin temel amacı; üretilen numunelerde ani ve belirli sayıda ısıtma ve soğutma adımlarından oluşan bir termal çevrimin etkisini karakterize etmektir. Genellikle test esnasında TBKların türbin motorlarında maruz kaldıkları gerçek çalışma şartlarından daha da zorlayıcı bir ortam oluşturulmaktadır. Literatürdeki çalışmalarda fırın, lazer ve alev gibi farklı ısı kaynakları kullanılırken soğutma ise hava veya su ile sağlanmaktadır [2, 5, 8, 35, 38, 39, 44, 46, 53, 63, 65]. Tüm yöntemlerde de temel prensip ani ısıtma ve soğutmayı sağlamaktır. Genellikle üç aşamadan oluşan testin birinci aşamasında kaplama yüzeyi belirli bir sıcaklığa hızlı bir şekilde ısıtılır. İkinci aşamada ise birinci aşamada ulaşılan sıcaklıkta belirli bir süre beklenir. Son aşamada yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa hızla soğutma işlemi gerçekleştirilir. Tüm bu işlemler 1 çevrimdir. Termal çevrimden kaynaklanan gerilmeler kaplamanın altlıktan ayrılmasına veya kaplama içerisinden kırılmasına

neden olmaktadır. Test esnasında kaplamalar sürekli kontrol edilerek kırılma veya ayrılmanın başladığı çevrim sayıları belirlenir veya belirli bir çevrim sayısında hasara uğramayan malzeme başarılı olarak kabul edilir.

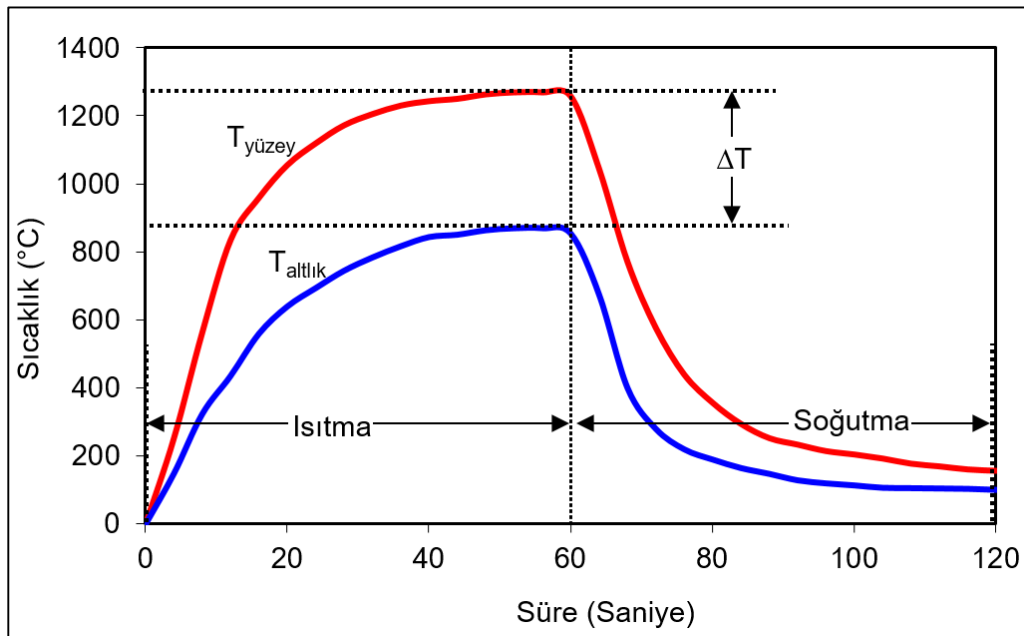
Bu çalışmada numunelerin termal çevrim performansının karakterize edilebilmesi için yapılan testlerde, türbin motorlarının gerçek çalışma şartlarına daha yakın bir ortam sağladığı için ısı kaynağı olarak oksijen ve propan karışımı olan dinamik bir alev kullanılmıştır. Soğutma ise hava ile sağlanmıştır. Isıtma soğutma çevrimleri için Şekil 5.15’de şematik olarak gösterilen bir deney düzeneği kullanılmıştır.



Şekil 5.15 : Termal çevrim test düzeneği, (a) 1 nolu numunenin ve 2 nolu numunenin soğuma adımı, (b) 2 nolu numunenin ısınma ve 1 nolu numunenin soğuma adımı.

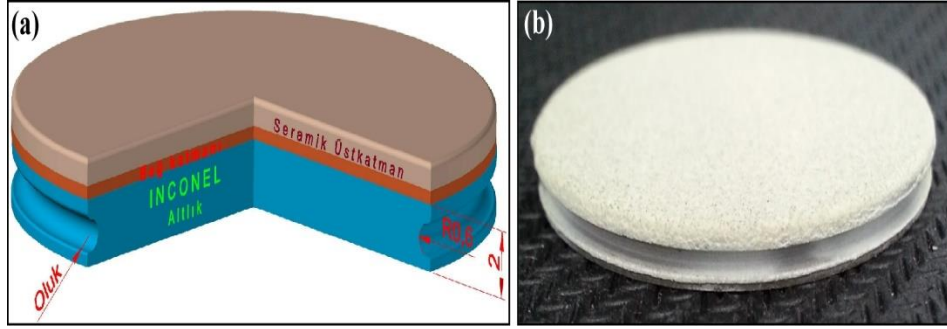
Bu sistemde oksijen ve Propan gazları gaz kontrol ünitesinde ayarlanarak torca gönderilmiş ve burada karışan gazlar torç ucunda tutuşturularak numune yüzeyleri ısıtılmıştır. Termal çevrim deney sisteminde her birine farklı numuneler yerleştirilebilen iki adet numune tutucusu vardır. Şekil 5.15 a’da görüldüğü gibi 1 nolu tutucudaki numune ısıtılırken 2 nolu tutucudaki numune arka yüzeyinden basınçlı soğuk hava ile soğutulmaktadır. 60 saniye boyunca yüzeyi 1250 °C (± 50) ‘ye ısıtılan numune soğuma adımına geçmiş ve yine 60 saniye boyunca arka yüzeyine basınçlı hava üflenmiştir. Bu ısıtma ve soğutma adımının ikisi birden 1 çevrim olarak değerlendirilmiştir.

Numune tutucuların monte edildiği CNC tabla sayesinde, 60 saniye aralıklarla alevin bir numuneden diğer numuneye geçişi tamamen otomatik olarak sağlanmıştır. Soğutma için gerekli havanın akışı ise çift zaman ayarlı röle ve selenoid valfler ile kontrol edilerek bir otomasyon sistemi kurulmuş ve CNC tabla ile koordineli çalışacak şekilde ayarlanmıştır. Dolayısı ile sistemin basınçlı havayı sadece soğuma adımında olan numuneye göndermesi sağlanmıştır. Numune yüzeyindeki sıcaklık infrared (IR) termometre (*CEM-DT 8869H*) ile arka yüzeyindeki sıcaklık ise termokupl sayesinde bilgisayar ekranından okunarak kaydedilmiştir. Test esnasında, bir termal çevrimde (120 sn) seramik üst katmanın ön yüzey ve altlığın arka yüzey sıcaklığını gösteren grafik (ısıtma-soğuma eğrisi) Şekil 5.16’da verilmiştir.

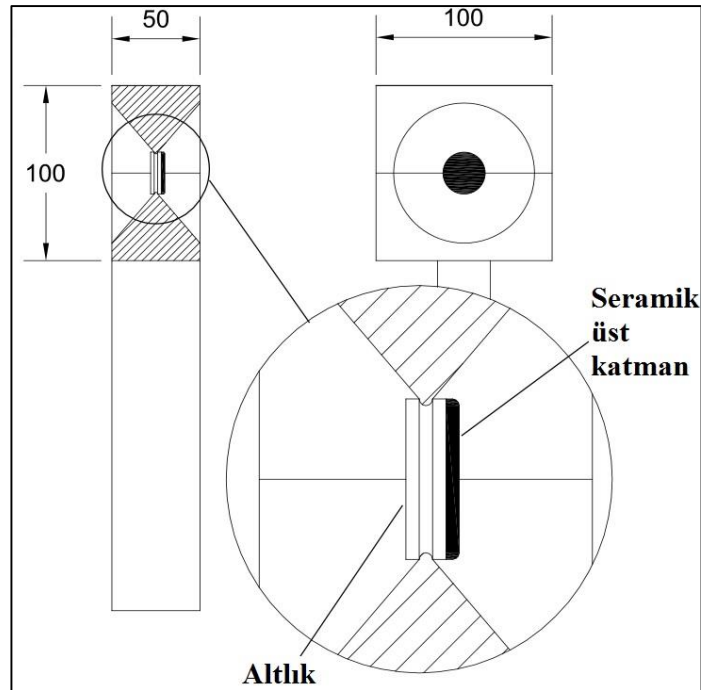


Şekil 5.16 : Termal çevrim deneyi ısınma-soğuma eğrisi.

Sistemin numune tutucuları da Treager ve arkadaşlarının [70] yaptığı tasarıma benzer bir şekilde tasarlanmıştır. Şekil 5.17’ de görüldüğü gibi INCONEL altlıkların etrafına torna tezgahında çepeçevre kanal şeklinde bir oluk ($r = 0,6 \text{ mm}$) açılmış ve TBK sistemi numune tutucuya altlıktaki oluk vasıtasıyla monte edilmiştir (Şekil 5.18).

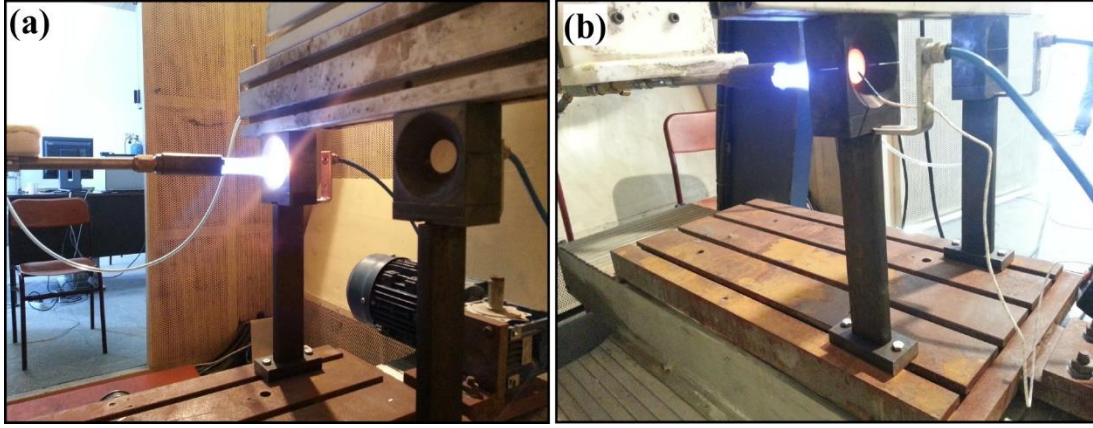


Şekil 5.17 : Termal çevrim testinde kullanılan numune altlıklarına açılan oluk. (a) Numunenin şematik çizimi, (b) gerçek numune.



Şekil 5.18 : Termal çevrim testi deneyi için numune tutucu ve numenin teknik resmi.

Bu sayede seramik üst katmanlar deney esnasında tamamen serbest bir şekilde kalabilmiş ve seramik üst katmandan metal tutucuya doğrudan ısı akısı önlenmiştir. Numune tutucularının deney esnasında ısınmaması için etrafına alüminyum bloklar yerleştirilmiş ve bu alüminyum blokların içerisinden de sürekli hava geçirilerek etkin bir soğuma sağlanmıştır. Deney esnasında oluşturulan alevin ve numune tutucuların önden ve arkadan görünümü Şekil 5.19 a ve b ‘de verilmiştir.



Şekil 5.19 : Termal çevrim testi esnasında alev ve numune tutucuların görünümü. (a) ön, (b) arka.

Termal çevrim testi esnasında numuneler sürekli kontrol edilerek herhangi bir hasar olup olmadığı kaydedilmiştir. Toplam yüzey alanının %50 'sinden fazlası hasara uğrayan kaplamalar için deney bitirilmiş ve yaklaşık %50'lik hasarın gerçekleştiği çevrim sayısı not edilmiştir. Deney sonrasında tüm numuneler soğuk bakalite alınmış ve hassas kesme işleminden sonra metalografik hazırlama proseslerine tabi tutulmuştur. Bu numunelerin mikroyapıları FESEM cihazında incelenmiş ve Enerji Dağılım Spektrometre (EDS) sistemi de kullanılarak kaplamalardaki hasar mekanizmaları, TGO morfolojileri ve kritik bölgelerdeki elementel değişimler karakterize edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca kaplama yüzeylerinin XRD analizleri de yapılarak termal çevrim esnasında herhangi bir faz dönüşümü gerçekleşip gerçekleşmediği belirlenmiştir.

5.6.5 Termal iletkenlik testi ve karakterizasyonu

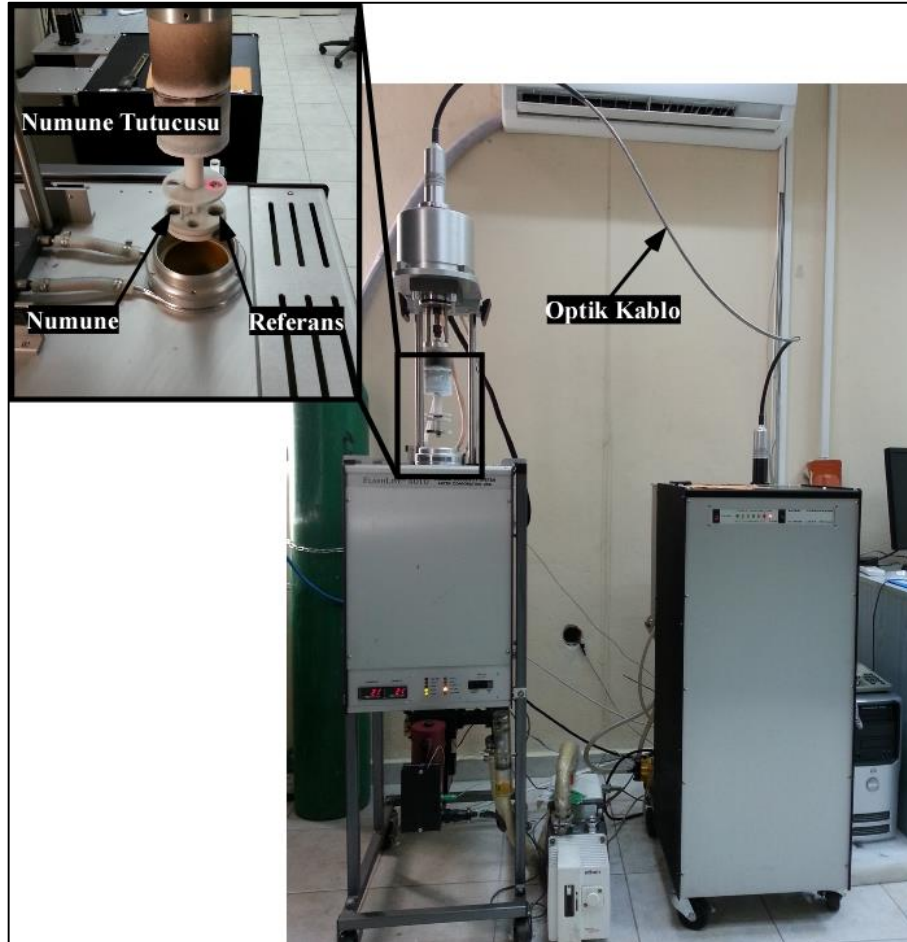
Termal bariyer kaplamaların en önemli özelliklerinden biri de düşük termal iletkenliğe sahip olmalarıdır. Bu kaplamalar metalik altlık malzemesine ulaşan ısıyı azaltarak çalışma sıcaklığının yükselmesine imkan tanımakta ve altlığın kullanım ömrünü arttırmaktadır. Özellikle plazma spreyleme yöntemiyle üretilen kaplamalardaki mikro kusurlar (çatlak ve porozite) fonon saçılmasına sebep olan bölgeler (phonon scattering centers) olduğundan ısı iletimini düşürücü yönde etki göstermektedir.

Bir malzemenin ısı iletkenlik değeri (k), o malzemenin ısı kapasitesi (C_p), termal difüzivite değeri (α) ve yoğunluğunun (ρ) çarpımı ile belirlenir (Denklem 5.1).

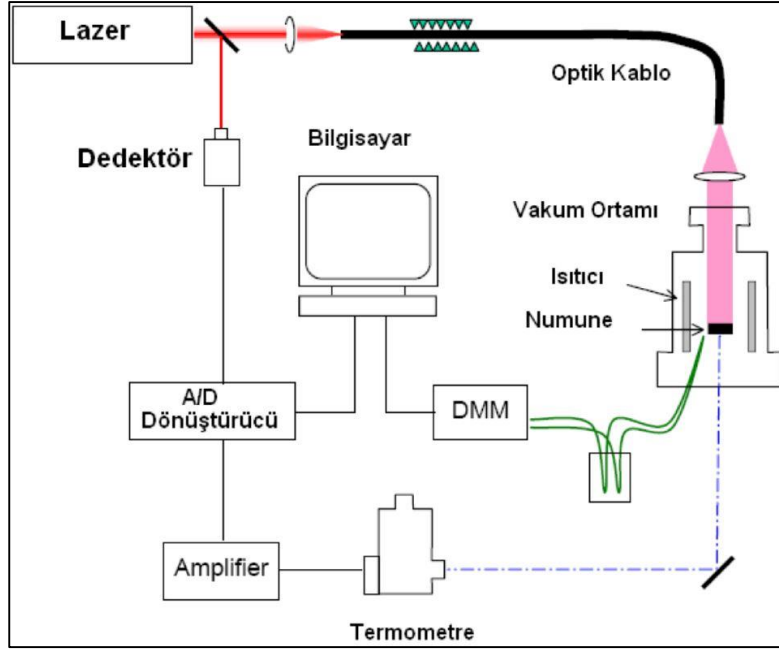
$$k = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (5.1)$$

Bu tez çalışmasında üretilen termal bariyer kaplamaların ısı iletkenlik değeri oda sıcaklığı ile 1100 °C arasında lazer flaş metodu ile belirlenmiştir. Kullanılan lazer flash sistemi (*Flashline 4010, Anter Corporation*) Şekil 5.20’de verilmiştir. Şekil 5.21’de şematik gösterimi verilen bu sistem; ısıtıcı ölçme çemberi, numune tutucusu, sıvı azot ile soğutulan IR detektör, lazer ünitesi, veri toplama ünitesi ve çeşitli dönüştürücüler ile bilgisayar bileşenlerinden oluşmaktadır.

Termal iletkenlik ölçümü için 15,84 mm çapındaki alüminyum altlık üzerine kaplanmış numuneler NaOH çözeltisi içerisinde bekletilerek altlığın kaplamadan ayrılması sağlanmıştır. Ardından ısı iletkenliğinin ölçülebilmesi için kaplamanın her iki yüzeyi koruyucu bir grafit tabakası ile kaplanmıştır. Bunun amacı yüzeylerin lazer ışınına karşı geçirgenliğini azaltmaktır. Böylece lazer ışınları kaplamanın iç bölgeleri yerine yüzeyinden emilecektir [71].



Şekil 5.20 : Isıl iletkenlik testleri için kullanılan lazer flash cihazı.



Şekil 5.21 : Lazer flash sisteminin şematik gösterimi [5].

Isıtıcıli çemberdeki numune tutucusuna yerleştirilen numunelerin karşısına molibden referans numunesi konulmuştur. Daha sonra fırın sıcaklığı, üniform olarak 25 °C sıcaktan 1105 °C sıcaklığa kadar 270 °C/adım aralıklarla arttırılmıştır. Sistem her sıcaklık adımında termal dengeye geldiğinde, kaplama yüzeyine lazer ışık demetini doğrusal olarak göndermiştir. Numunenin ön yüzeyinden homojen olarak soğurulan lazer demetinin enerjisinden dolayı, ısıtılan numunenin arka yüzeyinde meydana gelen sıcaklık artışı yüksek hız kızılötesi sensörü ile belirlenmiştir. Bilgisayar sıcaklık artışının zamana bağlı değişimini kaydetmiş ve bu değişim eğrisinden faydalanarak termal difüzivite ve diğer sabitlerin hesaplanmasında kullanmıştır [72].

Yukarıda bahsedilen bu test sayesinde numunelerde katman sayısının ve kaplama tasarımının termal iletkenliğe etkisi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak karakterize edilmiştir.

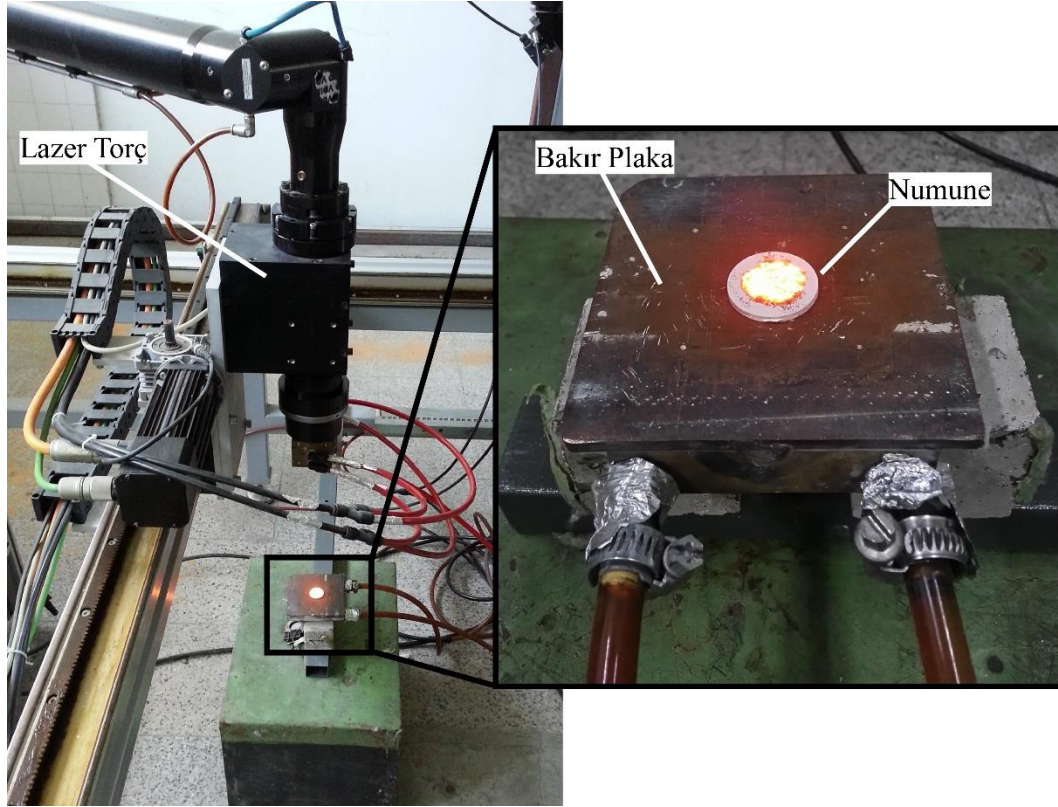
5.6.6 Sıcak korozyon ve CMAS testi ve karakterizasyonu

Özellikle türbin motorlarının kalitesiz yakıtlarında bulunan Na, S ve V gibi empüriteler TBK yüzeyinde düşük sıcaklıklarda (950°C) ergiyen Na_2SO_4 ve V_2O_5 tuzlarının oluşumuna yol açmaktadır. Bu tuzlar TBK ile reaksiyona girerek sistemin kararlılığını bozmakta kaplamanın hasarına sebep olmaktadır. Ayrıca türbin motoruna havadan çekilen ve silika içeren uçucu toz, kum veya volkanik küller olarak tanımlanan CMAS, motorun yüksek sıcaklık bölgelerinde sıvı faza geçerek TBKların mikro boşluklarına

penetre olurlar. Soğuma esnasında katılaşırken, altlıkla arasındaki termal genleşme farkından dolayı, kaplamada yüksek oranda gerilmeye ve sonuç olarak hasara neden olurlar. Dolayısı ile hem sıcak korozyon ve hem de CMAS ürünleri TBKlar için büyük problem teşkil etmektedir.

Bu tez çalışmasında sıcak korozyon ve CMAS dayanımı testi aynı anda ve ısı kaynağı olarak CO₂ lazerinin (*PRC STS 3001, 3.0 kW*) kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. İlgili literatür incelendiğinde [10, 15–17, 22, 59, 71–73], sıcak korozyon ve CMAS testlerinin genellikle ayrı deneyler halinde ve fırın içerisinde yapıldığı anlaşılmaktadır. Ancak bir türbin motorunun gerçek çalışma şartları değerlendirildiğinde hem sıcak korozyon ve hem de CMAS ‘ın kaplamaya aynı anda etkiyeceği anlaşılmaktadır. Bir başka ifadeyle türbin motorunda aynı anda hem kalitesiz yakıttan gelen sıcak korozyon ürünleri bulunurken hem de motor içerisine havadan CMAS bileşiminde toz veya küller çekilebilir. Dolayısı ile sıcak korozyon ve CMAS deneyinin bir bütün olarak değerlendirilip aynı anda yapılmasının daha uygun olacağı düşünülmektedir. Ayrıca fırın içerisinde gerçekleştirilen deneyler neticesinde, tüm TBK sistemi fırına yerleştirildiğinden, altlık metal de kaplamayla aynı oranda ısınmakta ve bu durum gerçek çalışma ortamındaki şartları yansıtmamaktadır. Bu nedenle ısıtmanın sadece yüzeyden yapılmasına karar verilmiş ve kaplama yüzeylerine lazer ışını gönderilerek yüzey ısıtılmıştır. Kullanılan CO₂ lazer sistemine ait fotoğraf Şekil 5.22’de verilmiştir.

Deneyin sıcak korozyon bileşeni için Na₂SO₄ ve V₂O₅ tozları ağırlıkça % 50 oranında tartılarak korozif tuz karışımı hazırlanmıştır. CMAS için ise volkanik bir kayaç mekanik öğütücüde (*CMT vibrating sample mill TI-100*) tungsten kap ve toplar kullanılarak öğütülmüş ve toz haline getirilmiştir. Ardından XRF analizi gerçekleştirilmiş ve Çizelge 5.7’deki kimyasal bileşime sahip olduğu anlaşılmıştır. Bunlar ağırlıkça %60 CMAS ve %40 sıcak korozyon tozu olacak şekilde tartılarak bir araya getirilmiş ve turbula mikserde 4 saat süreyle karıştırılmıştır. Elde edilen CMAS + sıcak korozyon toz karışımı kaplama yüzeyine 30 mg/cm² olacak şekilde uygulanmış ve numuneler lazer ünitesinin, CMAS+sıcak korozyon testi için tasarlanan numune aparatına (Şekil 5.22) yerleştirilmiştir. Bu aparat içerisinden sürekli olarak 15 °C sıcaklıktaki su geçirilerek soğutulan bakır bir plakadır.

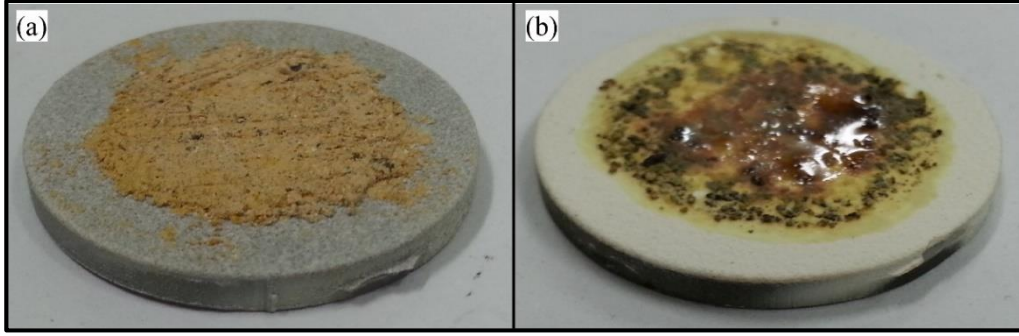


Şekil 5.22 : CMAS ve sıcak korozyon deneyleri için kullanılan lazer cihazının numune tutucusu.

Çizelge 5.7 : CMAS tozunun kimyasal bileşimi.

CMAS (ağ. %)												
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	SO ₃	MnO	V ₂ O ₅	Diğer
29,23	28,31	19,32	9,20	4,62	3,26	2,52	1,04	0,79	0,19	0,12	0,10	1,30

Numune yüzeyine dik olarak gönderilen lazer ışını ile odak dışında çalışarak spot çapı 2 cm'ye ayarlanmış ve yaklaşık 260 W lazer gücüyle numune yüzeyinde 1250 °C sıcaklık elde edilmiştir. Sıcaklık numune yüzeyinden IR termometre ile okunmuş ve bu sıcaklık değerinde 1 saat süreyle beklenmiştir. Deney sonunda numuneler bakır plaka üzerinde soğumaya bırakılmıştır. Bu sayede 120 °C/sn gibi bir soğuma hızıyla numuneler oda sıcaklığına gelmiştir. Soğuyan numuneler metalografik incelemeler için hazırlanarak hem yüzeyleri hem de kesitlerinden mikroyapı analizleri ve elementel dağılım haritaları çıkarılmıştır. Böylece yüzeydeki bozulmalar ve ürünlerin kaplamaya penetrasyonu hakkında değerlendirmeler yapılmıştır. Numunenin deney öncesi (yüzeyine CMAS ve sıcak korozyon tozlarının uygulanmış) ve deney sonrası yüzey fotoğrafları Şekil 5.23 a ve b 'de verilmiştir.



Şekil 5.23 : CMAS ve sıcak korozyon deneyi (a) öncesi ve (b) sonrası yüzey fotoğrafları.

Ayrıca kaplamanın CMAS ve sıcak korozyon ürünleri ile temas eden bölgelerindeki faz yapısında meydana gelen değişimi değerlendirmek için kaplama yüzeyinden X-ışını difraksiyon analizi gerçekleştirilmiştir.

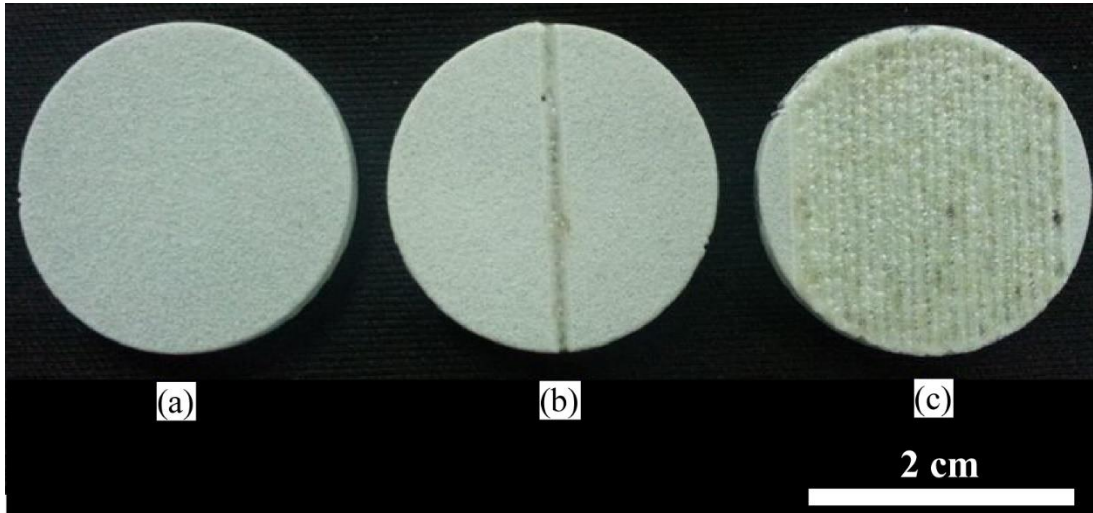
5.6.7 Lazer ışını ile yüzey modifikasyonu ve karakterizasyonu

Tek katmanlı olarak üretilen GZ esaslı kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü azaltmak, yüzeyde belirli bir kalınlıkta yoğun bir katman ve yüzeye dik çatlak ağı oluşturmak amacıyla lazer yüzey modifikasyonu işlemi uygulanmıştır. Literatürde [44, 45, 57–64, 74–80], özellikle de YSZ ve CYSZ esaslı TBKların lazer ile yüzey modifikasyonu ve karakterizasyonuna yönelik çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Ancak şimdiye kadar GZ esaslı TBKların lazer yüzey modifikasyonu yönelik çalışma bulunmadığından dolayı bu malzeme için gerekli olan optimum lazer parametreleri de bilinmemektedir [82]. Dolayısı ile lazer yüzey modifikasyonu ile öncelikle GZ esaslı TBK için optimum lazer parametrelerinin (lazer gücü, tarama hızı, lazer mesafesi, lazer spot çapı) belirlenmesi amaçlanmıştır. Literatürdeki [44, 45, 57–59, 61, 62, 75] çalışmalardan hareketle optimum parametrelerde lazer ile modifiye edilmiş yüzeyden beklenen özellikler şöyle sıralanabilir:

- 20-50 μm ergime derinliği,
- spreyleneş tabakadan ayrılmama,
- pürüzsüz bir yüzey (ortalama yüzey pürüzlülük değeri (R_a) $< 5\mu\text{m}$) ve
- eş eksenli bir çatlak ağı dağılımı.

Bu tez çalışmasında TBKların lazer ile yüzey modifikasyonunda CO_2 (PRC STS 3001, 3.0 kW) lazeri kullanılmıştır. Lazer gücü (W), Lazer güç yoğunluğu (MW/m^2), tarama

hızı (mm/sn), lazer mesafesi (mm) ve lazer demet çapı (mm) parametre olarak seçilmiştir. Bu parametrelerden lazer güç yoğunluğu; lazerin watt biriminden anlık gücü ve lazer ışınının demet çapı (mm) ile ilgilidir. Tarama hızı; lazer ışınının TBK yüzeyindeki her bir saniyede milimetre cinsinden kat ettiği yoldur. Lazer mesafesi ise yine milimetre cinsinden lazer torç sisteminin çıkış bölümü ile TBK yüzeyi arasındaki mesafeyi tanımlamaktadır. Lazer ışını TBK yüzeyine 90°'lik açıyla gönderilmiştir. Optimum parametrelerin belirlenebilmesi için yüzeyde tek sıra lazer ışın izi oluşturulmuş ve metalografik olarak hazırlanan numunelerin hem kesitleri hem de yüzeyleri FESEM kullanılarak mikroyapısal olarak incelenmiştir. Optimum parametreler belirlendikten sonra lazer sisteminin CNC tablası sayesinde tüm yüzey paralel izler şeklinde lazer ışını ile taranarak ergitilmiştir. Şekil 5.24 a, b ve c'de sırasıyla spreyleneş numune yüzeyi, numune yüzeyinde tek sıra üretilen lazer izinin ve aynı parametrelerde tüm numune yüzeyinin taranması ile elde edilen yüzeyin makro görüntüsü verilmiştir. Lazer ile modifiye edilen yüzeylerin intersept metodu kullanılarak tane boyutu ve *VHMOT*, *Leica Corp Veeco* cihazı ile mikrosertlikleri belirlenmiştir. Ayrıca lazer parametrelerinin yüzey pürüzlülüğüne etkisi *Veeco WYKO NT1100* optik profilometre ile ve $Gd_2Zr_2O_7$ 'nin faz yapısına etkisi de yine *Rigaku MiniFlex* (30 kV, 15 mA) XRD cihazında incelenmiştir.



Şekil 5.24 : Numune yüzeyleri (a) spreyleneş, (b) lazer ile oluşturulmuş tek sıra iz, (c) tüm yüzeyin paralel lazer izleri ile taranması.

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

6.1 Mikroyapı Karakterizasyonu

Üretilen termal bariyer kaplamaların katman kalınlıkları, yüzey ve kesit morfolojileri ve genel porozite miktarları alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu kullanılarak karakterize edilmiştir.

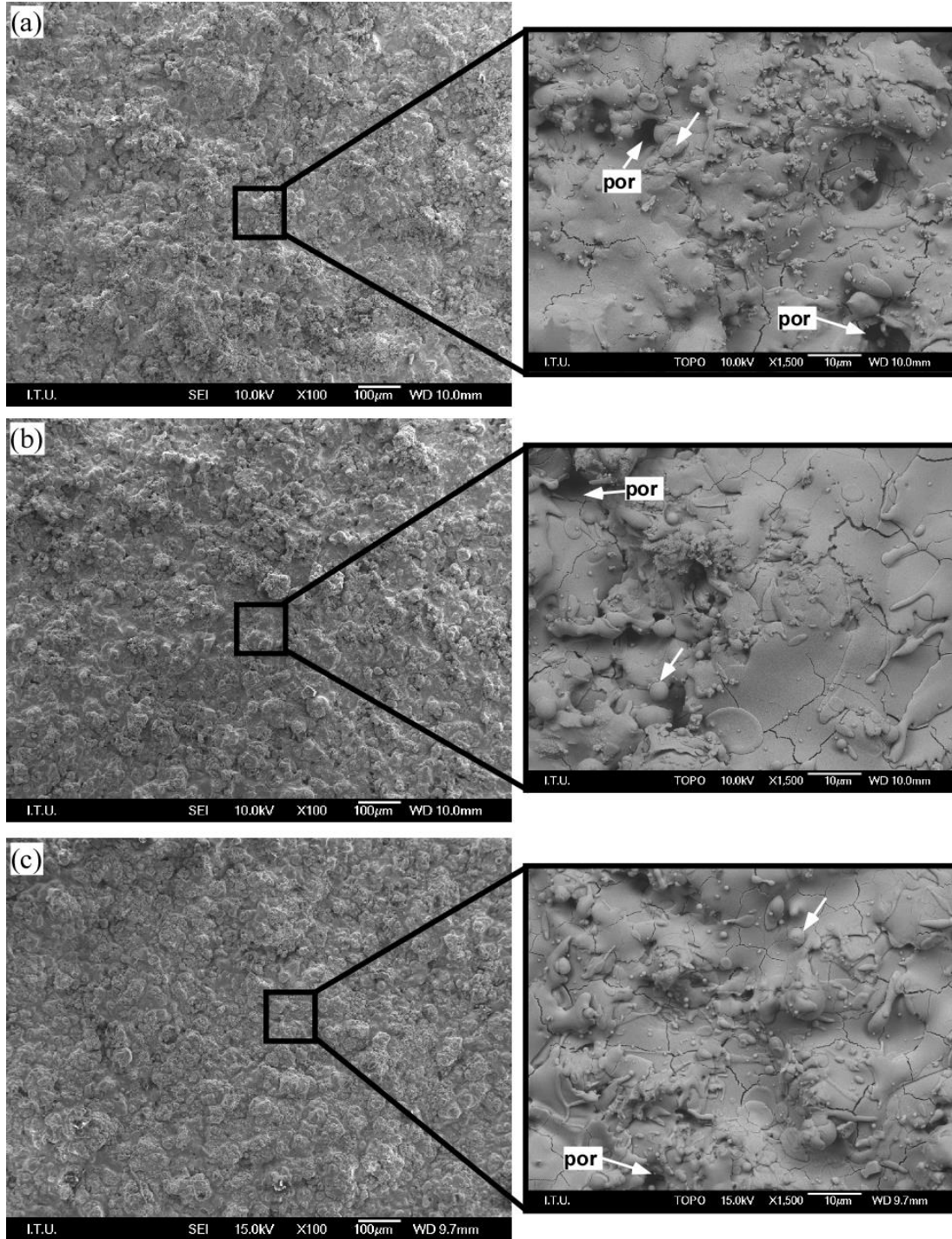
Genellikle türbin motorlarında kullanılan termal bariyer kaplama sistemlerinde seramik üst katman kalınlıkları 200 ile 500 μm arasında değişirken bağlanma katmanının kalınlığı ise yaklaşık 100 μm seviyelerindedir [5, 82, 83]. Proses esnasındaki paso sayısı, taşıyıcı gaz akış hızı, toz besleme miktarı, tozun akıcılığı ve nozül türüne bağlı olarak kaplama kalınlığı değişmektedir. Özellikle paso sayısının ve toz besleme miktarının artışı kaplama kalınlığının da artmasını sağlamaktadır. Kaplamanın mikroyapısı genellikle kaplama tozlarının plazma jeti içerisindeki sıcaklığından ve hızından etkilenmektedir. Porozite miktarı ise partikül hızı, partikül boyutu ve spreyleme mesafesine bağlıdır [2, 5].

Deneysel çalışmalarda kullanılan farklı tozlar için her bir pasoda kaç mikrometre kalınlığa ulaşıldığını belirlemek amacıyla kalınlık optimizasyonu çalışmaları yapılmıştır. Ardından katmanların üretimleri gerçekleştirilmiştir. Üretimler esnasında seramik üst katmanın toplam kalınlık değeri 350 μm (± 50) seviyelerinde tutulmaya çalışılmıştır. Çift katmanlı kaplamalar için her bir katmanın ortalama 175 μm , 4 katmanlı kaplamalar için 88 μm , 8 katmanlı kaplamalar için 44 μm ve 12 katmanlı kaplamalar için ise 29 μm kalınlıklarında olmaları planlanmıştır.

Spreyleme prosesleri sonrasındaki mikroyapı incelemeleri ile seramik üst katman yüzey morfolojisi, metal altlık/bağlanma katmanı/seramik üst katman ara yüzeyleri ve ayrıca çok katmanlı tasarımlarda farklı seramik üst katmanların ara yüzeyleri de incelenmiş ve tabakaların birbirlerine yapışma durumları değerlendirilmiştir. Ayrıca katman kalınlıkları ölçülmüş ve APS tekniği ile üretilen kaplamaların karakteristiği olan çeşitli mikroyapı kusurları incelenerek porozite miktarları hesaplanmıştır.

6.1.1 Termal bariyer kaplamaların yüzey mikroyapılarının değeriendirmesi

HVOF ve APS tekniğıyle üretilen kaplamaların FESEM cihazında ikincil elektron (secondary electron) ve geri saçılmış elektron (Backscattered Electron) dedektörü kullanarak elde edilmiş yüzey morfolojisini gösteren YSZ1, CYSZ1 ve GZ1 numunelerinin görüntüleri sırasıyla Şekil 6.1 a-c’de verilmiştir.



Şekil 6.1 : Kaplamaların yüzey mikroyapıları; (a) YSZ1, (b) CYSZ1 ve (c) GZ1.

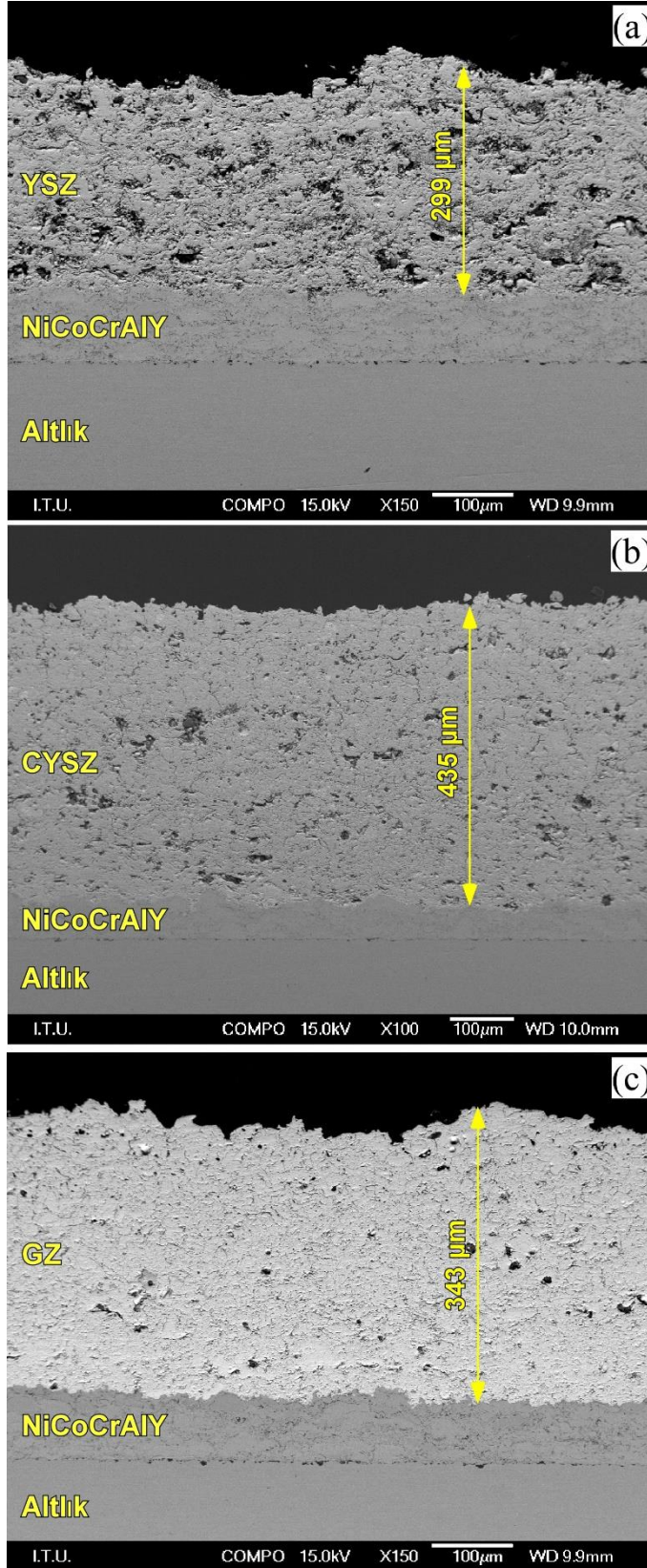
Tek katmanlı referans olarak üretilen YSZ1 ve CYSZ1 haricinde diğer tüm tasarımlarda üretilmiş termal bariyer kaplamaların en üst katmanı GZ'dir ve aynı morfolojiye sahiptir (EK-A). Dolayısı ile çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş numuneleri de temsilen GZ1 numunesinin yüzey morfolojisi analiz edilmiştir. Şekil 6.1'de verilen seramik üst katman yüzeyleri incelendiğinde pürüzlü bir görüntünün yanısıra yüzeyde dropletler (oklarla gösterilmiş), atmosfere açık porlar ve sürekli olmayan bir çatlak ağının bulunduğu anlaşılmaktadır. Bunlar plazma sprej yöntemi ile üretilmiş kaplamaların karakteristik yüzey mikroyapı özellikleridir [11]. Yüzeylerdeki “dropletler” plazma alevi içerisinde ergimiş ve kaplamanın en üst yüzeyinde katılaşmış toz partikülleridir. APS prosesinin devam etmesi ile dropletlerin şekli değişmektedir. Yüzeydeki droplet, plazma alevi içerisinde ergimiş yeni dropletin üzerine çarpması sonucu yassılaşmış ve sonuç olarak lamelli bir yapıda katılaşmıştır. Dropletlerin tahmini olarak 10^6 °C s⁻¹ gibi çok yüksek bir değerde olan katılaşma hızı, seramik malzeme içerisinde iç gerilmelere sebep olmuş ve bunun sonucunda da üst yüzeyden, yüksek büyütme (1500X) bakıldığında açıkça görülebilen ve sürekli olmayan bir çatlak ağı oluşmuştur. Her üç kaplama yüzeyinde de gözlenen, splotleri oluşturan dropletlerin lamelleşmiş yapısı; seramik partiküllerin plazma alevi içerisinde yeterli derecede ergidiğini göstermektedir.

6.1.2 Tek katmanlı referans kaplamaların kesit mikroyapı değerlendirmesi

Tek katmandan oluşan YSZ, CYSZ ve GZ esaslı termal bariyer kaplamaların kesit yüzeylerinden FESEM cihazında geri saçılmış elektron (Backscattered Electron) dedektörü kullanılarak alınmış mikroyapı görüntüleri sırasıyla Şekil 6.2 a, b ve c'de verilmiştir.

Kesit görüntüleri incelendiğinde numunelerin, APS yöntemiyle üretilen TBKların karakteristik mikroyapı özelliklerini (heterojen ve lamelli) taşıdığı anlaşılmaktadır. Ayrıca NiCoCrAlY bağ katmanı ile metalik altlık ve seramik üst katman arasındaki ara yüzeylerde porozitenin oldukça düşük olması bu tabakaların birbirine kohesif olarak iyi derecede yapıştığı anlamına gelmektedir.

Porozitesiz (yoğun) bir karaktere sahip olan bağlanma katmanının kalınlık değeri 90 µm (±20) iken YSZ, CYSZ ve GZ seramik üst katmanları için kalınlık değerleri sırasıyla ortalama olarak 299 µm, 435 µm ve 343 µm'dir.

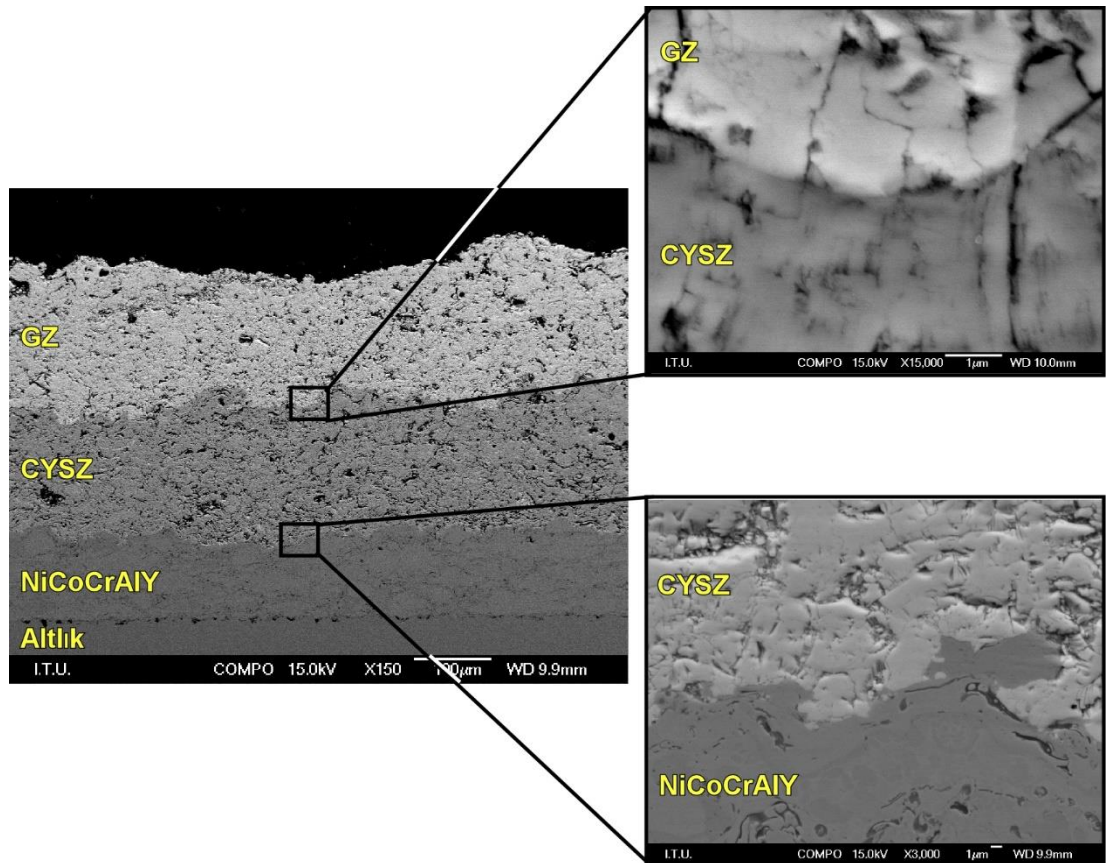


Şekil 6.2 : Tek katmanlı referans termal bariyer kaplamaların FESEM kesit görüntüsü. (a) YSZ, (b) CYSZ ve (c) GZ.

YSZ ve CYSZ esaslı kaplamalar arasındaki kalınlık farkının sebebi, YSZ'nin CYSZ'ye göre daha yüksek ergime noktasına ve bunun sonucu olarak da daha düşük birikme verimine sahip olmasındandır [2]. Bunun yanında seramik üst tabakalardaki laminasyondan dolayı; YSZ, CYSZ ve GZ tozlarının plazma alevi içerisinde yeterli derecede ergidiği anlaşılmaktadır. Mikroyapılar incelendiğinde YSZ esaslı kaplamanın daha poroziteli ve GZ esaslı kaplamanın ise daha yoğun bir yapıya sahip olduğu fark edilmektedir. Üretilen YSZ, CYSZ ve GZ esaslı seramik üst katmanların porozite değerleri sırasıyla % 11,6, % 9,6 ve % 9,1'dir.

6.1.3 Çift katmanlı kaplamanın kesit mikroyapı değerlendirmesi

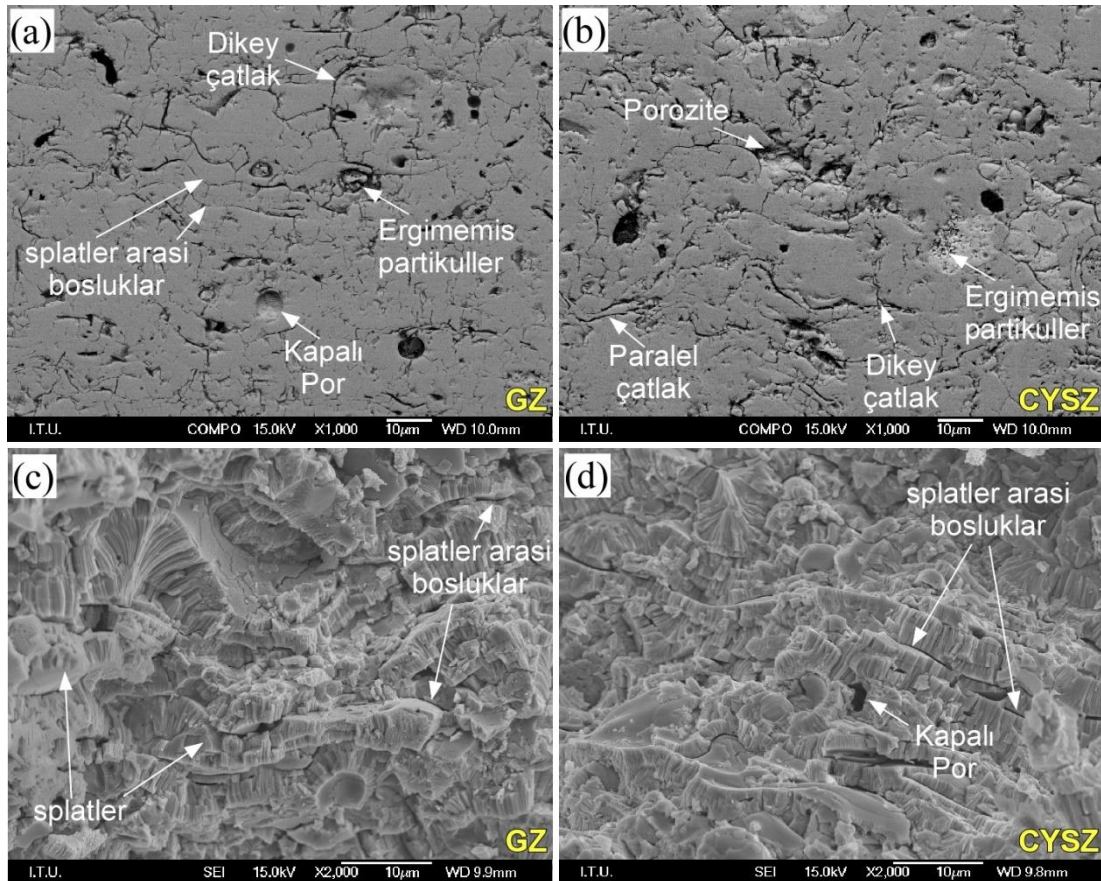
Şekil 6.3'de üretilen çift katmanlı (ÇK2) termal bariyer kaplamanın mikroyapı kesit görüntüsü verilmiştir. Geri saçılan elektron dedektörü ile alınan görüntülerde, atom numaraları arasındaki farktan dolayı, CYSZ katmanı daha koyu GZ katmanı ise daha açık renkte görölmektedir.



Şekil 6.3 : Çift katmanlı termal bariyer kaplamanın FESEM kesit görüntüsü.

Özellikle Şekil 6.3 üzerinde verilen NiCoCrAlY/CYSZ ve YYSZ/GZ bağlanma arayüzlerini gösteren yüksek büyütmede alınmış mikroyapı görüntüleri incelendiğinde katmanlar arasında kusursuz sayılabilecek, sürekli ve iyi bir yapışma olduğu gözlenmektedir. Ayrıca bağlanma katmanının metalik altlığa da iyi yapıştığı anlaşılmaktadır. Çift katmanlı tasarımda bağlanma katmanının kalınlık değeri 100 µm civarında iken YYSZ ve GZ katmanlarının kalınlık değerleri sırasıyla 176 µm ve 183 µm'dir. Bu değerler hedeflenen kalınlık miktarlarıyla (seramik üst katmanın toplam kalınlığı için 350 ± 50 µm ve her bir katmanın yaklaşık olarak eşit kalınlıkta olması) uyumludur. Seramik üst katmanın porozite değeri ise %10,9'dur.

Şekil 6.4 a ve b 'de GZ ve YYSZ katmanlarının ikincil elektron dedektörü (SEI) kullanılarak kesit yüzeylerinden alınmış 1000X büyütmedeki FESEM görüntüleri verilmiştir. Ayrıca kesit kırık yüzeylerinden alınan 2000X büyütmedeki FESEM fotoğrafları da yine GZ ve YYSZ için sırasıyla Şekil 6.4 c ve d 'de görülmektedir.



Şekil 6.4 : (a) ve (c) GZ katmanının; (b) ve (d) YYSZ katmanının kesit ve kırık yüzey FESEM görüntüleri.

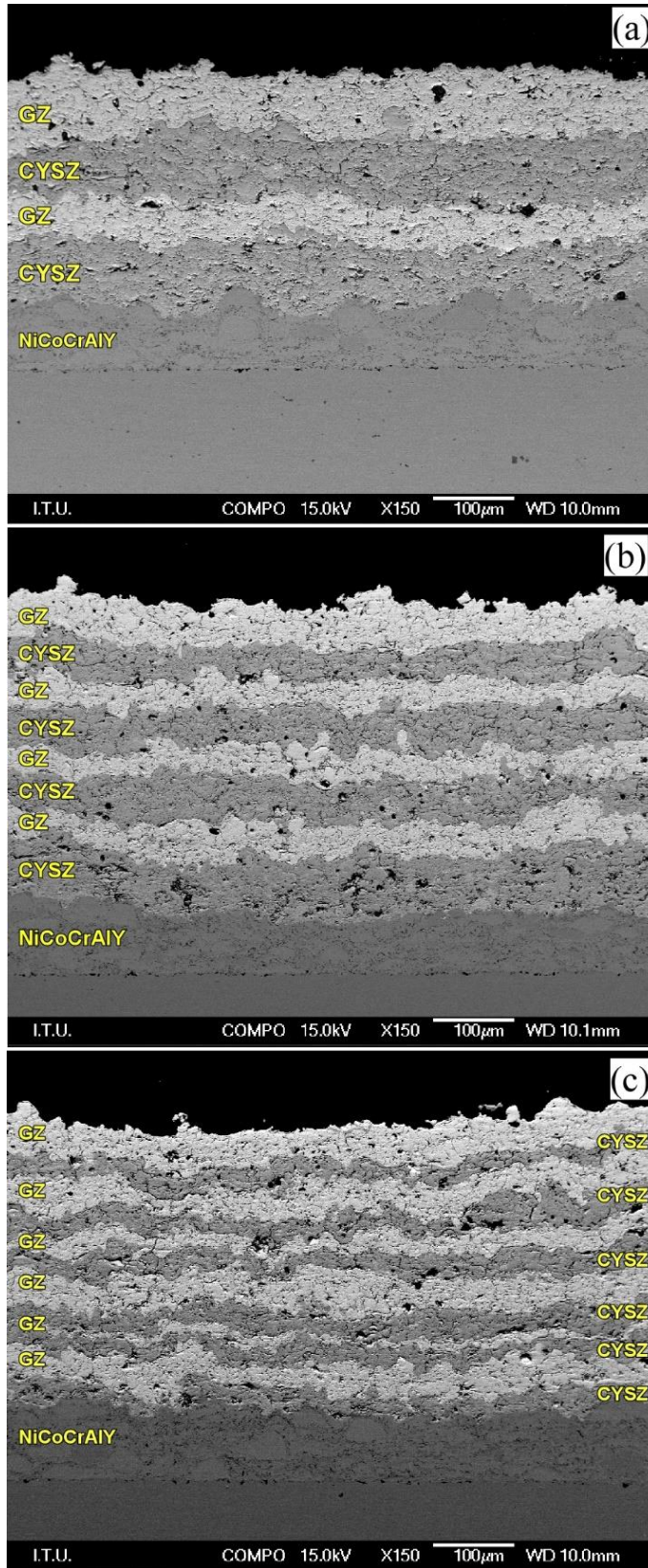
Şekil 6.4'deki görüntüler genel olarak incelendiğinde, lamelli bir yapıya sahip olan mikroyapılarda; dikey ve enine çatlakların yanı sıra; splatlararası boşluklar, poroziteler ve ergimemiş partiküller gibi APS ile üretilmiş termal bariyer kaplamaların karakteristik kesit mikroyapı hatalarının mevcut olduğu anlaşılmaktadır. Bu karakteristik mikroyapı hataları mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilerken termal iletkenliği azaltarak malzemenin daha iyi bir termal yalıtım özelliği kazanmasını sağlar [5, 11, 45, 64]. Bunun yanında özellikle de dikey çatlakların, bileşenler arasındaki termal genleşme katsayısı farklılıklarını dengeleyici boşluklar teşkil ettiği için, termal çevrim ömrünü iyileştirici yönde bir potansiyelleri vardır.

6.1.4 Çok katmanlı kaplamaların kesit mikroyapı değerlendirmesi

Şekil 6.5 'de, CYSZ ve GZ katmanlarından oluşan 4, 8 ve 12 katmanlı tasarımların FESEM kesit görüntüleri verilmiştir. Kaplama tasarımları en alt katmanda (bağlanma katmanının hemen üzerindeki katman) CYSZ ve en üst katmanda da GZ olacak şekilde yapılmıştır.

CYSZ/GZ çok katmanlı termal bariyer kaplamaların kesit görüntüsü incelendiğinde, yaklaşık 100 µm kalınlığa ve porozitesiz bir yapıya sahip olan bağlanma katmanının metalik altlığa ve seramik üst katmana yapışmasında herhangi bir problem gözlenmemiştir. Ayrıca lamelli ve poroziteli bir yapıya sahip olan seramik üst katmanların da birbirlerine iyi yapıştığı görülmektedir. Çünkü katmanların arayüzlerinde herhangi bir anormal kusur bulunmamaktadır. 4, 8 ve 12 katmanlı kaplamalarda her bir katmanın kalınlığı ortalama olarak sırasıyla 75 µm, 48 µm, ve 29 µm olarak ölçülmüştür.

Mikroyapılardan CYSZ katmanlarının daha poroz bir görünümde olduğunu söylemek mümkündür. ÇK4, ÇK8 ve ÇK12 numuneleri için seramik üst katmanların porozite değerleri sırasıyla %11,9 %13,2 ve %12,1 'dir. Porozite ölçüm sonuçları ve mikroyapılardaki kısa çatlak ve gözenek miktarları karşılaştırıldığında GZ/CYSZ çok katmanlı tasarımların porozite miktarında, tek katmanlı GZ1 ve CYSZ1 kaplamalara göre bir artış meydana gelmiştir.



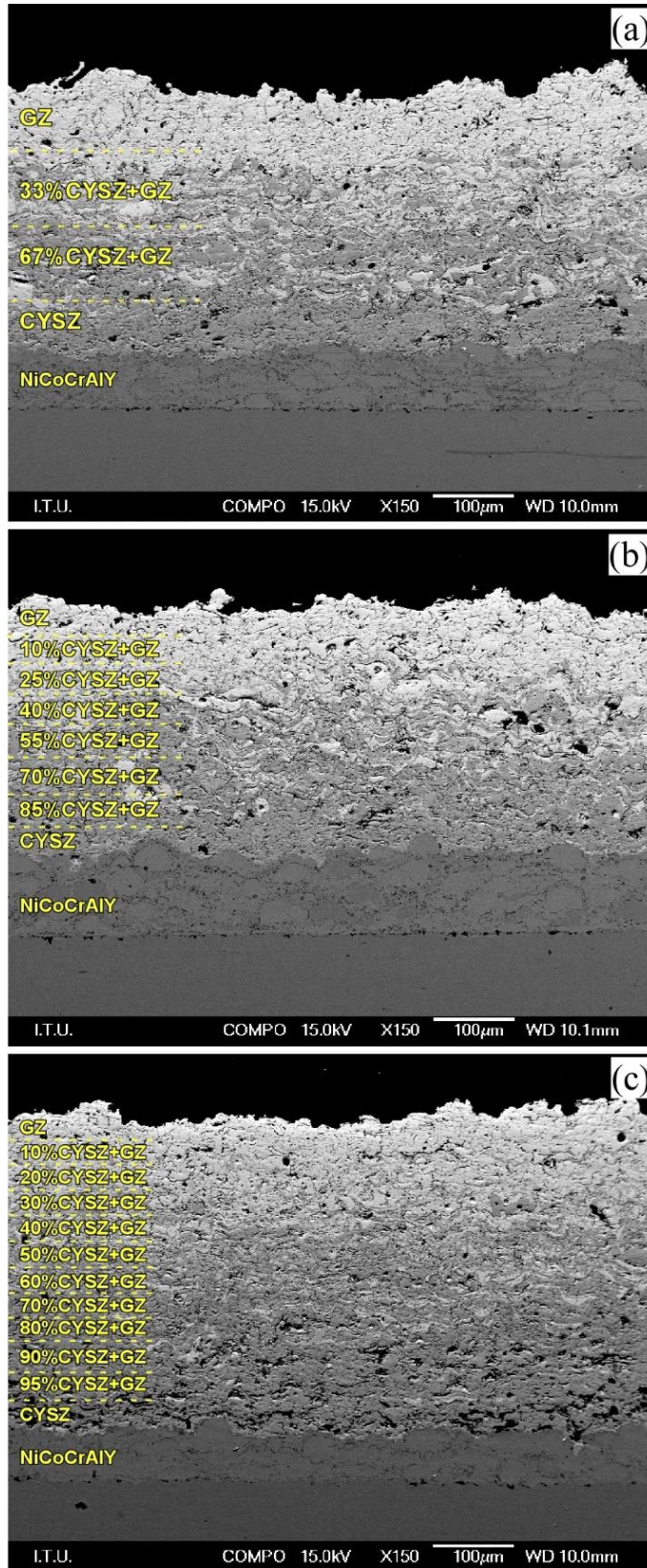
Şekil 6.5 : Çok katmanlı termal bariyer kaplamaların FESEM kesit görüntüsü. (a) ÇK4, (b) ÇK8 ve (c) ÇK12.

Çok katmanlı tasarımların porozite miktarındaki bu artışa süreksiz kaplama prosesinin sebep olduğu düşünülmektedir. Çünkü çok katmanlı tasarımların üretiminde bir katmanın spreyleneşmesinden sonra üretim durdurulmuş ve toz besleyicisindeki toz ile birlikte parametre değışimi de gerçekleştirilmiş ve ardından bir sonraki katmanın spreyleneşmesine başlanmıştır. Bu değışim işleminde geçen süreden dolayı meydana gelen süreksiz üretim, spreyleneşmiş katmanın hızlı soğuyarak çekilmesine sebep olmuştur. Dolayısıyla yapıda mikroçatlak ve porozitelerin miktarı artmıştır.

6.1.5 Fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamaların kesit mikroyapı değeriendirmesi

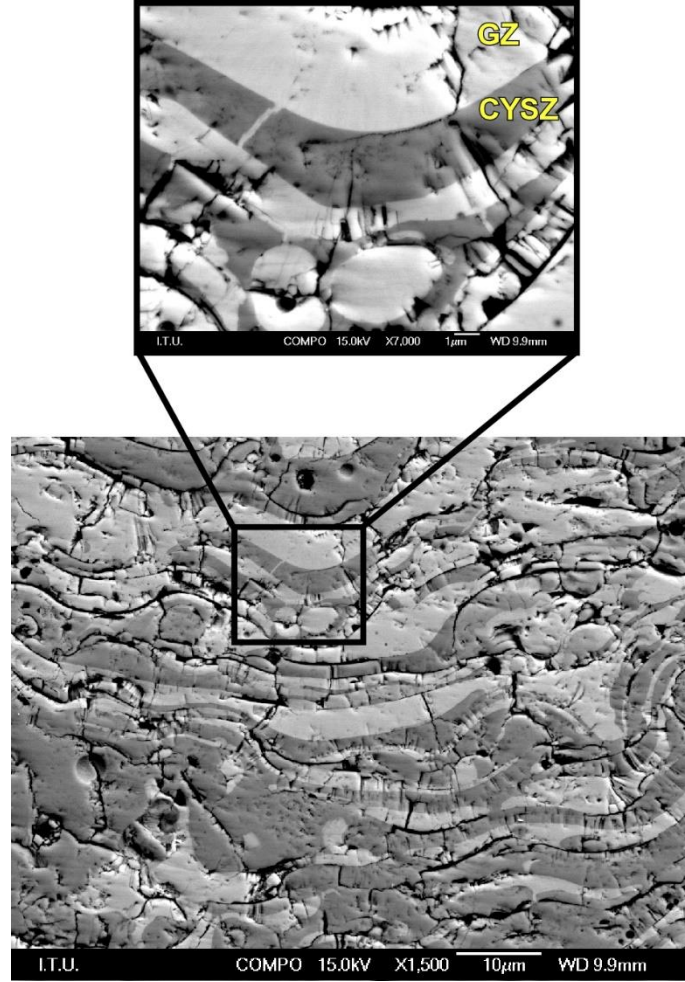
Şekil 6.6'da 4, 8 ve 12 katmandan oluşan ve her katmanda sistematik olarak farklı oranlarda GZ ve CYSZ ihtiva eden fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımların FESEM kesit görüntüleri verilmiştir. Kaplama tasarımları doğrultusunda üretimler, en alt katmanda (bağlanma katmanının hemen üzerindeki katman) %100 CYSZ ve en üst katmanda da %100 GZ olacak şekilde yapılmıştır. Tabaka bileşimleri görüntüler üzerinde belirtilmiştir.

Kaplamaların kesit görüntüleri incelendiğinde diğer kaplama tasarımlarında olduğu gibi porozitesiz bir karakterde olan bağlanma katmanının hem metalik altlığa ve hem de seramik üst katmanın ilk tabakası olan CYSZ'ye iyi yapıştığı anlaşılmaktadır. 4, 8 ve 12 katmandan oluşan fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamaların lamelli bir karakteristiğe sahip olan seramik üst katman kalınlıkları sırasıyla 324 µm, 311 µm ve 376 µm olarak ölçülmüş ve porozite yüzdeleri de yine sırasıyla %11,9, %13,6 ve %15,1 olarak hesaplanmıştır. Çok katmanlı tasarımlarda olduğu gibi fonksiyonel derecelendirme tasarımıyla üretilen kaplamalarda da derecelendirilmiş katman sayısının artışına bağlı olarak porozite miktarı artmıştır. Bu durumun sebebi de yine plazma spreyleme esnasında süreksiz üretimle açıklanabilir. Çünkü fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamaların üretiminde de her bir katmanın spreyleneşmesinden sonra toz ve parametre değışimi yapılmış ve bu değışim süresince üretilen katmanlar hızlı soğuyarak çekilmeler meydana gelmiştir. Bu durum mikroyapıdaki çatlak ve porozite miktarını etkilemiştir.



Şekil 6.6 : Fonksiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplamaların FESEM kesit görüntüsü. (a) FD4, (b) FD8 ve (c) FD12.

Şekil 6.7’deki fonksiyonel derecelendirme tasarımı ile üretilmiş TBK’nın (FD8) yüksek büyütmede alınmış mikroyapı görüntüleri incelendiğinde GZ (açık renkli bölgeler) ve CYSZ (koyu renkli bölgeler) splotleri açıkça fark edilmektedir. Öte yandan fonksiyonel derecelendirme ile GZ ve CYSZ splotlerinin yapıda değişen oranda dağıldığı ve splotler arasında anormal herhangi bir mikroyapı kusuru gözlenmediğinden, bağlanmanın iyi olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.7 : Fonksiyonel derecelendirme tasarımı ile üretilmiş numunenin (FD8) yüksek büyütmedeki FESEM kesit görüntüsü.

6.2 Plazma Spreyleme Sonrası Faz Karakterizasyonu

Referans tek katmanlı, çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamaların faz analizleri tüm tasarımlarda en üst katman yüzeyinden yapılmıştır. Faz analizleri ile seramik üst katman yapısında; plazma spreyleme sonrasında herhangi bir faz dönüşümü veya dekompozisyon olup olmadığının tespit edilmesi amaçlanmıştır. Plazma spreyleme esnasındaki yüksek sıcaklığın (~ 16000 °C) sebep olduğu

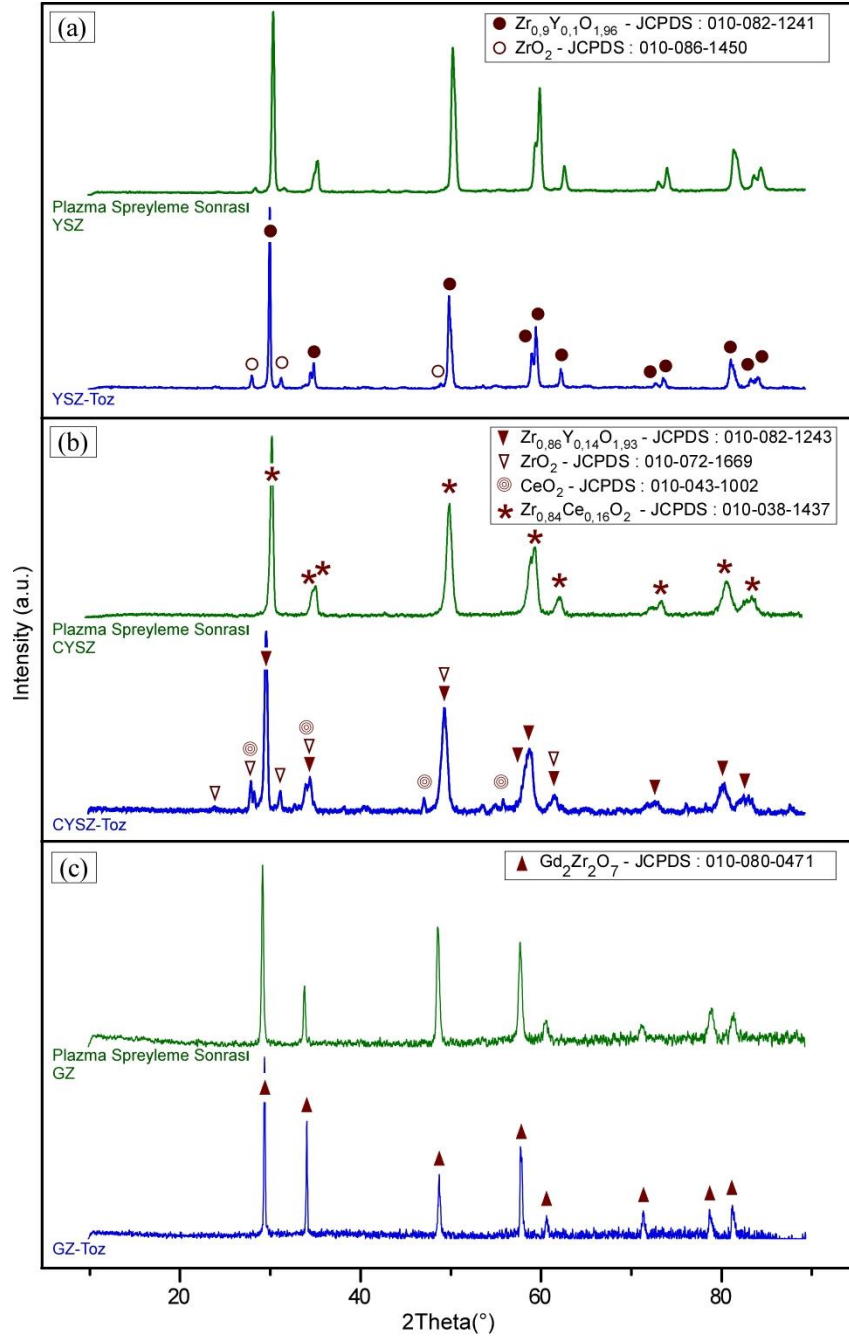
dekompozisyon, prosesin en büyük problemlerindendir ve dolayısı ile üretim sonrası ilk yapılması gereken karakterizasyonlardan birisi de faz analizidir. Yapıdaki olası değişimlerin anlaşılabilmesi için öncelikle YSZ, CYSZ ve GZ tozlarının ve ardından tüm termal bariyer kaplamaların XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6.8 a-c’de sırasıyla YSZ, CYSZ ve GZ ‘ın hem plazma spreyleme prosesi öncesi ve hem de proses sonrasında elde edilen XRD paternleri verilmiştir. Şekil 6.8 a’deki YSZ’ye ait patern incelendiğinde toz bünyesinde 010-082-1241 JCPDS kart numarasıyla kararlı tetragonal (t’) $Zr_{0,9}Y_{0,1}O_{1,96}$ ve az miktarda da 010-086-1450 JCPDS kart numarasına sahip monoklinik (m) ZrO_2 fazlarının bulunduğu anlaşılmaktadır. YSZ tozlarının yapısındaki monoklinik fazın miktarı plazma spreylene prosesinden sonra beklendiği gibi yüksek soğuma hızından dolayı azalmıştır. Monoklinik fazın miktarı kaplamanın kullanım ömrü açısından önemlidir ve yapıda kalan bu fazın malzemede iç gerilmelere sebep olacağı bildirilmektedir [85]. YSZ tozlarının spreyleneğinde, monoklinik faz oranındaki azalışın dışında herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

Şekil 6.8 b’de verilen CYSZ tozuna ait XRD paterninden yapıda t’- $Zr_{0,86}Y_{0,14}O_{1,93}$, m- ZrO_2 ve kübik (c) CeO_2 fazlarının bulunduğu anlaşılmaktadır (JCPDS numaraları sırasıyla; 010-082-1243, 010-072-1669 ve 010-043-1002). Plazma spreyleme sonrası yapıda tek başına bulunan CeO_2 fazı tamamen kaybolmuş ve 01-038-1437 JCPDS numaralı t- $Zr_{0,84}Ce_{0,16}O_2$ fazına dönüşmüştür. Ayrıca m- ZrO_2 ise tamamen t’- ZrO_2 ’ye dönüşmüştür. Plazma prosesi esnasında buharlaşmadan dolayı CeO_2 fazının miktarındaki azalış ve/veya yapı içerisinde çözünerek başka faz oluşturması beklenen bir durumdur ve literatürdeki çalışmalarda da bu durum değerlendirilmiştir [85–88].

Şekil 6.8 c’deki XRD paterni incelendiğinde ise kübik florit tipi yapılara ait olan $2\theta = 29^\circ, 34^\circ, 49^\circ, 58^\circ, 61^\circ, 72^\circ, 79^\circ$ ve 82° ‘lerde pikler elde edildiği anlaşılmaktadır. Bu pikler $Gd_2Zr_2O_7$ ’nin 010-080-0471 JCPDS kart numarasıyla Fm3m uzay grubuna ait kübik florit yapısını karşılamaktadır ve malzeme bünyesindeki tek fazdır. Literatürdeki çalışmalarda [21, 47, 48], gadolinyum zirkonatın hem proklör ve hem de kübik florit tipi yapısında bulunduğu ve bu her iki yapının da termal iletkenlik, termal genleşme katsayısı ve yüksek sıcaklıkta termal kararlılık yönünden benzer karaktere sahip olduğu belirtilmektedir. GZ tozundan elde edilen XRD paterni; APS prosesi sonrası elde edilen XRD paterni ile karşılaştırıldığında yeni bir pik oluşumu veya pik şiddetlerinde anormal bir değişim gözlenmemiştir. Dolayısı ile plazma spray prosesi

ile üretim esnasında, GZ'nin faz yapısında herhangi bir dönüşüm veya dekompozisyon gerçekleşmediği anlaşılmıştır. Literatür ile [14] uyumlu olarak, tahmini $10^6 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ olan plazma spreyleneş siletlerin soğuma hızının GZ'nin florit yapısını korumaya yetecek kadar yüksek değerde olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ tozunun başarılı bir şekilde spreyleneşildiğini göstermektedir. Seramik üst katmanın en üst tabakası GZ olan diğer tüm tasarımlara ait kaplamaların XRD analizlerinde de aynı paternler elde edilmiştir.



Şekil 6.8 : Plazma spreyleneş prosesi öncesi ve sonrası XRD grafiği; (a) YSZ, (b) CYSZ ve (c) GZ.

6.3 Yapışma Mukavemeti Karakterizasyonu

Metal altlık, bağlanma katmanı ve seramik üst katmandan oluşan TBK sistemlerinde, çekme gerilmeleri sonucundaki kırılma seramik üst katman içerisinde (kohesif), seramik üst katman/bağ katmanı ara yüzeyinde (adhesif), bağ katmanı içerisinde (kohesif), bağ katmanı/metalik altlık ara yüzeyinde (adhesif) ve bunların tümünün veya bazılarının bileşimi (adhesif+kohesif) şeklinde gerçekleşebilir. Bu kırılma bölgeleri TBK sisteminin karakteristik hasar tipini belirler. Hasarın meydana geldiği andaki en yüksek çekme kuvvetinin yüzey alanına oranlanması ile de yapışma mukavemeti değeri elde edilir.

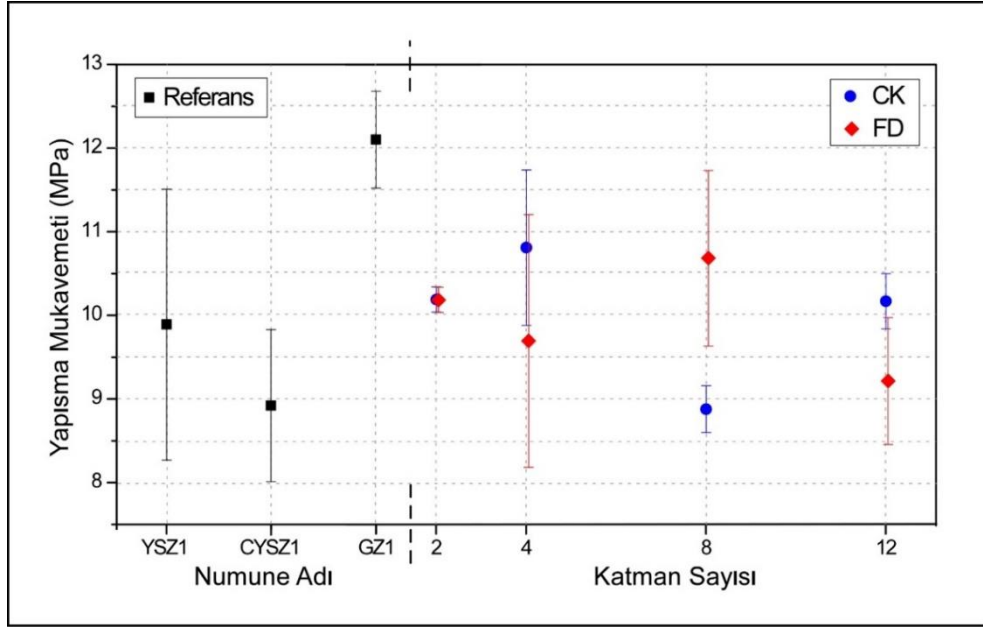
Bu tez çalışmasında üretilen TBKların yapışma mukavemetini ve hasar türünü belirlemek için, ASTM C633 standardına uygun olarak adhezhon testi gerçekleştirilmiştir. Test sonuçları, kaplamaların kopma anındaki maksimum gerilme değerleri ve kopmanın kaplama sisteminde gerçekleştiği bölgeler olmak üzere iki açıdan değerlendirilmiştir. Tez çalışması kapsamında üretilen tek katmanlı, çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş GZ/CYSZ TBKların yapışma mukavemeti değerleri 8,87 MPa ile 12,1 MPa arasında değişmektedir. Literatürde yapılan bir çalışmada INCONEL altlık üzerine NiCrAlY metalik bağ katmanı ve % 100 YSZ içeren tek katmanlı seramik üst tabaka 230 μ m kalınlığında olacak şekilde APS yöntemiyle kaplanmıştır [90]. Yapılan yapışma mukavemeti testlerinden bu kaplamaların ortalama 24,6 MPa yapışma mukavemetine sahip olduğu belirlenmiştir. Dokur [5], APS yöntemiyle CYSZ/ Al_2O_3 ve CYSZ/ Al_2O_3 +YSZ çok katmanlı termal bariyer kaplamaları üretmiş ve yapılan analizler sonucunda 5,4 MPa ile 11,5 MPa arasında değişen yapışma mukavemeti değerleri elde etmiştir. Gu ve arkadaşları [91] ise fonksiyonel derecelendirme tasarımıyla APS tekniği kullanarak ürettiği NiCoCrAlY/ ZrO_2 termal bariyer kaplamaların yapışma mukavemeti değerlerinin 4,5 MPa ile 12,5 MPa arasında değiştiğini gözlemişlerdir. Dong ve ekibinin yaptığı başka bir çalışmada ise araştırmacılar [92] çift katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş NiCoCrAlY/YSZ kaplamalar için yapışma mukavemeti değerlerinin 9 MPa ile 18 MPa arasında olduğunu belirlemişlerdir. Dolayısı ile bu tez çalışmasında elde edilen yapışma mukavemeti değerlerinin literatürdeki benzer çok katmanlı çalışmalar ile kıyaslanabilir seviyede ancak tek katmanlı çalışmalardan ise daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 6.1’de tüm numunelerin kopma dayanımı (yapışma mukavemeti), kopma türü, seramik üst katman kalınlığı ve porozite değerleri verilmiştir. Ayrıca Şekil 6.9’da yapışma mukavemeti değerlerinin grafiksel gösterimi verilmiştir. Buna göre tek katmanlı ve çok katmanlı tasarımlar ayrı olarak değerlendirildiğinde yapışma mukavemetinin seramik üst katman kalınlığı ve porozite miktarından etkilendiği sonucuna varılmıştır. Seramik üst katmanın ince olması durumunda, yapışma testi esnasında kırılma gerçekleşirken oluşan çatlakların daha rahat ilerlediği mikroyapı kusurlarının bulunma olasılığı azalır. Bu durum literatürdeki çalışmalar ile de uyumludur [33, 66].

Genel olarak çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirme tasarımları, tek katmanlı GZ1 numunesi ile karşılaştırıldığında kaplamaların yapışma mukavemetinde azalma meydana geldiği görülmektedir. Bu azalışın, yapıya CYSZ’nin girmesiyle oluşan GZ/CYSZ silet ara yüzeylerindeki kohezif bağ kuvvetinin GZ/GZ siletleri arayüzeyindeki kohezif bağ kuvvetinden daha düşük olmasından dolayı gerçekleştiği düşünülmektedir. 8,87 MPa kopma dayanımı ile en düşük değere sahip olan ÇK8 numunesinin seramik üst katman kalınlığı diğer numunelerle kıyaslandığında 369 µm ile en yüksek değere sahiptir. Daha önce bahsedildiği gibi seramik üst katman kalınlığının artması kusurlu bölgelerin de artması anlamına gelmektedir. Ayrıca ÇK8 numunesinin % 13,2 olan porozite miktarı da yüksektir. Bu olgular ÇK8 numunesinin neden en düşük yapışma mukavemetine sahip olduğunu açıklamaktadır.

Çizelge 6.1 : Termal bariyer kaplamaların yapışma mukavemeti sonuçları; (A: Adhesif, K: Kohesif).

Numune Adı	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopma Türü	Üst Katman Kalınlığı (µm)	Porozite (%)
YSZ1	9,89 ± 1,62	A+K	299	11,6
CYSZ1	8,92 ± 0,91	A+K	435	9,6
GZ1	12,10 ± 0,58	A+K	343	9,1
ÇK2	10,18 ± 0,15	A+K	359	10,9
ÇK4	10,80 ± 0,93	A+K	301	11,8
ÇK8	8,87 ± 0,28	A+K	389	13,2
ÇK12	10,16 ± 0,33	K	345	12,1
FD4	9,69 ± 1,51	A+K	324	11,9
FD8	10,68 ± 1,25	A+K	311	13,6
FD12	9,21 ± 0,63	K	376	15,1

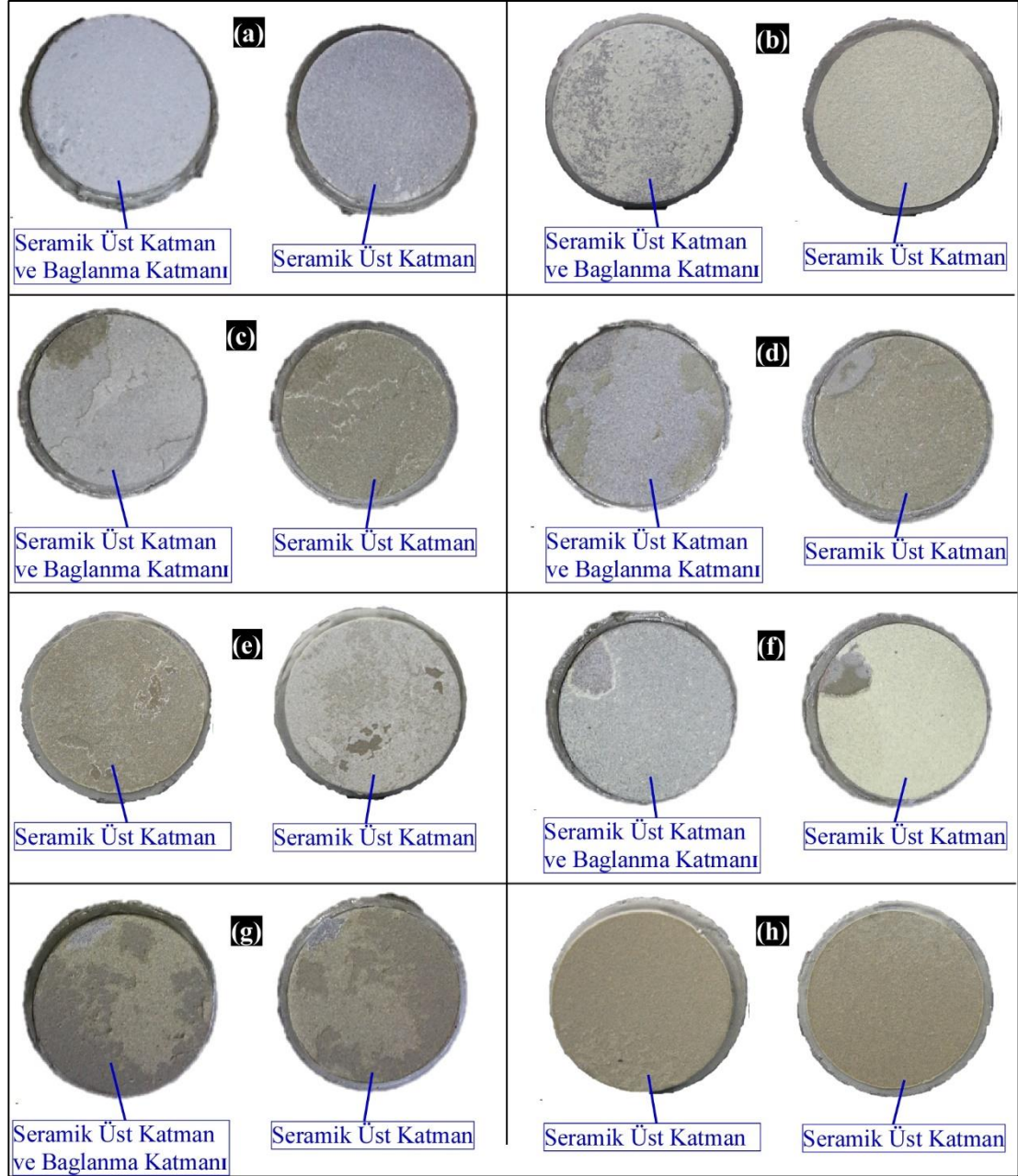


Şekil 6.9 : Termal bariyer kaplamaların yapışma mukavemeti değerleri.

Çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş numuneler kendi arasında değerlendirildiğinde en yüksek kopma dayanımı değerlerine ÇK4 ve FD8 numunelerinin sahip olduğu görülmektedir. En düşük çekme dayanımının gözlemlendiği ÇK8 numunesinin aksine, bu numunelerin kalınlığının diğerlerinden daha az olduğu görülmektedir. Ayrıca 10,80 MPa ile en yüksek kopma dayanımı değerinin gözlemlendiği ÇK4 numunesinin porozite miktarı da (% 11,8) diğer numunelerden daha düşüktür. Dolayısı ile kaplamaların yapışma mukavemetinin seramik üst katman kalınlığının yanı sıra porozite miktarı ile de ilgili olduğunu ifade etmek mümkündür

Şekil 6.10 a-h'da sırasıyla GZ1, ÇK2, ÇK4, ÇK8, ÇK12, FD4, FD8 ve FD12 kodlu termal bariyer kaplamaların yapışma mukavemeti testi sonrası yüzey görüntüleri verilmiştir. Kırılma yüzeyleri incelendiğinde genel olarak adhesif (seramik üst katman/metalik bağ katmanı arayüzeyinde) ve kohezif karakterde (seramik üst katman içerisinde) ayrılmaların meydana geldiği anlaşılmaktadır. Hiç bir numunede bağ katmanı ile metalik altlık arasında ve/veya bağ katmanı içerisinde ayrılma meydana gelmemiştir. Bu durum HVOF tekniği ile üretilen metalik bağlanma katmanının APS yöntemi ile üretilen seramik üst katmandan daha yüksek adhesif ve kohesif karaktere sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Lima ve Guilemany [93], HVOF yöntemi ile ürettikleri bağlanma katmanı üzerine APS yöntemi ile YSZ esaslı seramik üst katmanlar üretmiş ve bunların yapışma mukavemetlerinin analizine yönelik bir çalışma yapmışlardır. Sonuç olarak en düşük adhesyon kuvvetinin bağ

katmanı/seramik üst katman arayüzeyinde en yüksek adhesyon kuvvetinin ise bağ katmanı/metalik altlık arayüzeyinde olduğu sonucuna varmışlardır. Ayrıca bağ katmanı içerisinde kırılma gözlenmemiştir. Dolayısı ile bu tez çalışmasında üretilen numunelerin kırılma karakteristikleri literatür ile uyum göstermektedir.



Şekil 6.10 : Yapışma mukavemeti testi sonrası kaplamaların yüzey görüntüsü; (a) GZ1, (b) ÇK2, (c) ÇK4, (d) ÇK8, (e) ÇK12, (f) FD4, (g) FD8 ve (h) FD12.

Tek katmanlı GZ1 termal bariyer kaplama numunesinin yüzeyi incelendiğinde kopmanın seramik üst katman ile bağlanma katmanı arasında gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Dolayısı bu kaplamada adhesif ve kohesif kırılma türlerinin ikisi

birden aktif olmuştur. Tek katmanlı bu kaplamadaki adhesif ve kohesif etkileşimin bileşimi sayesinde yapışma mukavemeti diğer kaplamalardan daha yüksektir. Adhesif ve kohesif etkileşim bileşiminin bir arada bulunduğu benzer durum tek katmanlı YSZ1 ve CYSZ1 kaplamaları için de geçerlidir. Ancak bu kaplamaların GZ1 numunesinden daha düşük yapışma mukavemeti değerine sahip olması YSZ1 numunesinin yüksek porozite (% 11,6) ve CYSZ1 numunesinin de diğerlerinden fazla olan kalınlık değeri (435 µm) ile açıklanabilir. Çift katmanlı ÇK2 numunesinin yapışma mukavemeti sonrası yüzeyi incelendiğinde kırılmanın bağlanma katmanından sonraki birinci katman olan CYSZ içerisinden ve CYSZ/bağlanma katmanı arayüzeyinden gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Dolayısı ile bu kaplama sisteminde de adhesif ve kohesif etkileşimlerin bileşimi bulunmaktadır. Benzer şekilde diğer numune yüzeyleri de incelendiğinde, 12 katmanlı olan tasarımlar hariç olmak üzere kaplamaların tümünde kırılma adhesif ve kohesif karaktere sahiptir. 12 katmanlı tasarımlarda ise kırılmanın sadece kohesif bileşeni etkin olmuştur.

6.4 Termal Karakterizasyonlar

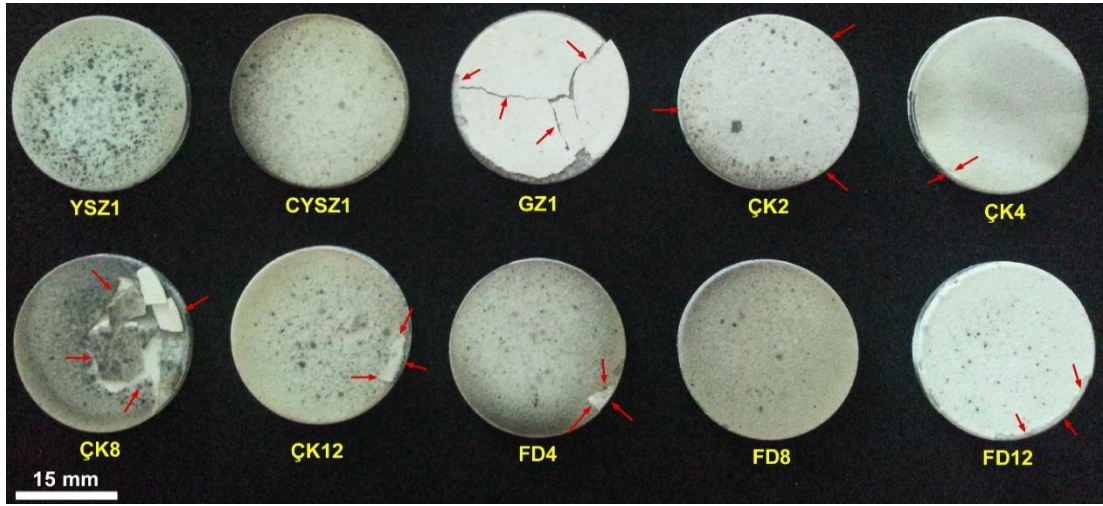
Termal analizler sayesinde, üretilen TBK sistemlerinin servis ömrü, iletkenlik, korozyon ve CMAS dayanımı gibi özellikleri ile sıcaklık arasındaki dinamik ilişkinin belirlenmesi sağlanmıştır.

6.4.1 Termal çevrim performansının belirlenmesi

Termal çevrim esnasında ani ısıtma ve soğutmaya maruz kalan TBK sisteminde, belirli çevrim sayılarından sonra hasar oluşumu başlamaktadır. Hasar oluşumunun temel mekanizması termal genleşme uyumsuzlukları ile sinterlenme ve faz dönüşümleri sonucu kaplamanın deformasyon kabiliyetinin azalmasıdır [2]. Deformasyon kabiliyeti azalan kaplamanın yapısında oluşan çok sayıda mikro ve makro çatlaklar birleşerek kaplamanın dökülmesine neden olmaktadır.

Bu çalışmada üretilen TBKların termal çevrim performansını değerlendirmek için kaplama yüzeyleri oksijen-propan alevi ile 1250 °C'lere ısıtılmış ve ardından hava ile 150 °C'nin altındaki sıcaklıklara soğutulmuştur. Alevle yüzeyden ısıtma sayesinde, fırında gerçekleştirilen termal çevrim testlerinden avantajlı olarak kaplama kesitinde heterojen ısı farklılıkları ve iç gerilmeler oluşmaktadır [2]. Üretilen numunelere 300 çevrimlik ısı test uygulanmıştır. Deney süresince numuneler sürekli kontrol edilerek

hasar başlangıç durumları kaydedilmiştir. Termal çevrim esnasında kaplama yüzey alanının % 50'sinden fazlası hasara uğrayan numuneler için deney bitirilmiştir. Termal çevrim testi sonrası numunelerin makro boyuttaki yüzey morfolojileri ve hasar bölgelerini gösteren (kırmızı oklar) fotoğraf Şekil 6.11'de görülmektedir. Ayrıca termal çevrim performans testi ile numunelere uygulanan çevrim sayıları ve hasar miktarının yanı sıra seramik üst katman kalınlığı ve porozite miktarlarını da içeren sayısal bilgiler ise Çizelge 6.2'de verilmiştir. Şekil 6.11'de verilmiş olan termal çevrim sonrası alınan görüntüler incelendiğinde kaplamaların yüzey renklerinin koyulaştığı anlaşılmaktadır. Bu duruma oksijen-propan alevinin tutuşturulması ve söndürülmesi esnasında gaz akış oranlarının değişmesi sonucu ortaya çıkan islenme sebep olmuştur.



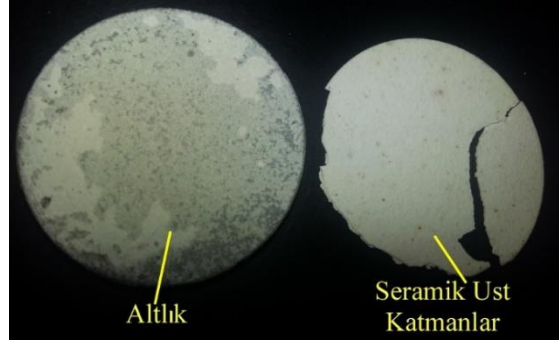
Şekil 6.11 : Termal çevrim testi sonrası numune yüzeylerinin görünümü.

Çizelge 6.2'den de anlaşılacağı üzere GZ1 ve ÇK2 haricindeki diğer numuneler 300 çevrim'e kadar dayanmıştır. Ancak FD8 numunesi haricinde diğerlerinin tümünde bir miktar makro boyutta hasar meydana gelmiştir. 165 çevrim sonunda GZ1 numunesindeki seramik üst katman toplam yüzey alanının yaklaşık % 75'lik kısmı TBK sisteminden ayrılmıştır. ÇK2 numunesinin ise 185 çevrim sonunda seramik üst katmanları tamamen (% 100) ve kırılma olmadan bağlanma katmanından ayrılmıştır. 300 çevrim sonunda yüzey alanının yaklaşık % 35'lik bir kısmı ayrılan ÇK8 numunesi haricinde diğer kaplamalarda büyük oranlarda bir hasar meydana gelmemiştir. Özellikle FD8 numunesinde makro boyutta herhangi bir hasar gözlenmemiştir. GZ1 ve ÇK8 numunelerinde hasar başlangıcını oluşturan ilk çatlaklar sırasıyla 132 ve 221 çevrim sayılarından sonra kaplama kenarlarında oluşmaya başlamıştır.

Çizelge 6.2 : Termal çevrim performans deneyi sonuçları.

Numune Adı	Çevrim Sayısı (Isıtma+Soğutma)	Hasar Miktarı (%)	Üst Katman Kalınlığı (µm)	Porozite (%)
YSZ1	300	0	299	11,6
CYSZ1	300	0	435	9,6
GZ1	165	74,4	343	9,1
ÇK2	185	100	359	10,9
ÇK4	300	2	300	11,8
ÇK8	300	35	389	13,2
ÇK12	300	3	345	12,1
FD4	300	1	324	11,9
FD8	300	0	311	13,6
FD12	300	4	376	15,1

GZ1 numunesinin seramik üst katmanının yaklaşık olarak %50'lik kısmı 160 çevrim sonunda ayrılmıştır. ÇK2 numunesinde ise 185'inci çevrime kadar herhangi bir kırılma veya çatlama meydana gelmemiş ve aniden 185'inci çevrimde bir bütün halinde bağlanma katmanından ayrılmıştır. Bu numune için herhangi bir üretim hatası veya gözden kaçan deney hatası olabileceği farz edilerek yeni kaplama üretilmiş ve deney tekrarlanmış fakat yaklaşık aynı sonuç (173 çevrim sonrası hasar) elde edilmiştir. ÇK2 numunesinin tekrar deneyi sonrası makro boyuttaki yüzey morfolojisi Şekil 6.12'de verilmiştir. Bu görüntüden anlaşılabileceği üzere seramik üst katmanlar üç parça halinde altlıktan ayrılmıştır. Hasara uğrayan tüm numunelerde ilk çatlaklar veya ilk ayrılmalar kaplama kenarlarında meydana gelmiş ve bu noktalardan ilerlemiştir. Dolayısıyla üretilen numunelerde, literatürde tanımlanan termal çevrim hasar türlerinden (parçalanma, merkezden ayrılma ve kenardan ayrılma) kenardan ayrılma mekanizmasının etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Bölüm 5.6.4'de bahsedilen termal çevrimler için tasarlanan deney düzeneğinin numune tutucusu sayesinde kaplama kenarları serbest kalmış ve bu noktalardan tutucuya ısı akısı gerçekleşmemiştir. Bu sayede deney esnasında kenardan ayrılma mekanizması da aktif hale gelmiştir. Özellikle termal çevrim esnasında oluşan gerilmelerin kenarlarda yoğunlaşması ilk ayrılmaların bu noktalardan başlayarak ilerlemesine sebep olmuştur.



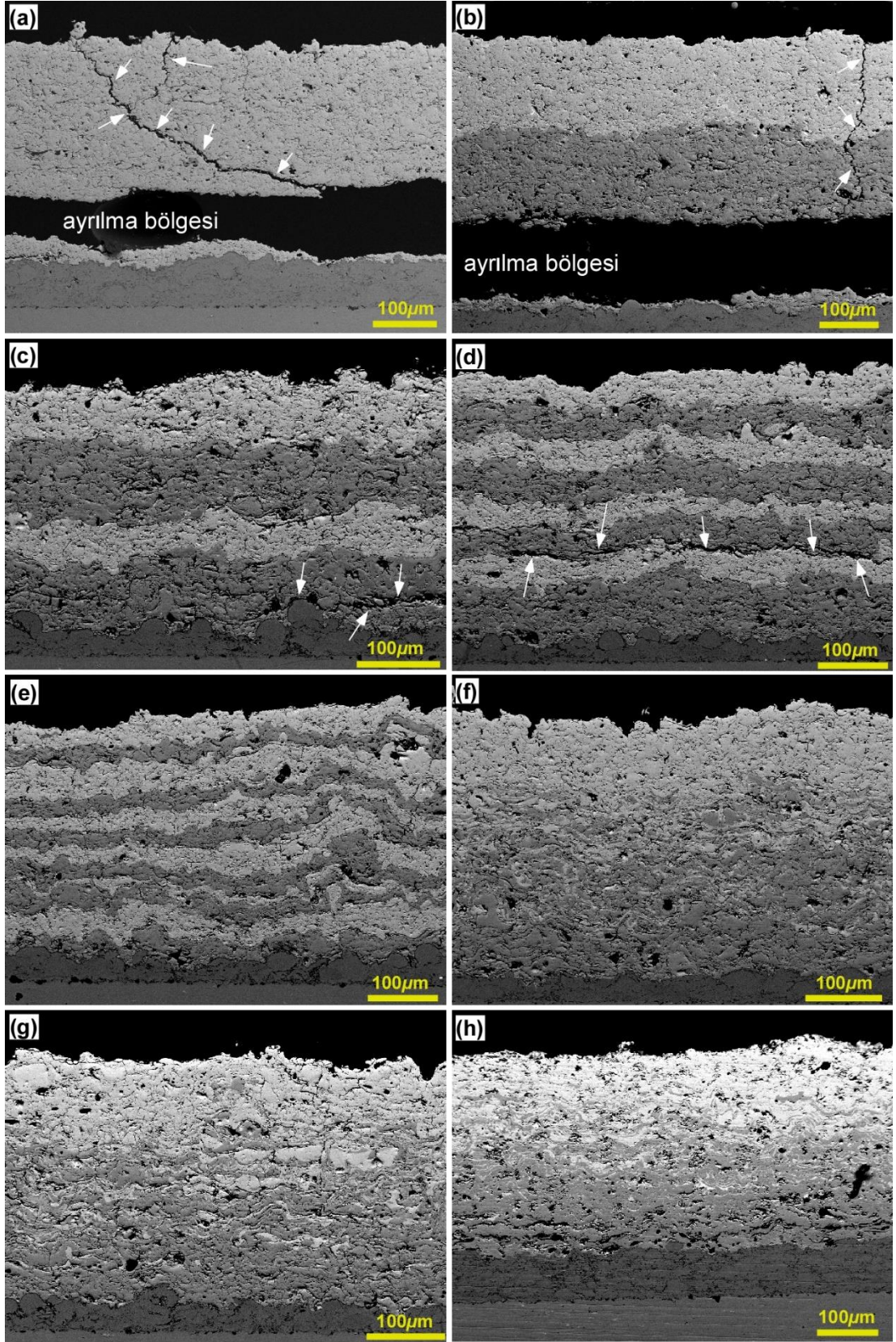
Şekil 6.12 : ÇK2 numunesinin ikinci kez termal çevrim testi sonrası yüzey fotoğrafı.

Han ve arkadaşları [94], YSZ/NiCoCrAlY çok tabakalı ve fonksiyonel derecelendirilmiş TBKları özel bir plazma sprej tekniği ile üretmiş ve kaplamaların termal çevrim ömürlerini karakterize etmiştir. Bunun için kaplamaları 1250 °C'ye 15 sn boyunca ısıtmış ve ardından suda soğutmuştur. Çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamalarda çatlaklar sırasıyla 46 ve 200 çevrim sayısından sonra oluşmuştur. Konuyla ilgili Khan ve Lu [95]'nin yaptığı başka bir çalışmada araştırmacılar 316L paslanmaz çelik üzerine CoNiCrAlY bağ katmanı ve YSZ seramik üst katmanı APS yöntemiyle kaplamışlardır. Üretilen kaplamaların termal çevrim ömürlerini karakterize edebilmek için numuneler fırın içerisinde 1020 °C'ye ısıtılmış ve ardından suda ve havada soğutulmuştur. 70 °C'de (altlık sıcaklığı) kaplanan numunelerden su ve hava kullanılarak soğutulmuş olanlarının sırasıyla 35 ve 113 çevrim sayıları sonrasında hasara uğradıkları belirlenmiştir. Literatürdeki bahsedilen çalışmaların aksine, bu tez çalışmasında üretilen GZ/CYSZ fonksiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplamalarda 300 çevrim sayısından sonra bile deformasyon gözlenmemiştir. Dokur ve Goller [46]'in yaptığı bir çalışmada ise CYSZ/Al₂O₃ ve CYSZ/Al₂O₃+YSZ çok katmanlı termal bariyer kaplamalar APS yöntemiyle üretilmiş ve termal çevrim testine tabi tutulmuştur. Termal çevrim testinde numuneler CO₂ lazer ışınıyla 1150 °C'ye ısıtılmış ve ardından hava ile soğutulmuştur. Numunelerde 500 çevrimin sonunda makro boyutta bir deformasyon meydana gelmemiştir. Ancak CYSZ/Al₂O₃ kaplamalarda mikro boyutta çatlaklar olduğu FESEM incelemeleri sayesinde anlaşılmıştır. Dolayısı ile bu tez çalışmasında üretilen GZ/CYSZ TBKlarda da mikro-boyuttaki hasarların varlığını tespit etmek, hasar karakteristiklerini belirlemek, ve TGO tabakasının morfolojisi ile kimyasal kompozisyonunu analiz etmek amacıyla FESEM analizleri yapılmıştır. Bunun için termal çevrim performansı testi sonrası numune kesitleri metalografik olarak hazırlanmıştır.

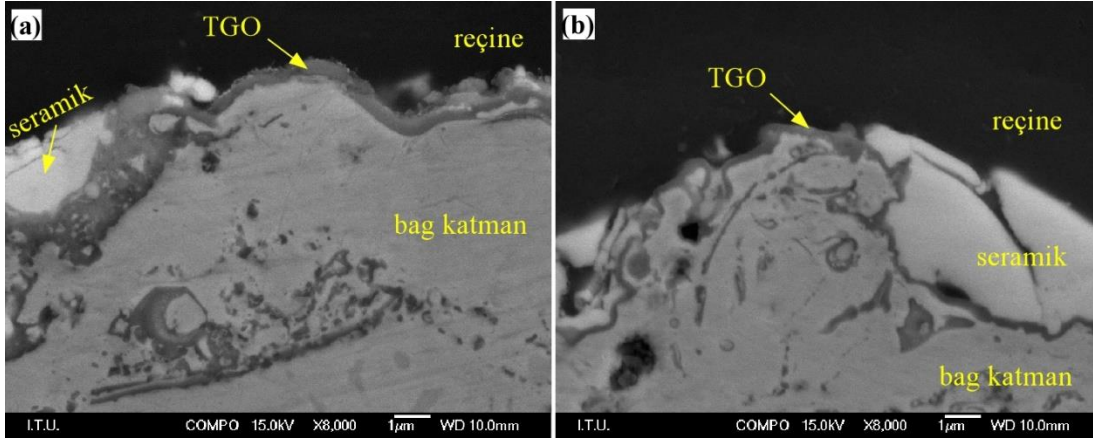
6.4.1.1 Termal çevrim deneyi sonrası genel mikroyapı karakterizasyonu

Şekil 6.13 a-h’da sırasıyla GZ1, ÇK2, ÇK4, ÇK8, ÇK12, FD4, FD8 ve FD12 termal bariyer kaplamalarının ısı çevrim performans analizi sonrası kesit yüzeylerinden alınmış FESEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden GZ1 ve ÇK2 numunelerindeki ayrılma bölgeleri ve dikey çatlaklar açıkça görülmektedir. Bu iki kaplamada ayrılma genellikle seramik kaplama tabakasının TGO katmanına yakın bölgelerinde ve hatta bazı yerlerde TGO katmanı/seramik üst katman ara yüzeyinde meydana gelmiştir (Şekil 6.14 a ve b). Dolayısı ile GZ1 ve ÇK2 kaplamalarının termal çevrim esnasındaki hasarında TGO katmanının aktif rol oynadığı sonucuna varılmıştır. Şekil 6.13 c ve d’deki ÇK4 ve ÇK8 numunelerinin mikroyapıları incelendiğinde kaplamaların bazı bölgelerinde katmanlar arasında bazı bölgelerinde ise katman içerisinde ilerleyen yatay çatlaklar dikkat çekmektedir. Şekil 6.13 e-h’dan da anlaşılacağı üzere diğer kaplamalarda görünür herhangi bir hasar bulunmamaktadır. Dolayısı ile tek katmanlı GZ1 termal bariyer kaplamanın termal çevrim performansı; çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlar sayesinde iyileştirilmiştir.

Özellikle fonksiyonel derecelendirme dizaynı ile üretilmiş kaplamaların termal çevrim performansının çok katmanlılardan daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Bunun nedeni bağ katmanı, TGO, CYSZ ve GZ fazlarının CTE (bağ katmanı, TGO, CYSZ ve GZ için CTE değerleri sırasıyla “17,5”, “8,0”, “12,6” ve “10,1” x 10⁻⁶ K⁻¹) ve elastik modülleri arasındaki farklılıklardan dolayı, termal çevrim esnasında ortaya çıkan termal gerilmelerin kademeli olarak azalmasına bağlanmıştır. Literatür çalışmalarından da anlaşılacağı gibi TBKdaki iki farklı fazın kaplama kesiti boyunca sistematik dağılımı termal gerilmeleri azaltmaktadır [96]. Sonuç olarak üretilen TBK sisteminde GZ’den daha yüksek CTE’ye sahip olan CYSZ katmanı sayesinde bağ katman ile seramik üst katmanda bulunan GZ arasındaki yüksek CTE farkı dengelenmiştir.



Şekil 6.13 : Üretilen kaplamaların termal çevrim sonrası FESEM kesit görüntüsü; (a) GZ1, (b) ÇK2, (c) ÇK4, (d) ÇK8, (e) ÇK12, (f) FD4, (g) FD8 ve (h) FD12.



Şekil 6.14 : (a) GZ1 ve (b) ÇK2 numunelerinde TGO katmanı/seramik üst katman ara yüzeyindeki kırılma bölgelerinin görüntüsü.

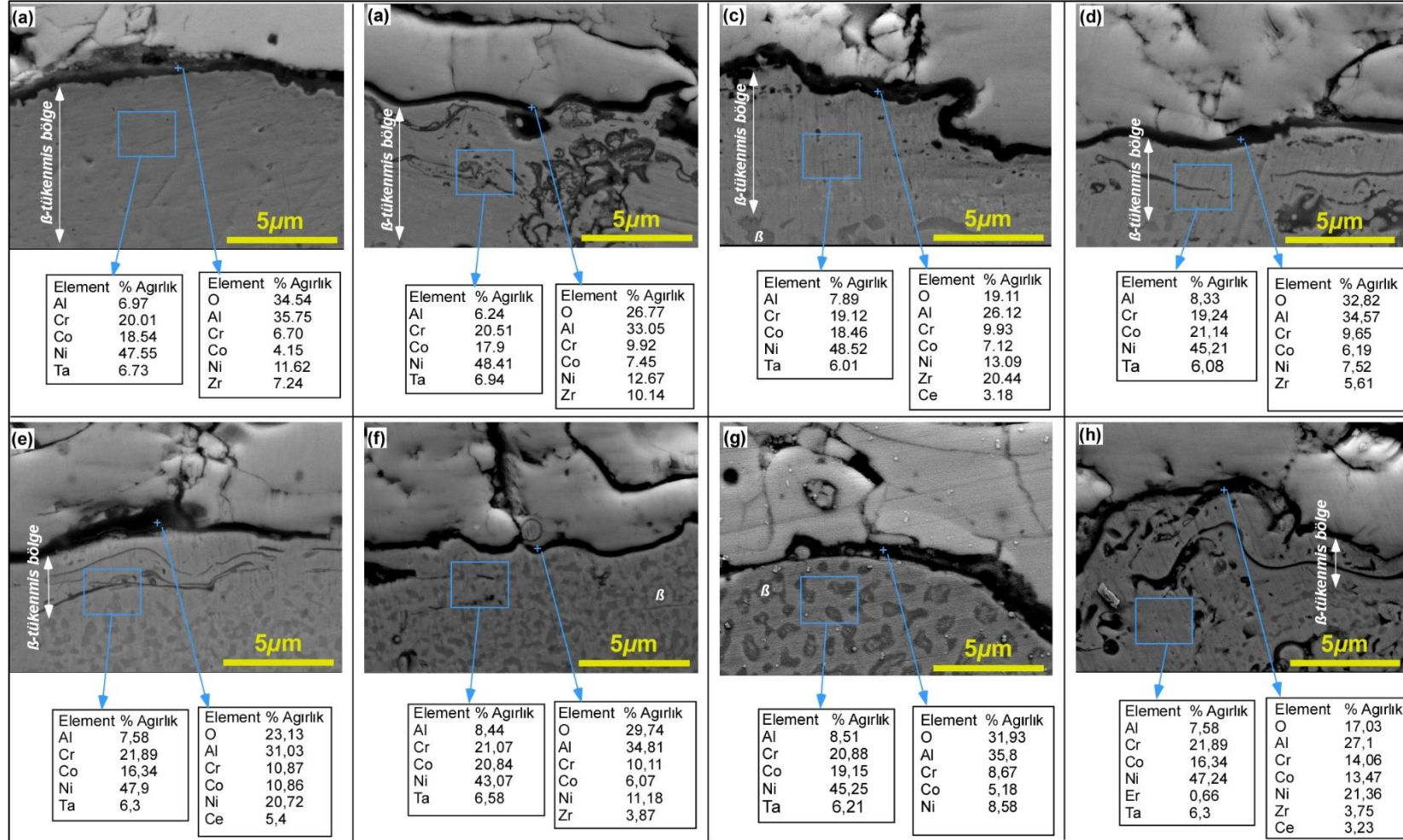
6.4.1.2 Termal çevrim sonrası TGO tabakasının karakterizasyonu

Termal çevrim ve gerçek çalışma esnasında yüksek sıcaklığın etkisiyle metalik bağlanma katmanında oksidasyon meydana gelmektedir. Bu oksidasyonun sonucunda metalik bağlanma katmanı ile seramik üst katman arasında Al_2O_3 yapısında ısıl etkiyle büyüyen oksit tabakası (TGO) olarak adlandırılan yeni bir katman oluşmaktadır [5]. 950 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda seramik üst katman boyunca penatre olan oksijen bağ katmanındaki Al ile reaksiyona girerek TGO tabakasının oluşmasına (bağ katman/seramik üst katman ara yüzeyinde) sebep olur. Sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak bu katman büyür (kalınlaşır). Ayrıca seramik üst katman malzemesinin oksijen difüzyon hızı da TGO kalınlığının artışında etkilidir.

Bu tez çalışmasında üretilen ve oksijen-propan alevi kullanılarak termal çevrim performansı testine tabi tutulan termal bariyer kaplamaların TGO tabakasının morfolojisi, kalınlığı ve elementel kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla FESEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Şekil 6.15 a-h'da sırasıyla GZ1, ÇK2, ÇK4, ÇK8, ÇK12, FD4, FD8 ve FD12 numunelerinin TGO tabakasını gösteren kesit görüntüleri ve EDS analiz sonuçları verilmiştir. Görüntülerden, üretilen kaplamaların tümünde termal çevrim esnasında sürekli ve farklı kalınlık değerlerine sahip olan bir TGO tabakasının oluştuğu anlaşılmaktadır. Oluşan TGO tabakalarının Al_2O_3 fazında olduğu yapılan EDS analizleri sayesinde belirlenmiştir. Hem bağ katmanı ve hem de TGO tabakasından alınan EDS analiz sonuçları incelendiğinde; TGO tabakasında Al 'un ağırlıkça konsantrasyonu artarken Ni, Cr ve Co konsantrasyonun ise azaldığı fark edilmektedir. Bileşimdeki bu değişim bağ katmanı içerisindeki özellikle Al ve Ni 'in yüksek sıcaklıktaki difüzyonundan kaynaklanmaktadır. Üretilen TBKlarda termal

çevrim sonrası TGO tabakası kalınlıklarını ve termal çevrim performanslarını içeren sayısal bilgiler Çizelge 6.3’de verilmiştir. Buna göre TBKların TGO tabaka kalınlık değerleri 0,69 μm ile 1,21 μm arasında değişmektedir. En ince TGO tabakası fonksiyonel derecelendirilmiş 12 katmandan oluşan FG12 numunesinde en kalın TGO tabakası ise tek katmandan oluşan GZ1 numunesinde gözlenmiştir. Katman sayısındaki artışa bağlı olarak TGO tabaka kalınlığının azaldığı anlaşılmaktadır. Bu duruma, katman ara yüzeylerinin oksijen difüzyonunu azaltmasının sebep olduğu düşünülmektedir. Ayrıca fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlarda TGO katman kalınlığının çok katmanlı tasarımlara göre daha az olduğu da dikkat çekmektedir. Literatürde [97], TGO tabakası kalınlığının artışına bağlı olarak bağ katmanı/seramik üst katman arayüzeyindeki gerilmelerin de arttığı rapor edilmekte ve bu yüzden daha ince TGO katmanına sahip olan TBKların ihtiva ettiği hasara sebep olan iç gerilmelerin daha az olduğu belirtilmektedir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki bu verilerle uyumludur. Çizelge 6.3 incelendiğinde termal çevrim performansı deneyinde en az hasar alan numunelerin aynı zamanda TGO katman kalınlıklarının da düşük seviyede olduğu anlaşılmaktadır.

Bağ katmanı içerisinde, TGO’ daki alüminaya Al kaynağı olan beta (β)-çökeltileri bulunmaktadır [31]. Termal çevrim esnasında yüksek sıcaklığın etkisiyle; bağ katmanındaki alüminyum TGO tabakasında $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oluşturmak üzere difüze olmuş ve bunun sonucunda da β -çökeltilerinin çözünmesiyle bağ katmanının TGO tabakasına yakın bölgelerinde beta tükenmiş bölgeler (β -depleted zones) oluşmuştur. Üretilen TBKlarda termal çevrim sonrası β -tükenmiş bölgelerin kalınlık değerleri Çizelge 6.3’de verilmiştir.



Şekil 6.15 : Üretilen kaplamaların TGO tabakalarının FESEM görüntüsü (8000X) ve EDS analizi; (a) GZ1, (b) ÇK2, (c) ÇK4, (d) ÇK8, (e) ÇK12, (f) FD4, (g) FD8 ve (h) FD12.

Termal çevrim sonrası kaplamalarda ölçülen β -tükenmiş bölge kalınlıkları 1,14 μm ile 6,89 μm arasında değişmektedir. GZ1 numunesi en kalın β -tükenmiş bölgeye sahip iken FD4 numunesi en ince değere sahiptir. Fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlarda β -tükenmiş bölgelerin çok katmanlı tasarımlara göre daha ince olduğu anlaşılmıştır.

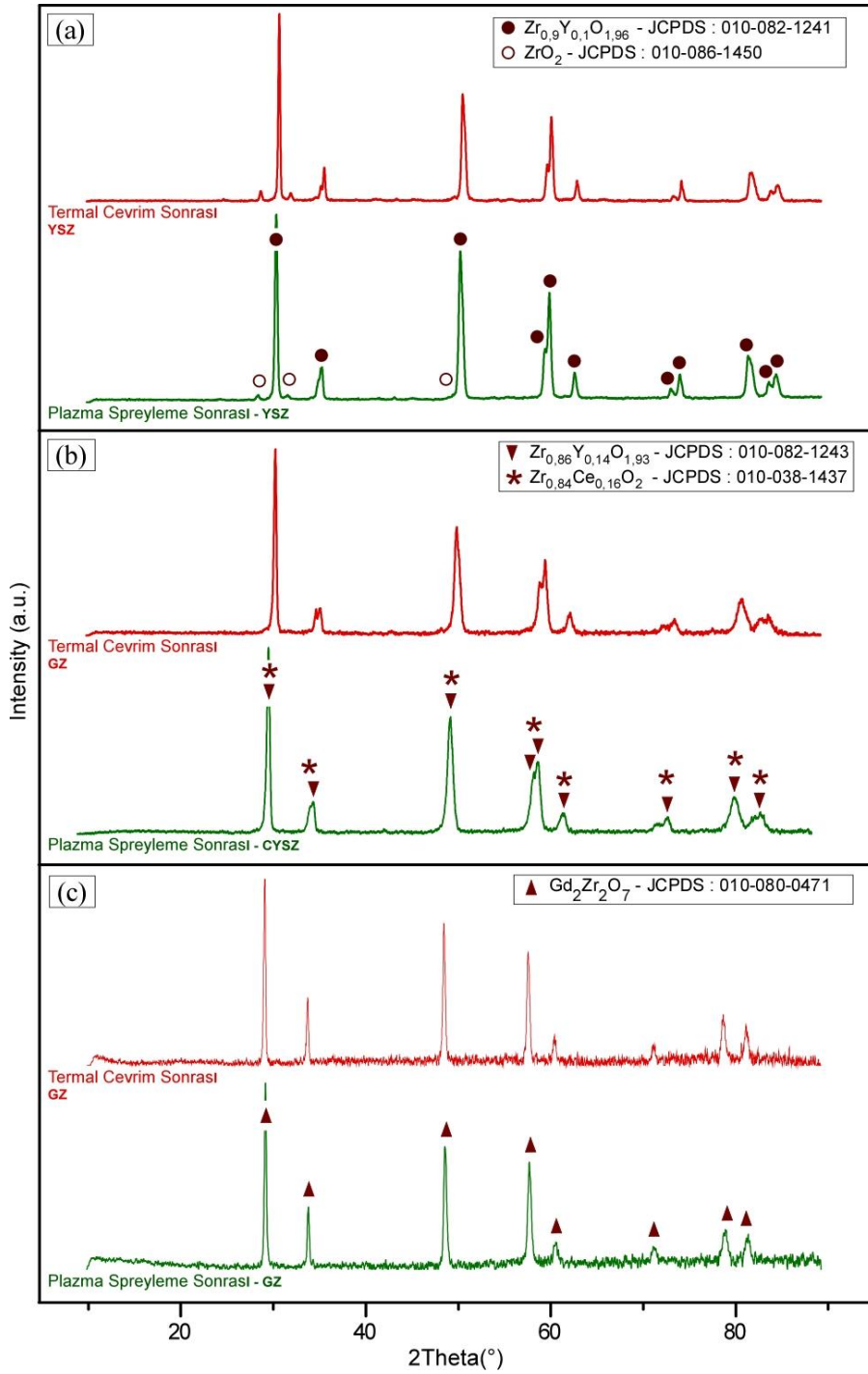
Çizelge 6.3 : TGO tabakası ve β -tükenmiş bölgelerin kalınlığı.

Numune Adı	TGO katman kalınlığı (μm)	β -tükenmiş bölge kalınlığı (μm)	Çevrim Sayısı (Isıtma+Soğutma)	Hasar Miktarı (%)
YSZ1	0,79	3,12	300	0
CYSZ1	0,78	2,86	300	0
GZ1	1,21	6,89	165	74,4
ÇK2	1,12	6,23	185	100
ÇK4	0,91	5,90	300	2
ÇK8	0,84	3,75	300	35
ÇK12	0,88	4,55	300	3
FD4	0,78	1,14	300	1
FD8	0,75	1,48	300	0
FD12	0,69	1,93	300	4

6.4.1.3 Termal çevrim sonrası faz analizi

1250 °C ‘de gerçekleştirilen termal çevrim deneyi sonrası kaplamaların en üst katman yüzeyinden faz analizi yapılmıştır. Bu faz analizleriyle termal çevrim sonrasında kaplamanın yapısında herhangi bir faz dönüşümü veya dekompozisyon olup olmadığının tespit edilmesi varsa bunların hasar mekanizması üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Şekil 6.16 a-c’de sırasıyla YSZ, CYSZ ve GZ esaslı kaplamaların termal çevrim sonrası ve yapıdaki değişimin kontrol edilebilmesi amacıyla plazma spreyleme sonrası XRD paternleri verilmiştir. YSZ’ye ait grafik incelendiğinde kaplamanın yapısında termal çevrim sonrasında 010-082-1241 JCPDS kart numarasıyla kararlı tetragonal (t') $\text{Zr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{1,96}$ ve 010-086-1450 JCPDS kart numarasına sahip monoklinik (m) ZrO_2 fazlarının bulunduğu anlaşılmaktadır. Termal çevrim sonrasında monoklinik fazın miktarında artış gözlenmiştir.



Şekil 6.16 : Gadolinyum zirkonatin toz hali, plazma spreyleme ve termal çevrim sonrası faz analizleri.

Hem termal çevrim öncesi ve hem de termal çevrim sonrası YSZ bünyesindeki monoklinik fazın miktarı $2\theta = 27-34^\circ$ aralığındaki $t'(101)$, $m(\bar{1}11)$ ile $m(111)$ pikleri dikkate alınarak aşağıdaki denklem 6.1'de verilen pik şiddeti formülüne göre hesaplanmıştır [61].

$$\% m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(101)} \times 100 \quad (6.1)$$

Bu formülde $I_m(\bar{1}11)$ ve $I_m(111)$, monoklinik fazın sırasıyla $(\bar{1}11)$ ve (111) düzlemlerindeki ve $I_t(101)$ ise tetragonal fazın (101) düzlemindeki pik intensitesini temsil etmektedir. Sonuç olarak termal çevrim öncesi YSZ kaplamanın bünyesindeki monoklinik faz miktarı yaklaşık olarak % 5 iken; termal çevrim sonrası bu değerin % 10'a yükseldiği hesaplanmıştır. Özellikle YSZ esaslı kaplamalarda yapıdaki monoklinik faz miktarı TBKnın kullanım ömrünü etkilemekte ve monoklinik fazın tetragonal faza dönüşümü sürecinde oluşan yaklaşık % 3 veya 5'lik bir hacim değişimi kaplamanın hasarına sebep olmaktadır.

Şekil 6.16 b ve c'de verilen CYSZ ve GZ kaplamalarına ait XRD paternlerine göre termal çevrim sonrası malzeme yapılarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum CYSZ ve GZ'nin yüksek sıcaklıkta termal kararlılık özelliğine sahip olduğunu kanıtlamaktadır. GZ bünyesindeki tek faz olan kübik florit yapı termal çevrim sonrasında da korunmuştur. Diğer çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamaların XRD paternleri de, tüm tasarımlarda en üst katman olan GZ'nin faz yapısında termal çevrim sonrası herhangi bir değişim olmadığını göstermektedir (Ek-B). Dolayısı ile termal çevrimler esnasında faz dönüşümü; GZ1, çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımların hasar mekanizmasında etkin değildir. Bu kaplamaların temel hasar mekanizmasının seramik üst katman(lar) ile metalik altlık arasındaki termal genleşme uyumsuzluğu olduğu sonucuna varılmıştır.

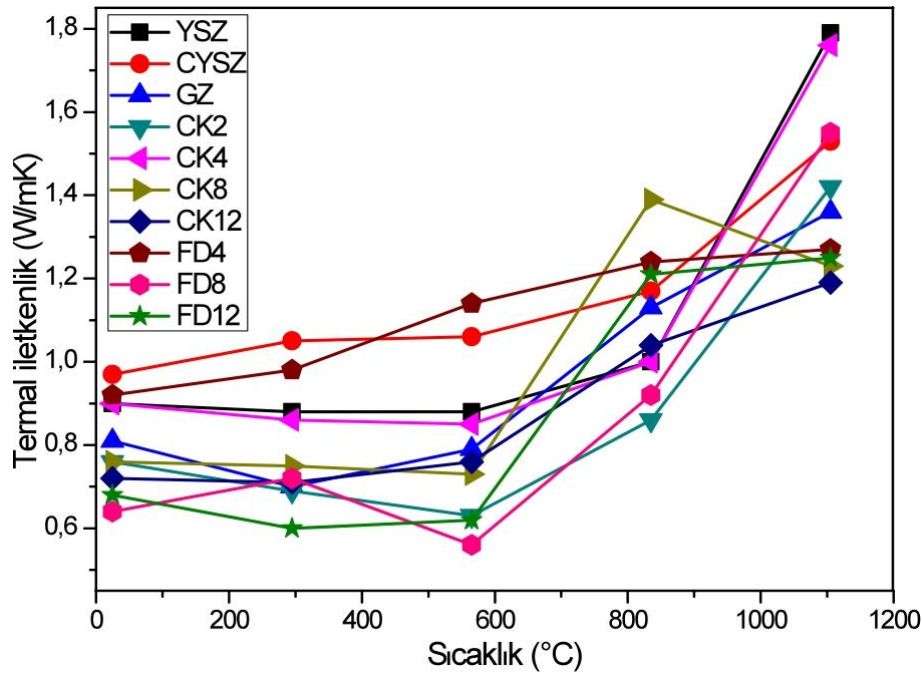
6.4.2 Termal iletkenlik analizi

Termal bariyer kaplamaların temel amacı altlık malzemesine etkiyen ısıyı azaltmaktır. Bunun için TBK sisteminde kullanılan seramik üst katman malzemesinin düşük bir termal iletkenliğe sahip olması gereklidir. Ayrıca seramik üst katman malzemesinin mikroyapısı da sistemin termal iletkenliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu çalışmada üretilen kaplamaların termal iletkenlikleri 25 – 1105 °C sıcaklıkları arasında lazer flaş yöntemiyle ölçülmüştür. Ölçülen termal iletkenlik ve % porozite sonuçlarının sayısal verileri Çizelge 6.4 'de verilmiştir. Ayrıca termal iletkenliğin sıcaklığın fonksiyonu olarak grafiksel gösterimi Şekil 6.17'de verilmiştir. Çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirme tasarımı ile üretilmiş kaplamaların 1105 °C'de ölçülen termal iletkenlik değerleri 1,19 W/mK ile 1,76 W/mK arasında

değişmektedir. Ayrıca YSZ1, CYSZ1 ve GZ1 tek katmanlı referans kaplamaları için ise 1105 °C'deki termal iletkenlik değerleri sırasıyla 1,79 W/mK, 1,59 W/mK ve 1,36 W/mK olarak ölçülmüştür.

Çizelge 6.4 : Termal iletkenlik ve % porozite sonuçları.

Numune Adı	Porozite (%)	Termal İletkenlik Değerleri (W/mK)				
		25°C'de	295°C'de	565°C'de	835°C'de	1105°C'de
YSZ1	11,59	0.91	0,88	0,88	1,00	1,79
CYSZ1	9,48	0.97	1,05	1,06	1,17	1,53
GZ1	9.21	0.81	0,70	0,79	1,13	1,36
ÇK2	10.93	0.76	0,69	0,63	0,86	1,42
ÇK4	11.97	0.89	0,86	0,85	1,00	1,76
ÇK8	13.29	0.76	0,75	0,73	1,39	1,23
ÇK12	12.04	0.72	0,71	0,76	1,04	1,19
FD4	11.88	0.92	0,98	1,14	1,24	1,27
FD8	13.64	0.64	0,72	0,56	0,92	1,55
FD12	15.12	0.68	0,60	0,62	1,21	1,25



Şekil 6.17 : Numunelerin termal iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlar için en düşük termal iletkenlik değerleri 12 katmanlı olan numunelerde elde edilmiştir. Dolayısı ile her iki

tasarım için de katman sayılarının artışına bağlı olarak termal iletkenliklerinde bir azalma meydana geldiği söylenebilir. Termal iletkenlikteki bu azalış katmanlar arasındaki ara yüzeylerden dolayısıdır. Aynı zamanda artan porozite miktarının da termal iletkenliği azaltıcı yönde bir etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Çünkü hem ara yüzeyler ve hem de poroziteler, yalıtkan seramiklerin temel ısı iletim mekanizması olan, fonon iletimini engelleyici bölgeler (fonon saçılım bölgeleri) olarak davranmaktadırlar [98].

Şekil 6.16'daki grafikten de görülebileceği gibi özellikle 800 °C 'nin üzerinde termal iletkenlik değerinde hızlı bir artış meydana gelmiştir. Bu durum 800 °C sıcaklıkta ısı transferinin radyatif bileşeninin de aktif olmasından kaynaklanmaktadır ve diğer araştırmacıların çalışmalarıyla da doğrulanmıştır [11, 85].

Bozbin ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada [100], $Gd_2Zr_2O_7/YSZ$ ve $La_2Zr_2O_7/YSZ$ çift katmanlı kaplamalar EB-PVD yöntemi ile INCONEL altlık üzerinde biriktirilmiş ve elde edilen numunelerde, 1000 °C'de sırasıyla 1,61 W/mK ve 1,14 W/mK termal iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Su ve diğerleri [27] plazma spreyleme yöntemi ile 40 katman olarak ürettikleri YSZ/Al_2O_3 termal bariyer kaplamaların oda sıcaklığındaki iletkenlik değerinin 3,0 W/mK civarlarında olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca literatürdeki başka bir çalışmada [46], yine APS tekniği ile 4, 8 ve 12 katmanlı tasarımlarla sahip $CYSZ/Al_2O_3$ TBKlar üretilmiş ve bunların termal iletkenliklerinin 1,00 W/mK ile 1,50 W/mK arasında değiştiği belirlenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında üretilen $GZ/CYSZ$ çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş TBKların 25 °C'deki ısı iletkenlik değerleri ise 0,64 W/mK ile 0,92 W/mK arasında değişmektedir. Dolayısı ile elde edilen bu termal iletkenlik değerlerinin literatürdeki veriler ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak özellikle 8 katmandan oluşan çok katmanlı ve 12 katmandan oluşan hem çok katmanlı ve hem de fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlar sayesinde tek katmanlı referans numunelerin termal iletkenlik değerlerinden daha düşük değerler elde edilmiştir. Ayrıca kaplamaların termal iletkenlik değerinin katman sayısından ve mikroyapıdaki porozite miktarından etkilendiği sonucuna varılmıştır.

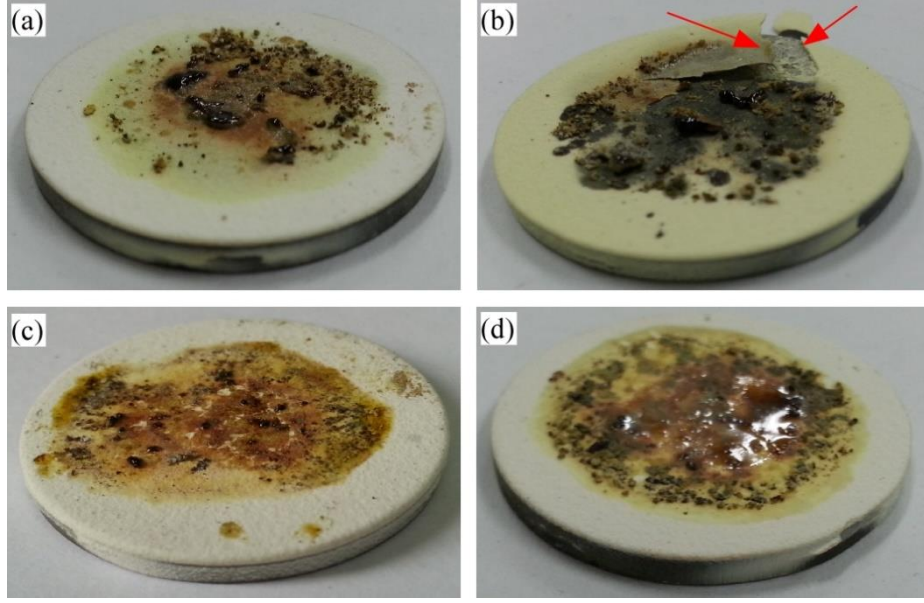
6.4.3 Yüksek sıcaklık korozyonu ve CMAS dayanımının değerlendirilmesi

Bu çalışmada üretilen kaplamalar üzerinde sıcak korozyon ve CMAS tozlarının yarattığı etkiler karakterize edilmeye çalışılmıştır. Literatürden farklı olarak hem sıcak korozyon ve hem de CMAS deneyi aynı anda yapılmış, ısı kaynağı olarak lazer ışını kullanılmış ve altlığın arka yüzeyi deney esnasında sürekli soğutularak termal gradyan oluşturulmuştur. Bu sayede türbin motorlarının gerçek çalışma şartlarına daha yakın bir ortam oluşturulduğu düşünülmektedir. Çünkü türbin motorunda sıcak korozyon ve CMAS tozları aynı anda bulunabilmektedir. Ayrıca fırında yapılan testlerde her bölgenin eşit ısınması durumunun aksine; gerçekte türbin motoru parçaları yüzeyinden itibaren ısınmakta ve soğutucu sistemler vasıtasıyla su ve/veya hava ile altlık arkasından soğutulmaktadır.

Sıcak korozyon ve CMAS dayanımı deneylerinde, en iyi termal çevrim performansı gösteren numune olan FD8 kodlu TBK tercih edilmiştir. Ayrıca referans olması amacıyla tek katmanlı GZ1, CYSZ1 ve YSZ1 numunelerine de aynı koşullarda (yüzeyde 30 mg/cm² CMAS+sıcak korozyon tozu, 1 saat süreyle numune yüzeyinde 1250 °C’de sıcaklık ve deney boyunca altlık arkasından 15°C’de soğutma suyu geçişi) teste tabi tutulmuştur.

Deney sonrası CYSZ1 numunesi haricindeki kaplamalarda makro boyutta herhangi bir hasar oluşmamıştır (Şekil 6.18). CYSZ1 numunesinde ise kaplamanın kenar noktasında küçük bir bölüm dökülmüş bir kısmı ise dökülme olmadan altlıktan ayrılmıştır (Şekil 6.18’b - kırmızı oklar). Ayrıca kaplamaların yüzeylerinin orta bölümlerinde camsı tabaka ve kenarlara doğru sıcak korozyondan etkilenmiş tabaka olmak üzere iki farklı bölge görülmektedir. YSZ ve CYSZ (Şekil 6.18 a ve b) yüzeyindeki camsı tabakanın GZ esaslı kaplamaların yüzeyindeki camsı tabakadan (Şekil 6.18 c ve d) daha az olduğu fark edilmektedir. Bu durum; deney esnasında camsı yapıyı oluşturan ve GZ esaslı kaplamalardan penetre olamayan ergiyiğin YSZ ve CYSZ’de kaplama içerisine penetrasyonu ile açıklanabilir.

Sıcak korozyon ve CMAS deneyi sonrası taramalı elektron mikroskopunda kaplamaların üst yüzeyleri incelenmiş ve ardından numuneler metallografik olarak hazırlanarak kesit yüzeyi incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

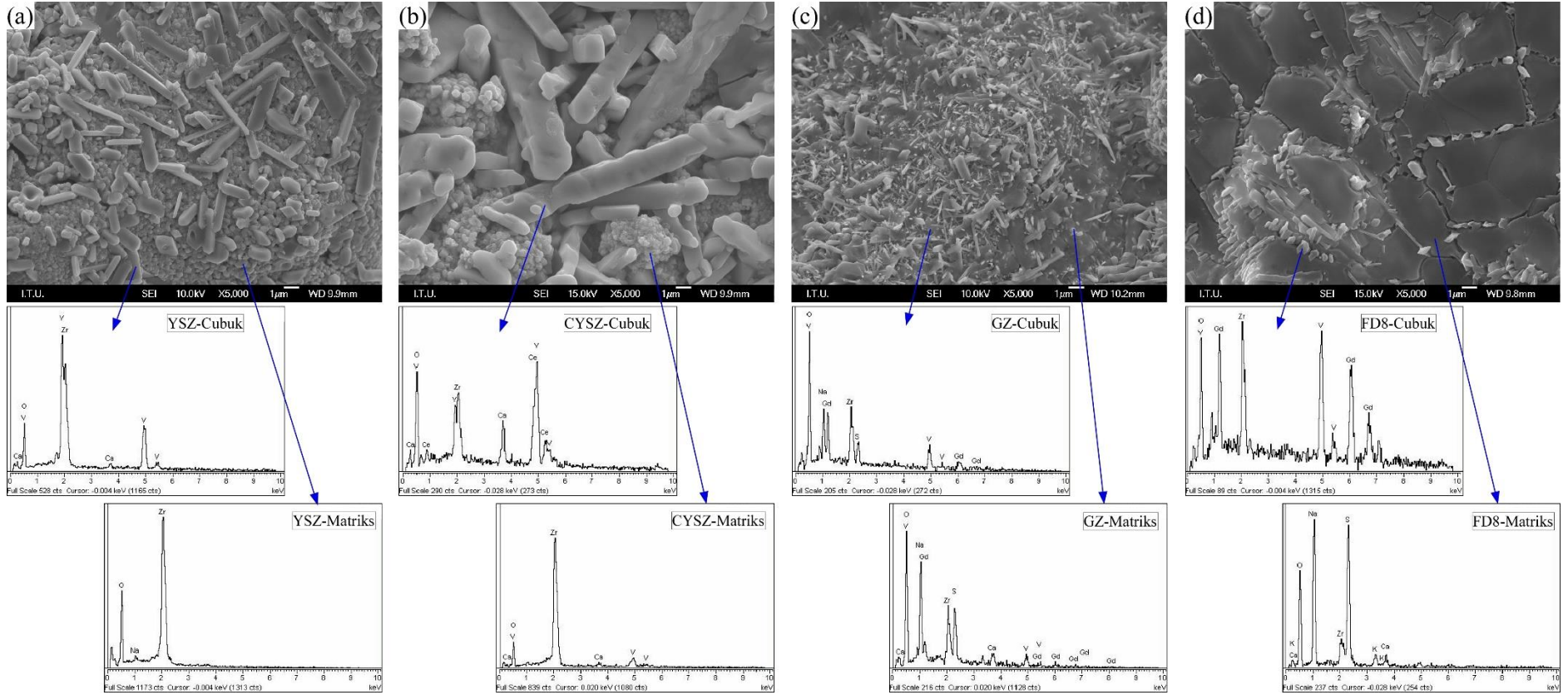


Şekil 6.18 : Sıcak korozyon ve CMAS deneyi sonrası numune yüzeyleri; (a) YSZ1, (b) CYSZ1, (c) GZ1 ve (d) FD8.

6.4.3.1 Sıcak korozyon ve CMAS deneyi sonrası yüzey mikroyapısı karakterizasyonu

Sıcak korozyon ve CMAS deneyi sonrası kaplama yüzeylerinde oluşan korozyon ürünlerinin tespit edilebilmesi amacıyla yüzey mikroyapı incelemesi gerçekleştirilmiştir.

YSZ1, CYSZ1, GZ ve FD8 numunelerinin deney sonrası üst yüzeylerinden alınan FESEM görüntüleri ve EDS analizi spektrum grafikleri sırasıyla Şekil 6.19 a-d'de verilmiştir. Genel olarak yüzeylerde küp ve çubuk şeklinde büyüyen kristal yapıların varlığı gözlenmektedir. EDS analizi sonuçlarının değerlendirilmesi ve literatürdeki benzer çalışmalarda elde edilen mikroyapılarla da uyumlu olarak bunların YVO_4 , $CeVO_4$ ve $GdVO_4$ sıcak korozyon ürünleri olduğu anlaşılmıştır [17, 19, 22, 71, 72]. Şekil 6.19 a'da YSZ1 için verilen yüzey mikroyapısındaki çubukların YVO_4 kristalleri, anayapının ise ZrO_2 (monoklinik) olduğu anlaşılmıştır. Benzer durum Şekil 6.19 b'de verilen CYSZ yüzey mikroyapısında da geçerlidir. Buradaki çubuk şekilli kristaller $CeVO_4$ yapısındadır. Şekil 6.19 c ve d'de verilen sırasıyla GZ ve FD8 numunelerine ait mikroyapılardaki çubuk görünümündeki kristaller ise $GdVO_4$ bileşimindedir. Bu kristallerin GZ ve FD8 numunelerinde ana yapıya gömülü olduğu farkedilmektedir. Ayrıca FD8 numunesinde, Na, S, Ca ve K içerikli anayapının tane sınırlarından yüzeye doğru kristallerin büyüdüğü görülmektedir.



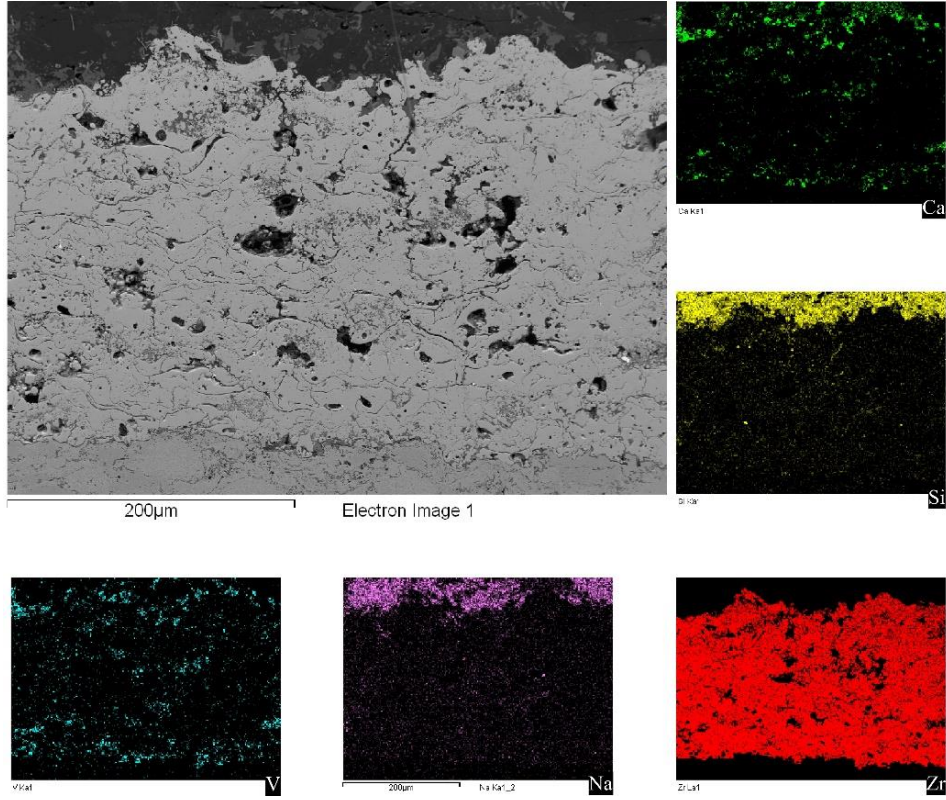
Şekil 6.19 : CMAS ve sıcak korozyon deneyi sonrası numune yüzeyi FESEM görüntüleri ve EDS analizi spektrumları; (a) YSZ1, (b) CYSZ1, (c) GZ1 ve (d) FD8.

GZ esaslı kaplama yüzeylerinden penetre olamayan CMAS+Na₂SO₄ ergiyiğinin, yoğunluk farkından dolayı V₂O₅ ürünleri ile yer değiştirerek, oluşan GdVO₄ kristallerinin üzerinde katılaştığı, büyüyen kristallerin ise CMAS+Na₂SO₄ taneleri içerisinden ve/veya tane sınırlarından yüzeye doğru uzadığı ve sonuç olarak ana yapıya gömülmüş kristal görüntüsünü oluşturduğu düşünülmektedir. Diğer yandan CYSZ ve YSZ esaslı kaplamalardaki kristallerin boyutlarının GZ esaslı kaplamalardaki kristal boyutlarından daha fazla olduğu açıkça fark edilmektedir. Yüzey mikroyapılarından elde edilen bu veriler GZ'nin sıcak korozyon ve CMAS dayanımı yönünden YSZ'den üstün olduğunu göstermektedir.

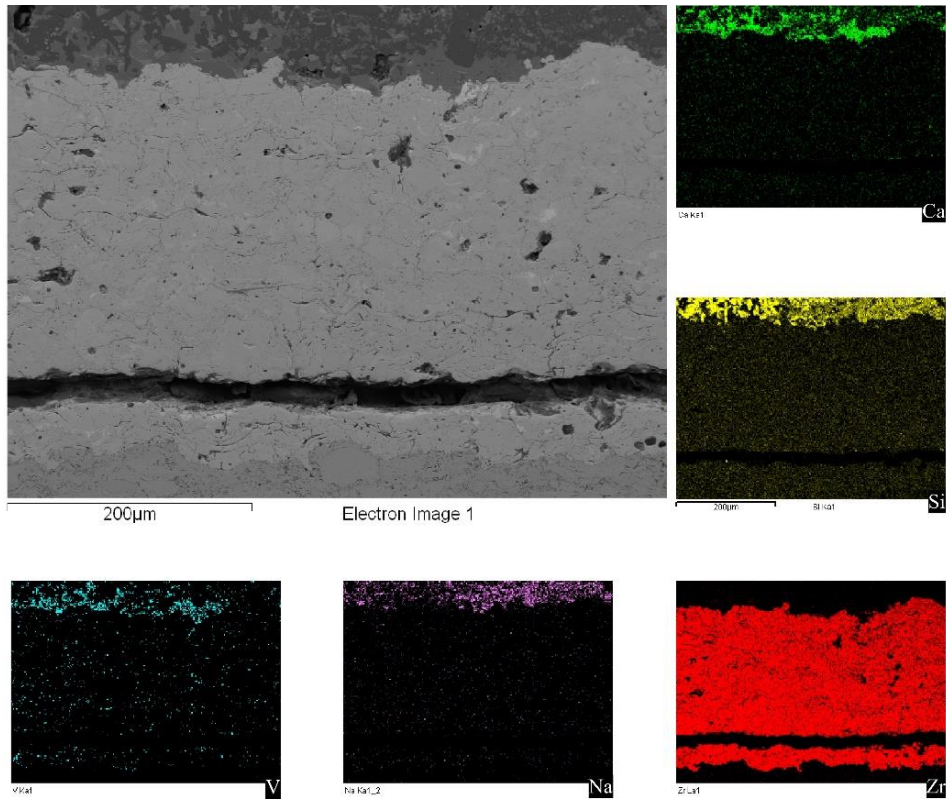
6.4.3.2 Sıcak korozyon ve CMAS deneyi sonrası kesit mikroyapısı karakterizasyonu

Sıcak korozyon ve CMAS deneyi ile kaplama kesiti boyunca meydana gelen hasarları ve ürünlerin penetrasyon durumlarını değerlendirmek amacıyla numuneler uygun şekilde kesilerek yüzeyleri parlatılmış ve FESEM cihazında mikroyapıları incelenmiştir.

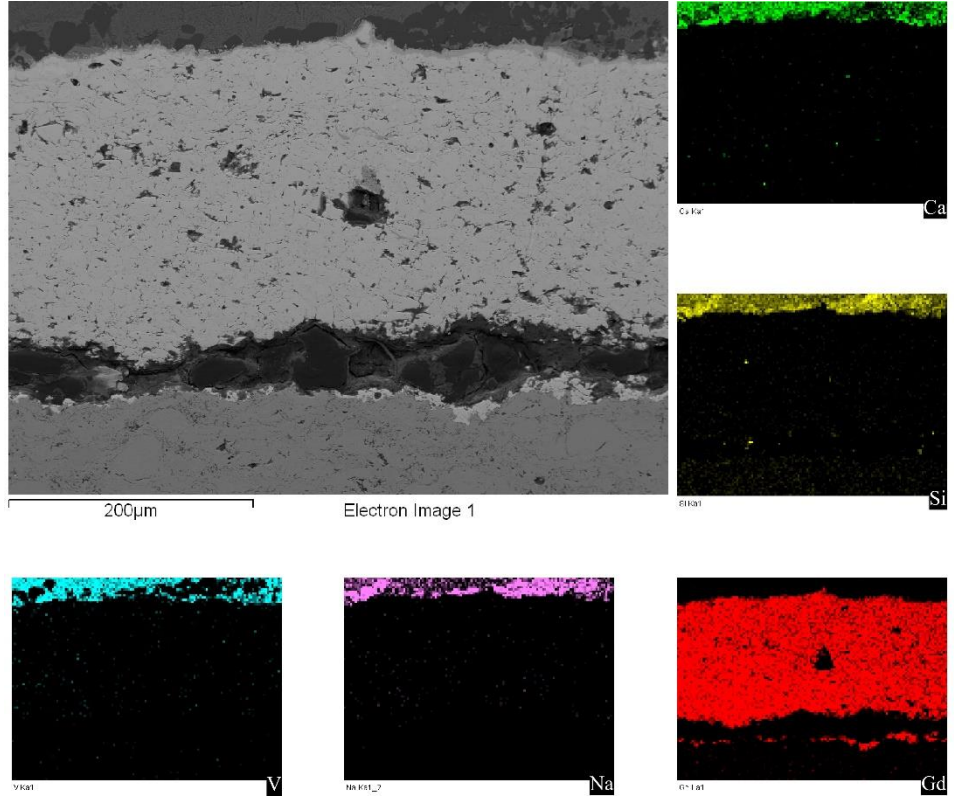
Şekil 6.20 – 23 'de sırasıyla YSZ1, CYSZ1, GZ1 ve FD8 numunelerinin deney sonrası kesit yüzeylerinden alınan mikroyapı görüntüleri ve bunlara ait elementel dağılım haritaları verilmiştir. Deney sonrası makro incelemelerde CYSZ1 haricindeki kaplamalarda bir kusur gözlenmemişken; kesit mikroyapı görüntülerinden GZ1 kaplamasının, termal çevrim deneylerinde olduğu gibi, TGO tabakasına yakın bölgelerden mikro boyutta hasar aldığı anlaşılmıştır. CYSZ1 numunesinde ise kaplama içerisinde ilerleyen çatlak, mikro hasar oluşumuna yol açmıştır. YSZ1 numunesinin de sadece kenarlarında hasar başlangıcı olarak değerlendirilebilecek bölgeler vardır (EK-C). Tek katmanlı numunelerde meydana gelen bu durum deney esnasında oluşturulan ısı gradyanının (kaplama yüzeyi 1250 °C iken; altlık arka yüzeyinden 15 °C'deki soğuk su geçirilmiştir) ve deney sonundaki hızlı soğumanın (~120 °C/sn) kaplamalarda neden olduğu termal gerilmeler sebebiyle açıklanabilir. Ayrıca penetrasyondan ötürü kaplamanın genleşme-büzülme toleransının da azalması termal gerilmeleri arttırmaktadır. Söz konusu termal gerilmelerin bir bileşeni de, kaplama yüzeylerinde YVO₄ ve CeVO₄ kristallerinin oluşmasıyla Y₂O₃ ve CeO₂ stabilizörlerini kaybeden zirkonanın; tetragonal fazdan monoklinik faza dönüşmesi neticesinde oluşan %3-5 hacim değişiminden kaynaklanmaktadır [17].



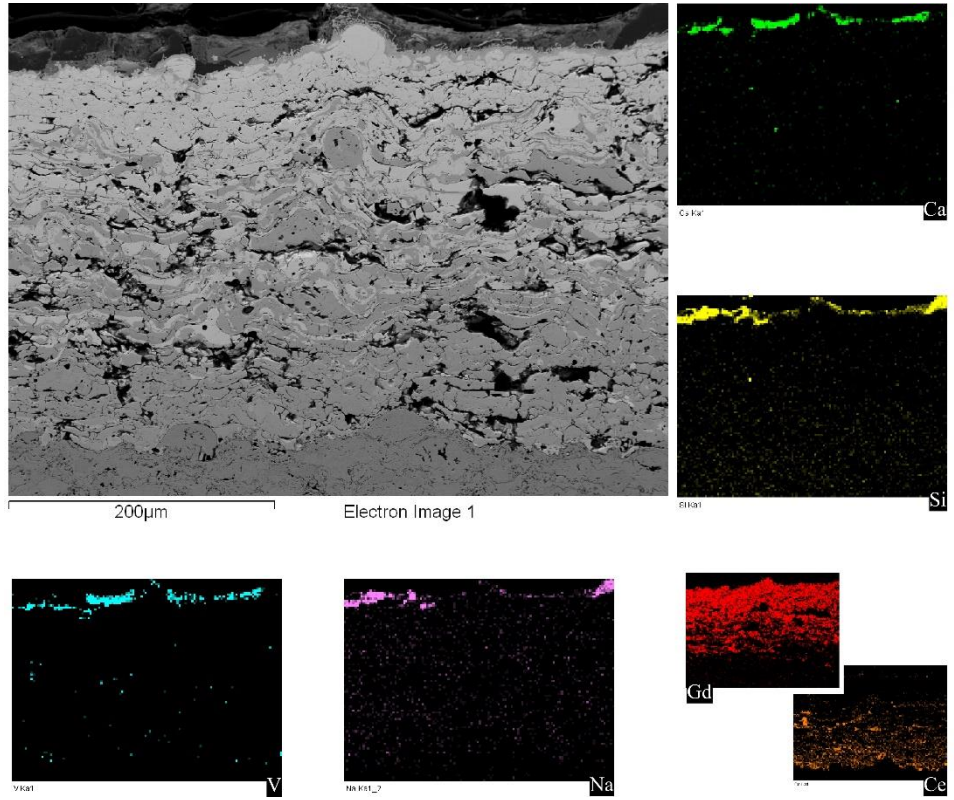
Şekil 6.20 : YSZ1 numunesinin kesit yüzey görüntüsü ve elementel dağılım haritası.



Şekil 6.21 : CYSZ1 numunesinin kesit yüzey görüntüsü ve elementel dağılım haritası.



Şekil 6.22 : GZ1 numunesinin kesit yüzey görüntüsü ve elementel dağılım haritası.



Şekil 6.23 : FD8 numunesinin kesit yüzey görüntüsü ve elementel dağılım haritası.

Öte yandan FD8 numunesinin kesit yüzeyinde ciddi boyutta bir mikro hasar gözlenmemiştir. CYSZ ve GZ ‘nin kaplama boyunca kademeli olarak dağılımı, deney esnasında ve sonrasında oluşan termal gerilmeleri dengelemede etkin olmuştur.

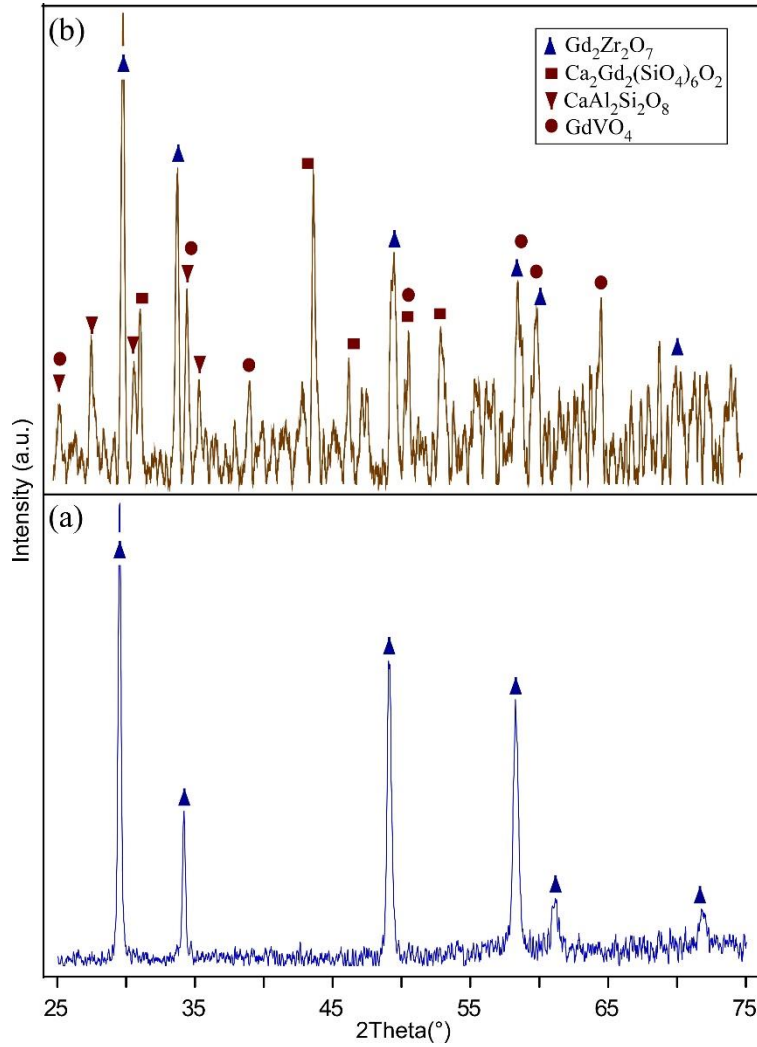
Elementel dağılım haritaları incelendiğinde YSZ esaslı numunede Si’un mikro çatlaklardan kaplamanın orta kısımlarına doğru penetre olduğu görülmektedir. Ayrıca Ca ve V’un da kaplama boyunca penetre olarak TGO tabakasında yoğunlaştığı anlaşılmaktadır. Bu durumda YSZ esaslı numunede, yüzeyin yanı sıra kaplama kesiti boyunca da sıcak korozyon ürünlerinin oluşmuş olması muhtemeldir. CYSZ1 kaplamasında YSZ1’e göre daha az penetrasyon gözlenirken; GZ esaslı kaplamalarda ürünlerin yüzeyden içeriye penetre olamadığı tespit edilmiştir. Bunun sebebini belirlemek için kaplama kesit üst yüzeylerinin CMAS+sıcak korozyon ürünleri ile temas ettiği bölgelerden yüksek büyütmede görüntüler alınmıştır. Elde edilen mikroyapılar Şekil 6.24 a-d’de verilmiştir.

YSZ1 numunesi için verilen mikroyapılar incelendiğinde (Şekil 6.24 a ve b), deney esnasında ergiyik ürünlerin mikro çatlaklara (beyaz oklar) doğrudan penetre olduğu görülmektedir. Ayrıca sıcak korozyon ürünü olan YVO_4 çubuklarının kaplama yüzeyinden yaklaşık 50 μm altında dahi olduğu gözlenmiştir. Benzer penetrasyon durumu Şekil 6.24 c ve d’de verilen CYSZ1 numunesine ait mikroyapılarda da gözlenmektedir. Ancak Şekil 6.24 e ve f’deki en üst katmanı GZ olan kaplamalarda yüzey boyunca sürekli karakterde bir reaksiyon tabakasının olduğu fark edilmektedir. Bu tabakanın kalınlığı yaklaşık 6 μm dir. Bu reaksiyon tabakası, ergiyik ürünlerin kaplamaya daha fazla penetrasyonunu engelleyici bir bariyer gibi davranmıştır. Gledhill ve arkadaşları da [15] yaptıkları bir çalışmada, APS yöntemi ile üretilmiş GZ esaslı tek katmanlı kaplamanın CMAS ürünüyle temas eden bölgelerinde benzer morfolojide ve yaklaşık 35 μm kalınlığında bir reaksiyon tabakasının oluştuğunu tespit etmişlerdir (Bölüm 3.2, Şekil 3.4). Reaksiyon tabakasının bu tez çalışmasında üretilen numunelerdekinden daha kalın olmasının sebebi deney parametreleri ile ilgilidir. Çünkü araştırmacılar CMAS dayanımı deneyini fırın içerisinde 1200°C sıcaklıkta ve 24 saat süreyle yapmışlardır. Diğer yandan araştırmacılar, reaksiyon tabakası bölgesinde geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi yapmış ve söz konusu tabakada $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$ (Ca-apatit), $CaAl_2Si_2O_8$ (anorthit) ve ZrO_2 fazlarının bulunduğunu belirlemişlerdir. TEM analizi ile belirlenmiş

6.4.3.3 Sıcak korozyon ve CMAS deneyi sonrası faz karakterizasyonu

115

Şekil 6.25 a ve b’de FD8 numunesinin yüzeyinden alınan sırasıyla deney öncesi ve sonrası XRD paternleri verilmiştir. Buna göre tüm yapıda kompleks bileşiklerin oluştuğu gözlenmektedir. Sıcak korozyon ve CMAS deneyi sonrası XRD paterninin zemininde (background) meydana gelen dalgalanmalar (gürültüler) kristalinitenin azaldığını göstermektedir. Bu durum Şekil 6.18 ‘de verilmiş olan yüzey makro fotoğraflarında görülen ve GZ içerisine penetre olamayan camsı tabakadan kaynaklanmaktadır. Yüzeyde penetrasyonu önlemede etkin mekanizmanın fazları olan kalsiyum apatiti ($\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$) ve anorhit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) kristallerinin varlığı anlaşılmıştır. Ayrıca yapıda GdVO_4 kristallerine ve tanımlanamayan bazı fazlara ait pikler de gözlenmiştir.



Şekil 6.25 : Sıcak korozyon ve CMAS deneyi sonrası XRD grafiği; (a) deney öncesi ve (b) deney sonrası.

Sonuç olarak üretilen GZ esaslı TBK sistemlerinin CMAS ve sıcak korozyon dayanımının YSZ'den daha iyi olduğu ve bunun yüzeyden ergiyik penetrasyonunu önleyen $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ve $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ reaksiyon tabakası sayesinde gerçekleştiği belirlenmiştir.

6.5 Lazer Işını ile Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu

TBKların hem yapısı ve hem de morfolojisi, yüzeyine yeterli enerjiye sahip olan bir lazer ışını uygulandığında; yeniden ısıtma, ergime ve katılaşma olaylarının gerçekleşmesinden dolayı değişir. Termal bariyer kaplamaların lazer ışını ile yüzey modifikasyonuna yönelik çalışmalar yaklaşık on yıl önce başlamıştır. Bu zamandan beri YSZ ve CYSZ esaslı termal bariyer kaplamaların yüzey modifikasyonu ile ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır [44, 45, 57–63, 72, 75–80]. Ancak literatürde $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ esaslı TBKların yüzey modifikasyonuna yönelik bir çalışma bulunmadığından bu malzemede lazer yüzey modifikasyonu için optimum parametrelerin ve malzemenin lazer modifikasyonuna vereceği tepkinin ne olduğu merak konusudur. Çünkü, karakteristik absorpsiyon özelliklerinden dolayı, farklı termal bariyer kaplama malzemelerinin lazer modifikasyon için uygulanan işlemlere farklı tepkiler verdiği bilinmektedir. Dolayısı ile tezin bu bölümünün amacı; plazma spreyleneşmiş $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ esaslı kaplamalar için optimum lazer yüzey modifikasyon parametrelerinin belirlenmesidir. Literatüre [44, 45, 57–62] göre, optimum lazer parametrelerinden kasıt; modifiye edilmiş TBK yüzeyinde 20–50 μm ergime derinliği, $R_a=5 \mu\text{m}$ 'den daha düşük yüzey pürüzlülüğü, spreyleneşmiş tabaka ile bütün bir yapı ve eş-eksenli bir çatlak ağı dağılımının elde edildiği şartlardır. Lazer modifikasyon işlemlerinde tek katmanlı GZ1 numuneleri kullanılmıştır. Öncelikle yukarıda bahsedilen hususlar üzerinden FESEM ve pürüzlülük incelemeleri ile optimum parametreler belirlenmiştir. Ardından kaplamanın tane boyut dağılımı, sertliği ve faz yapısı karakterize edilmiştir.

6.5.1 Optimum lazer yüzey modifikasyon parametrelerinin belirlenmesi

Önceki çalışmalarla [45] uyumlu olarak $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ TBK için optimum lazer parametrelerinin belirlenmesinde adım adım ilerlenmiş ve Çizelge 6.5'de belirtilen lazer parametreleri (lazer gücü, tarama hızı, lazer mesafesi ve lazer demet çapı) ile birlikte Şekil 6.26 a-e'de verilen modifiye edilmiş FESEM kesit+yüzey görüntüleri

elde edilmiştir. Başka bir ifadeyle lazer parametrelerinden hangisinin ne ölçüde değiştirileceğine mikroyapı incelemeleri ile karar verilmiştir.

Çizelge 6.5 : Lazer parametreleri.

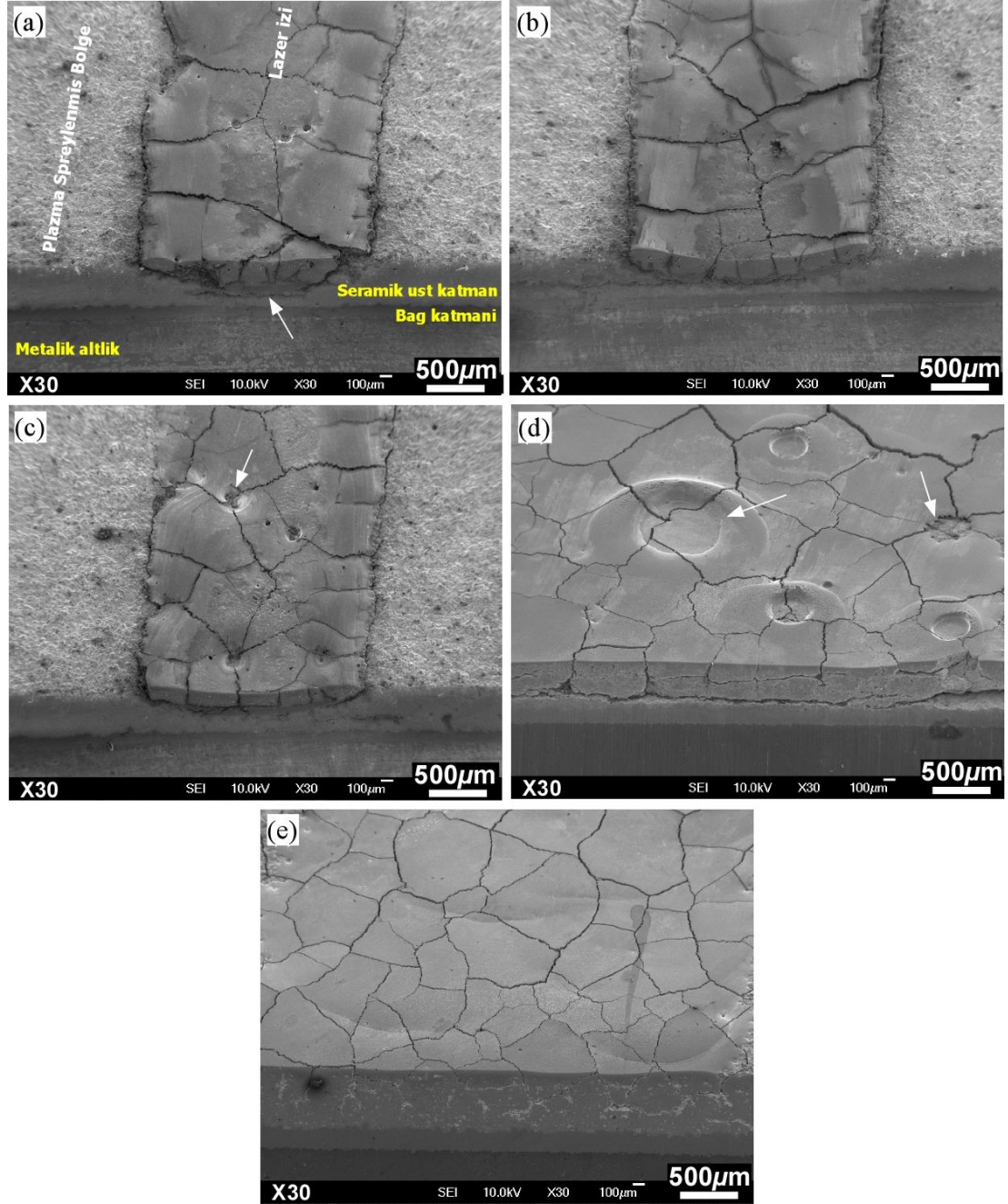
Parametreler	Lazer İzlerinin Kodlanması				
	LGZ-1	LGZ-2	LGZ-3	LGZ-4	LGZ-5
Lazer gücü (W)	418	418	418	865	673
Lazer güç yoğunluğu (MW/m ²)	110	110	110	90	70
Tarama hızı (mm/sn)	90	120	150	150	150
Lazer mesafesi (mm)	10	10	10	14	14
Lazer demet çapı (mm)	2,2	2,2	2,2	3,5	3,5

İlk olarak 110 MW/m² lazer güç yoğunluğu ve 90 mm/sn tarama hızının kullanıldığı LGZ-1 parametreleriyle kaplama yüzeyi taranmış ve Şekil 6.26 a’da verilen lazer izleri elde edilmiştir. Buna göre sürekli bir karakterde olan yaklaşık 250 µm ‘lik ergime derinliği sağlanmıştır.

Ergime derinliğindeki süreklilik, lazer demetinin yüzeye 90°’lik açıyla gönderilmesi nedeniyledir. Ancak bu ergime derinliği arzu edilen değerlerden (20-50 µm) oldukça yüksektir. Öte yandan modifiye edilmiş bölgenin çatlak ağı dağılımının düzensiz ve eş-eksensiz olduğu anlaşılmaktadır. Deforme olan seramik üst katmanın içerisinde bazı çatlak bölgelerinin yanı sıra lokal ergime bölgesi ile plazma spreylene bölge ara yüzeylerinde ayrılmalar gözlenmiştir. Söz konusu ara yüzey ayrılmaları, LGZ-1 parametrelerinin sebep olduğu yüksek enerji girdisinden dolayıdır. Çünkü yüksek enerji girdisiyle yeniden ergime ve katılma esnasında aşırı genleşme ve çekilme meydana gelmiştir. Yüzeydeki yüksek enerji girdisi, lazer güç yoğunluğu ve tarama hızıyla ilgili bir durumdur. Ayrıca ergimiş bölge kalınlığının da doğrudan tarama hızına ve lazer güç yoğunluğuna bağlı olduğu bildirilmektedir [44, 45, 64]. Bu yüzden öncelikle sadece tarama hızını arttırarak TBK yüzeyindeki enerji girdisinin azaltılmasına karar verilmiştir. Ardından lazer tarama hızı 90 mm/sn’den 120 mm/sn’ye arttırılarak LGZ-2 parametreleri elde edilmiş ve bu parametrelerdeki lazer ışını kullanılarak taranan kaplama yüzeyinin görüntüsü Şekil 6.26 b ‘de verilmiştir.

Öngörüldüğü gibi modifiye edilmiş bölgenin ergime derinliği azalarak 145 µm seviyelerine gerilemiştir. Fakat bu ergime derinliği değerleri hala istenen değerlerden (20-50 µm) daha yüksektir. Ayrıca yüzeydeki, arzu edilmeyen düzensiz çatlak ağı (farklı boyutlarda ve eş-eksensiz) yapısı dikkat çekmektedir. Diğer yandan bu

sonuçların LGZ-1 parametreleri ile elde edilen sonuçlardan daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Bu yüzden optimum özelliklerin elde edildiği parametrelere ulaşmak için tarama hızı 150 mm/sn'ye arttırılmış ve LGZ-3 parametreleri elde edilmiştir.



Şekil 6.26 : Farklı lazer parametreleri kullanılarak yüzeyi modifiye edilmiş TBKların FESEM görüntüsü; (a) LGZ-1, (b) LGZ-2, (c) LGZ-3, (d) LGZ-4 ve (e) LGZ-5.

LGZ-3 parametrelerinin kullanılmasıyla üretilen lazer izi Şekil 6.26 c'de verilmiştir. Lazer ile modifiye edilmiş bölgenin kalınlığı 100 μm olarak ölçülmüştür. Bu değer de istenen kalınlıktan değerinden daha fazladır. Ancak yüzeydeki çatlak ağı LGZ-1 ve

LGZ-2 parametreleriyle elde edilenlere göre daha homojen ve eş eksenli bir yapıya sahiptir.

Modifiye edilmiş bölgenin ergime derinliğini azaltmak ve yüzey kalitesini daha da geliştirmek için LGZ-4 parametreleri kullanılmıştır. Bu parametreler için lazer mesafesi 14 mm'ye çıkarılarak lazer demet çapı 3,5 mm'ye arttırılmış ve bu sayede yüzeydeki lazer güç yoğunluğu 90 MW/m^2 'ye düşürülmüştür. Elde edilen lazer izi Şekil 6.26 d'de görülmektedir. Buna göre, diğer parametrelerle elde edilenlerle kıyaslandığında yüzeyde çok daha iyi bir düzenli çatlak ağı yapısı oluşmuştur. Fakat ergimiş bölgenin derinliğinin ($60\mu\text{m}$) hala arzu edilen değerden fazla olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, seramik katman içerisinde, lazer ile ergime ve katılma esnasında çok fazla miktardaki deformasyondan dolayı olduğu düşünülen ayrılma bölgeleri fark edilmektedir. Diğer yandan yüzeyde bazı krater görünümünde çukurlar bulunmaktadır. Bu krater görünümündeki yapıların oluşumu da TBK yüzeyine aşırı enerji girdisinden kaynaklanmaktadır. Çünkü; seramik bir üst katman lazer yüzey modifikasyonu esnasında yeniden ergitildiğinde, plazma spreylene TBKların karakteristik mikroyapı kusurlarından olan porlar ve bunların içerisindeki gazlar, difüzyon ile bir araya gelerek yüzeye doğru hareket ederler. Ergimiş bölgenin en derin noktalarından ($60 \mu\text{m}$) itibaren bir araya gelerek yukarı doğru hareket eden ve yüzeyden henüz atmosfere açılma aşamasında olan bazı gazlar, kaplamanın yeniden katılması ile yüzeyde bir krater görünümü oluşmasına sebep olmuştur [57, 78]. Bu yüzden modifiye edilmiş bölgenin ergime derinliğini azaltmak amacıyla lazer güç yoğunluğu 70 MW/m^2 seviyelerine indirilerek LGZ-5 parametreleri üretilmiştir.

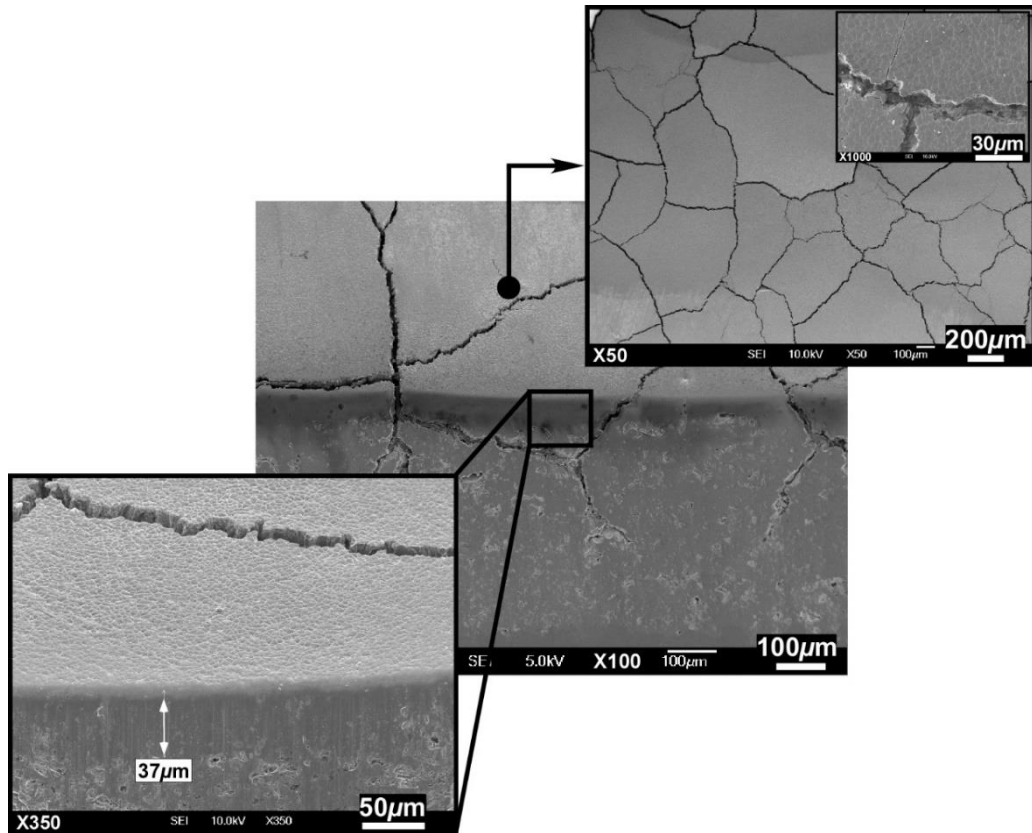
LGZ-5 parametreleri kullanılarak elde edilen lazer izi Şekil 6.26 e'de verilmiştir. Anlaşılabacağı üzere yaklaşık $35 \mu\text{m}$ olan ergime derinliği hedeflenen değerler içersindedir. Ayrıca yüzeyde krater görünümlü çukur oluşumları bulunmamakla birlikte modifiye edilmiş katman ile spreylene katman arasında bir bütünlük gözlenmektedir. Yüzeydeki çatlak ağı yapısının, diğer parametrelerle elde edilen modifiye edilmiş yüzeylerle karşılaştırıldığında oldukça düzgün ve eş-eksenli bir görünümde olduğu anlaşılmaktadır. Sonuç olarak LGZ-5 kodlu lazer parametrelerinin, GZ esaslı plazma spreylene TBKların yüzey modifikasyonu için, optimum değerler olduğu belirlenmiştir.

6.5.2 Lazer ışını ile yüzeyi modifiye edilmiş GZ kaplamaların mikroyapı, sertlik ve faz karakterizasyonu

Tezin bu bölümünde özellikle optimum parametrelerde modifiye edilmiş GZ kaplamaların mikroyapı, tane boyutu, sertlik ve faz kompozisyonunda meydana gelen değişimler incelenerek sonuçları değerlendirilmiştir.

6.5.2.1 Modifiye edilmiş kaplamada yüzey pürüzlülüğü ve çatlak ağı yapısının incelenmesi

Şekil 6.27’de kaplamanın LGZ-5 parametreleri ile modifiye edilmiş yüzey ve kesit mikroyapıları verilmiştir. Anlaşılaçağı üzere; lazer ile modifikasyon esnasındaki yeniden ergime ve hızlı katılaşmadan dolayı yüzey özgül alanı ve pürüzlülüğü önemli derecede azalmıştır. Bunun yanında yüzeydeki açık porlar elemine olmuş ve tüm yüzeyde eş-eksenli çatlak ağına sahip olan yaklaşık 35 μm kalınlığında yoğun bir tabaka elde edilmiştir. Yüzey morfolojisindeki bu değişimi, Şekil 6.27’deki modifiye edilmiş mikroyapılar ile Şekil 6.1’deki plazma spreyleme sonrası mikroyapıları karşılaştırarak kolaylıkla fark etmek mümkündür.



Şekil 6.27 : LGZ-5 parametreleriyle yüzeyi modifiye edilmiş TBK'nın yüzey ve kesit mikroyapısı.

Öte yandan Çizelge 6.6’da görüldüğü gibi GZ esaslı TBKların yüzey pürüzlülük (R_a) değerleri lazer yüzey modifikasyon işleminden etkilenmişlerdir. Plazma spreyleme sonrası 8,3 μm olan R_a değeri lazer ile LGZ-5 parametreleri kullanılarak yapılan modifikasyon sonrasında 2,9 μm seviyelerine düşmüştür. Yüzey pürüzlülüğünün az olması TBK açısından istenen bir durumdur ve modifikasyon işlemi sonrası hedeflenen ($<5 \mu\text{m}$) değerlere ulaşılmıştır. Önceki çalışmalar TBK’nın erozyon, sıcak korozyon ve CMAS dayanımının yüzey pürüzlülüğünün azaltılması ile iyileştirilebileceğini göstermiştir [59, 75, 76, 97]. Pürüzsüz ve düz bir yüzeyin yanı sıra; sürekli, düzenli ve segmente olmuş eş-eksenli karakterdeki çatlak ağı yapısı Şekil 6.27’de açıkça fark edilmektedir. Bu segmente olmuş çatlak ağı yapısının oluşum mekanizmasında iki faktörün etkin olduğu düşünülmektedir. Bunlardan birincisi; lazer ile modifikasyon esnasında ergimiş GZ seramik katmanda hızlı ve heterojen soğumanın neden olduğu çekilmedir. Diğeri ise plazma spreyleme sonrasında yapıda depolanan kalıntı gerilmelerin tekrar ergime esnasında yapıdan salınması ile açıklanabilir. Bu segmente olmuş çatlak ağı yapısının TBKların termal çevrim ömrünü iyileştirme potansiyeli vardır.

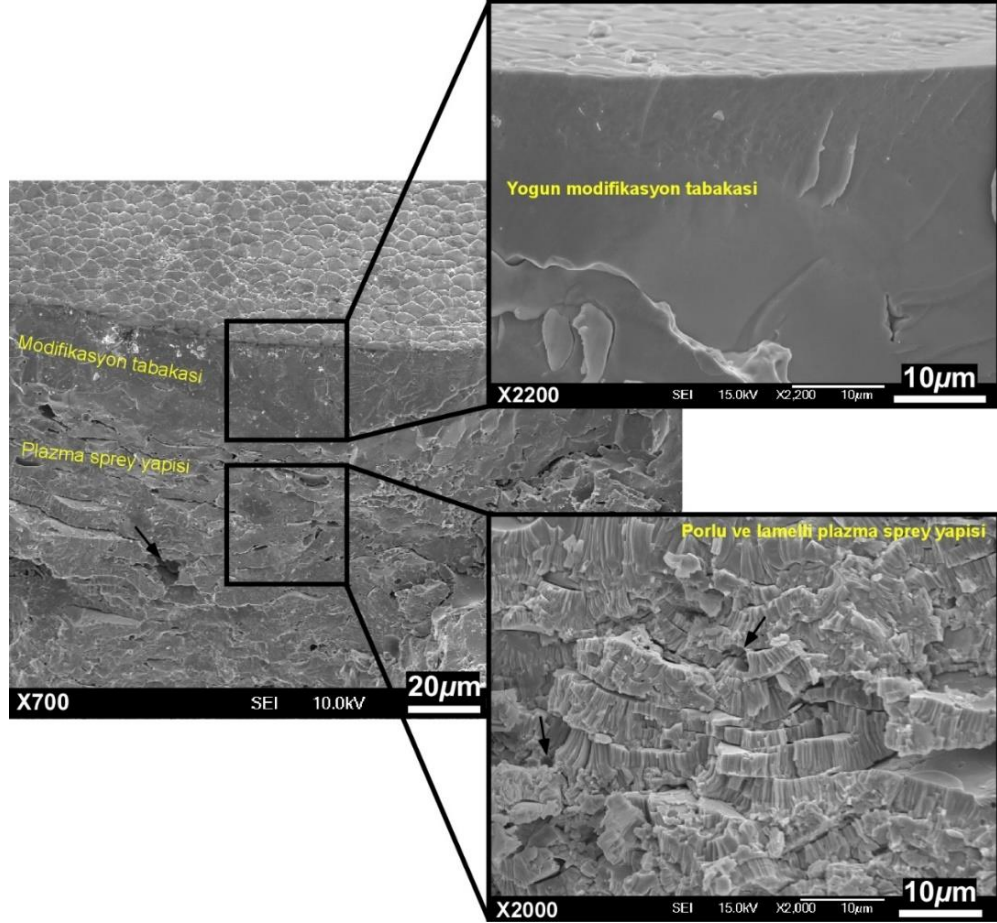
Çizelge 6.6 : Plazma spreyleme ve lazer ile modifikasyon sonrası yüzey pürüzlülük değerleri.

Numune isimleri	Yüzey Pürüzlülüğü (R_a)
Spreyleme sonrası	8,30
LGZ-1	5,54
LGZ-2	5,01
LGZ-3	4,58
LGZ-4	4,15
LGZ-5	2,72

6.5.2.2 Modifiye edilmiş kaplamada kırık yüzey incelenmesi

GZ esaslı TBKda yüzey modifikasyonu açısından optimum olan LGZ-5 parametreleri ile elde edilmiş kırık yüzey mikroyapıları Şekil 6.28’de verilmiştir. Bu mikroyapıda modifiye edilmiş ve spreyleneşmiş tabakalar açıkça fark edilmektedir. TBK’nın spreyleneşmiş bölgesi splat sınırlarında paralel çatlaklar ve porlar (oklarla gösterilmiş) ihtiva ederken; modifiye edilmiş bölgesi porozite ve mikro çatlak içermeyen yoğun bir yapıya sahiptir. Yoğun tabaka yüzeydeki açık porozitelerin kapanmasını sağlamıştır. Ergime bölgesinde gaz boşluklarının tamamen yapıdan uzaklaştığı anlaşılmıştır. Bunun sebebi düşük tarama hızı (150 mm/sn) ve modifiye edilmiş tabakanın yeterli

seviyede olan derinliği (~35 µm) ile ilgilidir. Çünkü uygun tarama hızı ve ergime derinliği sayesinde bu tabakadaki mikroporların birleşerek yüzeye doğru yükselmesi ve yapıyı terk etmesi için yeterli süre vardır. Modifikasyon esnasında ergimiş malzeme ile mikroporlar, sıvının yüzey gerilim kuvvetlerinden dolayı yer değiştirmişlerdir [44, 45].



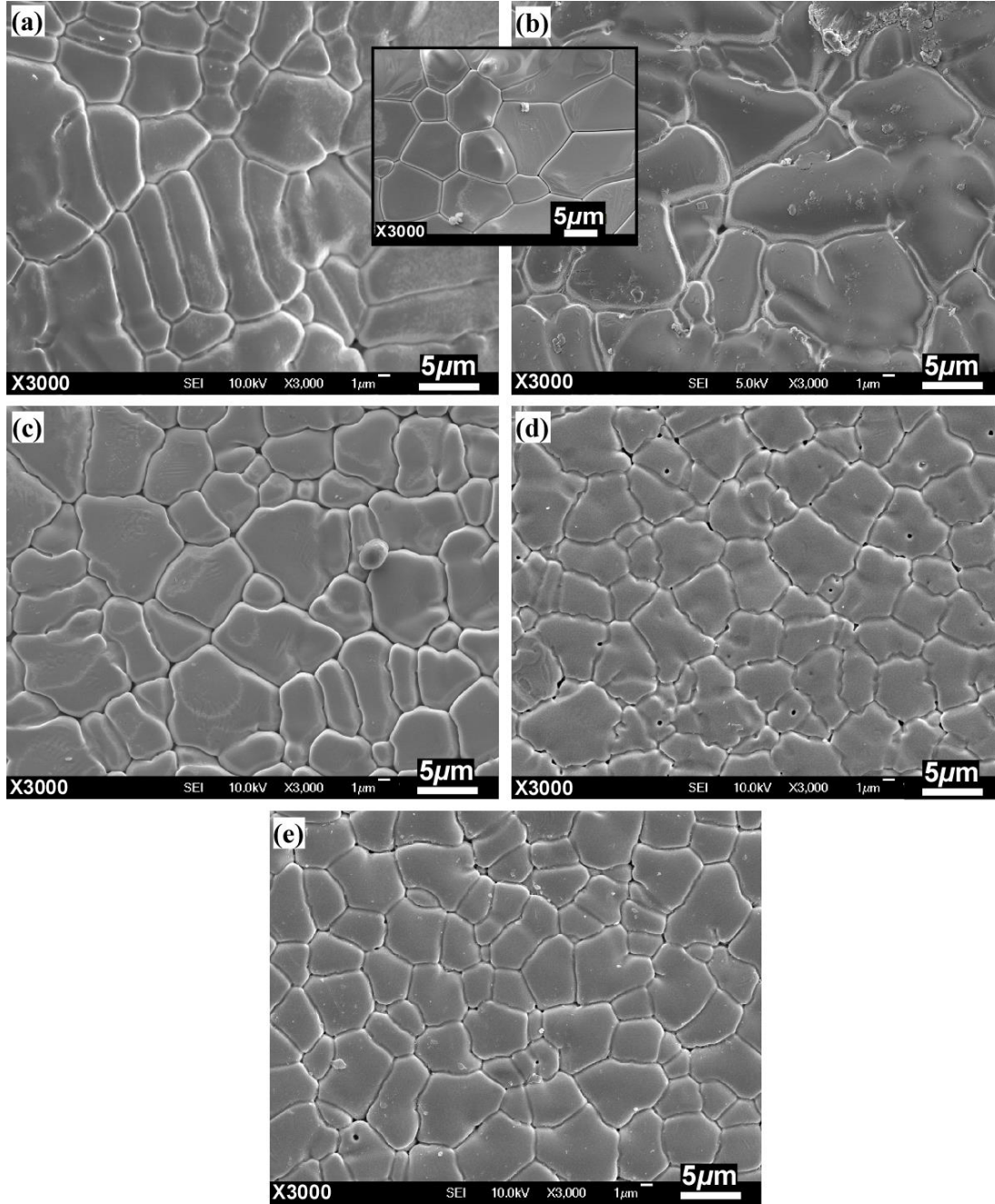
Şekil 6.28 : LGZ-5 parametreleriyle modifiye edilmiş TBK'nın kırık yüzey mikroyapısı.

6.5.2.3 Modifiye edilmiş kaplamada tane boyutunun incelenmesi

Kaplamaların tane boyutları, farklı lazer modifikasyon parametrelerinden farklı oranlarda etkilenmişlerdir. Çizelge 6.7'de ölçülen tane boyut değerleri ve Şekil 6.29 a-e'de ise sırasıyla LGZ-1, LGZ-2, LGZ-3, LGZ-4 ve LGZ-5 parametreleri için kaplamaların tane boyutunu gösteren mikroyapıları verilmiştir. Buna göre tane boyutunun $7.03 \pm 1.69 \mu\text{m}$ (LGZ-1) seviyelerinden $3.69 \pm 0.59 \mu\text{m}$ (LGZ-5) seviyelerine düştüğü görülmektedir. Optimum parametrelere yaklaştıkça tane boyutunun da azaldığı anlaşılmaktadır.

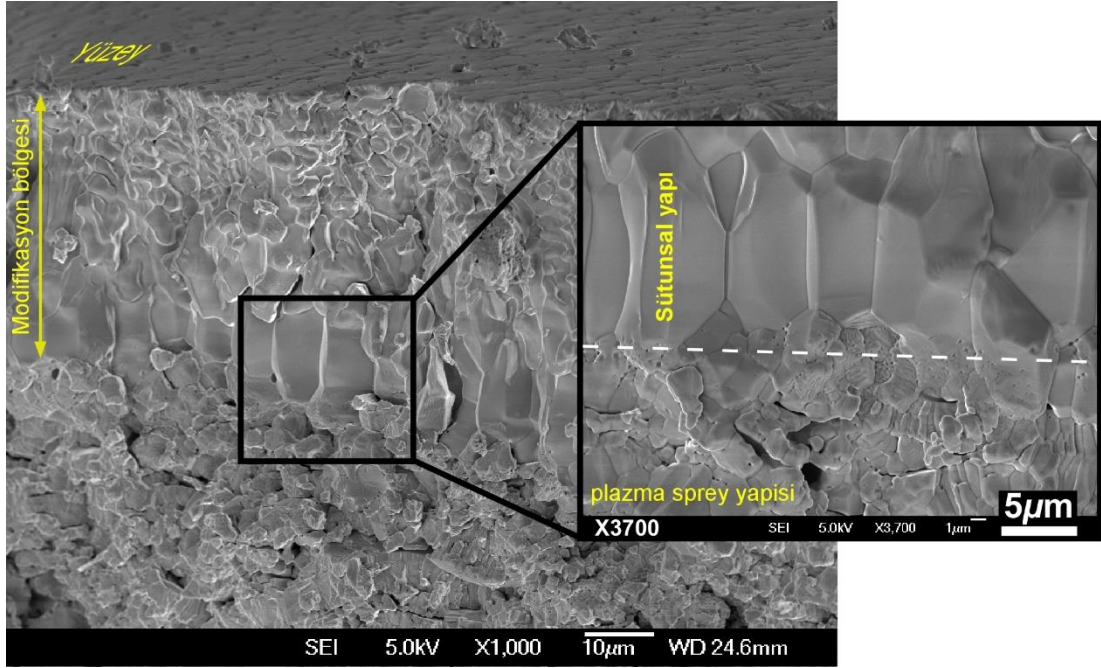
Çizelge 6.7 : Lazer ile yüzey modifikasyonu sonrası tane boyutu değerleri.

Numune isimleri	Tane Boyutu (μm)
LGZ-1	$7,03 \pm 1,69$
LGZ-2	$4,83 \pm 1,14$
LGZ-3	$5,01 \pm 0,86$
LGZ-4	$4,10 \pm 0,34$
LGZ-5	$3,69 \pm 0,59$



Şekil 6.29 : Farklı lazer parametreleri kullanılarak yüzeyi modifiye edilmiş TBKların tane boyutunu gösteren FESEM mikroyapısı; (a) LGZ-1, (b) LGZ-2, (c) LGZ-3, (d) LGZ-4 ve (e) LGZ-5.

Şekil 6.29 a-c’de görüldüğü gibi sırasıyla LGZ-1, LGZ-2, ve LGZ-3 parametreleri için tane boyutu dağılımı heterojendir. Ayrıca özellikle LGZ-1 ve LGZ-2 parametreleri ile elde edilen mikroyapılarda hegzagonal tane morfolojisine sahip bölgeler bulunmaktadır. Tane boyut dağılımındaki bu heterojenlik; mikroeğimli (pürüzlü yüzey) yüzeyden yansıyan lazer ışını ve lokal enerji girdisinden dolayı gerçekleşen farklı katılma hızlarından kaynaklanmaktadır [59]. Ergimiş bölge derinliği, kesit boyunca meydana gelen hasar (spreylenmiş bölgeden ayrılma), yüzey kalitesi (pürüzlülük) ve çatlak ağı düzeni (sürekli ve eş-eksenli bir çatlak ağı) bakımından en iyi değerlerin elde edildiği LGZ-5 parametreleri ile elde edilen mikroyapıda; eş eksenli tanelerin yanı sıra tüm yüzey boyunca homojen bir tane boyut dağılımı gözlenmektedir (Şekil 6.29 (e)). Benzer durum LGZ-4 parametreleri ile elde edilmiş Şekil 6.29 (d)’deki mikroyapı için de geçerlidir. Şekil 6.29 (d) ve (e) ‘de taneler birbiriyle benzer bir yapı oluşturmuştur. Bu taneler ergimiş bölge içerisinden yüzeye doğru dik ve sütunsal koloniler halinde büyümüş bir yapıdır. Ergimiş bölge içerisindeki bu sütunsal yapının kesit mikroyapısı Şekil 6.30’da verilmiştir.



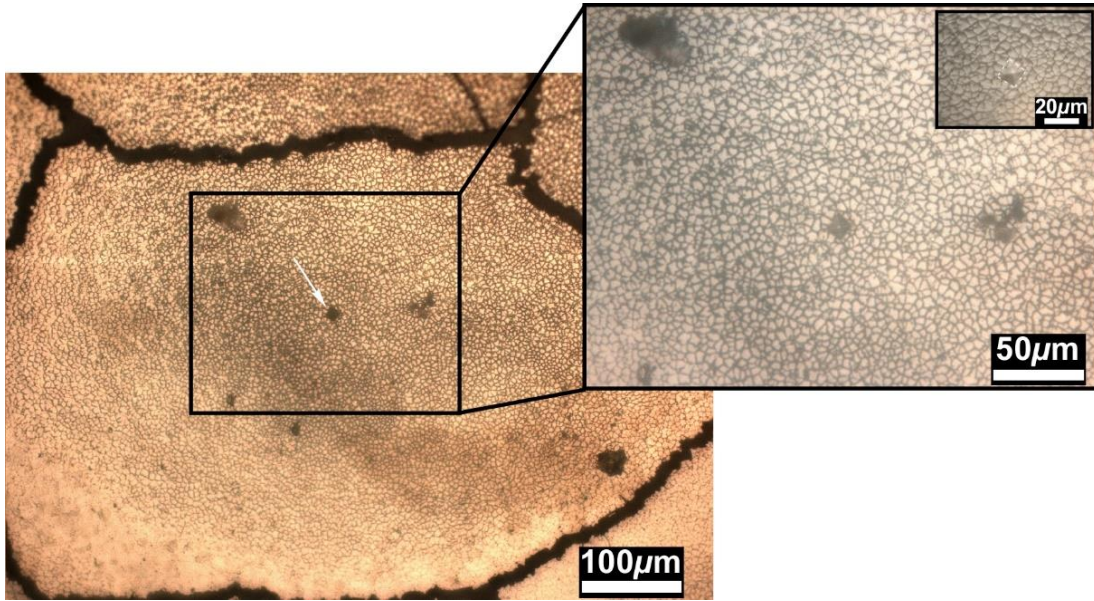
Şekil 6.30 : LGZ-5 parametreleriyle modifiye edilmiş TBK'nın sütunsal taneleri gösteren kırık yüzey mikroyapısı.

Lazer modifikasyon ve spreylenmiş bölgelerin arayüzeyinde, porozite içeren lamelli yapıdan; yoğun ve sütunsal yapıya geçiş açıkça bir şekilde fark edilmektedir. Tanelerin yüzeye dik şekilde uzanan sütunsal yapısı ısı akısının yönü ile ilgilidir. Tüm

deneylerde lazer ışın demetinin yüzeye geliş açısı 90° 'dir ve ergime sonrası tekrar katılaşma gerçekleşirken ısı akısı da yüzeye 90° 'lik bir açıyla gerçekleşmiştir. Literatürdeki çalışmalarda [57, 60], sütunsal tane ara yüzey bölgeleri sayesinde termal iç gerilmeler azaldığı için, bu yapının TBKların termomekanik özelliklerini pozitif yönde etkilediği belirtilmektedir. Yüzey modifikasyon işlemi sonrasında ortaya çıkan çatlak ağı yapısı ile birlikte bu sütunsal yapının kaplamanın termal çevrim performansını iyileştirme potansiyeli vardır.

6.5.2.4 Modifiye edilmiş kaplamanın sertlik değeri analizi

Lazer yüzey modifikasyonu gerçekleştirilmiş numunelerde mikro-indentasyon yöntemiyle sertlik değerlerinin belirlenmesinde, Şekil 6.31'deki optik mikroskopla alınmış mikroyapıdan da anlaşılacağı gibi modifiye edilmiş bölgelerin çatlak ağı yapısından uzak noktaları seçilmiştir. Ayrıca indentasyonların gerçekleştirildiği noktaların etrafında diğer indentasyon bölgelerinin olmamasına da dikkat edilmiştir.



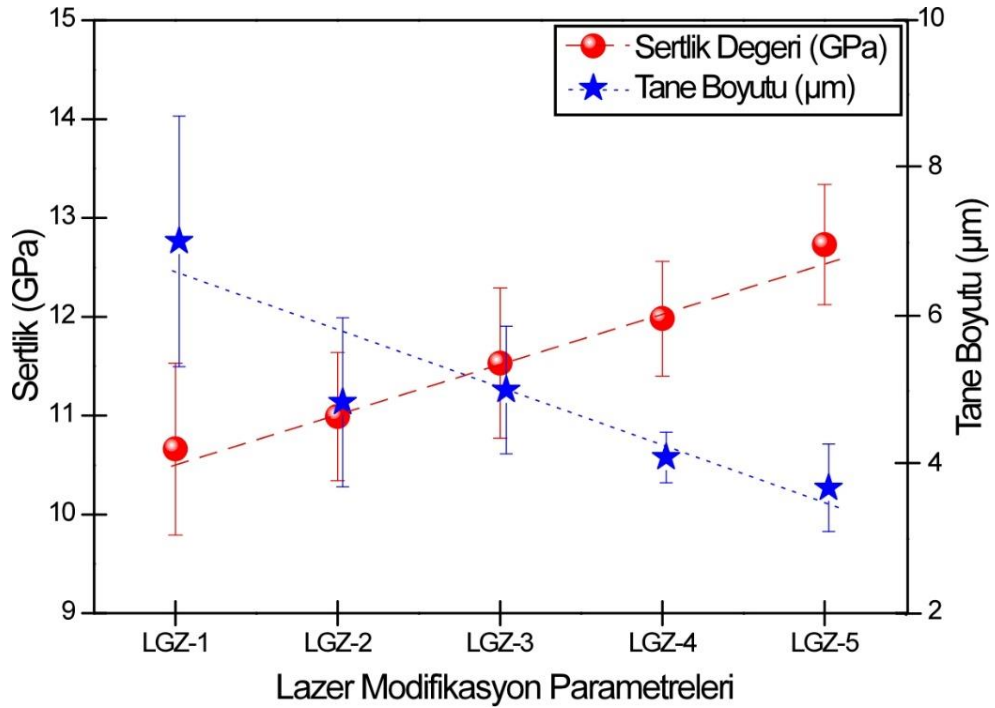
Şekil 6.31 : Lazer ışını ile modifiye edilmiş kaplamada indentasyon bölgesini gösteren optik mikroskop görüntüsü.

Elde edilen sonuçlara göre, lazer modifikasyon parametreleri TBKnın sertliğini farklı oranlarda etkilemiştir. Çizelge 6.8 ve Şekil 6.32 'de görüldüğü gibi lazer parametrelerine göre değişen sertlik değeri ile tane boyutu arasında bir ilişki olduğu fark edilmiştir. Bu durum Morks ve diğ. [59] elde ettiği sonuçlar ile uyum göstermektedir. Modifiye edilmiş GZ esaslı TBKnın yüzey sertliği modifikasyon sonrası azalan tane boyutu ile $10,66 \pm 0,87$ GPa 'dan $12,73 \pm 0,61$ GPa seviyelerine

yükselmiştir. Srtan sertlik değeri ile birlikte kaplamanın eroziv aşınmaya karşı gösterdiği direncin iyileşme potansiyeli vardır.

Çizelge 6.8 : Lazer ile yüzey modifikasyonu sonrası tane boyutu ve sertlik değerleri.

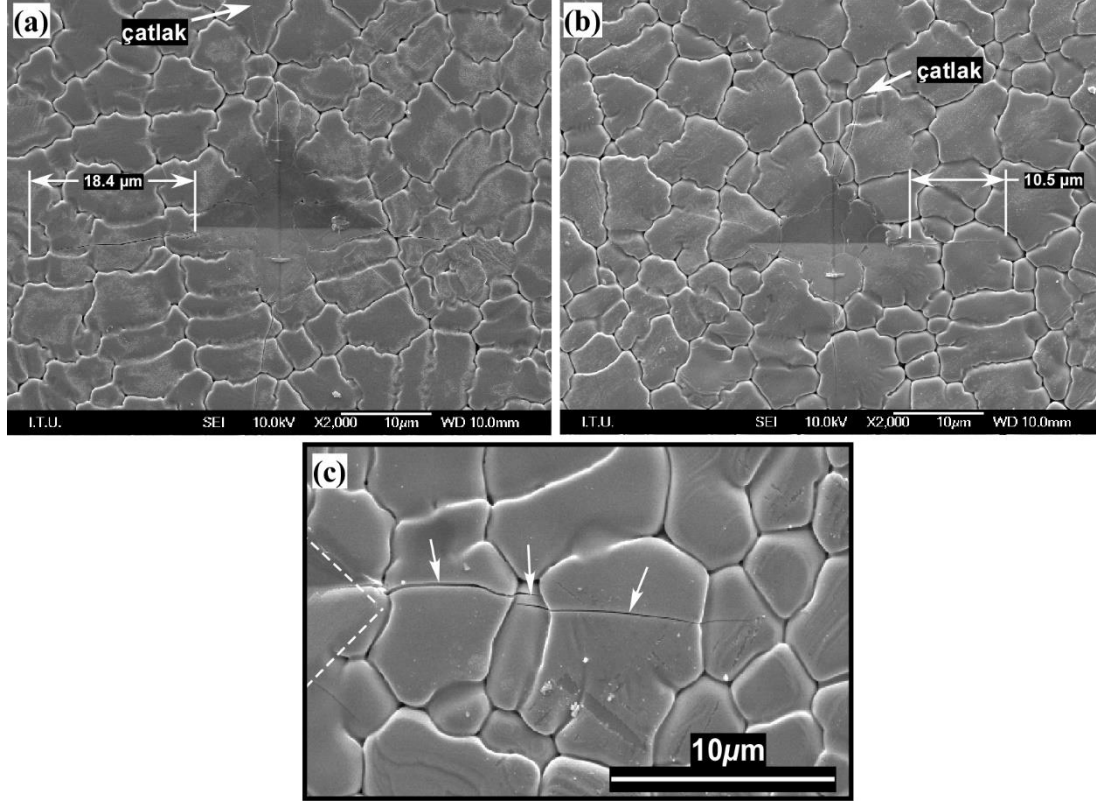
Numune isimleri	Tane Boyutu (μm)	Sertlik (GPa)
LGZ-1	$7,03 \pm 1,69$	$10,66 \pm 0,87$
LGZ-2	$4,83 \pm 1,14$	$10,99 \pm 0,65$
LGZ-3	$5,01 \pm 0,86$	$11,53 \pm 0,76$
LGZ-4	$4,10 \pm 0,34$	$11,98 \pm 0,58$
LGZ-5	$3,69 \pm 0,59$	$12,73 \pm 0,61$



Şekil 6.32 : Lazer modifikasyon parametreleri, tane boyutu ve sertlik arasındaki ilişkiyi gösteren grafik.

Sırasıyla LGZ-4 ve LGZ-5 parametreleri ile elde edilmiş modifikasyon yüzeylerinin indentasyon bölgesini gösteren Şekil 6.33 (a) ve (b) 'deki mikroyapı fotoğrafı karşılaştırıldığında; daha büyük tane yapısına sahip olan LGZ-4'ün deformasyon alanının, LGZ-5 'in deformasyon alanından daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Indentasyon testi esnasında oluşan çatlakların taneler içerisinde ilerlediği ve tane sınırlarında durduğu görülmektedir. Bu sebeple sertlikteki artışın temel mekanizmasının tane boyutundaki azalış veya başka bir ifadeyle tane sınırı alanındaki artış olduğu sonucuna varılmıştır. Tane sınırları, indentasyon testi esnasındaki

deformasyon sebebiyle oluşan dislokasyonların yapı içerisinde daha fazla ilerlemesini engelleyici bölgeler olarak davranmıştır. Ayrıca, yapı içerisinde ilerleyen çatlakların tane sınırları ile kesiştiklerinde hareket doğrultusunun bir miktar değiştiği de gözlenmiştir (Şekil 6.33 (c)). Böylece küçük tane ve çok sayıda tane sınırı sayesinde yapıda absorbe edilebilen enerji artmıştır.

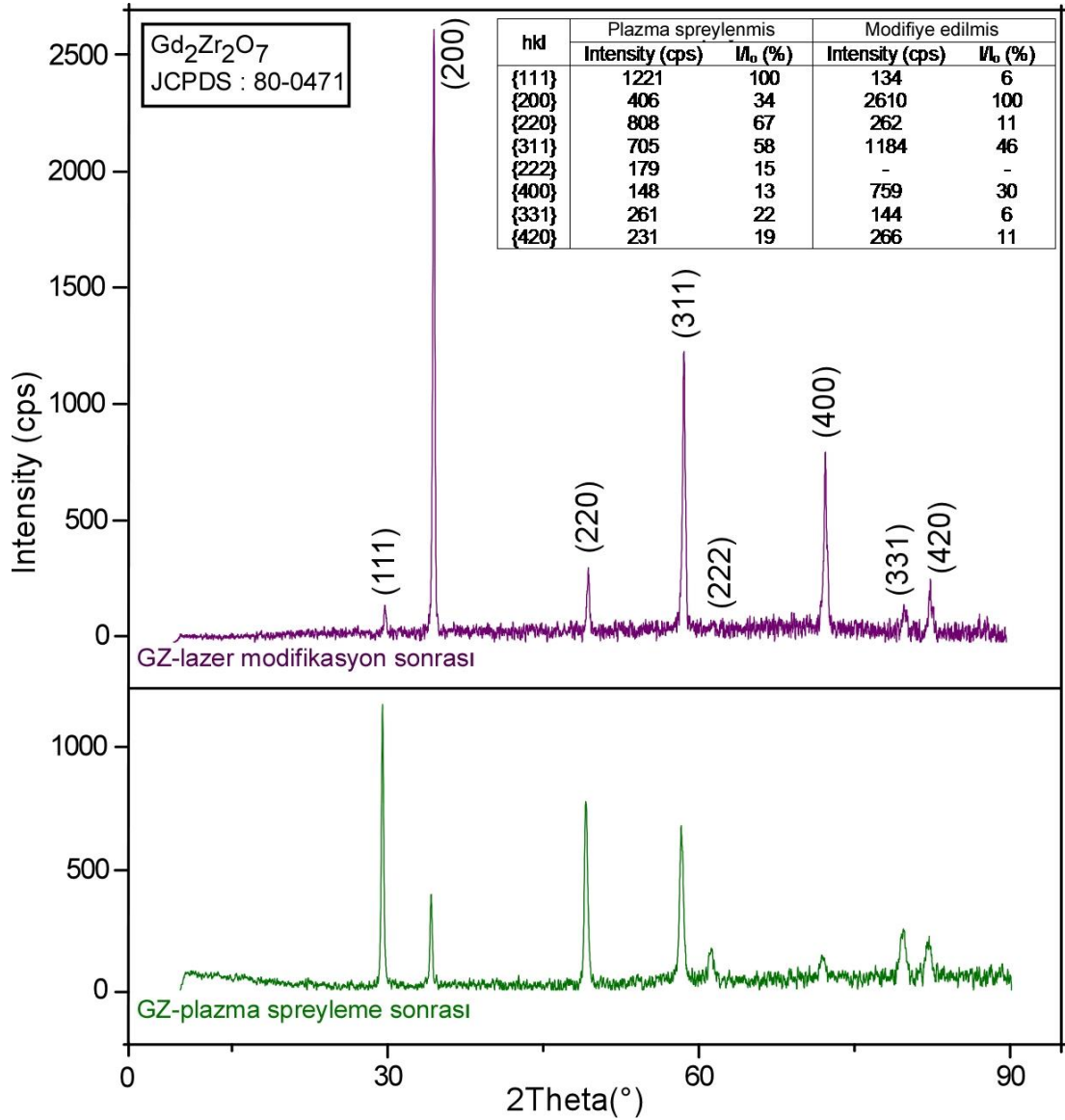


Şekil 6.33 : Indentasyon izi ve deformasyon bölgelerini gösteren FESEM mikroyapısı; (a) LGZ-4, (b) LGZ-5 ve (c) çatlak ilerlemesi.

6.5.2.5 Modifiye edilmiş kaplamanın faz analizi

Gd₂Zr₂O₇ kaplamanın plazma spreyleme ve lazer modifikasyonu sonrası yüzeylerinden alınan XRD paternleri ve difraksiyon listesi Şekil 6.34’de verilmiştir. Buna göre lazer ışını ile modifikasyon esnasında tekrar ergiyen ve katılaşan yüzeyin kristalin formda olduğu ve GZ esaslı kaplamanın kübik florit (Fm3m) yapısının tek faz olarak varlığını sürdürdüğü anlaşılmaktadır. Herhangi bir faz dönüşümü gözlenmezken difraksiyon piklerinin relatif şiddetlerinde büyük değişimler olmuştur. Bu değişimin sebebi, katılaşma esnasında modifiye edilmiş katmanın ısı akısının olduğu yöne doğru tercihli oryantasyonu ve plazma spreyleme prosesi ile lazer modifikasyon işlemi sonrası soğuma hızı farklılıkları ile açıklanabilir (plazma spreyleme sonrası splatların soğuma hızı (tahmini) 10^7 °C s⁻¹ iken lazer ile

modifikasyon prosesinde ergimiş bölgenin soğuma hızı (tahmini) $10^3\text{--}10^4\text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ seviyelerindedir [65]). Lazer modifikasyonu sonrası difraksiyon pik şiddetlerinde meydana gelen değişim genellikle olağan bir durumdur ve önceki çalışmalar ile de doğrulanmıştır [45, 63, 76, 78]. Şekil 6.34 ‘de görüldüğü gibi plazma spreyleme sonrası yapıdaki en yüksek pik şiddeti (111) difraksiyon düzlemine aittir. Ancak lazer ışını ile yüzey modifikasyonu sonrası (200) difraksiyon düzleminin en yüksek pik şiddetine sahip olduğu anlaşılmaktadır. Diğer yandan (400) difraksiyon düzleminin pik şiddetindeki değişim de dikkat çekmektedir. Lazer ile modifikasyon sonrası (200) ve (400) difraksiyon düzlemlerinin pik şiddetlerindeki bu değişimler [100] yönünde tercihli oryantasyon meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 6.34 : Plazma spreyleme ve lazer ile modifikasyon sonrası XRD paternleri ve difraksiyon listesi.

Plazma spreyleneş kaplamaların karakteristik splat mikroyapısı modifikasyon sonrası yüzeye doğru büyüyen eş-eksenli sütunsal bir yapıya dönüşmüştür. Bu dönüşüm soğuma yönündeki tercihli oryantasyonun diğeri bir göstergesidir ve Bölüm 6.2.2.3’de verilmiş olan Şekil 6.29 ve 6.30’daki mikroyapılar ile belirtilmiştir. Modifiye edilmiş olan numunenin XRD paterninin daha düz olan zemini (flat background), amorf faz miktarının plazma spreyleneş kaplamaya göre az olduğunu göstermektedir. Ayrıca genel pik şiddeti seviyelerinde meydana gelen yükselişten; lazer ile modifiye edilmiş kaplamanın kristalinitesinin arttığı sonucuna varılmıştır.

7. SONUÇLAR

Hava taşıtlarından enerji çevrim santrallerine kadar pazar alanı oldukça geniş olan türbinli motor parçalarındaki termal etkileri azaltmak ve verimliliği artırmak amacıyla kullanılan TBK sisteminde; seçilen malzemenin cinsi, üretim yöntemi, tasarımı ve modifikasyon işlemleri önem arz etmektedir. Türbinli motorlarının itki gücünü ve yakıt verimini sürekli iyileştirme talepleri, çalışma sıcaklığını artırma gereksinimini doğurmaktadır. Bu durum ticari boyutta TBK malzemesi olarak tercih edilen ancak maksimum kullanım sıcaklığı sınırlaması olan YSZ'ye alternatif yeni nesil TBK malzemelerine yönelimi zorunlu kılmaktadır. Bu tez çalışması kapsamında, birçok yönden YSZ'den daha üstün özelliklere sahip olan $Gd_2Zr_2O_7$ 'nin servis ömrünü iyileştirmek için, ikinci malzeme olarak CYSZ'nin kullanılmasıyla çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirme yaklaşımları uygulanmıştır. Deneysel çalışmalar kapsamında öncelikle metalik altlıklar üzerine HVOF tekniği ile bağlanma katmanı ve onun üzerine de APS yöntemiyle 1, 2, 4, 8 ve 12 katmandan oluşan çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlar ile seramik üst katmanlar üretilmiştir. Ayrıca literatürde eksikliği fark edilen $Gd_2Zr_2O_7$ esaslı TBKların lazer ile yüzey modifikasyonuna yönelik uygun parametrelerin belirlenebilmesi amacıyla da gerekli deneysel çalışmalar yapılmıştır. Gerçekleştirilen sistematik karakterizasyon çalışmaları sonucunda ulaşılan sonuçlar bu bölümde özetlenmiştir.

1. Elde edilen numunelerin üst yüzeylerinde, APS ile üretilen kaplamaların karakteristik yüzey mikroyapı özellikleri olan, dropletler, atmosfere açık porlar ve sürekli olmayan mikroçatlak ağları gözlenmiştir.
2. Numunelerin lamelli bir yapıya sahip olan kesit mikroyapılarında; dikey ve enine çatlakların yanı sıra; splatlararası boşluklar, poroziteler ve ergimemiş partiküller gibi yine APS ile üretilmiş termal bariyer kaplamaların karakteristik kesit mikroyapı özelliklerinin mevcut olduğu görülmüştür.
3. Bağlanma katmanının metalik altlığa ve seramik üst katmana yapışmasında mikroyapısal olarak herhangi bir kusur görülmemiştir. Bunun yanında çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlarda seramik üst katmanı

oluşturan farklı bileşenlerin de birbirine yapışmasında mikroyapısal bir problem gözlenmemiştir.

4. Çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlarda bağlanma katmanının kalınlığı 90 μm (± 20) iken; yaklaşık olarak eşit kalınlıktaki tabakalardan oluşan seramik üst katmanın toplam kalınlığı 350 μm (± 50) olarak ölçülmüştür. Bu değerlerin hedeflenen kalınlık değerleri içerisinde olduğu anlaşılmıştır.
5. Üretilen kaplamaların porozite miktarları % 9,1 ile 15,1 arasında değişmektedir. Kaplamalarda katman sayısının artışına bağlı olarak porozite miktarının da arttığı belirlenmiştir. Bu durumun sebebi, çok katmanlı tasarımlardaki süreksiz kaplama prosesine (her bir katmanın üretiminden sonra prosesin durdurularak toz ve parametre değişimi) bağlanmıştır. Bu yüzden spreylene her bir katmanın hızla soğuyarak çekildiği ve dolayısıyla yapıdaki mikroçatlak ve porozitelerin miktarının arttığı düşünülmektedir.
6. Yapılan faz analizlerinde YSZ esaslı tozun yapısında tetragonal ve monoklinik fazın bulunduğu ve plazma spreyleme sonrası monoklinik fazın azaldığı gözlenmiştir. CYSZ numunenin yapısında tetragonal YSZ, monoklinik ZrO_2 ve kübik CeO_2 fazlarının mevcut olduğu plazma spreyleme sonrası ise yapıda sadece tetragonal $\text{Zr}_{0,86}\text{Y}_{0,14}\text{O}_{1,93}$ ve $\text{Zr}_{0,84}\text{Ce}_{0,16}\text{O}_2$ fazlarının bulunduğu anlaşılmıştır. GZ esaslı tozun $\text{Fm}3\text{m}$ uzay grubunda kübik florit tipi yapıya sahip olduğu ve plazma spreyleme sonrası herhangi bir faz dönüşümüne uğramadığı sonucuna varılmıştır.
7. ASTM C633 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilen yapışma mukavemeti analizlerinde kaplamaların 8,87 MPa ile 12,10 MPa arasında değişen mukavemet değerlerine sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu değerlerin literatürdeki çok katmanlı benzer çalışmalarla kıyaslanabilir seviyede oldukları anlaşılmıştır.
8. Seramik üst katman kalınlığı ve porozite miktarı ile yapışma mukavemeti arasında bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Artan seramik üst katman kalınlığı ve porozite miktarı ile yapışma mukavemeti azalmıştır. Bu durum, seramik üst katman kalınlığının artışı ile kırılma gerçekleşirken oluşan çatlakların daha

rahat ilerlediği mikroyapı kusurlarının da bulunma olasılığının artmasına bağlanmıştır.

9. Yapışma mukavemeti sonrası kırılma yüzeyi incelemelerinden 12 katmanlı tasarımlar haricinde diğer tüm kaplamalarda genel olarak adhesif ve kohezif karakterde ayrılmaların meydana geldiği anlaşılmıştır. Ayrıca hiç bir numunede bağ katmanı ile metalik altlık arasında ve bağ katmanı içerisinde ayrılma gerçekleşmediği gözlenmiştir.
10. 1250 °C’de yapılan termal çevrim deneyinde tek katmanlı GZ1 ve 2 katmanlı ÇK2 numuneleri hariç diğer kaplamaların 300 çevrim’e kadar dayandığı belirlenmiştir. GZ1 numunesinin 165 çevrim ve ÇK2 numunesinin ise 185 çevrim sonunda sırasıyla seramik üst katmanlarının %74,4 ve %100’lük kısımlarının TBK sisteminden ayrıldığı tespit edilmiştir. ÇK8 numunesi haricindeki diğer kaplamalarda (300 çevrim sonrası %35 hasar) ise büyük oranda hasar meydana gelmediği gözlenmiştir. Özellikle 8 katman halinde fonksiyonel derecelendirilmiş kaplama olan FD8 numunesinin oldukça başarılı bir termal çevrim performansı gösterdiği anlaşılmıştır.
11. Termal çevrim hasarına uğrayan numunelerde ilk çatlakların veya ilk ayrılmaların kaplama kenarlarında meydana geldiği ve bu noktalardan ilerleyerek hasara sebep olduğu tespit edilmiştir.
12. Termal çevrim performans deneyi sonrası alınan kesit yüzeyinin mikroyapı görüntülerden; GZ1 ve ML2 numunelerinde ayrılmanın genellikle seramik kaplama tabakasının TGO katmanına yakın bölgelerinde ve hatta bazı yerlerde TGO katmanı/seramik üst katman ara yüzeyinde meydana geldiği gözlenmiştir. Dolayısı ile bu kaplamaların termal çevrim esnasındaki hasarında TGO katmanın aktif rol oynadığı sonucuna varılmıştır. ÇK4 ve ÇK8 numunelerinde ise seramik üst katmanın bazı bölgelerinde katmanlar arasında ve bazı bölgelerde ise katman içerisinde ilerleyen yatay çatlakların varlığı tespit edilmiştir. FD4, FD8 ve FD12 kaplamalarında ise termal çevrim esnasında oluşmuş herhangi bir mikroyapı kusuru tespit edilememiştir.
13. Termal çevrim deneyi ile elde edilen sonuçlardan; tek katmanlı $Gd_2Zr_2O_7$ esaslı TBK’nın termal çevrim performansının çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlar sayesinde iyileştiği anlaşılmıştır. Ayrıca

fonksiyonel derecelendirme dizaynı ile üretilmiş kaplamaların termal çevrim performansının çok katmanlılardan daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Fonksiyonel derecelendirme tasarımlarındaki bu iyileşmenin nedeni de bağ katmanı, CYSZ ve GZ fazlarının CTE ve elastiklik modülleri arasındaki farklılıklardan dolayı, deney esnasında ortaya çıkan termal gerilmelerin kademeli olarak azaltılmasına bağlanmıştır.

14. Termal çevrim esnasında kaplamaların tümünde sürekli karakterde ve farklı kalınlık değerlerine sahip olan α -Al₂O₃ yapısında TGO tabakasının olduğu gözlenmiştir. Oluşan TGO tabakası kalınlık değerlerinin 0,69 μ m ile 1,21 μ m arasında değiştiği tespit edilmiştir. Yapılan incelemelerde katman sayısındaki artışa bağlı olarak TGO tabaka kalınlığının azaldığı anlaşılmıştır. Bunun sebebinin ise katman ara yüzeylerinin oksijen difüzyonunu engellemesi nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Ayrıca fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlarda TGO katman kalınlığının çok katmanlı tasarımlara göre daha az olduğu fark edilmiştir.
15. Bağ katmanı içerisinde β -tükenmiş bölgelerin bulunduğu ve bunların kalınlıklarının 1,14 ile 6,89 μ m arasında değiştiği belirlenmiştir. Genel olarak fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlarda β -tükenmiş bölgelerin çok katmanlı tasarımlara göre daha ince olduğu anlaşılmıştır.
16. Termal çevrim sonrası yapılan faz analizleriyle kaplamanın yapısında meydana gelebilecek faz dönüşümleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Buna göre YSZ esaslı referans kaplamada termal çevrim sonrası monoklinik faz miktarının %5 'den %10'a yükseldiği hesaplanmıştır. CYSZ ve GZ esaslı kaplamalarda ise termal çevrim sonrası herhangi bir faz dönüşümünün gerçekleşmediği belirlenmiştir. Dolayısı ile üretilen kaplamalarda temel hasar mekanizmasının seramik üst katman(lar) ile metalik altlık arasındaki termal genleşme uyumsuzluğu olduğu sonucuna varılmıştır.
17. Kaplamaların termal iletkenlik ölçümleri 25 – 1105 °C sıcaklıklar arasında gerçekleştirilmiştir. Çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirme ile üretilmiş kaplamaların 1105 °C'deki termal iletkenliklerinin 1,19 W/mK ile 1,76 W/mK arasında oda sıcaklığındaki termal iletkenliklerinin ise 0,64 W/mK ile 0,92 W/mK değerleri arasında değiştiği belirlenmiştir. Genel olarak termal

iletkenliklerin porozite miktarına ve katman sayısına bağılı olarak azaldığı sonucuna varılmıştır. Bu durum; hem katmanlar arasındaki ara yüzeylerin ve hem de porozitelerin fonon iletimini engelleyici bölgeler (fonon saçılım bölgeleri) olarak davranması ile açıklanmıştır.

18. Yüksek sıcaklık korozyonu ve CMAS deneyleri sonucunda CYSZ1 kaplamasında makro boyutta hasar meydana geldiği belirlenmiştir. Kesit mikroyapı görüntülerinden YSZ1 ve GZ1 numunelerinde mikro boyutta hasarların varlığı tespit edilmiştir.
19. Kaplama yüzeylerinde sıcak korozyon ürünü olan çubuk ve küp şeklindeki YVO_4 , $CeVO_4$ ve $GdVO_4$ kristalin yapılarının oluştuğu anlaşılmıştır. GZ esaslı TBK yüzeyindeki bu sıcak korozyon ürünlerinin daha küçük boyutta ve az miktarda olduğu görülmüştür.
20. Elementel dağılım haritalarında YSZ1 numunesine ergiyik CMAS ve sıcak korozyon ürünlerinin penetre olduğu gözlenirken GZ esaslı numunelerde penetrasyonun sınırlı seviyede olduğu anlaşılmıştır. Bu durum GZ yüzeyinde oluşan yaklaşık 6 μm kalınlığındaki reaksiyon tabakasının penetrasyonu engellemesiyle açıklanmıştır.
21. $Gd_2Zr_2O_7$ esaslı TBK için optimum lazer modifikasyon parametrelerinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneysel çalışmada 678 W lazer gücü, 70 W/m² lazer güç yoğunluğu, 15 mm/sn tarama hızı, 14 mm lazer mesafesi ve 3,5 mm lazer çapının seçilmesi durumunda; 37 μm ergime derinliği, 2,72 μm yüzey pürüzlülüğü ve eş-eksenli bir çatlak ağı yapısı ile modifikasyon açısından uygun parametrelere ulaşıldığı belirlenmiştir.
22. Optimum parametrelerde elde edilen modifiye edilmiş yüzeyde porozitelerin elemine olduğu yoğun ve sütun şeklinde yüzeye dik büyüyen tanelerden oluşan bir yapı elde edilmiştir. Modifiye edilmiş bölgedeki tane boyutunun 3,69 μm ($\pm 0,59$) seviyelerinde olduğu anlaşılmıştır. Optimum parametrelerde 12,73 GPa ($\pm 0,61$) olarak ölçülen yüzey sertlik değerinin ise farklı parametrelerde artan tane boyutu ile azaldığı belirlenmiştir. Bu durum daha büyük tane boyutu sayesinde, dislokasyonların yapı içerisinde daha fazla ilerlemesini engelleyici bölgeler olarak davranan, tane sınırı alanın da azalması ile açıklanmıştır.

23. Lazer ile modifikasyon sonrası $Gd_2Zr_2O_7$ 'nin $Fm3m$ kübik florit yapısında herhangi bir dönüşüm olmamıştır. Ancak plazma spreyleme sonrası (111) difraksiyon düzlemi en yüksek pik şiddeti değerine sahip iken modifikasyon sonrasında (200) difraksiyon düzleminin şiddeti artarak en yüksek değere sahip olmuştur. Bunun yanında (400) difraksiyon düzleminin şiddetinde de artış gerçekleşmiş ve sonuç olarak [100] yönünde tercihli oryantasyon meydana geldiği anlaşılmıştır.
24. Sonuç olarak en iyi termal çevrim performansı özelliklerine sahip olan, fonksiyonel derecelendirme tasarımıyla 8 katman halinde üretilmiş FD8 numunesinin gaz türbin motorlarında kullanılabilme ve yüzey modifikasyonu sayesinde özelliklerinin daha da iyileştirilebilme potansiyeli vardır.
25. CYSZ/GZ çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş TBK sistemlerine yönelik bundan sonraki yapılacak çalışmalarda, kaplamaların termal şok direnci ve erozif aşınma özelliğinin karakterizasyonları gerçekleştirilebilir. Ayrıca lazer ile modifikasyon sonrası yapışma mukavemeti, termal iletkenlik, termal çevrim performansı ve sıcak korozyon-CMAS dayanımının belirlenmesine yönelik yapılacak teorik ve deneysel çalışmalar da önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Xu, H.** (2011). *Thermal Barrier Coatings*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- [2] **Altuncu, E.** (2011). *YSZ ve CSZ Esaslı Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi, Karakterizasyonu ve Termal Çevrim Performanslarının Karşılaştırılması*. (doktora tezi). Sakarya Üniversitesi.
- [3] **Cao, X. Q., Vassen, R., ve Stoever, D.** (2004). Ceramic materials for thermal barrier coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (1), Sf. 1–10.
- [4] **Cao, X.** (2007). Application of Rare Earths in Thermal Barrier Coating Materials. *Journal of Materials Science Technologies*, 23 (1), Sf. 15–35.
- [5] **Dokur, M. M.** (2014). *Çok Katmanlı CYSZ / Al₂O₃ ve CYSZ / Al₂O₃+YSZ Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi ve Isıl-Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi*. (doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [6] **Ma, W., ve Dong, H.** (2011). Ceramic thermal barrier coating materials. İçinde H. Xu (Ed.), *Thermal Barrier Coatings* (ss. 25–52). Woodhead Publishing Limited, Cambridge.
- [7] **Peters, M., Leyens, C., Schulz, U., ve Kaysser, W.** (2001). EB-PVD Thermal Barrier Coatings for Aeroengines and Gas Turbines. *Advanced Engineering Materials*, 3 (4), Sf. 193–204.
- [8] **Clarke, D. R., Oechsner, M., ve Padture, N. P.** (2012). Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines. *MRS Bulletin*, 37 (10), Sf. 891–898.
- [9] **Cao, X.** (2004). *Development of New Thermal Barrier Coating Materials for Gas Turbines*. Forschungszentrum Jülich.
- [10] **Aygun, A., Vasilev, L. A., Padture, N. P., ve Ma, X.** (2007). Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits. *Acta Materialia*, 55, Sf. 6734–745.
- [11] **Moskal, G., Swadzba, L., Hetmanczyk, M., Witala, B., Mendala, B., Mendala, J., ve Sosnowy, P.** (2012). Characterization of microstructure and thermal properties of Gd₂Zr₂O₇-type thermal barrier coating. *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (9), Sf. 2025–2034.
- [12] **Vaßen, R., Jarligo, M. O., Steinke, T., Mack, D. E., ve Stöver, D.** (2010). Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 205 (4), Sf. 938–942.
- [13] **Leckie, R. M., Kramer, S., Ruhle, M., ve Levi, C. G.** (2005). Thermochemical compatibility between alumina and ZrO₂-GdO_{3/2} thermal barrier coatings. *Acta Materialia*, 53 (11), Sf. 3281–3292.

- [14] **Yu, J., Zhao, H., Tao, S., Zhou, X., ve Ding, C.** (2010). Thermal conductivity of plasma sprayed $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (3), Sf. 799–804.
- [15] **Gledhill, A. D., Reddy, K. M., Drexler, J. M., Shinoda, K., Sampath, S., ve Padture, N. P.** (2011). Mitigation of damage from molten fly ash to air-plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering A*, 528 (24), Sf. 7214–7221.
- [16] **Drexler, J. M., Chen, C. H., Gledhill, A. D., Shinoda, K., Sampath, S., ve Padture, N. P.** (2012). Plasma sprayed gadolinium zirconate thermal barrier coatings that are resistant to damage by molten Ca-Mg-Al-silicate glass. *Surface and Coatings Technology*, 206 (19-20), Sf. 3911–3916.
- [17] **Habibi, M. H., Wang, L., ve Guo, S. M.** (2012). Evolution of hot corrosion resistance of YSZ, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ +YSZ composite thermal barrier coatings in Na_2SO_4 + V_2O_5 at 1050°C. *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (8), Sf. 1635–1642.
- [18] **Lehmann, H., Pitzer, D., Pracht, G., Vassen, R., ve Sto, D.** (2003). Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-Element Zirconate System. *Journal of the American Ceramic Society*, 86 (8), Sf. 1338–1344.
- [19] **Liu, Z. G., Ouyang, J. H., Zhou, Y., ve Li, S.** (2010). High-temperature hot corrosion behavior of gadolinium zirconate by vanadium pentoxide and sodium sulfate in air. *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (12), Sf. 2707–2713.
- [20] **Vassen, R., Stuke, A., ve Stöver, D.** (2009). Recent developments in the field of thermal barrier coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 18 (2), Sf. 181–186.
- [21] **Wu, J., Wei, X., Padture, N. P., Klemens, P. G., Gell, M., Miranzo, P., ve Osendi, M.** (2002). Low-Thermal-Conductivity Rare-Earth Zirconates for Potential Thermal-Barrier-Coating Applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 35 (12), Sf. 3031–3035.
- [22] **Habibi, M. H., Wang, L., ve Guo, S.** (2012). An Investigation on Hot Corrosion Resistance of Plasma Sprayed Composite YSZ- $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Thermal Barrier Coatings in Simulated Turbine Environment at 1050°C. İçinde *Volume 3: Design, Materials and Manufacturing*, ASME 2012 International Mechanical Engineering Congress and Exposition.
- [23] **Mensah, P. F., Diwan, R., Nandikolla, S., Coker, O., ve Sahoo, P.** (2012). Thermo - Mechanical Study of the Role of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZ) in Improving Life of YSZ and GZ Double Layered Thermal Barrier Coatings. İçinde *Volume 7: Fluids and Heat Transfer*, International Mechanical Engineering Congress and Exposition.
- [24] **van Dijk, M. P., de Vries, K. J., ve Burggraaf, A. J.** (1983). Oxygen ion and mixed conductivity in compounds. *Solid State Ionics*, 9 ve 10, Sf. 913–920.

- [25] **Evans, A. G., Mumm, D. R., Hutchinson, J. W., Meier, G. H., ve Pettit, F. S.** (2001). Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Progress in Materials Science*, 46 (5), Sf. 505–553.
- [26] **Sulzer Metco.** (2014). 7 - 8 % Yttria Stabilized Zirconia Spray-Dried Powder. *Material Product Data Sheet*.
- [27] **Su, Y. J., Wang, H., Porter, W. D., Lopez, a. R. D. A., ve Faber, K. T.** (2001). Thermal conductivity and phase evolution of plasma-sprayed multilayer coatings. *Journal of Materials Science*, 36 (14), Sf. 3511–3518.
- [28] **Wessel, J. K.** (Ed.). (2004). Functionally Graded Materials. İçinde *The Handbook of Advanced Materials: Enabling New Designs* (ss. 465–486). New Jersey,: John Wiley and Sons Inc.
- [29] **Torak, S.** (2007). *Gaz Türbin Kanatlarının Soğutulmasının Önemi ve Soğutma Yöntemlerinin İncelenmesi*. (yüksek lisans tezi). Trakya Üniversitesi.
- [30] **Bowden, J.** (2013). Bring on the Boom Times. *Power Engineering International (Pei)*.
- [31] **Akdoğan, V. U.** (2011). *Termal Bariyer Kaplamaların Lazer ile Yüzey Modifikasyonu*. (yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [32] **Curry, N.** (2014). *Design of Thermal Barrier Coatings*. University West.
- [33] **Diltemiz, S. F.** (2010). *Plazma Sprey Termal Bariyer Kaplamaların Isıl ve Mekanik Özelliklerinin Optimizasyonu*. (doktora tezi). Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- [34] **Dalkiliç, S., ve Tanatmış, A. A.** (2009). Termal bariyer kaplama sistemlerinde yüksek sıcaklıkta düşük çevrimli yorulma şartları altında oluşan hasarların incelenmesi. *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, 4 (2), Sf. 15–27.
- [35] **Wang, L.** (2013). *Thermal Cycling and Thermal Radiation Performances of Novel Thermal Barrier Coatings*. Louisiana State University.
- [36] **Gupta, M.** (2014). *Design of Thermal Barrier Coatings A modelling approach*. University West.
- [37] **Bengi, T.** (2009). *Termal Bariyer Kaplamaların Isıl Özelliklerinin İncelenmesi ve Düşük Termal İletkenlik İçin Parametre Optimizasyonu*. (yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [38] **Seraffon, M.** (2012). *Performances of Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings*. Cranfield University.
- [39] **Dong, H., Yang, G.J., Li, C.X., Luo, X.T., ve Li, C.J.** (2014). Effect of TGO Thickness on Thermal Cyclic Lifetime and Failure Mode of Plasma-Sprayed TBCs. *Journal of the American Ceramic Society*, 97 (4), Sf. 1226–1232.
- [40] **Rabiei, A., ve Evans, A. G.** (2000). Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Acta Materialia*, 48 (15), Sf. 3963–3976.

- [41] **Baufeld, B., Bartsch, M., Dalkiliç, S., ve Heinzelmann, M.** (2005). Defect evolution in thermal barrier coating systems under multi-axial thermomechanical loading. *Surface and Coatings Technology*, 200 (5-6), Sf. 1282–1286.
- [42] **Ciftyürek, E.** (2009). %8 YSZ (İtiryum ile Stabilize Edilmiş ZrO_2) Termal Bariyer Kaplamaların (TBK) Üretilmesi ve Proses Parametreleri Optimizasyonu. (yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [43] **Leoni, M., Jones, R., ve Scardi, P.** (1998). Phase stability of scandia–yttria-stabilized zirconia TBCs. *Surface and Coatings Technology*, 108-109, Sf. 107–113.
- [44] **Ahmadi-Pidani, R., Shoja-Razavi, R., Mozafarinia, R., ve Jamali, H.** (2012). Improving the thermal shock resistance of plasma sprayed CYSZ thermal barrier coatings by laser surface modification. *Optics and Lasers in Engineering*, 50 (5), Sf. 780–786.
- [45] **Ahmadi-Pidani, R., Shoja-Razavi, R., Mozafarinia, R., ve Jamali, H.** (2013). Laser surface modification of plasma sprayed CYSZ thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 39 (3), Sf. 2473–2480.
- [46] **Dokur, M.M., ve Goller, G.** (2014). Processing and Characterization of CYSZ/ Al_2O_3 and CYSZ/ Al_2O_3 +YSZ Multilayered Thermal Barrier Coatings. *Surface and Coatings Technology*, 258, Sf. 804–813.
- [47] **Stover, D., Pracht, G., Lehmann, H., Dietrich, M., Doring, J.-E., ve Vaben, R.** (2004). New Material Concepts for the Next Generation of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 13 (1), Sf. 76–83.
- [48] **Wang, L., Eldridge, J. I., ve Guo, S. M.** (2013). Thermal radiation properties of plasma-sprayed $Gd_2Zr_2O_7$ thermal barrier coatings. *Scripta Materialia*, 69 (9), Sf. 674–677.
- [49] **Zhao, H.** (2009). *Low Conductivity Thermal Barrier Coatings*. University of Virginia.
- [50] **Url-1** <<https://www.sulzer.com/en/Products-and-Services/Turbomachinery-Services/Engineering-and-Technical-Support/Lifetime-Assessments>>, alındığı tarih: 21.10.2015.
- [51] **Url-2** <<http://earthsky.org/earth/dave-pieri-watching-volcanoes-from-space-to-keep-planes-safe>>, alındığı tarih: 21.10.2015.
- [52] **Davis, J. R.** (2004). *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International.
- [53] **Liu, Y., Persson, C., ve Wigren, J.** (2004). Experimental and Numerical Life Prediction of Thermally Cycled Thermal Barrier Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 13 (3), Sf. 415–424.
- [54] **Url-3** <http://www.ofic.co.jp/en/r_and_d/thermalspraying>, alındığı tarih: 07.07.2015.
- [55] **Karaoglanli, A., Ogawa, K., Türk, A., ve Ozdemir, İ.** (2013). Thermal Shock and Cycling Behavior of Thermal Barrier Coatings (TBCs) Used in Gas Turbines. İçinde E. Benini (Ed.), *Progress in Gas Turbine Performance* (Intech Ope.).

- [56] **Oerlicon Metco**, (2014). High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Solutions. *HVOF Solutions*.
- [57] **Url-4** < <http://www.plasmatronindia.com/techdetail.php?articleid=50>>, alındığı tarih: 07.07.2015.
- [58] **Khor, K. A., Dong, Z. L., ve Gu, Y. W.** (1999). Plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings. *Materials Letters*, 38 (6), Sf. 437–444.
- [59] **Morks, M. F., Berndt, C. C., Durandet, Y., Brandt, M., ve Wang, J.** (2010). Microscopic observation of laser glazed yttria-stabilized zirconia coatings. *Applied Surface Science*, 256 (21), Sf. 6213–6218.
- [60] **Park, J. H., Kim, J. S., Lee, K. H., Song, Y. S., ve Kang, M. C.** (2008). Effects of the laser treatment and thermal oxidation behavior of CoNiCrAlY/ZrO₂-8 wt%Y₂O₃ thermal barrier coating. *Journal of Materials Processing Technology*, 201 (1-3), Sf. 331–335.
- [61] **Batista, C., Portinha, a., Ribeiro, R. M., Teixeira, V., ve Oliveira, C. R.** (2006). Evaluation of laser-glazed plasma-sprayed thermal barrier coatings under high temperature exposure to molten salts. *Surface and Coatings Technology*, 200 (24), Sf. 6783–6791.
- [62] **Batista, C., Portinha, a., Ribeiro, R. M., Teixeira, V., Costa, M. F., ve Oliveira, C. R.** (2006). Morphological and microstructural characterization of laser-glazed plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 200 (9), Sf. 2929–2937.
- [63] **Jasim, M. K.** (2011). Laser sealing of zirconia–yttria–alumina plasma sprayed coating. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, Sf. 11–20.
- [64] **Tsai, H. L., ve Tsai, P. C.** (1998). Laser Glazing of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 7 (2), Sf. 258–264.
- [65] **Lee, J. H., Tsai, P. C., ve Chang, C. L.** (2008). Microstructure and thermal cyclic performance of laser-glazed plasma-sprayed ceria-yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 202 (22-23), Sf. 5607–5612.
- [66] **Akdogan, V., Dokur, M. M., Goller, G., ve Keles, O.** (2013). Surface modification of thermal barrier coatings by single-shot defocused laser treatments. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22 (9), Sf. 2500–2509.
- [67] **Traeger, F., Ahrens, M., Vaßen, R., ve Stöver, D.** (2003). A life time model for ceramic thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering A*, 358 (1-2), Sf. 255–265.
- [68] **Altuncu, E., ve Ustel, F.** (2011). Plazma Sprey Kaplamaların Yapışma Özellikleri ve Proses Parametreleri ile İlişkisi. *Yüzey İşlemler*, 80, Sf. 24–36.
- [69] **Krishnamurthy, N., Sharma, S. C., Murali, M. S., ve Mukunda, P. G.** (2009). Adhesion behavior of plasma sprayed thermal barrier coatings on Al-6061 and cast iron substrates. *Frontiers of Materials Science in China*, 3 (3), Sf. 333–338.

- [70] **Traeger, F., Vaßen, R., Rauwald, K. H., ve Stöver, D.** (2003). Thermal cycling setup for testing thermal barrier coatings. *Advanced Engineering Materials*, 5 (6), Sf. 429–432.
- [71] **Taylor, R.** (1998). Thermal conductivity determinations of thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 245 (2), Sf. 160–167.
- [72] **Akın, İ.** (2010). *ZrB₂ Esaslı Kompozitlerin SPARK Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu.* (doktora tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [73] **Habibi, M. H.** (2014). *Hot Corrosion Behaviour of New Candidates for Thermal Barrier Coatings Application in Turbine Simulated Environments.* (doktora tezi), Louisiana State University.
- [74] **Ahmadi Pidani, R., Shoja Razavi, R., Mozafarinia, R., ve Jamali, H.** (2012). Comparison of Hot Corrosion Resistance of YSZ and CYSZ Thermal Barrier Coatings in Presence of Sulfate-Vanadate Molten Salts. *Advanced Materials Research*, 472-475, Sf. 141–144.
- [75] **Peng, H., Wang, L., Guo, L., Miao, W., Guo, H., ve Gong, S.** (2012). Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits. *Progress in Natural Science: Materials International*, 22 (5), Sf. 461–467.
- [76] **Chwa, S. O., ve Ohmori, A.** (2001). The influence of surface roughness of sprayed zirconia coatings on laser treatment. *Surface and Coatings Technology*, 148 (1), Sf. 87–94.
- [77] **Batista, C., Portinha, a., Ribeiro, R. M., Teixeira, V., Costa, M. F., ve Oliveira, C. R.** (2005). Surface laser-glazing of plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Applied Surface Science*, 247 (1-4), Sf. 313–319.
- [78] **Ahmaniemi, S., Vuoristo, P., ve Mäntylä, T.** (2002). Improved sealing treatments for thick thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 151-152, Sf. 412–417.
- [79] **Zhong, X., Wang, Y., Xu, Z., Zhang, Y., Zhang, J., ve Cao, X.** (2009). Influence of laser-glazing on hot corrosion resistance of yttria-stabilized zirconia TBC in molten salt mixture of V₂O₅ and Na₂SO₄. *Materials and Corrosion*, 60 (11), Sf. 882–888.
- [80] **Ghasemi, R., Shoja-Razavi, R., Mozafarinia, R., ve Jamali, H.** (2013). Laser glazing of plasma-sprayed nanostructured yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 39 (8), Sf. 9483–9490.
- [81] **Schlichting, K. Padture, N. Jordan, E. ve Gell, M.** (2003). Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 342 (1-2), Sf. 120–130.
- [82] **Gok, M. G., ve Goller, G.** (2015). Microstructural evaluation of laser remelted gadolinium zirconate thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 276, Sf. 202–209.

- [83] **Fukuchi, T., Fuse, N., Fujii, T., Okada, M., Fukunaga, K., ve Mizuno, M.** (2013). Measurement of topcoat thickness of thermal barrier coating for gas turbines using terahertz waves. *Electrical Engineering in Japan (English translation of Denki Gakkai Ronbunshi)*, 183 (4), Sf. 1–9.
- [84] **Fukuchi, T., Fuse, N., Okada, M., Ozeki, T., Fujii, T., Mizuno, M., ve Fukunaga, K.** (2014). Topcoat Thickness Measurement of Thermal Barrier Coating of Gas Turbine Blade Using Terahertz Wave. *Electrical Engineering in Japan*, 189 (1), Sf. 1–8.
- [85] **Birol, Y.** (2011). Thermal cycling of yttria-stabilized zirconia-coated hot work tool steel. *Journal of Thermal Spray Technology*, 20 (5), Sf. 1110–1117.
- [86] **Alfano, M., Di Girolamo, G., Pagnotta, L., ve Sun, D.** (2010). Processing, microstructure and mechanical properties of air plasma-sprayed ceria-yttria co-stabilized zirconia coatings. *Strain*, 46 (5), Sf. 409–418.
- [87] **Alfano, M., Di Girolamo, G., Pagnotta, L., Sun, D., Zekonyte, J., ve Wood, R. J. K.** (2010). The influence of high-temperature sintering on microstructure and mechanical properties of free-standing APS CeO₂-Y₂O₃-ZrO₂ coatings. *Journal of Materials Science*, 45 (10), Sf. 2662–2669.
- [88] **Alfano, M., Pagnotta, L., Stigliano, G., Girolamo, G. Di, Blasi, C., ve Brindisi, C. R.** (2007). Structural analysis and elastic characterization of air plasma sprayed ceria-yttria co-stabilized zirconia coatings. *Wseas Transactions on Applied and Theoretical Mechanics*, 2 (10), Sf. 197–204.
- [89] **Ma, B., Li, Y., ve Su, K.** (2009). Characterization of ceria-yttria stabilized zirconia plasma-sprayed coatings. *Applied Surface Science*, 255 (16), Sf. 7234–7237.
- [90] **Ghasemi, R., Shoja-Razavi, R., Mozafarinia, R., ve Jamali, H.** (2013). Comparison of microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Ceramics International*, 39 (8), Sf. 8805–8813.
- [91] **Gu, Y. W., Khor, K. A., Fu, Y. Q., ve Wang, Y.** (1997). Functionally graded ZrO₂-NiCrAlY coatings prepared by plasma spraying using pre-mixed , spheroidized powders. *Surface and Coatings Technology*, 96, Sf. 305–312.
- [92] **Dong, Z. L., Khor, K., ve Gu, Y. W.** (1999). Microstructure formation in plasma-sprayed functionally graded NiCoCrAlY/yttria-stabilized zirconia coatings. *Surface and Coatings Technology*, 114 (2-3), Sf. 181–186.
- [93] **Lima, C. R. C., ve Guilemany, J. M.** (2007). Adhesion improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF thermally sprayed bond coats. *Surface and Coatings Technology*, 201 (8), Sf. 4694–4701.

- [94] **Han, Z., Xu, B., Wang, H., ve Zhou, S.** (2007). A comparison of thermal shock behavior between currently plasma spray and supersonic plasma spray $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ graded thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 201 (9-11 SPEC. ISS.), Sf. 5253–5256.
- [95] **Khan, N., ve Lu, J.** (2007). Thermal cyclic behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings sprayed on stainless steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, 201 (8), Sf. 4653–4658.
- [96] **Khor, K. A., ve Gu, Y. W.** (2000). Thermal properties of plasma-sprayed functionally graded thermal barrier coatings. *Thin Solid Films*, 372 (1), Sf. 104–113.
- [97] **Daroonparvar, M., Yajid, M. A. M., Yusof, N. M., Hussain, M. S., ve Rad, H. R. B.** (2013). Formation of a dense and continuous Al_2O_3 layer in nano thermal barrier coating systems for the suppression of spinel growth on the Al_2O_3 oxide scale during oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 571, Sf. 205–220.
- [98] **Wolfe, D. E., Singh, J., Miller, R., Eldridge, J. I., ve Zhu, D. M.** (2005). Tailored microstructure of EB-PVD 8YSZ thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high thermal reflectivity for turbine applications. *Surface and Coatings Technology*, 190 (1), Sf. 132–149.
- [99] **Bansal, N. P., ve Zhu, D.** (2007). Effects of doping on thermal conductivity of pyrochlore oxides for advanced thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering A*, 459 (1-2), Sf. 192–195.
- [100] **Bobzin, K., Bagcivan, N., Brögelmann, T., ve Yildirim, B.** (2013). Influence of temperature on phase stability and thermal conductivity of single- and double-ceramic-layer EB–PVD TBC top coats consisting of 7YSZ, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. *Surface and Coatings Technology*, 237, Sf. 56–64.
- [101] **Ahmadi-Pidani, R., Shoja-Razavi, R., Mozafarinia, R., ve Jamali, H.** (2014). Improving the hot corrosion resistance of plasma sprayed ceria–yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings by laser surface treatment. *Materials & Design*, 57, Sf. 336–341.

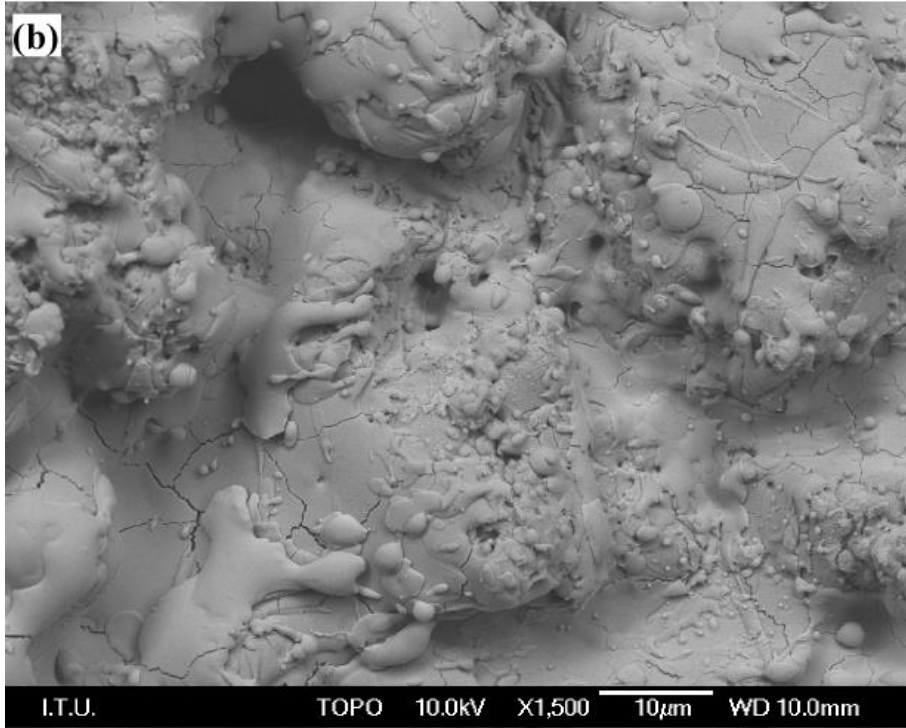
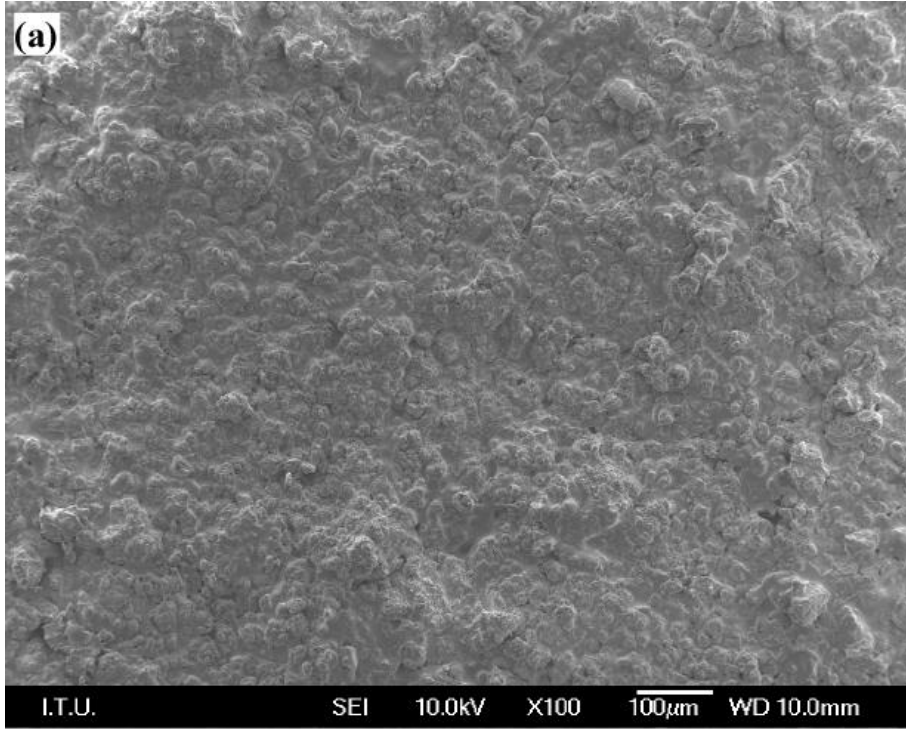
EKLER

EK A: Yüzey Mikroyapıları.

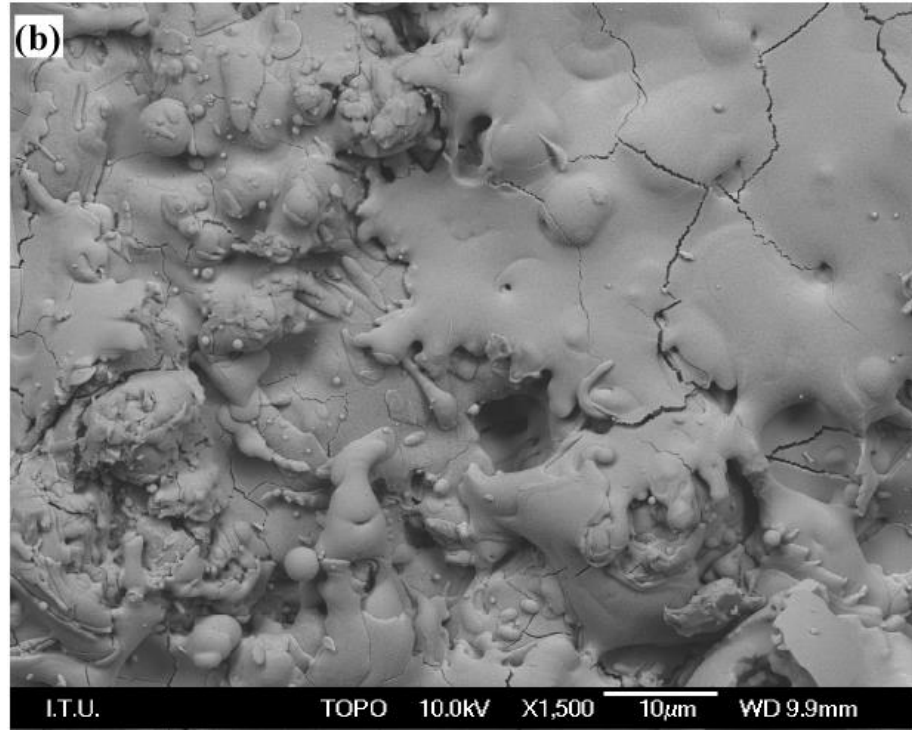
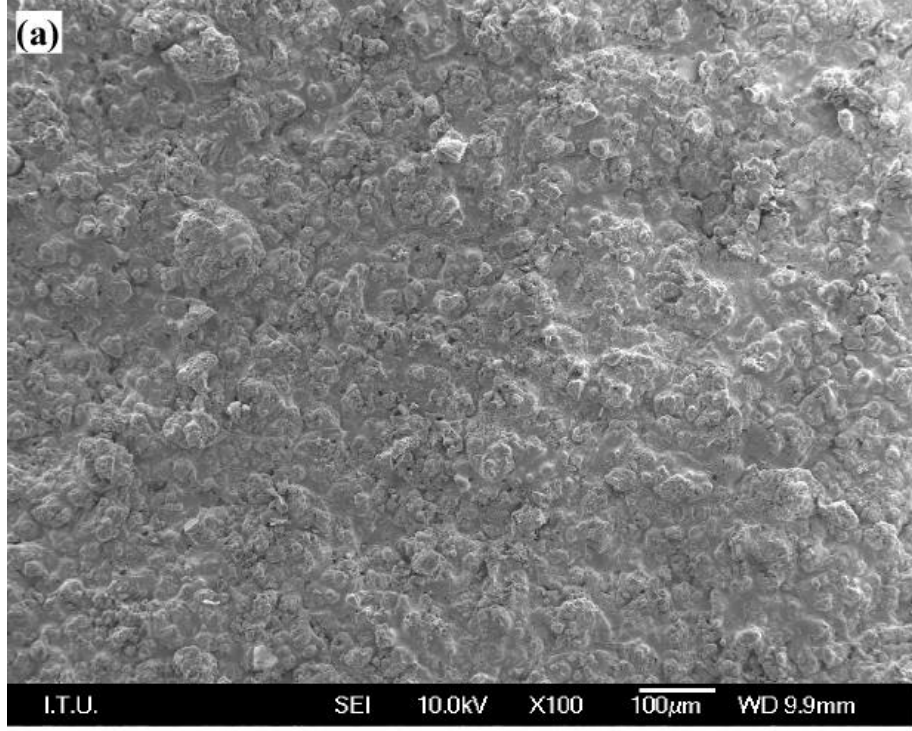
EK B: Termal Çevrim Sonrası XRD Grafikleri.

EK C: CMAS ve sıcak korozyon deneyi sonrası YSZ1 numunesi.

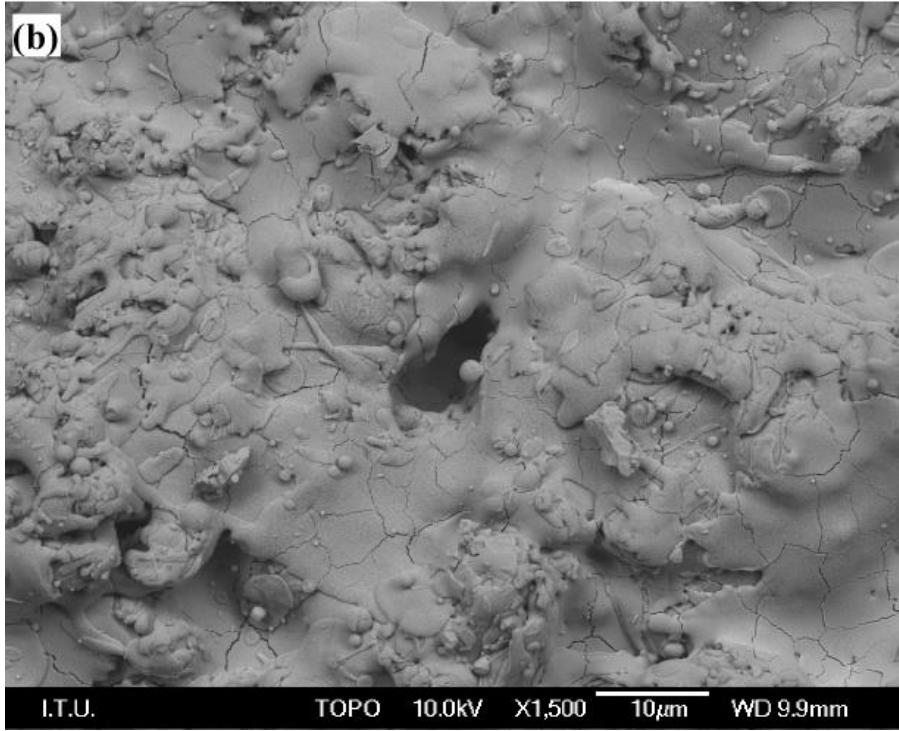
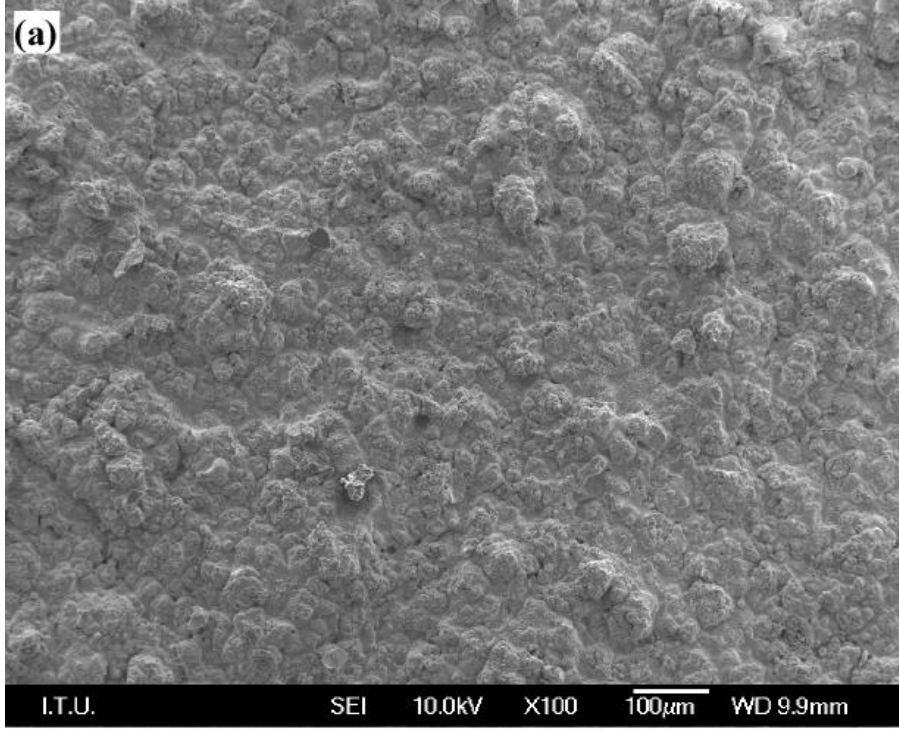
EK A



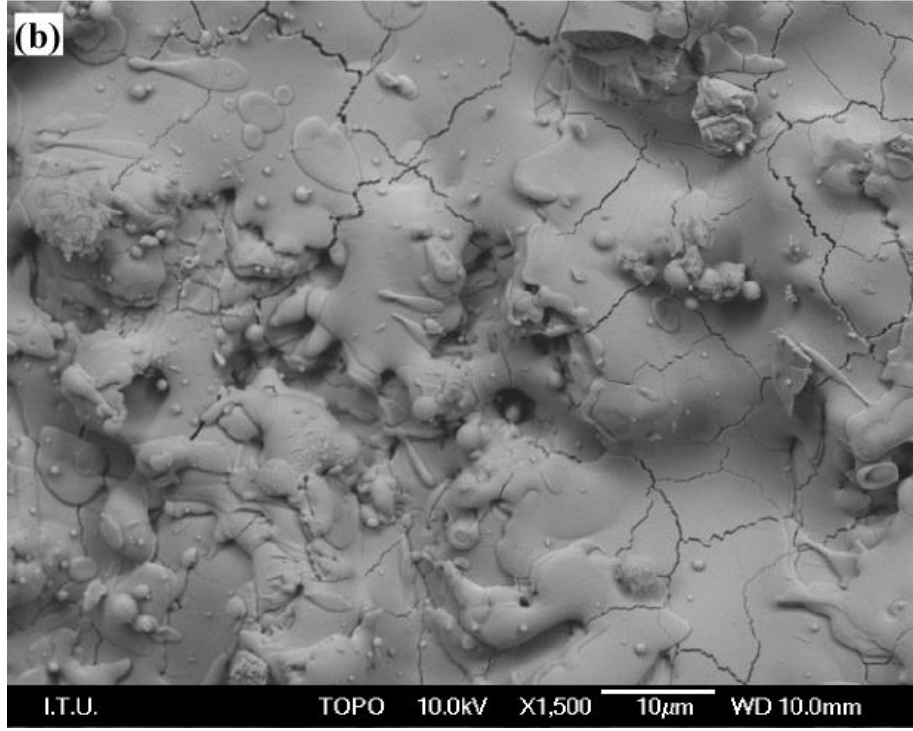
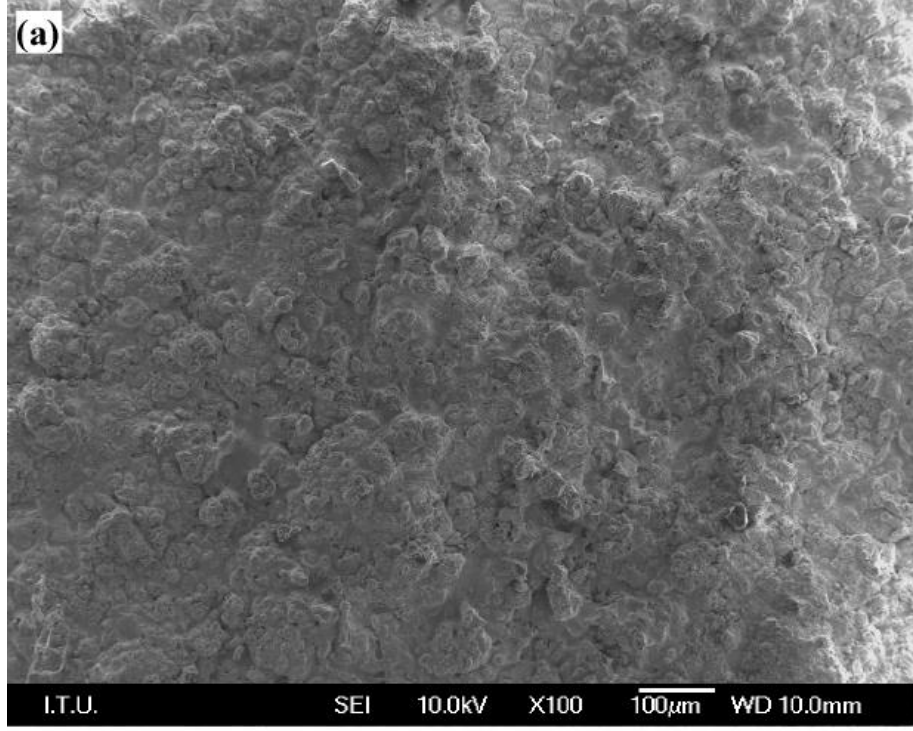
Şekil A.1 : CK2 numunesinin yüzey mikroyapıları (a) 100X, (b) 1500X TOPO.



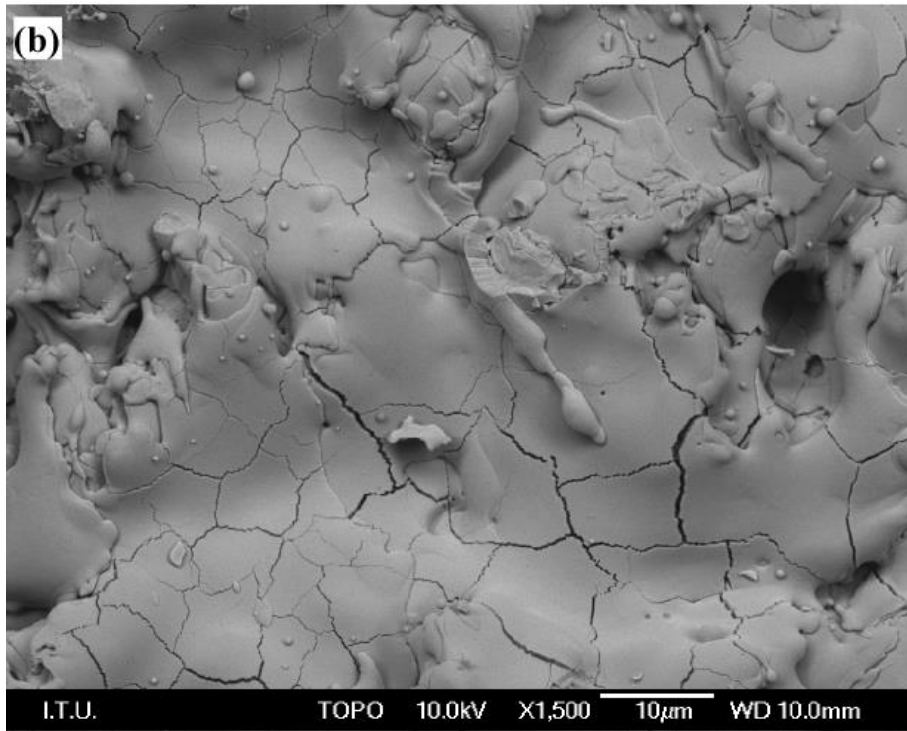
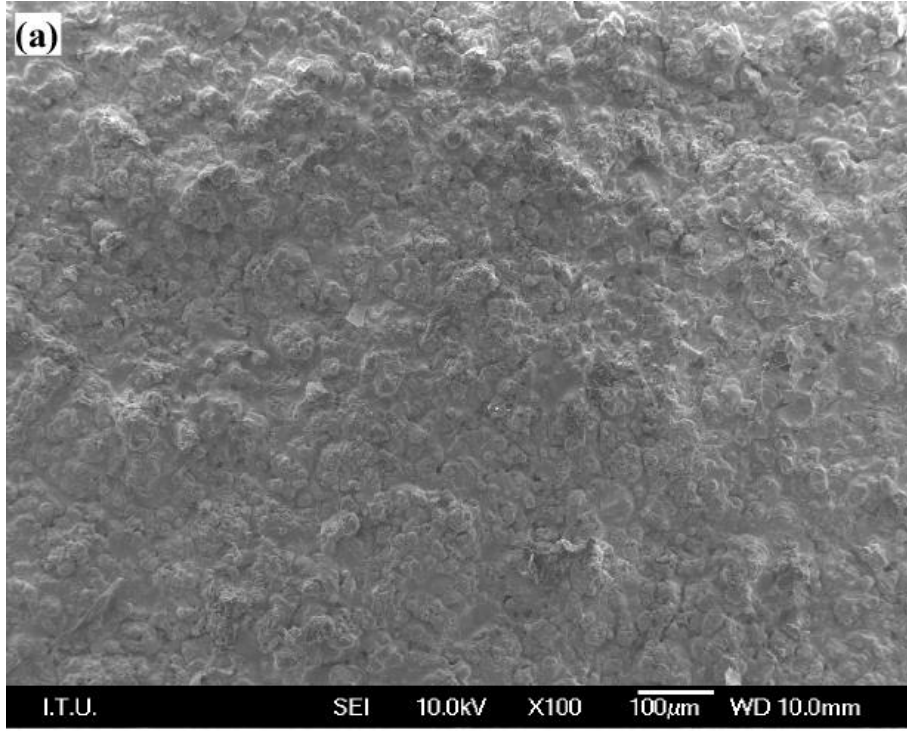
Şekil A.2 : CK4 numunesinin yüzey mikroyapıları (a) 100X, (b) 1500X TOPO.



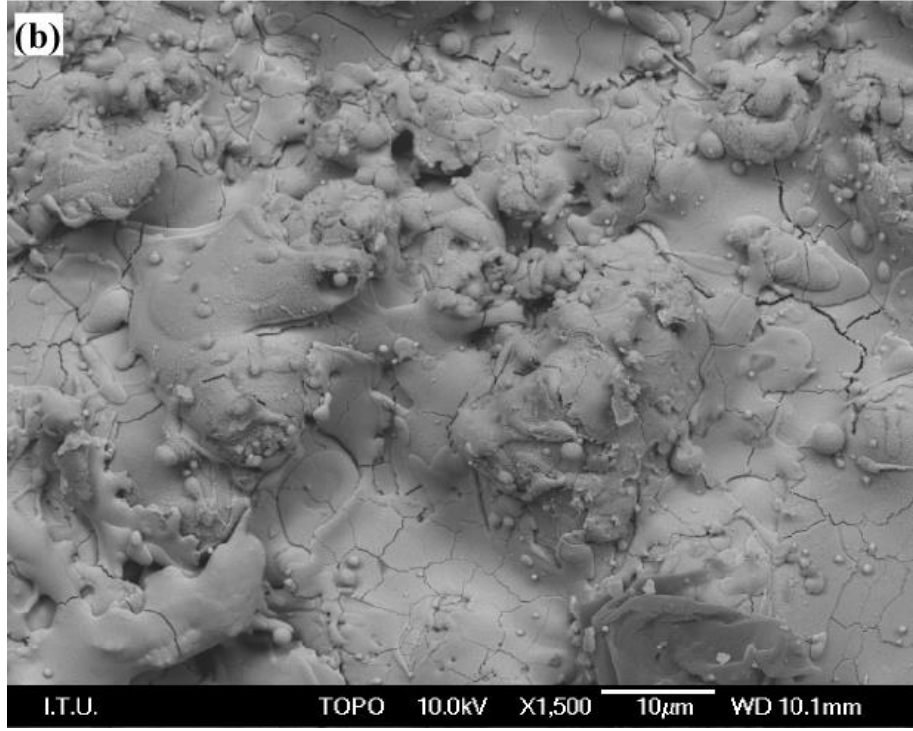
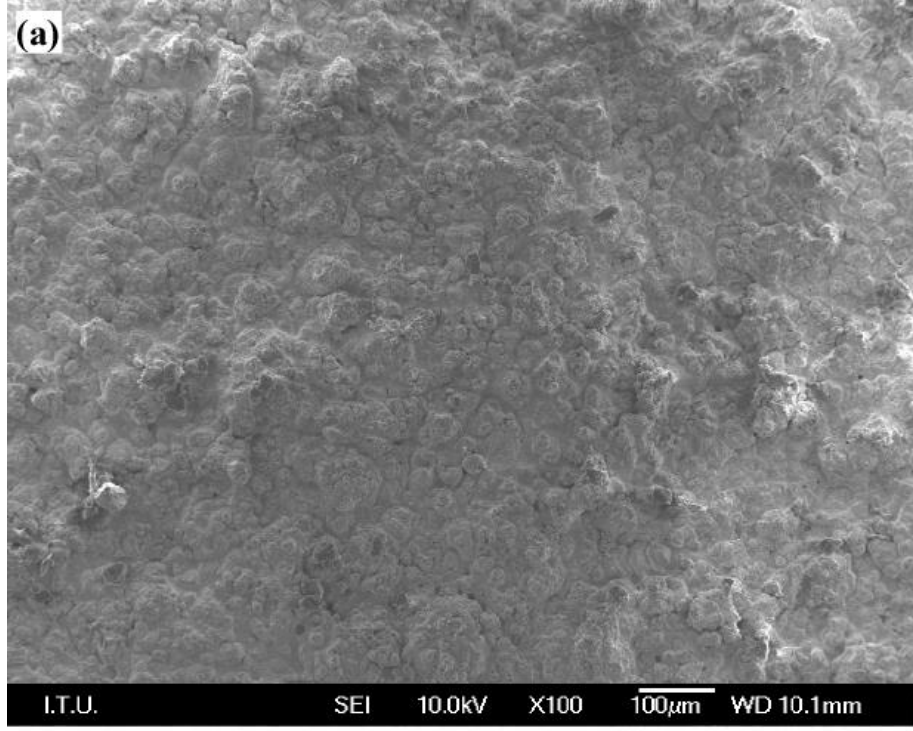
Şekil A.3 : CK8 numunesinin yüzey mikroyapıları (a) 100X, (b) 1500X TOPO.



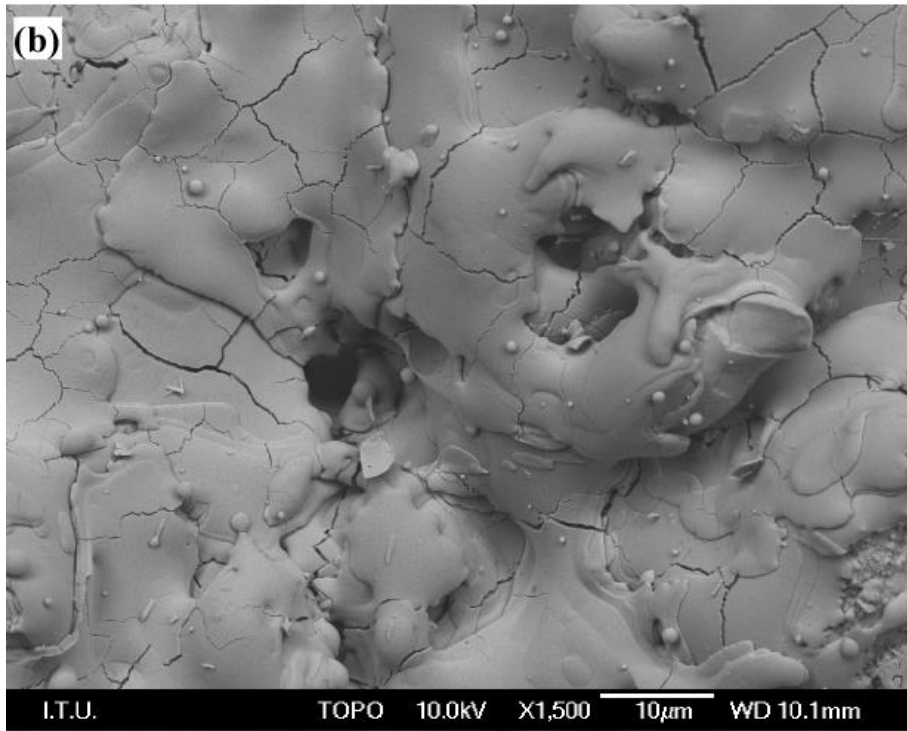
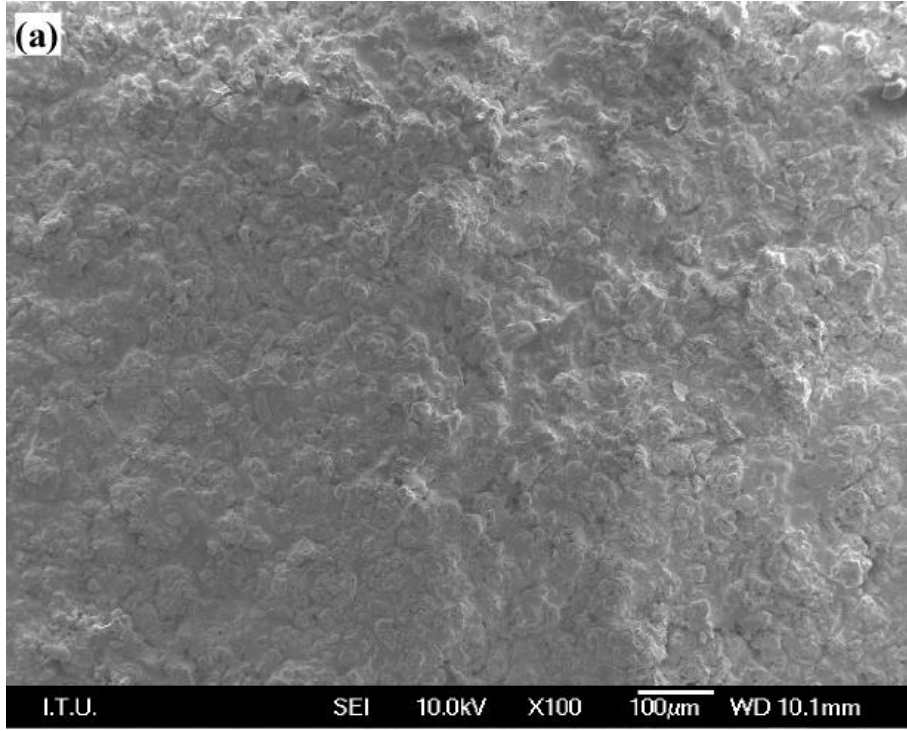
Şekil A.4 : CK12 numunesinin yüzey mikroyapıları (a) 100X, (b) 1500X TOPO.



Şekil A.5 : FD4 numunesinin yüzey mikroyapıları (a) 100X, (b) 1500X TOPO.

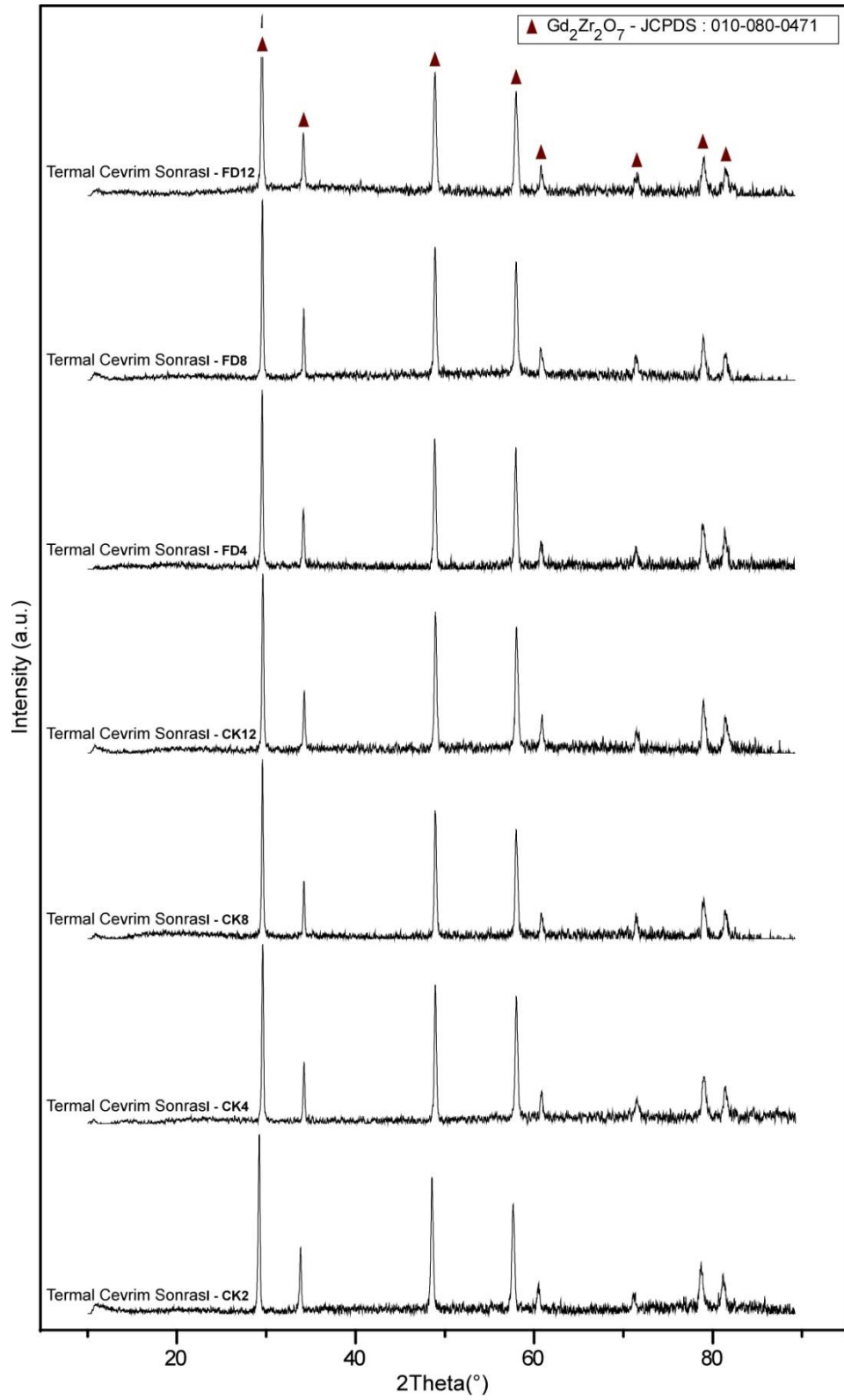


Şekil A.6 : FD8 numunesinin yüzey mikroyapıları (a) 100X, (b) 1500X TOPO.



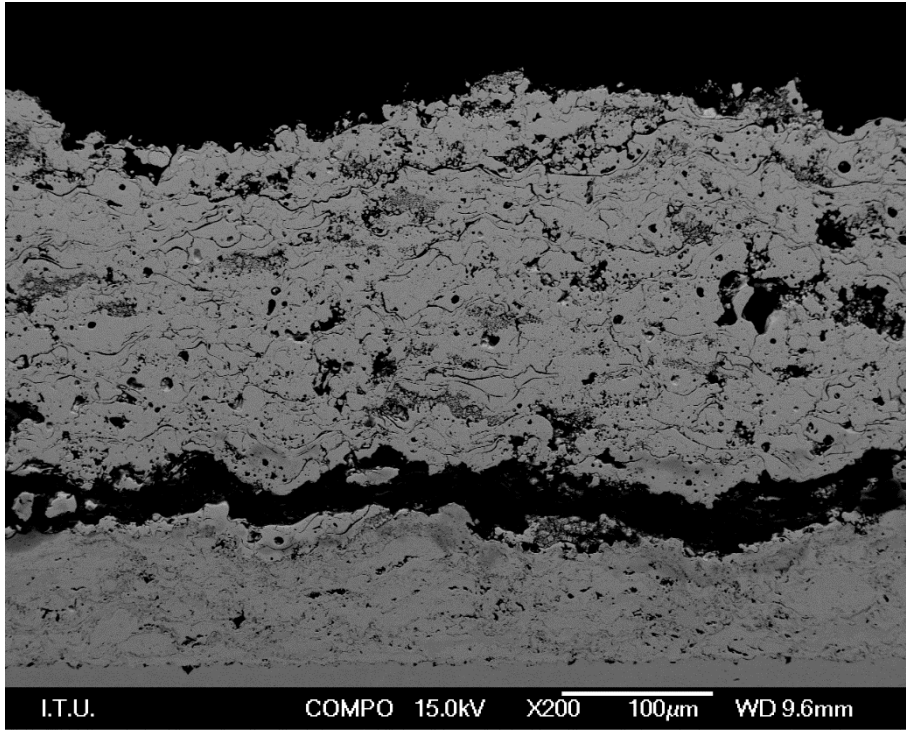
Şekil A.7 : FD12 numunesinin yüzey mikroyapıları (a) 100X, (b) 1500X TOPO.

EK B



Şekil B.1 : Termal çevrim sonrası ÇK2, ÇK4, ÇK8, ÇK12, FD4, FD8 ve FD12 numunelerinin XRD sonuçları.

EK C



Şekil C.1 : Sıcak korozyon ve CMAS deneyi sonrası YSZ1 numunesinin kenar bölgesindeki hasar (kaplamanın kenarı olduğu için bu bölgenin yüzeyinde CMAS ve sıcak korozyon tuzları bulunmamaktadır).

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Mustafa Güven GÖK
Doğum Tarihi ve Yeri : 1984 - Gaziantep
E-posta : mguvengok@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2008, Fırat Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi
- **Yükseklisans** : 2010, Fırat Üniversitesi, Metalurji Eğitimi Anabilim Dalı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2010-2011, Araştırma Görevlisi (ÖYP), Hakkari Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü.
- 2011- ... , Araştırma Görevlisi (ÖYP), İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler (SCI):

- **Gök MG**, Goller G, “Microstructural evaluation of laser remelted gadolinium zirconate thermal barrier coatings”, Surface and Coatings Technology, 276 202-209, (2015).

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan bildiriler:

- **Gök MG**, Goller G, “Thermal Cycling Behavior of CYSZ/GZ and CYSZ/CYSZ+GZ Multilayered Thermal Barrier Coatings”, Materials Science & Technology, 2014 Conference & Exhibition (MS&T'14), ABD, (2014).
- **Gök MG**, Goller G, “Thermal Conductivity and Thermal Shock Behaviour of CYSZ/GZ Thermal Barrier Coatings“, 2015 MRS Fall Meeting & Exhibit (MRS2015), ABD, (2015).

