



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KALSİYUM-MAGNEZYUM-ALÜMİNA-SİLİKAT (CMAS)
İNFİLTRASYONUNUN TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN (TBCs)
MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

HAZIRLAYAN

OKAN ODABAŞ

DANIŞMAN

DOÇ. DR. ABDULLAH CAHİT KARAOĞLANLI

BARTIN-2020



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KALSİYUM-MAGNEZYUM-ALÜMİNA-SİLİKAT (CMAS)
İNFİLTRASYONUNUN TERMAL BARİYER KAPLAMALARIN (TBCs)
MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

HAZIRLAYAN

Okan ODABAŞ

JÜRİ ÜYELERİ

Danışman	: Doç. Dr. A. Cahit KARAOĞLANLI	- Bartın Üniversitesi
Üye	: Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK	- Bartın Üniversitesi
Üye	: Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI	- Karabük Üniversitesi

BARTIN-2020

KABUL VE ONAY

Okan ODABAŞ tarafından hazırlanan “KALSİYUM-MAGNEZYUM-ALÜMİNA-SİLİKAT (CMAS) İNFİLTASYONUNUN TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN (TBCs) MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışma, 26.06.2020 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. A. Cahit KARAOĞLANLI
(Danışman)

Üye : Prof. Dr. M. Sabri GÖK

Üye : Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI

Bu tezin kabulü Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun/...../2020 tarih ve 20...../.....-.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. H. Selma ÇELİKİYAY
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Doç. Dr. A. Cahit KARAOĞLANLI danışmanlığında hazırlamış olduğum “KALSİYUM-MAGNEZYUM-ALÜMİNA-SİLİKAT (CMAS) İNFİLTRASYONUNUN TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN (TBCs) MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ” başlıklı yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

26.06.2020

Okan ODABAŞ

ÖNSÖZ

Üniversite hayatım ve sivil hayatım boyunca lisans döneminde olduğu gibi yüksek lisans döneminde de her türlü konuda bana yardımcı olmanın yanında beni yalnız bırakmayarak danışmanlığımı üstlenen, araştırma konusunun seçiminden sonuçlandırılmasına kadar katkı ve emeklerini hiçbir zaman esirgemeyen, çeşitli imkanlardan fazlasıyla faydalanmamı sağlayan beni her zaman doğru yollara yönlendiren benim hayatımın temellerini oluşturan, sağlamlaştıran ve sürekli olarak özgüvenimi kazandırarak beni her zaman bir adım ileriye düşünmemi sağlayan, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Doç. Dr. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI' ya saygıyla, minnettarlıkla ve içtenlikle sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım boyunca desteğini benden esirgemeyen, çok değerli olan annem, babam ve abime teşekkür ederim aynı zamanda çalışma konusunun araştırılmasında, sonuçlandırılmasında öneri ve eleştirileriyle bana yol gösteren değerli hocalarım Arş. Gör. Dr. Yasin ÖZGÜRLÜK ve Arş. Gör. Dr. Kadir MERT DÖLEKER' e çalışmalarımın tamamlanması için gerekli her türlü imkândan faydalanmamı sağlayan hocalarıma saygıyla ve içtenlikle sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmasının sonuçlandırılmasına kadar bizlere eşlik etme nezaketiyle kalmayıp mesleki, hayati ve bilimsel anlamda bilgi, görüş ve tecrübelerini benimle paylaşan değerli hocalarım olan Prof. Dr. Sabri GÖK ve Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI' ya sağladıkları katkıları için teşekkürlerimi sunarım.

Okan ODABAŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**KALSİYUM-ALÜMİNA-MAGNEZYUM-SİLİKAT (CMAS)
İNFİLTRASYONUNUN TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN (TBCs)
MİKROYAPISAL ÖZELLİKLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

Okan ODABAŞ

Bartın Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI

Bartın-2020, sayfa: 90

Termal bariyer kaplamalar (TBC), çoğunlukla yüksek sıcaklık koşulları altında çalışan gaz türbin motorları ve hava araçlarının stabil ve hareket halindeki parçalarının ısı yalıtımını ve işlevsel performansını arttırmak amacıyla kullanılan koruyucu kaplamalardır. Termal bariyer kaplamalar (TBC) yüksek sıcaklıklarda meydana gelen sıcak korozyon, oksidasyon, $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS), termal şok/çevrim, volkanik kül ve vermikülit birikimi gibi farklı agresif çevre koşullarında oluşan yapısal hasarları minimize etme görevi üstlenmektedir. Bu çalışmada, Inconel 718 süper alaşım altlık malzeme üzerine yüksek hızlı oksit-yakıt sprej (HVOF) kaplama yöntemi kullanılarak CoNiCrAlY metalik bağ kaplamalarının üretimi gerçekleştirilmiştir. HVOF yöntemi ile üretilen bağ kaplamaların üzerine $\text{ZrO}_2\text{+}6\text{-}8\text{Y}_2\text{O}_3$ (YSZ) içerikli seramik üst kaplamaların üretimi elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen TBC numuneleri 1225°C sıcaklıkta 4 saatlik vermikülit (VM) hasar birikimine maruz bırakılarak performans testi gerçekleştirilmiş ve karakterize edilmiştir. TBC'lerin faz yapıları, mikro yapısal ve mekanik özelliklerinin detaylı olarak belirlenmesi amacıyla; X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı spektrometre elementel haritalama analizi (EDS), stereo mikroskop, porozite ve

sertlik testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, literatürde yapılan güncel çalışmalar ile ayrıntılı olarak karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Termal Bariyer Kaplama (TBC); Yüksek Hızlı Oksi Yakıt (HVOF); Elektron Demeti Fiziksel Buhar Biriktirme (EB-PVD); CoNiCrAlY, YSZ; CaO-MgO- Al_2O_3 - SiO_2 (CMAS); Vermikülit (VM)

Bilim Alanı Kodu: 91515; 91512.



ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF CALCIUM-ALUMINA-MAGNESIUM-SILICATE (CMAS) INFILTRATION ON THE MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS OF THERMAL BARRIER COATINGS (TBCs)

Okan ODABAŞ

Bartın University

Graduate School

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisor: Assoc. Prof Abdullah Cahit KARAOĞLANLI

Bartın-2020, pp: 90

Thermal barrier coatings (TBCs) are protective coating systems that are mostly used to improve the thermal insulation and functional performance of gas turbine engines and stable and moving components of aircrafts. These coatings protect underlying materials against structural failures under various severe conditions occurring under high temperatures such as corrosion, oxidation, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS), thermal shock/cycle, volcanic ash and vermiculite deposits. In this study, CoNiCrAlY metallic bond coats were deposited onto Inconel 718 superalloy using high velocity oxygen fuel (HVOF) deposition technique. Afterwards, ZrO₂+%6-8Y₂O₃ (YSZ) based ceramic top coatings were fabricated onto the bond coats using the electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) technique. The produced TBC samples were subjected to vermiculite (VM) deposition at 1225°C for a period of 4 hours and then the characterization of the coatings was performed. X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer elemental mapping analysis (EDS), stereo microscopy analyses, as well as porosity and hardness measurements were performed to determine the phase structures, micro-structural and mechanical properties of the TBCs. The obtained results were comparatively evaluated with the recent related studies in the literature.

Keywords: Thermal Barrier Coating (TBC); High Velocity Oxygen Fuel (HVOF); Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD); CoNiCrAlY; YSZ; CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS); Vermiculite (VM)

Scientific Field Code: 91515; 91512.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY	ii
BEYANNAME.....	iii
ÖNSÖZ	iv
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 LİTERATÜR ÖZETİ.....	3
2.1 Termal Sprey Kaplamalar	3
2.1.1 Termal Sprey Kaplamaların Özellikleri	4
2.1.2 Termal Sprey Kaplama Yöntemleri	4
2.1.2.1 Plazma Sprey (PS) Kaplama Yöntemi	4
2.1.2.2 Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt (HVOF) Kaplama Yöntemi	6
2.1.2.3 Yüksek Hızlı Hava Yakıtlı Termal Sprey (HVOF) Kaplama Yöntemi	8
2.1.2.4 Elektrik Ark Sprey Kaplama Yöntemi	9
2.1.2.5 Detonasyon Tabancasıyla (D-gun) Kaplama Yöntemi	11
2.1.2.6 Soğuk Gaz Dinamik Sprey (CGDS) Kaplama Yöntemi	12
2.2 Termal Bariyer Kaplamalar (TBC).....	14
2.2.1 Termal Bariyer Kaplama Sistemi.....	15
2.2.1.1 Nikel Esaslı Süper Alaşım Altlık Malzeme	16
2.2.1.2 Metalik Bağ Kaplama.....	16
2.2.1.2.1 MCrAlY Esaslı Metalik Bağ Kaplamalar.....	17
2.2.1.2.2 Difüzyon Esaslı Metalik Bağ Kaplamalar	18
2.2.1.3 Seramik Üst Kaplama.....	18
2.2.1.4 Termal Olarak Büyüyen Oksit (TGO) Tabakası	20
2.2.2 Termal Bariyer Kaplamalarda Yapışma Mukavemeti	22
2.2.2.1 Yapışma Mukavemetini Etkileyen Faktörler	22
2.2.2.2 Yüzey Pürüzlülüğü	24
2.2.2.3 Toz Boyutu	24

2.2.2.4 Altlık Malzeme Sıcaklığı.....	25
2.3 Termal Bariyer Kaplama Sistemlerinde Karşılaşılan Hasar Mekanizmaları.....	26
2.3.1 Oksidasyon.....	28
2.3.2 CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (CMAS) Etkisi.....	28
2.3.3 Sıcak Korozyon.....	30
2.3.4 Volkanik Kül Birikimi ve Vermikülit Etkisi.....	33
BÖLÜM 3 MATERYAL VE YÖNTEM	38
3.1 Vermikülit Tozunun ve Altlık Malzemenin Karakterizasyonu	38
3.2 Vermikülit Tozunun Partikül Boyut Dağılım ve EDS Analizleri.....	40
3.3 Vermikülit Tozunun Diferansiyel Tarama Kalorimetresi ve X-Işın Kırınım Şekli. 42	
BÖLÜM 4 BULGULAR VE TARTIŞMA	43
4.1 TBC Numunelerinin Mikroyapısal İncelenmesi.....	43
4.1.1 Altlık Malzemenin Mikroyapısal Karakterizasyonu	43
4.1.2 1225°C`de 4 Saatlik Çevrim Sonucu HVOF Bağ ve EB-PVD Üst Kaplama YSZ/VM İnfiltrasyonu Sonrası Stereo Mikroskop Yüzey Görüntüsü.....	46
4.1.3 1225°C`de 4 Saatlik Çevrim Sonucu HVOF Bağ ve EB-PVD Üst Kaplama YSZ/VM SEM Ara Yüzey Görüntüleri	48
4.1.4 1225°C`de 4 Saatlik Çevrim Sonucu HVOF Bağ ve EB-PVD Üst Kaplama Gd ₂ Zr ₂ O ₇ /VM İnfiltrasyonu Sonrası SEM ve Stereo Görüntüsü.....	51
4.1.5 1225°C`de 4 Saatlik Çevrim Sonucu HVOF Bağ ve EB-PVD Üst Kaplama YSZ+Gd ₂ Zr ₂ O ₇ /VM İnfiltrasyonu Sonrası SEM, Stereo Görüntü ve EDS Analizi ..	54
4.2 Vermikülit İnfiltrasyon Testi Sonrasında Meydana Gelen Mikro yapısal Değişimlerin İrdelenmesi.....	62
BÖLÜM 5 SONUÇ VE ÖNERİLER	65
5.1 Genel Sonuçlar.....	65
5.2 Öneriler	67
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
No	No
2.1:Termal spreycaplama prosesinin şematik görünümü.....	3
2.2:Plazma spreycaplama yöntemi.....	5
2.3: Yüksek hızlı oksiyakıt spreycaplama yöntemi.....	7
2.4:HVOF termal spreycaplama yöntemi.....	9
2.5: Elektrik ark spreycaplama yönteminin şematik görünümü.....	10
2.6:Detonasyon tabancasının şematik görünümü.....	12
2.7: Soğuk gaz dinamik spreycaplama yönteminin şematik görünümü.....	13
2.8:Türbin kanadı sistemleri.....	14
2.9: Kullanılan alaşım elementlerinin gösterdiği dirençler.....	17
2.10:Oksit içerikli seramiklerin termal iletkenliklerinin karşılaştırılması.....	18
2.11:Alüminyum metalinin altlık malzeme ve TGO tabakasına dağılımı.....	21
2.12:Toz parçacığının altlık malzemeye mekanik bağlanması.....	23
2.13: Nikel esaslı altlık malzemenin sıcaklığa bağlı olarak yapışma mukavemeti.....	25
2.14:Yüksek sıcaklık etkisine maruz kalmış gaz türbin bıçağının hasarı.....	26
2.15:CMAS saldırısına maruz kalan üst katmanın SEM kesit görüntüsü.....	29
2.16:CMAS hasar mekanizması (a) CMAS atağı öncesi (b) CMAS atağı sonrası.....	30
2.17:Standart bir TBC sisteminde sıcak korozyon atağı.....	32
2.18:Çeşitli seramik oksitlerin vanadyum ile reaksiyonu sonucunda asitlik dereceleri.....	33
2.19: Kül parçacıkları içerisindeki çözünür bileşenlerinin oluşumu.....	35
2.20:Volkanik kül birikim etkisine maruz kalmış türbin bıçak kesiti.....	36
2.21:Yüzeyi sinterlenmiş bir vermikülit'in SEM görüntüsü.....	37
3.1:Deneyssel çalışmalarda kullanılan tozların SEM mikro yapı görüntüleri; (a,b) CoNiCrAlY tozu, (c) Vermikülit tozu.....	39
3.2:Vermikülit tozunun tane büyüklüğü dağılımı eğrisi.....	41
3.3:Vermikülit tozunun EDS analizi.....	41
3.4:Vermikülit tozunun (a) DTA analizi (b) XRD analizi.....	42
4.1:Kaplamasız Inconel-718 altlık malzemeye ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu öncesi stereo mikroskop yüzey görüntüleri.....	43
4.2:Kaplamasız Inconel-718 altlık malzemeye ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası stereo mikroskop yüzey görüntüleri.....	44

4.3: Kaplamasız Inconel-718 altlık malzemeye ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM/EDS analizi.....	45
4.4: Kaplamasız Inconel-718 altlık malzemeye ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM/EDS analizi.....	46
4.5: YSZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası stereo mikroskop yüzey görüntüleri.....	47
4.6: YSZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu öncesi SEM ara yüzey görüntüsü.....	48
4.7: YSZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM ara yüzey görüntüsü.....	49
4.8: YSZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası 2.00 kx büyütmede SEM ara yüzey görüntüsü.....	49
4.9: YSZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM/EDS analizi.....	50
4.10: GZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası stereo mikroskop yüzey görüntüleri.....	51
4.11: GZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu öncesi SEM ara yüzey görüntüsü.....	52
4.12: GZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM ara yüzey görüntüsü.....	53
4.13: GZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM/EDS analizi.....	54
4.14: YSZ/GZ Çift Tabaka TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası stereo mikroskop yüzey görüntüsü.....	55
4.15: YSZ/GZ Çift Tabaka TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu öncesi SEM ara yüzey görüntüsü.....	55
4.16: YSZ/GZ Çift Tabaka TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM ara yüzey görüntüsü.....	56
4.17: YSZ/GZ Çift Tabaka TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM/EDS analizi.....	57
4.18: Üst kaplamalara ait üretim sonrası ve 1225°C'de 4 saatlik vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası porozite ölçüm sonuçları.....	59
4.19: Üst kaplamalara ait üretim sonrası ve 1225°C'de 4 saatlik vermikülit (VM)	

infiltrasyonu sonrası sertlik ölçüm sonuçları.....	60
4.20: TBC sistemlerine ait 4 saatlik vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası TGO tabakası kalınlık ölçümlerini gösteren; a)YSZ, b)GZ, c)YSZ+GZ mikroyapı resimleri.....	61
4.21: TBC sistemlerine ait 4 saatlik vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası TGO tabakası kalınlık-zaman değişim grafiği.....	61



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
<u>No</u>	<u>No</u>
3.1: Vermikülit tozunun kimyasal kompozisyonu	40
3.2: Tipik bir Inconel 718 süper alaşımının ağırlıkça kimyasal kompozisyonu.	40



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Azot
Ar	: Argon
cm	: Santimetre
Co	: Kobalt
GZ	: Gadaminyum Zirkonat
CoNiCrAlY	: Kobalt Nikel Krom Alüminyum Yitriya
GPa	: Gigapascal
H	: Hidrojen
K	: Kelvin
kHz	: Kilohertz
kW	: Kilowatt
M/s	: Metre/Saniye
MCrAlY	: Metal Krom Alüminyum Yitriya
mm	: Milimetre
mb	: Milibar
mHz	: Mili hertz
MPa	: Megapascal
N	: Azot
C ₂ H ₅ OH	: Etanol
ns	: Nano Saniye
O	: Oksijen
Pa	: Paskal
Psi	: İnç Kare Başına Pound
s	: Saniye
slpm	: Standart litre/Dakika
µm	: Mikrometre
°C	: Celcius
α	: Alfa
β	: Beta
γ	: Gama
θ	: Teta

KISALTMALAR

APS	: Atmosferik Plazma Sprey
CGDS	: Soğuk Gaz Dinamik Sprey
CMAS	: CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
D-GUN	: Detonasyon Tabancası
EDS	: Enerji Dağılımı X-Işını Spektroskopisi
EB-PVD	: Elektron Işını-Fiziksel Buhar Biriktirme
HVOF	: Yüksek Hızda Oksi Yakıt Püskürtme
HVAF	: Yüksek Hızda Hava Yakıt Püskürtme
LPPS	: Düşük Basınçlı Plazma Sprey
PS	: Plazma Sprey
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TBC	: Termal Bariyer Kaplama
TGO	: Termal Olarak Büyüyen Oksit Tabaka
VPS	: Vakum Plazma Sprey
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
YSZ	: Yitriya ile Stabilize Edilmiş Zirkonya
XRD	: X-ışını difraktometresi
VM	: Vermikülit

BÖLÜM 1 GİRİŞ

Termal bariyer kaplamalar (TBC), uzay ve havacılık sanayilerinde verimliliği arttırmak ve yakıt tüketimini azaltmak için gaz türbin motor parçalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Peters,1997). Malzemelerin yüzeysel özelliklerinin geliştirilmesi ve agresif çevre şartlarına daha iyi uyum sağlayabilmesi amacıyla arzu edilen mekanik özellikleri malzemelere kazandırmak için birçok alanda TBC'ler kullanılmaya devam etmiştir (Stöver,2004). Gelişen teknolojiyle birlikte TBC'ler uzay ve havacılık sanayilerinde kullanılmasının yanı sıra otomotiv, biyomedikal ve enerji gibi alanlarda da yerini almaya başlamıştır (Karaoğlu,2013). Günümüz teknolojisinde kullanılan gaz türbin motorlarının çalışma sıcaklığı yaklaşık 1700°C civarındadır (Mutlu,2015). Hava araçlarında genellikle yüksek sıcaklığa maruz kalan gaz türbin motorlarında yakıtların yanması sonucu türbin kanatçıkları, soğutma kanalları ve kompresör kanatları gibi parçalar zarar görür (Döleker,2015). Bu zararın etkisini en aza indirmek için çoğunlukla süper alaşımlı malzeme grubunun kullanılması gerekmektedir (Gedwill,1981). Süper alaşımların kullanılmasının ve tercih edilmesinin temel nedeni süper alaşımlar sürünme, aşınma ve oksidasyona karşı iyi bir direnç göstermesidir (Feuerstein,2008). Ancak süper alaşımlı malzemeler kullanılsa da kullanılan malzemelerin kullanım ömürleri istenilen düzeye ulaşamamıştır (Döleker,2015). Standart bir TBC sistemi genel olarak süper alaşım altlık malzeme üzerine oksidasyon dan korunmak ve üst kaplama ile altlık malzeme arasındaki yapışma mukavemetini arttırmak amacıyla MCrAlY içeren bir bağ kaplama ve ısıl izolasyon görevi gören stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) içerikli bir üst kaplamadan oluşmaktadır (Marr,2010). TBC sistemlerinin servis çalışma sıcaklıklarında bağ kaplama ile üst kaplama arasında numunenin boyutu boyunca şerit şeklinde bir termal olarak büyüyen oksit (TGO) tabakası oluşmaktadır (Boidot,2010). Gaz türbin motor parçaları, yüksek sıcaklıklarda tekrarlı gerilmeler ve aniden değişen termal yüklerin etkisi altında kalırlar. Genellikle bu tip çalışma şartlarının etkisinde kalan parçalarda istenmeyen agresif ve korozyif ortamlar oluşmaktadır. Bu çevresel şartlarda ortamda bulunan toz ve partiküllerden oluşan $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) / Vermikülit (VM) etkisi hasar mekanizmaları seramik üst kaplamada bulunan YSZ ile reaksiyona girmesi sonucu YSZ'nin kompozisyonunda bulunan ZrO_2 'in kristal kafes yapısı tetragonal yapıdan monoklinik yapıya dönüşür ve kaplama yapısının genişlererek hasara uğramasına yol açar (Mercer,2005). Türbin kanatçıklarının ve türbin motorlarının maliyetinin yüksek olması

ve yeniden satın alınmasının yerine TBC sistemlerinin kanatçıklarda ve türbin motorlarında kullanılması maliyet olarak ekonomik, kullanım ömrü uzun ve hava araçlarının manevra kabiliyetini artırması gibi birçok özelliği hava araçlarına kazandırmaktadır (Kulikov,2016).



BÖLÜM 2 LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Termal Sprey Kaplamalar

Termal sprey kaplamalar, işlevsel performansı arttırmak için bir alt tabakanın kaplanarak aşınma, oksidasyon, korozyon gibi hasar mekanizmalarına karşı dayanıklı hale getirildiği bir dizi işlemi ifade eder (Aktaa ve Munz, 2005). Birçok kaplamada malzemelere termal sprey kaplama yöntemleri uygulanabilir. Termal sprey kaplama yöntemleri kullanılarak kaplanan malzemelerde aşınma, korozyon, termal şok gibi hasarların etkisi en aza indirilmektedir. Standart olarak bir termal sprey kaplama prosesinin şematik görünümü Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Termal sprey kaplama işlemleri alt tabakaya çarpan ergimiş ya da yarı ergime halindeki yüksek hızda hızlandırılmış çok ince partiküllerin bir nozul içerisinden püskürtülerek kaplama üzerinde birleştirilmesidir (Zajchowski vd., Diaz ve Lally, 1999).



Şekil 2.1: Termal sprey kaplama prosesinin şematik görünümü (Özgürlük, 2016).

Bu işlem ince toz haline getirilmiş kaynak materyali veya yarı ergimiş ince damlacıklara ayrılmış metal tel kullanılarak yapılır. Burada kullanılan tabancanın görevi ise katı halde kalmış ya da yarı ergimiş malzemeye ısı enerjisi uygulayarak alt tabakaya doğru hızlandırma görevini üstlenmesidir.

2.1.1 Termal Sprey Kaplamaların Özellikleri

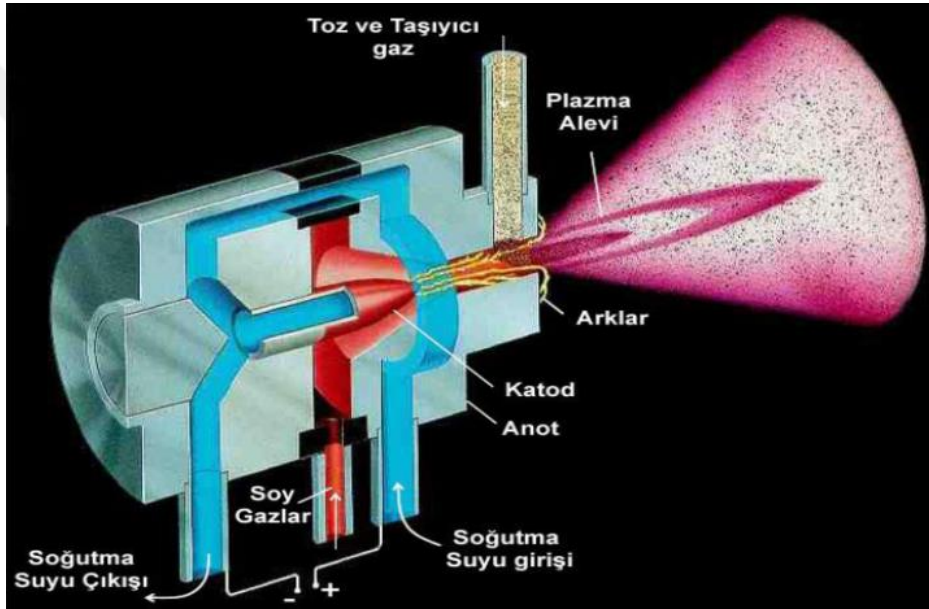
Termal sprey kaplamalar, çoğunlukla her kaplanacak yüzey için uygulanabilen tüm malzemelerin ağırlıkça kimyasal yapısı bozulmadan ergiyebilmesi, altlık malzemeyi yüksek sıcaklığın etkisine maruz bırakmadan uygulanabilmesi, malzemenin boyutunu ve kendine has özelliklerini değiştirmeden, aşınmış veya hasara uğramış parçalar rahatlıkla kaplanabilmektedir (Davis, 2004). Termal sprey kaplama işlemi ile istenildiği tip bir metal formundaki malzeme kaplanabilir. Böylece maliyeti düşük ve bulunabilirliği kolay olan malzemeye kaplama yapılarak mekanik özellikleri artırılabilir. Termal sprey kaplamalar, korozyondan koruma, dekoratif özellik katma, yüksek sıcaklıklara dayanım, ağaç ve plastik yüzeyi kaplama gibi birçok alan da kullanılmaktadır (Heath, 1997). Kullanım koşulları esnasında malzemelerde meydana gelen aşınma, oksidasyon, yorulma ve termal şok gibi hasarlar neticesinde malzemelerin kullanım ömürlerinin kısıtlanmakta ya da iş göremez hale gelmektedir. Termal sprey kaplama tekniği çalışma prensibi genel olarak metal ya da ametal tel veya çubuk şeklindeki malzemelerin ergime noktasına eş değer sıcaklıklara kadar ısıtılarak ergimiş veya yarı ergimiş hale gelen partiküllerin yüzeye püskürtülüp biriktirilmesi esasına dayanır (Allen, 2001).

2.1.2 Termal Sprey Kaplama Yöntemleri

2.1.2.1 Plazma Sprey (PS) Kaplama Yöntemi

Plazma spre (PS) kaplama yöntemi, temel olarak bir kaplamaya uygulamak için ergimiş ve ısı ile yumuşatılmış materyalin bir yüzeye püskürtülmesinin ardından toz halindeki malzeme hızla ısıtılan ve hemen sonrasında yüksek sıcaklıkta bir plazma alevine enjekte edilir (Cao, 2000). Enjekte edilen toz alt tabaka yüzeyine çarpar ve hızlı bir şekilde kaplamanın oluşmasını sağlar. Plazma püskürtme tabancası içerisinde iki tane elektrot bulunur (Heimann, 2008). Bunlar soğutma özelliği olan bakır anot ve tungsten katot dan meydana gelir. Plazma gazı genellikle (Argon, Azot, Hidrojen, Helyum) olarak kullanılır. Bu gazlar dan herhangi biri katodun etrafında akmaya başlar ve bir alan kısıtlayıcı başlık olarak şekillendirilen anot boyunca akmaya devam eder. Plazma bölgesel iyonizasyona ve katot ile anot arasında doğru akım oluşturarak ark için iletken bir yol oluşturan yüksek voltaj deşarjı ile başlatılır (Pfender ve Malmberg, 1993). Arkten gelen dirençli ısıtma gazın yüksek

sıcaklıklara ulaşmasına neden olur ve bu gaz plazma oluşturmak için ayrışır daha sonra ise iyonize olur ve plazma alevi olarak anot nozul'un dan çıkar (Hislop,2001). Plazma püskürtmeye hazır hale geldiğinde elektrik akımı anot nozulu'nun en yakın kenarına kısa devre vermek yerine nozul'un alt bölmesine uzanır. Su soğutmalı anot nozulu'nun yüzeyi etrafındaki sıcaklığını ve hızını artırır (Gill ve Tucker, 1986). Şekil 2.2'de genel olarak plazma sprej kaplama yönteminin bileşenleriyle birlikte şematik görünümü gösterilmiştir. PS kaplama yönteminin iki tipi vardır. Birinci tip en çok kullanılan yöntem olup açık atmosferik hava koşulları altında kullanılan atmosferik plazma sprej (APS) kaplama yöntemidir (Liang ve Chuanxian, 2005).



Şekil 2.2: Plazma sprej kaplama yöntemi (Minisker, 2009).

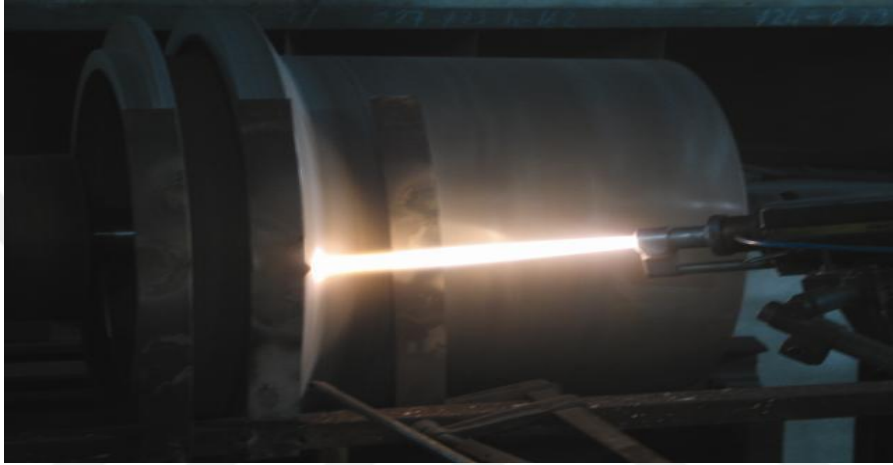
Termal bariyer kaplama sistemlerinin üretilmesinde kullanılan APS kaplama yöntemi türbin bıçakları ve türbinlerin bileşenleri için bulunabilirliği maliyet açısından diğer sprej kaplama yöntemlerine göre maliyeti düşük olup sıkça kullanılan bir yöntemdir (Zhou, 2011). APS yöntemi yüksek sıcaklıklarda ve çok geniş alanlarda kullanılabilir (Matsumoto ve Kameda, 2003). APS yöntemiyle üretilmiş termal bariyer kaplamalar elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) yöntemiyle kaplanmış malzemelere nazaran daha yüksek termal çevrim dayanımı gösterir (Knapp, 2008). APS atmosfere açık alanda kaplama işlemi yapıldığından dolayı oksitlenme çoktur ve bu nedenle genellikle seramik malzemelerinin püskürtülmesinde kullanılır (Altuncu, 2011). İkinci tip ise düşük basınçla koruyucu bir gazla doldurulmuş vakum odalarında kaplama işlemi yapılan vakum plazma sprej kaplama (VPS)

yöntemidir (Tiwari, 1992). Bu yöntemin diğer adı ise düşük basınçlı plazma sprey kaplama (LPPS) yöntemidir. Bu yöntem ise malzemelerin sıcak korozyon hasar mekanizmasına karşı daha dayanıklı olması için kullanılmaya başlanmıştır. Bu yöntem ile (50µm)'den daha düşük kalınlıklarının elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu yöntem düşük maliyet ve elde edilen kalınlıkların yüksek olması nedeniyle endüstride kullanılan PVD ve CVD gibi metotların yerine tercih edilmiştir (Ozgurluk, 2018). Kaplama vakum altında yapıldığı için gözenekli yapı eser miktarda olmaktadır ancak bu yöntem maliyet açısından kullanıma elverişli değildir. PS yöntemiyle yapılan kaplamalar genellikle HVOF yöntemi ve CGDS yöntemleri haricinde diğer sprey kaplama yöntemlerinden daha yoğun güçlü ve temizdir (Sampath, 2003).

2.1.2.2 Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt (HVOF) Kaplama Yöntemi

Yüksek hızlı oksiyakıt kaplama (HVOF) yöntemi, temel olarak son derece yüksek püskürtme hızı üretmek üzere geliştirilmiştir. Yüksek hızda püskürtme işlemi uygulamak için bir dizi tabanca mekanizması vardır. Bu yöntemde propan gazı (C_3H_8), asetilen gazı (C_2H_2), hidrojen gazı (H_2) vb. gazlar yüksek basınçta yanma odasına gönderilerek yanma işlemi uygulanır (Brandt, 1995). Basıncın etkisiyle partiküller nozuldan çıkarak yüksek bir ses ile altlık malzeme yüzeyine çarptırılır. Gönderilen partiküllerin ergime sıcaklığı genellikle 3000°K'i geçmeyen partiküller olup bu yöntemde kaplama malzemesi olarak kullanılır (Karaoglanlı, 2014). Yüksek hızda nozuldan çıkan toz partiküllerinin kazandığı yüksek hareket ivmesinden dolayı tozlar tamamen ergimeyebilir. Partiküller yarı ergimiş veya kimyasal kararlılığı bozulmuş halde altlık malzemenin yüzeyine çarpar ve yüzeye altlığı saracak bir şekilde kaplamayı oluşturur. HVOF kaplamaları çok yoğun, güçlü ve düşük gerilme dayanımı gösterirler ancak bazı durumlarda diğer püskürtme işlemleriyle mümkün oranla çok daha kalın kaplamaların uygulanmasında sıkıştırma dayanımı gösterirler (Bolelli, 2007). Ateşlenme işlemi meydana geldikten sonra tozların kimyasal etkileşimleri ortamın sıcaklığından dolayı artmaya başlar. Sıcaklığın artmasıyla oluşan basınç, gazların yüksek hızlara çıkmasını sağlar. Böylece kimyasal etkileşimden dolayı elde edilen ısı, basınç, tozları eritmek ve hızlandırmak için kullanılır. Sıcaklık, basınç, yoğunluk ve gazın kimyasal bileşimi gazın ilerlediği ortamdaki hızını etkileyen en önemli parametrelerdendir (Lugscheider vd., Herbst ve Zhao, 1998). Yüksek hızlı oksiyakıt sprey kaplama yönteminin şematik görünümü Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Ancak bütün bunların

dışında hızı etkileyen bir başka parametre de ses hızıdır (Planche, 2005). Ses dalgası boyuna doğru hareket ederek dağılan bir dalga olduğu için ve titreşim doğrultusu yayılma doğrultusuna dik olan boyuna dalgalar sınıfına girer (Nomura ve Kenji, 2003). Bir madde akışkan özellikteki bir sıvı içerisinde hareket ederken hareketinden dolayı ortama çemberimsi şeklinde basınç dalgaları çizmeye başlar. Basınç arttıkça gaz molekülleri hareketleri ve bu hareketlerden dolayı oluşan hareket enerjisi titreşim enerjisine dönüşür ve birim zamandaki oluşan titreşimler sonucu frekans oluştururlar (Gross, 2002).



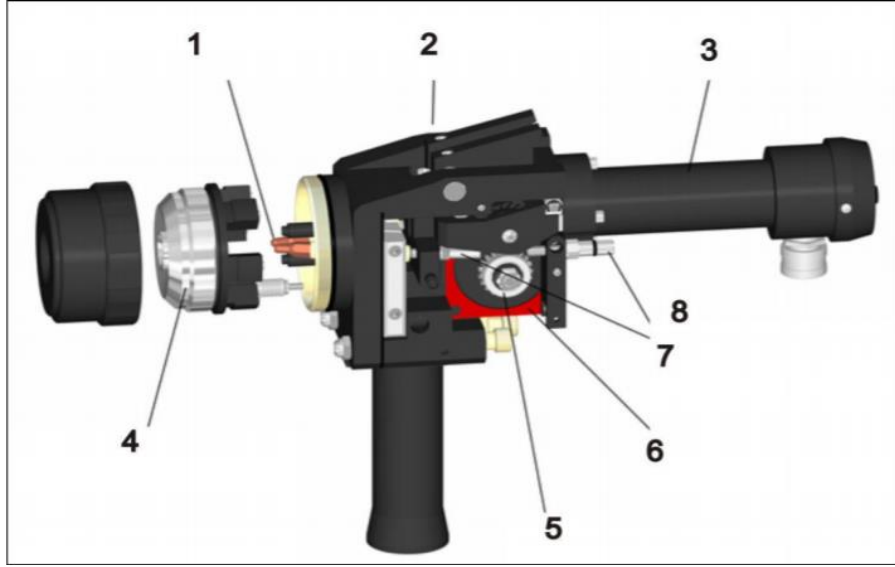
Şekil 2.3: Yüksek hızlı oksî-yakıt spray kaplama yöntemi (HVOF) (Zağlı, 2010).

HVOF yöntemi göz önüne alındığında, yüksek ses çıkaran bu kaplama yönteminde nozul'dan çıkan gazın hızı ses hızına yakın bir değere yaklaştığı zaman yöntem kritik bir seviyeye yaklaşmış olur. Bu kritik seviyenin üzerinde nozul'dan çıkan gaz sayesinde süpersonik bir hıza ulaşılır. Karbür veya serment tipi kaplamalar için HVOF gerçekten mükemmel bir uygulamadır (Karaoğlanlı, 2012). HVOF kaplamaları diğer çoğu termal spray kaplama yöntemlerinde bulunmayan en yüksek yoğunluk ve dayanım gerektiren uygulamalarda kullanılır. Ayrıca bu proses de yanma gazlarının basınç değerleri (6-10bar) arasında değişiklik gösterir. HVOF avantajları arasında yüksek bağ mukavemeti, yüksek yoğunluk, düşük porozite, yüksek sertlik değeri, aşınma ve erozyona karşı yüksek direnç gibi özelliklerini kaplanan malzemeye kazandırır bunun yanında HVOF kaplama yöntemiyle gaz hızı (2100M/s) hızı aşarken, çıkan tozları (400-800M/s) gibi yakın bir hıza ulaştırır (Cho, 2009). Bu değer diğer termal spray kaplama yöntemlerinden kat kat daha üstündür. Kaplanacak tozların ulaştığı yüksek hızlar nedeniyle HVOF kaplam yöntemi, diğer kaplama yöntemlerine göre oldukça önemli pozitif özelliklere sahiptir. Bu yöntemde yanma bloğunda oluşan yüksek sallantı oluşumu sebebiyle partiküller diğer püskürtme yöntemlerine göre

daha verimli ve her tarafı homojen bir şekilde kaplanırlar. Partiküller yüksek hızlara ulaşır ortamdaki hareket süreleri kısa olduğundan oksitlenme oranı azdır (Yuan, 2008). Ancak bunların yanı sıra yüksek bir boşluklu yapıya sahip kaplamanın üretilmesi için polyester gibi yardımcı malzeme ilavesi gerekir. HVOF kaplama yöntemi ile yüksek kaliteli termal bariyer kaplamalar üretilir ancak maliyet olarak pahalı bir termal sprej kaplama prosesidir (Kanerva vd., Lagerbom ve Vuoristo, 2007).

2.1.2.3 Yüksek Hızlı Hava Yakıtlı Termal Sprej (HVAF) Kaplama Yöntemi

Yüksek hızlı hava yakıtlı termal sprej (HVAF) kaplama yöntemi, HVOF kaplama yöntemi ve CGDS kaplama yöntemi ile uygulanan kaplamalara benzemektedir. HVAF, HVOF sprej kaplama yönteminden daha soğuk, ancak CGDS kaplama yönteminden daha sıcak olan "sıcak sprej" işlemidir. HVAF tabancası, yaklaşık 1900°C-1950°C sıcaklıktaki bir hava yakıt jetine eksenel yönde toz enjeksiyonu uygulanır (Wang, 2007). Bu nedenle yöntem karbür esaslı malzemelere göre etkili bir şekilde uygulanabilir ancak hava yakıt jeti yüksek sıcaklıktaki oksijen jetlerine kıyasla oldukça az oksit ürettiği için HVAF prosesi, CGDS kaplama yöntemine benzer şekilde neredeyse sıfır oksitlenmeye sahip karbür tozlara ve metal alaşımlı tozlara uygulanabilir. (Matikainen, 2017). Kaplama verimi karbür tozlar için (%50-75) ve metal tozları için (%60-85)'dir (Rasmussen, 1990). HVAF kaplamaları genellikle çok yüksek yapışma mukavemetine sahiptir. HVAF kaplamalarının dikkate değer bir diğer özelliği ise, stres kaynaklı delaminasyona karşı yüksek direnç özelliği sergilemektedirler. Kaplamalar kırılkan değildir ve yüzeydeki yapışma mukavemeti aşınmayı önlediğinden önemli mekanik deformasyonlara karşı dirençlidir. HVAF kaplama yöntemi düşük sıcaklıkta gerçekleştiğinden, geleneksel termal sprej kaplama yöntemlerinin ve sıcak sprej kaplama yöntemlerinin (Plazma, HVOF veya Detonasyon Tabancası) aksine ortamdaki toz maddenin aşırı ısınmasını engeller. Standart bir HVAF termal sprej kaplama yöntemi Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



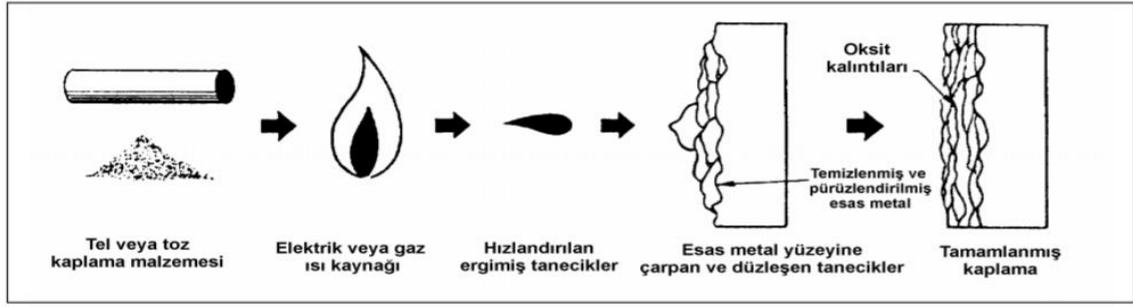
Şekil 2.4: HVOF Termal spray kaplama yöntemi (Petre, 2009).

Burada rakamlar ile gösterilen 1-bakır elektrot, 2-kompozit Tabaka, 3-tutucu, 4-yanma odası, 5,6-Tel besleme rulosu, 7,8-Tel yönlendiricileri HVOF tabancasının bileşenlerini göstermektedir (Petre, 2009). HVOF kaplamalar çok yoğun, güçlü ve düşük gerilimli gerilme dayanımı gösterirler. Yüzeye çarpan partiküllerin çok yüksek kinetik enerjisine sahip olmaları nedeniyle yüksek kaliteli HVOF kaplamalarının elde edilebilmesi için partiküllerin tamamen erimesi gerekmez. Bu yöntem daha düşük ergime noktasına sahip malzemeler için uygundur. HVOF kaplama yöntemi ile HVOF kaplama yöntemi arasındaki ince bir fark ise HVOF kaplama yönteminde yakıt olarak oksijen yerine hava kullanılır (Guo, 2011).

2.1.2.4 Elektrik Ark Sprey Kaplama Yöntemi

Elektriksel olarak zıt yüklenmiş, kaplama malzemesi olarak kullanılan tellerin birleştiği ortak bölgede kontrollü bir biçimde ark oluşturmak üzere bir araya getirilerek teller ısıtılır ve tellerin ergimesi ile bu telleri eriyik haline getirmek için gerekli olan ısı, elektrik arkının tabancasından çıkan ısı tarafından sağlanmaktadır (Markocsan, 2009). Meydana getirilen ark tel uçlarını ertirmektedir. Ergimiş haldeki metal basınçlı hava veya diğer gazların reaksiyonları ile atomlarına ayrılır ve önceden hazırlanmış altlık malzeme üzerine püskürtülür (Gedzevicius ve Valiulis, 2006). Bu işlemde kullanılan teller, diğer bir yöntem olan tel yardımı ile alev spray kaplama yönteminde kullanılan teller ile özellikleri benzerdir. Elektrik ark spray kaplama yöntemiyle hazırlanan kaplamalar alev spray kaplama

yöntemiyle hazırlanan kaplamalara göre kıyaslandığında farklı üstün özelliklere sahiptir. Elektrik ark spray kaplama yönteminde diğer spray kaplama yöntemlerinden farklı olarak bazı özellikleriyle ön plana çıkmaktadır. Başlıca olarak; yüksek çökme hızı, yüksek bağ mukavemeti, düşük kaplama maliyetine sahip olmasıdır (Jandin, 2003). Elektrik ark spray kaplama yönteminin şematik görünümü Şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Elektrik ark spray kaplama yönteminin şematik görünümü (Meşekıran, 2015).

Elektrik ark spray kaplama yöntemi ile üretilen malzemeler, genel olarak (%90)'a yakın ergimiş sıvı metalden oluşmaktadır (Wang, 1994). Kaplama sırasında anot ve katot olarak farklı özellikteki teller beslenebilir. Burada dikkat edilmesi gereken husus beslenen metallerin ergime sıcaklıklarıdır. Eriyik halde bulunan tellerin besleme hızı metallerin ergime noktalarına göre ayarlanmalıdır. İstenilen oranlarda beslenemeyen tel, mikro yapıda istenmeyen farklı özellikteki bileşiklerin oluşmasına neden olabilir. Elektrik ark spray kaplama yönteminin kullanıldığı alanlar genellikle otomotiv, havacılık, savunma, altyapı ve hatta sanat endüstrisinde kullanılır (Fuimefreddo, 1989). Malzeme yüzeyini paslanma, korozyon, çarpma ve zedelenmelere karşı alüminyum ve çinko kaplamalar ile korozyon direnci, karbür kaplamalarla ise aşınma direnci artırılabilir. Elektrik ark spray kaplama yönteminin sınırlayan özelliği ise sadece elektrik iletkenliği olan metal veya metal oksit karışımlarına uygulanabilir. Kaplamanın kalitesi ve kararlılığı, tabancanın şekli, tel depolama oranı, kaplama mesafesi gibi ortam parametrelerine bağlıdır (Witherspoon vd., Massey ve Kincaid, 1999). Elektrik ark spray kaplama yöntemiyle kaplanmış malzemeler yüksek adhezif ve kohezif mukavemet özelliği sergilerler. Ancak elektrik ark spray kaplama yönteminin dezavantajı ise sadece elektriği ileten tellerin püskürtülmesi ve altlık malzemenin ön ısıtma durumundan başka ayrı bir ısıtma kaynağına ihtiyaç duyulmasıdır.

2.1.2.5 Detonasyon Tabancasıyla (D-gun) Kaplama Yöntemi

Detonasyon tabancasıyla (D-gun) kaplama yöntemi, patlama özelliği olarak tasarlanmış bir tabanca sayesinde yapılır (Wood vd., Mellor ve Binfield, 1997). Bu tabancadan, oksijen (O_2), asetilen (C_2H_2) ve azot (N_2) gibi gazlar tabanca içerisinde asılı olarak toz haline getirilmiş kaplama malzemesinin üzerine enjekte edilecek miktarlar yanma hücresi içerisinde periyodik olarak ölçülen O_2 ve C_2H_2 gaz karışımı saniyede birkaç kez elektrik kıvılcımı ile patlatılır (Kim ve Park, 2003). Daha sonra toz halinde bulunan ilave metal, silindirik boru biçimindeki yanma hücresine aktarılır ve burada miktarları hassas olarak ayarlanmış C_2H_2 ve O_2 gazı ile karıştırılarak reaksiyona girer (Du, 2005). Kimyasal tepkime sonucunda elektriksel olarak ateşlenme gerçekleşir. Ateşlenme sonucu açığa çıkan enerji ile toz kabarcıklarını erir ve çok yüksek hızlara çıkartılır. Bu yüksek kinetik enerji, toz parçacıklarının kaplanan yüzeye çarpmaları sonucunda kısmen ısıya dönüşür. Böylece kaplanan yüzey ile çarpan toz damlacıkları arasında mikro kaynak olayı gerçekleşir (Kamal, 2008). Tabanca namlusu içerisine besleme yapılan toz parçacıkları tam olarak ergimiş ya da plastik bir halde nozul'un uç kısmından çok yüksek tanecik hızlarında püskürtülür. Detonasyon tabancası yaklaşık (1-2m) uzunluğunda ve uç kısmında bir yanma hücresi bulunup bu hücreden patlamalı bir şekilde toz püskürtülen bir çıkış borusundan meydana gelir (Li ve Ohmori, 1996). Detonasyon tabancasından çıkan toz parçacıklarının sıcaklığı yaklaşık $3980^{\circ}C$ ve parçacık hızı (500-1200M/s) şeklindedir (Tucker, 1974). Standart bir detonasyon tabancasının şematik görünümü Şekil 2.6'da gösterilmiştir. D-gun kaplama yönteminde, tozların hareketlerinden dolayı oluşan kinetik enerji kontrollü bir patlama oluşturur. Bu proses ile yüzey sertliği (50-60HRC)'den daha yüksek sertliğe sahip tüm malzemeler ve türbin parçaları, ısıl bariyer kaplamalar, buhar üreten borular vb. parçalar detonasyon tabancası kaplama yöntemiyle kaplanabilirler (Grewal vd., Bhandari ve Singh, 2012).



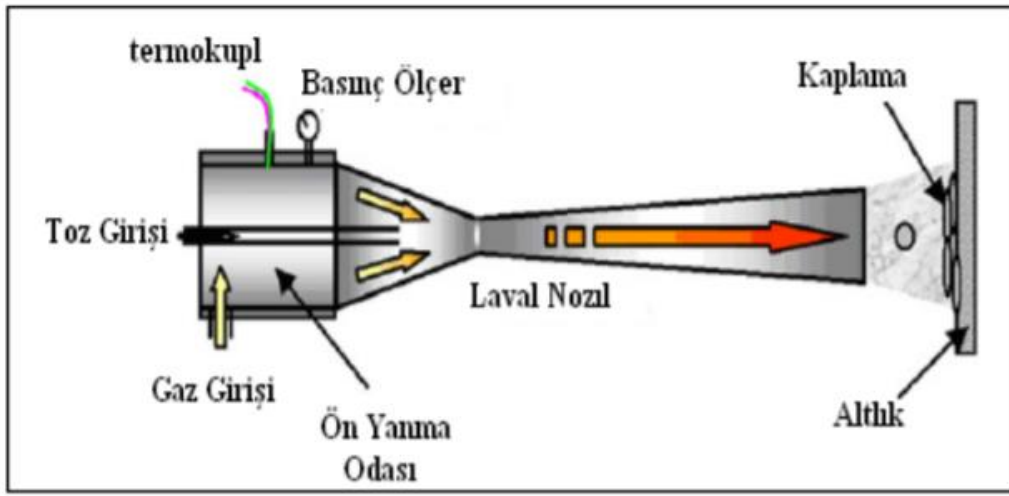
Şekil 2.6: Detonasyon tabancasının şematik görünümü (Karaoğlu, 2016).

Bu yöntemin dezavantajı ise, metalik altlık bulunduran kaplamalar bu yöntem ile kaplanamazlar. Bunun nedeni ise, yüksek hızdan dolayı tabancadan çıkan gaz akışı metal altlık yüzeyinde aşınmaya ve yıpranmaya neden olur. Bu teknik ile üretilen kaplamalar, yoğun, sert ve yüksek yapışma mukavemeti özelliği sergileyen kaplamalar elde edilir. Diğer termal sprej kaplama yöntemlerinden farklı olarak bu yöntemde püskürtmenin çözünürlüğü kontrol edilmektedir (Yinglong, 1993). Detonasyon tabancasıyla (D-gun) kaplama yöntemi kullanılarak üretilen malzemelerinin yüzeyinin az ısınması ve karbürler gibi ergime sıcaklığına sahip malzemelerin kaplanması bu yöntemin avantajı ancak düşük toz biriktirme hızı, esneyebilir olmaması ve maliyet açısından pahalı bir proses olması tekniğin dezavantajlarıdır (Wang, 2010).

2.1.2.6 Soğuk Gaz Dinamik Sprej (CGDS) Kaplama Yöntemi

Soğuk gaz dinamik sprej (CGDS) kaplama yöntemi, özellikle gaz ve katı partiküllerin süpersonik bir hızla ivmelendirilip bir rüzgâr tüneli içerisinde akarak kaplama yüzeyine çarpmaları neticesinde partiküllerin bozulma kabiliyetine göre katı parçacıkların yüzeyde birikmesini temel alan yeni bir kaplama yöntemidir (Zhao, 2006). Diğer termal sprej kaplama yöntemlerinden altlığın ve partiküllerin çok yüksek sıcaklıklara maruz kalmaması yönüyle ayrılmaktadır. Yöntemin fiziksel çalışma mekanizması püskürtülen partiküllerin yüzeye çarpma sonucunda kinetik enerjilerini mekanik enerjiye dönüştürerek kaplama yüzeyi ve toz parçacıklarının kimyasal etkileşimi ve termal bozulma sonucunda tozların yüzeyde birikmesi esasına dayanmaktadır (Yandouzi, 2010). Bu özelliği sayesinde kararlı bir yapı, faz dengesi verimli ve yüksek yapışma mukavemeti gösteren bir kaplama tabakasının elde edilmesine olanak sağlar. Yöntemde kullanılan gazlar, azot (N_2), helyum

(He) gibi maliyeti pahalı olan gazlardır. Püskürtme hızı (300-1200M/s) olan proseste kullanılan taşıyıcı gaza ve toz boyutuna bağlı olarak değişmektedir (Calla vd., Cartney ve Shipway, 2004). Bu yöntemde kullanılan gazlar arasında en çok tercih edilen gaz N₂ taşıyıcı gazıdır çünkü helyuma göre daha ucuz bir gaz olmasıdır. Yöntemde kullanılan tozların boyutları yaklaşık olarak (1-50µm) aralığında değişmektedir. Şekil 2.7'de soğuk gaz dinamik sprey kaplama yönteminin şematik görünümü gösterilmiştir. Püskürtülecek tozların seçiminde en önemli unsur yüksek hızda çarpma esnasında deformasyon kabiliyetine sahip olmasıdır (Cadney, 2008).



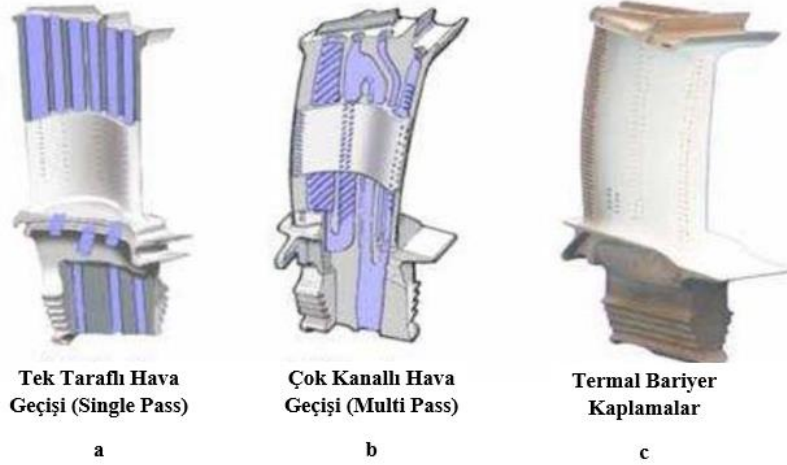
Şekil 2.7: Soğuk gaz dinamik sprey kaplama yönteminin şematik görünümü (Grujicic, 2003).

Yüzey merkezli kristal (YMK) kafes yapısına sahip metaller hacim merkezli kristal (HMK) kafes yapısı ve hegzagonal sıkı paket (HSP) kafes yapısına sahip metallere göre kafes içerisinde atomsal olarak doluluk oranı daha fazla olduğundan ve deformasyona yatkın bir kabiliyetine sahip olması nedeniyle CGDS kaplama yönteminde YMK kafes yapısına sahip metaller kullanılır (Gitzhofer, 1999). CGDS kaplama yönteminin diğer termal sprey kaplama yöntemlerinden çeşitli farkları bulunmaktadır. Bu kafes yapıları arasındaki farklar genel olarak şu şekildedir; Düşük porozite ve iyi yapışma mukavemetine sahip (%0,5)'den düşük oksit içeren, çok yoğun kaplamalar yüksek hızda püskürtme sonucunda yüzeye iyi emilerek elde edilebilmektedir (Yandouzi, 2007). Homojen bir mikro yapıya sahip düşük çalışma sıcaklıkta gerçekleşen bir yöntem olması nedeniyle kimyasal bir değişim veya etkileşim olmadan, diğer yöntemlere göre çok daha düşük gerilmeler içeren, bir mikro yapı oluşumuna olanak sağlamaktadır (Wang, 2016). Çözünme, tane büyümesi, kristalleşme, faz dönüşümü,

kalıntı gerilme, element kaybı söz konusu değildir (Dykhuizen ve Smith, 1998). Oksit oluşmadan oksijen çekme eğilimi ve reaksiyona girme eğilimleri yüksek olan elementler için hızlı püskürtme sayesinde oksit oluşumu elimine edilebilmektedir (Ajdelsztajn vd., Jodoin ve Schoenung, 2006). Özellikle korozyondan korunma uygulamalarında çok önemli bir yere sahiptir. Bu yöntemin dezavantajları ise, sert malzemelerin kaplanması mutlak bir bağlayıcı gereksinim bulunması, çok sünek malzemelerde yapışma özelliğinin azalması, kullanılan gaz sarfiyatının fazla olması bu yöntemin dezavantajları arasında bulunur (Shukla vd., Elliott ve Kear, 2000). Bakır ve alaşımlar, Çelik ve alüminyum alaşımları, Alüminyum ve çinko alaşımlarında genellikle yüzey, aşınma direncini arttırmak ve korozyondan korunmak amacıyla kullanılmaktadır.

2.2 Termal Bariyer Kaplamalar (TBC)

Termal bariyer kaplama (TBC) yöntemleri çağımızda, yüksek sıcaklık koşulları altında çalışan gaz türbinleri ve dinamik motor parçalarına uygulanarak, metalik esaslı parçaların ergime sıcaklıklarının düşürülmesi, yüzeyin dayanıklılığının artırılması, yakıt verimliliğinin artırılması ve şiddetli oksidasyonu önlemek amacıyla geliştirilmiştir (Clarke ve Levi, 2003). TBC yöntemlerinin uygulandığı parçaların kullanım ömürlerinin daha çok arttığı gözlemlenmiştir. Genel olarak TBC türbin kanadı soğutma sisteminin görünümü Şekil 2.8'de gösterilmiştir. TBC sisteminin temel görevi çoğunluk olarak motor bloğu ile türbin kanatçıklarının alt bölmesinde oluşan ısı transferini azaltmak ve böylece motordaki sürünme ve oksidasyonu azalmasını sağlamaktır (Darolia, 2013).



Şekil 2.8: Türbin kanadı soğutma sistemleri (Cervenka, 2000).

2.2.1 Termal Bariyer Kaplama Sistemi

TBC sistemleri standart olarak üç bölmeli bir yapıya sahiptir (Jordan, 2004). Standart bir TBC sisteminde en altta yalıtımı istenilen altlık malzeme bulunur. Bu katman genellikle nikel esaslı bir süper alaşım malzemeden oluşur (Hodge, 1980). Bu parçanın üzerinde bağ kaplama bulunur. Bağ kaplamanın iki önemli görevi vardır. Bunlardan birincisi; Bağ kaplama agresif çevre şartları gibi nedenlerden oluşan sıcak korozyonunu engellemek ve ikinci görevi ise seramik üst kaplamanın yapışma mukavemetini arttırmaktır (Vasinonta ve Beuth, 2001). En üst kaplama ise YSZ içerikli seramik bir kaplamadır. Bu kaplamada kullanılan YSZ malzemesinin ısı geçişini azaltması için düşük ısıl iletkenliğe sahip olması gerekir (Das, 2009). Bu kaplamada genellikle ağırlıkça (%7-8) arasında yitriya ile stabilize edilmiş zirkonya olan YSZ malzemesi bulunur (Zhu, 2002). Üst kaplamanın kalınlığı (125-1000µm) arasında değişmektedir. TBC sistemlerinde bağ kaplama ile üst kaplama arasında ortamdaki yüksek sıcaklığın ve oksitlenmenin etkisiyle bu iki kaplama arasında TGO tabakası oluşur (Vaßen vd., Kerkhoff ve Stöver, 2001). Bu oksit tabakası çoğunlukla Al_2O_3 'den oluşmaktadır. TGO tabakasının oluşmaya başlaması metalik kaplamanın oksidasyon direncinde bir artışa neden olur (Mercer, 2007).

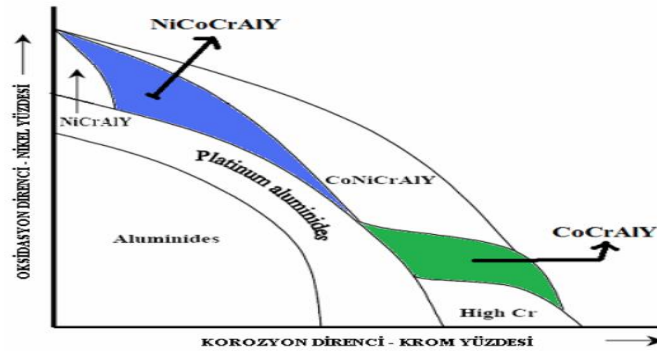
2.2.1.1 Nikel Esaslı Süper Alaşım Altlık Malzeme

Nikel yaklaşık 1455°C'de erimeye başlayan kübik kristal kafes yapısına sahip olan ve doğada bulunabilirliği bakımından 5.sırada yer alan ve hava endüstrisinde kullanılan diğer metallerle karşılaştırıldığında yoğunluğu (8,907 kg/m³) olup Ti ve Al gibi malzemelerden yüksek olan bir metaldir (Brillo ve Egry, 2003). Havacılık endüstrisinde tek kristal yapıdaki nikel esaslı süper alaşımlar türbin bıçakları için önemli icatlardan birisi olmuştur. Nikel esaslı süper alaşımlar (%51) oranında Ni içerir ve oldukça kompleks bir yapıya sahiptir (Borkar ve Harimkar, 2011). Bu kompleks oksidasyon direnci, sürünme direnci, yorulma ömrü, korozyon direnci gibi özelliklere karşı dayanıklı olması ihtiyacından gelir. Böylece çeşitli oranlarda alaşıma Co, Cr, Al ve az miktarda B ve Zr eklenir. Ni bazlı süper alaşımların genel fazı gama (γ) fazı veya gama üstü (γ') fazı en yaygın olarak bilinen fazdır (Grosdidier vd., Hazotte ve Simon, 1998). Buradaki γ fazı krom, W, Re, Co, Ru gibi önemli elementlerde bulunan YMK kafes yapısındadır (McClean, 1995). Burada γ' fazı ise çökertilmiş bir intermetalik fazdır. Nikel esaslı süper alaşımlarda γ fazı ile γ' fazı YMK kafes yapısını oluşturur (Warren vd., Cerezo ve Smith, 1998). Burada gama üstü (γ') fazı çökeltidir. Bu çökelti Ti, Al, Ta gibi elementlerle zenginleştirilir. Süper alaşımların kullanıldığı ortam yüksek çalışma sıcaklıklarını barındırmasına karşın, kullanılan kaplamalar türbin bıçaklarının çalışma sıcaklıklarını arttırma ve kullanım ömrünü daha da çok uzatmak için günümüz endüstriyel koşullarda da daha çok kullanılmaları artmıştır.

2.2.1.2 Metalik Bağ Kaplama

Türbin kanatçıkları ve gaz türbin motorlarında kullanılan nikel esaslı süper alaşım malzeme grubunda bulunan Al elementi kompozisyon içerisinde yeterince zengin değildir. Bu nedenle altlık malzeme üzerine Al bakımından zengin tabaka uygulanması gerekir. Bilinen bir MCrAlY bağ kaplamanın kimyasal kompozisyonu minimum dört farklı element içerebilir. MCrAlY içindeki M harfi Co veya Ni veya bunların bir türevini belirtir (Karaoglanlı, 2014). Kaplanacak altlık malzemesinin içeriğine göre Fe de olabilir. Kobalt tabanlı MCrAlY malzemelerinin ortam şartlarına karşı direnci çok yüksektir ve ayrıca önemli bir etken olan sıcak korozyon hasar mekanizmasına karşı da kullanılan Co yüksek direnç sağlar (Feuerstein, 2008). Al oranı çoğunlukla kütlece yapı içerisinde (%10-12) civarındadır. Kaplamanın O₂ ile tepkimeye girmesi Al kütlece ağırlığının artması ile doğru orantılıdır. MCrAlY malzeme içerisinde genellikle ağırlıkça (%1)'den daha az yitriya içerir (Diltemiz,

2010). Yitriya yapı içerisindeki sülfür ile reaksiyona girerek oksit katmanı içerisine çökmesini engeller ve böylece oksit katmanının kaplamaya olan bağlılığını artırır (Yang, 2003). Altlık malzeme olarak geliştirilip kullanılan malzemelerden istenilen özellikler genellikle yüksek mukavemet, işlenebilirlik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenirken, korozyon ve aşınmaya karşı dayanım ise kompozisyonel katkı anlamında altlığın geliştirilmesiyle ters düşmektedir. Altlık malzemenin kimyasal kompozisyonu içerisindeki ağırlıkça Cr yüzdesi alaşım geliştirme aşamasında malzemenin sünekliğini olumsuz yönde etkilemektedir (Miller, 1997). Şekil 2.9'da görüldüğü gibi bileşik içerisindeki Al ve Cr yüzdesi arttıkça korozyon ve oksijen direnci de artış göstermektedir. Diğer yandan mekanik özellikler de farklılık görülmektedir. Bağ kaplamalara bakıldığında genellikle iki temel bağ kaplama çeşidi bulunur.



Şekil 2.9: Kullanılan alaşım elementlerinin gösterdiği dirençler (Zubacheva, 2004).

2.2.1.2.1 MCrAlY Esaslı Metalik Bağ Kaplamalar

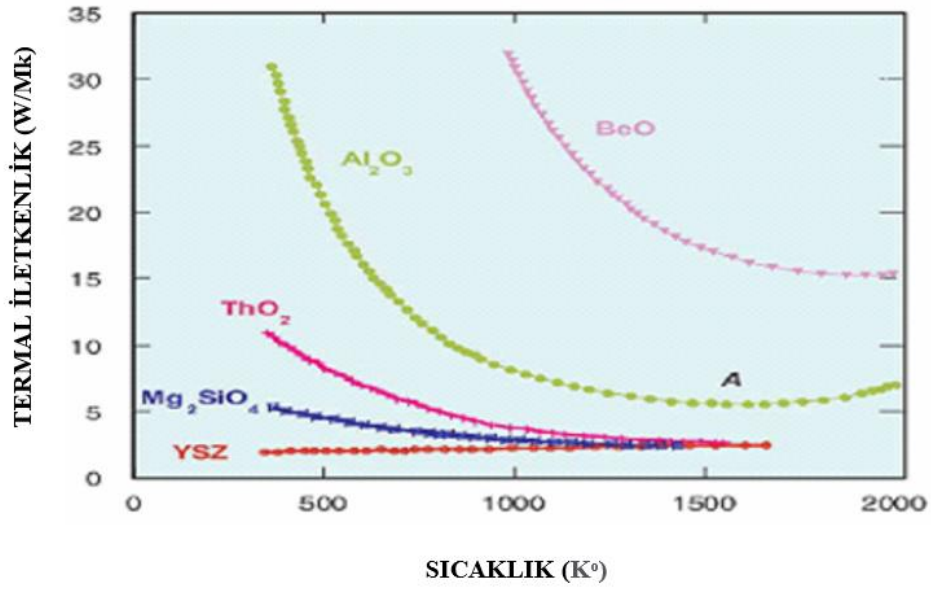
Bu tür kaplamalar genellikle iki fazlı yapı olan biri β , diğeri ise γ fazıdır. İlk olarak " β -Ni/Al" fazı içerisindeki Al yüksek sıcaklık etkisiyle altlık malzeme üzerine ve TGO tabakasının içerisine doğru akmaya başlarken yapı içerisindeki Al miktarı azaldıkça β fazı çözünmeye başlar (Sloof ve Nijdam, 2009). Bu yüzden bu faz termal bariyer kaplamanın ömrü için oldukça önemlidir ve kaplama ömrü faz içerisindeki Al miktarının azalmasına göre belirlenebilir. Burada Y ile gösterilen yitria reaktif elementidir (Nicholls, 2003). M ile gösterilen sembol ise istenilen kullanım özelliğine göre Ni veya Co elementini temsil etmektedir.

2.2.1.2.2 Difüzyon Esaslı Metalik Bağ Kaplamalar

Uzay ve havacılık endüstrisinde gaz türbin motorlarının çalışma sıcaklıkları sırasında yüksek Al konsantrasyonuna sahip TGO tabakasını oluşturmak için bir kaplama gereklidir. Difüzyon bağ kaplama uygulamasında oksidasyon direncini arttırmak için platin (Pt) kullanılır ve MCrAlY türü kaplamaya göre daha incedir (Wang, 2011). Ayrıca oksidasyon direncini arttırmak için yüzeyde bulunan ince bir Pt tabaka yüzey üzerindeki Al reaktifliğini artırır. En son teknolojiye sahip bağ kaplama üretimi için iki farklı türde bulunan bağ kaplaması vardır (Harvey, 2008). Bunları şu şekilde açıklayabiliriz; Bunlarda birincisi " β -Ni/Al" fazlı bağ kaplamada Ni esaslı süper alaşım üzerine ince Pt tabakası sermek ve Al bakımından zengin bir ortamda tavlama yaparak oluşturulan bir kaplamadır (Zhang, 2003). Tavlama işleminden sonra nikel Ni süper alaşımdan ayrılarak yüzeyde bulunan Pt ve Al ile reaksiyona girer ve "Pt/Ni-Al" oluşturur (Stiger, 1999). Diğer yandan ikinci bağ kaplama türü olan " $\gamma + (\gamma')$ " iki fazlı bağ kaplama daha sonra geliştirilmiş olup süper alaşım alt tabakanın yüzeyi üzerine Pt tabakasının galvanik kaplanmasıyla beraber yapılan difüzyon işlemi ile elde edilir (Rickberry, 1997). Ek olarak " β -Ni/Al" bağ kaplamasıyla kıyas edildiğinde süper alaşım tabakasıyla daha iyi uyum gösterir. Ayrıca yüksek dayanımı ve sürünme direnci nedeniyle mekanik hasarlara karşı dayanıklıdır.

2.2.1.3 Seramik Üst Kaplama

Üst seramik kaplama ısı izolasyonuna ve gerilmeye karşı dayanıklı seramik esaslı bir kaplamadır. Bu kaplamanın ana amacı oluşan ısı transferini en aza indirmektir (Pan, 2003). Günümüz ileri teknolojisine sahip termal bariyer kaplamalarda YSZ yüksek sıcaklıklarda üstün bir faz kararlılığı ve düşük ısı iletkenliğine sahip olması nedeniyle çoğunlukla üst kaplama malzemesi olarak kullanılır. Ayrıca bir TBC sisteminde kayda değer iyi sonuçlar elde edilebilmesi için kullanılabilecek en ideal olarak bilinen element zirkonya dır (ZrO_2). Saf ZrO_2 2700°C gibi oldukça yüksek bir ergime sıcaklığına kadar dayanabilmektedir (Minisker, 2009). Oksit içerikli başlıca kullanılan seramiklerin termal iletkenliklerinin karşılaştırılması Şekil 2.10'da gösterilmiştir. YSZ bilinen tüm seramikler arasında minimum sıcaklık duyarlılığına ve bağ kaplama ile mükemmel termo mekanik uyumluluğa ve düşük bir termal iletkenliğe sahiptir. YSZ'nin termal iletkenlik katsayısı 2-3 W/mK'dir (Lee, 2014).



Şekil 2.10: Oksit içerikli seramiklerin termal iletkenliklerin karşılaştırılması (Clarke ve Phillpot, 2005).

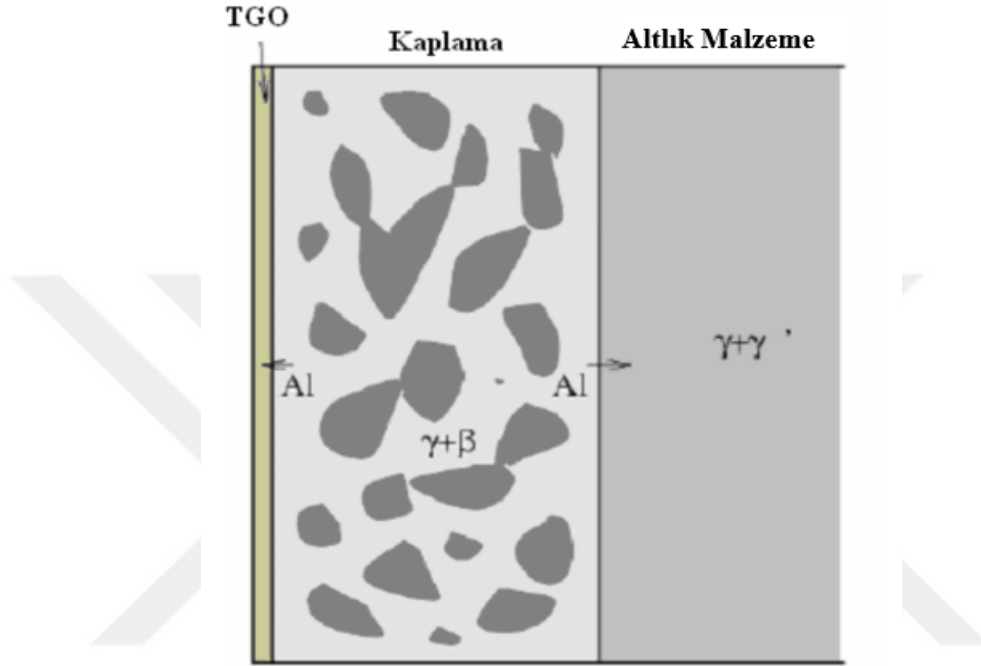
Diğer yandan bu avantajlı özelliklerinin yanı sıra saf ZrO_2 'nin farklı sıcaklık aralıklarında üç farklı sürekli değişkenlik gösteren kristal kafes yapılarına sahiptir (Mayoral, 2008). 1170°C ve 2370°C sıcaklık aralığındayken ZrO_2 tetragonal kristal kafes yapısındayken 2370°C üzerinde ise ZrO_2 kübik kristal kafes faz yapısına dönüşüm gerçekleştirir. Aynı zamanda 1170°C'in altında da ise ZrO_2 mono klinik kristal kafes yapısına sahiptir (Vassen, 2000). Tetragonal kristal kafes yapısından kübik kristal kafes yapısına dönüşüm martenzitik bir dönüşüm olarak bilinir. Dönüşüm için difüzyon hareketine gerek yoktur ve bu dönüşüm yapı içerisinde bulunan yer alan atomların küçük bir ivme hareketiyle meydana gelir (Jones ve Derek, 1996). Hava araçlarında motor servis sıcaklıklarında çalışmaya başladığı anda artan sıcaklığın etkisiyle birlikte faz dönüşümü gerçekleşerek faz yapısı kübik kafes yapısına geçer ve üst kaplamada (%4-6) oranında hacimsel bir artış meydana gelerek faz dönüşümü gerçekleşir (Zielińska, 2011). Bu artışla üst kaplamanın hasar görmesine ve kaplamanın kullanım ömrünün azalmasına neden olur. Saf ZrO_2 içerisinde çözünebilen birçok oksit kristal kafes yapı düzenini değiştirerek yavaşlatabilir ya da tamamen durdurabilir. CaO , MgO , Y_2O_3 , CeO_2 , gibi birçok oksit yüksek sıcaklıklara çıkıldığında kristal kafes yapısını kararlı duruma getirir. Bu oksitler içerisinde yitriya kullanılmasının en fazla nedeni ZrO_2 'i geniş bir sıcaklık aralığında kararlı halde tutmasıdır. 1985 yılında NASA tarafından yapılan testler sonucunda ZrO_2 bileşimine yapılacak yitriya katkısının optimizasyonu sonucunda ağırlıkça dopant edilecek yitriya oranını (%) olarak açıklanmıştır (Clarke ve Phillpot, 2005). Bu oran günümüzde en çok kullanılan ağırlıkça (%) oranında yitriya YSZ

kompozisyonuna katılmıştır. Eğer bu oran (%7)'nin altında yitriya katkısı kullanılırsa mono klinik faza geçiş tam olarak engellenemez ya da daha yüksek katkılama yapılırsa da kübik ZrO_2 fazını kararlı hale getirilerek kübik kristal faz yapısının yapışma mukavemeti ve tokluk değerleri daha çok düşmeye başlar (Maricocchi vd., Bartz ve Wortman, 1997). Günümüzde kullanılan %7YSZ'nin tokluğunun yüksek olmasını iki sebeple açıklayabiliriz; bu sebeplerden birincisi mikro çatlakların oluşumu kübik faz ile mono klinik fazlar arasındaki termal genleşme katsayılarının farklılıklarıyla açıklanabilir (Khan vd., Lu ve Liao, 2003). Şöyle ki; mono klinik faz yapısında olan zirkonya için termal genleşme katsayısı $6.5 \cdot 10^{-6}$ dolaylarında iken kübik faz için $10.5 \cdot 10^{-6}$ olan farklılık mikro çatlakların ortaya çıkmasına ve kafes de bulunan çatlakların ilerleyerek enerjilerini düşürmesine neden olur. Diğer yandan ikinci sebep olan indüklenmiş gerilmeler $1000^\circ C$ civarında tüm faz geçişinden ileri gelmektedir (Li, 2004). Çalışma sıcaklığı tetragonal kristal faz dönüşüm sıcaklığının üzerine çıktığında saf halde bulunan ZrO_2 atomları yarı kübik-tetragonal kristal faz yapısında kalabilirler bunun sonucunda yapıda ki bu oluşumun meydana getirdiği kübik kristal faz diğer faz olan tetragonal kristal faz yapısı üzerinde bir basma kuvveti oluşturur (Lipkin, 2013). Ancak yapı içerisinde bulunan çatlakların oluşturduğu enerjiler yarı kararlı halde bulunan bu yapının mono klinik faza geçmesine olanak sağlar ve bu geçiş sırasında ortaya çıkan enerji çatlakların oluşumunu yavaşlatmasına ve çatlakları sönmüleyerek durdurmaya yeterlidir (Chevalier, 2009).

2.2.1.4 Termal Olarak Büyüyen Oksit (TGO) Tabakası

Termal olarak büyüyen oksit (TGO) tabakası, bağ kaplamada meydana gelen oksidasyon dan dolayı TBC'lerin kullanım ömrünü etkileyen bir ana faktördür (Chen vd., Wu ve Dudzinski, 2012). Üst kaplamada bulunan YSZ seramik tabakasının yapısı gözenekli ve oksijen iletkenliği yüksek olduğu için oksijen yüksek sıcaklığın etkisiyle YSZ ve bağ kaplama arasına kolaylıkla difüzyon olur. Ayrıca ZrO_2 'in içerisinde bulunan oksijenin yüksek derecede bağlanma isteği olması sebebiyle bağ kaplamanın oksitlenmesine yol açar (Kitazawa, 2010). Böylece geleneksel koruyucu olarak adlandırdığımız TGO tabakası süper alaşım altlık malzemenin kristal kafes düzeni ve çevresel sebeplerden oluşan hasardan korumak için etkili bir faktördür ve aynı zamanda çok yüksek miktarda bir Al kaynağı olarak görev yapacak bir katman oluşturmaktır (Çiftyürek, 2009). TGO tabakasının verimliliğinin sürekli devam etmesi için maruz kaldığı tekrarlı servis sıcaklıkları süresince bu tabakanın

dengeli olması gerekir. Üst kaplamada bulunan YSZ sıcaklık artmaya başlayınca ortamdaki oksijeni rahatlıkla iletmeye başlar. Böylece kaplama işlemi uygulanıp kullanılmaya başlandığı sırada bağ kaplama ile izolasyonu sağlayan seramik üst kaplama arasında TGO büyümeye başlar (Dai, 2006). Al metalinin altlık malzeme ve TGO tabakasının TBC yapısı üzerine dağılımının şematik görünümü Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11: Alüminyum metalinin altlık malzeme ve TGO tabakasına dağılımı (Richard, 1996).

TGO tabakası seramik üst kaplama, bağ kaplama ve altlık malzemeye oranla yüksek bir yüzey morfolojisine sahip olsa bile bağ kaplama ile birlikte sergilediği farklı termal genleşme katsayısı uyumsuzluğundan dolayı kaplama içerisinde bağ kaplama ile termal uyumsuzluk sonucunda gerilme oluşumunun artmasını sağlar (Minisker, 2009). TGO tabakasının kompozisyonunda doygun Al_2O_3 bulunduğu için kullanım süresine bağlı olarak bu alüminyum rezervi yavaş yavaş azalmaya başlar (Li, 2012). Böylece ilerleyen zamanlarda yapı içerisinde çeşitli karışık oksitlerin gerilmeleri başlar. Yapı içerisinde oluşan gerilmeler iki nedenden dolayı meydana gelir. Bunlardan birincisi; oluşan gerilmeler yüksek yoğunluğa sahip metalden düşük yoğunluklu metale geçerken meydana gelene hacim azalmalarından oluşur aynı zamanda bağ kaplamadaki termal genleşme uyumsuzluğundan da meydana gelir (Busso, 2009). İkincisi ise, oluşan gerilmelerden dolayı $\theta-Al_2O_3$ fazından $\alpha-Al_2O_3$ fazına doğru polimorfik geçişte meydana gelen hacim artışı sayılabilir (Bagwell ve Messing, 1999).

Bu gerilme artışına neden olan özellikler termal uyumsuzluğunun neden olduğu gerilmeden çok daha düşük seviyede olduğu için çok etkili olmamaktadır.

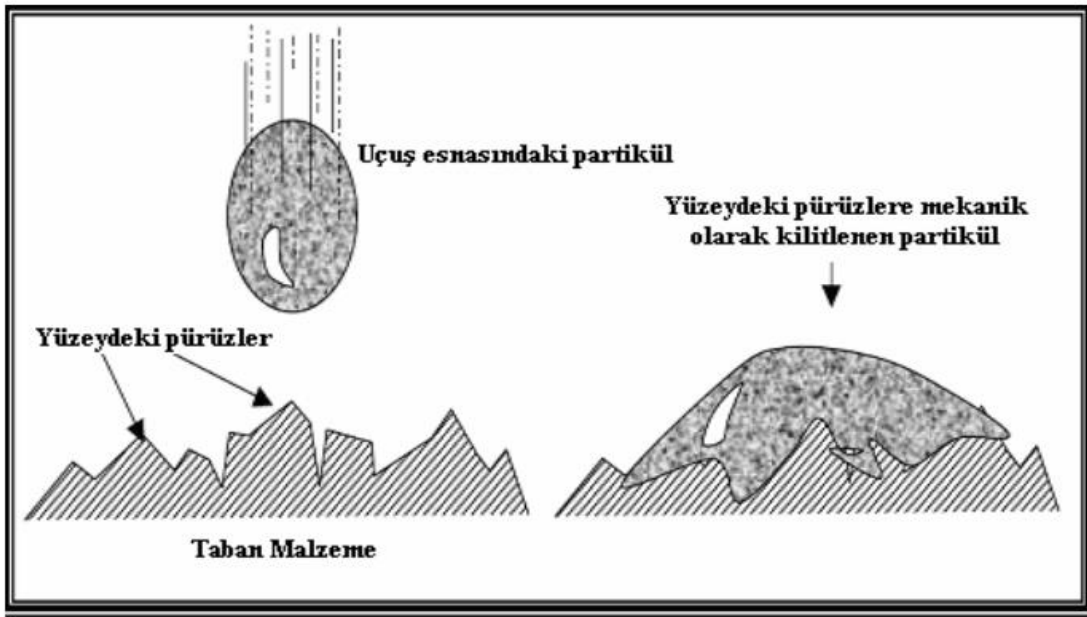
2.2.2 Termal Bariyer Kaplamalarda Yapışma Mukavemeti

Genel olarak standart bir TBC sistemi, süper alaşım özelliği gösteren bir altlık malzeme üzerine, HVOF, APS, CGDS gibi kaplama yöntemleri uygulanarak kaplanan bir bağ kaplama ve PS kaplama yöntemi uygulanarak şekillendirilen bir seramik üst kaplamadan meydana gelmektedir (Jadhav, 2006). TBC sistemlerinin çalıştığı ortamlar genellikle aşınma ve korozyon ortamları içerisinde bulunduklarından mikro yapıları ve buna bağlı olarak mekanik özellikleri önemli ölçüde etkilenmektedir. Kaplamanın önemli bir mekanik özelliği olan yapışma mukavemeti belirlemek için termal bariyer kaplamalarda ortamda bulunan toz, parçacık ve ortamın sağladığı çevresel şartlar, kaplama cihazının parametreleri ve kaplama işlemi yapılacak malzemeye bağlı olarak belirlenir (Kibsey, 2011). Bütün termal sprey kaplama yöntemlerinin ortak olarak çalışma prensibi püskürtme cihazında yüksek sıcaklık sonucu ortaya çıkan enerji ile malzemenin yüzeyine püskürtülen tozların ergitilmesi esasına dayanır (Rico, 2009). TBC'lerin, belirgin özellikleri katmanlı, mikro çatlaklı ve farklı kompozisyona sahip olmalarıdır. Kompozisyonları içerisinde yarı ergimiş ve kimyasal reaksiyonlar sonucu ortaya açığa çıkan oksitler bulunabilir. Diğer yandan TBC'ler gelişen endüstriyel gelişmelerden dolayı oluşan ihtiyaçlara karşılık cevap vermesi gerekmektedir. Bir TBC malzemesinin en önemli özelliği için aranan şart yüksek ısıl izolasyon özelliğine sahip olmasıdır (Mrdak, 2015). Ancak devamında yüksek sıcaklıklara dayanıklılığı ve meydana gelebilecek olan termal şoklar/çevrim hasarlarına karşı gerekli kararlılığı da sağlaması gerekir (Kokini, 2002). Bölüm 2.3.1'de yapışma mukavemetini etkileyen ana parametreler ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.2.2.1 Yapışma Mukavemetini Etkileyen Faktörler

Metalik kaplama ile seramik üst kaplama arasındaki yapışma kararlılığı termal bariyer kaplamalarının kullanım ömrünü ve performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu kaplamaların birbirlerinden ayrılması ya da aralarındaki yapışma mukavemetlerinin az

olması durumunda kaplamanın ayrılmasına ve üstlendiği görevi yerine getirememesine yol açar (Ruud, 2001). Yapışma mukavemeti genel olarak mekanik olarak kilitlenen altlık malzeme ile seramik üst kaplama arasındaki kilitlenmenin bir ölçüsü niteliğindedir (Ghasemi ve Vakilifard, 2017). TBC sistemlerinde bağlanma mekanizmaları arasında en baskın olan çoğunlukla mekanik kilitlenmedir. Mekanik kilitlenme genel olarak şu şekilde açıklanabilir; PS kaplama yöntemi uygulanarak toz hale getirilmiş bir malzeme 15000°C-20000°C arasında ergimiş metal yüksek sıcaklıklarında ve (250-350M/s) oranında müthiş bir hızla numunenin yüzeyine püskürtülür (Shaw, 2000). Diğer yandan diğer termal spreycaplama yöntemlerinden biri olan HVOF kaplama yöntemi ile uygulamada ise bu hız yaklaşık olarak (500-1000M/s) hızlarına çıkabilir ve bunun ile birlikte daha yoğun, kararlı ve bağ mukavemeti yüksek kaplamalar elde edilebilmektedir (Rajasekaran vd., Mauer ve Vaßen, 2011). Standart olarak bir toz parçacığının altlık malzeme yüzeyine mekanik olarak bağlanmasının görünümü Şekil 2.12’de gösterilmiştir. Her iki yöntemde yüzeye gönderilen ergimiş ya da yarı ergimiş halde bulunan partiküller yüzey üzerindeki porozite bölgelerinde katılarak penetre olur ve mekanik olarak kilitlenir (Stokes, 2003).



Şekil 2.12: Toz parçacığının altlık malzemeye mekanik bağlanması (Stokes, 2003).

Kaplama yönteminin süresine ve parametrelerine bağlı olarak partiküller arasında meydana gelebilecek kinetik enerjideki artışlar difüzyon bağlanmasını artırır. TBC sistemlerinin temel amacı gelişen endüstriyel ve teknolojik gelişmeler neticesinde altlık malzeme üzerinde

meydana gelen servis ortam sıcaklığının etkisinin en aza indirerek altlık malzemenin daha yüksek sıcaklıklarda çalışmasını sağlamak ve kullanım ömrünü arttırmaktır (Beele vd., Marijnissen ve Lieshout, 1999). Kaplama işlemi uygulandıktan sonra kaplama içerisinde çeşitli nedenlerden dolayı oluşan boşluk ve mikro çatlakların varlığı ısı iletkenliği düşürür (Cai, 2015). Diğer yandan her ne kadar boşluk sayısının az olması yapışma mukavemeti açısından ve termal şok/çevrim gibi hasarlara karşı dayanıklı olması yönünden avantaj sağlasa da TBC'ler de termal iletkenliğin artması kaplama sisteminin dayanıklılık açısından özelliklerine ters düşmektedir (Herman ve Shankar, 1987). Ancak kaplama sistemlerinin dayanıklılık yönünden termal iletkenliğin düşük yapışma mukavemetinin yüksek olması beklenir. Kaplamaların yapışma mukavemetini etkileyen faktörler şu şekilde sıralanabilir.

2.2.2.2 Yüzey Pürüzlülüğü

TBC'ler de yapışma mukavemetini etkileyen faktörler arasında genellikle en önemli parametre yüzey pürüzlülüğüdür. Yüzey pürüzlülüğü ile yapışma mukavemeti arasında bir doğru orantı gözlemlenmiştir (Tian, 2005). Diğer yandan pürüzlülüğün aşırı derece artması her zaman kaplamanın kalitesini arttıracak anlamına gelmemektedir. Yüzey pürüzlülüğü uygulanan işlemler sırasında basma kuvvetlerinin etkisiyle kaplamanın tokluğunu belli bir oranda artırır ve uygulanan spreyl işlemi sırasında tabancadan çıkan yüksek sıcaklık tozlarının ortam ile fiziksel etkileşimleri sonucunda kaplama içerisinde kalıntı gerilmeler artar ve yüzey pürüzlülüğünde bir azalma meydana gelir (Hsueh, 1999).

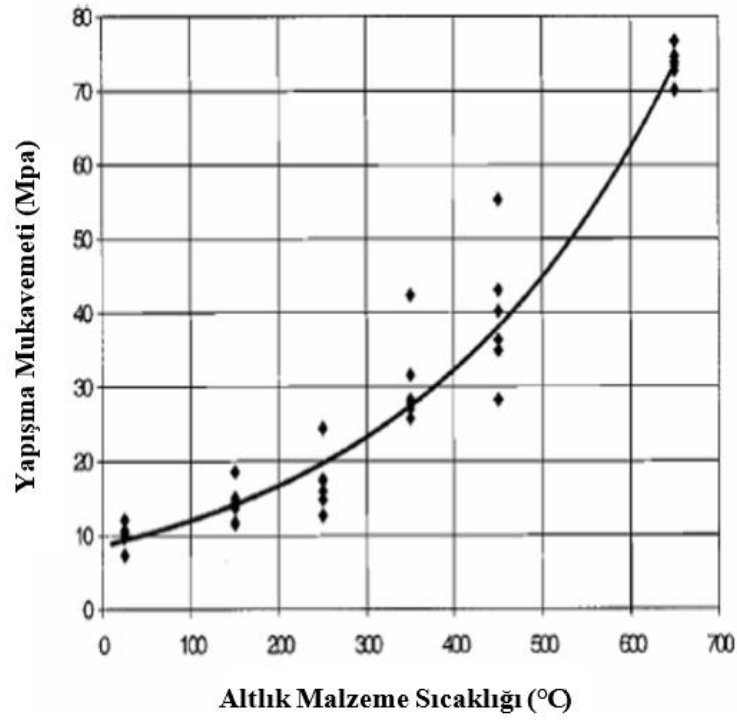
2.2.2.3 Toz Boyutu

Püskürtme sırasında tabancadan püskürtülen tozlar yüksek hızlarda kaplama yüzeyine çarptıktan sonra kaplama içerisinde sıkışarak reaksiyona girerler ve meydana gelen oksitli yapılar kaplamanın faz kararlığı, mikro yapısını ve kullanım şartlarına göre kullanım ömrünü önemli miktarda değiştirmektedir (Mcpherson, 1989). Kaplama yapısı içerisinde ya da yatay ve dikey boşluklarda meydana gelen oksitli bileşikler gevrek bir yapıda olup ve her oksitli bileşik kendi içerisinde sahip olduğu kalıntı gerilmelere neden olabileceğinden dolayı oluşabilecek kırılmalar, çatlaklar veya yapı bozulmasına neden olur (Chatterjee, 1993). Küçük tane boyutuna sahip toz malzemeler, büyük tane boyutuna sahip toz malzemelere göre daha hızlı oksitlenirler. Küçük tane boyutuna sahip tozlar püskürtme sırasında partiküllerin havada asılı kaldığı sırada maruz kaldığı oksidasyon dolayı daha baskın yapıya dönüştükleri için partiküllerin toz boyutu ne kadar ufaldıkça oksitlerin kaplama

kompozisyona nüfuz etmesi o kadar artmaktadır. Toz boyutu ne kadar çok artarsa kaplamanın yapışma mukavemeti de doğru orantılı olarak artmaktadır (Lima ve Guilemany, 2007).

2.2.2.4 Altlık Malzeme Sıcaklığı

TBC sistemlerinde yapışma mukavemetini etkileyen parametrelerden önemli olan bir diğeri ise altlık malzemenin sıcaklığıdır. Termal spreyci kaplama işlemi uygulandığı esnada altlık malzeme sıcaklığını değiştirilmesi yüzeye çarparak ergimiş durumdaki partiküllerin şekillerini de değiştirebilir (Schulz ve Schmücker, 2000). Araştırmacı Pershin tarafından yapılan bir çalışmaya göre, 100°C altında bir sıcaklığa sahip bir altlık malzeme yüzeyine çökertilen eriyik damlacıklarının çoğunlukla düzensiz ve yuvarlak bir geometrik şekilden farklı olarak katılaştıklarını diğeri yandan, 150°C'nin üzerindeki bir sıcaklığa sahip altlık malzemenin üzerine gönderilip çökertilen eriyik damlacıklarının ise oldukça düzensiz ve neredeyse kusursuz geometrik daireler şeklinde katılaştığını gözlemlemiştir (Pershin, 2003). Ergimiş ya da yarı ergimiş olarak bulunan damlacıklar kaplamanın yapışma mukavemetini yani diğeri bir deyişle mekanik olarak kilitlenmesi açısından oldukça önemlidir. Altlık malzeme sıcaklığının artması yüzeyin ıslanabilir olmasını arttırır bu da katılaşmayı geciktirerek yüzey üzerinde bulunan pürüzlü kısımlarının arasına ergimiş ya da yarı ergimiş damlacıkların nüfuz etmesini kolaylaştırır (Bianchi, 1994). Nikel esaslı altlık malzemenin sıcaklığa bağlı olarak yapışma mukavemeti gösteren analiz Şekil 2.13'de verilmiştir.



Şekil 2.13: Nikel esaslı altlık malzemenin sıcaklığa bağlı olarak yapışma mukavemeti (Pershin, 2003).

Eriyik damlacıklarının kararlı geometrik daireler halinde katlaşılarak kaplama yapısı içerisinde ve kaplama yüzeyinde bulunan boşlukların içine penetre olarak yapıda bulunan boşluk oranı azalır böylelikle boşluk oranının süre ilerledikçe azalmasıyla daha dayanıklı kaplamalar elde edilir (Jadhav, 2006). Geometrik dairesel bir boyuta sahip olan damlacıkların yüzey alanları daha geniş oldukları için geniş bir alanda birbirleriyle bağlantı kurarak kaplama yüzeyine yayılırlar. Ayrıca altlık malzeme sıcaklığının artmasıyla adhezyon ve kohezyon olarak bilinen kuvvetler arasında adhezyon kuvveti daha ağır basmaya başlar ve eriyiklerin katılma süresi uzar ve böylelikle yüzey boşluklarını doldurma olasılıkları da artmış olur (Stokes, 2003).

2.3 Termal Bariyer Kaplama Sistemlerinde Karşılaşılan Hasar Mekanizmaları

Günümüzde endüstriyel olarak TBC sistemlerinin tam verimle kullanılamamasının nedeni TBC sistemlerinin dayanıklılık ve güvenilirlik anlamında kullanılma aşamasında meydana gelebilecek bir hataya maruz kalıp veya kalmamasının önceden tam olarak tespit edilememesidir (Dalkilic ve Tanatmis, 2009). Bunun sonucu olarak TBC sistemlerinde

meydana gelebilecek bütün hasar mekanizmalarının temellerinin anlaşılması gerekli kılınmaktadır. Şekil 2.14’de gaz türbin bıçağında yüksek sıcaklık etkisine maruz kalmış türbin bıçağının hasarı gösterilmiştir.



Şekil 2.14: Yüksek sıcaklık etkisine maruz kalmış gaz türbin bıçağının hasarı (Stolle, 2009).

TBC’ler de servis hasarı olarak bilinen yüksek sıcaklıkların etkisiyle malzeme yüzeyinde meydana gelen hasar standart olarak seramik esaslı üst kaplamanın yüzeyden ayrılması ya da aşınması şeklinde oluşmaktadır (Gell, 1999). TBC sistemlerinde seramik üst kaplama ve bağ kaplama arasında meydana gelen stresler ve kalıntı gerilmeler nedeniyle hasar daima kaplamanın yüzeyden kopması veya parçalanması şeklinde ortaya çıkar (Evans, 2011). Diğer yandan bu hasar mekanizmaları genellikle bağ kaplama ile seramik üst kaplama arasında bulunan TGO tabakasının aşınması ya da korozyona uğraması durumunda ortaya çıkar (Rabiei ve Evans, 2000). Bu oksit tabakası kaplamanın sürekli maruz kaldığı termal çevrimler içerisinde genişleyerek kaplamanın kalınlığını arttırmaya başlar. Oksit tabakası büyüyerek (7-12µm) gibi değerlere geldiğinde kaplama malzemesinin en zayıf noktasını oluşturur. TBC sistemlerinde kaplamanın yüzeyden ayrılmasına neden olan TGO tabakasının kalınlığı maksimum (10µm)’nin üstüne çıkmaması gerekir (Martena, 2006). Reaksiyon süresince bağ kaplamada gelişmeyi sürdüren TGO tabakası zamanla alaşımın kimyasal kompozisyonunda bulunan Al tükenir ve bunun neticesi olarak Al_2O_3 yerine fiziksel form olarak oksit tabakasına benzeyen Ni ve Co gibi elementlerle spinel olarak bilinen 3 ve daha fazla bileşikten oluşan amorf faz yapılarını oluşturur (Peters, 2001). Ancak bu fazlar kırılgan ve aynı zamanda sert bir yapıya sahip oldukları için TGO yapısının

içerisinde eser miktarda kalan Al_2O_3 rezervinin gittikçe azalıp tükenmesine neden olur. Oksitlenme başlarında ortamda bulunan Al_2O_3 yapısının fazla olması çatlak oluşumunu engelliyor iken şimdi ise çatlak oluşumu başlatır. Zamanla çatlak ilerleyerek hasar oluşumunu gerçekleştirir (Dalkılıç, 2007).

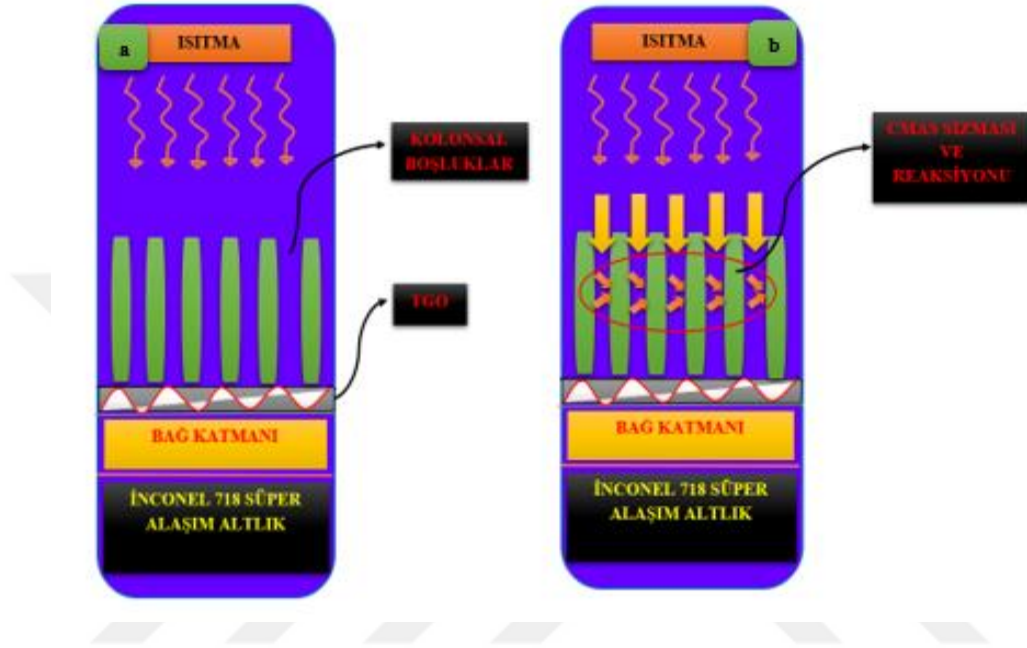
2.3.1 Oksidasyon

TBC'lerin gözenekli yapıda olması kaçınılmazı mümkün olmayan bir durumdur. Yüksek oranda gözenekli yapıya sahip bir kaplamada ise üst kaplama ile bağ kaplama arasında oluşan Al_2O_3 içerikli TGO tabakası oluşum beraberinde oksidasyon oluşumunu da beraberinde getirecektir. Bu oksit yapısında bulunan Al elementi oksijen afinitesi yüksek olduğundan dolayı oksijenin kaplama içerisine aşırı miktarda nüfuz etmesi oksidasyonun oluşum hızının da artmasına neden olur (Zhang, 2006). Daha sonra ise yapı içerisinde bulunan Al difüzyona uğrayarak TGO tabakasının belirginleşmesine ve kalınlaşmasına neden olacaktır (Schulz, 2001). TGO yapısındaki Al rezervi tükenmeye başladığında ise α - Al_2O_3 yapısı bozulacak ve yapıda karışık oksitler meydana gelecektir (Bohna, 2017). Karışık oksitlerden dolayı oluşan gerilmeler çatlak oluşumunu ve ilerlemesini neden olacaktır (Ali vd., Song ve Xiao, 2002). Bağ kaplamanın oksidasyona uğramasına neden olan bir diğer durum ise seramik esaslı üst kaplamadır. Seramik malzemelerinin tercih edilmesinin nedeni korozif ortamlarda yüksek sıcaklıklara kadar belirli mekanik özelliklerini koruyabilmesidir. (Zhong, 2009). Ancak artan servis sıcaklıkları esnasında kaplama yapısı içerisinde mikro boyutta çatlaklar oluşur ve bu çatlaklardan oksijen geçişi olmaya başlar ve bir TGO tabakasının oluşumu gözlemlenir (Spitsberg ve More, 2006). Zaman geçtikçe artan servis sıcaklıklarında Al tükenmeye başlar ve θ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 polimorfik bir dönüşüm gerçekleştirerek kaplama içerisindeki gerilimi arttırarak bu oksit tabakasının ayrılmasına neden olur (Chen, 2007).

2.3.2 CaO-MgO- Al_2O_3 - SiO_2 (CMAS) Etkisi

TBC'lerin kullanıldığı gaz türbin motorlarının sıcak bileşenleri olan türbin bıçakları ile yüksek sıcaklıklarda kimyasal tepkimeye giren CaO-MgO- Al_2O_3 - SiO_2 (CMAS) etkisi olarak bilinen bir hasar mekanizması vardır. Bu oluşum atmosferde bulunan silisli mineraller ve toz gibi partiküllerin türbinlerin çalıştığı servis sıcaklıkları esnasında türbin kanatçıkların

içerisinde ki yitriya elementi bitene kadar yüzeye yitriya elementini çıkarır ve meta stabil olarak bulunan ZrO_2 içerisindeki yitriya rezervi bittiği zaman tetragonal ZrO_2 'ya dönüşür ve soğutma işlemi başladığında ise tetragonal ZrO_2 mono klinik ZrO_2 fazına doğru allotropik dönüşüm yaparak hacim (%4-6) artarak bir genleşme meydana gelir (Mohan, 2009). CMAS atağı hasar mekanizması Şekil 2.16'da gösterilmiştir.



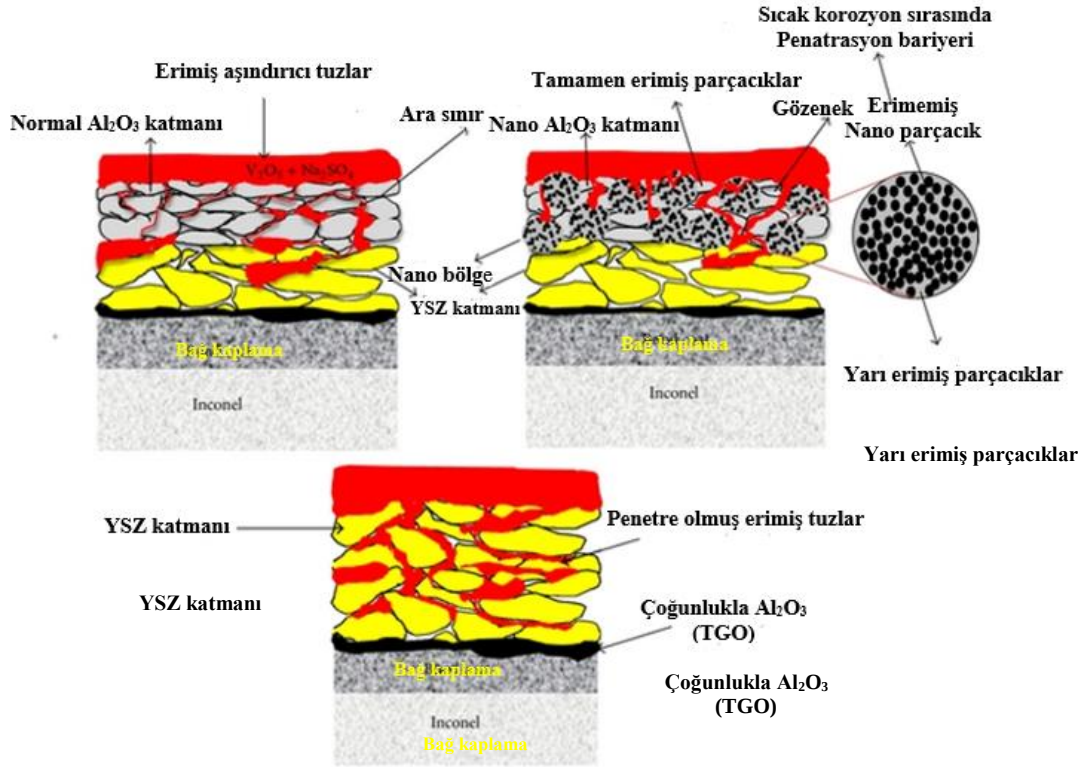
Şekil 2.16: CMAS Hasar Mekanizması (a) CMAS atağı öncesi (b) CMAS atağı sonrası

CMAS hasar oluşum etkisi TBC sistemlerinde iki şekilde hasar gerçekleştirir. Birinci hasar olarak EB-PVD yöntemiyle kaplanan türbin bıçakları ve kanat ucu gibi yüksek sıcaklığa maruz kalan malzemelerde CMAS, TBC'lerin kolonsal boşluklarından eriyerek içeriye penetre olur ve servis sıcaklığının soğuması sonrasında bu çökeltiler TBC'lerin bozulmasına ve parçalanmasına yol açar (Peng, 2012). İkinci hasar olarak üst kaplamanın içerisinde aşınma ile birlikte çatlaklar gelişebilir ve servis sırasında TBC'nin hasara uğramasına yol açabilir (Borom ve Johnson, 1996). Bu hasar ise termo-mekanik olarak adlandırılır ve ciddi derecede etkili bir hasardır. CMAS etkisi yaklaşık olarak $1200^{\circ}C$ - $1400^{\circ}C$ 'de YSZ ile tepkimeye girerek üst katmandan sızarak termo-mekanik hasara neden olur (Mahade, 2016).

2.3.3 Sıcak Korozyon

Gelişen teknolojiyle birlikte havacılık ve uzay endüstrisinde yüksek sıcaklığa karşı yüksek mukavemet, yüksek korozyon direnci, yüksek sertlik gibi özelliklere sahip malzemeler

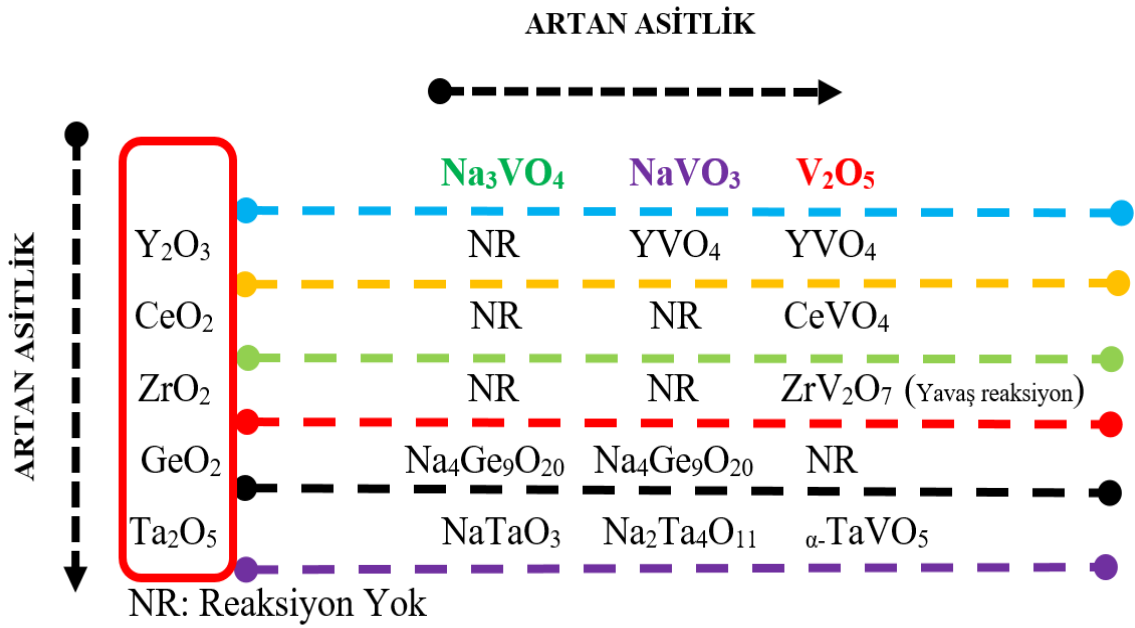
geliştirilmeye başlanılmıştır ve bu malzemelerin aralarında önde gelenlerden biriside TBC malzemeleridir. Bu kaplama malzemesinin en önemli yapısı genellikle üst kaplamada bulunan YSZ dir (Afrasiabi vd., Saremi ve Kobayashi, 2008). Havacılık endüstrisinde ise maliyet yüksek olduğu için yakıt olarak düşük maliyetli yakıtlar tercih edilmektedir. Bu yakıtların içerisinde ise istenmeyen türde birçok safsızlık (empürite) bulunur ve bu empüriteler servis sırasında artan sıcaklık ile birlikte ergime noktalarını geçerek ergimeye başlar ve kaplama malzemesi olan YSZ ile kimyasal reaksiyona girerek kaplamanın atmasına, aşınmasına veya bozulmasına neden olur (Jamali, 2014). Seramik kaplamadan başlayıp kaplama içerisine doğru devam eden bu hasar sıcak korozyon hasarı olarak isimlendirilmektedir (Park, 2005). Bu hasar mekanizmasının oluşmasını kısaca tanımlarsak, atmosferde bulunan tuzların yüksek korozyon ortamlarda çökerek eriyip seramik üst kaplamada bulunan çatlaklar ve boşluklardan penetre olduktan sonra sodyum (Na), vanadyum (V) ve kurşun (Pb) gibi elementlerin reaksiyona girerek seramik üst kaplamanın yapısını değiştirmesiyle oluşur (Saremi, 2007). Seramik üst kaplamanın sıcak korozyon nedeniyle bozulması iki şekilde olabilir. Birinci bozulma olarak kullanılan düşük maliyetli yakıt kirliliğinden dolayı Na, V ve Pb üst kaplama yüzeyinde bulunan YSZ ile tepkimeye girerek yüksek sıcaklıkta yapı içerisinde varlığı bilinen Y_2O_3 bileşiği ile reaksiyona girer (Liu, 2014). Bu sırada üst kaplamada bulunan ZrO_2 'nin tetragonal – mono klinik kafes dönüşümünü engelleyecek bir bileşik kalmadığından dolayı ZrO_2 kafes dönüşümünü gerçekleştirir ve bunun sonucunda hacimsel olarak (%3-5) oranında bir artış meydana gelir (Chen, 2011). Bu artış kaplamanın yapısını bozabilir. İkinci bozulma olarak ise P ve Na meydana gelen yakıt kirliliğinden dolayı ZrO_2 ile tepkimeye girer ve çalışma koşullarında yukarıda meydana gelen korozyon mekanizmalarını aktif ederek seramik kaplamanın yapısının bozulmasını neden olur (Jones, 1997). Sıcak korozyonun meydana gelmesinin nedeni yüzeyde bulunan genellikle sodyum sülfat (Na_2SO_4) tuzudur. SO_4 ve $NaCl$ ile tepkimeye girmesi sonucunda oluşan bu tuz üst katmanda oluşan sıcak korozyon mekanizmasını tetikler. Şekil 2.17'de standart bir TBC sıcak korozyon atağının şematik gösterimi gösterilmiştir.



Şekil 2.17: Standart bir TBC sisteminde sıcak korozyon atağı (Özgürlük, 2016).

Uçakların servis çalışma koşulları sırasında yüksek sıcaklıklara ulaşıldığında bu sıcaklıkların meydana geldiği odalar da sıcaklığın yükselmesiyle düşük kaliteli yakıttan gelen S ile atmosferden gelen NaCl bileşik oluştururlar. Bu bileşik yapıda ki fazla tuzun oksidasyona karşı direnci arttırdığı gözlemlenmiştir (Young, 2008). Yüksek sıcaklığa maruz kalan gaz türbin motorları ve türbin kanatçıkları hem içerisindeki soğutma mekanizmasıyla hem de atmosferde ki hava ile zamanla bir miktar soğumaktadır. Artan çalışma sıcaklıklarıyla birlikte yapıdaki Na_2SO_4 tuzunun arttığı bunun yanında farklı sülfatlarında arttığı gözlemlenmiştir (Bose, 2007). TBC'lerin maruz kaldığı sıcak korozyon etkisi 2 şekilde oluşmaktadır. Tip 1 olarak adlandırılan sıcak korozyon çeşidi 850°C - 950°C 'de sıcaklıklar arasında gerçekleştiği için yüksek sıcaklık da meydana gelir (Goward, 1998). Tip 1 korozyon çeşidinin oluşması kısaca şu şekilde tanımlanabilir; ilk olarak altlık da koruyucu kaplama görevi yapan Cr bir dizi reaksiyona girer. Yapıdaki Cr elementinin tükenmesiyle sıcak korozyonuna neden olan sodyum Na_2SO_4 genellikle atmosferik kirlilikte ve volkanik patlamalar sonucunda atmosfere salınan tozlar da yüksek miktarda bulunur. Diğer yandan bir empürite olarak bilinen V elementi 535°C gibi düşük ergime sıcaklığına sahip olması karışım içerisindeki sülfat oranına bağlıdır (Eliaz, 2002). Tip 2 sıcaklık korozyonu olarak

adlandırılan 650°C-800°C arasında gerçekleştiği için aynı zamanda düşük sıcaklık korozyonu da denilmektedir (Mévrel, 1989). Bu korozyon çeşidinde Na₂SO₄ ve CoSO₄ bileşiklerinin karışımı sonucunda 540°C'nin üzerinde ki sıcaklıklarda yüzeyde bir çukur korozyonu meydana getirir. Tip 2 sıcaklık korozyonun da Cr elementi önemli bir unsur durumundadır. Cr yapıda az olması ya da bitmesi durumunda oksit tabakasını koruyacak element olmadığından dolayı sıcak korozyon oluşması daha hızlı şekilde olacaktır (Bose, 2007). Şekil 2.18'de çeşitli seramik oksitlerin V elementi ile reaksiyonu sonucunda asitlik derecelerinin şematik gösterimi aşağıda şematik görünümü gösterilmiştir.

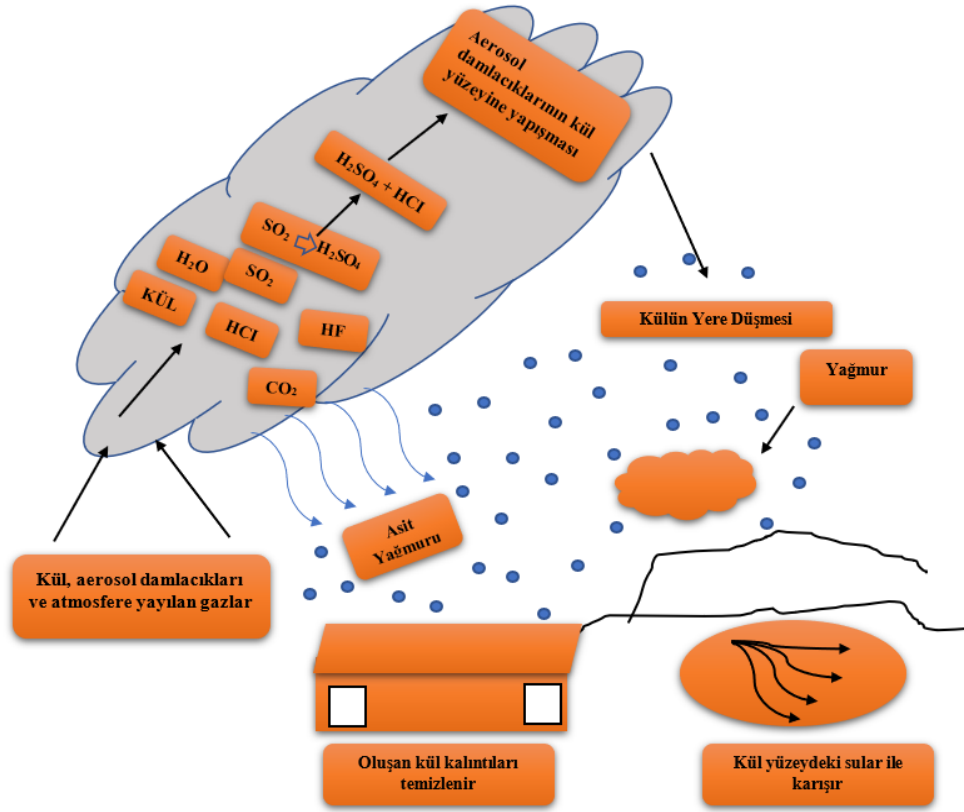


Şekil 2.18: Çeşitli seramik oksitlerin vanadyum ile reaksiyonu sonucunda asitlik dereceleri (Jones, 1986).

2.3.4 Volkanik Kül Birikimi ve Vermikülit Etkisi

Doğada meydana gelen çeşitli volkanik patlamalar sonucunda atmosfere dağılan kül hava akımlarıyla sürekli hareket halindedir ve hava araçlarının yüksek sıcaklıkta çalışan türbin kanatçıklarının yüzeyine yapışarak çeşitli reaksiyonlar gerçekleşerek ciddi zararlara neden olmaktadır (Song, 2016). Tarihe baktığımızda yaklaşık 100 adet uçağın volkanik kül birikimi etkisiyle hasara uğrayıp ciddi kayıplar verilmiştir (Roberts, 2010). Atmosferden yayılan kül birikiminin türbin kanatçıklarına verdiği zararlar çeşitli nedenlere bağlıdır ve bunlardan bir tanesi genellikle yüksek derecede oluşan hasar ve meydana gelen reaksiyonların hızını

arttıran sıcaklık etkenleridir. Günümüzde sürekli gelişerek ilerleyen teknolojik değişimler neticesinde daha gelişmiş modern hava araçları ve daha güçlü motorlar ortaya çıkmasıyla birlikte çalışma sıcaklıkları daha da çok artış göstermiştir (Perepezko, 2009). Bununla birlikte yüksek çalışma sıcaklıklarının oluşması motorların gücünü daha çok arttırmıştır. Bu artış sonucunda atmosferde bulunan volkanik kül birikimi 1200°C'ye yakın sıcaklıklara ulaşıldığında TBC sistemlerinin yüzeyine eriyerek yapışır bu yapışma sonucunda TBC sistemi içerisinde bir cam yatağının birikmesine neden olur ve içerisinden yüzeye doğru gaz çıkışına neden olur (Dean vd., Taltavull ve Clyne, 2016). Yapı içerisinde bir cam yatağı olarak biriken volkanik kül birikim yoğunluğunun ciddi derecede fazla olduğu durumlarda hava araçlarındaki türbin kanatçıkları ve bileşenlerinde motor arızası olarak bilinen katastrofik arıza meydana gelir (Langston ve Mech, 2010). Volkanik kül birikimi magma olarak bildiğimiz erimiş kayalardan çözülen gazlar su ile aniden buharlaşarak atmosfere çıkıp katılaşır. Ardından genişleyen gazlarda magma içerisinde bulunan kayaçlar patlatmaya başlar ve neticesinde bu patlama sonucunda volkanik küller meydana gelir (Pearson ve Brooker, 2020). Kül parçacıkları içerisinde çözünür bileşenlerinin oluşumunun şematik gösterimi Şekil 2.19'da gösterilmiştir.



Şekil 2.19: Kül parçacıklarının içerisindeki çözünür bileşenlerinin oluşumu (Chen ve Zhao, 2015).

Gaz türbin motorlarının yanma odalarında sıcaklığa ilk maruz kalan TBC sistemidir. Üst seramik kaplamanın kimyasal kompozisyonu genellikle Y_2O_3 ile stabilize edilmiş ağırlıkça %7YSZ bulunmaktadır (Krause, 2014). Motor bileşenlerinde en büyük hasarlar şu bölümlerde oluşur; kompresör kanatları, soğutma kanalları ve türbin nozul kanallarında meydana gelir (Grindle ve Burcham, 2003). Yüksek servis sıcaklıklarında volkanik kül birikimi etkisiyle aşınması motorun durmasına ve aracın itme kaybını düşürebilir. Volkanik kül birikimi yanma odasına girdiğinde yüksek sıcaklık sonucu eriyerek türbin kanatçıkları üzerinde birikebilir. Bu birikme Şekil 2.20’de gösterilmiştir.

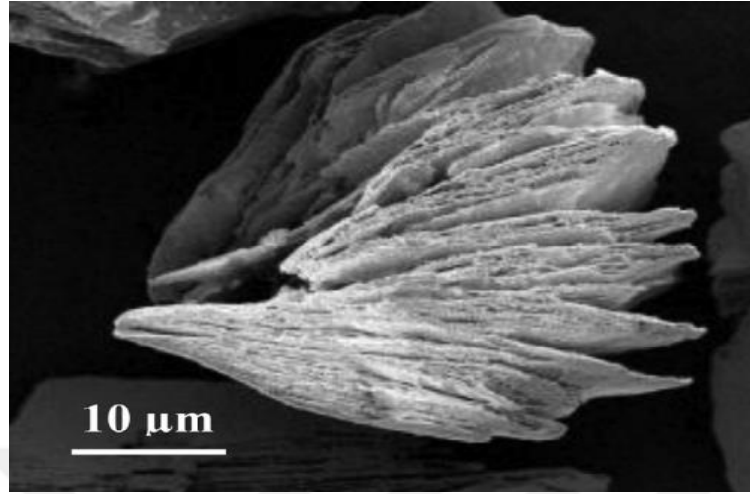


Şekil 2.20: Volkanik kül birikim etkisine maruz kalmış türbin bıçak kesiti (Chen ve Zhao, 2015).

Volkanik külün kaplama yüzeyini ıslatabilmesi ve kaplama yapısı içerisine infiltre olma davranışları standart olarak bilinen CMAS etkisi hasarından farklıdır. CMAS etkisi olarak birikme EB-PVD yöntemi ile kaplanmış seramik üst kaplamanın yapısında bulunan YSZ üzerine yaklaşık 1230°C-1240°C sıcaklıklarında etki eder. Diğer yandan volkanik kül birikimi için başlangıç sıcaklıkları daha düşüktür (Mechnich, 2011).

Ticari olarak sanayide vermikülit (VM) olarak bilinen tozlar atmosferde ve yerkürede bulunan silisli bileşiklere benzer bir kimyasal kompozisyona sahiptir (Ozgurluk, 2018). VM'in varlığı young modülüne göre modülün artmasını hızlandırıp bu modüle bağlı olarak üretilen kaplamalarda istenmeyen mikro yapısal değişiklere sebebiyet vermektedir (Yu, 2018). VM etkisi tıpkı CMAS etkisi hasar mekanizması gibi benzer kimyasal bir kompozisyon yapısına sahiptir. Çöl ortamlarında bulunan kum, çakıl, toz vb. partiküllerin atmosferdeki hava akımlarıyla taşınırken seyahat eden hava araçların sıcak bileşenleri olan türbin motor ve kanatçıklarının yüzeyine yapışır ve artan yüksek servis sıcaklıkları etkisiyle eriyerek kaplama içerisine sızar ve kaplamanın ömrünü azaltıcı yönde etki eder. VM'in ergime sıcaklığı yaklaşık 1200°C dir (Shinozaki, 2013). VM bir sulu silikat mineralidir ve sanayide çok miktarda kullanılmaktadır. VM'in kimyasal kompozisyonu ağırlıkça; O (%41,5), Si (%18,4), Mg (%8,8), Al (%8,7), Fe(%15,1), K(%3,6), Ca(%2,2), Ti(%1,7) şeklindedir (Ozgurluk, 2018). VM'in kimyasal kompozisyonundaki değişim fiziksel özelliklerindeki değişimden ileri gelmektedir. Ph:7 ve nötrdür. VM sudan ağır metal tuzlarının çıkarılması için gerekli materyallerin hazırlanmasında kullanılan güçlü bir iyon değişim özelliğine sahiptir (Friedman, 1994). Yüzeyi sinterlenmiş VM'in SEM görüntüsü

Şekil 2.21'de gösterilmiştir. Düşük termal iletkenlik, düşük kütle yoğunluğu, yüksek refrakterlik özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılmaktadır.



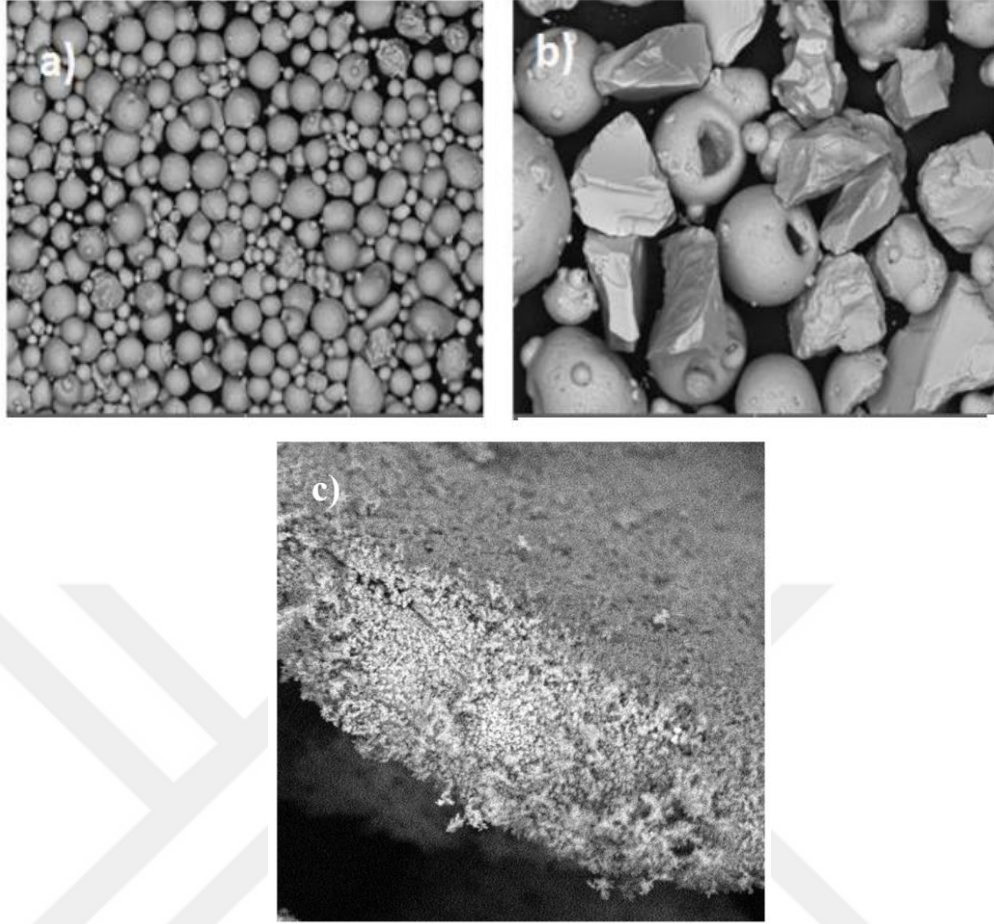
Şekil 2.21: Yüzeyi sinterlenmiş bir vermikülit'in SEM görüntüsü (Rashad, 2016).

VM/CMAS hasar mekanizmaları oluşum mekanizmaları yakın olduğu için birbirlerini takip eden benzer olaylar meydana gelmektedir. TBC'ler de yüksek sıcaklıklarda Ca, Mg, Al, Si gibi katyonların yüzeyde ergiyerek birikmesi sonucunda VM etkisi gerçekleşmektedir. VM/YSZ etkileşimi ile termal çevrimler sırasında VM/YSZ arasındaki ısı genleşme farkı sonucu ve uzama toleransının azalmasıyla çatlaklar oluşur (Baig, 2014). VM tozları ve TBC malzemesi yüzeyini ıslatarak kolonsal boşlukların tamamının içine kapiler etki ile penetre olur. Soğuma sonrasında ise VM, katılaştığında penetre olduğu tabaka yüksek young modülüne erişir. VM tozlarının penetre olduğu bu bölgelerdeki boşluklar içerisine dağıldığında uzama toleransını düşerken, termal iletkenlik artmaktadır (Okada, 2008). VM tozları ve TBC sistemi etkileşimleri çoğunlukla yüksek basınçlı türbin kanadının en sıcak bölgelerinde görülür. Tetragonal ZrO_2 mono klinik ZrO_2 doğru allotropik dönüşüm gerçekleşir. Bu dönüşüm sonucu VM yapısı içerisindeki amorf fazlar gerilimi artırır ve TBC sisteminde yüzde %4-6 oranında hacimsel bir artış meydana gelir (Solaymani, 2018). CMAS/VM tozu arasında dikkat edilebilecek diğer önemli bir nokta ise 20° - 30° arasında belirgin bir şekilde bir amorf fazının olduğunun bilinmesidir (Shinozaki ve Clyne, 2013).

BÖLÜM 3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Vermikülit Tozunun ve Altlık Malzemenin Karakterizasyonu

Bu tez kapsamında, altlık malzeme olarak Ni esaslı bir süper alaşım olan Inconel 718 malzemesi kullanılmıştır. Inconel 718, yüksek korozyon direnci ve sürünme dayanımına sahip havacılık ve uzay endüstrisinde yüksek sıcaklık uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılan bir alaşımdır. Inconel 718 malzeme tel erozyon yöntemiyle kesilmiş ve 1 inç (25,4mm) çapında yuvarlak kesite ve 5mm yüksekliğine sahip parçalar üretilerek, numuneler hazır hale getirilmiştir. Bağ kaplamaların üretilmesinde, CoNiCrAlY (Amdry9951, Sulzer Metco) içerikli metal tozları HVOF tekniği kullanılarak yaklaşık 100 µm kalınlığındaki metalik bağ kaplamaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Bağ kaplama üretiminde kullanılan CoNiCrAlY toz malzemelerin lazer ile partikül boyut dağılımı analizi (Microtrack S3500 ISO 13320-1) marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. CoNiCrAlY toz malzemenin XRD ölçümleri CuK α radyasyonu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1'de deneysel çalışmalarda kullanılan tozların SEM mikro yapı görüntüleri (a,b) CoNiCrAlY tozu, (c) ise vermikülit tozu olarak gösterilmiştir. Bağ kaplamaların üretimi sonrasında, EB-PVD tekniği kullanılarak yaklaşık 300 µm kalınlığında seramik üst kaplamaların üretimi gerçekleştirilmiştir. EB-PVD ile üretimde, 68.5 mm çapında ve 40-50 mm aralığında bir yüksekliğe sahip yitriya ile stabilize edilmiş zirkonya (ZrO₂+%6-8Y₂O₃) (YSZ) seramik ingot malzemeleri kullanılmıştır. VM infiltrasyonu sonrası kaplamaların ara yüzeyinde oluşan, TGO tabakasına ait kalınlık hesaplamaları (Imagej pro plus) program kullanılarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan tozların SEM mikro yapı görüntüleri; (a,b) CoNiCrAlY tozu, (c) Vermikülit tozu

Inconel 718 süper alaşım altlıkların üzerine CoNiCrAlY bağ kaplamalar üretilmiştir. Kaplama işleminin öncesinde deneysel olarak uygulama yapılacak numunelerin, yüzeylerinde olması istenmeyen kalıntılardan (yağ, toz, kalıntı metal) temizlenerek standart bir pürüzlük değerine ulaşması ve kaplamanın yapışma mukavemetinin artmasının sağlanması amacıyla kumlama işlemi uygulanmıştır. Kumlama işlemi olarak, yaklaşık (10cm) mesafeden yatayla yaklaşık 75°'lik açı yapacak şekilde altlık malzemeler için ortalama (2-2.5bar) değerindeki basınçlı hava yardımı ile Al_2O_3 tozları püskürtülmüştür. Kaplama işlemlerinde sağlıklı olarak yürütülebilmesi için, yüzey pürüzlülük ölçüm işlemi sonrasında ve kaplama işlemlerinden önce numune yüzeyleri etil alkol içerisinde ultrasonik temizleme yöntemi uygulanarak kaplama işlemlerine hazır hale getirilmiştir. Tablo 3.1'de ise TBC ile reaksiyonu sonucu VM tozunun ağırlıkça kimyasal kompozisyonu bununla birlikte Tablo 3.2'de ise Tipik bir Inconel 718 süper alaşım altlık malzemesinin ağırlıkça kimyasal kompozisyonu verilmiştir.

Tablo 3.1: Vermikülit tozunun ağırlıkça kimyasal kompozisyonu (%)

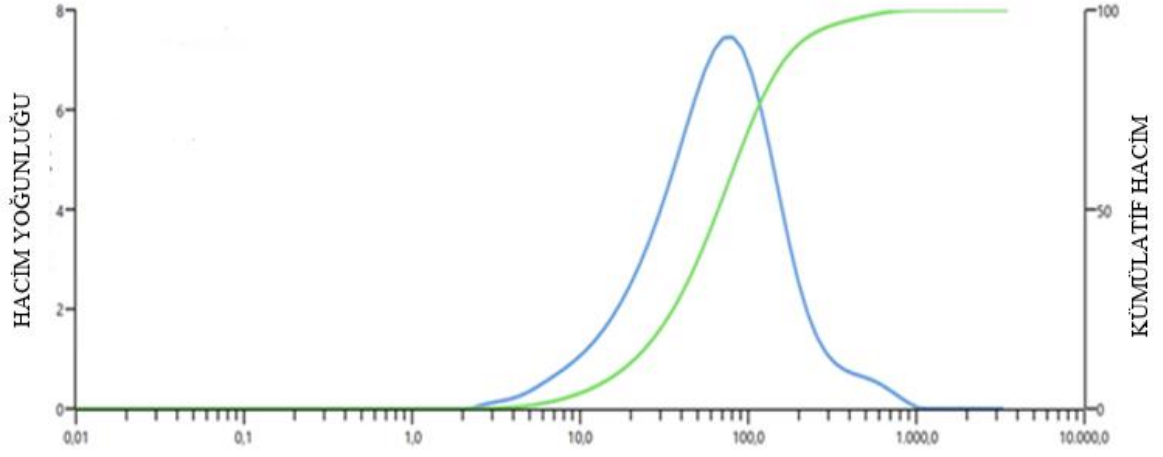
Mineral	Fe	O	Si	Mg	Al	Ca	K	Ti
Vermikülit	39,6	34,5	12,0	5,9	5,0	1,2	1,0	0,7

Tablo 3.2: Tipik bir Inconel 718 süper alaşımının ağırlıkça kimyasal kompozisyonu (%) (Karaoglanli,2014)

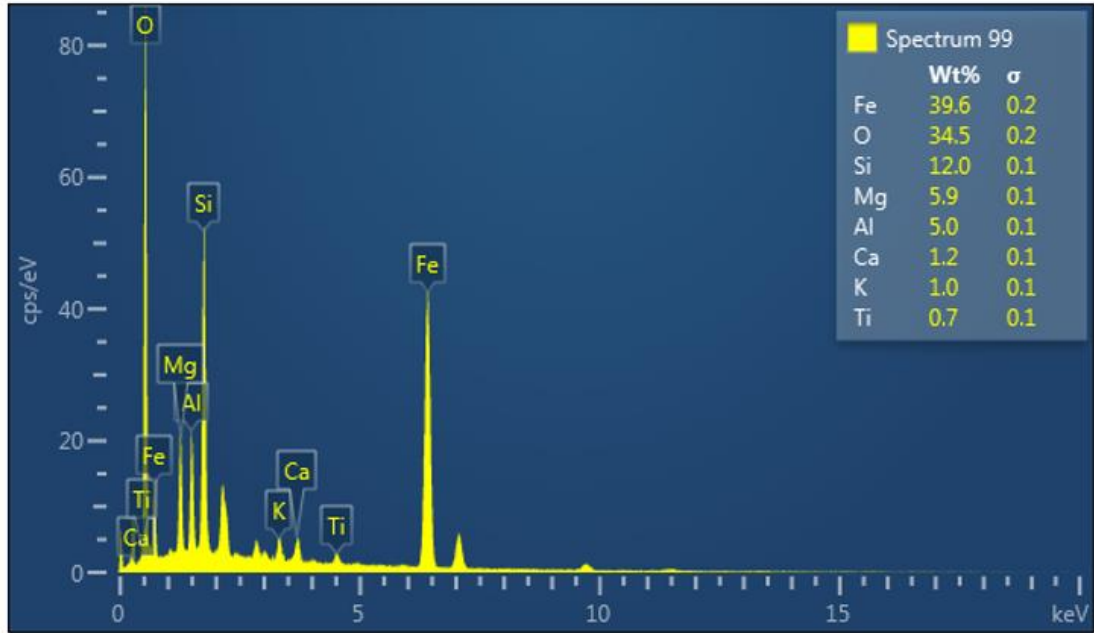
Tipik Bir Inconel 718 Süper Alaşımının Ağırlıkça Kimyasal Kompozisyonu					
Ni	Cr	Nb	Mo	Ti	Al
53.55	18.0	5.31	3.03	0.96	0.56
Co	Si	Cu	Mn	C	Fe
0.27	0.09	0.06	0.06	0.03	Kalan

3.2 Vermikülit Tozunun Partikül Boyut Dağılım ve EDS Analizleri

Ticari olarak elde edilen içerisinde CMAS minerallerini barındıran vermicülit tozuna öğütülme işlemine tabi tutulduktan sonra eleme işlemi yapılmıştır. Toz içeriğinin belirlenebilmesi için eleme işleminin ardından VM tozu sırasıyla EDS analizine ve partikül boyut dağılımı analizine tabi tutulmuştur. EDS analizi ve boyut dağılım analizi için Bartın Üniversitesi Araştırma laboratuvarındaki SEM (TESCAN MAIA3 XMU) cihazı ve partikül boyut dağılım test cihazı Malvern Mastersizer 3000 kullanılmıştır. Elde edilen test sonuçlarında Şekil 3.2'de vermicülit tozunun tane büyüklüğü dağılımı ve Şekil 3.3'de ise EDS analizi gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Vermikülit tozunun tane büyüklüğü dağılımı eğrisi

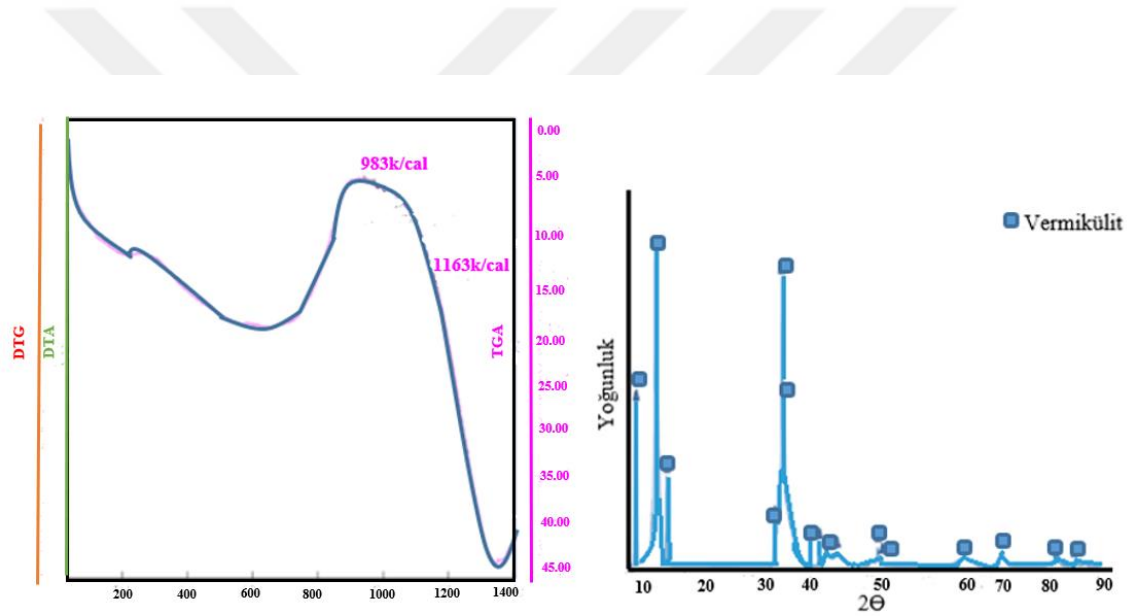


Şekil 3.3: Vermikülit tozunun EDS analizi

EDS analiz sonuçlarına göre toz içerisinde Si, Fe, Mg ve Al'dan oldukça fazla miktarda olduğu Ti ve K'dan ise eser miktarda olduğu görülmüştür. Partikül boyut dağılımı test sonuçlarına göre de vermikülit tozlarının boyut dağılımı ortalama (66,3µm) olarak belirlenmiştir.

3.3 Vermikülit Tozunum Diferansiyel Tarama Kalorimetresi ve X-Işını Kırınım Şekli

Boyut dağılımı ve kimyasal bileşimlerinin belirlenmesinden sonra da vermikülit tozunun faz dağılımı, camsı geçiş sıcaklığı ve ergime sıcaklıklarının belirlenmesi gerekmiştir. Bu sebepten dolayı toz parçacıkları XRD analizine ve DSC analizine tabi tutulmuştur. Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarındaki test cihazlarından elde edilen sonuçlar şekil 3.4'de vermikülit tozunun (a) DTA analizi ve (b) XRD analizi olmak üzere gösterilmiştir. Sonuçlara göre toz bileşiminin camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık olarak $\sim 983^{\circ}\text{C}$ ergime sıcaklığı ise yaklaşık olarak 1163°C olduğu, XRD sonuçlarına göre de faz dağılımının %100 vermikülit fazı olduğu belirlenmiştir.



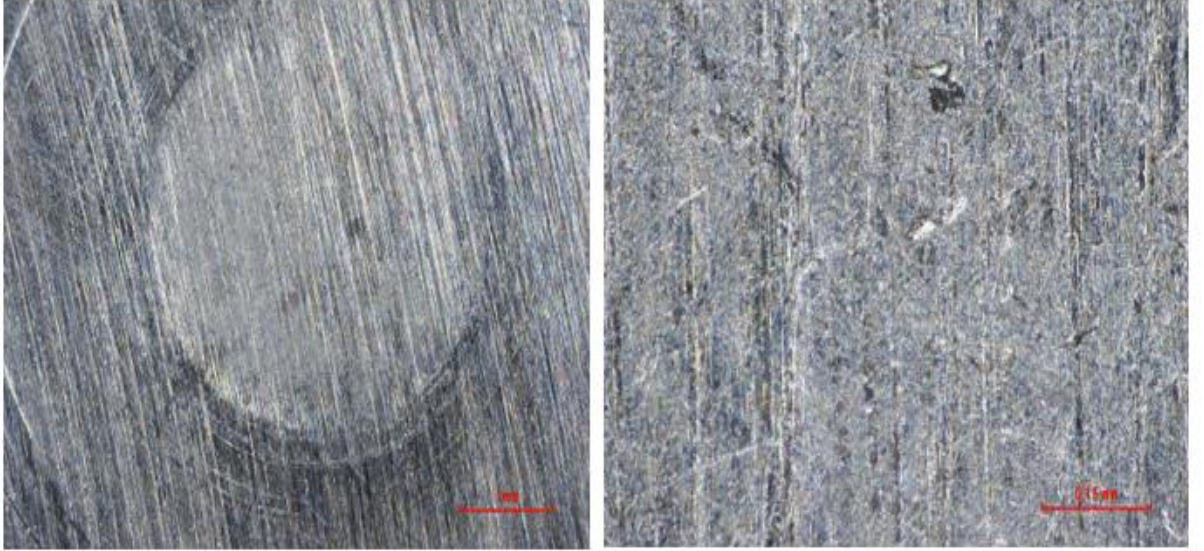
Şekil 3.4: Vermikülit tozunun (a) DTA analizi ve (b) XRD analizi

BÖLÜM 4 BULGULAR VE TARTIŞMA

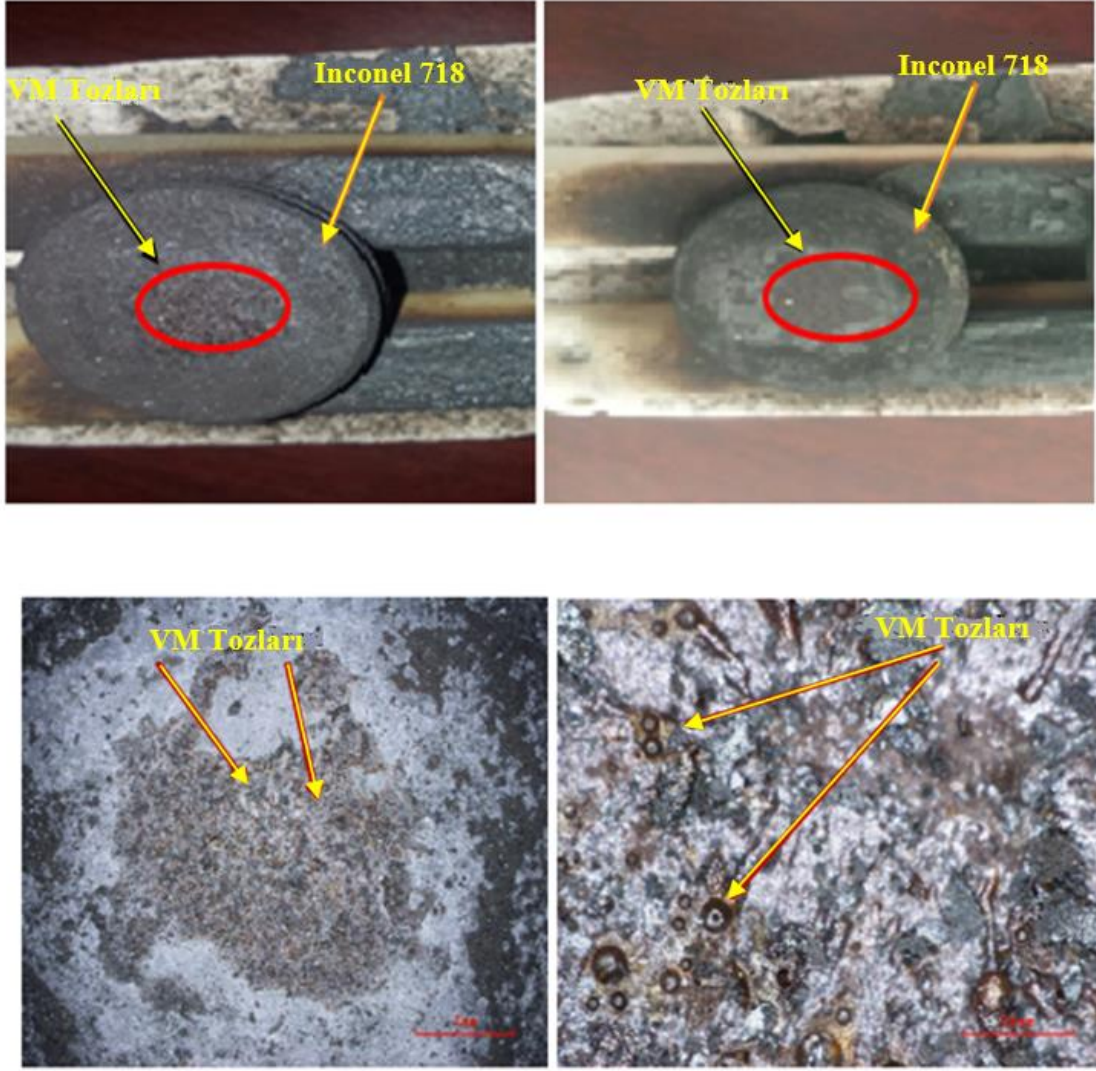
4.1 TBC Numunelerinin Mikroyapısal İncelenmesi

4.1.1 Altlık Malzemenin Mikroyapısal Karakterizasyonu

Süper alaşım altlık malzeme olan Inconel-718 üzerine (10mg) vermikülit tozu ve yapışmasını arttırmak için (1mg) etanol (C_2H_5OH) damlatılarak $1225^{\circ}C$ 'de 4 saatlik çevrime tabi tutulmuştur. Şekil 4.1'de kaplamasız Inconel-718 altlık malzemeye ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu öncesi stereo mikroskop yüzey görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 4.2'de kaplamasız Inconel-718 altlık malzemeye ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası stereo mikroskop yüzey görüntüleri gösterilmiştir. VM infiltrasyonu sonrası altlık malzeme metalik esaslı olduğundan artan sıcaklıkla yüzeye doğru genleşmeye çalışmıştır ancak yüzeyde bulunan VM tozları ile arasındaki termal genleşme uyumsuzluğu ve yapı içerisinde amorf fazlarının oluşumundan dolayı gerilim artmış ve altlık malzeme yüzeyinde VM tozları baloncuk şeklini alarak hasar oluşturmuştur.

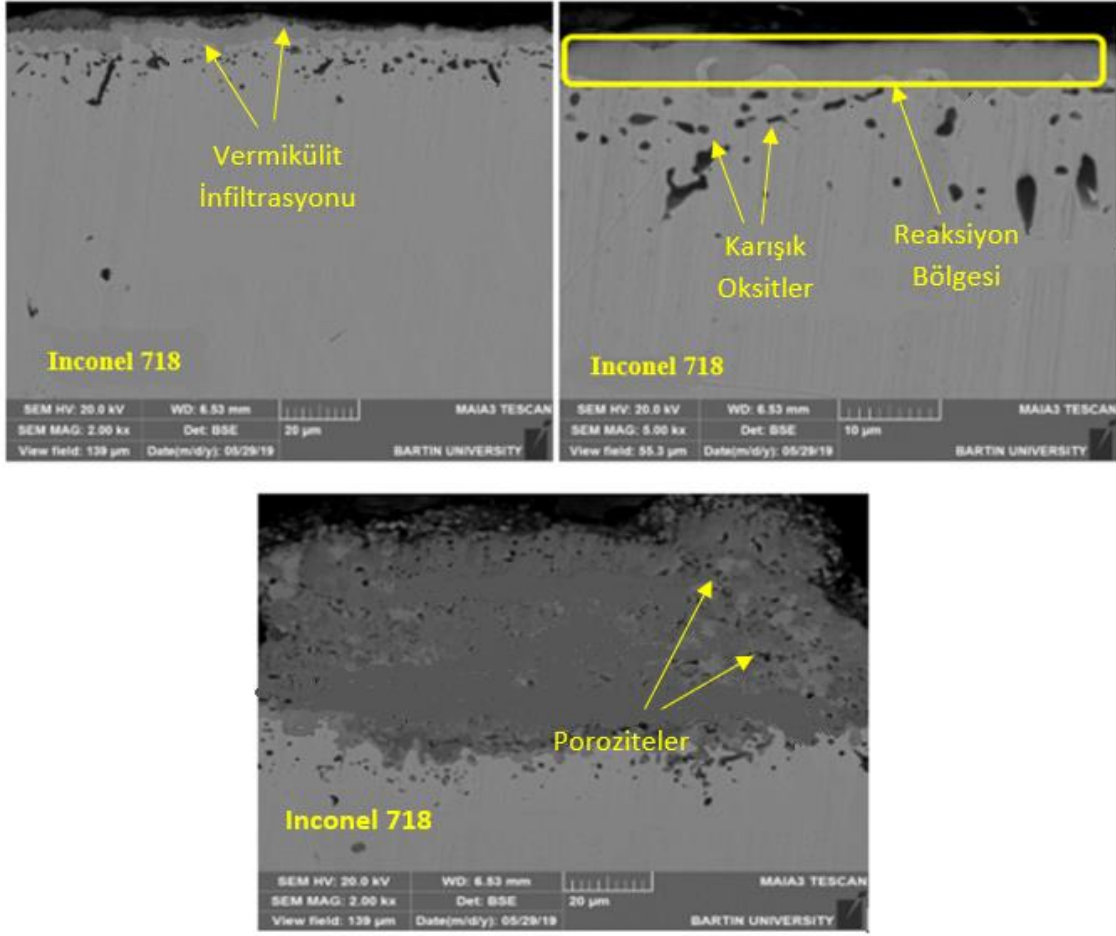


Şekil 4.1: Kaplamasız Inconel-718 altlık malzemeye ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu öncesi stereo mikroskop yüzey görüntüleri.



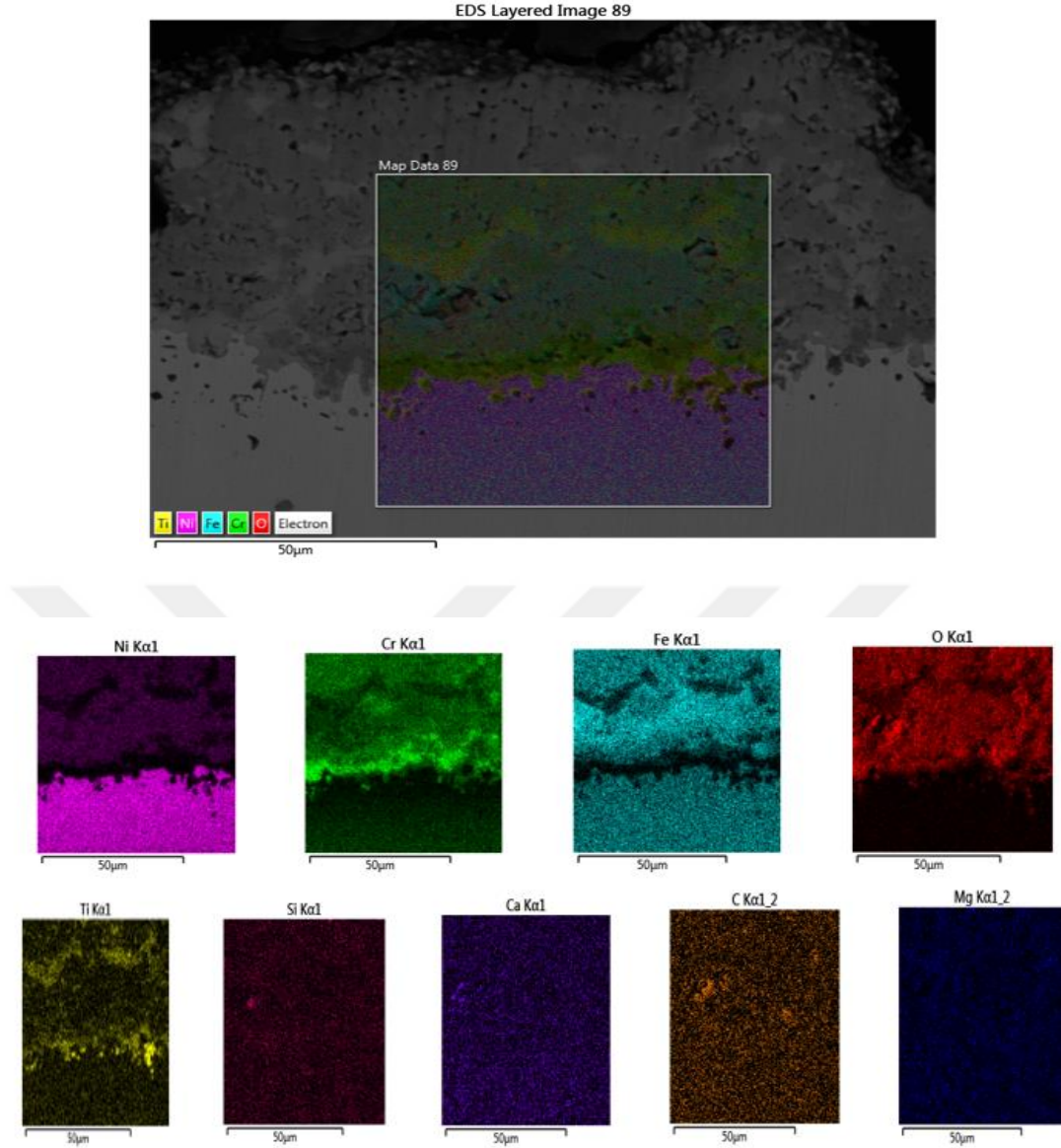
Şekil 4.2: Kaplamasız Inconel-718 altlık malzemeye ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası stereo mikroskop yüzey görüntüleri.

1225°C`de 4 saatlik çevrim sonucunda kaplamasız Inconel-718 yüzeyine (10mg) VM konulmuş ve tozun yüzeye yapışması için (1mg) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH damlatılmıştır. Kaplamasız Inconel-718 altlık malzemeye ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası stereo mikroskop yüzey görüntüleri Şekil 4.3`de gösterilmiştir. Verilen SEM görüntülerinde 1225°C`de 4 saat çevrim sonucunda VM altlık malzeme yüzeyine sızmış ve yüzeyin daha derinlerine bakıldığında karışık oksitler meydana gelmiştir. Aynı şekilde yine altlık yüzeyinde poroziteler oluşmuştur.



Şekil 4.3: Kaplamasız Inconel-718 altlık malzemeye ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM ara yüzey görüntüsü.

Şekil 4.4'de ise kaplamasız Inconel-718 altlık malzemeye ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM/EDS analizi gösterilmiştir. Elementel haritalama analizinden de anlaşıldığı üzere nikel esaslı süper alaşım malzemesi olan kaplamasız Inconel-718 yüzeyine vermikülit kademeli olarak penetre olmuş ve hasar meydana gelmiştir. Ayrıca VM'in kimyasal yapısında bulunan Mg, Ca, Al, Si gibi elementlerin varlığı anlaşılmış ve Inconel-718'in kimyasal yapısındaki bileşikler ile reaksiyona girerek karışık oksitler ve spinel bileşikler oluşturmuştur. Bununla birlikte altlık malzemenin nikel esaslı bir süper alaşım olduğu gösterilmiştir.

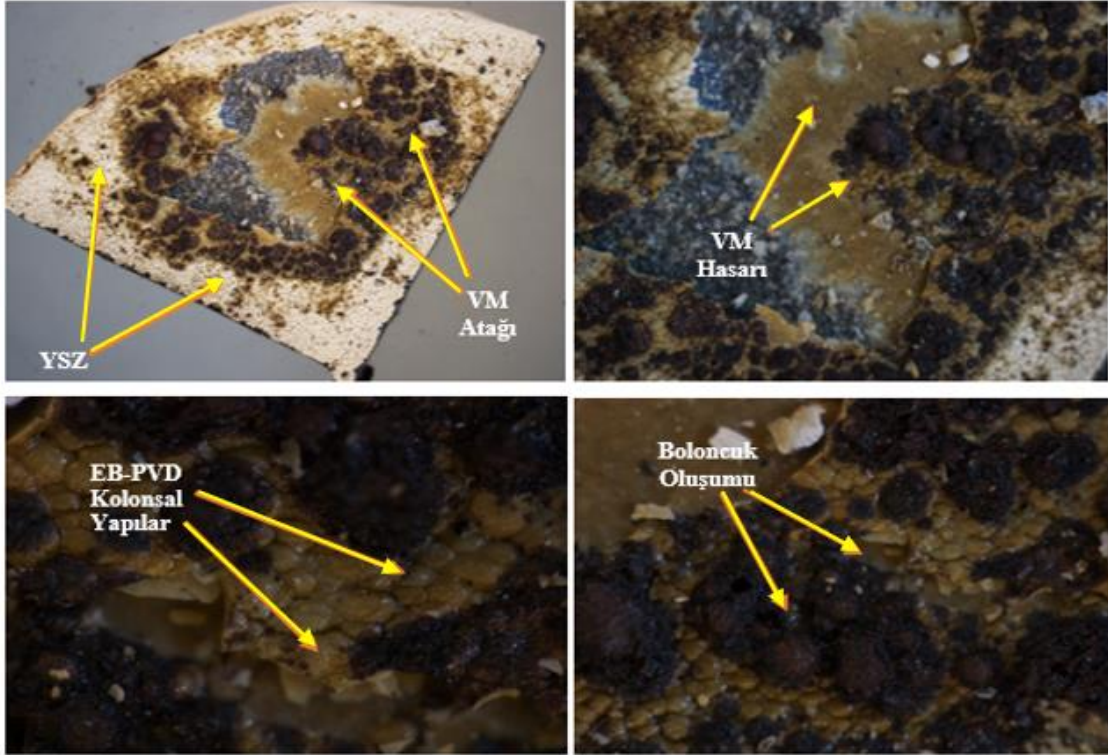


Şekil 4.4: Kaplamasız Inconel-718 altlık malzemeye ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM/EDS analizi.

4.1.2 1225°C`de 4 Saatlik Çevrim Sonucu HVOF Bağ ve EB-PVD Üst Kaplama YSZ/VM İnfiltrasyonu Sonrası Stereo Mikroskop Yüzey Görüntüsü

EB-PVD yöntemiyle üretilen kaplamalar, genellikle kolonsal yapılar içermektedir. Üst kaplama EB-PVD yöntemiyle üretilen YSZ yüzeye püskürtülmüştür. Üst kaplama üzerine ise (10mg) vermikülit ve tozun yüzeye iyice yapışması için tozun üzerine (1mg) C_2H_5OH uygulanarak tüp fırınına konulmuştur. Daha sonra tüp fırınında 1225°C`de 4 saatlik çevrim sonucunda numune fırından alınmış ve soğutulduktan sonra stereo mikroskobu kullanarak

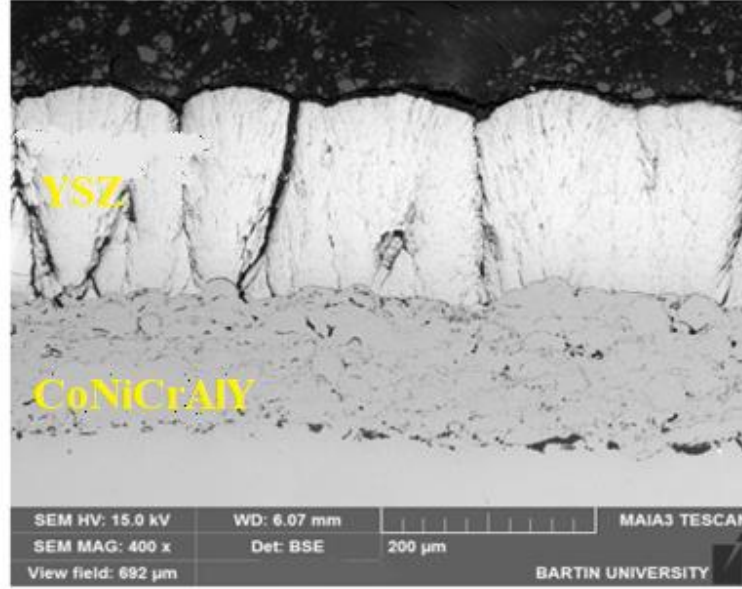
yüzeyden görüntüler alınmıştır. Şekil 4.5'de YSZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası stereo mikroskop yüzey görüntüleri gösterilmiştir. Gösterilen stereo mikroskop görüntüleri sonucunda YSZ yüzeyine VM ergiyerek sızmış ve ayrıca kaplama yüzeyinde bağ kaplama yapısı ve seramik yapı arasında termal genleşme uyumsuzluğundan dolayı VM tozları sıkışarak ZrO_2 'nin kafes dönüşümüne uğramasına neden olup kaplamayı hasara uğratmıştır.



Şekil 4.5: YSZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası stereo mikroskop yüzey görüntüleri.

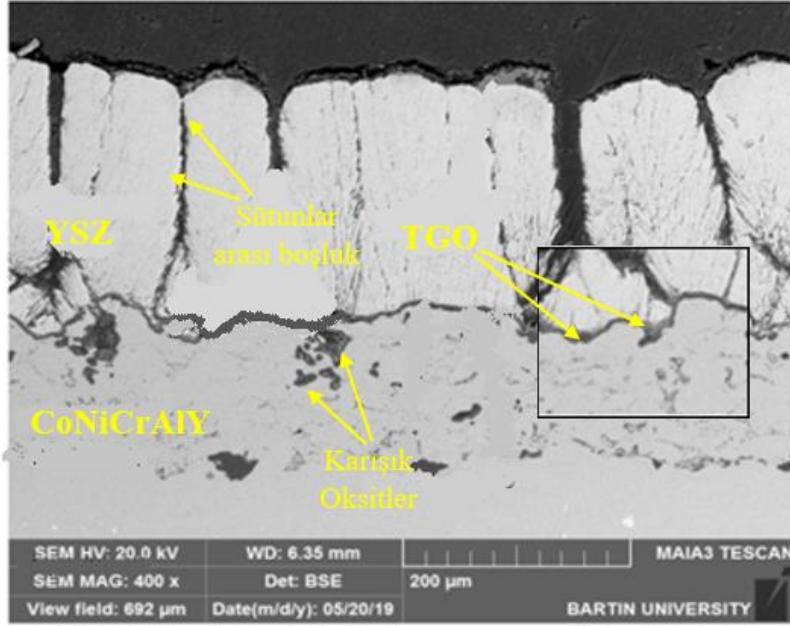
4.1.3 1225°C`de 4 Saatlik Çevrim Sonucu HVOF Bağ ve EB-PVD Üst Kaplama YSZ/VM SEM Ara Yüzey Görüntüleri

Şekil 4.6`da YSZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu öncesi SEM ara yüzey görüntüsü verilmiştir.



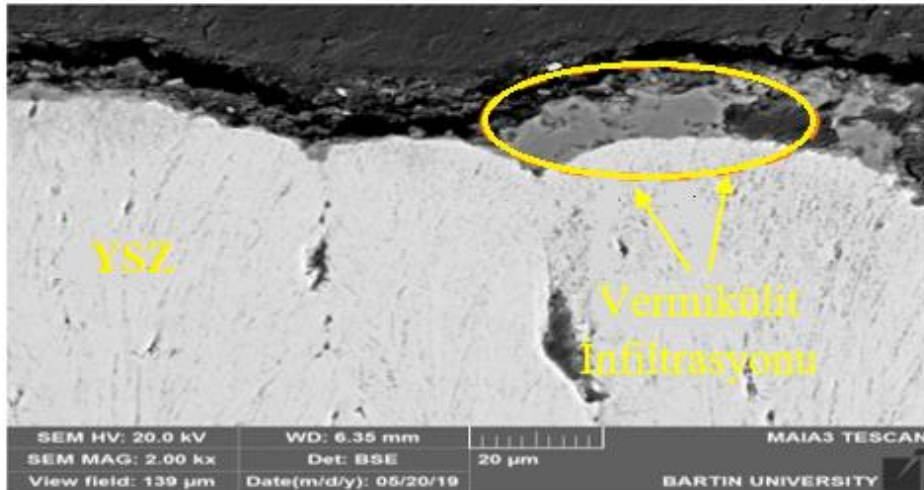
Şekil 4.6: YSZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu öncesi SEM ara yüzey görüntüsü.

1225°C`de 4 saatlik çevrim sonrasında YSZ yüzeyi ergimiş VM tozlarının etkisine maruz kalmıştır. TBC yapısının yüzeyi yüksek sıcaklıkta meydana gelen oksidasyona ve vermikülit tozlarının farklı sıcaklıklarda faz değişimlerinin etkisine maruz kalmıştır. Şekil 4.7`de YSZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası, SEM ara yüzey görüntüsü gösterilmiştir. Gösterilen SEM görüntüsünde ise yüksek sıcaklık etkisiyle oluşan TGO yapısının olduğu görülmektedir. Meydana gelen bu oksit yapısı üst seramik kaplama yüzeyindeki oksijenin kaplama içerisine gözeneklerde penetre olması sonucu bağ ve üst kaplama ara yüzeyin de numunenin boyutu boyunca oluşmuştur. Bağ kaplama içerisinde bulunan Al ellingham diyagramına göre oksijen afinitesi en yüksek olan metal olduğu için üst kaplamada oksidasyon etkisiyle kaplama içerisine doğru infiltre olarak oksijen ile hızlı reaksiyona girer ve reaksiyon sonucu Al_2O_3 bileşiğini oluşturarak bağ katman ile üst katman arasında bir TGO oluşumunu neden olur.

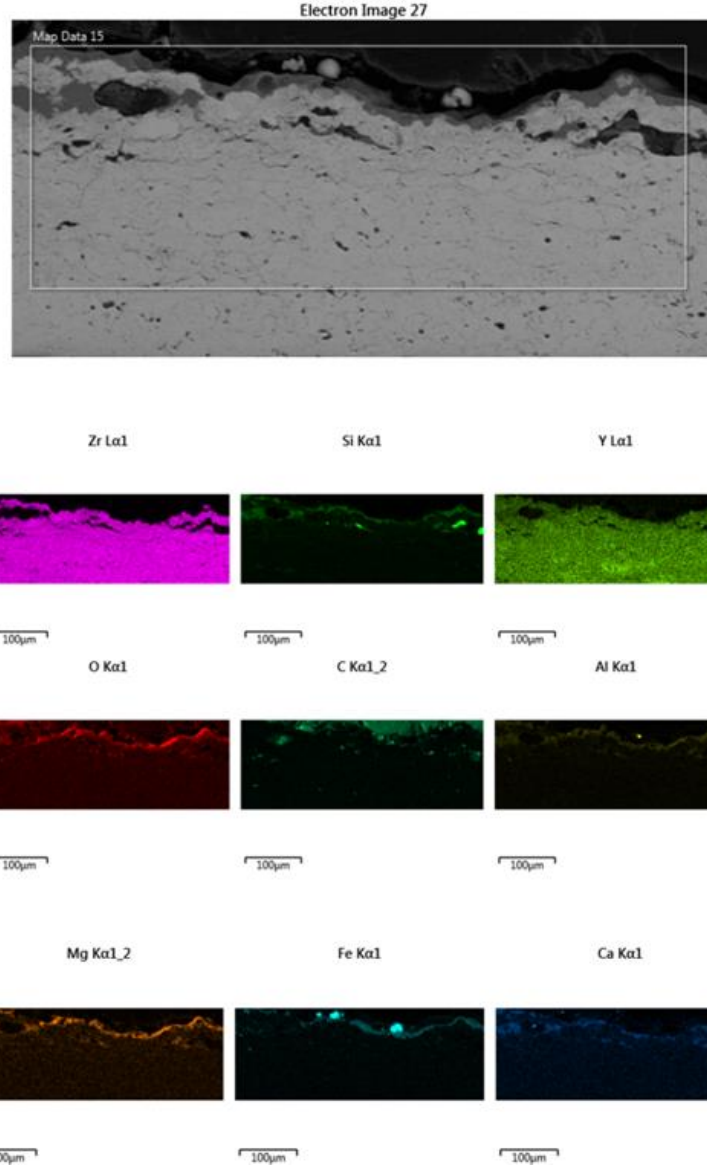


Şekil 4.7: YSZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM ara yüzey görüntüsü.

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da HVOF yöntemi kullanılarak üretilen CoNiCrAlY içerikli bağ katmanını ve EB-PVD tekniği ile üretilen YSZ TBC sistemine ait üst kaplamanın Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası sırasıyla SEM ara yüzey görüntüsü ve EDS analizi verilmiştir.



Şekil 4.8: YSZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası 2.00 kx büyütmede SEM ara yüzey görüntüsü.

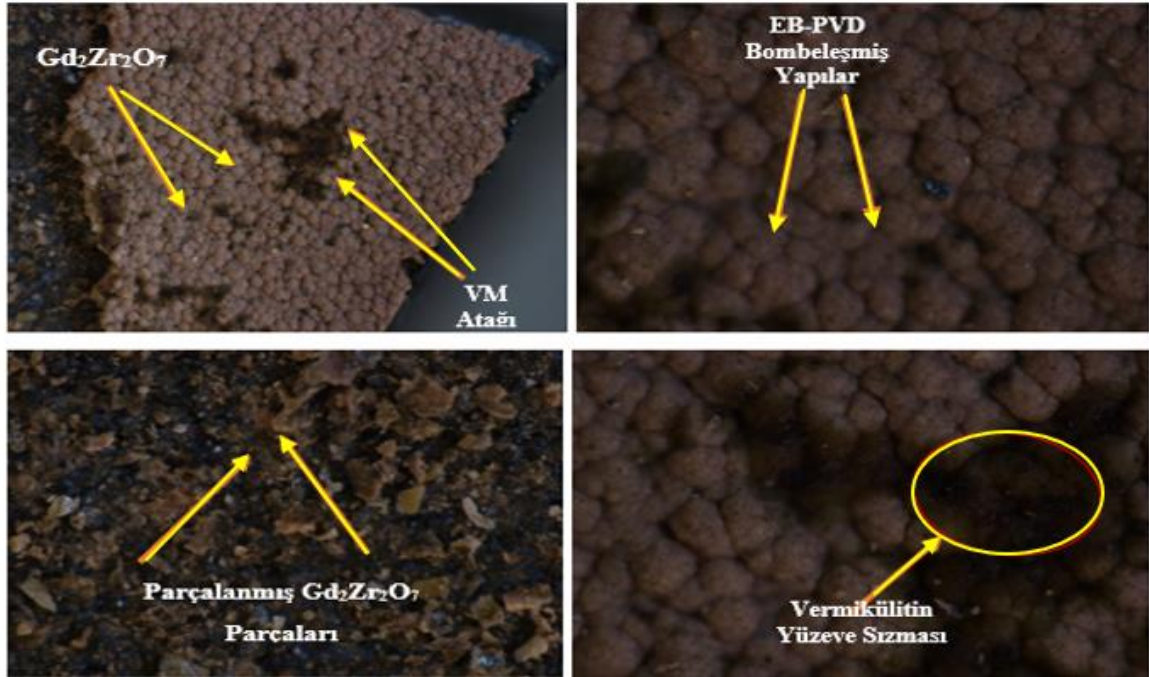


Şekil 4.9: YSZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM/EDS analizi.

Elementel haritalama analizinden de anlaşıldığı üzere TBC kaplama yüzeyinde yeni elementlerin oluştuğu görülmektedir. Özellikle VM kimyasal yapısında bulunan Ca, Mg, Al, Si bağ kaplama ve üst kaplama ile reaksiyona girerek seramik yüzeyde bir VM atağının gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Bunun yanında üst kaplama ve bağ kaplama arasında oluşan TGO tabakasının belirginleşmesi ve kalınlaşması vermikülit atağı sırasında bileşimde bulunan Al elementinin oksijen ile reaksiyona girme isteği ve oksidasyon mekanizma hızının da yüksek olması bu kalınlaşmayı daha da çok arttırmıştır.

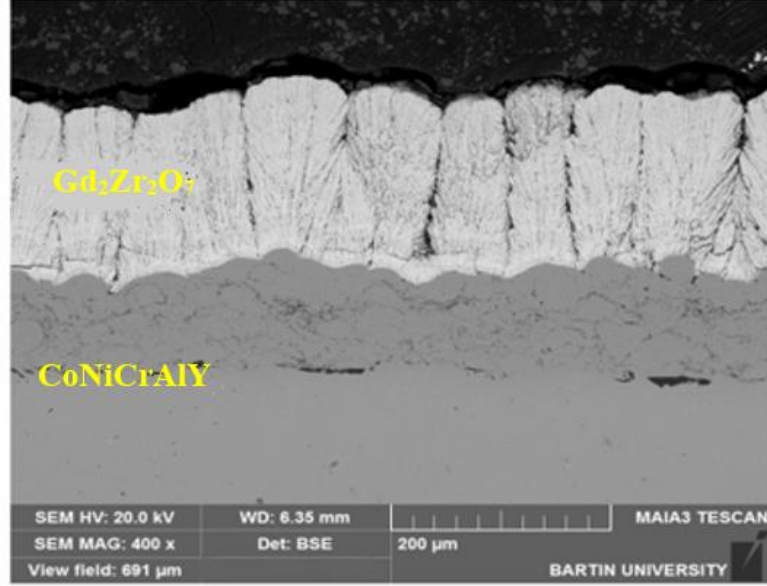
4.1.4 1225°C'de 4 Saatlik Çevrim Sonucu HVOF Bağ ve EB-PVD Üst Kaplama $Gd_2Zr_2O_7$ /VM İnfiltrasyonu Sonrası SEM ve Stereo Görüntüsü

1225°C'de 4 saatlik çevrim sonucu HVOF Bağ ve EB-PVD Üst Kaplama $Gd_2Zr_2O_7$ /VM ile reaksiyona girmiş ve reaksiyon sonucu kaplama yüzeyinin rengi beyazdan pembemsi bir yapıya dönüşmesi VM yapısının numune yüzeyine infiltre olduğunu ve numune ile reaksiyona girdiğini göstermektedir. Şekil 4.10'da GZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası stereo mikroskop yüzey görüntüleri verilmiştir. İncelenen stereo mikroskop görüntülerinde ise, EB-PVD yöntemi ile yapılan üst seramik kaplama yüzeyinin %80' ini parçalanmıştır. Yani $Gd_2Zr_2O_7$ tek başına VM atağına karşı etkili olamadığı anlaşılmıştır. Ayrıca kaplama yüzeyinin bombeleşmiş bir şekilde şekil almasının sebebi üst yüzeyin EB-PVD yöntemiyle kaplama yapıldığının bir göstergesidir. Ayrıca Gd metalinin kırılma tokluğu ve yapışma mukavemeti düşük olması da kaplamanın parçalanmasına bir neden olabilir.



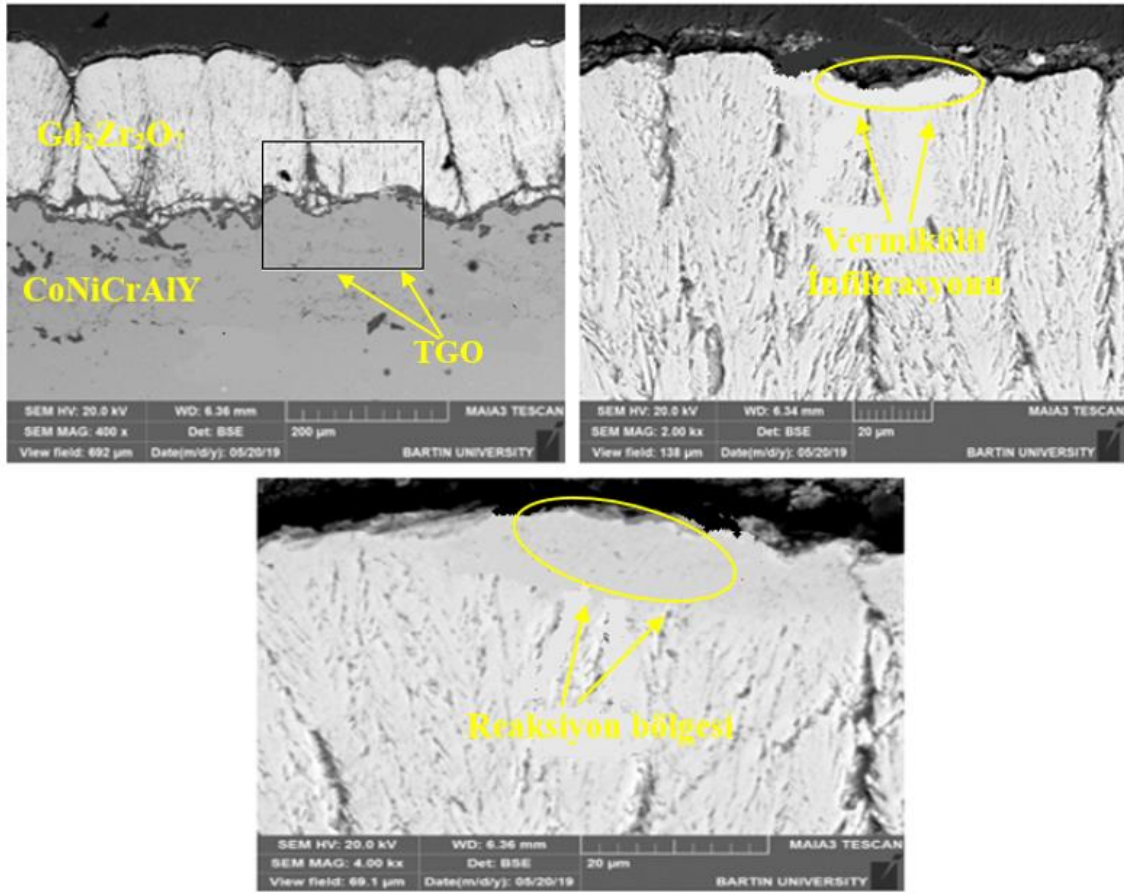
Şekil 4.10: GZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası stereo mikroskop yüzey görüntüleri.

Şekil 4.11`de GZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu öncesi SEM ara yüzey görüntüsü gösterilmiştir.



Şekil 4.11: GZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu öncesi SEM ara yüzey görüntüsü.

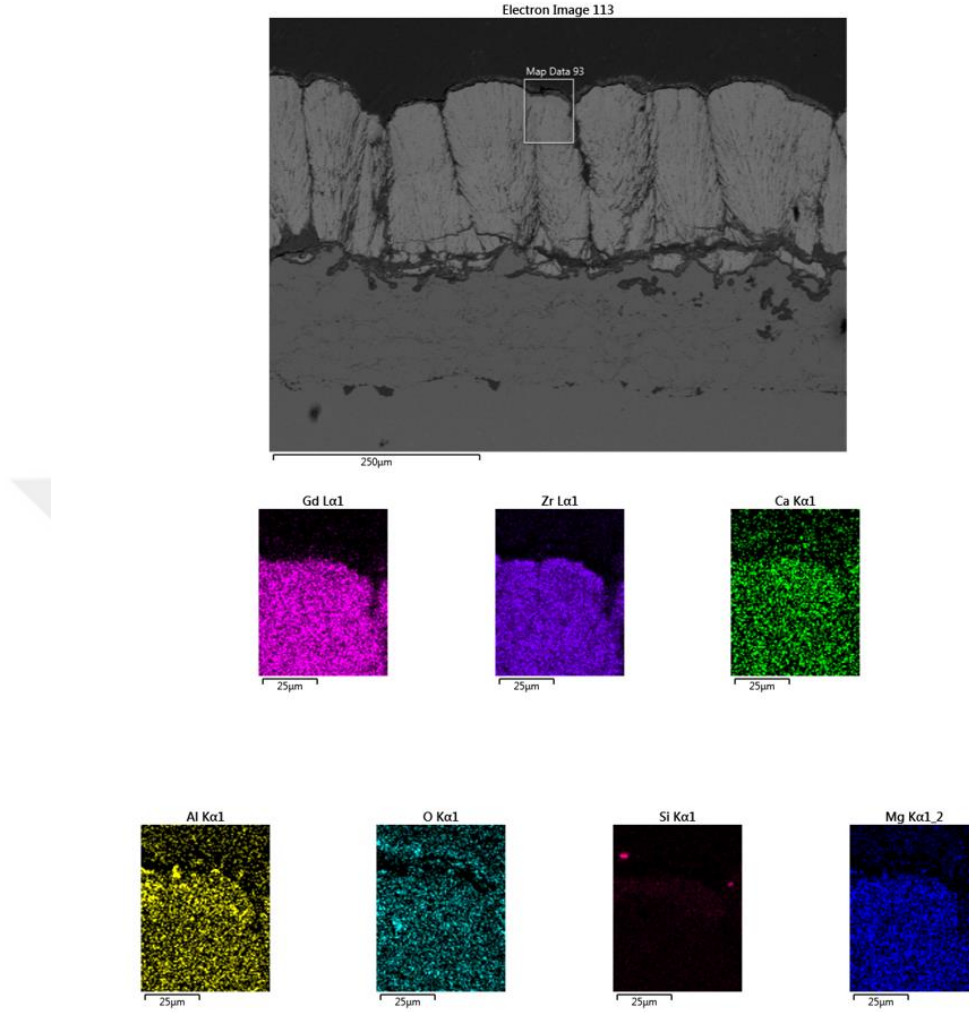
Şekil 4.12`de ise, GZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM ara yüzey görüntüsü gösterilmiştir. Gd altlık malzemeye nazaran termal iletkenliği daha yüksek olduğu için VM altlık malzeme yüzeyine doğru sinterlenmiştir. Bağ kaplamada TGO tabakası oluşmuştur ve bu tabaka reaksiyona giren VM sonucu oluşan oksitli yapıları hem engeller hem de kaplama boyunca bir Al_2O_3 tabakası oluşturur. Bu oksit tabaka kaplamalarda istemediğimiz bir şey gibi görünse de aslında bu tabaka sayesinde altlık malzeme yüzeyine penetre olan VM`in penetre olmasını yavaşlatır. Ancak ilk başta pozitif özellik gösteren bu oksit tabakası belli bir zaman geçtikten sonra ağırlıkça  $Al_2O_3$ `ün tükenmesi sonucu bağ kaplamada bulunan Cr, Co ve Ni gibi elementlerle reaksiyona girerek karışık oksitler oluşturur. Bu oksitler kırılgan ve sert yapıda oldukları için soğuma sonrasında negatif özellik göstererek kaplamanın o bölümden parçalanmasına neden olur.



Şekil 4.12: GZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM ara yüzey görüntüsü.

Şekil 4.13'de GZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM/EDS analizi gösterilmiştir. Elementel haritalama analizinden de anlaşıldığı üzere TBC kaplama yüzeyinde yeni elementlerin oluştuğu görülmektedir. Kaplama yüzeyine vermikülit (VM) penetre olması sonucunda seramik kaplamada bulunan Gd₂Zr₂O₇ ile reaksiyona girerek yeni bileşikler oluşmuştur. Bu kaplama malzemesinin kırılma tokluğu düşük olduğundan dolayı ve 1225°C'de 4 saatlik çevrim sonucunda VM yapısında bulunan Ca ve Mg yapı içerisinde ergime sıcaklıklarını düşürtücü yönde etki yapar. Artan çalışma sıcaklıkları tekrar düşmeye başladığı sırada kaplamadaki Gd elementi yapışma mukavemeti ve kırılma tokluğunun düşük olmasından dolayı soğuma sırasında VM hasarı etkisiyle kaplamanın atmasına yani parçalanmasına neden olur. Ayrıca elementel haritalama analizinde bağ kaplamanın Co, Cr ve Ni esaslı bir malzeme olduğu gösterilmiştir. Bunun yanında bağ kaplama ile seramik kaplamanın arasında oluşan Al₂O₃ tabakasının bir sütun boyunca uzayıp oluştuğunu ve

elementel haritalama analiz görüntüsü alınmış olan bölgede eser miktarda Si elementinin olduğu gösterilmiştir.

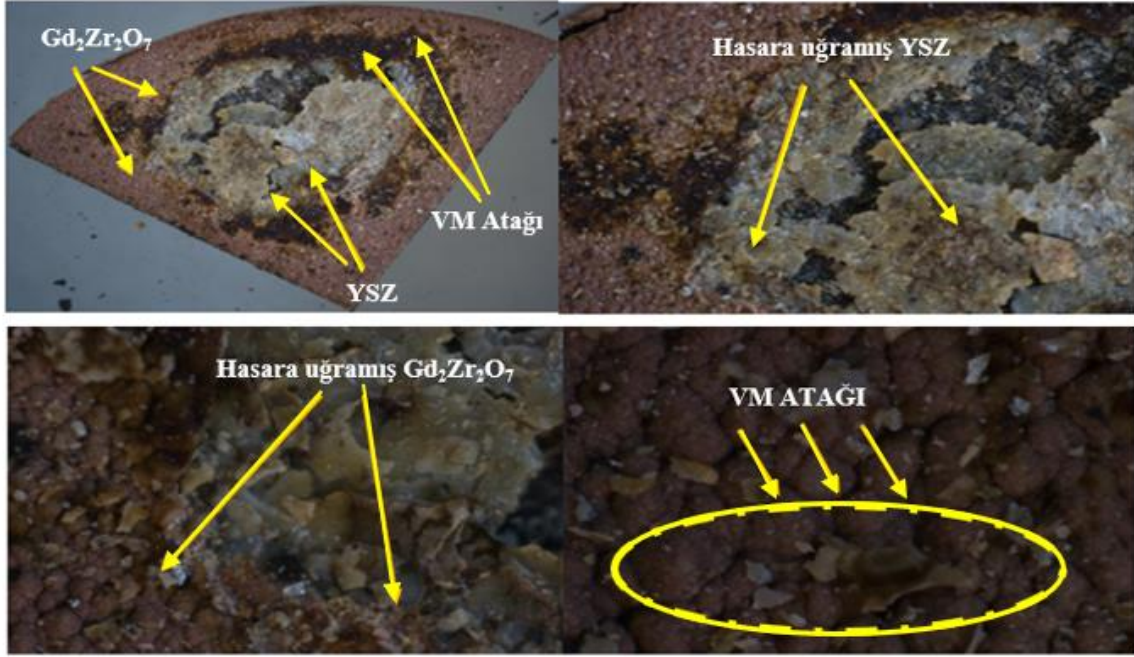


Şekil 4.13: GZ TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM/EDS analizi.

4.1.5 1225°C`de 4 Saatlik Çevrim Sonucu HVOF Bağ ve EB-PVD Üst Kaplama YSZ+Gd₂Zr₂O₇/VM İnfiltrasyonu Sonrası SEM, Stereo Görüntü ve EDS Analizi

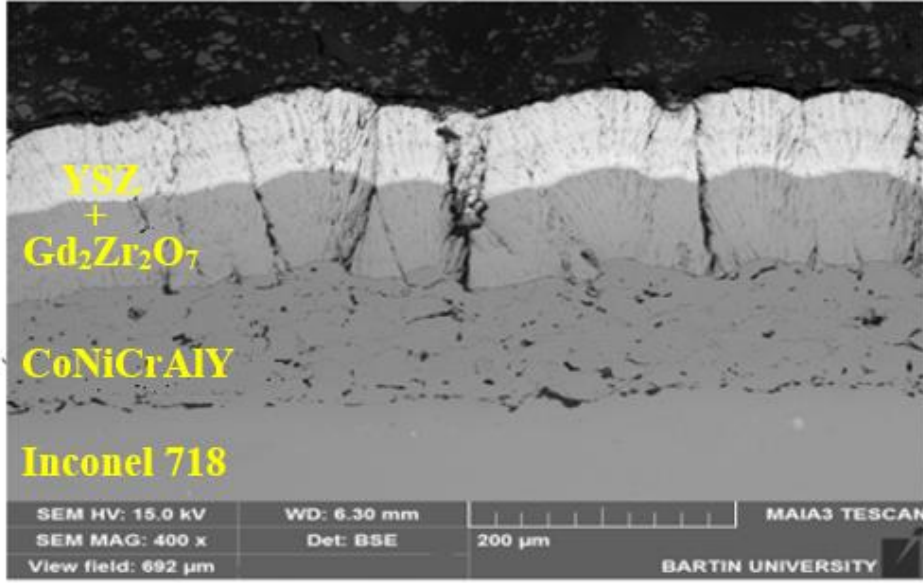
YSZ/GZ Çift Tabaka TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası stereo mikroskop yüzey görüntüsü gösterilmiştir. İnfiltrasyon sonucu çift tabaka yüzeyine VM penetre olmuş ve kaplamanın mikro yapısal özelliklerinin bozulduğu Şekil 4.14`de gösterilmiştir. Reaksiyon sonucu kenar kısımlarında GZ daha çok birikmiş ve kenar kısımlarında kaplama hasar görmemiştir. Diğer yandan ise malzemenin ortasında YSZ birikmiş ve ZrO₂ artan yüksek sıcaklıklarda hacimsel değişime maruz kalarak tetragonal ZrO₂ dan mono klinik ZrO₂`ya dönüşümü sonucunda malzemenin orta kısmı hacimsel olarak artış sonucu parçalanmıştır. Malzemenin kenar kısımlarında ise VM/GZ reaksiyona girmesi

renk değişiminden anlaşılmıştır. Aynı zamanda üst kaplamada bulunan YSZ+GZ çift tabaka EB-PVD yöntemiyle üretilmiş olup stereo görüntüsünden yüzeyde bir kolonsal yapılaşmanın olduğu görülmüştür. Bu kolonsal yapılaşmanın pozitif etkisi ise katmanlar arası meydana gelen ısı genleşme farklılıkları en aza indirerek kaplamaların birbirlerine daha iyi yapışmasını sağlamaktadır.



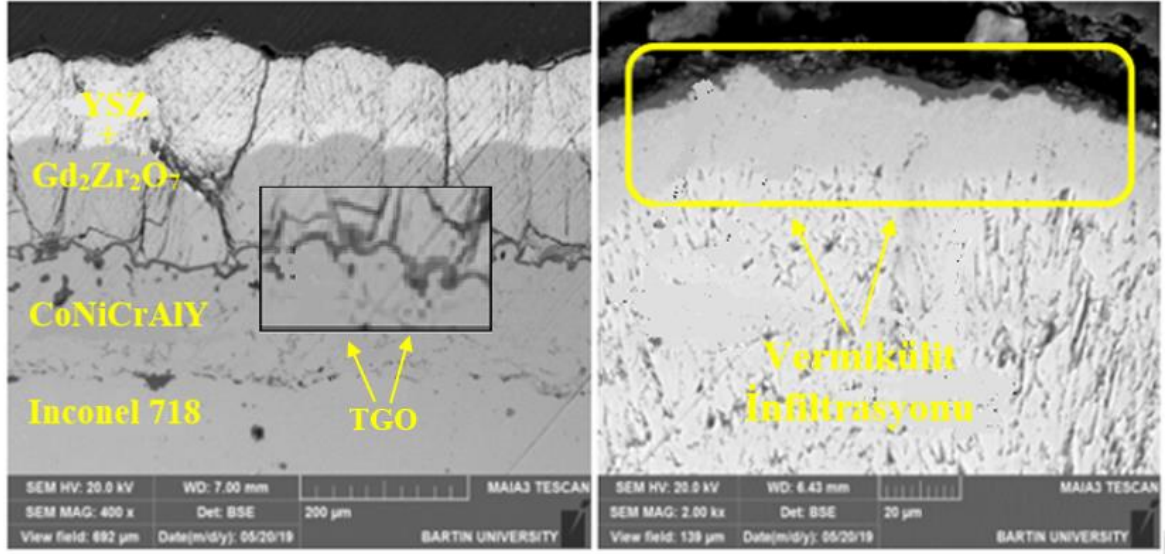
Şekil 4.14: YSZ/GZ Çift Tabaka TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası stereo mikroskop yüzey görüntüsü.

Şekil 4.15`de YSZ/GZ Çift Tabaka TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu öncesi 400kx görüntü ölçeğinde alınan numunenin SEM ara yüzey görüntüsü gösterilmiştir.



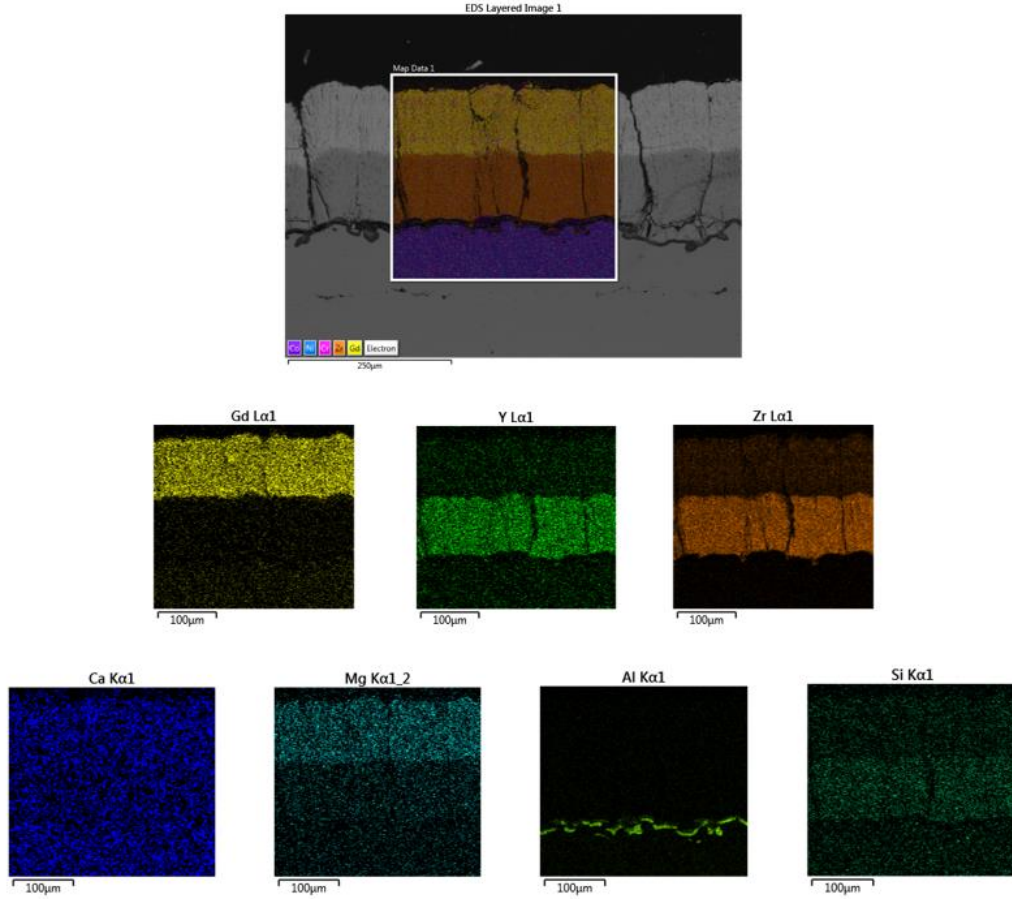
Şekil 4.15: YSZ/GZ Çift Tabaka TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu öncesi SEM ara yüzey görüntüsü.

1225°C`de 4 saatlik çevrim sonucu HVOF Bağ ve EB-PVD Üst Kaplama YSZ+GZ/VM infiltrasyonu sonrası altlık malzemenin termal iletkenliğinin yüksek olmasından dolayı VM yapısı üst kaplamadan altlık malzeme yüzeyine doğru sinterlenmiştir. Şekil 4.16: YSZ/GZ Çift Tabaka TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM ara yüzey görüntüsü gösterilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) tarafından Şekil 4.16`da 400 kx ile alınmış görüntüde ise çift tabaka ile bağ kaplama arasında bir Al_2O_3 tabakası ya da literatürde genellikle TGO oluşmuştur ve bu tabaka bir yandan altlığın fazla oksitlenmesini engeller diğer yanda fazla birikmesi sonucu kaplamanın parçalanmasına neden olur. 2.00 kx SEM cihazı kullanılarak alınmış görüntüde ise reaksiyon bölgesinde ton farkından da anlaşıldığı üzere üst kaplamadan bağ kaplama yüzeyine doğru sinterlemenin olduğu görülmüştür ve VM kaplama malzemesi içine infiltre olmuştur. 400 kx görüntüde yine bağ kaplama üzerinde karışık oksitler ve büyüklü küçüklü porozite dediğimiz boşluklar oluşmuştur.



Şekil 4.16: YSZ/GZ Çift Tabaka TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM ara yüzey görüntüsü.

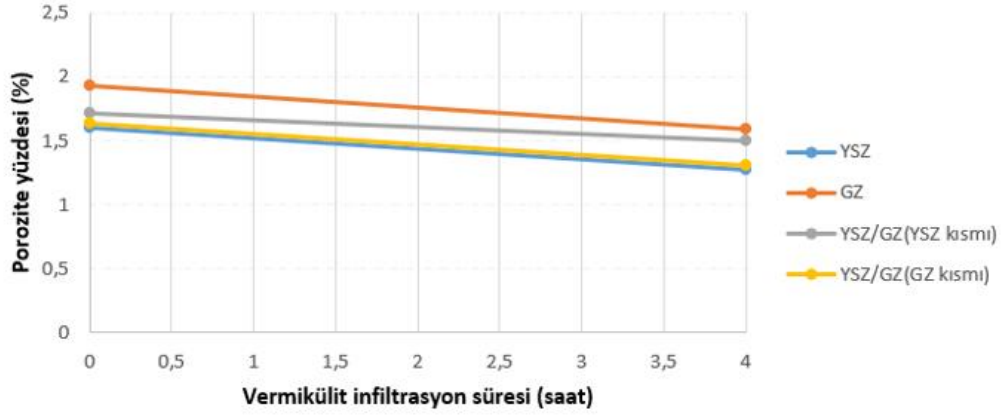
TBC yüzeyinde EB-PVD yöntemiyle üretilerek püskürtülen tozların üst kaplama yüzeyinde hangi tozların kullanıldığı elementel haritalama analizi yöntemiyle Şekil 4.17’de gösterilmiştir. VM kimyasal bileşiminde bulunan Ca, Mg, Si bağ katmanına kadar sızarak reaksiyona girdiğini verilen görüntüler görüntülerin eşleştirilmesi yapılarak anlaşılmıştır. Ayrıca VM kimyasal bileşiminde yüzde ağırlık olarak fazla bulunan Al elementi ise üst kaplama ile bağ kaplama arasında bir satır boyunca bir oksit tabakası oluşturmuştur. Üst kaplamada ise Gd, Y ve Zr varlığı elementel haritalama analizi görüntüsünde gösterilmiştir.



Şekil 4.17: YSZ/GZ Çift Tabaka TBC sistemine ait Vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası SEM/EDS analizi.

1225°C sıcaklıkta ve 4 saatlik çevrim süresince gerçekleştirilen VM infiltrasyon testleri sonrası seramik esaslı üst kaplamada sinterleşme etkisinin incelenebilmesi amacıyla TBC'lere porozite yapılarının görüntülenebilmesi ve sinterleşme etkisi için porozite analiz testi ve sertlik testleri yapılmıştır. Şekil 4.18'de üst kaplamalara ait üretim sonrası ve 1225°C'de 4 saatlik vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası porozite ölçüm sonuçları gösterilmiştir.

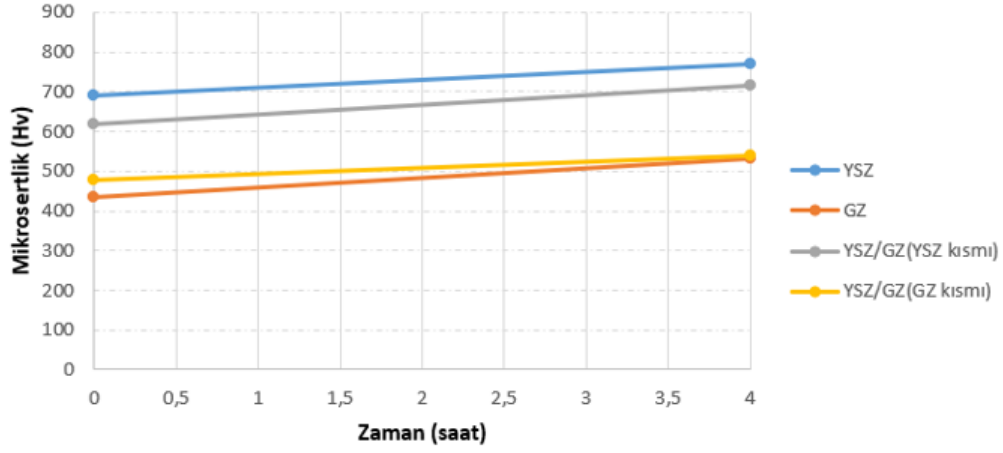
	YSZ	GZ	YSZ/GZ(YSZ kısmı)	YSZ/GZ(GZ kısmı)
Üretim sonrası	1,606 ± 0,19	1,934 ± 0,08	1,717 ± 0,15	1,641 ± 0,36
4 saat sonrası	1,271 ± 0,12	1,589 ± 0,15	1,496 ± 0,69	1,312 ± 0,97



Şekil 4.18: Üst kaplamalara ait üretim sonrası ve 1225°C'de 4 saatlik vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası porozite ölçüm sonuçları.

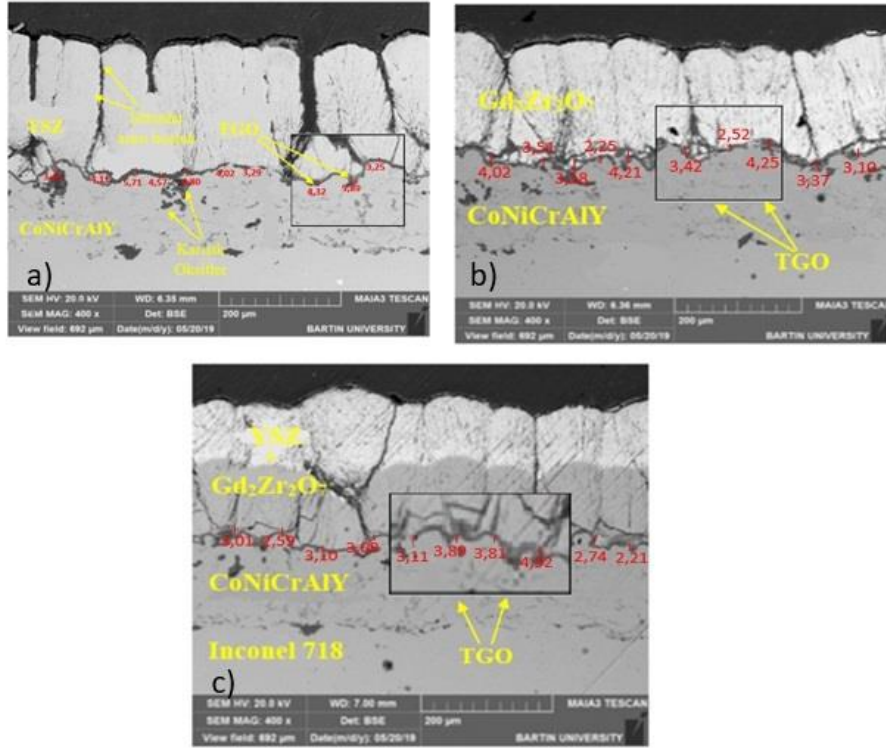
Bağ kaplama HVOF yöntemiyle ve üst kaplama EB-PVD yöntemiyle üretilen kaplamalar, 1225°C sıcaklıkta ve 4 saatlik çevrim sırasında sıcaklığın yüksek olmasından dolayı infiltrasyon mekanizmasının şiddetine bağlı olarak 1225°C gibi bir sıcaklıkta infiltrasyon etkisi boyunca porozite içeriğinin azaldığı anlaşılmaktadır (Şekil 4.18). Üst kaplamadaki sinterleşme etkisi sonucunda üst seramik kaplama yüzeyinde porozite içeriği azalır ve bu azalma mikro yapılar üzerinde değişime neden olmaktadır. Şekil 4.19'da üst kaplamalara ait üretim sonrası ve 1225°C'de 4 saatlik vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası sertlik ölçüm sonuçları gösterilmiştir.

	YSZ	GZ	YSZ/GZ(YSZ kısmı)	YSZ/GZ(GZ kısmı)
Üretim sonrası	689 ± 50	434 ± 40	620 ± 34	477 ± 42
4 saat sonrası	769,4 ± 78	530 ± 75	714,2 ± 48	537,2 ± 48



Şekil 4.19: Üst kaplamalara ait üretim sonrası ve 1225°C'de 4 saatlik vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası sertlik ölçüm sonuçları.

VM infiltrasyonu sonrasında, sinterleşme etkisi sonucunda seramik esaslı üst kaplamalarda 1225°C'de 4 saatlik çevrim sonrası sertlik değerleri zamana bağlı olarak artış göstermiştir (Şekil 4.19). Sertlik değerlerinin artması kaplamadaki porozite miktarının azalması ve seramik esaslı üst kaplamanın artan kaplama yoğunluğuna bağlı olarak gerçekleşmektedir. Sinterleşme etkisi sonucunda artan sertlik değerleri ile birlikte kaplama yapısı daha kararlı bir yapıda ve infiltrasyon süresi arttıkça kaplamanın deformasyon kabiliyeti azalmaktadır. Şekil 4.20'de 4 saatlik çevrim sonrası, TGO tabaka kalınlıkları ayrı ayrı ölçülmüş YSZ, GZ ve YSZ+GZ (çift tabaka) TBC'lerin mikroyapı resimleri bulunmaktadır. Şekil 4.21'de ise infiltrasyon testi sonrasında TBC'lere ait TGO kalınlık-zaman değişim grafiği gösterilmiştir. Sütunsal grafik ve mikro yapılar incelendiğinde, YSZ TBC yapısının TGO tabaka kalınlığının en yüksek olması oksijen geçirgenliğinin yüksek olmasından dolayı olabilir. GZ TBC yapısının çift tabakaya nazaran yüksek olmasının nedeni ise, kaplama içerisinde erken çatlak oluşumu olduğu için oksijen daha kolay penetre olabilir. YSZ+GZ (çift tabaka) sahip TBC yapısının VM infiltrasyonu sonrasında kaplama içerisinde daha düşük kalınlıklı TGO tabakasının oluşmasının nedeni, YSZ ile GZ ara yüzeyinde oluşan gerilmelerden daha az etkilendiği için TGO kalınlığı düşük olabilir.



Şekil 4.20: TBC sistemlerine ait 4 saatlik vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası TGO tabakası kalınlık ölçümlerini gösteren; a)YSZ, b)GZ, c)YSZ+GZ mikroyapı resimleri.

Süre (saat)	EB-PVD/YSZ	EB-PVD/GZ	EB-PVD/YSZ+GZ
4	4,34 ± 2,6	3,38 ± 2,0	3,24 ± 2,7



Şekil 4.21: TBC sistemlerine ait 4 saatlik vermikülit (VM) infiltrasyonu sonrası TGO tabakası kalınlık-zaman değişim grafiği.

4.2 Vermikülit İnfiltrasyon Testi Sonrasında Meydana Gelen Mikro yapısal Değişimlerin İrdelenmesi

Shinozaki tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, üç katmandan oluşan Inconel 718 süper alaşım altlık malzeme, HVOF kaplama yöntemi kullanılarak üretilmiş olan CoNiCrAlY bağ kaplama ve YSZ üst kaplama 1200°C-1500°C sıcaklık değerlerinde VM infiltrasyonuna tabi tutulmuştur. Yapılan XRD, SEM ve EDS analizleri sonucunda; VM/YSZ kaplamasının içerisine penetre olması sonucunda yapıdaki VM varlığı, kaplamalarda çeşitli mikro yapı değişimlerine neden olduğu ve ayrıca (düzlemsel) young modüllerinde oluşan artışı hızlandırdığı saptanmıştır (Shinozaki ve Clyne, 2013). Yapmış olduğumuz çalışmalar sonucunda VM/YSZ reaksiyonlarına paralel olarak yapı içerisindeki por olarak adlandırdığımız boşluklardan VM altlık malzeme yüzeyine infiltre olmuş ve TBC yapısında üst kaplama ile bağ kaplama arasında bulunan Al_2O_3 içerikli TGO tabakası oluşmuştur. Ayrıca nadir toprak elementi olan ZrO_2 tetragonal fazdan mono klinik faza doğru dönüşümüne uğramıştır. Bu faz dönüşümünden sonra TBC yapısının hacmi (%5-6) oranında genleşerek artmıştır. Diğer yandan kenar kesit SEM görüntüleri alınıp bakıldığında ise enine parlatılmış kesitlerin BSE görüntülerinde 1200°C'de ağırlıkça (%1,8) oranında VM infiltrasyonu sonucunda YSZ kaplamalarının yüzeyinde ayrılmalar ve bozulmalar görülmüştür. EDS analiz sonucuna Si için bakıldığında kaplamanın yüzeye yakın bölgelerinde belirginleşmiştir. Ayrıca Shinozaki ve arkadaşları CMAS sınıfında bulunan VM yapısının farklı olarak camsı geçiş sıcaklığının VM için 1040°C olduğu ve reaksiyon sonucunda ise yapı içerisinde $CaAl_2Si_2O_8$ (anortit) ve $MgAl_2O_4$ (spinel) amorf fazların olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir.

Mohan ve arkadaşlarının birlikte yapmış oldukları bir çalışmada, farklı kompozisyonlardan oluşan TBC kaplamaları üzerine korozif ve agresif ortamlarda oluşan VM saldırısını azaltmak için, EB-PVD yöntemi ile TBC'lerin üzerine 1200°C'de sinterlenmiş VM tozu kaplamalar üzerine uygulanmıştır. Daha sonra ise, yüzeyde bulunan VM tozunun mikro yapısal değişimleri ve faz yapıları detaylı olarak XRD cihazı analizleri incelenmesi sonucunda, VM/TBC içerisinde bulunan yoğun alümina tabakasıyla sürekli olarak kimyasal reaksiyona girmiş ve $CaAl_2Si_2O_8$, $MgAl_2O_4$ fazlar halinde kristalleştiği belirlenmiştir (Mohan, 2009).

Krämer, EB-PVD yöntemi ile üretilmiş TBC kaplamaların ise ince sütunlu, daha dayanıklı yoğun ve bununla birlikte daha az sayıda gözenekli yapılardan oluştuğunu belirtmiştir. Bünyesinde önemli mekanik özellikleri kaplamalara kazandıran EB-PVD yöntemi, yüksek sıcaklıkta meydana gelen sıcak korozyon hasar oluşum mekanizması bakımından APS kaplama yöntemine göre daha dirençli olduğu literatür çalışmaları neticesinde belirtilmiştir (Krämer, 2008).

Wang ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada, son zamanlarda YSZ/VM infiltrasyon hasarına karşın yetersiz kaldığından dolayı Wang ve arkadaşları birlikte piro klor yapıya sahip lantanit zirkon olan Gd elementinin daha yüksek faz kararlılığı ve daha iyi korozyon direncine sahip olduğu için YSZ'nin yerine geçmesini alternatif olarak görmüşlerdir. Devamında ise yapmış oldukları çalışmada $Gd_2Zr_2O_7/VM$ ve $YSZ+Gd_2Zr_2O_7/VM$ infiltrasyonuna karşın daha dirençli olduğunu belirlemişlerdir (Wang, 2016). Ancak yaygın olarak kullanılan YSZ ile karşılaştırıldığında, lantanit zirkonlar YSZ'den biraz daha düşük bir termal genleşme katsayısına sahiptir. $1225^{\circ}C$ 'de 4 saatlik çevrim sonucunda yaptığımız çalışmalarda $Gd_2Zr_2O_7/VM$ infiltrasyonuna tek başına yetersiz kalmıştır. Ancak, $YSZ+Gd_2Zr_2O_7/VM$ infiltrasyonuna karşın YSZ'den daha kararlı olduğu yaptığımız çalışmalarda belirtilmiştir.

TBC'ler de yüksek çalışma sıcaklıklarının etkisiyle oluşan hasar mekanizmalarından biri olan korozyon hasar etkisinin değerlendirildiği bir çalışma da Davis, $1000^{\circ}C$ ve $1200^{\circ}C$ 'de 2 saatlik çevrim sonucunda korozyon testleri gerçekleştirmiştir. Yapılan korozyon testleri sonucunda mikro yapısal incelemelerde TGO yapısının üst kaplama ile bağ kaplama arasında bir şerit boyunca karışık oksitlerden oluştuğunu gözlemlemiştir (Davis, 2004).

Kobayashi ve arkadaşları, $1100^{\circ}C$ 'de 22h, 42h ve 100h çevrimler boyunca oksidasyon testlerini gerçekleştirmiştir. Oksidasyon testleri neticesinde mikro yapısal incelemelere bakıldığında gözenekli bir yapının oluştuğunu ve XRD analizi sonucunda spinel ve anortit camısı faz dönüşümleri oluşarak kaplama içerisinde dökülmelere neden olduğu belirtilmiştir (Saremi vd., Afrasiabi ve Kobayashi, 2007).

Clyne tarafından yapılan bir çalışmada, $1200^{\circ}C$ 'de YSZ üst kaplama üzerine (%1,8) VM penetre edilerek 10min, 1h, 10h boyunca TBC'ler korozyon testine tabi tutulmuştur. VM

oranını (%3)'e doğru artması ile birlikte 5h ve 20h çevrimler sonucunda yapıdaki ZrO_2 yavaş yavaş mono klinik faz değişimi başlamış ve kaplama genişlererek (%5-6) oranında hacim artışı meydana gelmiştir. Bu meydana gelen değişimler sonucunda kaplama da oluşan hasar bizim yaptığımız çalışmada ki gibi VM/YSZ yapısı içerisine infiltrasyonu ile bağ kaplama arasındaki termal genişleme uyumsuzluğundan olduğu belirtilmiştir (Clyne, 2013).

TBC numuneleri üzerine VM infiltrasyonu sonucu meydana gelen değişimler üzerine çalışan Özgürlük ve arkadaşları EB-PVD yöntemiyle hazırlanmış TBC'ler üzerine CMAS sınıfından olan benzer hasar mekanizması olan VM $1200^{\circ}C$ 'de 6 saatlik çevrim neticesinde %7YSZ kaplanmış süper alaşım altlık malzeme üzerindeki korozyon etkisi incelenmiştir. Kolonsal yapılaşmaya sahip olan TBC numunesi içerisine VM penetre olmuş ve $t'-ZrO_2 \geq m'-ZrO_2$ dönüşümü gerçekleşmiş ve YSZ termo mekanik hasara uğramıştır (Ozgurluk, 2018). Benzer şekilde bizim yaptığımız çalışma sonucunda $1225^{\circ}C$ 'de 4 saatlik çevrim neticesinde ZrO_2 faz dönüşümüne uğramış ve YSZ/VM ile reaksiyona girerek numunenin kesit SEM görüntülerine bakıldığında bağ kaplama ile YSZ esaslı üst kaplama arasında termo mekanik hasar ve yapışma mukavemetin az olduğu gözlemlenmiştir.

Fang ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, bağ kaplama üzerine kademeli kompozit olarak (%45 $Al_2O_3-SiO_2$ müllit) + (%55YSZ) şeklinde dopant edilerek hazırlanmış TBC numunesi yüzeyine $1300^{\circ}C$ 'de CMAS infiltrasyonu sonucu numune yüzeyinde amorf yapıya sahip gerilim arttırıcı yapıda olan anortit fazı $CaAl_2Si_2O_8$ bulunmuştur (Fang, 2019). Yine CMAS sınıfında bulunup benzer özelliklere sahip olan VM tozu bizim yapmış olduğumuz çalışmada $1225^{\circ}C$ 'de 4 saatlik çevrim sonucunda (%100YSZ) kompozit bazlı TBC numuneleri yüzeyine infiltrasyonu sonucunda gerilim arttırıcı ve amorf yapıdaki $CaAl_2Si_2O_8$ anortit fazı fang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmadan farklı olarak daha düşük sıcaklıklarda ortaya çıktığı kanıtlanmıştır.

BÖLÜM 5 SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Genel Sonuçlar

Gerçekleştirilen bu çalışmada HVOF kaplama yöntemiyle üretilmiş CoNiCrAlY bağ kaplama, EB-PVD yöntemiyle üretilmiş olan YSZ/ $Gd_2Zr_2O_7$ / YSZ+ $Gd_2Zr_2O_7$ kaplamaların ve kaplamasız Inconel 718 üzerine (10mg) VM tozu uygulanarak 1225°C`de 4 saatlik çevrim yapılarak VM infiltrasyonuna maruz bırakılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda XRD, SEM, EDS ve Stereo mikroskobu görüntü analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir;

1. Inconel 718 süper alaşım altlık malzeme üzerine HVOF tekniği kullanılarak CoNiCrAlY içerikli metalik bağ kaplamaların, EB-PVD tekniği kullanılarak YSZ, $Gd_2Zr_2O_7$ ve YSZ/ $Gd_2Zr_2O_7$ içerikli çift tabakalı TBC sistemlerinin üretimleri başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir.
2. CMAS etkisinin incelenebilmesi amacıyla gerçekleştirilen fırın testlerinde Inconel 718 süper alaşım altlık malzeme ve diğer tüm TBC sistemlerinde VM'in yüzeyden itibaren infiltrasyonu neticesinde hasar oluşumlarının meydana geldiği görülmüştür.
3. VM infiltrasyonu etkisinin Inconel 718 süper alaşım altlık malzeme üzerinde incelenebilmesi için gerçekleştirilen karakterizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. (10mg) VM tozu ve (1mg) C_2H_5OH damlatılarak 1225°C`de 4 saatlik VM tozlarının Inconel 718 altlık malzeme yüzeyini sıcaklık ortamı etkisi neticesinde ergiyerek, infiltre olduğu ve yüzeyi hasara uğrattığı görülmüştür. Metalik esaslı altlık malzeme yüzeyinde yüksek sıcaklık ve VM etkileşimi ile oluşan infiltrasyon, genleşme, yüzey gerilimleri etkileşimleri neticesinde hasar oluşmuştur.
4. Inconel-718, HVOF-Bağ kaplama ve EB-PVD YSZ kaplamaya sahip TBC sisteminde ergiyen VM tozları sonrasında oluşan infiltrasyon, kaplama yüzeyinde YSZ ile VM arasındaki termal genleşme uyumsuzluğu sonucu VM yapısında bulunan amorf fazlar gerilim artışına neden olmuştur. Bunun

sonucunda YSZ içerisinde bulunan ZrO_2 yapısında faz dönüşümü gerçekleştirmiştir. Bu dönüşüm neticesinde TBC yapısında hacimsel bir artış meydana gelerek, hasar oluşumu gerçekleşmiştir.

5. Inconel 718, HVOF-Bağ kaplama ve EB-PVD GZ kaplamaya sahip TBC sisteminde ise $1225^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilen 4 saatlik çevrim sonucunda $Gd_2Zr_2O_7/VM$ infiltrasyonu sonrasında kaplama yüzeyinin yaklaşık olarak %80'inin parçalandığı görülmüştür. $Gd_2Zr_2O_7$ kaplama yapısının tek başına VM infiltrasyonuna karşı yetersiz kaldığı saptanmıştır. $Gd_2Zr_2O_7$ 'ın VM infiltrasyonuna karşı yetersiz kalmasının nedeni ise, kırılma tokluğu ve yapışma mukavemetinin düşük olmasıdır.
6. Inconel 718, HVOF-Bağ kaplama ve EB-PVD YSZ/GZ kaplamaya sahip çift tabaka TBC sisteminde YSZ içerisindeki ZrO_2 VM infiltrasyonu sonucunda t- ZrO_2 yapısından m- ZrO_2 kafes yapısına dönüşümü gerçekleşmiştir. Gerçekleşen hacimsel artış sonucunda, TBC yapısında hasar oluşumu meydana gelmiştir. VM infiltrasyonuna karşı en iyi performansı YSZ/GZ çift tabaka TBC sisteminin gösterdiği görülmüştür.
7. Gerçekleştirilen testler neticesinde ara yüzey enine kesit SEM incelemelerinde, yüksek sıcaklık etkisiyle ara yüzeyde oluşan TGO yapısı görülmüştür. Meydana gelen TGO yapısı, üst kaplama yapısından difüze olan oksijen bağ kaplama ile üst kaplama ara yüzeyinde tüm ara yüzey boyunca oksit yapısı oluşturmuştur.
8. Oluşan TGO yapısı, zaman ve sıcaklık etkenleri neticesinde TBC sistemlerinin başlangıç porozite yüzdelerinin azaldığı ve üst tabaka sertliklerinde artış olduğu gözlemlenmiştir.

5.2 Öneriler

Bu tez kapsamında elde edilen veriler doğrultusunda, çalışmanın daha da iyileştirilmesi için aşağıda bazı öneriler verilmiştir:

1. YSZ'den biraz daha düşük termal genleşme katsayısına sahip, tokluğu düşük ve bir lantanit zirkonat yapısındaki $Gd_2Zr_2O_7$ 'ın kaplamanın ömrü açısından bileşiğin tokluğunu arttırmak için yapıya Ce ilavesi yapılabilir ya da $La_2(ZrCe_2)O_7$ bileşiği gibi yeni bir dopant eklenerek tokluk artırılabilir.
2. Reaksiyon sırasında kullanılan parametrelerin değiştirilmesi (sıcaklık, çevrim süresi, kompozisyon, %) değiştirilerek meydana gelebilecek farklı vermikülit (VM) camı fazlar ve hasar oluşum mekanizmaları incelenebilir.
3. TBC sistemlerinde yer alan bağ kaplama tabakasının üretiminde farklı yüzey pürüzlülük değerlerinin gerek kaplamaların ara yüzey yapışma mukavemetleri üzerindeki etkisi, gerekse TBC sistemlerinin VM infiltrasyonu, oksidasyon ve termal çevrim/şok davranışları esnasında TGO oluşumu ve büyüme davranışları üzerindeki etkisinin saptanması, gelecek çalışmalarda düşünülebilir.
4. TBC'lerin yükselen sıcaklıklarla birlikte ısı özelliklerinin nasıl değiştiği ve bu durumun TBC'lerin hasar oluşum mekanizmalarından biri olan VM infiltrasyon etkisinin görülüp yorumlanabilmesi amacıyla TBC sistemlerinin ısı iletkenlik ve ısı genleşme katsayısı gibi özelliklerinin oda sıcaklığından itibaren servis test sıcaklıklarına kadar nasıl değiştiğinin saptanması, gelecek çalışmalar için değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

- Aktaa, J., K. Sfar ve D. Munz. (2005). Assessment of TBC systems failure mechanisms using a fracture mechanics approach. *Acta materialia*,53.16: 4399-4413.
- Ali, M. S., Song, S. ve Xiao, P. (2002). Evaluation of degradation of thermal barrier coatings using impedance spectroscopy. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(1):101-107.
- Allen, A. J.(2001). Microstructural characterization studies to relate the properties of thermal spray coatings to feedstock and spray conditions. *Surface and Coatings Technology*,146:544-552.
- Altuncu, E. (2011). YSZ ve CSZ Esaslı Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi, Karakterizasyonu ve Termal Çevrim Performanslarının Karşılaştırılması. Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana bilim dalı, Sakarya, 258 s.
- Afrasiabi, A., Saremi, M., ve Kobayashi, A. (2008). A comparative study on hot corrosion resistance of three types of thermal barrier coatings: YSZ, YSZ+ Al₂O₃ and YSZ/Al₂O₃. *Materials Science and Engineering*,478(1-2): 264-269.
- Ajdelsztajn, L., Jodoin, B., ve Schoenung, J. M. (2006). Synthesis and mechanical properties of nanocrystalline Ni coatings produced by cold gas dynamic spraying. *Surface and Coatings Technology*,201(3-4):1166-1172.
- Bagwell, R. B., ve Messing, G. L. (1999). Effect of Seeding and water vapor on the nucleation and growth of α -Al₂O₃ from γ -Al₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*,82(4):825-832.
- Baig, M. N. (2014). Properties and residual stress distribution of plasma sprayed magnesia stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Ceramics International*,40.3:4853-4868.

- Beele, W., Marijnissen, G., ve Van L., A. (1999). The evolution of thermal barrier coatings status and upcoming solutions for today's key issues. *Surface and Coatings Technology*,120:61-67.
- Bianchi, L. (1994). Effect of particle velocity and substrate temperature on alumina and zirconia splat formation, *Thermal Spray Industrial Applications*:569-574
- Bohna, N. (2017). Degradation of TBC systems in environments relevant to advanced gas turbines for IGCC systems (Doctoral dissertation, University of Pittsburgh).
- Boidot, M. (2010). Proto-TGO formation in TBC systems fabricated by spark plasma sintering. *Surface and Coatings Technology*,205.5:1245-1249.
- Bolelli, G. (2007). Comparison between plasma-and HVOF-sprayed ceramic coatings. Part I:Microstructure and mechanical properties. *International Journal of Surface Science and Engineering*,1.1:38-61.
- Borkar, T., ve Harimkar, S.P. (2011). Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings. *Surface and Coatings Technology*,205(17-18):4124-4134.
- Bose S. (2007). High temperature coatings. Butterworth-Heinemann: Elsevier Burlington, 300 s.
- Brandt, O. C. (1995). Mechanical properties of HVOF coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*,4.2:147-152.
- Brillo, J., ve Egry., I. (2003). Density determination of liquid copper, nickel, and their alloys. *International journal*,24(4):1155-1170.
- Busso, E. P. (2009). The influence of bondcoat and topcoat mechanical properties on stress development in thermal barrier coating systems. *Acta materialia*,57.8:2349-2361.

- Cadney, S. (2008). Cold gas dynamic spraying as a method for free forming and joining materials. *Surface and Coatings Technology*,202.12:2801-2806.
- Cai, J. (2015). Adhesion strength of thermal barrier coatings with thermal-sprayed bond coat treated by compound method of high-current pulsed electron beam and grit blasting. *Journal of Thermal Spray Technology*,24.5:798-806.
- Calla, E., McCartney, D. ve Shipway, P. (2004). Deposition of copper by cold gas dynamic spraying: an investigation of dependence of microstructure and properties of the deposits on the spraying conditions. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, Japan. Vol. 60:No.10.
- Cao, X. Q. (2000). Spray-drying of ceramics for plasma-spray coating. *Journal of the European Ceramic Society*,20.14-15:2433-2439.
- Chatterjee, M. (1993). Thermal barrier coatings from sol-gel-derived spray-grade Y_2O_3 - ZrO_2 microspheres. *Journal of materials science*,28.10:2803-2807.
- Chevalier, J. (2009). The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *Journal of the American Ceramic Society*,92.9:1901-1920.
- Cervenka, M, (2000). *The Rolls-Royce Trent Engine*, (Rolls-Royce).
- Clarke, D., ve Levi, C. (2003). Materials design for the next generation thermal barrier coatings. *Annual Review of Materials Research*,33.1:383-417.
- Clarke, D., ve Phillpot., R. (2005). Thermal barrier coating materials. *Materials today*,8(6):22-29.
- Chen, Z. X. (2007). Oxidation behavior and residual stress in thermally grown oxides of detonation and high velocity oxygen fuel sprayed NiCrAlY coatings. *Materials science forum*, Vol:546.

- Chen, W. R., Wu, X., ve Dudzinski, D. (2012). Influence of thermal cycle frequency on the TGO growth and cracking behaviors of an APS-TBC. *Journal of thermal spray technology*,21(6):1294-1299.
- Chen, W. R., ve L. R. Zhao. (2015) Review–volcanic ash and its influence on aircraft engine components. *Procedia Engineering*:795-803.
- Chen X. (2011). Hot corrosion behaviour of plasma sprayed YSZ/LaMgAl₁₁O₁₉ composite coatings in molten sulfate–vanadate salt. *Corrosion Science*,53(6):2335-2343.
- Çiftyürek, E. (2009). %8 YSZ (itriyum ile Stabilize Edilmiş ZrO₂) Termal bariyer kaplamaların (TBK) üretilmesi ve proses parametreleri optimizasyonu. Diss. Fen Bilimleri Enstitüsü,2009.
- Cho, T.Y. (2009). Surface properties and tensile bond strength of HVOF thermal spray coatings of WC-Co powder onto the surface of 420J2 steel and the bond coats of Ni, NiCr and Ni/NiCr. *Surface and Coatings Technology*,203.20-21:3250-3253.
- Dalkılıç S. (2007). Bir Termal Bariyer Kaplama Sisteminin Yorulma Davranışının İncelenmesi, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- Dalkilic, S., ve Tanatmis, A. A. (2009). Damage evaluation of thermal barrier coatings under high temperature low cycle fatigue conditions. *In International Conference on Aerospace Sciences and Aviation Technology*, Vol.13
- Darolia, R. (2013). Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects. *International Materials Reviews*,58(6):315-348.
- Davis, J. (2004). *Handbook of thermal spray technology*. ASM international
- Dai, H. (2006). Thermal stability of double-ceramic-layer thermal barrier coatings with various coating thickness. *Materials Science and Engineering*,433.1-2:1-7.

- Das, S. (2009). Glass ceramics as oxidation resistant bond coat in thermal barrier coating system. *Ceramics International*,35.4:1403-1406.
- Dean, J., Taltavull, C., ve Clyne, T. W. (2016). Influence of the composition and viscosity of volcanic ashes on their adhesion within gas turbine aeroengines. *Acta Materialia*,109:8-16.
- Diltemiz, S. F. (2010). Plazma sprej termal bariyer kaplamaların ısı ve mekanik özelliklerinin optimizasyonu,121 s.
- Döleker, M. (2015). Bilyalı Dövme İşleminin Termal Bariyer Kaplamaların Oksidasyon Davranışı Üzerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın, 94 s.
- Drexler, J. (2011). Jet engine coatings for resisting volcanic ash damage. *Advanced Materials*,23.21:2419-2424.
- Dykhuisen, R. C., ve M. F. Smith. (1998). Gas dynamic principles of cold spray. *Journal of Thermal Spray Technology*, 7.2:205-212.
- Du, H. (2005). Influence of process variables on the qualities of detonation gun sprayed WC-Co coatings. *Materials Science and Engineering*,408.1-2:202-210.
- Eliaz, N., Shemesh G. ve Latanision R.M. (2002). Hot corrosion in gas turbine components. *Engineering Failure Analysis*,9:31-43.
- Evans, H.E. (2011). Oxidation failure of TBC systems: An assessment of mechanisms. *Surface and Coatings Technology*,206.7:1512-1521.
- Fang, H. (2019). Corrosion resistance and thermal-mechanical properties of ceramic pellets to molten calcium-magnesium-alumina-silicate(CMAS). *Ceramics International*, 19710-19719

- Feuerstein, A. (2008). Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by thermal spray and EBPVD: a review. *Journal of Thermal Spray Technology*,17.2:199-213.
- Friedman, S. D. (1994). Vermiculite composition with improved thermal expansion properties. U.S. Patent No.5,340,558:23
- Fuimefreddo, A. J. (1989). Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. U.S. Patent No. 4,853,513.
- Gedzevicius, I., ve Valiulis, A. (2006). Analysis of wire arc spraying process variables on coatings properties. *Journal of Materials Processing Technology*,175.1-3:206-211.
- Gedwill, M. A. (1981). Burner rig evaluation of thermal barrier coating systems for nickel-base alloys. NASA,32 s.
- Gell, M. (1999). Mechanisms of spallation in platinum aluminide/electron beam physical vapor-deposited thermal barrier coatings. *Metallurgical and Materials Transactions*,30.2:427-435.
- Ghasemi, R., ve Vakilifard, H. (2017). Plasma-sprayed nanostructured YSZ thermal barrier coatings: thermal insulation capability and adhesion strength. *Ceramics International*,43(12):8556-8563.
- Gill, B. J., ve Tucker, R.C. (1986). Plasma spray coating processes. *Materials science and technology*,2.3:207-213.
- Gitzhofer, F. (1999). Symposium K, materials synthesis by thermal spraying. Held at the MRS Fall Meeting, Boston. *Materials research Society warrandalle*, 10 s.
- Goward, G. W. (1998). Progress in coatings for gas turbine airfoils. *Surface and coatings technology*,108:73-79.

- Grewal, H. S., Bhandari, S., ve Singh, H. (2012). Parametric study of slurry-erosion of hydroturbine steels with and without detonation gun spray coatings using taguchi technique. *Metallurgical and Materials Transactions*,43(9):3387-3401.
- Grindle, T. J., ve Burcham Jr, F. W. (2003). Engine damage to a NASA DC-8-72 airplane from a high-altitude encounter with a diffuse volcanic ash cloud. 22.s
- Gross, K. A. (2002). Noise emissions in thermal spray operations. *Journal of thermal spray technology*,11(3):350-358.
- Grosdidier, T., Hazotte, A., ve Simon, A. (1998). Precipitation and dissolution processes in γ/γ' single crystal nickel-based superalloys. *Materials Science and Engineering*,256(1-2):183-196.
- Grujicic, M. (2003). Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process. *Applied Surface Science*,219.3-4:211-227.
- Guo, R. Q. (2011). Study of structure and corrosion resistance of Fe-based amorphous coatings prepared by HVOF and HVOF. *Corrosion Science*,53.7:2351-2356.
- Harvey, M. (2008). Oxide and TBC spallation in β -NiAl coated systems under mechanical loading. *Surface and Coatings Technology*,203.5-7:432-436.
- Heath, G. R. (1997). An assessment of thermal spray coating technologies for high temperature corrosion protection. *Materials science forum*, Vol:251.
- Herman, H., ve Shankar, N. R. (1987). Survivability of thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering*,88:69-74.
- Hislop, G. A. (2001). Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. U.S. Patent No. 6,322,856.

- Hodge, P. E. (1980). Thermal barrier coatings: burner rig hot corrosion test results. *Journal of Materials for Energy Systems*,1.4:47-58.
- Hsueh, C. (1999). Effects of interface roughness on residual stresses in thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 82.4: 1073-1075.
- Jadhav, A. (2006). Low-thermal-conductivity plasma-sprayed thermal barrier coatings with engineered microstructures. *Acta Materialia*,54.12:3343-3349.
- Jamali, H. (2014). Comparison of hot corrosion behaviors of plasma sprayed nanostructured and conventional YSZ thermal barrier coatings exposure to molten vanadium pentoxide and sodium sulfate. *Journal of the European Ceramic Society*,34:485.
- Jandin, G. (2003). Correlations between operating conditions, microstructure and mechanical properties of twin wire arc sprayed steel coatings. *Materials Science and Engineering*,349.1-2:298-305.
- Jones R. (1986). Reaction of vanadium compounds with ceramic oxides. *Journal of Electrochemical Society solid-state Science and Technology*,133(1):4.
- Jones, R. L., ve Mess, D. (1996). Improved tetragonal phase stability at 1400°C with scandia, yttria-stabilized zirconia. *Surface and coatings technology*,86:94-101.
- Jones R. (1997). Some aspects of the hot corrosion of thermal barrier coatings. *Journey of Thermal Spray Technology*, ASM International,6:77-84.
- Jordan, E. H. (2004). Superior thermal barrier coatings using solution precursor plasma spray. *Journal of Thermal Spray Technology*,13.1:57-65.
- Joseph S. (2003). Production of Coated and Free-Standing Engineering Components Using the HVOF Process, Doktora Tezi, Dublin City University,362 s.

- Kamal, S. (2008). Hot corrosion behavior of detonation gun sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings on Ni and Fe-based superalloys in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-60\% V}_2\text{O}_5$ environment at 900 C. *Journal of alloys and compounds*,463.1-2:358-372.
- Kanerva, U., Lagerbom, J., ve Vuoristo, P. (2007). Development of thermal spray powders for improved tribological and corrosive applications and cost effective solutions. *International Journal of Materials and Product Technology*,28(3-4):377-398.
- Karaoglanli, A. C., Dikici, H. ve Küçük, Y. (2013). Effects of heat treatment on adhesion strength of thermal barrier coating systems. *Engineering Failure Analysis*,32:1622.
- Karaoglanli, A. C., Erdogan, G., Kahraman, Y., Türk, A., Üstel, F., ve Özdemir, İ. (2012). Study of the microstructure and oxidation behavior of YSZ and YSZ/ Al_2O_3 TBCs with HVOF bond coatings. *Material in technology*,46(5):439-444.
- Karaoglanli, A. C., Ogawa, K., Türk A., ve Özdemir, İ. (2014). Thermal shock and cycling behavior of thermal barrier coatings (TBCs) Used in Gas Turbines, Chapter 10. In *Progress in Gas Turbine Performance*,237-260.
- Karaoglanli, A. C. (2014). A comparative study of the micro abrasion wear behavior of CoNiCrAlY coatings fabricated by APS, HVOF, and CGDS techniques. *Tribology Transactions*,57.1:11-17.
- Karaoglanli, A. C. (2015). Effect of shot peening on the oxidation behavior of thermal barrier coatings. *Applied Surface Science*,354:314-322.
- Karaoglanli, A. C. (2016). Microstructure characteristics of detonation gun sprayed CoNiCrAlY coatings. *Journal of Aeronautics and Space Technologies*,9(2):47-53.
- Khan, A. N., Lu, J., ve Liao, H. (2003). Heat treatment of thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering*,359(1-2):129-136.

- Kibsey, M. (2011). Mechanical properties of titania-doped yttria stabilized zirconia (Ti/YSZ) for use as thermal barrier coatings (TBC). *Journal of Engineering for gas turbines and power*,133:12.
- Kim, J. H., Kim, M.C ve Park, C.G. (2003). Evaluation of functionally graded thermal barrier coatings fabricated by detonation gun spray technique. *Surface and Coatings Technology*,168.2-3:275-280.
- Kitazawa, R. (2010). Damage evolution of TBC system under in-phase thermo-mechanical tests. *Materials Science and Engineering*,173.1-3:130-134.
- Knapp, J., Feuerstein, A., Taylor, T., Ashary, A., Bolcavage ve A., Hitchman, N. (2008). Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by thermal spray and EB-PVD: *Journal of Thermal Spray Technology*,17(2):199-213.
- Kokini, K. (2002). Thermal shock of functionally graded thermal barrier coatings with similar thermal resistance. *Surface and Coatings Technology*,154.2-3:223-231.
- Krämer, S. (2008). Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration. *Materials Science and Engineering*,490.1-2:26-35.
- Krause, A. R. (2014). ZrO₂ -Y₂O₃ thermal barrier coatings resistant to degradation by molten CMAS: Part II, interactions with sand and fly ash. *Journal of the american ceramic society*,97.12:3950-3957.
- Kulikov, G. (2016) Concept of monitoring for thermostressed state and service life of aircraft gas turbine engine blades. *Russian Aeronautics*,59.1:77-83.
- Langston, L. (2010). *Mech. Engr.* 132, 28.
- Lee, K.I. (2014). Mechanisms and mitigation of volcanic ash attack on yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*,260:68-72.

- Liang, B. ve Chuanxian, D. (2005). Thermal shock resistances of nanostructured and conventional zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying. *Surface and Coatings Technology*,197.2-3:185-192.
- Li, C. ve Ohmori, A. (1996). The lamellar structure of a detonation gun sprayed Al_2O_3 coating. *Surface and coatings technology*,82(3):254-258.
- Li, M. H. (2004). Phase transformation and bond coat oxidation behaviour of EB-PVD thermal barrier coating. *Surface and Coatings Technology*,176.2:209-214.
- Lima, C.ve Guilemany J.(2007). Adhesion improvements of thermal barrier coatings with HVOF thermally sprayed bond coats. *Surface and Coatings Technology*,201:4694.
- Lipkin, D.M. (2013). Phase evolution upon aging of air-plasma sprayed t'-zirconia coatings: Synchrotron X-Ray Diffraction. *Journal of the American Ceramic Society*,96.1:290-298.
- Li, Y. (2012). Effect of physical vapor deposited Al_2O_3 film on TGO growth in YSZ/CoNiCrAlY coatings. *Ceramics international*,38.6:5113-5121.
- Liu, H. (2014). Hot corrosion behaviour of $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ thermal barrier coatings in presence of $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{V}_2\text{O}_5$ molten salt. *Corrosion Science*,85:87-93.
- Lugscheider, E., Herbst, C., ve Zhao, L. (1998). Parameter studies on high-velocity oxy-fuel spraying of MCrAlY coatings. *Surface and Coatings Technology*,108:16-23.
- Mahade, S. (2016). Failure analysis of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$ multi-layered thermal barrier coatings subjected to thermal cyclic fatigue. *Journal of Alloys and Compounds*,689:1011-1019.
- Marr, M.A. (2010). A fast response thermocouple for internal combustion engine surface temperature measurements. *Experimental thermal and fluid science*,34.2:183-189.

- Markocsan, N. (2009). Effect of thermal aging on microstructure and functional properties of zirconia-base thermal barrier coatings. *Journal of thermal spray technology*,18.2.
- Maricocchi, A., Bartz, A., ve Wortman, D. (1997). PVD TBC experience on GE aircraft engines. *Journal of thermal spray technology*,6(2):193-198.
- Martena, M. (2006). Modelling of TBC system failure: Stress distribution as a function of TGO thickness and thermal expansion mismatch. *Engineering Failure Analysis*,13.3:409-426.
- Matikainen, V. (2017). Sliding wear behaviour of HVOF and HVAF sprayed Cr_3C_2 -based coatings. *Wear*,388: 57-71.
- Matsumoto, K., Itoh, Y., ve Kameda, T. (2003). EB-PVD process and thermal properties of hafnia-based thermal barrier coating. *Science and Technology of Advanced Materials*,4(2):153.
- Mayoral, M. C. (2008). Yitria stabilized zirconia corrosion destabilization followed by Raman mapping. *Surface and Coatings Technology*,202.21:5210-5216.
- McClean, M. (1995). Nickel-base superalloys: current status and potential. *Phil. Trans. R. Soc. Lond, A* 351.1697:419-433.
- Mcpherson, R. (1989). A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings. *Surface and Coatings Technology*,39:173-181.
- Borom, M.P, Johnson, C.A ve Peluso, L.A. (1996). *Surf. Coat. Technolgy*,86–87:116.
- Mercer, C. (2005). A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium–magnesium–alumino-silicate (CMAS) infiltration. *Acta Material*,53.4: 1029-1039.

- Mercer, C. (2007). On a ferro elastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia. *Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, Vol. 463:2081.
- Meşekıran, N. (2015). Farklı Üst Kaplama İçeriğine Sahip Termal Bariyer Kaplamaların (TBC) Oksidasyon Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana bilim Dalı, Bartın, 115 s.
- Mévrel, R. (1989). State of the art on high-temperature corrosion-resistant coatings. *Materials Science and Engineering*, 120:13-24.
- Mohan, P. (2009). Electrophoretically deposited alumina as protective overlay for thermal barrier coatings against CMAS degradation. *Surface and Coatings Technology*, 204.6-7:797-801.
- Minisker, M. (2009). Termal sprej yöntemiyle oluşturulan kaplamaların mekanik özelliklerinin incelenmesi. Diss. Fen Bilimleri Enstitüsü, 91 s.
- Miller, R.A. (1997). Thermal barrier coatings for aircraft engines: History and directions. *Journal of thermal spray technology*, (1):35.
- Mechnich, P. ve Schulz, U. (2011). High temperature corrosion of EB-PVD yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings with an artificial volcanic ash overlay. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(3):925-931.
- Mrdak, M. (2015). Experimental study of insulating properties and behaviour of thermal barrier coating systems in thermo cyclic conditions. *Materials & Design*, 67:337-343.
- Mutlu, Ö. (2015). Küçük Ölçekli Turbo Jet Motor Modellemesi ve Kontrolü (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü), 121 s.

- Nicholls, J. (2003). Advances in coating design for high-performance gas turbines. *MRS bulletin*,28(9):659-670.
- Nomura, S., ve Kenji N. (2003). Numerical simulation of a single bubble rising in an ultrasonic standing wave field. *Japanese journal of applied physics*,42.5S:2975.
- Okada, K. (2008). Water retention properties of porous ceramics prepared from mixtures of allophane and vermiculite for materials to counteract heat island effects. *Ceramics international*,34.2:345-350.
- Ozgurluk, Y. (2016). Soğuk Gaz Dinamik Sprey (CGDS) Yöntemiyle Üretilen Termal Bariyer Kaplamaların (TBC) Sıcak Korozyon Davranışlarının İncelenmesi (Master's thesis, Bartın Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü),104 s.
- Ozgurluk, Y., Doleker, K. M., Ahlatci, H., ve Karaoglanli, A. C. (2018). Investigation of hot corrosion behavior of thermal barrier coating (TBC) systems with rare earth contents. *Arabian Journal of Geosciences*,11(11):267.
- Ozgurluk, Y. (2018). The Microstructural investigation of vermiculite-infiltrated electron beam physical vapor deposition thermal barrier coatings. *Open Chemistry*,16.1: 1106-1110.
- Pan, D. (2003). Evolution of a diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings during thermal cycling. *Acta Materialia*,51.8:2205-2217.
- Park, S.Y. (2005). Microscopic observation of degradation behaviour in yttria and ceria stabilized zirconia thermal barrier coatings under hot corrosion. *Surface and Coatings Technology*,190.2-3:357-365.
- Pearson, D., ve Brooker, R. (2020). The accumulation of molten volcanic ash in jet engines; simulating the role of magma composition, ash particle size and thermal barrier coatings. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*,389:10670

- Peng, H. (2012). Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits. *Progress in Natural Science: Materials International*,22.5:461-467.
- Petre, D. R., ve Pascu, A. (2009). Studies on the applicability of the high velocity thermal spray used in the automotive industry. *Engineering Sciences*. Series, I2:187.
- Peters, M. (1997). Design and properties of thermal barrier coatings for advanced turbine engines. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*,28.8:357-362.
- Peters, M. (2001). EB-PVD thermal barrier coatings for aeroengines and gas turbines. *Advanced Engineering Materials*,3.4:193-204.
- Perepezko J. (2009). *Science*, 326, 1068.
- Planche, M. P. (2005). Relationships between NiCrBSi particle characteristics and corresponding coating properties using different thermal spraying processes. *Surface and Coatings Technology*,200.7:2465-2473.
- Pfender, E., ve Malmberg, S. J. (1993). Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. U.S. Patent No. 5,220,150.
- Pujol, G. (2013). Step-by-step investigation of degradation mechanisms induced by CMAS attack on YSZ materials for TBC applications. *Surface and Coatings Technology*,237:71-78.
- Rabiei, A.G, ve Evans, A.G. (2000). Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Acta materialia*,48.15:3963-3976.
- Rai, A.K. (2010). CMAS-resistant thermal barrier coatings (TBC). *International Journal of Applied Ceramic Technology*,7.5:662-674.

- Rajasekaran, B., G. Mauer., ve R. Vaßen. (2011). Enhanced characteristics of HVOF-sprayed MCrAlY bond coats for TBC applications. *Journal of thermal spray technology*,20.6:1209-1216.
- Rasmussen, L. (1990). Characterization of virus-like particles produced by a recombinant baculovirus containing the gag gene of the bovine immunodeficiency-like virus. *Virology*,178.2:435-451.
- Rashad, A.M. (2016). Vermiculite as a construction material a short guide for civil engineer. *Construction and Building Materials*,125:53-62.
- Richard C. S. (1996). The influences of heat-treatments and interdiffusion on the adhesion of plasma-sprayed NiCrAlY coatings, *Surf. Coat. Technology*,82:99-109.
- Rico, A. (2009). Mechanical properties of thermal barrier coatings after isothermal oxidation.: Depth sensing indentation analysis. *Surface and Coatings Technology*,203.16:2307-2314.
- Rickerby, D. B. Stanley R. ve Wing, R.G. (1997). Method of applying a thermal barrier coating to a superalloy article and a thermal barrier coating, U.S. Patent No:5,667,663,
- Roberts G. (2010). *New York Times*, July 18.
- Ruud, J.A. (2001). Strength degradation and failure mechanisms of electron beam physical-vapor-deposited thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 84.7:1545-1552.
- Sampath, S. (2003). Development of process maps for plasma spray: Case study for molybdenum. *Materials Science and Engineering*,348.1-2:54-66.
- Saremi M., Afrasiabi A. ve Kobayashi A. (2007). Bond coat oxidation and hot corrosion behavior of plasma sprayed YSZ coating on Ni superalloy, *Transactions of JWRI*, 36(1):41-45.

- Schulz, U., ve Schmücker, M. (2000). Microstructure of ZrO₂ thermal barrier coatings applied by EB-PVD. *Materials Science and Engineering*,276(1-2):1-8.
- Schulz, U. (2001). Influence of substrate material on oxidation behaviour and cyclic lifetime of EB-PVD TBC systems. *Surface and Coatings Technology*,146:117-123.
- Shaw, L. (2000). The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions. *Surface and coatings technology*,130.1:1-8.
- Shinozaki, M. (2013). The Effect of Sintering and CMAS on the Stability of Plasma-Sprayed Zirconia Thermal Barrier Coatings (Doctoral dissertation, University of Cambridge),153 s.
- Shukla, V., Elliott, G. S., ve Kear, B. H. (2000). Nanopowder deposition by supersonic rectangular jet impingement. *Journal of thermal spray technology*,9(3):394-398.
- Sloof, W. G., ve Nijdam, T. J. (2009). On the high-temperature oxidation of MCrAlY coatings. *International Journal of Materials Research*,100(10):1318-1330.
- Solaymani, S. (2018). The effect of different laser irradiation on rugometric and microtopographic features in zirconia ceramics: Study of surface statistical metrics. *Journal of Alloys and Compounds*,765:180-185.
- Song, W. (2016). Volcanic ash melting under conditions relevant to ash turbine interactions. *Nature communications*,7:10795.
- Spitsberg, I.ve More, K. (2006). Effect of thermally grown oxide (TGO) microstructure on the durability of TBCs with Pt/NiAl diffusion bond coats. *Materials Science and Engineering*,417(1-2):322-333.
- Stolle, R. (2009). Conventional and advanced coatings for turbine airfoils. *Journal of MTU Aero Engines*,90955.

- Stöver, D. (2004). New material concepts for the next generation of plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Journal of thermal spray technology*,13.1:76-83.
- Tiwari, H. ve Sampath, S. (1992). Vacuum plasma spraying of MoSi₂ and its composites. *Materials Science and Engineering*,155.1-2:95-100.
- Tucker Jr. (1974). Structure property relationships in deposits produced by plasma spray and detonation gun techniques. *Journal of Vacuum Science and Technology*,11.4:725-734.
- Vaßen, R., Kerkhoff, G., ve Stöver, D. (2001). Development of a micromechanical life prediction model for plasma sprayed thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering*,303(1-2):100-109.
- Vassen, R. (2000). Zirconates as new materials for thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*,83.8:2023-2028.
- Vasinonta, A., ve Beuth, J. L. (2001). Measurement of interfacial toughness in thermal barrier coating systems by indentation. *Engineering Fracture Mechanics*,68(7):843-860.
- Yandouzi, M. (2007). WC-based cermet coatings produced by cold gas dynamic and pulsed gas dynamic spraying processes. *Surface and Coatings Technology*,202.2:382-390.
- Yandouzi, M. (2010). Microstructure and mechanical properties of B₄C reinforced Al-based matrix composite coatings deposited by CGDS and PGDS processes. *Surface and Coatings Technology*,205.7:2234-2246.
- Yang, X. (2003). Cathodic micro-arc electrodeposition of yttrium stabilized zirconia (YSZ) coatings on FeCrAl alloy. *Chinese Science Bulletin*,48.8:746-750.
- Yinglong, W. (1993). Friction and wear performances of detonation-gun-and plasma-sprayed ceramic and cermet hard coatings under dry friction. *Wear*,161(1-2):69-78.

- Young D. J. (2008). High temperature oxidation and corrosion of metals: Volume 1 Corrosion series. Elsevier: *The Netherlands*, 574 s.
- Yuan, F. H. (2008). Oxidation behaviour of thermal barrier coatings with HVOF and detonation-sprayed NiCrAlY bondcoats. *Corrosion science*,50.6:1608-1617.
- Yu, Z. (2018). Microstructural evolution, mechanical properties and degradation mechanisms of PS-PVD quasi columnar thermal barrier coatings exposed to glassy CMAS deposits. *Rare Metals*,1-12.
- Zajchowski, P. H., Diaz, A., Freling, M., ve Lally, J. F. (1999). Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. U.S. Patent No:5,879,753.
- Zağlı, M. (2010). Alev Sprey Yöntemiyle Polimer Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu. Yüksek lisans Tezi, Sakarya Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana bilim dalı,3-18s.
- Zhang, D. (2015). Investigation on the thermo chemical reaction mechanisms between yttria stabilized zirconia (YSZ) and calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS). *Frontiers of Materials Science*,9.1:93-100.
- Zhang, Y. (2003). Martensitic transformation in CVD Ni/Al and (Ni, Pt) Al bond coatings. *Surface and Coatings Technology*,163:19-24.
- Zhang, X. C. (2006). Effects of oxide thickness, Al₂O₃ interlayer and interface asperity on residual stresses in thermal barrier coatings. *Materials & design*,27.10:989-996.
- Zhang, X. F. (2016). Adsorbability and spreadability of calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) on Al-modified 7YSZ thermal barrier coating. *Ceramics International*,42.16:19349-19356.
- Zhao, Z. B. ve Smith, J. R. (2006). Coating deposition by the kinetic spray process. *Surface and Coatings Technology*,200(16-17):4746-4754.

- Zhong, X. (2009). Influence of laser glazing on hot corrosion resistance of yttria-stabilized zirconia TBC in molten salt mixture of V_2O_5 and Na_2SO_4 . *Materials and corrosion*,60.11:882-888.
- Zhou, Z. (2011). The development and prospect of fabrication of W based plasma facing component by atmospheric plasma spraying. *Fusion Engineering and Design*,86.9-11:1625-1629.
- Zielińska, M. (2011). Influence of chemical composition of nickel-based superalloy on the formation of aluminide coatings. *Archives of metallurgy and materials*,56.1:193-197.
- Zubacheva, O. A. (2004). Plasma-Sprayed and Physically Vapor Deposited Thermal Barrier Coatings: (Doctoral dissertation, Bibliothek der RWTH Aachen),176 s.
- Wang, X., Zhuang, D., Pfender, E., Heberlein, J., ve Gerberich, W. (1994). Effect of atomizing gas pressure on coating properties in wire arc spraying (No. CONF-940684-). ASM International, *Materials Park*,816.
- Wang, H. (2016). $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (CMAS) Corrosion of $Gd_2Zr_2O_7$ and $Sm_2Zr_2O_7$. *Journal of The Electrochemical Society*,163.10:C643-C648.
- Wang, A. P. (2007). Deposition of HVAF-sprayed Ni-based amorphous metallic coatings. *Journal of alloys and compounds*,440.1-2:225-228.
- Wang, T. (2010). Estimation of residual stress and its effects on the mechanical properties of detonation gun sprayed WC–Co coatings. *Materials Science and Engineering*, 527.3:454-461.
- Wang, G. (2016). Methanol steam reforming on catalyst coating by cold gas dynamic spray. *International journal of hydrogen energy*,41.4:2391-2398.

- Warren, P. J., Cerezo, A., ve Smith, G. D. W. (1998). An atom probe study of the distribution of rhenium in a nickel-based superalloy. *Materials Science and Engineering*, 250:88-92.
- Wang, Y. (2010). Diffusion barrier behaviors of (Ru, Ni) Al/NiAl coatings on Ni-based superalloy substrate. *Intermetallics*, 19.2:191-195.
- Witherspoon, F. D., Massey, D. W., ve Kincaid, R. W. (1999). Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office. U.S. Patent No:6,001,426.
- Wood, R.K., Mellor, B.G., & Binfield, M.L. (1997). Sand erosion performance of detonation gun applied tungsten carbide/cobalt-chromium coatings. *Wear*, 211(1), 70-8.

