ÇEVRESEL BARİYER KAPLAMA UYGULAMALARI İÇİN NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ SİLİKAT SERAMİKLERİN ÜRETİMİ VE ISIL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Özge ÖZÇELİK

Danışman
Prof. Dr. Yılmaz YALÇIN

İkinci Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Muhammet KARABAŞ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

Eylül 2019

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRESEL BARİYER KAPLAMA UYGULAMALARI İÇİN NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ SİLİKAT SERAMİKLERİN ÜRETİMİ VE ISIL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Özge ÖZÇELİK

Danışman
Prof. Dr. Yılmaz YALÇIN

İkinci Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Muhammet KARABAŞ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

Eylül 2019

TEZ ONAY SAYFASI

Özge ÖZÇELİK tarafından hazırlanan "Çevresel Bariyer Kaplama Uygulamaları İçin Nadir Toprak Elementleri Silikat Seramiklerin Üretimi ve Isıl Davranışlarının İncelenmesi" adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 25/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Yılmaz YALÇIN

İkinci Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Muhammet KARABAŞ

Başkan	: Prof. Dr. Yılmaz YALÇIN Afyon Kocatepe Üniv., Teknoloji Fak.
Üye	: Doç. Dr. Yusuf KAYALI Afyon Kocatepe Üniv., Teknoloji Fak.
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Muhammet KARABAŞ Hakkari Üniv., Mühendislik Fak.
Üye	: Prof. Dr. Şükrü TALAŞ Afyon Kocatepe Üniv., Teknoloji Fak.
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Rıza KARA Uşak Üniv., Teknik Bilimler M.Y.O.

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

17/10/2019

Özge ÖZÇELİK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇEVRESEL BARİYER KAPLAMA UYGULAMALARI İÇİN NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ SİLİKAT SERAMİKLERİN ÜRETİMİ VE ISIL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Özge ÖZÇELİK

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yılmaz YALÇIN

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Muhammed KARABAŞ

Gaz türbin motorlarının performanslarını arttırmak için motorların yüksek sıcaklığa maruz kalan bölgelerinde günümüzde kullanılan metalik malzemelerden daha dayanıklı malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Motorların yüksek sıcaklıklara maruz kalan bölgelerinde kullanılan süper alaşımlardan üretilmiş parçalar yüksek sıcaklığa dayanıklı ve düşük termal iletkenliğe sahip seramik esaslı termal bariyer kaplamalar uygulanarak kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda zamanla hasara uğrayarak metalik parçalar yüksek sıcaklık yalıtım özelliklerini kaybederek metalik parçaların yüksek sıcaklık etkilerinden korunamamaktadır.

Günümüzde kullanılan metalik malzemelere göre daha hafif oluşu gaz türbin motorları için daha az yakıt ile daha yüksek itme gücü sağlarken, yüksek sıcaklıklara dayanımları ile daha güçlü motorların üretimine imkân sağlamaktadır. Bu durumun önüne geçmek için SiC tabanlı seramik matris kompozitler üzerine çevresel bariyer kaplama adı verilen kaplamalar uygulanmaktadır. Silisyum karbür tabanlı kompozitlerin yüksek hızlı yanma ortamlarında ve yüksek sıcaklıklarda su buharı ile reaksiyona girmesi sonucu gaz fazında silikon hidroksit oluşumu bu malzemelerin kaplamasız olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu durumun önüne geçmek için SiC tabanlı seramik matris kompozitler üzerine çevresel bariyer kaplama adı verilen kaplamalar uygulanmaktadır. Bu çalışmada SiC/SiC seramik matris kompozit malzemeler üzerinde kaplama malzemesi olarak kullanılması muhtemel olan %60 Nadir Toprak Elementleri (La, Y, Yb, Sm, Gd) -

%40 Silikat bileşiminde peletler üretilmiştir. Oluşturulan peletlerin mikroyapı, faz ve ısıl özellikleri incelenmiştir. Elde edilen karakterizyon sonuçları, oluşturulan peletlerde yoğun ve az boşluklu mikroyapı oluştuğu gözlenmiştir. Ancak Y_2O_3-SiO_2 toz karışımının yoğun yapılı mikroyapının oluştuğu ve pelet yoğunluğu bozulmadığı gözlenmiştir. Elde edilen X-ışını difraksiyonunda oluşturulan peletlerde monosilikat ve disilikat fazlarının oluştuğu gözlenmiştir. Oluşturulan toz karışımlarıda incelenen DTA-TG ile ısıl karakterizasyonunda oluşan reaksiyonlarda 1350ºC sonrasında monosilikat ve disilikat fazlarının oluşmaya başlandığı gözlenmiştir. Termal iletkenlik ölçümleri sonucunda oluşturulan Yb_2O_3-SiO_2 malzemelerine Gd ve Sm eklentisi eklenildiğinde termal iletkenlik değerlerinde düşüşe neden olduğu gözlenmiştir. Çevresel bariyer kaplama malzemesi olarak daha düşük termal iletkenliğe sahip malzeme kullanımı altlık malzemenin ve alt kaplama tabakalarının ömrünü uzatmayı sağlayacaktır.

2019, xi + 56 sayfa

Anahtar Kelimeler: Nadir Toprak Elementleri, Çevresel Bariyer Kaplama, Termal İletkenlik, Monosilikat, Disilikat

ABSTRACT
M.Sc. Thesis

PRODUCTION AND THERMAL BEHAVIOUR OF RARE EARTH ELEMENTS SILICATE CERAMICS FOR ENVIRONMENTAL BARRIER COATING APPLICATION

Özge ÖZÇELİK

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metalurgical and Metarials Enginerring

Supervisor: Prof. Yılmaz YALÇIN

Co-Supervisor: Asst. Prof. Muhammed KARABAŞ

In order to improve the performance of gas turbine engines, more durable materials are needed in the areas exposed to high temperatures than the metallic materials used today. Parts manufactured from superalloys used in areas exposed to high temperatures of motors are used by applying ceramic-based thermal barrier coatings with high temperature resistance and low thermal conductivity. At high temperatures, metallic parts are damaged by time and lose their high temperature insulation properties and cannot be protected from the high temperature effects of metallic parts.

Being lighter than the metallic materials used today, it provides higher propulsion power with less fuel for gas turbine engines and enables the production of more powerful engines with high temperature resistance. In order to prevent this situation, the so-called peripheral barrier coating is applied on SiC based ceramic matrix composites. The formation of silicon hydroxide in the gas phase as a result of silicon carbide based composites reacting with water vapor in high speed combustion environments and at high temperatures limits the use of these materials without coating. In order to prevent this situation, the so-called peripheral barrier coating is applied on SiC based ceramic matrix composites. In this study, 60% Rare Earth Elements (La, Y, Yb, Sm, Gd) - 40% Silicate Pellets were produced which are likely to be used as coating material on SiC/SiC ceramic matrix composite materials. The microstructure, phase and thermal properties of the pellets were investigated. The characteristics of the obtained results showed that dense

and less hollow microstructure was formed in the pellets. However, it was observed that the dense microstructure of Y_2O_3-SiO_2 powder mixture was formed and the pellet density was not deteriorated. It was observed that monosilicate and disilicate phases formed in the pellets formed in X-ray diffraction obtained. It was observed that monosilicate and disilicate phases started to form after 1350 ºC in thermal characterization reactions with DTA-TG. Yb_2O_3-SiO_2 materials formed as a result of thermal conductivity measurements when Gd and Sm additions were observed to cause a decrease in thermal conductivity values. The use of materials with lower thermal conductivity as the peripheral barrier coating material will allow to extend the life of the substrate material and the lower coating layers

2019, xi + 56 pages

Keywords: Rare Earth Silicates, Thermal Bariyer, Thermal Conductivity, Monosilicate, Disilicate.

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi, yazımı aşamasında, yazım süresince, deneysel çalışmaların yönlendirilmesinde yardımlarını esirgemeyen yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanlarım Sayın Prof. Yılmaz YALÇIN ve Dr. Öğr. Üyesi Muhammed KARABAŞ'a, her konuda öneri ve yardımlarını gördüğüm Sayın Prof. Dr. Şükrü TALAŞ, Sayın Doç. Dr. Yusuf KAYALI ve Sayın Hakan DER'e, hocalarıma ve arkadaşlarıma, finansal desteklerinden dolayı Hakkari Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

Hayatım boyunca beni her yönden destekleyen ve her daim yanımda olan sevgili aileme ve hayat arkadaşıma içten teşekkürlerimi sunarım.

Özge ÖZÇELİK

AFYONKARAHİSAR, 2019

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET iii
ABSTRACT v
TEŞEKKÜR vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ x
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xii
RESİMLER DİZİNİ xiii
1. GİRİŞ 1
2.YENİ NESİL GAZ TÜRBİN MOTOR PARÇALARI İÇİN ÇEVRESEL BARİYER KAPLAMALAR 5
2.1 Çevresel Bariyer Kaplamaların Teknolojik Gelişimi 7
2.2 Nadir Toprak Elementi+Silikat Çevresel Bariyer Kaplamalar 9
2.3 RE Silikatlı EBC'lerin Karakteristikleri 11
2.4 Nadir Toprak Elementi+Silikat Çevresel Bariyer Kaplamaların Üretim Yöntemleri 14
2.4.1 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi 14
2.4.2 Çamura Daldırma Yöntemi 15
2.4.3 Sol-Jel Tekniği 16
2.4.4 Plazma Püskürtme Tekniği 17
2.4.5 Elektron Işını Fiziksel Buharı Biriktirme Yöntemi 18
2.4.6 Lazer Kaplama Tekniği 18
2.4.7 Elektroforetik Biriktirme Tekniği 19
2.5 Sorunlar ve Olasılıklar 20
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 21
3.1 Nadir Toprak Elementi-Silikat Peletlerin Hazırlanması 22
3.1.1 Tozların Karakterizasyonu 22
3.1.2 Toz Karışımların Bağlayıcı ile Karıştırılması 24
3.1.3 Toz Karışımların Preslenmesi 25
3.1.4 Peletlerin Sinterlenmesi 25

3.2 Karakterizasyon Çalışmaları 25
3.2.1 Yapısal Karakterizasyon Çalışmaları 25
3.2.2 DTA-TG Analizi 26
3.2.3 Termal İletkenlik Ölçümleri 26
4. Deneysel Sonuçlar 27
4.1 Mikroyapısal Karakterizasyon 27
4.2 Faz Analizi 34
4.3 DTA-TG Analizi 35
4.4 Termal İletkenlik Ölçümü 40
5. Sonuç 50
6. Kaynaklar 51
Özgeçmiş 56

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	
$Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$	İtriyum silikat Oksiapatit
Gd_2O_3	Gadolinyum
Gd_2SiO_5	Godolinyum Silikat
La_2O_3	Landan Oksit
SiO_2	Silisyum Oksit
Sm_2O_3	Samaryum
Y_2O_3	İtriyum
$Y_2Si_2O_7$	İtriyum Disilikat
Yb_2O_3	İterbiyum
Yb_2SiO_5	İterbiyum Monosilikat

Kısaltmalar	
APS	Atmosferik Plazma Püskürtme
BSAS	Baryum Stronsiyum Alüminyum Silikat
CET	Isıl Genleşme Katsayısı
CMAS	Kalsiyum-Magnesium-Alumina-Silikat
CMC	Seramik Matriks Kompozit
CVD	Kimyasal Biriktirme Prosesi
EBC	Çevresel Bariyer Kaplama
EB-PVD	Elektron Işını Destekli Fiziksel Buhar Biriktirme
EDS	Enerji Dağılım Spektroskobu
LACVD	Lazer Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
PECVD	Plazma İle Güçlendirilmiş Kimyasal Buhar Biriktirme
PS-PVD	Plazma Spreyi Destekli Fiziksel Buhar Biriktirme
TBC	Termal Bariyer Kaplama
TCVD	Termal kimyasal buhar biriktirme

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Gaz türbini görünümü……..……...……..1
Şekil 1.2 Termal bariyer kaplama yapısı..... 2
Şekil 2.1 SiC/SiC kompozit türbin kanatçığı ve yüksek sıcaklıklarda oksijen ve su buharı ile reaksiyonu..... 5
Şekil 2.2 Gaz türbin motorlarında kaplamaların sıcaklık kapasitesine etkisi 6
Şekil 2.3 Kimyasal buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi 15
Şekil 2.4 Çamura daldırma yönteminin şematik gösterimi 15
Şekil 2.5 Sol-Jel kaplama tekniği..... 16
Şekil 2.6 Plazma sprey yönteminin şematik gösterimi..... 17
Şekil 2.7 Elektron ışını fiziksel buharı biriktirme tekniğinin şematik gösterimi 18
Şekil 2.8 Lazer kaplama tekniğinin şematik gösterimi 19
Şekil 2.9 Elektroforetik biriktirme tekniğinin şematik gösterimi..... 20
Şekil 3.1 Deneysel çalışmaların akış şeması..... 22
Şekil 3.2 Tozlara ait XRD kırınım desenleri. 23
Şekil 4.1 Üretilen nadir toprak elementi-silikat peletlere ait XRD kırınım desenleri.... 34
Şekil 4.2 Gd_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri. 35
Şekil 4.3 La_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri..... 36
Şekil 4.4 Sm_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri. 37
Şekil 4.5 Y_2O3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri. 38
Şekil 4.6 Yb_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri. 38
Şekil 4.7 Yb_2O_3- Gd_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri. 39
Şekil 4.8 Yb_2O_3- Sm_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri..... 39
Şekil 4.9 Yb_2O_3-SiO_2 pelete ait termal difüzivite ölçüm grafiği..... 42
Şekil 4.10 Yb_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2 pelete ait termal difüzivite ölçüm grafiği. 43
Şekil 4.11 Yb_2O_3-Sm_2O_3-SiO_2 pelete ait termal difüzivite ölçüm grafiği. 44
Şekil 4.12 Yb_2O_3-SiO_2 pelete ait ısı kapasitesi ölçüm grafiği..... 45
Şekil 4.13 Yb_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2 pelete ait termal difüzivite ölçüm grafiği..... 46
Şekil 4.14 Yb_2O_3-Sm_2O_3-SiO_2 pelete ait ısı kapasitesi ölçüm grafiği. 46
Şekil 4.15 Nadir toprak elementi-silikat peletlere ait termal iletkenlik grafiği..... 49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Çevresel bariyer kaplama malzemelerinin termal genleşme katsayıları 10

Çizelge 2.2 Günümüze kadar bilimsel çalışmalara konu olan bazı nadir toprak elementi-silikat bileşikleri..... 11

Çizelge 4.1 Yb esaslı peletlerin yoğunluk değerleri 40

Çizelge 4.2 Yb_2O_3-SiO_2 pelete ait termal difüzivite ölçüm sonuçları..... 41

Çizelge 4.3 Yb_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2 pelete ait termal difüzivite ölçüm sonuçları..... 42

Çizelge 4.4 Yb_2O_3-Sm_2O_3-SiO_2 pelete ait termal difüzivite ölçüm sonuçları. 44

Çizelge 4.5 Yb_2O_3-SiO_2 pelete ait termal iletkenlik ölçüm sonuçları..... 47

Çizelge 4.6 Yb_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2 pelete ait termal iletkenlik ölçüm sonuçları 48

Çizelge 4.7 Yb_2O_3-Sm_2O_3-SiO_2 pelete ait termal iletkenlik ölçüm sonuçları..... 48

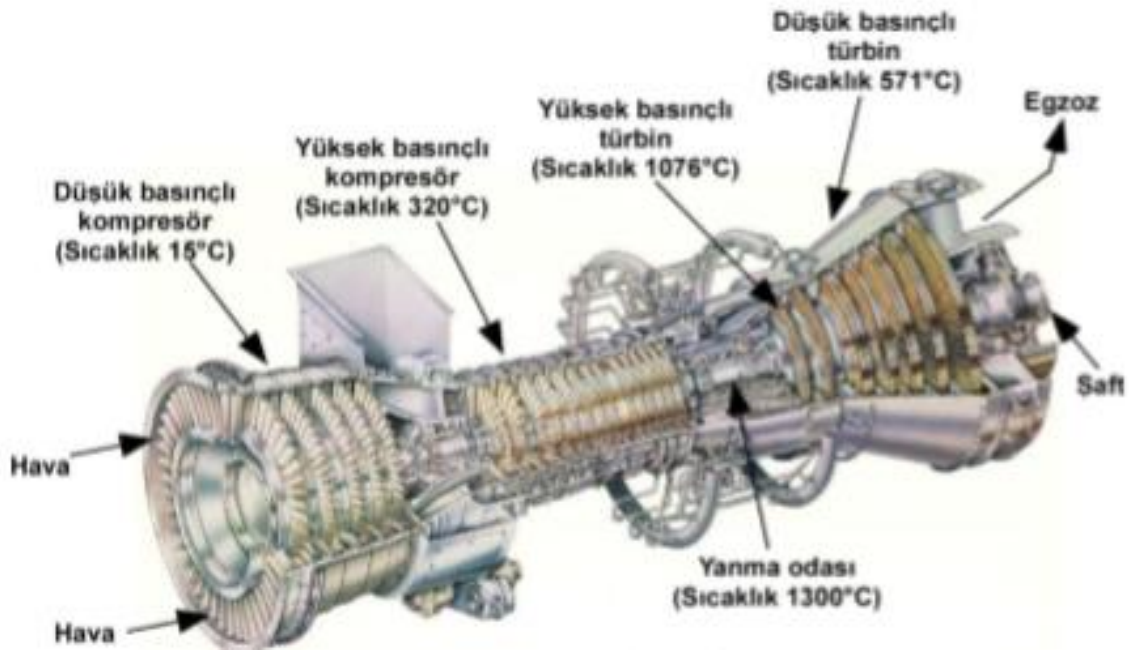
RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 2.1 Çevresel Bariyer Kaplamaların Gelişimi 9
Resim 3.1 Tozlara ait SEM resimleri ve EDS analiz sonuçları 22
Resim 3.2 Numunelerin Turbula marka Kuru karıştırıcıya koyulması ve (b) Turbula marka kuru karıştırıcı..... 24
Resim 3.3 Üretilen peletlerin görünümü..... 25
Resim 4.1 Gd_2O_3-SiO_2 bileşiminde peletlere ait SEM resimleri ve EDS analizi 27
Resim 4.2 La_2O_3-SiO_2 bileşiminde peletlere ait SEM resimleri ve EDS analizi. 28
Resim 4.3 Sm_2O_3-SiO_2 bileşiminde peletlere ait SEM resimleri ve EDS analizi..... 29
Resim 4.4 Y_2O3-SiO_2 bileşiminde peletlere ait SEM resimleri ve EDS analizi..... 30
Resim 4.5 Yb_2O_3-SiO_2 bileşiminde peletlere ait SEM resimleri ve EDS analizi 31
Resim 4.6 Yb_2O_3-Sm_2O_3-SiO_2 bileşiminde peletlere ait SEM resimleri ve EDS analizi 32
Resim 4.7 Yb2O3-Gd2O3-SiO2 bileşiminde peletlere ait SEM resimleri ve EDS analizi ..... .33

1. GİRİŞ

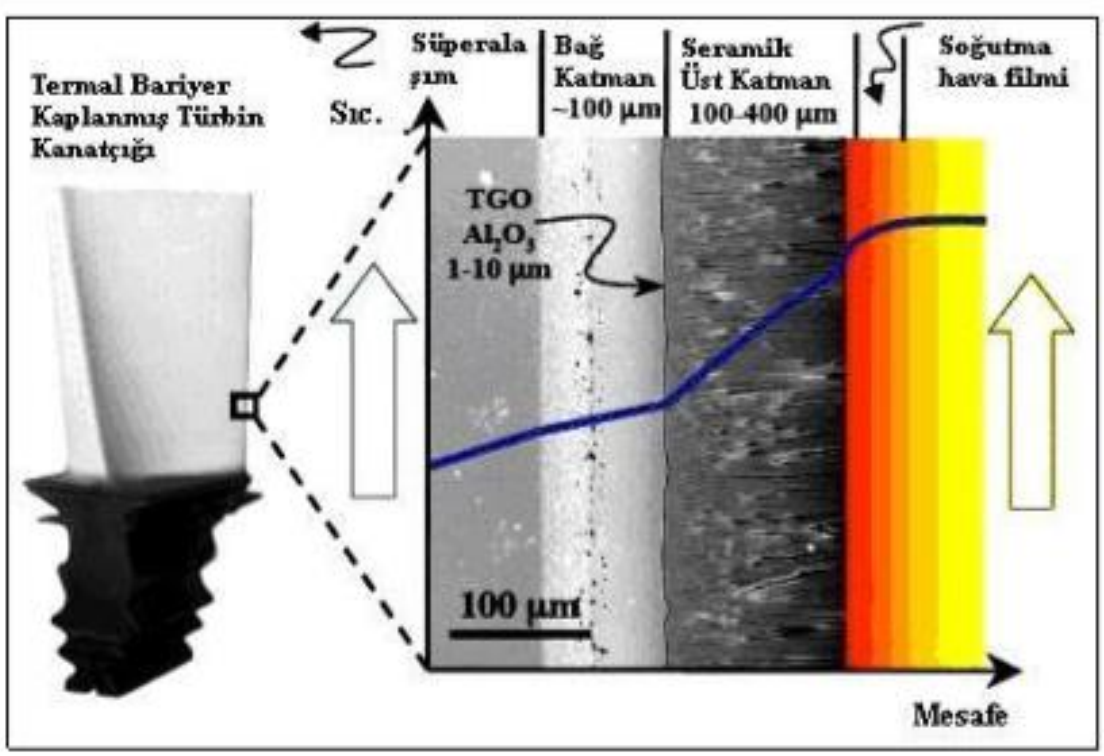
Savunma Sanayi, havacılık, deniz ve endüstriyel alanlarda kullanımı oldukça yaygın olan gaz türbini, yanma ile meydana gelip açığa çıkan ısı enerjisini mekanik enerjiye dönüştürmeye yarayan bir motor bileşeni olan kompresör, yanma odası ve türbin kanatlarından oluşmaktadır. Gaz türbinlerine giren hava, kompresör tarafından basıncı yükseltildikten sonra yanma odasına aktarılır. Burada havanın içerisine yakıt püskürtülerek yakıtın yanması sağlanır. Yakıtın yanmasıyla yüksek basınç ve sıcaklığa ulaşan gaz, türbin kanatlarına çarparak kanatları döndürür. Uçakların ya da jeneratör türbinlerinin çalışması için ihtiyaç duyulan itki kuvveti elde edilmiş olur. Bu itki gücü ile hava araçlarının hızı kontrol edilir (Evans *et al.* 2001).



Şekil 1.1 Gaz türbinin görünümü (Clarke *et al.* 2012)

Havacılık, uzay ve uçak sanayisinde gelişen teknolojiyle birlikte ihtiyaç duyulan gereksinimlere bağlı olarak türbin kanatçıklarının tasarımı ve malzeme seçimi oldukça önem arz etmektedir. 1950'li yıllarda türbin kanatlarında dövme alaşımları olarak adlandırılan döküm sonrası mekanik yöntemlerle şekillendirilmiş malzemeler kullanılmıştır. 1960'lı yıllardan 1980'li yıllara kadar süreçte süper alaşımlar ve yönlü katılaştırılmış alaşımlar uygulamalarda tercih edilen malzemeler olarak gündeme

gelmiştir. Fakat bu geçen süreçte farklı malzeme kullanımı, döküm teknolojisinin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve gaz türbin motorlarında bulunan soğutma sistemlerinin gaz türbinlerinde kullanım sıcaklığını 20ºC artırabilmiştir (Clarke *et al.* 2012). Gaz türbinlerinin çalışma sıcaklığını 1980'li yıllardan itibaren 100-200ºC artırabilen termal bariyer kaplama malzemeleri ve tek kristalli alaşımlar kullanılmaya başlanmıştır (Clarke *et al.* 2012).



Şekil 1.2 Termal bariyer kaplama yapısı (Clarke *et al.* 2012)

Gaz türbin motor bileşenlerinden olan türbin kanatlarının termal bariyer kaplama yöntemi ile kaplanabilmesi sonucunda, türbin kanatlarının jet motorları, güç jeneratörleri ve gemi motorları ile birçok alanda kullanılması yaygınlaşmıştır. Türbin kanatlarının yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve oksidasyon gibi şiddetli çevresel etkilere maruz kalması nedeniyle kanatlarda meydana gelen oksidasyon ve korozyondan kaynaklanan bozulmalar ve yıpranmalar termal bariyer kaplamalar yöntemi ile en aza indirilmeye başlanmıştır. Gaz türbinlerinin yüksek sıcaklığa ve basınca maruz kalan bölgelerine uygulanan termal bariyer kaplamalar, düşük termal iletkenliğe sahip seramik malzemelerdir. Bu kaplamalar 100-400 µm kalınlığında metal yüzeyin üzerinde yalıtım

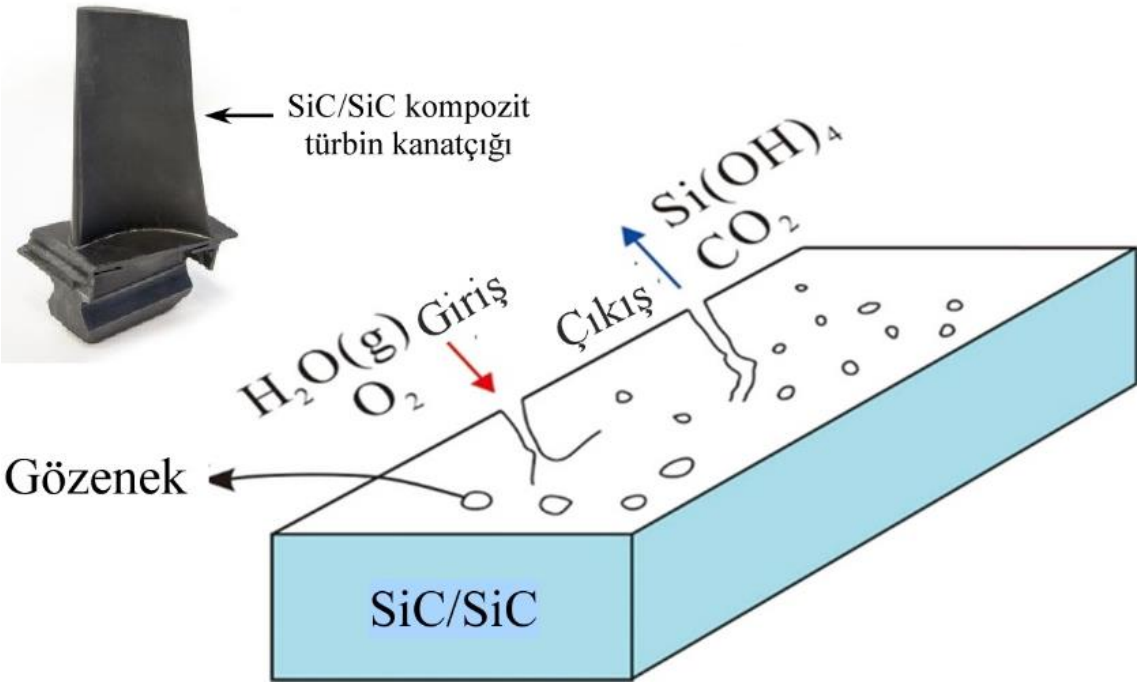
katmanı olarak oluşurlar. Böylece düşük ısıl iletkenliğe sahip seramik malzemeler ile yüksek sıcaklığa sahip olan türbin kanatlarına çarpan gazın, türbin kanat ana malzemesini oluşturan metal yüzeyinin ısınmasını engeller (Clarke *et al.* 2012). Termal bariyer kaplama ve çevresel bariyer kaplamalar genellikle metalik bağlama katmanı ve seramik bir üst kaplama oluşturarak iki çeşit tabakadan meydana gelir. Seramik üst kaplama ile metal altlık arasındaki termal genleşme uyumsuzluğu oluşmaktadır. Bu uyumsuzluğun giderilmesi için bağlama katmanı uygulanmaktadır. Plazma sprey kaplamalarda, kaplama üretiminde genellikle kullanılan tozlar kristalin yapıdadır. Bu toz kristaller nano boyutta taneler içermektedir. Toz partiküller plazma sprey yöntemi ile tabancadan altlık malzemeye püskürtüldüğünde aniden soğuyarak katılaşır ve tane sınırları meydana gelmektedir.

Kaplama üretim işlemini amorf malzeme ile yapıldığında plazma alevi içerisinde çok kısa bir sürede amorf malzeme sinterlenerek, amorf yapıdan kristal forma geçmektedir. Böylece tane büyümesi meydana gelmektedir. Partikül, maltlık malzemeye ulaştığı sürede hızlı bir şekilde soğuyarak katılaşmaktadır. Bu işlem sürecinde taneler tamamen büyüyememekte ve tane boyutunun dağılımından kaynaklı farklı kaplamalar meydana gelmesine sebep olmaktadır. Tane boyutunun sınırı 400 nm'nin altında olduğu durumda termal bariyer ve çevresel bariyer kaplama malzemelerinin termal iletkenlik değeri düşmektedir. Tane sınırlarının ısıl iletime karşı oluşturduğu taneler arasında belli bir düzeni olmayan ısı transferi meydana gelmekte ve böylece termal iletkenlik değeri düşmektedir (Clarke *et al.* 2012). Tane boyutunun ortalama değişimi ve malzemedeki porozite'nin yoğunluğu termal genleşme katsayısı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Gaz türbinlerde kullanılan termal bariyer ve çevresel bariyer kaplamaların çoğu Y_2O_3 (yttria) ile stabilize edilmiş ZrO_2 (YSZ)'dan meydana gelmektedir. 1200ºC'ye kadar YSZ için termal iletkenliğin düşük, termal genleşme katsayısının yüksek ve yüksek kırılma tokluğu ile TBK uygulamaları için kullanışlı gözükmektedir. 1200ºC ve daha yüksek sıcaklıklarda YSZ'de meydana gelen faz dönüşümlerinden dolayı hacim değişikliğine ve üst katman ile alt metalik katman arasındaki yüzey sıcaklık değişkenliği ile oluşan oksit (TGO) tabakasında kaplamalarda hasar meydana gelmektedir. 1200ºC üzerinde YSZ esaslı kaplamalar yerine yeni kaplama malzemelerinin araştırılması ve üretilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Günümüze kadar, nadir toprak elemntleri-zirkonatlar ve nadir

toprak elementi-seratlar araştırmalara konu olmuş ve az da olsa bazı iyileşmeler elde edilmiştir. Fakat bu seramiklerin YSZ'ye nazaran zayıf kırılma toklukları ticari olarak yaygın kullanımlarının önüne geçmektedir. Bu durum araştırmacıları gaz türbin motorlarının yüksek sıcaklık bölgelerinde çalışan parçalar için nikel esaslı süperalaşım gibi metalik malzemeler yerine daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzemeler aramaya itmiştir. Bu arayış kapsamında yapılan araştırmalar neticesinde SiC-SiC kompozitlerin gaz türbin motorlarının yüksek sıcaklık bölgelerinde kullanılması önerilmiş ve bu doğrultuda ticari yatırımlarda gaz türbin motoru üreticileri tarafından yapılmaya başlanmıştır.

2. YENİ NESİL GAZ TÜRBİN MOTOR PARÇALARI İÇİN ÇEVRESEL BARİYER KAPLAMALAR

Gaz türbin motorlarının performanslarını arttırmak için bu motorların yüksek sıcaklığa maruz kalan bölgelerinde günümüzde kullanılan metalik malzemelerden yüksek sıcaklığa daha dayanıklı malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Gaz türbin motorlarının yüksek sıcaklığa maruz kalan bölgelerinde kullanılan Ni esaslı süper alaşımlardan üretilmiş parçalar yüksek sıcaklığa dayanıklı ve düşük termal iletkenliğe sahip seramik esaslı termal bariyer kaplamalar uygulanarak kullanılmaktadır. Fakat bu kaplamalar 1200ºC ve üzeri sıcaklıklarda zamanla hasara uğrayarak yüksek sıcaklık yalıtım özelliğini kaybetmektedir ve metalik parçaları yüksek sıcaklık etkisinden koruyamamaktadır. Silisyum tabanlı seramikler ve kompozitleri yüksek sıcaklık kararlılıkları ve dayanımları ile gaz türbin motor parçaları üretiminde kullanılması muhtemel malzeme teknolojilerine yeni bir bakış açısı kazandırmıştır.

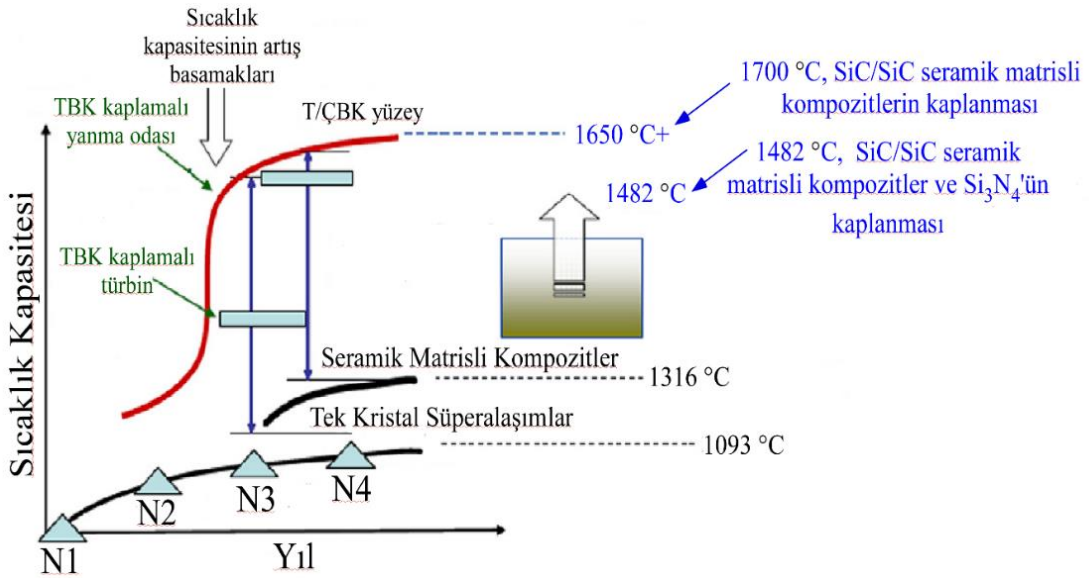


Şekil 2.1 SiC/SiC kompozit türbin kanatçığı ve yüksek sıcaklıklarda oksijen ve su buharı ile reaksiyonu (Xu *et al.* 2017)

Günümüzde kullanılan metalik malzemelere göre daha hafif oluşu gaz türbin motorları için daha az yakıt ile daha yüksek itme gücü sağlarken, yüksek sıcaklıklara dayanımları

ile daha güçlü motorların üretimine imkân sağlamaktadır. Fakat Silisyum tabanlı kompozitlerin yüksek hızlı yanma ortamlarında ve yüksek sıcaklıklarda su buharı ile reaksiyona girmesi sonucu gaz fazında silikon hidroksit oluşumu bu malzemelerin kaplamasız olarak kullanımını sınırlandırmaktadır (Opila and Hann 1997, Smialek *et al.* 1999). Bu durumun önüne geçmek için Si esaslı kompozitler üzerine çevresel bariyer kaplama adı verilen kaplamalar uygulanmaktadır.

Şekil 2.2'de gaz türbin motorlarının teknolojik gelişmelere bağlı olarak servis sıcaklıklarındaki değişim görülmektedir. Tek kristal süper alaşımlardan üretilmiş parçaların kullanımı ve bu parçaların soğutulma kapasitelerinin arttırılması gaz türbin motorlarının servis sıcaklarında sınırlı bir artış meydana getirmiş ve 1100ºC civarına yaklaştırmıştır. Seramik matrisli kompozitlerin gaz türbin motor parçalarında kullanımı ise servis sıcaklığını yaklaşık 1300ºC'lere çıkarmıştır ve bu artış termal bariyer kaplamalı süper alaşımların azami servis sıcaklıklarına yakın değerlerdedir. Seramik matris kompozitler ile ilgili gelişmeler ve bu malzemeler için çevresel bariyer kaplamaların geliştirilmesi ise gaz türbin motorlarının servis sıcaklığında önemli artışlar sağlamış ve bu sıcaklığı 1650ºC seviyelerine yükseltmiştir (Basu and Sarin 2014).



Şekil 2.2 Gaz Türbin motorlarında kaplamaların sıcaklık kapasitesine etkisi (Zhu 2008)

2.1 Çevresel Bariyer Kaplamaların Teknolojik Gelişimi

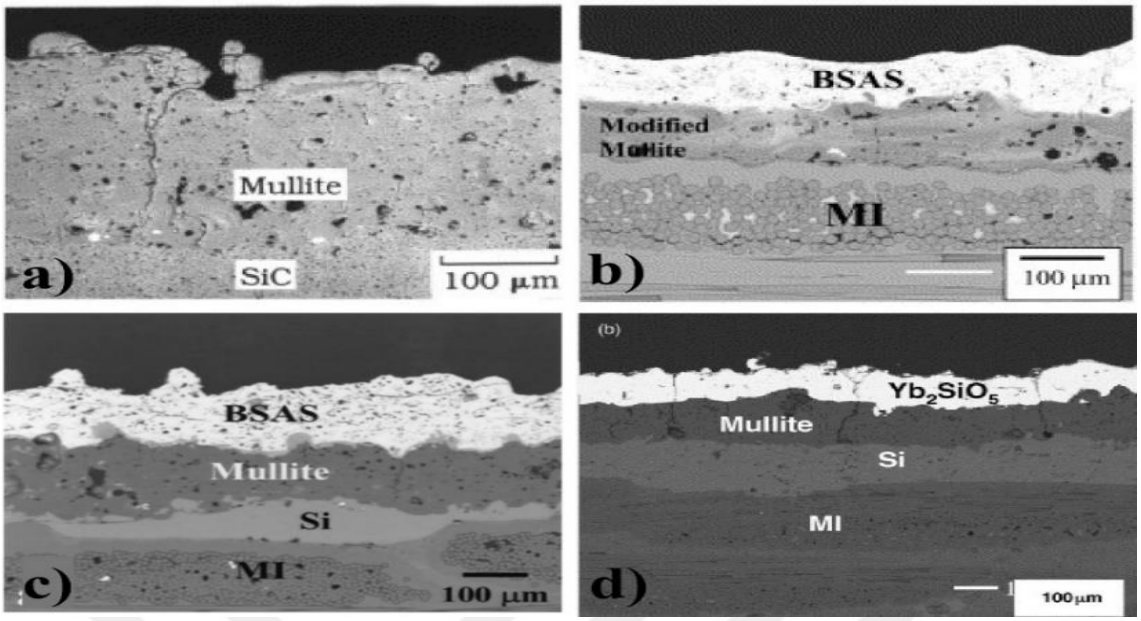
Müllit kaplamalar düşük termal genleşme katsayısı ve termal iletkenlik, yüksek oksidasyon direnci ve Si tabanlı seramikler ile kimyasal uyumu nedeniyle çevresel bariyer kaplama malzemesi olarak dikkat çekmiştir (Federer 1990, Lee *et al.* 2003, Lee *et al.* 1995, Price 1992). Fakat Plazma sprey ile üretilmiş müllit kaplamalar hızlı soğuma nedeniyle yüksek miktarda amorf faz içermektedir. 1000ºC ve üzeri yüksek sıcaklıklarda bu amorf faz düzenli kristallin hale geçmekte ve bu da hacimce bir büzülmeye sebep olmaktadır. Bu büzülme sonucu meydana gelen hacim değişimi kaplamalarda erken çatlak ve hasarlara neden olmaktadır. Bu durumun önüne geçmek için ise tamamen kristallin fazda müllit çevresel bariyer kaplama malzemesi olarak denenmiştir (Lee *et al.* 1995). İkinci nesil bu kaplamalar iyi yapışma ve çatlak oluşum direnci sergilemiştir. Fakat, kristallin müllit yüksek sıcaklıklarda su buharı ile reaksiyona girerek Silika buharlaşmasına sebep olan yüksek silika aktivitesi göstermiştir. Müllit kaplamada meydana gelen bu Silika buharlaşması poroziteli alumina bileşiminde bir kaplama yüzeyi oluşturmakta ve termal genleşme katsayısı uyumsuzlukları sonucu oluşan gerilmeler sebebiyle kaplama tabakasının altlık malzemeden ayrılmasına neden olmaktadır (Lee 2000b).

Müllitin çevresel bariyer kaplama malzemesi olarak kullanımına imkân sağlamak için denenmiş olan bir diğer yöntem ise YSZ ilavesidir. YSZ günümüzde en çok kullanılan termal bariyer kaplama malzemesidir ve yüksek sıcaklıklarda su buharına karşı oldukça dayanıklıdır. Fakat YSZ'nın termal genleşme katsayısı SiC veya müllite göre neredeyse iki kat yüksektir. Bu durum Si Tabanlı altlık malzeme ile termal genleşme uyumsuzluklarına sebep olmakta ve kaplamalar uzun süre hasar görmeden dayanım gösterememektedir (Lee 2000b).

İkinci nesil çevresel bariyer kaplama çalışmalarında bilim insanları Si/mullit veya mullit + BSAS/BSAS (1-xBaO-xSrO-Al_2O_3-2SiO_2, $0 \leq x \leq 1$) c gibi çok katmanlı ve kompozit kaplamaları denemişlerdir. Müllit kaplamalara ikinci faz olarak BSAS eklenmesi ile müllit kaplamaların çatlak direncinin arttırıldığı belirlenmiştir. İkinci nesil çevresel bariyer kaplama çalışmalarında bir diğer yenilik ise seramik üst katman ile altlık arasında

SiO_2 bağ katman kaplama uygulaması oldu. Bu uygulama çevresel bariyer kaplamaların yapışma mukavemetini arttırdı. Ayrıca yüksek sıcaklık performanslarında da iyileşmeler olduğu görüldü. Sonuç olarak, ikinci nesil çevresel bariyer kaplamalar için SiO_2 bağ katman, BSAS+müllit orta katman ve BSAS üst katman olmak üzere üç katmanlı bir kaplama sistemi geliştirilmiş oldu (Eaton *et al.* 2001).

İkinci nesil çevresel bariyer kaplamalar solar türbin ve gaz türbin motoralarının SiC/SiC kompozitlerden üretilmiş yanma odası parçaları üzerinde kaplama olarak kullanıldı ve 1999'lu yılların sonunda, 1250°C yanma odası sıcaklıklarında 24000 saat gibi bir kullanım ömrüne ulaşıldı (Eaton *et al.* 2001). Fakat ikinci nesil bu kaplamalar kullanım ömrü ve maksimum servis sıcaklıkları açısından bazı dezavantajlara sahipti. Bunlardan en önemlisi yüksek hızlı yanma odası ortamında BSAS seramik kaplamaların buharlaşmasıydı. BSAS buharlaşması ile ilgili yapılan çalışmalarda 6 atm basınçta, 24 m/s gaz akış hızlarında ve 1400°C sıcaklıkta 1000 saat kullanım sonrası yaklaşık 70µm BSAS kaplama tabakasının yok olduğu tesbit edilmiştir (Lee *et al.* 2003). Gerçek türbin çalışma ortamı gözönüne alındığında bu kaybın daha fazla olacağı kesindir. İkinci nesil çevresel bariyer kaplamalar için bir diğer olumsuz durum ise BSAS ile oksidayon sonucu kimyasal reaksiyon meydana gelmesi ve BSAS ile SiO_2 bağ katman arasında ergime sıcaklığı düşük camsı bir tabakanın meydana gelmesidir. Bu tabaka 1300 °C ve üzeri sıcaklıklarda kaplamaların erkenden hasara uğramasına sebep olmaktadır (Lee *et al.* 2003). Bu durum araştırmacıları BSAS yerine daha üst katman olarak kullanılması muhtemel, 1400°C ve üzeri servis sıcaklıklarında kullanılabilecek, SiO_2 bağ katman ve BSAS+müllit orta katman ile mekanik ve kimyasal olarak uyumlu bir üst katman malzemesi arayışına itmiştir.



Resim 2.1 Çevresel Bariyer Kaplamaların Gelişimi, a) Müllit, b) Müllit/BSAS, c) Si/Müllit/BSAS, d) Si/Müllüt/Yb_2SiO_5 (Lee 2000a, Lee *et al.* 2005).

Nadir toprak elementleri ile üretilmiş silikat bileşikler, düşük termal genleşme katsayısı, yüksek sıcaklıklar servis şartlarında uzun süre dayanımları ve faz stabiliteleri ile çevresel bariyer kaplama malzemesi olarak kullanımları araştırmalara konu olmuştur.

2.2 Nadir Toprak Elementi+Silikat Çevresel Bariyer Kaplamalar

Nadir toprak elementi+silikat bileşiklerinin en üst katman çevresel bariyer kaplama malzemesi olarak seçiminde bu malzemelerin termofiziksel özellikleri büyük önem taşımaktadır. Termal iletkenlik, termal genleşme katsayısı, yüksek sıcaklık faz stabiliteleri, mekanik özellikler, alt katmanlarda kullanılacak malzemeler ve altlık malzeme ile uyumu ve silika aktivite yeteneği bu malzemelerin seçiminde büyük önem taşımaktadır. SiC ve bazı umut verici nadir toprak silikatlar için ilgili termal genleşme katsayıları verileri Çizelge 2.1'de listelenmiştir.

Çizelge 2.1 Çevresel bariyer kaplama malzemelerinin termal genleşme katsayıları (Lee *et al.* 2005).

Malzeme	Termal Genleşme Katsayısı($x10^{-6}K^{-1}$)
SiC, SiC/SiC	4.5-5.5
Si_3N_4	3-4
Si	3.5-4.5
Müllit	5-6
BSAS(Monoklinik)	4-5
BSAS(hekzagonal)	7-8
Y_2SiO_5	6.9
γ-$Y_2Si_2O_7$	3.9
Er_2SiO_5	5.9
$Er_2Si_2O_7$	2.57
Gd_2SiO_5	10.3
Yb_2SiO_5	7.2
Yb_2Si2O_7	3.6-4.5
Lu_2SiO_5	6.7
$Lu_2Si_2O_7$	4.2
$Sc_2Si_2O_7$	5.4
$Sc_2Si_2O_7$+Sc_2O_3	5-6

Nadir toprak elementi+silikat bileşikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda bu malzemelerin sıcaklığa bağlı olarak polimorf özellik gösterdiği tesbit edilmiştir. Y, Tm, Er ve Ho nadir toprak elementleri ile silikat reaksiyonu ile oluşan seramikler polimorfik özellik gösterebilmekte, yani birden çok farklı faz yapısını oluşturabilmektedirler. Bu durum çevresel bariyer kaplama malzemeleri için istenen bir durum değildir. Çünkü yüksek sıcaklıklarda faz dönüşümü ve fazlar arası yoğunluk farkı gibi etmenler kaplamaların ömrünü kısltıcı etki yapacaktır. Fakat Sc, Lu, Yb, Tm, Er ve Dy gibi nadir toprak elemenleri ile ürtilen silikat seramikler polimorfik özellik göstermemektedir (Felshe 1970, Lee *et al.* 2005). Nadir toprak elementi+monosilikat ve dislikatlar düşük termal genleşme katsayısı ve yüksek sıcaklık faz kararlılığı gibi özellikleri ile çevresel bariyer kaplama uygulamaları için gayet uygun malzemeler olarak göze çarpmaktadır. Y, Yb ve Lu disilikat seramik kaplamalar için gaz akış hızının ve basıncının yüksek olduğu, 1450-1500 °C gibi yüksek sıcaklıklarda kaplama kaybı denemeleri araştırmalara konu olmuş ve BSAS seramik kaplamalara göre daha dayanıklı oldukları rapor edilmiştir (Lee *et al.* 2005). Çizelge 2.2 günümüze kadar bilimsel çalışmalara konu olmuş ve kaplama malzemesi olarak denenmiş Nadir toprak elementi+silikat bileşikleri ve çok katmanlı tasarımlar görülmektedir.

Çizelge 2.2 Günümüze kadar bilimsel çalışmalara konu olan bazı nadir toprak elemnti-silikat bileşikleri (Xu *et al.* 2017)

Nadir Toprak Elementi-Monosilikatlar	Nadir Toprak Elementi-Disilikatlar	Nadir Toprak Elementi-Silikat Kompozitler
Si/Müllit/Yb_2SiO_5	$Lu_2Si_2O_7$/$Lu_2Si_2O_7$/Müllit/$Lu_2Si_2O_7$	Yb_2SiO_5-$Yb_2Si_2O_7$
Si/Müllit+SAS/Yb_2SiO_5	ytterbia(hafnia/silica)/$Yb_2Si_2O_7$	SiC/Y_2SiO_5-$Y_2Si_2O_7$
Si/Müllit/Lu_2SiO_5	Si/Müllit/$Yb_2Si_2O_7$	
Müllit/Y_2SiO_5	SiCN/$Sc_2Si_2O_7$	
Si/ Müllit/Er_2SiO_5	BSAS+$Sc_2Si_2O_7$/EMG Layer	
Müllit/Er_2SiO_5	Cf/SiC/$Er_2Si_2O_7$	
Si/Müllit+BSAS/Er_2SiO_5	Si/ $Yb_2Si_2O_7$	
Müllit/Gd_2SiO_5	Si/Müllit+SAS/$Sc_2Si_2O_7$+Sc_2O_3	
Si/Yb_2SiO_5		

2.3 RE Silikatlı EBC'lerin Karakteristikleri

Nadir toprak elementi+silikat bileşiklerinin çevresel bariyer kaplama malzemesi olarak kullanılmaya başlamasıyla bu kaplamalar çok katmanlı olarak üretilmeye başlandı. Atlık malzeme üzerine Si esaslı bağ katman, üzerine müllit ara katman ve en üste nadir toprak elementi+silikat esaslı kaplama olmak üzere üç katmanlı tasarımlar öne çıktı.

Altlık malzeme üzerine Si esaslı bağ katman yüksek sıcaklıkta altlık malzemeyi oksidasyondan korumak amacıyla bir oksit bağlayıcı olarak düşünüldü. Müllit ara tabaka ise sadece sıvılara ve yüksek sıcaklıktaki gazlara karşı bir difüzyon bariyeri olarak değil, aynı zamanda Si tabakası ile nadir toprak elementi-silikat tabakasının reaksiyonunu önlemek için üretildi. Üçüncü olarak nadir toprak elementi-silikat üst katman kaplama ise yüksek erime noktası, düşük termal iletkenliğin yanında düşük silika aktivitesi ile su buharına karşı dayanıklı bir izolasyon tabakası olarak tasarlandı (Lee *et al.* 2005). Beklendiği gibi, Si/mullit/nadir toprak elementi+silikat esaslı seramik çok tabakalı kaplamalar yüksek sıcaklık servis şartlarında altlık malzemelerin ömürlerini önemli derecede arttırdı. Fakat yüksek sıcaklıkta uzun zaman çalıştığında su buharı ve ergimiş korozif tuzların yüzeyde birikmesi sonucu çatlak oluşumu ve katmanların arayüzeylerinde meydana gelen reaksiyonlar gibi bazı olumsuzluklar gösterdi.

Nadir toprak elementi+silikat esaslı çevresel bariyer kaplamaların yüksek sıcaklıkta su buharı karşısında korozyon davranışları incelendiğinde, Nadir toprak elementi+silikatlar ile suyun reaksiyona girmesi sonucunda gaz olarak silikon hidroksit oluştuğu görülmüştür (Fritsch *et al.* 2006, Hong *et al.* 2009, Jacobson 2014, Wang and Liu 2009).

$$RE_2Si_2O_7 + 2H_2O\ (g) \rightarrow RE_2SiO_5 + Si(OH)_4\ (g)\ (RE = Y, Yb \text{ ve } Lu)$$

Nadir toprak elementleri ile oluşturulan monosilikat bileşiklerinin RE_2SiO_5, (RE=Yb, Lu, and Gd) termal genleşme katsayısı ise SiC esaslı kompozitlere göre oldukça yüksektir ve bu durum müllit katmanı ile üst katman arasında çatlaklar oluşmasına sebep olur. Bu çatlaklar vasıtasıyla yüksek sıcaklıkta oksijen ve su buharı Si bağ katmana kadar ulaşır ve kaplamaların hasara uğramasına sebep olur (Fan *et al.* 2015, Fan *et al.* 2014, Khan *et al.* 2015, Lee *et al.* 2005, Ramasamy *et al.* 2011, Richards *et al.* 2016, Richards *et al.* 2015).

Özetle, nadir toprak elementi+monosilikat ve disilikat bileşiminde çevresel bariyer kaplamaların hasar mekanizmaları termal genleşme katsayısı uyumsuzlukları ve su buharı karşısında silika aktivitesine bağlıdır. Fakat termal bariyer kaplamalarda olduğu gibi gaz türbin motorlarına dışarıdan giren ve sıcak bölgede ergiyerek kaplamaların üzerinde biriken ve kısaca CMAS (kalsiyum-magnesium-alumina-silikat) olarak adlandırılan olay ve yüksek sıcaklıkta jet yakıtı içerisinde bulunan bazı elementlerin korozif tuzlar olarak biriktiği sıcak korozyonda çevresel bariyer kaplamalar için farklı bir hasar mekanizmalarıdır (Ahlborg and Zhu 2013, Grant *et al.* 2010, Stolzenburg *et al.* 2015, Stolzenburg *et al.* 2016).

Nadir toprak elementi+silikat bileşikleri CMAS ile kimyasal reaksiyona girerek kolayca korozyona uğramaktadır. $Y_2Si_2O_7$ ve Yb_2SiO_5 bileşiminde çevresel bariyer kaplamalarda 1300°C ve üzeri sıcaklıklarda CMAS ile etkileşime girerek yüzeyde camsı bir yapının oluştuğu görülmüştür. Bununla birlikte, Y_2SiO_5 yüzeyinde CMAS birikmesiyle belirgin bir çekilme gözlenmiştir. Ayrıca, Y_2SiO_5, CMAS içinde çözünmüş ve yeniden çökeltildiğinden yttrium silikat oksiapatit ($Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$) kristalleri oluştuğu tesbit edilmiştir (Grant *et al.* 2010). 1300°C'de $Y_2Si_2O_7$ için benzer reaksiyonların meydana

geldiği yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir. Daha büyük nadir toprak elementi ilavesinin CMAS sonucu meydana gelen bozunmaları az da olsa engelleyebileceği de daha önce yapılan çalışmalarda bahsedilen noktalardan birisidir.

Stolzenburg ve çalışma arkadaşları $Yb_2Si_2O_7$ ve Yb_2SiO_5 bileşiminde seramikler ile CMAS etkileşimini incelemişler ve $Yb_2Si_2O_7$ seramiklerin CMAS ile reaksiyon aktivitesinin daha düşük olduğunu tesbit etmişlerdir. Dolayısıyla, nadir toprak elementi disilikatlar monosilikatlara göre CMAS'a karşı daha iyi bir korozyon direncine sahiptir (Stolzenburg *et al.* 2016). Fakat halen CMAS korozyonuna karşı daha dayanıklı çevresel bariyer kaplama malzemelerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Maier ve çalışma arkadaşları ise yüksek sıcaklıkta ve su buharı ortamında korozyon testleri için kurulan deney düzeneklerinin deneylerin doğruluğu ve güvenilirliği üzerinde yüksek derecede etkisi olduğundan bahsetmişlerdir. Deney düzeneğinde Silika veya silika türevlerinden yapılan borular kullanılması yüksek $Si(OH)_4$ iç basıncından korozyon hızını azalttığını, alumina ve alumina türevi boruların kullanılması sonucu ise $Al(OH)_3$ oluşumundan dolayı kaplama numunesine alumina taşınımı meydana geldiğini gözlemlemişlerdir (Maier *et al.* 2007). Bu çalışma su buharı korozyon için kurulan deney düzeneklerinin saflığının deneyler üzerinde önemli etkisi olduğunu göstermekte ve bu deneyler için daha gelişmiş düzeneklerin kurulması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır. Nadir toprak elementi+silikat çevresel bariyer kaplama malzemeleri çalışmalarına konu olmuş ve umut veren sonuçlar veren bir diğer malzeme Lu esaslı disilikat ve monosilikat seramiklerdir. $Lu_2Si_2O_7$ için yüksek sıcaklık faz yapısı ile ilgili yapılan çalışmalarda 1300-1500°C sıcaklık aralığında faz dönüşümü meydana geldiği görülmüştür. 1300°C de yapıda stabil olan faz Lu_2SiO_5 iken, 1500°C de faz dönüşümü sonucu $Lu_2Si_2O_7$ yapıda stabil faz olarak tespit edilmiştir. Bu faz dönüşümü sonucunda iki faz arasındaki yoğunluk farkı sebebiyle kaplama yapısında çekme gerilmeleri oluşmakta ve yüzeyde çatlaklı, poroziteli bir yapı oluşmaktadır. Bu yüzey yapısı yüksek sıcaklık, CMAS gibi korozif etmenlerin alt tabakalara ulaşmasını sağlamaktadır (Ueno *et al.* 2006).

$Lu_2Si_2O_7$-Lu_2SiO_5 çevresel bariyer kaplamaların su buharı ortamında korozyon davranışının incelenmesi sonucunda ise, 1300 °C'de Lu_2SiO_5 esaslı kaplamalarda

korozyon sonucu gözeneklerin oluştuğu, sıcaklığın 1400 °C ve 1500 °C ye artması sonucu ise kaplama yüzeyinde çatlak oluşumu gözlemlenmiştir. Su buharı korozyonu sonucu gözenekli bir yüzey yapısı oluşurken, sıcaklık artması ile meydana gelen faz dönüşümü de çatlakların oluşmasına sebebiyet vermiştir. Bu durumun önüne geçmek için ise kaplama üretiminde iki farklı fazı da içeren tozların kullanılması denemiştir. $Lu_2Si_2O_7$-Lu_2SiO_5 toz karışımı ile üretilen kaplamalarda 1450 C'de su buharı ortamında tek fazlı yapıya göre korozyon davranışında iyileşmeler elde edildi. 50 saatlik su buharı korozyon deneylerinde kaplama yüzeyinde çatlak, porozite oluşumu ve herhangi bir hasar gözlemlenmedi (Xu and Li 2014).

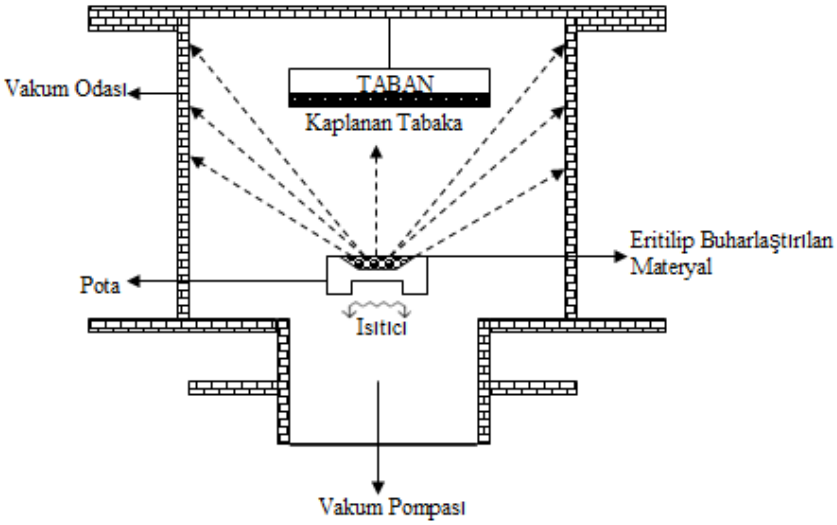
2.4 Nadir Toprak Elementi+Silikat Çevresel Bariyer Kaplamaların Üretim Yöntemleri

Çevresel bariyer kaplamaların üretim yöntemleri bu kaplamaların fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri üzerinde önemli derecede etkilidir. Kaplamaların altlık malzemeye yapışma mukavemeti, yüksek sıcaklık su buharı, CMAS ve oksidasyon davranışları üretim yöntemlerine göre farklılıklar gösterebilmektedir.

2.4.1 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi

Kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD), kaplama malzemelerinin buhar fazına geçirilmesi ile belirli bir sıcaklıkta tutulan altlık üzerinde kimyasal reaksiyona girerek katı olarak biriktirilmesi esasına dayanan bir yöntemdir ve kaplama üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca lazer ile desteklenerek kaplamaların üretimi daha verimli yapılabilmektedir. Müllitten üretilmiş çevresel bariyer kaplamalar SiC/SiC esaslı kompozitler üzerine bu yöntem ile başarılı şekilde üretilmiştir.

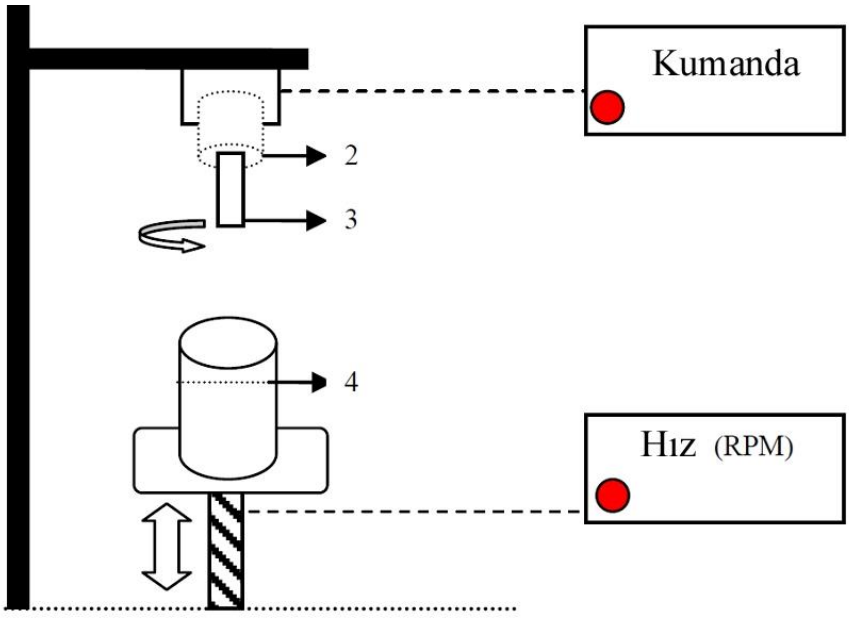
Fakat bu yöntemde kaplama birikim hızının oldukça yavaş olması ve kullanılan bazı yanıcı gazlar bu yöntem için dezavantaj oluşturmaktadır.



Şekil 2.3 Kimyasal buhar biriktirme yönteminin şematik gösterimi (Sönmezoğlu *et al.* 2001)

2.4.2 Çamura Daldırma Yöntemi

Çamura daldırma yöntemi seramik kaplamaların düşük maliyet ile kaplanmasına imkân sağlayan yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde toz halindeki kaplama malzemesi ve çeşitli bağlayıcılar istenen oranlarda karıştırılarak bir çamur hazırlanır ve kaplanacak altlık malzeme belirli bir batırma ve dönme hızında bu çamura batırılıp çıkarılır.

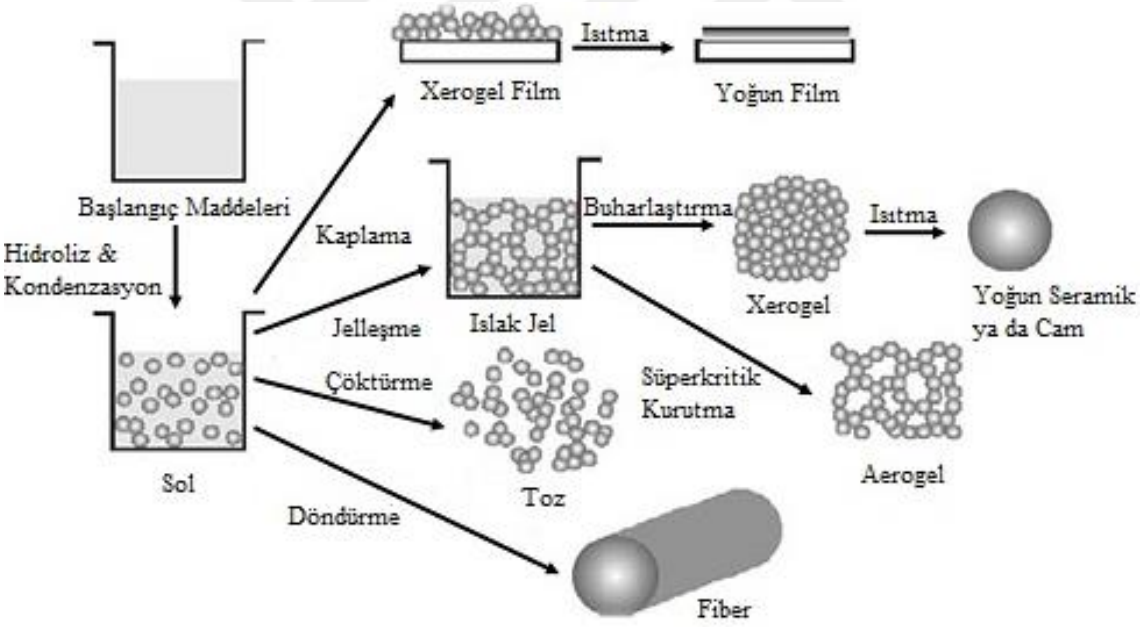


Şekil 2.4 Çamura daldırma yönteminin şematik gösterimi, 2-Numune tutucu, 3-Kaplanacak malzeme, altlık, 4-Çamur kavanozu (Khaja and Abdul 2008)

Daha sonra altlık malzeme ile kaplama arasındaki yapışmayı ve kaplama tabakasının yoğunluğunu arttırmak amacıyla yüksek sıcaklıklarda sinterleme işlemine tabii tutulur. Karmaşık şekilli parçaların kaplanması için çok uygun bir yöntemdir. Fakat yüksek sıcaklıkta sinterleme işlemi gerektirmesi bu tekniğin en büyük dezavantajlarından birisidir. Çünkü sinterleme esnasında kaplama ve altlık malzeme yapısında bozulmalar meydana gelebilir.

2.4.3 Sol-Jel Tekniği

Sol-Jel yönteminde çevresel bariyer kaplamaların üretim yöntemlerinden birisidir. Kaplama malzemelerini içeren reaktanlar istenen bileşimlerde karıştırılır ve bir jel hazırlanır. Hazırlanan bu jele kaplanacak malzemeye daldırma hızı daldırma süresi gibi parametrelerle batırılıp çıkarılır. Altlık malzeme yüzeyine tutunan jel kaplamayı oluşturur.

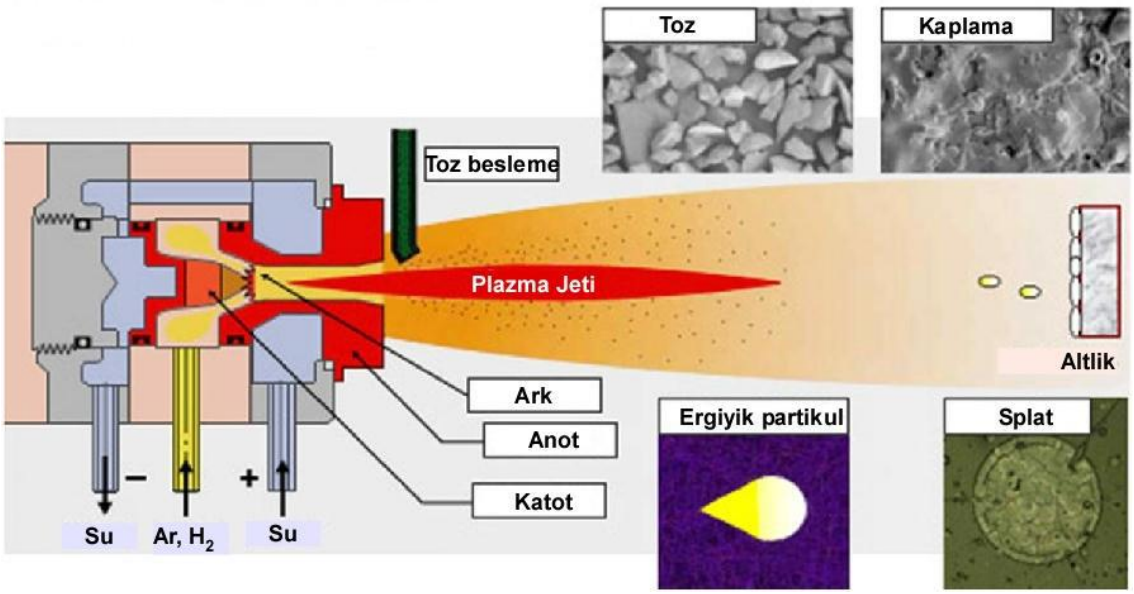


Şekil 2.5 Sol-Jel kaplama tekniği (Toygun *et al.* 2013)

Son olarak kaplama sinterleme işlemine tabii tutularak altlık malzemeye daha güçlü tutunması ve homojen bir kaplama tabakası elde edilmesi sağlanır. Bu yöntemde kaplama kalınlık kontrolünün zor olması, ince ve mekanik özellikleri düşük kaplamaların elde edilmesi ve sinterleme gerektirmesi önemli dezavantajlardır.

2.4.4 Plazma Püskürtme Tekniği

Atmosferik Plazma Püskürtme (APS) yöntemi özellikle oksit seramik zirkonyum esaslı termal bariyer kaplamaların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ar, H, He gibi gazlar kullanılarak merkezi yaklaşık 20000K sıcaklığında olan bir plazma alevi oluşturulur ve kaplama malzemesi toz halinde taşıyıcı gaz vasıtasıyla bu aleve beslenir. Tozlar çok küçük sürelerde (Şimşek *et al.* 2018) plazma alevi içerisinden geçer ve yarı ergiyik hale geçerek altlık malzemeye doğru püskürür ve belirli püskürtme mesafesini kat ederek altlık malzemeye yapışarak üst üste lamelli şekilde katılaşır.

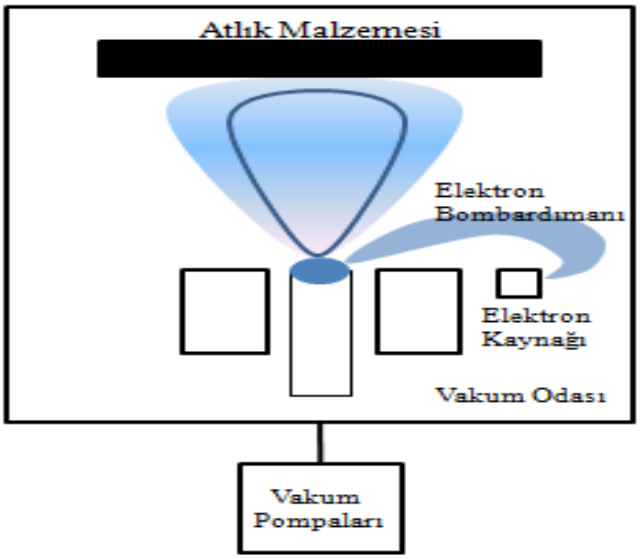


Şekil 2.6 Plazma sprey yönteminin şematik gösterimi (Pawlowski 2008)

Diğer yöntemlere göre kaplama üretim hızı, birikme verimi ve yapışma mukavemeti oldukça yüksektir. Fakat işlem parametrelerine bağlı olarak kaplama yapısında poroziteler ve çatlakalar oluşmaktadır. Ayrıca bu işlem bir hızlı katılaşma işlemi olduğu için kaplama yapısında ısıl gerilmelerin birikimi söz konusudur.

2.4.5 Elektron Işını Fiziksel Buharı Biriktirme Yöntemi

Elektron ışını fiziksel buharı birikimi (EB-PVD), kaplama malzemesinin yüksek sıcaklık ve vakum ortamında atomize edilerek buharlaştırılması ve altlık malzeme üzerinde biriktirilmesi temeline dayanan bir yöntemdir.

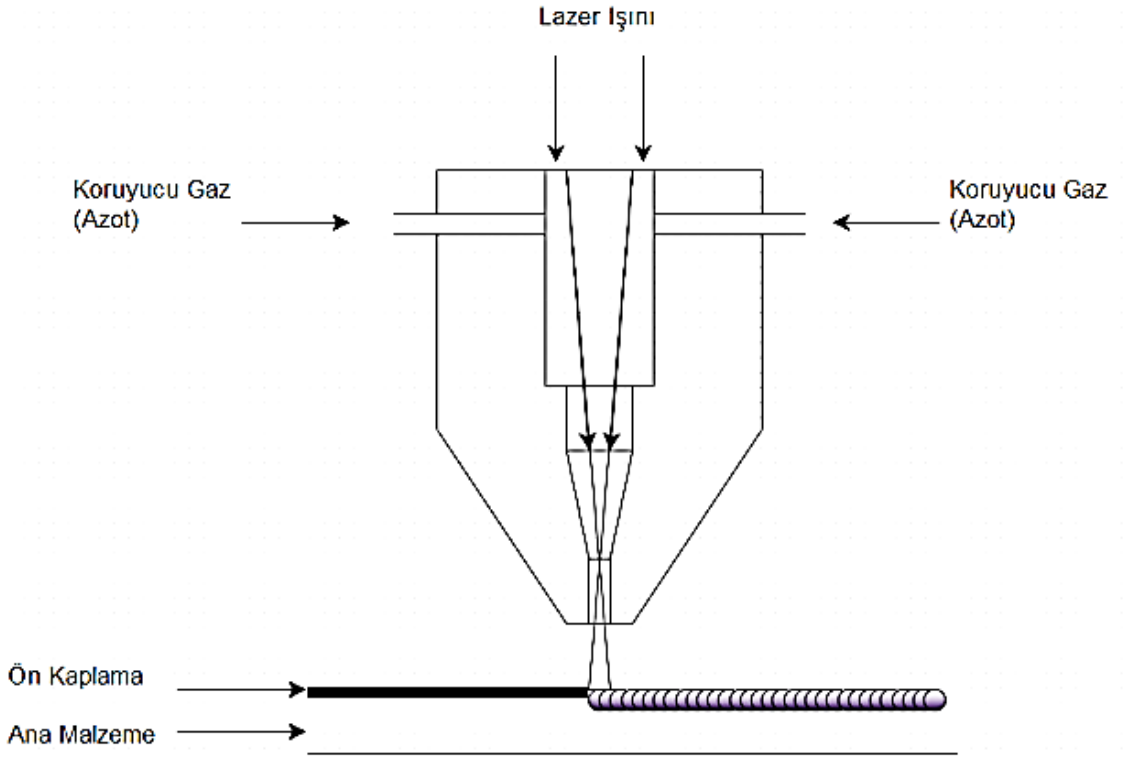


Şekil 2.7 Elektron ışını fiziksel buharı biriktirme tekniğinin şematik gösterimi (Sönmezoğlu *et al.* 2001)

Bu yöntemde kaplamalar dikey olarak kolonlar şeklinde altlık malzeme üzerinde birikir. Bu kolonlar arasında kılcal boşluklar meydana gelir ve bu boşluklar çok katmanlı sistemlerde kaplamalar arası termal genleşme uyumsuzluklarının azaltılmasına yardımcı olur. Fakat bu boşluklar alt katmanlara oksijen ve CMAS, su buharı gibi korozif ortamların taşınımını kolaylaştırır. Si esaslı bağ kaplamalar bu yöntemle başarılı şekilde üretilmiştir.

2.4.6 Lazer Kaplama Tekniği

Lazer kaplama tekniği yüksek enerjili lazer ışını ile birlikte kaplama malzemesinin altlık malzeme üzerinde eritilerek kaplama tabakası oluşturma temeline dayanmaktadır. Ayrıca lazer farklı yöntemlerle üretilmiş olan kaplamaların yüzeylerinin modifikasyonu veya yoğun tabaka eldesi gibi imkânlarda sağlamaktadır.

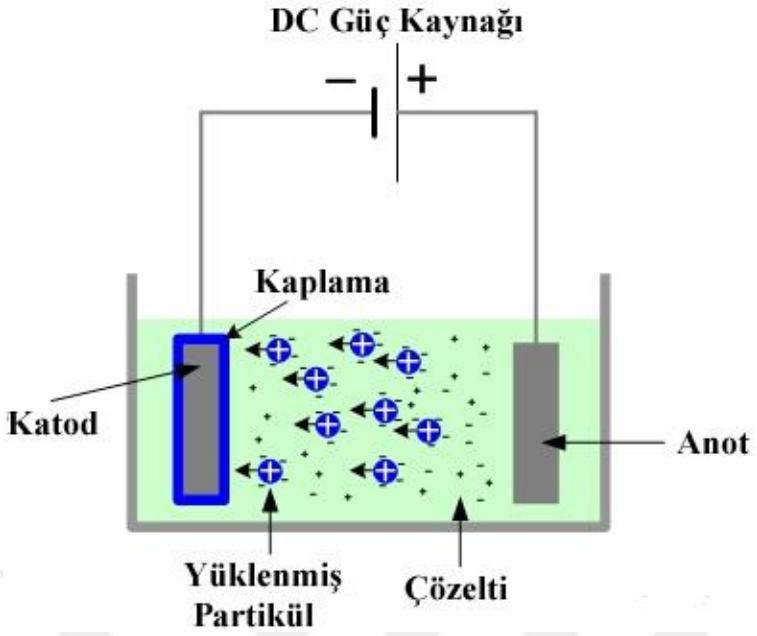


Şekil 2.8 Lazer kaplama tekniğinin şematik gösterimi (Şimşek *et al.* 2018)

Üretim esnasına oluşan çatlak, porozite gibi hatalar kaplama performansını arttırmak için lazer yüzey modifikasyonu ile giderilebilmektedir.

2.4.7 Elektroforetik Biriktirme Tekniği

Elektroforetik biriktirme seramik esaslı kaplamaların üretiminde kullanılan yöntemlerden birisidir. Toz halindeki kaplama malzemesi ile çeşitli bağlayıcılar ve sıvılar kullanılarak bir süspansiyon hazırlanır. Altlık malzemelerden yapılmış iki elektrot süspansiyona daldırılır ve bu elektrotlar arasına gerilim uygulanır ve altlık elektrotlardan birisinde kaplama malzemesi birikmesi sağlanır.



Şekil 2.9 Elektroforetik biriktirme tekniğinin şematik gösterimi (İnt. Kyn.1)

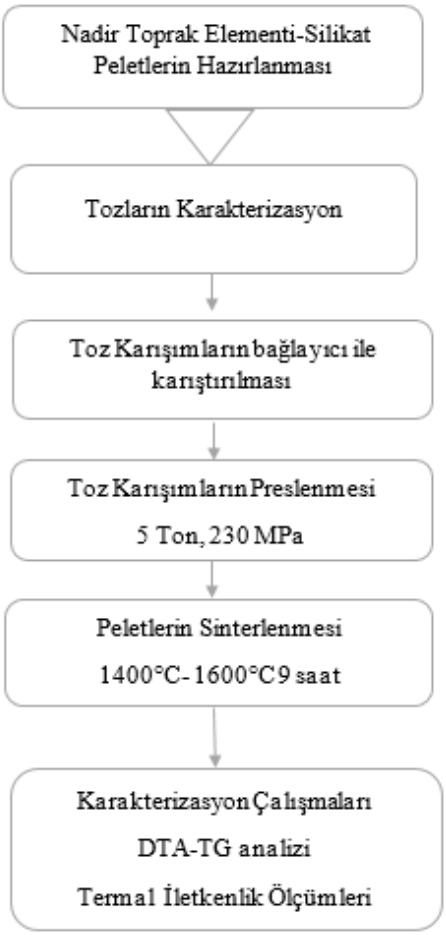
Biriktirme işleminden sonra kaplamaların mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek için sinterleme işlemine tabii tutulmalıdır.

2.5 Sorunlar ve Olasılıklar

Çevresel bariyer kaplama uygulamaları için daha verimli malzeme arayışları tüm hızıyla devam etmektedir. Son zamanlarda Yb_2O_3-SiO_2 bileşiminde kaplama malzemeleri ticarileşse bile halen bu malzeme ile ilgili bazı problemler çözülememiştir. Bu malzeme için çok katmanlı bir kaplama dizaynı önerilmektedir ve bu durumda termal genleşme uyumsuzlukları kaynaklı katmanların ayrılması ile yüksek sıcaklık servis şartlarında erken bozulma gibi problemlere neden olmaktadır. Fakat çevresel bariyer kaplama malzemesi seçimi için herhangi bir teorik kriter ve model bulunmamaktadır. Bu sebeple deneysel sonuçlara dayalı malzeme seçimi önerilmektedir ve bu da gerçek servis şartları ile uyumsuzluklar gösterebilmektedir. Bu sebeple gerçek servis şartlarında deneyler yapılarak teorik kriterler ve bir model ortaya konulması elzemdir. Ayrıca çevresel bariyer kaplamaların üretim yöntemleri halen karmaşık ve maliyetlidir ve bu alanda da yeniliklere ihtiyaç duyulmaktadır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın amacı çevresel bariyer kaplama uygulamaları için en uygun nadir toprak elementi-silikat bileşimini bulmaktır. Bunun için molar olarak % 60 Yb_2O_3, Gd_2O_3, Sm_2O_3, Y_2O_3, La_2O_3 ve % 40 SiO_2 tozları karıştırılmış ve pelet haline getirilerek sinterlenmiştir. Elde edilen nadir toprak elementi-silikat peletler X-ışınları difraksiyonu (XRD), Enerji Dispersiv Spektrumlu taramalı Elektron mikroskobu (SEM-EDS) ile yapısal karakterizasyon işlemlerine tabii tutulmuştur. Ayrıca karışım tozlara DTA-TG ile 1500ºC sıcaklığa kadar termal analiz yapılmış ve reaksiyon ve faz dönüşüm sıcaklıkları belirlenmeye çalışılmıştır. Üretilen peletlerin termal iletkenlik ve termal genleşme katsayıları ölçülerek, çevresel bariyer kaplama uygulamaları için en uygun bileşik belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışma kapsamında yapılan deney işlemlerinin akış şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.



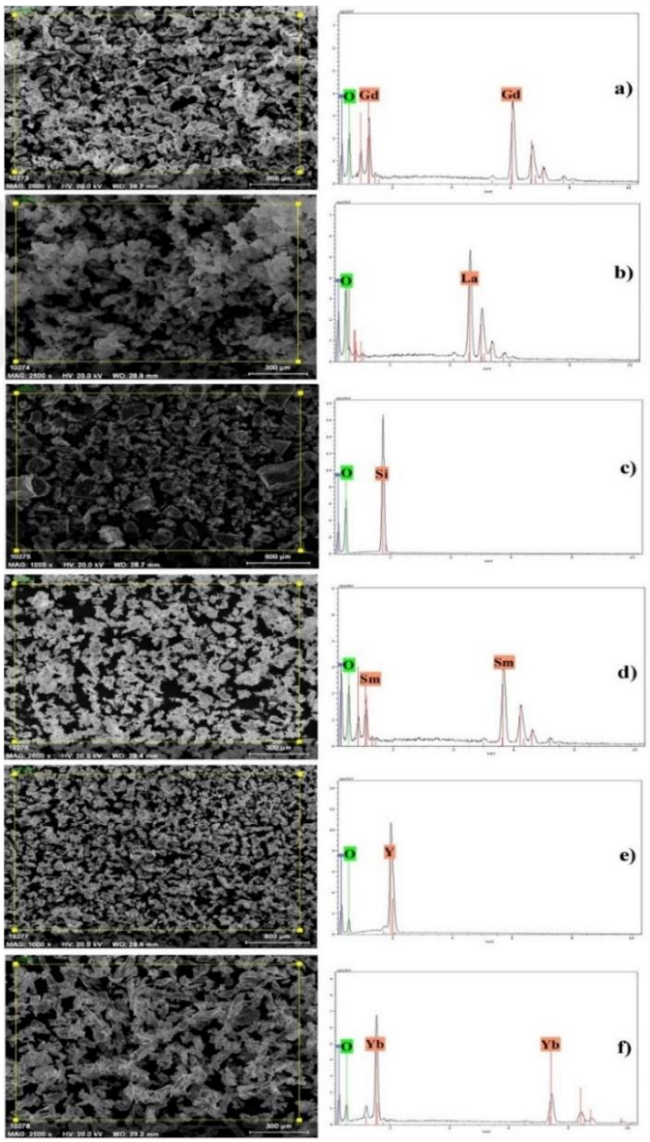
Şekil 3.1 Deneysel çalışmaların akış şeması

3.1 Nadir Toprak Elementi-Silikat Peletlerin Hazırlanması

3.1.1 Tozların Karakterizasyonu

Ticari olarak temin edilen nadir toprak elementi oksitleri olan Yb_2O_3, Gd_2O3, Sm_2O_3, Y_2O_3, La_2O_3 ve SiO_2 tozları pelet üretim aşamasına geçilmeden önce SEM-EDS ve XRD ile karakterize edilmiştir.

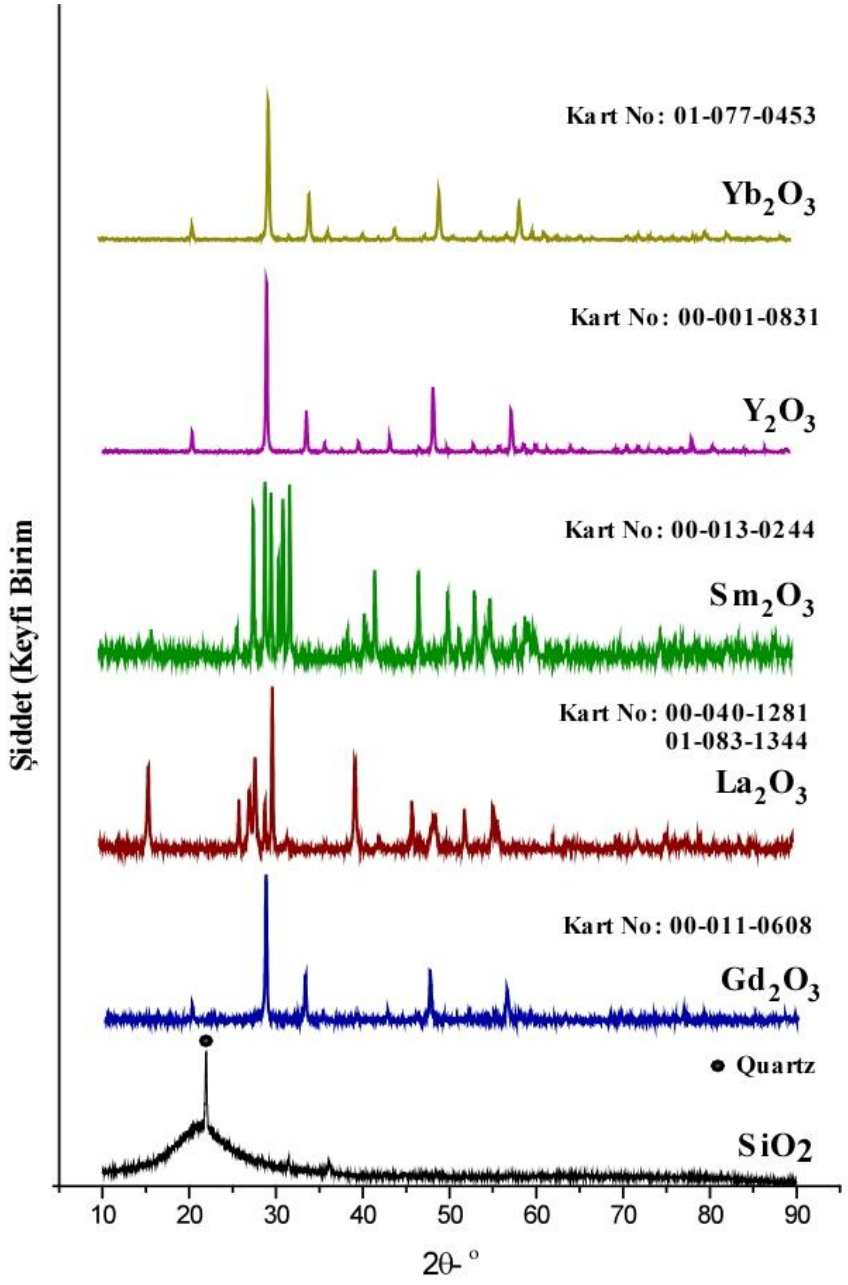
Resim 3.2'de tozlara ait SEM resimleri ve EDS pikleri verilmiştir.



Resim 3.1 Tozlara ait SEM resimleri ve EDS analiz sonuçları (a) Gd_2O_3, b) La_2O_3, c) SiO_2 d) Sm_2O_3, e) Y_2O_3, f) Yb_2O)

Yukarıda verilen tozlara ait SEM resimleri incelendiğinde pelet üretiminde kullanılacak olan tüm tozların karmaşık şekilli toz morfolojisine sahip olduğu, EDS analizleri sonucunda ise beklenen elementler dışında başka bir elemente ait EDS piki oluşmadığı görülmüştür.

Şekil 3.2'te ise tozlara ait XRD kırınım desenleri görülmektedir.

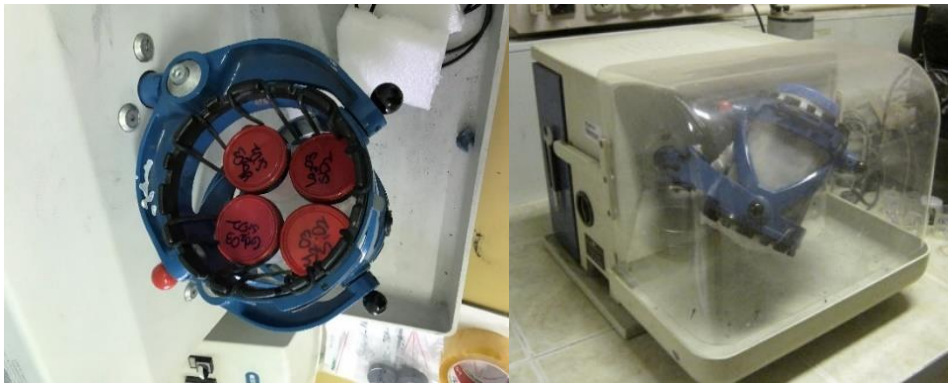


Şekil 3.2 Tozlara ait XRD kırınım desenleri

SiO_2 tozuna ait XRD kırınım deseni incelendiğinde bu tozun amorf yapıda olduğu ve az miktarda quartz fazı içerdiği anlaşılmaktadır. Amorf malzemelerin XRD analizlerinde 2Θ=20º civarında bir tepe oluşmaktadır. Fakat 2Θ=22-23º civarında bir pik meydana gelmiş ve bu pikin SiO_2'in bir türü olan quartz a ait olduğu belirlenmiştir (Rowles and O'Connor 2003). Nadir toprak elementi oksit tozların XRD kırınım desenleri incelendiğinde ise Gd_2O_3, Sm_2O_3, Y_2O_3 ve Yb_2O_3 için X-Pert High Score yazılımı vasıtasıyla XRD kütüphanesine yapılan taramada Şekil 3.3'te verilen kart numaraları ile birebir uyuştuğu belirlenmiştir. Fakat La_2O_3 tozu için tek bir kart numarası tüm pikleri karşılamamış ve belirtilen iki kart numarası için tüm piklerin karşılandığı belirlenmiştir. Bu iki kart numarası da La_2O_3 bileşimine aittir.

3.1.2 Toz Karışımların Bağlayıcı ile Karıştırılması

Hassas terazi ile belirtilen oranlarda tartılan Nadir toprak elementi ve silikat tozları cam kavanozlar içerisine konulmuş ve 3 saat Tozların karıştırılmasında kuru karıştırma işlemi ile Yb_2O_3, Gd_2O_3, Sm_2O_3, Y_2O_3, La_2O_3 numuneler SiO_2 ile ayrı ayrı karıştırılarak 3 saat sabit hızla eksantrik dönme hareketiyle Turbula® marka kuru karıştırıcı ile karıştırılmıştır.



(a) (b)

Resim 3.2 (a) Numunelerin Turbula marka Kuru karıştırıcıya koyulması ve (b) Turbula marka Kuru karıştırıcı.

Karıştırılan toz numuneler molar olarak yüzde % 6 bağlayıcı eklenmiştir. Bağlayıcı olarak Viton-200 kullanılmıştır. Her numuneye eklenen bağlayıcı seramik havanda tekrar karıştırılmıştır.

3.1.3 Toz Karışımların Preslenmesi

Karıştırma işlemleri sonrası, 13 mm çaplı silindirik kalıp içine konulan tozlar, 50 ton kapasiteli hidrolik preste oda sıcaklığında, 230 MPa basınç değerinde preslenerek peletler üretilmiştir.

Resim 3.3 Üretilen peletlerin görünümü

3.1.4 Peletlerin Sinterlenmesi

Presleme sonrası, peletler 400°C'de 2 saat süreyle ön ısıtma uygulanarak yapının hem neminin alınması hem de peletteki bağlayıcı gibi diğer kalıntıların giderilmesi amaçlanmıştır. Ön ısıtma sonrası, peletler, Protherm kutu fırın kullanılarak, 1400°C'de 9 saat süreyle sinterlenmiştir. Numuneler, sinterleme sıcaklığına ısıtılırken ve bu sıcaklıktan soğutulurken 20°C/dakikalık ısıtma ve soğutma hızı kullanılmıştır.

3.2 Karakterizasyon Çalışmaları

3.2.1 Yapısal karakterizasyon çalışmaları

Yapısal karakterizasyon çalışmaları kapsamında üretilen peletlerin yüzeylerinden taramalı elektron mikroskobu ile görüntüler alınmıştır. Ayrıca EDS ile peletlerin elemental analizi yapılmıştır. Peletlerin faz yapısını belirlemek amacıyla 5-70 derece aralığında ve 5 derece/dk tarama hızında XRD analizleri yapılmıştır.

3.2.2 DTA-TG Analizi

Turbulada karıştırılan nadir toprak elementi-silikat karışımlarının ısıl davranışlarını belirlemek amacıyla DTA-TG analizleri yapılmıştır. Ölçümlerde platin pota kullanılmış olup, oda sıcaklığı ile 1500ºC aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3 Termal İletkenlik Ölçümleri

Üretilen peletlerden çevresel bariyer kaplama uygulamaları için üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri ile literatürde önerilen Yb_2O_3-SiO_2 ve bu malzemenin Sm_2O_3 ve Gd_2O_3 ile molar olarak % 30 modifiye edilmesi ile üretilenlerden termal iletkenlik ölçümleri alınmız ve Yb_2O_3-SiO_2 bileşiminin termal iletkenlik değerinin başka nadir toprak elementleri ile modifikasyonu sonucu nasıl etkilendiği belirlenmeye çalışılmıştır. Termal iletkenlik değerinin hesaplanması için ısı kapasitesi (Cp), termal difüzivite ve yoğunluk değerleri ayrı ayrı ölçülmüş ve aşağıda verilen formül ile termal iletkenlik değeri hesaplanmıştır.

$$k_\alpha = D * \rho * C_p \tag{3.1}$$

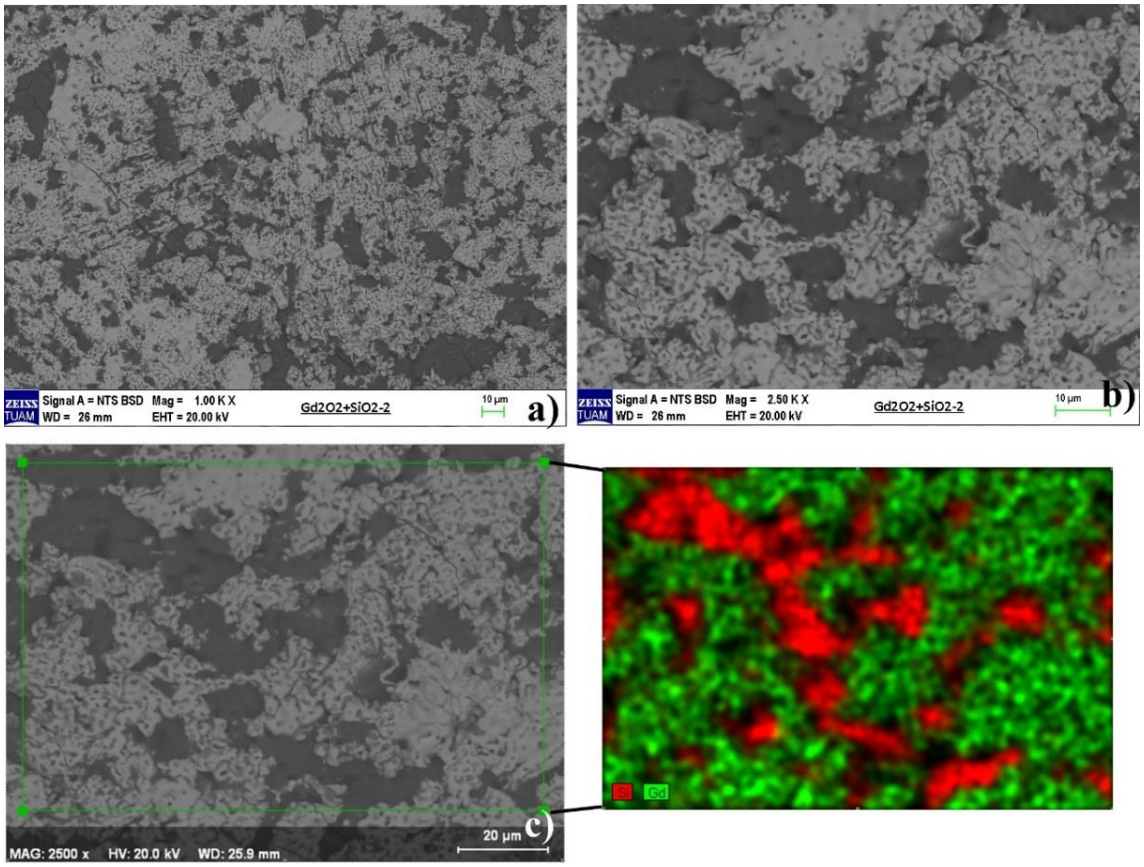
Bu formülde k_α termal iletkenlik, D yoğunluk, ρ termal difüzivite ve C_p ısı kapasitesini temsil etmektedir.

Peletlerin ısı kapasiteleri DTA-TG-DTG ile 1000ºC'ye kadar ölçülmüştür. Termal difüzivite değeri ise yine aynı sıcaklığa kadar 1000ºC aralıklarla lazer flaş yöntemi ile belirlenmiştir. Peletlerin yoğunlukları ise arşimed prensibine göre hassas terazi ve yoğunluk ölçüm kiti kullanılarak elde edilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

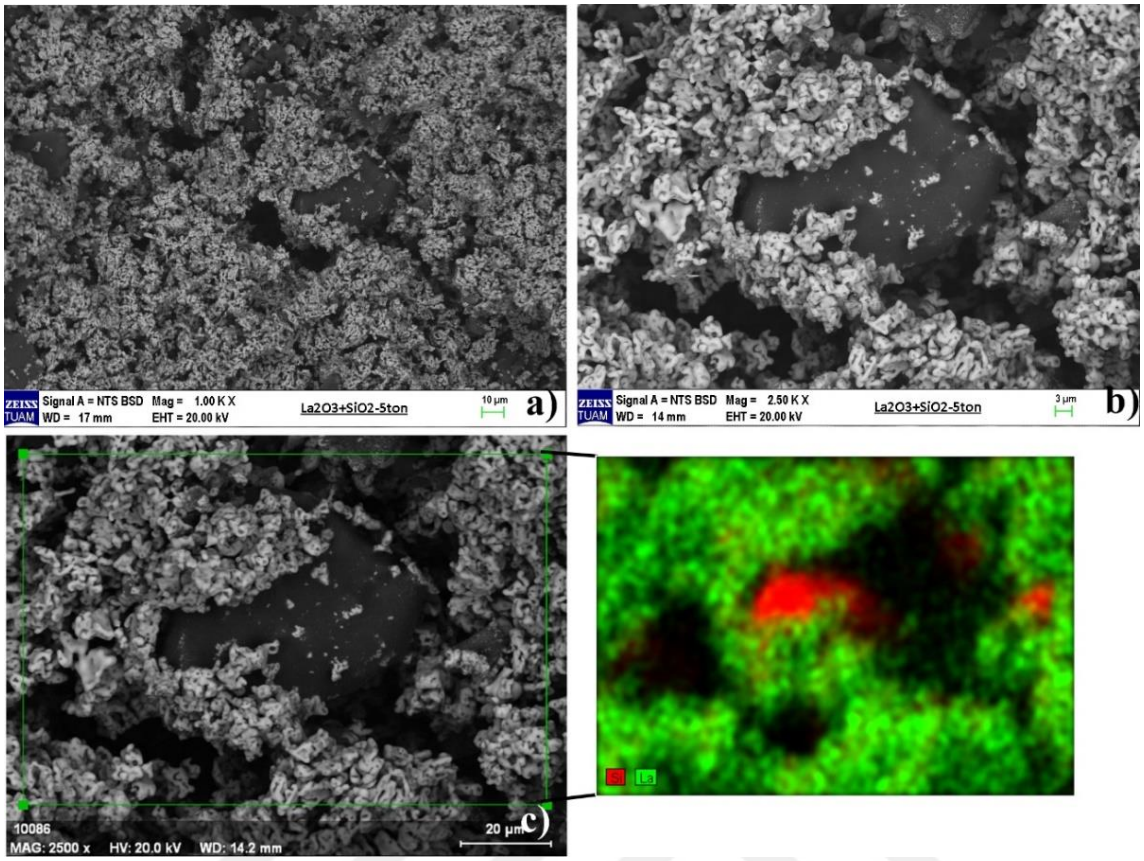
4.1 Mikroyapısal Karakterizasyon

Resim 4.1'de Gd_2O_3-SiO_2 esaslı peletlere ait SEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu verilmiştir. SEM resimleri incelendiğinde boşluksuz yoğun bir mikroyapı elde edildiği görülmektedir. EDS analizlerinden açık gri bölgelerin Gd, koyu bölgelerin Si elementlerini temsil ettiği anlaşılmıştır (Nasiri *et al.* 2015).



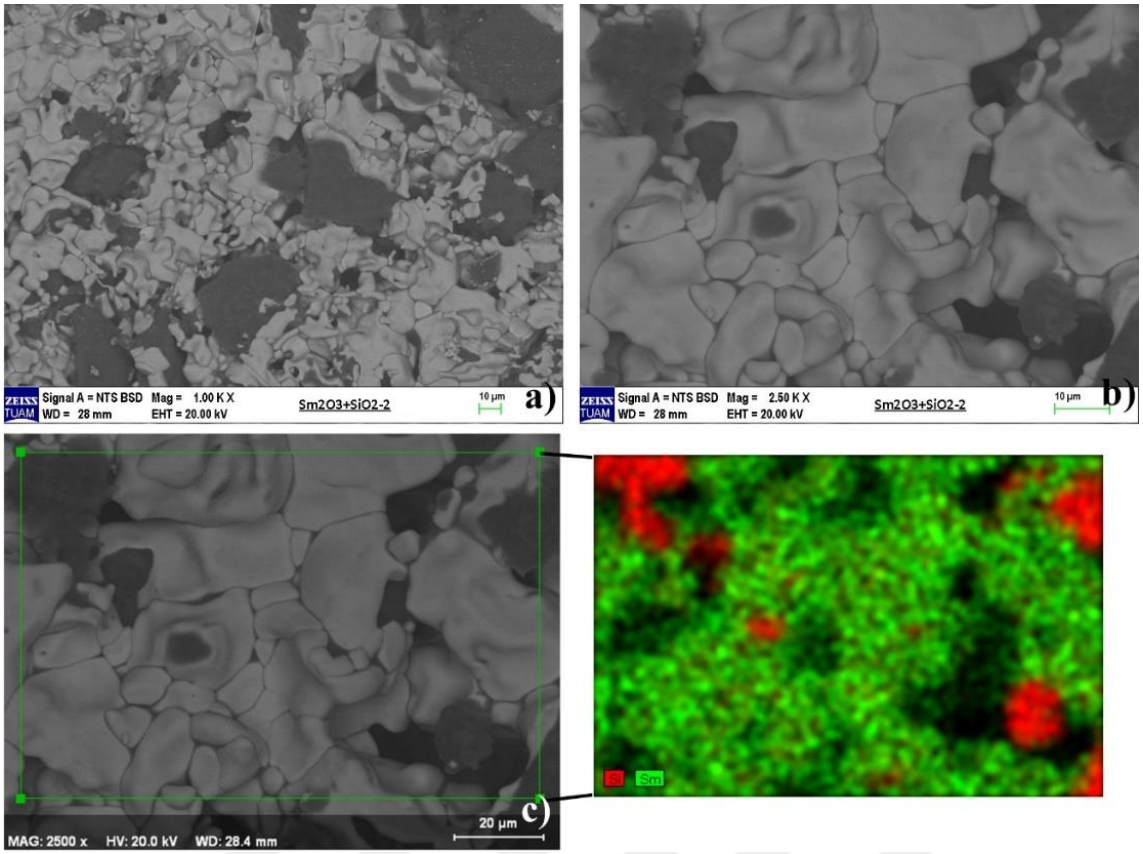
Resim 4.1 Gd_2O_3-SiO_2 bileşiminde peletlere ait SEM resimleri ve EDS analizi

Resim 4.2'de La_2O_3-SiO_2 esaslı peletlere ait SEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu görülmektedir. Resim 4.2'de görüldüğü gibi az boşluklu yapıda bir pelet elde edilmiş olup, açık gri bölgelerin La atomlarının toplandığı bölgeleri, koyu gri bölgelerin ise Si atomlarının yoğun olduğu bölgeleri temsil ettiği anlaşılmaktadır (Nasiri *et al.* 2015).



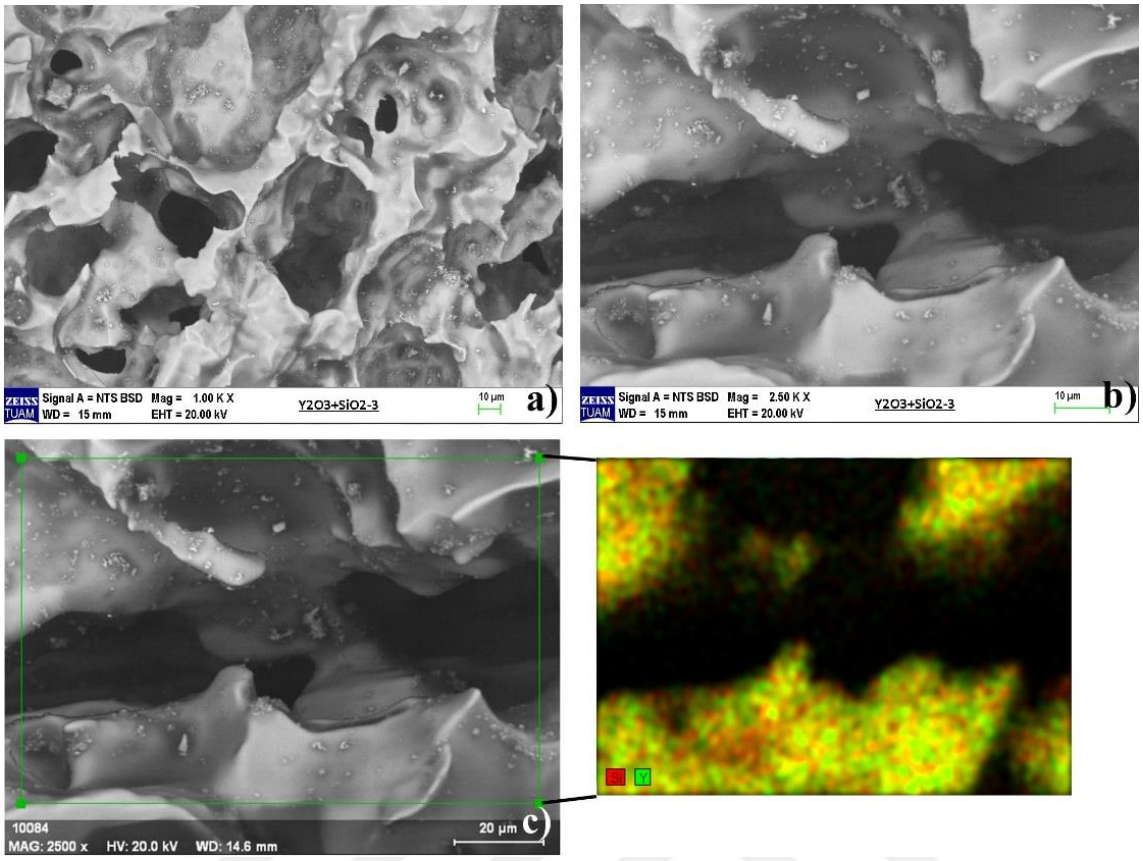
Resim 4.2 La_2O_3-SiO_2 bileşiminde peletlere ait SEM resimleri ve EDS analizi

Resim 4.3'te ise Sm_2O_3-SiO_2 esaslı peletlere ait SEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu görülmektedir. Elde edilen elektron mikroskobu görüntülerinden anlaşılacağı üzere az boşluklu, mikro çatlaklar ihtiva eden ve tane sınırlarının belirgin olduğu bir mikroyapı sinterleme sonucu elde edilmiştir. Pelet yüzeyinden alınan EDS analizinde ise koyu gri bölgelerin Sm, açık gri olarak görülen bölgelerin ise Si elementlerinin toplandığı bölgeler olduğu anlaşılmıştır (Nasiri *et al.* 2015).



Resim 4.3 Sm_2O_3-SiO_2 bileşiminde peletlere ait SEM resimleri ve EDS analizi

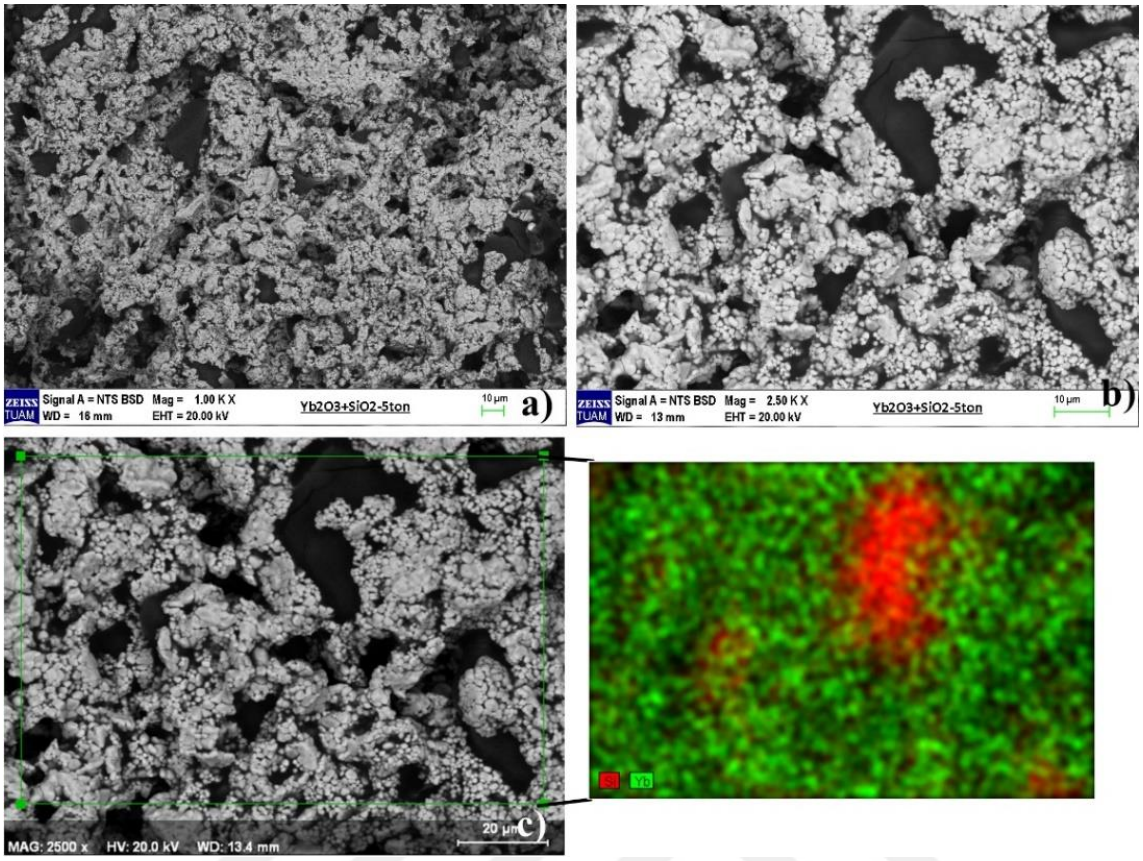
Resim 4.4'te ise Y_2O_3-SiO_2 tozlarının karıştırılması, preslenmesi ve sinterlenmesi sonucu elde edilen peletlere ait SEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu görülmektedir.



Resim 4.4 Y_2O_3-SiO_2 bileşiminde peletlere ait SEM resimleri ve EDS analizi

Resim 4.4'te verilen SEM resimleri incelendiğinde bu malzemeler için üretilen nadir toprak elementi-silikat peletlerin oldukça poroziteli, boşluklu bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır. Aynı işlem parametreleri ile üretilen peletlerden bu malzemeler için farklı bir mikroyapının eldesi presleme işleminde kullanılan yükün Y_2O_3 toz morfolojisi kaynaklı olarak yetersiz kalması ve peletlerin iyi sıkışmaması olarak tahmin edilmektedir. Ayrıca bağlayıcı katkısı oranı da bu malzeme için yüksek kalarak, boşluk oluşumunu teşvik etmiş olabilir. Fakat makro seviyede bu peletlerin bütünlüğünü bozacak herhangi bir süreksizlik gözlemlenmemiştir (Nasiri *et al.* 2015).

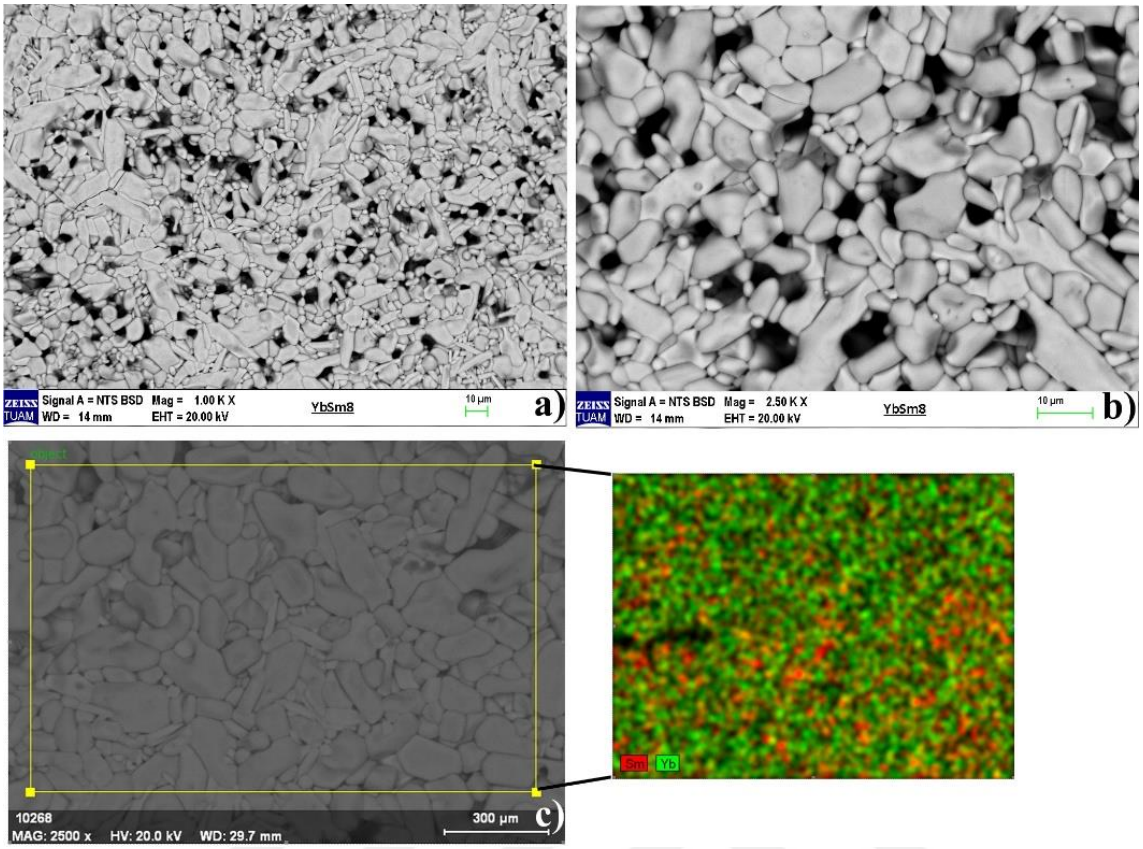
Resim 4.5'te Yb_2O_3-SiO_2 tozlarının karıştırılması, preslenmesi ve sinterlenmesi sonucu elde edilen peletlere ait SEM görüntüleri ve EDS analiz sonucu görülmektedir.



Resim 4.5 Yb_2O_3-SiO_2 bileşiminde peletlere ait SEM resimleri ve EDS analizi

Resim 4.5'te verilen SEM resimleri ve EDS analizi incelendiğinde açık gri bölgelerin Yb, koyu gri-siyah bölgelerin ise Si elementinin toplandığı bölgeler olduğu ve az boşluklu, yoğun bir pelet mikroyapısının başarılı şekilde elde edildiği görülmektedir.

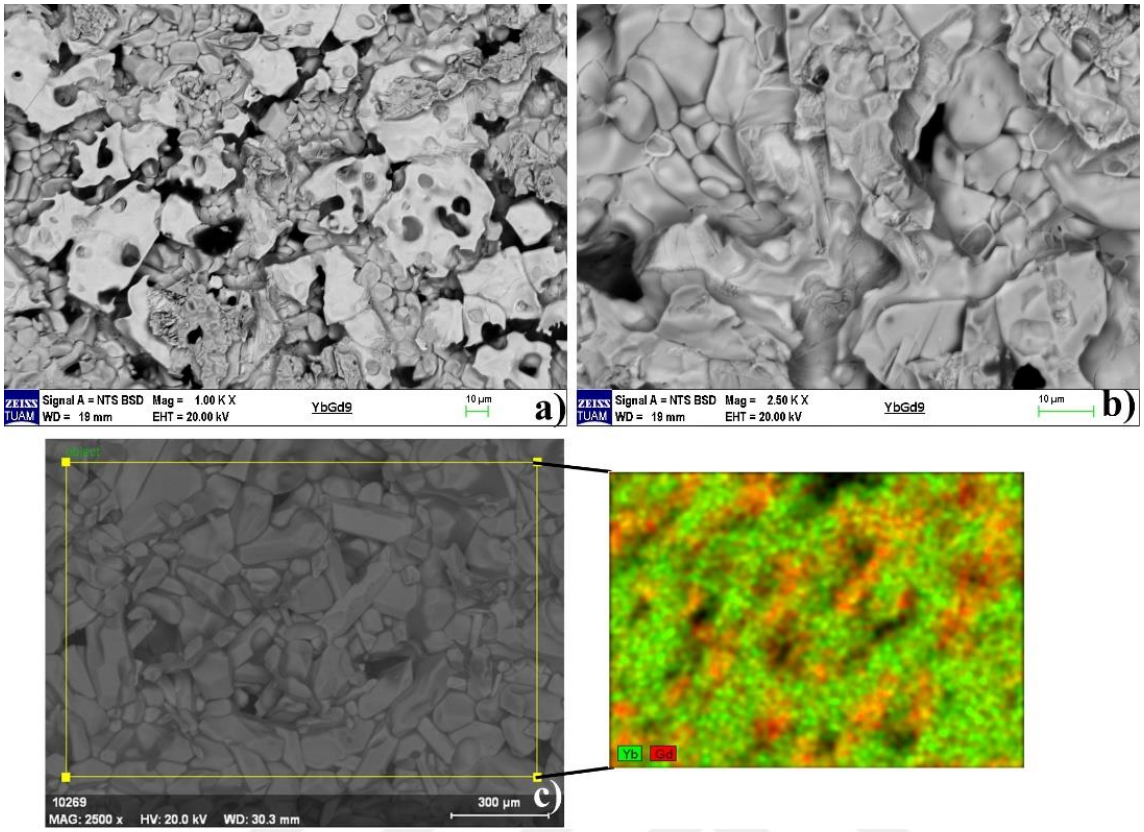
Resim 4.6'da ise Sm_2O_3 ile molar olarak % 30 modifiye edilmiş Yb_2O_3- Sm_2O_3-SiO_2 peletlere ait SEM ve EDS analiz sonuçları görülmektedir.



Resim 4.6 Yb_2O_3-Sm_2O_3-SiO_2 bileşiminde peletlere ait SEM resimleri ve EDS analizi

Yukarıda Resim 4.6'da görüldüğü üzere boşluksuz, yoğun bir pelet mikroyapısı presleme ve sinterleme sonucu başarılı şekilde elde edilmiş olup, siyah bölgelerin Si, açık ve koyu gri bölgelerin ise Yb ve Sm elementlerinin yeraldığı bölgeler olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca çok ince, pelet bütünlüğünü bozmayan mikroçatlakların varlığı da göze çarpmaktadır (Nasiri *et al.* 2015).

Aşağıda, Resim 4.7'de Gd_2O_3 ile molar olarak % 30 modifiye edilmiş Yb_2O_3- Gd_2O_3-SiO_2 peletlere ait SEM ve EDS analiz sonuçları verilmiştir.



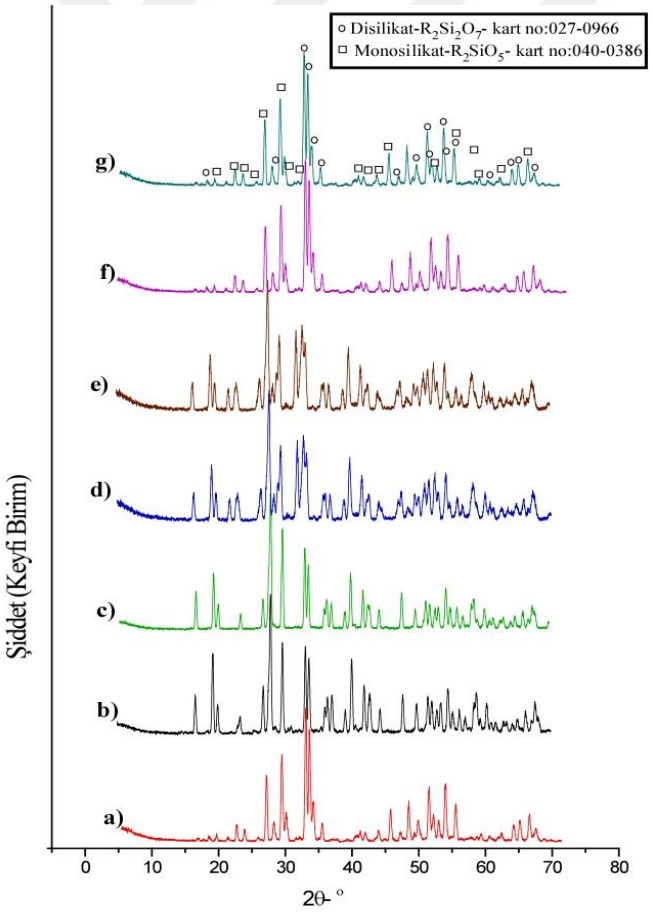
Resim 4.7 Yb_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2 bileşiminde peletlere ait SEM resimleri ve EDS analizi

Yukarıda verilen SEM resimleri ve EDS analizi incelendiğinde ise diğer peletlerden farklı olarak yüzeyde krater şeklinde yapıların oluştuğu, az boşluklu bir mikroyapı elde edildiği anlaşılmaktadır. Krater görünümündeki yapıların sinterleme esnasında pelet numune yapısında bulunan bağlayıcı gibi yabancı etmenlerin buharlaşması ve numuneyi terketmesi esansında oluştuğu tahmin edilmektedir. EDS analizi sonucu elde edilen elemental dağılım haritasında ise siyah bölgelerin Si, koyu gri bölgelerin Gd ve açık gri bölgelerin ise Yb elementlerinin toplandığı bölgeler olduğu görülmektedir (Nasiri *et al.*, 2015).

Genel olarak aynı parametreler ile üretilen pelet mikroyapıları değerlendirildiğinde, bazı numunelerde istenmeyen boşluk vb. etmenler ile karşılaşılsa da az boşluklu, homojen dağılımlı bir mikroyapı elde edildiği anlaşılmıştır. Fakat Y_2O_3-SiO_2 ile üretilen peletlerde üretim parametreleri veya kullanılan tozlar kaynaklı hatalar sebebiyle fazla boşluklu bir yapı ortaya çıktığı belirlenmiştir ve bu malzemeler için pelet üretiminde farklı basınç ve sinterleme sıcaklıkları kullanılarak bu durumun aşılabileceği tahmin edilmektedir.

4.2 Faz Analizi

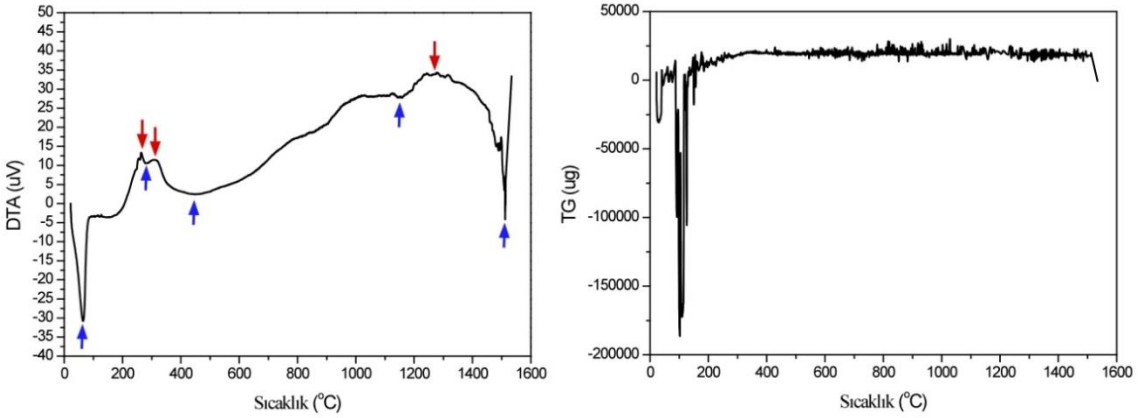
Şekil 4.1'de üretilen nadir toprak elementi-silikat peletlere ait XRD analizi sonucu elde edilen kırınım desenleri görülmektedir. Kırınım desenleri genel olarak incelendiğinde tüm peletlerin monosilikat ve dislikat olmak üzere iki farklı faz ihtiva ettiği anlaşılmaktadır. Fakat peletlerde bu fazların miktarına veya basınç ve sinterleme sıcaklığı etkisiyle tercihli yönlenme sebebiyle en yüksek pik pozisyonlarında farklılıklar gözlemlenmiştir. Yb_2O_3- SiO_2 ve molar olarak % 30 modifiye edilmiş Yb_2O_3- Gd_2O_3-SiO_2,Yb_2O_3- Sm_2O_3-SiO_2 (Şekil 4.1a, f, g) peletlerde en yüksek pik pozisyonu dislikat piklerinin bulunduğu 2Θ=33-35º aralığında iken diğer nadir toprak elementleri ile üretilen piklerde en yüksek pik pozisyonu monosilikat piklerinin yer aldığı 2Θ=27-30º aralığında olduğu belirlenmiştir (Nasiri *et al.* 2015, Turcer *et al.* 2018).



Şekil 4.1 Üretilen nadir toprak elementi-silikat peletlere ait XRD kırınım desenleri (a)Yb_2O_3-SiO_2, b) Gd_2O_3-SiO_2, c) La_2O_3-SiO_2, d) Sm_2O_3-SiO_2, e) Y_2O_3-SiO_2, f) Yb_2O_3- Gd_2O_3-SiO2, g) Yb_2O_3- Sm_2O_3-SiO_2)

4.3 DTA-TG Analizi

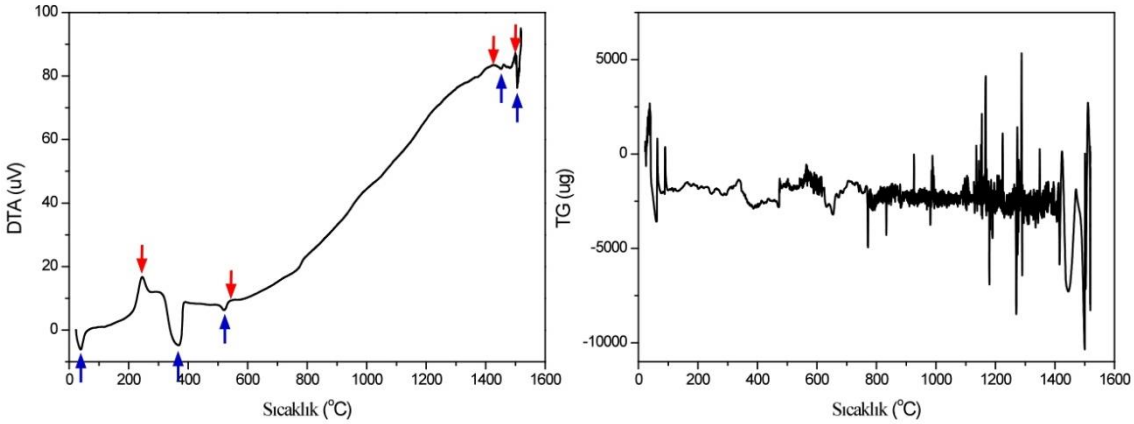
Hazırlanan nadir toprak elementi-silikat toz karışımlarının ısıl davranışlarını incelemek amacıyla DTA-TG analizleri yapılmıştır. Şekil 4.9'da Gd_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri görülmektedir. Mavi ok ile iaşretlenmiş olan pikler endotermik, kırmızı ile işaretlenmiş olan pikler ise ekzotermik reaksiyonları temsil etmektedir. Elde edilen DTA eğrisi incelendiğinde ilk önce 100ºC yakın sıcaklıkta toz yapısında bulunan nemin uçtuğu, 300-400ºC sıcaklık aralığında toz yapısında bulunan bağlayıcı vb. kalıntıların yanmaya başladığı görülmektedir. 400-450ºC sıcaklık aralığından sonra ise sürekli yükselen bir eğri XRD analizlerinden amorf faz ihtiva ettiği anlaşılan Silisyum oksit tozları oksidasyona uğradığı ve kristalleşmeye başladığını, ayrıca Gd_2O_3 tozu yapısında oksijene doymayan kristaller var ise bunların düzenli yapıya geçtiği anlaşılabilir. 1200-1250ºC sıcaklık aralığından sonra ise ekzotermik reaksiyon aktivitesinin arttığı ve düzenli ve düzensiz silikat ve monosilikat-disilikat fazlarının oluşmaya başladığı ve 1450ºC civarında bu akitivitenin iyice arttığı görülmektedir.



Şekil 4.2 Gd_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri.

Şekil 4.2'de TG analizi incelendiğinde ise yine 100ºC civarında nem vb. kalıntıların toz karışımından uzaklaşması ile ciddi bir ağırlık kaybının meydana geldiği ve daha sonra toz karışımın meydana gelen oksidasyon ve kristalizasyon reaksiyonları ile ağırlık kazanarak 400ºC sonrasında çok keskin olmamakla birlikte inişli-çıkışlı bir kütle rejimi gösterdiği görülmektedir. 1450ºC civarında ise DTA analizlerinden anlaşıldığı üzere reaksiyon aktivitesinin yükselmesi ile bir miktar kütle kaybının meydana geldiği anlaşılmaktadır. Şekil 4.3'da La_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri verilmiştir. DTA

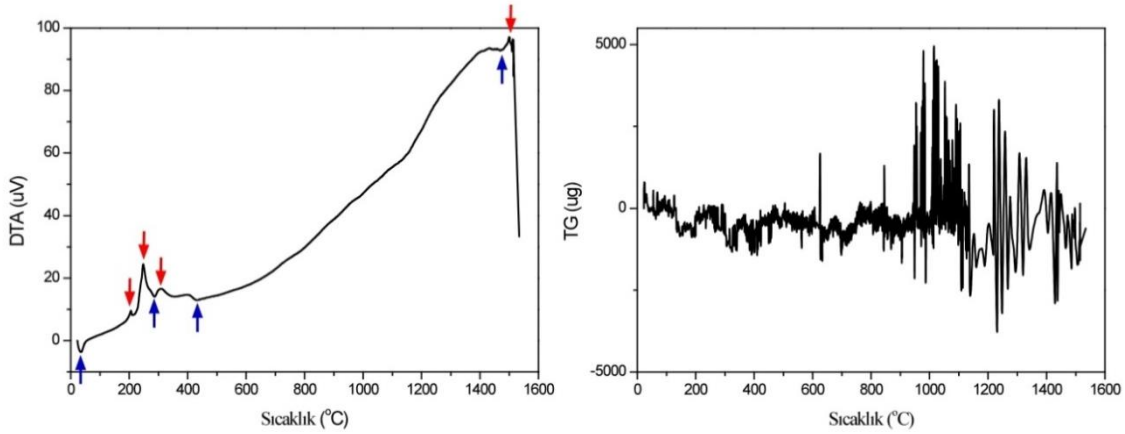
grafiğinde görüldüğü üzere oda sıcaklığından 500-550 ºC sıcaklığına kadar nem ve toz karışımı içerisindeki kalıntılar kaynaklı endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar meydana gelmiştir. Bu sıcaklıktan sonra 1400 ºC sıcaklığına kadar tozlarda meydana gelen oksidasyon ve kristalleşme kaynaklı yükselen bir DTA eğrisi rejimi gözlemlenmektedir. Bu sıcaklıktan sonra ise 1450-1500 ºC sıcaklık aralığında disilikat-monosilikat reaksiyonlar meydana gelmiştir.



Şekil 4.3 La_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri.

Şekil 4.3'de ise La_2O_3-SiO_2 toz karışımının sıcaklık ile kütle değişim grafiği görülmektedir. Sıcaklığın artması ile birlikte toz karışımında nem, kalıntıların uzaklaşması, oksidayon, kristalizasyon ve faz dönüşümleri kaynaklı yüksek derecede kütle değişimleri meydana geldiği anlaşılmaktadır. Özellikle 1000ºC sonrası reaksiyon aktivitesinin artması ile birlikte kütle değişimi de artmış ve 1400-1500ºC aralığında faz dönüşümlerinin etkisiyle düzensiz olarak değişen bir TG eğrisi oluştuğu belirlenmiştir.

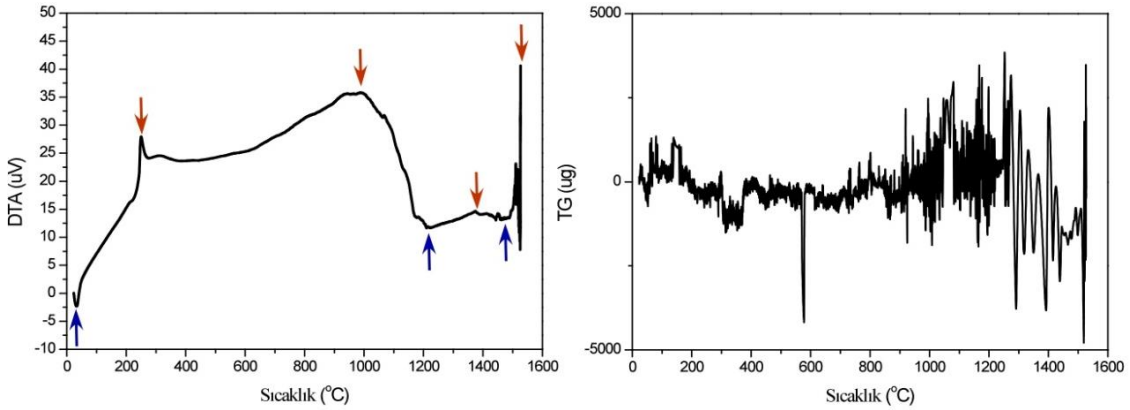
Şekil 4.4'de ise Sm_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri verilmiştir. DTA grafiği incelendiğinde diğer toz karışımlarında olduğu gibi oda sıcaklığından 400-450 ºC sıcaklıklarına kadar tozlar yapısında bulunan nem, organik maddeler vb. uzaklaşması sonucu endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar meydana gelmiştir.



Şekil 4.4 Sm_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri.

Bu sıcaklıktan sonra ise 1300-1350 ºC sıcaklığına kadar tozlarda meydana gelen oksidasyon ve faz dönüşümleri sonucu yükselen bir DTA eğrisi görülmektedir. Sıcaklık 1400ºC'ye ulaştığında ise dislikat, monosilikat reaksiyonları meydana gelmiş ve sıcaklık 1500ºC'ye yaklaştığında ise reaksiyon aktivitesinin oldukça artarak, DTA eğrisinin aşağı doğru lineer bir düşüş gösterdiği görülmektedir. TG eğrisi incelendiğinde ise yine toz karışımında fazlaca kütle değişimleri meydana geldiği görülmektedir. Bu değişimleri 1000 ºC civarında daha da artmış ve 1500ºC'ye kadar inişli-çıkışlı bir rejim göstermiştir.

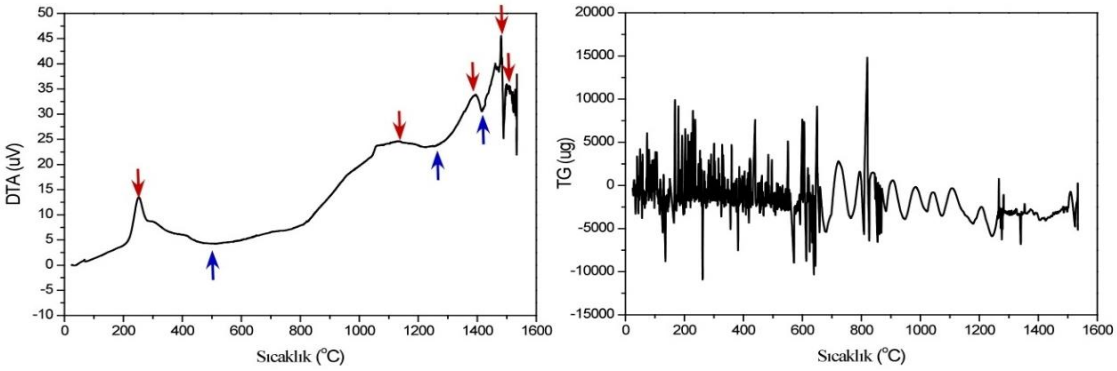
Şekil 4.5'de ise Y_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri verilmiştir. DTA grafiği değerlendirildiğinde 1000-1100ºC sıcaklığına kadar toz yapısındaki kalıntıların uzaklaşması, oksidasyon ve tozlarda ayrı ayrı meydana gelebilecek faz dönüşümleri sebebiyle kademeli olarak yükselen bir eğri gözlemlenmektedir. Fakat 1100-1200ºC sıcaklık aralığında monosilikat reaksiyon aktivitesinin artması ile düzensiz olarak aşağı doğru hareket eden, 1200-1400ºC aralığında ise küçük değişimler göstererek yatay seyreden ve 1400ºC sonrası monosilikat-dislikat faz dönüşümlerinin meydana gelmesiyle yüksek bir ekzotermik reaksiyon pikine sahip bir DTA eğrisi değişimi gözlemlenmiştir.



Şekil 4.5 Y_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri

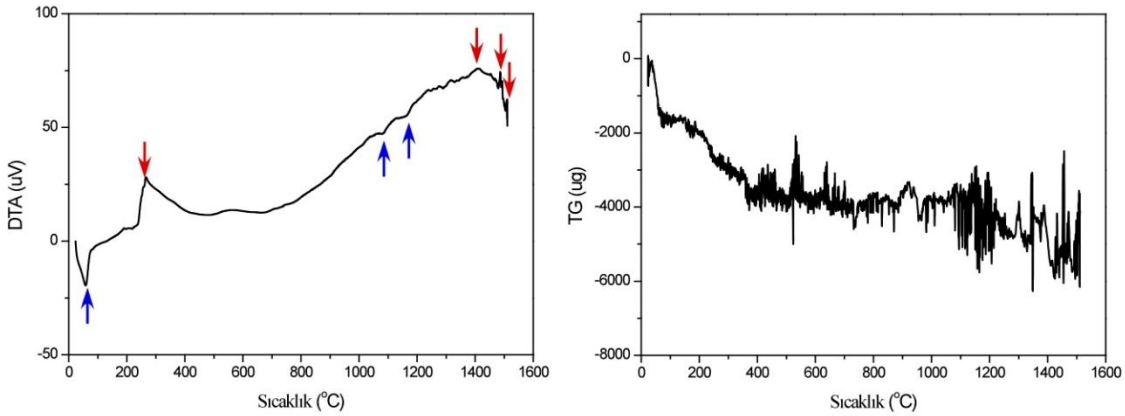
TG eğrisi incelendiğinde ise yine toz karışımında sıcaklığın artması ile oldukça fazla kütle değişimi meydana geldiği görülmektedir. 900ºC sonrası bu değişimlerin sayısının arttığı ve düzensiz bir kütle değişim eğrisinin oluştuğu görülmektedir. 1300ºC'ye yakın sıcaklıklarda ise monosilikat-disilikat faz dönüşümleri artmış ve düzensiz olarak artan-düşen bir TG grafiği oluştuğu belirlenmiştir.

Şekil 4.6'da ise Yb_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri görülmektedir. Yine diğer toz karışımlarında olduğu gibi oda sıcaklığından 1400ºC sıcaklık aralığına kadar endotermik ve ekzotermik reaksiyonların meydana gelmesi sebebiyle kademeli olarak yükselen bir eğri meydana gelmiştir. 1400-1500ºC sıcaklık aralığında ise disilikat-monosilikat reaksiyon aktivitesi artmış ve DTA eğrisinde keskin değişimleri meydana gelmiştir.



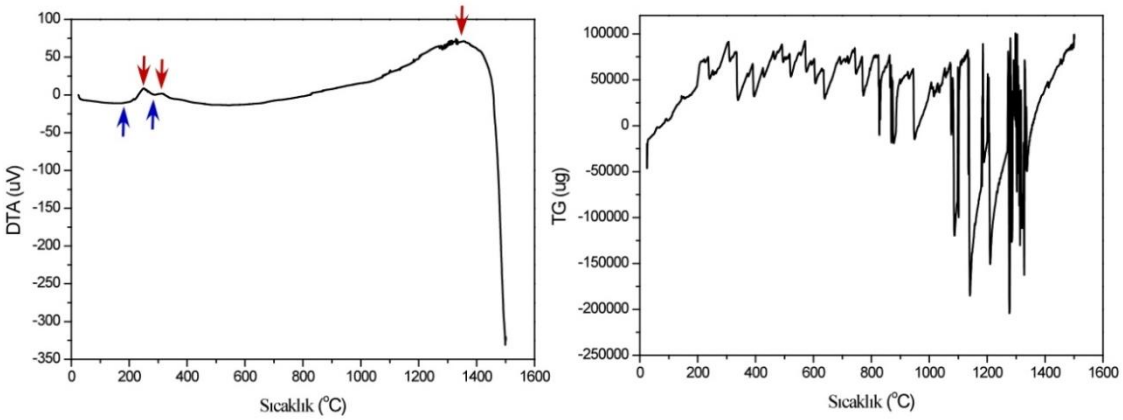
Şekil 4.6 Yb_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri

TG eğrisi incelendiğinde ise diğer toz karışımlarından farklı olarak 700ºC sıcaklığına kadar çok fazla kütle değişimi meydana geldiği, bu sıcaklıktan sonra ise oksidasyon ve reaksiyonlar sonucunda daha düzenli bir kütle değişimi meydana geldiği görülmektedir.1300ºC'den sonra ise disilikat-monosilikat reaksiyon ve faz dönüşümleri sonucu daha küçük kütle değişimleri oluştuğu söylenebilir.



Şekil 4.7 Yb_2O_3- Gd_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri

Şekil 4.7'de ise Yb_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri görülmektedir. DTA eğrisinin değişim rejimi incelendiğinde oda sıcaklığından 1400ºC sıcaklığına kadar endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar ile birlikte yükseldiği görülmektedir. Bu sıcaklıktan sonra ise monosilikat faz oluşum aktivitesi artmış ve sıcaklığın daha da artması ile monosilikat fazı disilikat fazına doğru dönüşümler ile yükselen ve ekzotermik reaksiyonlar ile birlikte azalan bir rejim göstermiştir. TG eğrisinde ise toz karışımının 400ºC sıcaklığına kadar kütle kaybı gösterdiği, bu sıcaklıktan sonra ise artan-azalan düzensiz bir kütle değişim rejimine sahiptir.



Şekil 4.8 Yb_2O_3- Sm_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri

Şekil 4.8'de ise Yb_2O_3-Sm_2O_3-SiO_2 toz karışımına ait DTA-TG grafikleri görülmektedir. DTA eğrisi incelendiğinde diğer toz karışımlarında olduğu gibi 1400ºC'ye kadar kalıntıların uzaklaşması ve oksidasyon reaksiyonları sonucu artmış ve bu sıcaklıktan sonra monosilikat-disilikat reaksiyon ve faz dönüşümlerinin artması ile azalma rejimi göstermiştir. TG eğirisinde ise toz karışımının öncelikle kütle artışı meydana geldiği, daha sonra 1350ºC'ye kadar düzensiz olarak kütle değişimi gösterdiği anlaşılmaktadır. 1350ºC'den sonra ise disilikat reaksiyon aktivitesinin artması ile kütle artışı meydana geldiği görülmektedir.

4.4 Termal İletkenlik Ölçümü

Çizelge 4.1'de üretilen peletlere ait yoğunluk değerleri görülmektedir. Yapılan yoğunluk ölçümleri sonucunda ortalama yoğunluk değerlerinin Yb_2O_3-SiO_2 esaslı pelet için 5.109, bu bileşimin molar olarak % 30 oranında Gd_2O_3 ile modifiye edilmesi ile 5,15 gr/cm^3 ve aynı oranda Sm_2O_3 gr/cm^3 ile modifiye edilmesi ile 4,914 gr/cm^3 olduğu belirlenmiştir. Al Nasiri ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada farklı bileşim ve oranlarında nadir toprak elementi-silikat peletler için hesaplanan yoğunluk değerleri 4,22 ile 6,9 arasında değerlerdedir (Nasiri *et al.* 2015). Bu çalışmada bu değerlerin arasında yer alan bir yoğunluk değeri hesaplanmıştır. Peletlerde meydana gelen monosilikat ve disilakat faz miktarlarının ve porozite oranının bilinmemesi teorik olarak bu peletler için yoğunluk değerinin hesaplanmasına ve bu çalışma kapsamında elde edilen çalışmalar ile karşılaştırılmasına izin vermemektedir.

Çizelge 4.1 Yb esaslı peletlerin yoğunluk değerleri (gr/cm^3)

Bileşim	Yb_2O_3-SiO_2	Yb_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2	Yb_2O_3-Sm_2O_3-SiO_2
1. Ölçüm	4,98	5,112	4,99
2. Ölçüm	5,025	5,122	4,918
3. Ölçüm	5,323	5.216	4,835
Ortalama	5,109	5,15	4,914

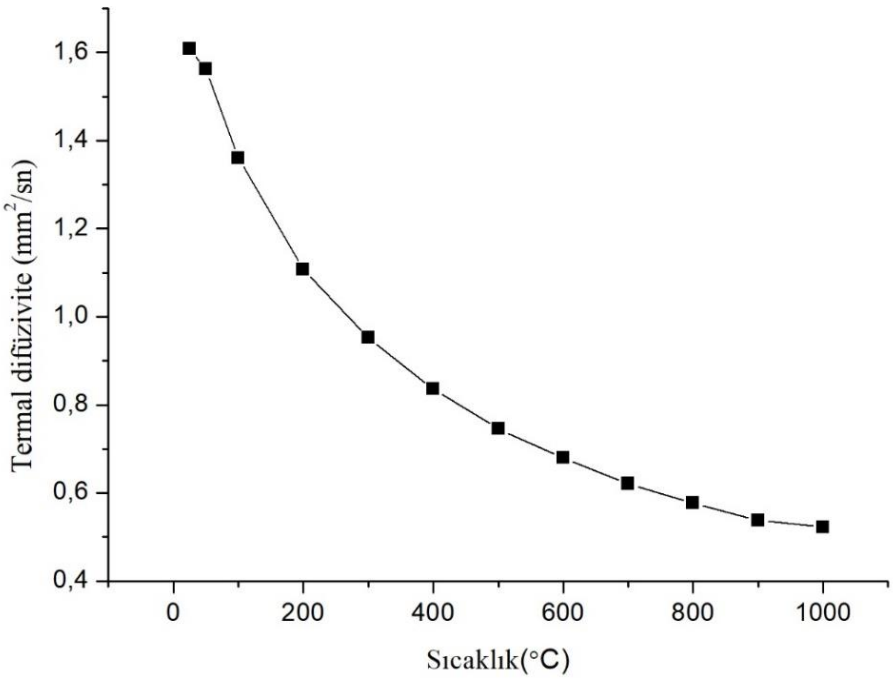
Yb_2O_3-SiO_2 bileşiminin Gd_2O_3 ile modifiye edilmesi sonucu yoğunluğu artmış, Sm_2O_3 ile modifiye edilmesi sonucu ise yoğunluk değeri azalmıştır.

Çizelge 4.2'de Yb_2O_3-SiO_2 peletler için lazer flaş yöntemi ile ölçülen termal difüzivite değerleri, Şekil 4.9'da ise termal difüzivite değerlerinin sıcaklık ile değişim grafiği verilmiştir. Ölçümler sonucu elde edilen değerler incelendiğinde termal difüzivite değerlerinin 1,608 mm^2/sn ile başlayıp sıcaklık arttıkça azalarak 0,522 mm^2/sn değerlerine kadar azaldığı görülmektedir..

Çizelge 4.2 Yb_2O_3-SiO_2 pelete ait termal difüzivite ölçüm sonuçları

Sıcaklık(ºC)	Termal Difüzivite (mm^2/sn)	Standart Sapma (mm^2/sn)	Lazer Voltajı(V)	Dalga boyu
25	1,608	0,011	2978	0,50
50	1,562	0,009	1538	0,50
100	1,360	0,009	1538	0,50
200	1,107	0,004	1538	0,50
300	0,952	0,004	1538	0,50
400	0,836	0,014	1538	0,50
500	0,745	0,002	1538	0,50
600	0,679	0,001	1538	0,50
700	0,621	0,000	1538	0,50
800	0,577	0,004	1538	0,50
900	0,538	0,011	1538	0,50
1000	0,522	0,005	1538	0,50

Al Nasiri ve çalışma arkadaşları monosilikat fazda ürettikleri Yb_2SiO_5 bileşiminde peletler için termal difüzivite değerini oda sıcaklığı ile 1400ºC sıcaklık aralığında ortalama 0,52 mm^2/sn olarak rapor etmişlerdir (Nasiri *et al.* 2015). Bu çalışmada ise oda sıcaklığı ile 1000ºC arasında elde edilen ortalama termal difüzivite değeri 0,925 mm^2/sn olarak hesaplanmıştır.



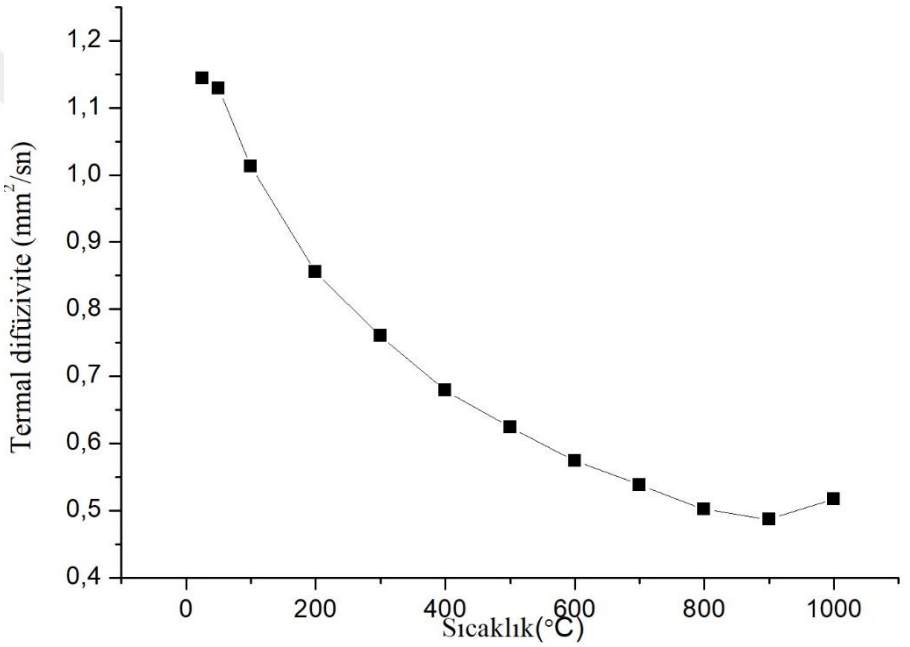
Şekil 4.9 Yb_2O_3-SiO_2 pelete ait termal difüzivite ölçüm grafiği

Çizelge 4.3'te ise Yb_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2 peletlere ait ölçülen termal difüzivite değerleri, Şekil 4.10'da ise bu değerlerin sıcaklık ile değişim grafiği verilmiştir. Elde edilen değerler incelendiğinde 1,144 ile 0,517 mm^2/sn aralığında değerler olduğu görülmektedir. Ortalama termal difüzivite değeri ise 0,735 mm^2/sn olarak hesaplanmıştır. Ayrıca sıcaklığın artması ile termal difüzüvite değerinin azaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.3 Yb_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2 pelete ait termal difüzivite ölçüm sonuçları

Sıcaklık(ºC)	Termal Difüzivite (mm^2/sn)	Standart Sapma (mm^2/sn)	Lazer Voltajı(V)	Dalga boyu (ms)
25	1,144	0,002	2978	0,50
50	1,129	0,012	1538	0,50
100	1,013	0,000	1538	0,50
200	0,855	0,001	1538	0,50
300	0,760	0,007	1538	0,50
400	0,679	0,001	1538	0,50
500	0,624	0,003	1538	0,50
600	0,574	0,003	1538	0,50
700	0,538	0,000	1538	0,50
800	0,502	0,001	1538	0,50
900	0,487	0,007	1538	0,50
1000	0,517	0,002	1538	0,50

Bu değerler Yb_2O_3-SiO_2 bileşimindeki peletlerden elde edilen termal difüzivite değerleri ile karşılaştırıldığında Gd_2O_3 ile modifikasyon sonucu ortalama termal difüzivite değerinde bir azalma meydana geldiği görülmektedir. Kimyasal bileşimden Yb_2O_3 miktarının azaltılıp Gd_2O_3 eklenmesi ile yapıda düzen oranının azalması bu durumun sebeplerinden birisidir. Monosilikat ve dislikat fazlarının kafes yapısında Yb atomlarının yerine Gd atomları yerleşmiş olabilir ve bu durum da düzen oranının azalmasına ve düzlemlerde dalgalanmalara sebep olabilir. Isının transfer mekanizması incelendiğinde bu dalgalanmalar fonon iletimini azaltıcı etki gösterir ve termal difüzivite değerini azaltır (Tian *et al.* 2019, Wan *et al.* 2010).



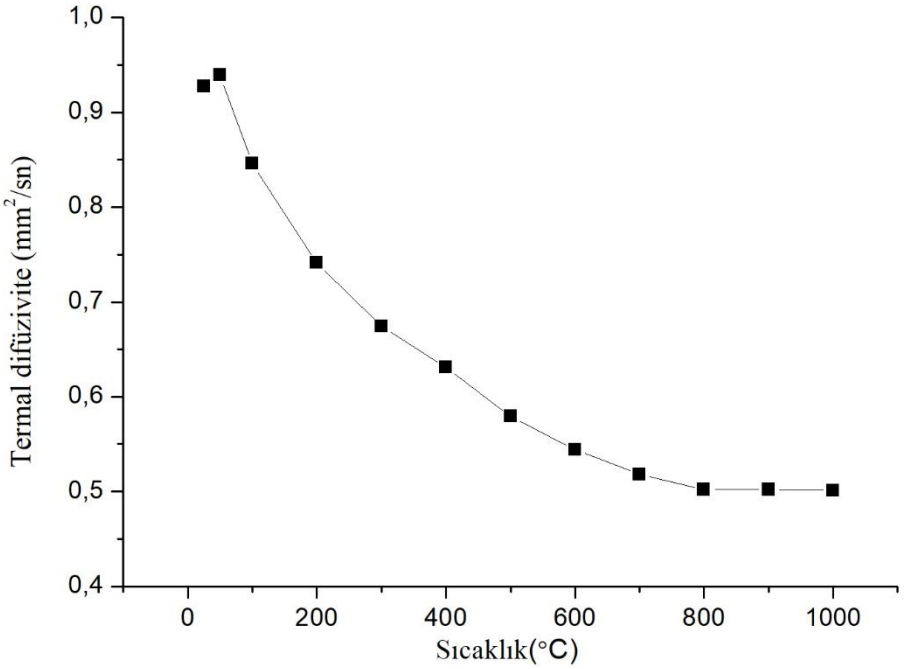
Şekil 4.10 Yb_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2 pelete ait termal difüzivite ölçüm grafiği

Çizelge 4.4'te Yb_2O_3-Sm_2O_3-SiO_2 peletlerden elde edilen termal difüzivite değerleri, Şekil 4.11'de ise bu değerlerin sıcaklık ile değişim grafiği görülmektedir. Ölçülen termal difüzivite değerlerinin 0,927 mm^2/sn ile 0,501 mm^2/sn aralığında değiştiği görülmektedir. Ayrıca diğer peletlerde olduğu gibi sıcaklığın artması ile termal difüzivite değerleri azalmıştır. Ortalama termal difüzivite değeri ise 0,641 mm^2/sn olarak hesaplanmıştır ve bu değer farklı bileşimde nadir toprak elementi-silikatlar ile yapılan çalışmalar ile uyumludur (Nasiri *et al.* 2015).

Çizelge 4.4 Yb_2O_3-Sm_2O_3-SiO_2 pelete ait termal difüzivite ölçüm sonuçları

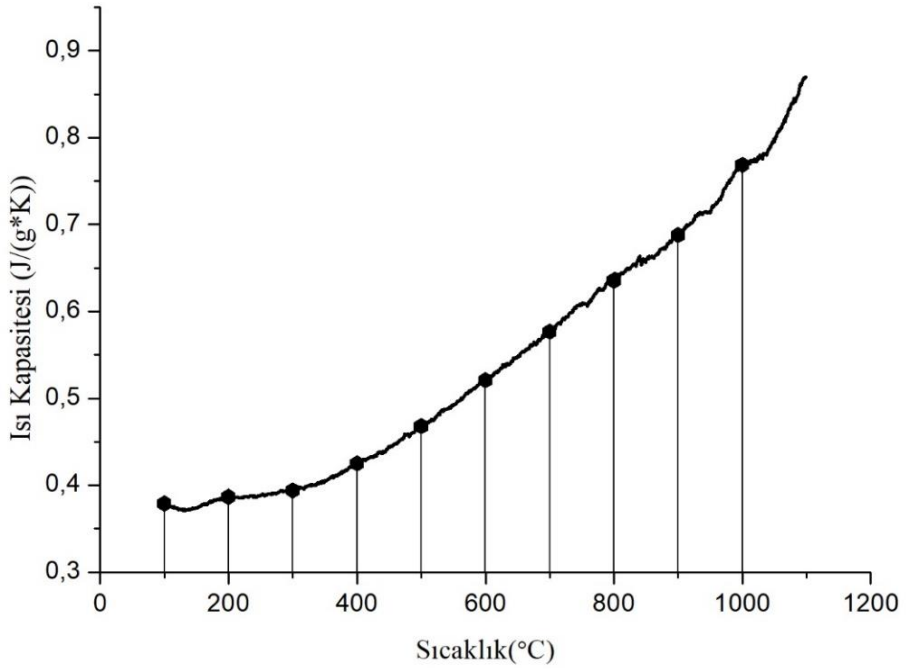
Sıcaklık(ºC)	Termal Difüzivite (mm^2/sn)	Standart Sapma (mm^2/sn)	Lazer Voltajı(V)	Dalga boyu
25	0,927	0,002	2978	0,50
50	0,939	0,022	1538	0,50
100	0.846	0,003	1538	0,50
200	0,741	0,001	1538	0,50
300	0,674	0,001	1538	0,50
400	0,631	0,018	1538	0,50
500	0,579	0,002	1538	0,50
600	0,544	0,000	1538	0,50
700	0,518	0,004	1538	0,50
800	0,502	0,004	1538	0,50
900	0,502	0,002	1538	0,50
1000	0,501	0,006	1538	0,50

Bu değerler Yb_2O_3-SiO_2 bileşimindeki peletlerden elde edilen termal difüzivite değerleri ile karşılaştırıldığında Gd_2O_3 ile modifikasyon sonucu olduğu gibi Sm_2O_3 ile yapılan modifikasyon sonucunda ortalama termal difüzivite değerinde bir azalma meydana geldiği belirlenmiştir.



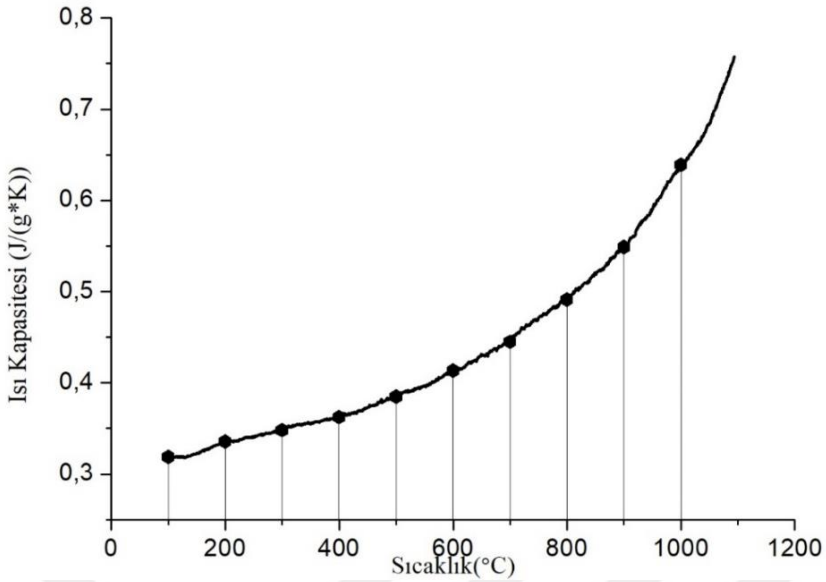
Şekil 4.11 Yb_2O_3-Sm_2O_3-SiO_2 pelete ait termal difüzivite ölçüm grafiği

Şekil 4.12'da ise Yb_2O_3-SiO_2 peletlerden elde edilen ısı kapasitesi ölçümlerinin sıcaklık ile değişim grafiği verilmiştir. Bu bileşim için ısı kapasitesi değeri sıcaklığın artması ile sürekli artarak seyretmiş ve 0,38 ile 0,77 $J*(g*K)^{-1}$ aralığında değişen değerler göstermiştir. Ortalama ısı kapasitesi değeri ise 0,524 $J*(g*K)^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatürde farklı bileşimde Yb_2O_3-SiO_2 pelet için 0,48 olarak rapor edilmiştir ve bu çalışma kapsamında elde edilen değer bu değere yakındır (Nasiri *et al.* 2015).



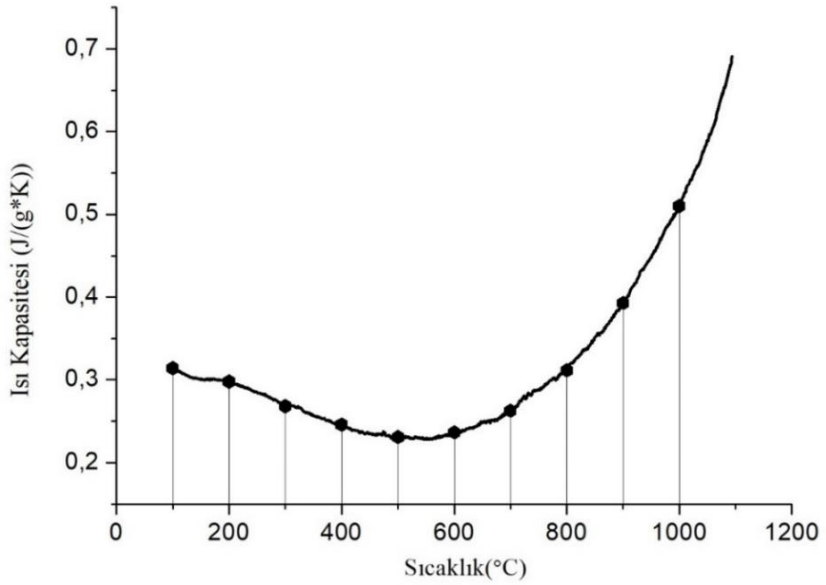
Şekil 4.12 Yb_2O_3-SiO_2 pelete ait ısı kapasitesi ölçüm grafiği

Şekil 4.13'de ise Yb_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2 bileşiminde peletin ısı kapasitesi değerlerinin sıcaklık ile değişim grafiği görülmektedir. Bu malzeme için elde edilen ısı kapasitesi değerleri 0,32 ile 0,64 $J*(g*K)^{-1}$ aralığında değişim göstermiştir. Ayrıca sıcaklığın yükselmesi ile ısı kapasitesi değeri düzensiz olarak artmıştır. Ortalama ısı kapasitesi değeri 0,43 $J*(g*K)^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Molar olarak % 30 Gd_2O_3 ile modifikasyon sonucu ısı kapasitesi değerinde azalma meydana geldiği belirlenmiştir.



Şekil 4.13 Yb_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2 pelete ait termal difüzivite ölçüm grafiği

Şekil 4.14'de ise Yb_2O_3-Sm_2O_3-SiO_2 bileşimindeki pelete ait ısı kapasitesi değerinin sıcaklık ile değişim grafiği verilmiştir. Bu malzeme için diğer peletlerden farklı olarak ısı kapasitesi değeri 100 ºC'den 500 ºC sıcaklığına kadar azalarak seyretmiş ve bu sıcaklıktan sonra yükselerek devam etmiştir. Isı kapaistesi değerleri 0,314 $J*(g*K)^{-1}$ ile 0,509 $J*(g*K)^{-1}$ aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Ortalama ısı kapasitesi değeri ise 0,306 $J*(g*K)^{-1}$ olarak hesaplanmıştır ve bu değer ısı kapasitesi ölçülen malzemeler arasında en düşük ısı kapsitesi değeridir.



Şekil 4.14 Yb_2O_3-Sm_2O_3-SiO_2 pelete ait ısı kapasitesi ölçüm grafiği

Çizelge 4.5'te Yb_2O_3-SiO_2 bileşiminde üretilen pelet için çizelgede verilen değerlerin çarpımı sonucu hesaplanan termal iletkenlik değerleri verilmiştir. Bu malzeme için termal iletkenlik değeri 2,633 $W(m*K)^{-1}$ ile 1,781 $W(m*K)^{-1}$ arasında değişen değerler göstermiştir ve ortalama termal iletkenlik değeri 1,978 $W(m*K)^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Al nasiri ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada monosilikat Yb_2SiO_5 bileşiminde pelet için oda sıcaklığı ile 1400ºC aralığında ortalama 1,71 $W(m*K)^{-1}$ olarak rapor edilmiştir ve bu çalışmada elde edilen değere yakın bir değerdir (Nasiri *et al.* 2015).

Çizelge 4.5 Yb_2O_3-SiO_2 pelete ait termal iletkenlik ölçüm sonuçları

Sıcaklık (ºC)	Termal Difüzivite (mm^2/sn)	Isı Kapasitesi ($J*(g*K)^{-1}$)	Yoğunluk (g/cm^3)	Termal İletkenlik ($W(m*K)^{-1}$)
100	1,360	0,379	5,109	2,633
200	1,107	0,386	5,109	2,183
300	0,952	0,394	5,109	1,916
400	0,836	0,424	5,109	1,810
500	0,745	0,468	5,109	1,781
600	0,679	0,521	5,109	1,807
700	0,621	0,577	5,109	1,830
800	0,577	0,641	5,109	1,889
900	0,538	0,687	5,109	1,888
1000	0,522	0,768	5,109	2,048

Çizelge 4.6'da ise Yb_2O_3-SiO_2 bileşiminin Molar olarak % 30 Gd_2O_3 ile modifiye edilmesi sonucu elde edilen malzemenin termal iletkenlik değerleri görülmektedir. Hesaplanan değerler incelendiğinde termal iletkenlik değerlerinin 1,22 $W(m*K)^{-1}$ ile 1,693 $W(m*K)^{-1}$ arasında değişim gösterdiği belirlenmiştir ve ortalama termal iletkenlik değeri 1,379 $W(m*K)^{-1}$olarak hesaplanmıştır. Gd_2O_3 ile modifikasyon sonucu Yb esaslı nadir toprak elementi-silikat malzemelerin termal iletkenlik değerinde bir düşüş elde edilmiştir.

Çizelge 4.6 Yb_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2 pelete ait termal iletkenlik ölçüm sonuçları

Sıcaklık (ºC)	Termal Difüzivite (mm^2/sn)	Isı Kapasitesi ($J*(g*K)^{-1}$)	Yoğunluk (g/cm^3)	Termal İletkenlik ($W(m*K)^{-1}$)
100	1,013	0,318	5,15	1,659
200	0,855	0,335	5,15	1,475
300	0,760	0,348	5,15	1,362
400	0,679	0,362	5,15	1,265
500	0,624	0,385	5,15	1,237
600	0,574	0,413	5,15	1,220
700	0,538	0,448	5,15	1,241
800	0,502	0,493	5,15	1,274
900	0,487	0,545	5,15	1,367
1000	0,517	0,636	5,15	1,693

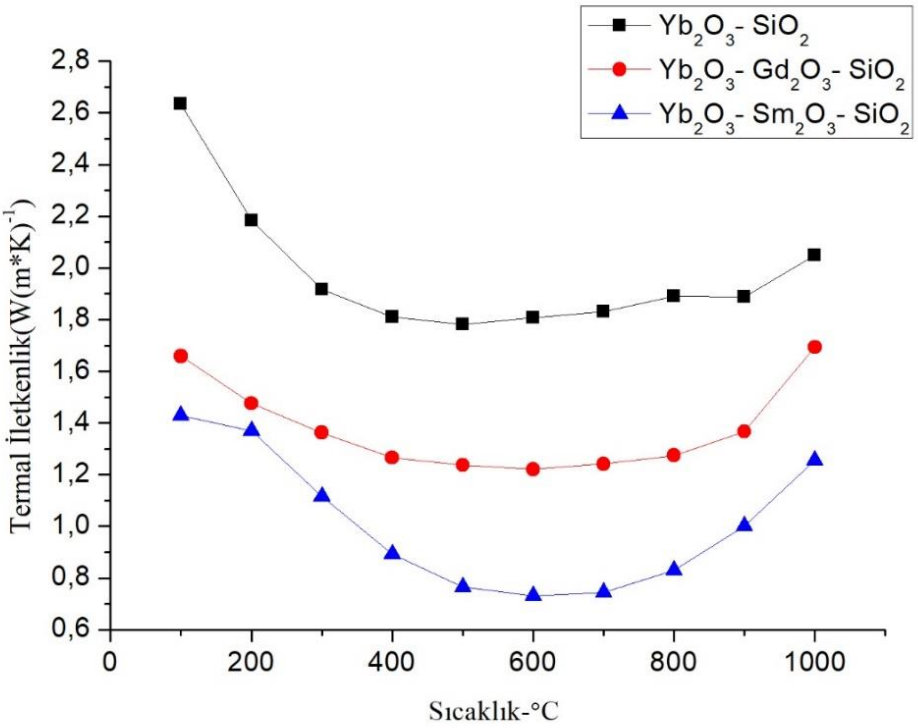
Çizelge 4.7'de ise Yb_2O_3-Sm_2O_3-SiO_2 pelete ait 100ºC ile 1000ºC sıcaklık aralığı için hesaplanan termal iletkenlik değerleri görülmektedir. Termal iletkenlik değerleri 0,732 $W(m*K)^{-1}$ile 1,43 $W(m*K)^{-1}$ değerleri arasında değişmektedir. Ortalama termal iletkenlik değeri ise 1,013 $W(m*K)^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7 Yb_2O_3-Sm_2O_3-SiO_2 pelete ait termal iletkenlik ölçüm sonuçları

Sıcaklık (ºC)	Termal Difüzivite (mm^2/sn)	Isı Kapasitesi ($J*(g*K)^{-1}$)	Yoğunluk (g/cm^3)	Termal İletkenlik ($W(m*K)^{-1}$)
100	0,927	0,314	4,914	1,430
200	0,939	0,297	4,914	1,370
300	0.846	0,268	4,914	1,114
400	0,741	0,245	4,914	0,892
500	0,674	0,231	4,914	0,765
600	0,631	0,236	4,914	0,732
700	0,579	0,262	4,914	0,745
800	0,544	0,311	4,914	0,831
900	0,518	0,393	4,914	1,000
1000	0,502	0,509	4,914	1,256

Şekil 4.15'de ise üç farklı malzeme için hesaplanan termal iletkenlik değerinin sıcaklığa göre değişim grafiği verilmiştir. Yb_2O_3-SiO_2 bileşiminden Yb_2O_3 miktarından azaltıp molar olarak % 30 Gd_2O_3 ve Sm_2O_3 eklenmesi ile termal iletkenlik değerinin düştüğü belirlenmiştir. Bu durumun sebebi monosilikat ve dislikat bileşiklerin kafes yapısında Yb atomları yerine atom çapı ve kütlesi farklı Gd ve Sm atomlarının yerleşmesi ile atomlar

arası mesafe,diziliş ve bağ enerjisi düzeninde dalgalanmalar meydana getirdiği ve bu durumunda fonon transferini zorlaştırıcı yönde etki yapması olarak açıklanabilir. Ayrıca tane sınırları ve porozitelerde fonon saçılımını önleyici etmenlerdir ve termal iletkenliği azaltıcı yönde etki gösterir (Lehmann *et al.* 2003, Tian *et al.* 2019, Wan *et al.* 2010).



Şekil 4.15 Nadir toprak elementi-silikat peletlere ait termal iletkenlik grafiği

5. SONUÇ

Bu çalışmada % 60 nadir toprak element-% 40 silikat bileşiminde peletler üretilmiş ve mikroyapı, faz, ve ısıl özellikleri karakterize edilmiştir. Elde edilen karakterizasyon sonuçları neticesinde aşağıda verilen genel sonuçlar elde edilmiştir:

- Üretilen peletlerin taramalı elektron mikroskobu ile incelenmesi neticesinde peletlerde yoğun, az boşluklu bir mikroyapı meydana geldiği ve yapılan elemental analizler neticesinde beklenen dışında herhangi bir farklı elemente rastlanmadığı belirlenmiştir. Fakat Y_2O_3-SiO_2 toz karışımı ile üretilen peletlerde yoğun boşluklu bir mikroyapı meydana geldiği, fakat bu boşlukların pelet bütünlüğünü bozmadığı anlaşılmıştır. Bu sebeple bu karışım için farklı parametrelerle presleme ve sinterleme işlemi yapılması yapılan karakterizasyonlarda daha geçerli sonuçlar alınması için gereklidir.
- Peletlerden X-ışını difraksiyonu sonucu elde edilen kırınım desenleri sonucunda tüm peletlerin monosilikat ve disilikat olmak üzere iki farklı faz ihtiva ettiği anlaşılmıştır.
- Toz karışımlarının DTA-TG ile ısıl karakterizasyonu neticesinde tüm nadir toprak elementi-silikat karışımlar için düzensiz olarak endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar sonucu yükselen bir DTA eğrisi elde edildiği, 1350ºC sonrasında monosilikat-disilikat fazlarının oluşmaya başladığı belirlenmiştir. TG eğrilerinden ise tüm peletlerde aşırı düzensiz bir kütle değişim rejimi gözlemlenmiştir.
- Termal iletkenlik ölçümleri sonucunda ise çevresel bariyer kaplama malzemesi olarak ticarileşen Yb_2O_3-SiO_2 malzemelere Gd ve Sm ile yapılan modifikasyon sonucu termal iletkenlik değerinde düşüş elde edilmiştir. Çevresel bariyer kaplama malzemesi olarak daha düşük termal iletkenlikli kaplama malzemesi kullanımı, altlık malzeme ve alt kaplama tabakalarının ömrünün daha uzun olmasını sağlayacaktır.

6. KAYNAKLAR

Ahlborg, N. L. and Zhu, D. M. (2013). Calcium-magnesium aluminosilicate (CMAS) reactions and degradation mechanisms of advanced environmental barrier coatings. *Surface&CoatingsTechnology,* **237:** 79-87.

Al Nasiri, N., Patra, N., Horlait, D., Jayasselan, D. and Lee, W. (2015). Thermal Properties of Rare-Earth Monosilicates for EBC on Si-Based Ceramic Composites. *Journal of the American Ceramic Society*.

Evans, Mumm, Hutchinson, Meier, Pettit (2001). Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings. *Progress in Metarials Science*, **46(5):** 505-553.

Basu and Sarin, (2014). Thermal and Environmental Barrier Coatings for Si-Based Ceramics (Vol. 2). *Surface and Coatings Technology,* **133***:1-7*

David R. Clarke, Matthias Oechsner, Nitin P. Padture (2012). Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines, *MRS Bulletin*, **37(10):** 891-898.

Eaton, H. E., Linsey, G. D., Sun, E. Y., More, K. L., Kimmel, J. B., Price, J. R., and Miriyala, N. (2001). EBC Protection of SiC/SiC Composites in the Gas Turbine Combustion Environment: Continuing Evaluation and Refurbishment Considerations. *The Handbook of Advanced Materials*, **110**: 1-7.

Fan, J. J., Chang, Z. D., Tao, C. H. and Wang, F. C. (2015). High temperature oxidation behavior of Si/mullite/Er_2SiO_5 environmental barrier coatings (Vol. 25). *The Handbook of Advanced Materials,* **307**:45.

Fan, J. J., He, S. M., Chang, Z. D., He, L. M. and Wang, F. C. (2014). Oxidation resistance and failure behaviour of environment barrier coatings for C-f/SiC ceramic. *Materials Research Innovations,* **18:** 1112-1114.

Federer, J. I. (1990). Alumina base coatings for protection of SiC ceramics. *Journal of Materials Engineering,* **12(2):** 141-149.

Felshe, J. (1970). Polymorphism and crystal data of the rare-earth disilicates of type $R.E._2Si_2O_7$.

Fritsch, M., Klemm, H., Herrmann, M. and Schenk, B. (2006). Corrosion of selected ceramic materials in hot gas environment. *Journal of the European Ceramic Society,* **26(16):** 3557-3565.

Grant, K. M., Kramer, Seward, G. G. E. and Levi, C. G. (2010). Calcium-Magnesium Alumino-Silicate Interaction with Yttrium Monosilicate Environmental Barrier Coatings. *Journal of the American Ceramic Society,* **93(10):** 3504-3511.

Hong, Z. L., Cheng, L. F., Zhang, L. T. and Wang, Y. G. (2009). Water Vapor Corrosion Behavior of Scandium Silicates at 1400 degrees C. *Journal of the American Ceramic Society,* **92(1):** 193-196.

Jacobson, N. S. (2014). Silica Activity Measurements in the Y2O3-SiO2 System and Applications to Modeling of Coating Volatility. *Journal of the American Ceramic Society,* **97(6):** 1959-1965.

Khaja Abdul, S. K. (2008). Slurry Based Coatings on Silicon Based Ceramics. *The Handbook of Advanced Materials,* **265**: 56-67

Khan, Z. S., Zou, B. L., Chen, X. L., Saleem, H. M., Zia, T., Khan, M. B. and Cao, X. G. (2015). Thermal cycling behavior and hot corrosion performance of the plasma sprayed Er2Si2O7 coatings deposited on Cf/SiC composites. *Journal of Asian Ceramic Societies, **3*****(1):** 123-129.

Lee, K. N. (2000a). Current status of environmental barrier coatings for Si-Based ceramics. *Surface and Coatings Technology,* **133-134:** 1-7.

Lee, K. N. (2000b). Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the Asme,* **122(4):** 632-636.

Lee, K. N., Fox, D. S. and Bansal, N. P. (2005). Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si3N4 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society,* **25(10):** 1705-1715.

Lee, K. N., Fox, D. S., Eldridge, J. I., Zhu, D. M., Robinson, R. C., Bansal, N. P. and Miller, R. A. (2003). Upper temperature limit of environmental barrier coatings based on mullite and BSAS. *Journal of the American Ceramic Society,* **86(8):** 1299-1306.

Lee, K. N., Fritze, H. and Ogura, Y. (2003). Coatings for engineering ceramics;in progress. *Journal of the American Ceramic Society,* ***65(*****3):** 456-465

Lee, K. N., Miller, R. A. and Jacobson, N. S. (1995). New Generation of Plasma-Sprayed Mullite Coatings on Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society,* ***78*****(3):** 705-710.

Lehmann, H., Pitzer, D., Pracht, G., Vassen, R. and Stöver, D. (2003). Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-Element Zirconate System. **86(8):** 1338-1344.

Maier, N., Nickel, K. G. and Rixecker, G. (2007). High temperature water vapour corrosion of rare earth disilicates $(Y,Yb,Lu)_{(2)}Si_2O_7$ in the presence of $Al(OH)_{(3)}$ impurities. *Journal of the European Ceramic Society,* **27(7):** 2705-2713.

Opila, E. J. and Hann, R. E. (1997). Paralinear oxidation of CVD SiC in water vapor. *Journal of the American Ceramic Society,* **80(1):** 197-205.

Pawlowski, L. (2008). The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings.

Price, J. R., Van Roode, M. and Stala, C. (1992). Ceramic oxide-coated silicon carbide for high temperature corrosive environments. *Key Eng. Mater,* **72–74:** 13.

Ramasamy, S., Tewari, S. N., Lee, K. N., Bhatt, R. T. and Fox, D. S. (2011). Environmental durability of slurry based mullite-gadolinium silicate EBCs on silicon carbide. *Journal of the European Ceramic Society,* **31(6):** 1123-1130.

Richards, B. T., Sehr, S., de Franqueville, F., Begley, M. R. and Wadley, H. N. G. (2016). Fracture mechanisms of ytterbium monosilicate environmental barrier coatings during cyclic thermal exposure. *Acta Materialia,* **103:** 448-460.

Richards, B. T., Zhao, H. B. and Wadley, H. N. G. (2015). Structure, composition, and defect control during plasma spray deposition of ytterbium silicate coatings. *Journal of Materials Science,* **50(24):** 7939-7957.

Rowles, M. and O'Connor, B. (2003). Chemical Optimization of the Compressive Strength of Aluminosilicate Geopolymers Synthesis by Sodium Silicate Activation of Metakaolinite. *Journal of Materials Chemistry***, 13:** 1161-1165.

Smialek, J. L., Robinson, R. C., Opila, E. J., Fox, D. S. and Jacobson, N. S. (1999). SiC and Si3N4 recession due to SiO2 scale volatility under combustor conditions. *Advanced Composite Materials,* **8(1):** 33-45.

Sönmezoğlu, S., Mehmed, K., and Seçkin, (2001). İnce film üretim teknikleri.

Stolzenburg, F., Johnson, M. T., Lee, K. N., Jacobson, N. S. and Faber, K. T. (2015). The interaction of calcium-magnesium-aluminosilicate with ytterbium silicate environmental barrier materials. *Surface & Coatings Technology,* **284:** 44-50.

Stolzenburg, F., Kenesei, P., Almer, J., Lee, K. N., Johnson, M. T. and Faber, K. T. (2016). The influence of calcium-magnesium-aluminosilicate deposits on internal stresses in $Yb_2Si_2O_7$ multilayer environmental barrier coatings. *Acta Materialia,* **105:** 189-198.

Şimşek, T., Barış, M. and Akkurt, A. (2018). Co_2B Nanopartikülleri ile Kaplanmış S235JRC Karbon Çelik Malzemelerin Farklı Kesme Yöntemleri ile İşlenebilirlik Özelliklerinin Araştırılması.

Tian, Z., Zheng, L., Hu, W., Sun, L., Zhang, J. and Wang, J. (2019). Tunable properties of $(HoxY1\text{-}x)_2SiO_5$ as damage self-monitoring environmental/thermal barrier coating candidates. *Scientific Reports,* **9(1):** 415.

Toygun, Ş., Köneçoğlu, G. and Kalpaklı, Y. (2013). General principles of sol-gel. *Sigma,* **31:** 456-476.

Turcer, L. R., Krause, A. R., Garces, H. F., Zhang, L. and Padture, N. P. (2018). Environmental-barrier coating ceramics for resistance against attack by molten calcia-magnesia-aluminosilicate (CMAS) glass: Part II, β-Yb2Si2O7 and β-$Sc_2Si_2O_7$. *Journal of the European Ceramic Society,* **38(11):** 3914-3924.

Ueno, S., Jayaseelan, D. D., Ohji, T., and Lin, H.-T. (2006). Recession mechanism of Lu2Si2O7 phase in high speed steam jet environment at high temperatures. *Ceramics International,* **32(7):** 775-778.

Wan, C., Zhang, W., Wang, Y., Qu, Z., Du, A., Wu, R. and Pan, W. (2010). Glass-like thermal conductivity in ytterbium-doped lanthanum zirconate pyrochlore. *Acta Materialia,* **58(18):** 6166-6172.

Wang, Y. G. and Liu, J. L. (2009). First-principles investigation on the corrosion resistance of rare earth disilicates in water vapor. *Journal of the European Ceramic Society*, **29(11):** 2163-2167.

Xu, Y., Hu, X. X., Xu, F. F. and Li, K. W. (2017). Rare earth silicate environmental barrier coatings: Present status and prospective. *Ceramics International*, **43(8):** 5847-5855.

Zhu, D., Miller, R. A. and Fox, D. S. (2008). Thermal and environmental barrier coating development for advanced propulsion engine systems. *Journal of the European Ceramic Society*, **21(17):** 2993-3007.

İnternet Kaynakları

1) https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=electrophoretic_deposition, 23.08.2019

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özge ÖZÇELİK

Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara, 02/10/1990

Yabancı Dili : İngilizce

İletişim (Telefon/e-posta) : 0 (553) 527 91 21 / ozcelik.ozge@yahoo.com.tr

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lisans : Atılım Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, (2008-2013)

Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İş Güvenliği Anabilim Dalı (2016-2017)

Yayınları (SCI ve diğer) :

Ozcelik O., Karabaş M., Kayalı Y., Yılmaz Y. (2019). Characterization of Rare Earth-Silicate Pellets For Envıronmental Barrier Coatings, Ankara ((IMSTEC).