T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI ORTAM KOŞULLARININ TERMAL BARİYER KAPLAMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Sinem ŞAMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Programı

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL

Temmuz, 2022

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI ORTAM KOŞULLARININ TERMAL BARİYER KAPLAMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Sinem ŞAMİ tarafından hazırlanan tez çalışması 04.07.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Dr. Öğr. Üyesi Rıdvan GECÜ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Doç. Dr. Mustafa BOYRAZLI, Üye
Fırat Üniversitesi _____

Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Farklı Ortam Koşullarının Termal Bariyer Kaplama Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Sinem ŞAMİ

İmza

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2021-4327 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Anneannem'e..

TEŞEKKÜR

Tez çalışması boyunca benden desteğini esirgemeyen Doç. Dr. C.Atilla Öztürk, Can Burak Danışman, Sercan Öztürk ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen Ülker Kalkancı, canım annem Neşe Eminağaoğlu ve her zaman kalbimde olan canım anneannem Ayten Eminağaoğlu'na çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde destek olan danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL ve FYL-2021-4327 kodlu Yıldız Teknik Üniversitesi BAP koordinatörlüğü projesi tarafından finansal olarak desteklendiği için teşekkürlerimi sunarım.

Sinem ŞAMİ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ vii
KISALTMA LİSTESİ viii
ŞEKİL LİSTESİ ix
TABLO LİSTESİ xii
ÖZET xiii
ABSTRACT xv
1 GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti ... 1
1.2 Tezin Amacı ... 4
1.3 Hipotez ... 5
2 TERMAL BARİYER KAPLAMA 6
2.1 Termal Bariyer Kaplama ... 6
2.2 Termal Bariyer Kaplamalar ve Karakteristik Özellikleri ... 11
2.3 Termal Bariyer Kaplama Üretim Yöntemleri ... 15
2.4 Termal Bariyer Kaplama Bozunma Mekanizmaları ... 18
2.5 Termal Bariyer Kaplama Malzeme Uygulama Alanları ... 20
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 22
3.1 Deney Akış Şeması ... 22
3.2 Numune Hazırlanması ... 23
3.3 Numunelere Uygulanan Deneyler ... 26
4 DENEYSEL SONUÇLAR 30
4.1 Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi ... 30
5 SONUÇ VE ÖNERİLER 70
KAYNAKÇA 72
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 77

SİMGE LİSTESİ

A	Akım
Al_2O_3	Alümina
Ar	Argon
°C	Santigrat Derece
CTE	Lineer Termal Genleşme Katsayısı
Dk	Dakika
K	Kelvin
$La_2Zr_2O_7$	Lantan Zirkonat
μm	Mikrometre
Mm	Milimetre
Y	İtriyum
Y_2O_3	İtriyum Oksit
ZrO_2	Zirkonya
Yb	İterbiyum

KISALTMA LİSTESİ

APS	Atmosferik Plazma Spreyi
CMAS	Kalsiyum Magnezyum Alümina Silikat
CYSZ	Seryum ile Stabilize Edilmiş YSZ
EB-PVD	Elektron Işını ile Fiziksel Buhar Biriktirme
EDS	Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopi
HVOF	Yüksek Hızlı Oksijen Yakıtı
LZ	Lantan Zirkonat
PS-PVD	Plazma Sprey ile Fiziksel Buhar Biriktirme
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TBK	Termal Bariyer Kaplama
TGO	Termal Büyüyen Oksit
XRD	X-Işınları Difraksiyonu
8YSZ	%8 İtriya ile Stabilize Edilmiş Zirkonya

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Termal bariyer kaplama tasarımı[7] 7

Şekil 2.2 Fonksiyonel olarak derecelendirilmiş termal bariyer kaplama[7] 8

Şekil 2.3 Termal bariyer kaplama sisteminin çok katmanli şematik gösterimi[15] 11

Şekil 2.4 Yüksek sıcaklıkta veya farklı koşullarda TBK'larda meydana gelen hasar mekanizmaları[7] 19

Şekil 3.1 Deney iş akış şeması 22

Şekil 3.2 Termal bariyer kaplamanın üretildiği CNC tezgahı 24

Şekil 3.3 1200 °C'de 4 saat ısıl işleme tabi tutulmuş CMAS tozunun XRD analizi 27

Şekil 3.4 YSZ, CYSZ, YSZ-LZ, YSZ-LYZ ve YSZ-LGZ katkılı numunelerin görüntüsü (a) Üretim sonrası termal bariyer kaplamaların görünümü (b) üzerine CMAS serilmiş numunelerin görünümü (c) 1000 °C'de CMAS ilaveli 100 saat termal çevrim uygulanmış numunelerin görünümü 28

Şekil 3.5 1000 °C'de 3 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon önce ve sonra YSZ, CYSZ, YSZ-LZ, YSZ-LYZ ve YSZ-LGZ katkılı numunelerin görüntüsü 29

Şekil 4.1 Isıl işlem uygulanmamış YSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 31

Şekil 4.2 Isıl işlem uygulanmamış CYSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 32

Şekil 4.3 Isıl işlem uygulanmamış YSZ-LZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 33

Şekil 4.4 Isıl işlem uygulanmamış YSZ-LYZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 34

Şekil 4.5 Isıl işlem uygulanmamış YSZ-LGZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 35

Şekil 4.6 İşlem uygulanmamış (a) YSZ ve (b) CYSZ katkılı TBK sistemlerinin XRD analizi 36

Şekil 4.7 İşlem uygulanmamış (a) YSZ-LZ (b) YSZ-LYZ (c) YSZ-LGZ TBK sistemlerinin XRD analizi 37

Şekil 4.8 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulanmış YSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 39

Şekil 4.9 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulanmış CYSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 40

Şekil 4.10 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulanmış YSZ-LZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 41

Şekil 4.11 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulanmış YSZ-LYZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 42

Şekil 4.12 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulanmış YSZ-LGZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 43

Şekil 4.13 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulanmış (a) YSZ ve (b) CYSZ TBK sistemlerinin XRD analizi 44

Şekil 4.14 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulanmış (a) YSZ-LZ (b) YSZ-LYZ (c) YSZ-LGZ TBK sistemlerinin XRD analizi 45

Şekil 4.15 1000 °C'de 100 saat CMAS ilaveli termal çevrim uygulanmış YSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 47

Şekil 4.16 1000 °C'de 100 saat CMAS ilaveli termal çevrim uygulanmış CYSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 48

Şekil 4.17 1000 °C'de 100 saat CMAS ilaveli termal çevrim uygulanmış YSZ-LZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 49

Şekil 4.18 1000 °C'de 100 saat CMAS ilaveli termal çevrim uygulanmış YSZ-LYZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 50

Şekil 4.19 1000 °C'de 100 saat CMAS ilaveli termal çevrim uygulanmış YSZ-LGZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 51

Şekil 4.20 1000 °C'de 100 saat CMAS ilaveli termal çevrim uygulanmış (a) YSZ ve (b) CYSZ katkılı TBK sisteminin XRD analizi 52

Şekil 4.21 1000 °C'de 100 saat CMAS ilaveli termal çevrim uygulanmış (a) YSZ-LZ (b) YSZ-LYZ (c) YSZ-LGZ TBK sistemlerinin XRD analizi 53

Şekil 4.22 1000 °C'de 3 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 55

Şekil 4.23 1000 °C'de 3 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış CYSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 56

Şekil 4.24 1000 °C'de 3 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ-LZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 57

Şekil 4.25 1000 °C'de 3 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ-LYZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 58

Şekil 4.26 1000 °C'de 3 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ-LGZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 59

Şekil 4.27 1000 °C'de 100 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış (a) YSZ ve (b) CYSZ katkılı TBK sisteminin XRD analizi 60

Şekil 4.28 1000 °C'de 3 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış (a) YSZ-LZ (b) YSZ-LYZ (c) YSZ-LGZ TBK sistemlerinin XRD analizi 61

Şekil 4.29 1000 °C'de 3 saat Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 63

Şekil 4.30 1000 °C'de 3 saat Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış CYSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 64

Şekil 4.31 1000 °C'de 3 saat Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ-LZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 65

Şekil 4.32 1000 °C'de 3 saat Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ-LYZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 66

Şekil 4.33 1000 °C'de 3 saat Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ-LGZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri 67

Şekil 4.34 1000 °C'de 3 saat Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış (a) YSZ ve (b) CYSZ katkılı TBK sisteminin XRD analizi 68

Şekil 4.35 1000 °C'de 3 saat Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış (a) YSZ-LZ (b) YSZ-LYZ (c) YSZ-LGZ TBK sistemlerinin XRD analizi 69

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Termal bariyer kaplamalarda kullanılan malzemelerin avantaj ve dezavantajları[17] 12

Tablo 3.1 Kullanılan altlık malzeme ve özellikleri 23

Tablo 3.2 Termal bariyer kaplamalarda kullanılan tozların özellikleri 24

ÖZET

Farklı Ortam Koşullarının Termal Bariyer Kaplama Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi

Sinem ŞAMİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Burak BİROL

Termal bariyer kaplama (TBK) sistemi, yüksek çalışma sıcaklığı altında türbin kanatlarını termal gerilmeler, oksidasyon ve korozyondan kaynaklanan hasarları önlemek, daha yüksek sıcaklıklar altında çalışmasını sağlayarak türbin verimliliğini arttırmak için kullanılmaktadır. Gaz türbin motorları, havacılık, savunma, uydular ve enerji üretimi gibi alanlarda önemli bir rolü bulunmaktadır. Termal bariyer kaplama malzemelerinde istenen özellikler; yüksek sıcaklık altında faz kararlılığı, korozyon ve oksidasyon dayanımı, düşük termal iletkenlik ve altlık malzemeye iyi yapışma direnci beklenmektedir.

Bu çalışmada, metal altlık üzerine yüksek hızlı oksi yakıt püskürtme yöntemi ile metalik bağ katmanı, üzerine atmosferik plazma spreyleme yöntemi ile seramik tek katmanlı numuneler ile en üst tabakaya LZ ($LaZr_2O_7$) esaslı seramik üst katmanlar kaplanmıştır. Yb, Gd gibi nadir toprak elementlerinin katkısı ile malzemede oluşan hasarları ne kadar geciktirdiğini ve korozyon dayanımını incelemek için lantan esaslı seramik üst kaplamalar üzerine araştırma yapılmıştır. Hazırlanmış olan setler her çevrim 1saat fırında 5dk hava ile soğutularak 1000 °C'de 100 saat termal çevrim olacak şekilde CMAS ilaveli ve ilavesiz uygulanmıştır. Sıcak korozyon testine tabi olan numuneler ise CMAS tozu ve %45 Na_2SO_4 ve %55 V_2O_5 tozlarının karışımı ile sadece %45 Na_2SO_4 ve %55 V_2O_5 tozları ilave edilmiş numunelere 1000 °C'de 3 saat ısıl işlem uygulanmıştır. SEM-EDS

ve XRD analizleri sonucu LYZ-YSZ termal bariyer kaplama YSZ'e en yakın olduğu ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Termal bariyer kaplama, termal çevrim, sıcak korozyon, lantan

ABSTRACT

Investigation of the Effect of Different Ambient Conditions on Thermal Barrier Coating Properties

Sinem ŞAMİ

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Dr. Burak BİROL

Thermal barrier coating (TBC) system is used to prevent turbine blades from damage caused by thermal stresses, oxidation and corrosion under high operating temperatures, and to increase turbine efficiency by enabling them to operate under higher temperatures. Gas turbine engines play an important role in areas such as aerospace, defense, satellites and power generation. Desired properties in thermal barrier coating materials; Phase stability under high temperature, corrosion and oxidation resistance, low thermal conductivity and good adhesion to the substrate are expected.

In this study, it was investigated on lanthanum-based ceramic topcoats to examine how long it delays the damage to the material with the contribution of rare earth elements and to examine its corrosion resistance. YSZ, CYSZ (seryum-itriya stabilize zirkonya) and LYZ ($La_{1.4}Yb_{0.6}Zr_2O_7$), GZ ($Gd_2Zr_2O_7$), LZ ($LaZr_2O_7$) doped YSZ thermal barrier coatings were preferred on 321 stainless steel. CoNiCrAlY powders containing commonly used MCrAlY were applied in the binder layer, which is one of the thermal barrier layers. The metallic bond layer is produced by the HVOF (high speed oxyfuel) process. APS method, which is one of the thermal spray coating methods with an average thickness of 300-400 µm with ceramic-based powders, was used. As a result of SEM-

EDS and XRD analyzes, it was revealed that LYZ-YSZ thermal barrier coating is closest to YSZ.

Keywords: Thermal barrier coating, thermal cycle, hot corrosion, lantan

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Xingye Guo vd. (2018)'nin çalışmasında $La_2Zr_2O_7$ çift katmanlı termal bariyer kaplamaların termal özelliklerini incelemişlerdir. $La_2Zr_2O_7$, üstün özellikler beklenen bir termal bariyer kaplama (TBK) malzemesidir. Bu çalışmada, $La_2Zr_2O_7$ ile 8YSZ katmanlı termal bariyer kaplama sistemleri üretilmiştir. Termal iletkenlik ve genleşme katsayısı gibi termal özellikler araştırılmıştır. Isıl işlem ve jet motoru termal şok testleri yapılmıştır. Gözenekli $La_2Zr_2O_7$ tek katmanlı kaplamaların termal iletkenlikleri, 8YSZ kaplamalardan %30-40 daha düşük, 100 ila 900°C sıcaklık aralığında 0,50–0,66 W m−1 °C−1'dir. $La_2Zr_2O_7$ kaplamaların termal genleşme katsayıları, 200 ile 1200°C sıcaklık aralığında yaklaşık 9–10 × 10−6 °C−1'dir ve bu, düşük sıcaklık aralığında 8YSZ'ninkilere yakın ve yüksek sıcaklık aralığında 8YSZ'den yaklaşık %10 daha düşüktür. Çift katmanlı gözenekli 8YSZ $La_2Zr_2O_7$ ile beraber olan kaplamalar, termal çevrim deneylerinde daha iyi performans göstermektedir. Gözenekli 8YSZ termal bariyer kaplamada oluşan stresi azaltmak için bir tampon katman görevi görmesi beklenmektedir. Deneysel sonuçlar şu şekilde özetlenmiştir. Tüm $La_2Zr_2O_7$ kaplamaları, 4 saat boyunca 1080°C ısıl işlemde katmanlarından ayrıldı. Bunun başlıca nedeni $La_2Zr_2O_7$ malzemesinin düşük kırılma tokluğudur. Bağ kaplama katmanı ile $La_2Zr_2O_7$ kaplama katmanı arasındaki farklı lineer termal genleşme katsayısı sebebi ile oluşan hacim değişikliği, yüksek bir termal strese yol açmıştır. Isıtma işlemi sırasında, çatlak ortaya çıkana kadar iç termal gerilmeler biriktiği gözlemlenmiştir. Gözenekli $La_2Zr_2O_7$ tek katmanlı kaplamaların termal iletkenlikleri, 100 ile 900°C sıcaklık aralığında 0,50-0,66 W m−1 °C−1'dir ve bu, 8YSZ kaplamalarınkinden %30-40 daha düşüktür. $La_2Zr_2O_7$ kaplamaların termal genleşme katsayıları, 200 ile 1200°C sıcaklık aralığında yaklaşık 9–10 × 10−6 °C−1'dir, düşük sıcaklık aralığında 8YSZ'ninkilere yakındır ve yaklaşık Yüksek sıcaklık aralığında 8YSZ'den %10 daha düşük olduğu bulunmuştur. Gözenekli 8YSZ seramik katmana sahip çift katmanlı $La_2Zr_2O_7$ termal bariyer kaplamalar, jet yakıtı testinde daha iyi performansa sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi gözenekli 8YSZ'nin stresi serbest bırakmak için bir tampon katman görevi görmesinden kaynaklandığı tespit edilmiştir[1].

Hongxu Zhao vd. (2022)'nin çalışmasında PS-PVD ile üretilen $(Gd_{0.9}Yb_{0.1})_2Zr_2O_7$/YSZ termal bariyer kaplamalarının termal şok davranışlarının ve performansının değerlendirilmiştir. PS-PVD yöntemi ile hazırlanan GYbZ kaplamaların performans ve yapısına püskürtme mesafelerinin etkisi açıklanmış ve başarısızlık davranışları özetlenmiştir. 600 mm püskürtme mesafesi ile hazırlanan GYbZ kaplama, sıkı bir şekilde paketlenmiş sütunlu bir yapı sergilemiştir. Bununla birlikte, 800 ve 1000 mm püskürtme mesafeleri ile biriktirilen kaplama, 800 mm püskürtme mesafesine sahip GYbZ kaplamanın en kalın sütunlu kristallere sahip olduğu ve sütunlar arası boşlukların belirgin olduğu yarı sütunlu yapılar sergilemiştir. Ayrıca, artan püskürtme mesafesi ile Young modülü ve Vickers sertliği azaldı. 200 döngü su verme testinden sonra, 800 mm püskürtme mesafesine sahip kaplama yapısı nispeten sağlam kaldı. Termal bariyer kaplamaların en büyük dezavantajı, çatlakların kolayca oluşturulduğu ve yayıldığı ve kaplama yüzeyinde pul pul dökülmeye neden olduğu GYbZ katmanının olmasıdır. Buna ilave, üretilen kaplamaların YSZ tabakasındaki çatlaklar, sütunlu kristallerin kökünde kırılmalara neden oldu ve sonunda çökelti oluşturulmuş. Delaminasyon çatlakları ve parçalanmış alanlar, stres konsantrasyonu ve çeşitli katmanlar arasındaki termal genleşme katsayısı uyuşmazlığı sebebi ile ilk olarak kaplamanın çevresinde meydana geldiği gözlemlenmiştir. Son olarak, substrat deformasyonu ile yayılan çatlaklar ortaya çıktığı gözlemlenmiş. Sonuç olarak, 800 mm püskürtme mesafesi ile hazırlanan kaplama, tipik bir yarı sütunlu yapı, mükemmel termal şok direnci ve uygun bir Young modülü ve sertliği özelliklerini sergilemiştir. Geleceğe baktığımızda, son olarak ultra yüksek sıcaklıkta uygulanabilen gelişmiş bir TBK elde etmek için püskürtme parametrelerini optimize edebilir ve kaplamanın kalitesini, özellikle kırılma tokluğu. Ayrıca, çift seramik katmanlı yapı üzerinde gradyan geçiş tabanını benimsemek ve termal genleşme katsayısının uyumsuzluğunu hafifletmek için her seramik katmanın kalınlığını yeniden tasarlamak etkili olabildiği tespit edilmiştir[2].

G. Boissonnet vd. (2019)'nin çalışmasında termal bariyer kaplama altlık malzemeleri olarak AM1, Haynes 188 ve Inconel 600 seçilmiş APS kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Numunelerin hepsine MCrAlY bağ tabakası ile YSZ seramik kaplama yapılmıştır. 1100°C'de 1 saat boyunca 50, 100, 250 ve 500 çevrimde tutularak her çevrimde 15dk hava ile soğutulmuştur. 1100°C çevrim sıcaklığı çalışma sıcaklığına yakın ve YSZ için 1200°C'nin altında çalışmak faz değişimini etkilemeyeceği için tercih edilmiştir. Isıl yayılma lazer-flash ölçümü ile belirlenmiştir. Çok katmanlı hesaplama için farklı

katmanlarda termal yayılma katsayısı ölçülmüştür. Altlık malzemesi izotermal ve termal çevrim ile yaşlanmış Inconel 600 için ısıl yayılma 1100°C'de 500 saat için öncesi ve sonrası karşılaştırılmıştır. Benzer olarak MCrAlY bağ tabakası lazer-flash tekniği ile ölçülmüştür. YSZ seramik kaplaması yüksek ısıl yayılma sebebiyle bozulma gösterdiği gözlemlenmiştir. Diğer taraftan oksidasyondan kaynaklanan seramik bağ kaplamada Ni, Al ve Cr oksitler bulunmuştur. YSZ kaplamasındaki boşlukları doldurduğuna düşünülmektedir. EDS analizi sonucu CMAS (kalsiyum, magnezyum, alüminyum silikatlar) korozyonu meydana geldiğini gözlemlenmiştir. Bu yapı 1200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda oluşmaya başlar ve çevredeki gözenekli yapının sinterlenmesi ile birlikte gelen çözünme-yeniden çökelme işlemi yoluyla YSZ dengesini bozmaktadır. YSZ malzemesinde dönüşmeyen tetragonal fazdaki dengenin bozulması, Y ile zenginleştirilmiş silisli cam amorf yapısı ile beraber Y'ce tükenmiş kristal fazlı zirkonyum karışımı ile olmaktadır. Zirkonya kristal fazının termal iletkenliği tetragonalden daha yüksektir. İncelenen kaplamalarda termal iletimin azalmasını mikro-çatlakların ve lamel yapıdaki porozitelerin sebep olduğu ortaya çıkmıştır. Isıl şoka maruz kalan kaplamaların sinterlenmesi (yaşlanma ve lazer-flash ölçümleri) porozite oranının düşürdüğü ve ısıl iletimde artışa sebep olduğu ortaya çıkmıştır. Bunun ile beraber, bağ kaplamasının oksidasyonu ve çatlakların oluşması sebebi ile, termal yayılmanın çok katmanlı hesaplanması yoluyla tam termal bariyer kaplama sistemi incelenirken sinterleme etkisinin düzeldiği gözlenmiştir[3].

M. Gok vd. (2020)'nin çalışmasında $La_2Zr_2O_7$ katkılı seramik termal bariyer kaplamaların uygulanabilirliği üzerine araştırılmıştır. Metal altlık üzerine HVOF yöntemi ile metalik bağ katmanı, APS yöntemi ile seramik katman ile en üst katmana $La_2Zr_2O_7$ esaslı seramik üst katman ile kaplama yapılmıştır. Y, Dy ve Nd oksit katkılı $La_2Zr_2O_7$ seramik üst katmana sahip termal bariyer kaplamalar ikinci katman olarak serya-itriya stabilize zirkonya tercih edilerek çift katmanlı termal bariyer kaplamaların üretimi gerçekleşmiştir. Bu kaplamalara yüzey ve kesit mikro yapıları, porozite miktarı ve faz analizleri yapılmıştır. Seramik üst katman kalınlığı 375 ile 480 μm arasında değiştiği gözlenmiştir. Kaplamaların yüzey mikro yapılarının yine termal bariyer kaplamalarının karakteristik yüzey morfolojisi olduğu belirlenen pürüzlü, atmosfere açık mikro boşlıkların olduğu ve süreksiz çatlak yapısına sahip olan bir yapıda olduğu anlaşılmıştır. Termal bariyer kaplamalar porozite değerlerinin %10,2 ile 12,5 arasında değiştiği literatür ile paralel bir uyum sergilemiştir. Sonuç olarak, Y, Dy ve Nd gibi nadir element katkılı

$La_2Zr_2O_7$ esaslı seramik tozlarının çift katmanlı APS yöntemi ile başarı bir şekilde üretilebildiği anlaşılmıştır[4].

B. Mousavi vd. (2022) LZ, CSZ ve LZ/CSZ esaslı termal bariyer kaplamalarının sıcak korozyon davranışlarının kıyaslanması üzerine çalışılmıştır. Sıcak korozyon testleri V_2O_5 Na_2SO_4 ergimiş tuz karışımı ile 950 °C'de çevrim halinde gerçekleştirilmiştir. SEM-EDS ve XRD analizleri ile mikroyapı ve enerji dağılımları incelenmiştir. Seramik üst kaplama kompozisyonları %100 LZ, %75 LZ - %25 CSZ, %50 LZ - %50 CSZ, %25 LZ - %75 CSZ ve %100 CSZ olarak yaklaşık 300 μm kalınlığında belirlenmiştir. Sıcak korozyon tozları ise ağırlıkça % 55 V2O5 ve % 45 Na2SO4 olacak şekilde kenardan olabilecek zararı azaltmak için 3mm boşluk bırakılarak 20 mg/cm^2 konsantrasyonunda numunelere uygulanmıştır. Daha sonra numuneler 950 °C'de 2 saatlik çevrimlere tabi tutularak, fırında soğumaya bırakılmıştır. Sonuç olarak, CSZ, 75CSZ-25LZ, 50CSZ-50LZ, 25CSZ-74LZ ve LZ kaplanmış termal bariyer kaplamlarının sırası ile 28-30 saat, 24-26 saat, 22-24 saat, 20-22 saat ve 18-20 saat sürdüğü gözlemlenmiştir. Kompozit kaplamaların daha LZ kaplama ile kıyaslandığında kroozyon direncinde gelişme ortaya çıkmıştır. $CeVO_2$ $LaVO_4$ gibi sıcak korozyon ürünlerinin oluşumu ayrıca tetragonal fazdan monokilinik faza dönüşümü bu kaplamaların başarısız olmasının sebebidir[5].

1.2 Tezin Amacı

Termal bariyer kaplama uygulamalarında meydana gelen hasar çeşitlerinden biri olan sıcak korozyon ve termal çevrim malzemelerin kaplama ömürlerini azaltmaktadır, hasar vermektedir. Uçak türbin kanatlarında kullanılan bu malzemeler, açığa çıkan yüksek sıcaklıkla beraber vanadyum sülfür gibi empüriteler korozif bir ortam oluşmasına sebep olmaktadır. Bu da malzemelerin kullanım ömürlerini azaltmaktadır. Bu çalışmanın amacı, günümüzde gaz türbin motorlarının sıcak bölge parçalarının kaplanmasında yaygın olarak kullanılan YSZ, CYSZ ve bu malzemelere alternatif olarak geliştirilen Lantan Zirkonat esaslı termal bariyer kaplamaların CMAS (CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2) camsı eriyik ve sıcak korozyon (V_2O_5 Na_2SO_4) davranışlarını incelemektir. YSZ'nin tercih edilme sebebi yaygın olarak kullanılması ancak tek katman olduğu için ömrünü azaltmaktadır. YSZ'ye alternatif olarak YSZ üzerine LZ katkılı seramik üst katman ilavesi ile özelliklerinin daha iyi olması beklenmektedir. Böylece gaz türbin motor servis şartlarında kaplamalarda meydana gelen hasarlar ve sebepleri araştırılarak, kaplamalar arası mukayese imkanı doğmuş, ilerleyen çalışmalar için bu hasar mekanizmalarının önlenmesi ile kaplama

ömürlerinin iyileştirilmesi için yeni alternatif kaplama malzemelerinin geliştirilmesi çalışmalarının önü açılmış olacaktır.

1.3 Hipotez

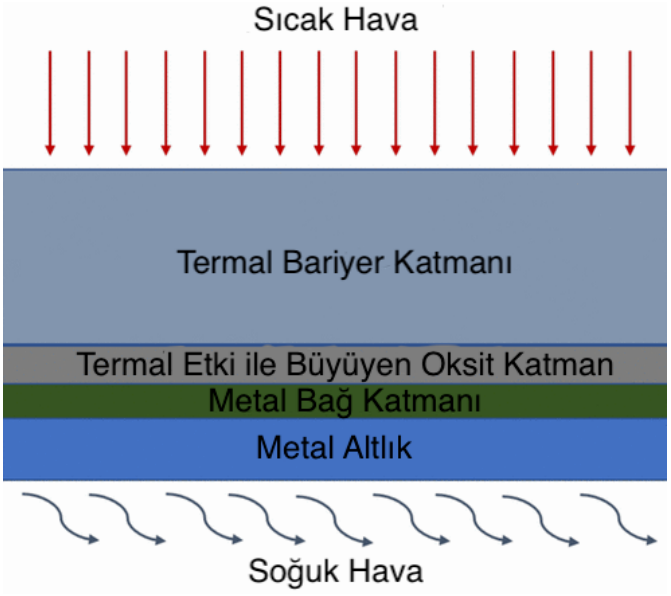
Literatür araştırmaları sonucu, termal bariyer kaplamaların seramik üst katman kompozisyonlarının zenginleştirilerek farklı malzemelerde termal çevrim ve sıcak korozyon dayanımına etkisinin incelenmesi literatüre çeşitlilik katacağı düşünülmektedir.

2
TERMAL BARİYER KAPLAMA

2.1 Termal Bariyer Kaplama

Günümüzde otomotiv, havacılık, enerji ve savunma alanlarındaki uygulamalar için yüksek sıcaklığa dayanıklı, korozyon dayanımı yüksek malzemeler tercih edilmektedir. Üretim tekniğinin çeşitliliği; performans, kullanım ömrünün artması, dayanıklılık ile beraber bu tür bileşenlerin korunması için termal bariyer kaplamalar üzerine olan araştırmalar artmıştır. Termal bariyer kaplamalar (TBK) gaz türbinlerinde ve uçak motorlarında çalışma esnasında metalik bileşenlerini yüksek sıcaklıklardan korumak, sıcak bölgelerde kullanılan parçaların kullanım ömrünün artırılması ve malzemenin çalışma sıcaklıklarını genişleterek yakıt verimliliğini ve itme ağırlığı oranını artırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır[6].

Termal bariyer kaplamalar içten yanmalı motorlar, enerji üretimi, gaz türbinleri ve gelişmiş nükleer bileşenler ile ilgili kısa ve uzun vadeli süreli problemlere karşı yalıtımı sağlamaktadır. Kaplama malzemesinin ısıl iletkenliği düşürülerek, malzemenin çalışma sıcaklığı genişletilmektedir ve bu sayede verimliliği artırılmaktadır. Ayrıca aşırı sıcaklığa maruz kalma ile ilgili malzemenin hasara uğramasını yavaşlatabilir ve kaplama ile alt tabaka ara yüzleri arasında bir koruma özelliği göstermektedir. Termal bariyer kaplama dizaynı altlık, bağ katmanı, termal olarak büyümüş oksit tabakası (TGO) ve seramik üst katmandan oluşmaktadır. Termal bariyer kaplama katmanlarından biri olan bağ katmanı, katmanlar arasındaki yapışmayı önler ve kaplamanın yapısal bütünlüğünü artırmak için altlık ve seramik üst katman arasında ara yüz görevi görmektedir. Üst katman literatürde termal bariyer kaplama katmanı olarak ifade edilmektedir ve altlık malzemesine termal korumayı sağlamaktadır. Termal bariyer kaplama katmanları Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Termal bariyer kaplama tasarımı[7]

Metal altlık malzemesinin termal bariyer kaplama kullanılarak iç soğuması sağlanırken, motorların daha yüksek çalışma sıcaklıklarında kullanılması sağlanmaktadır. Kullanılan makinelerin mevcut ergime sıcaklığından çok daha üzerinde çalışma sıcaklığında kullanılmasını ve motor verimliliğinin artmasını sağlamaktadır.

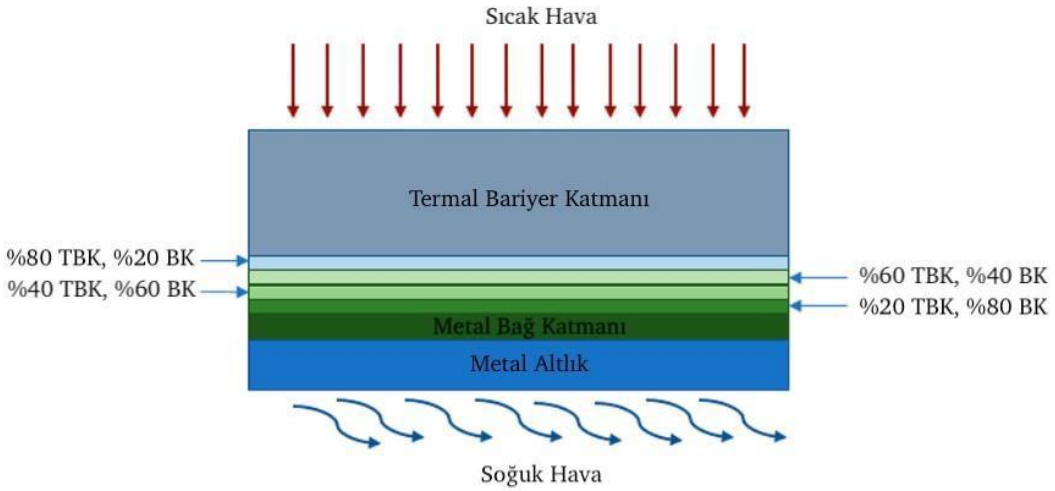
2.2 Çift Seramik Katmanlı Kaplamalar

Çift seramik katmanlı kaplamalar geleneksel YSZ seramik üst katmanının içerisine Zirkonat katkılı katman daha ilave edilerek termal bariyer kaplamanın performansını iyileştirmek için geliştirilmiştir. Bu malzemeler seramik üst kaplama üzerine termal stabilite ve oksidasyona direncini sağlayacak şekilde tasarlanmıştır. Termal iletkenliği ve termal genleşme uyumsuzluğu azaltılırken faz stabilitesini artmış olması oksidasyona oranını ve katman ayrılmasını yavaşlatmaktadır. Birçok çalışma zirkonat çift seramik katmanlı kaplamaların termal bariyer kaplama malzemelerinin ömürlerini ve performansını iyileştirmek için iyi bir seçenek olduğunu göstermektedir [1], [8].

$La_2Zr_2O_7$ (LZ), $Gd_2Zr_2O_7$ (GZ) ve $Nd_2Zr_2O_7$ (NZ) gibi zirkonatlar daha düşük iletkenliğe, yüksek sıcaklıklarda faz dönüşümlerine ve korozyon direncine sahiptir ama kırılma tokluğu ve düşük termal genleşme katsayı özellikleri ile sınırlandırılmaktadır. Ancak geleneksel YSZ katmanında zirkonat piroklorun çift seramik katmanı termal genleşme uyumsuzluğunu en aza indirmektedir. Yapılan araştırmalarda LZ ya da NZ ile YSZ'nin oluşturduğu çift seramik katmanlı kaplamalar üstün termal özellik gösterdiği ve piroklor ile bağ katmanı arasındaki termal stresi azalttığı bulunmuştur.

2.2.1 Fonksiyonel Olarak Derecelendirilmiş Kaplamalar

Fonksiyonel olarak derecelendirilmiş malzemeler (FDM) en ilgi çekici gelişmelerden biri olmak ile beraber çeşitli yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan malzemelerdir. Şekil 2.2'de bağ katmanı ile termal bariyer katmanı arasındaki ara yüz bileşiminde %20 gradyan ile fonksiyonel olarak derecelendirilmiş termal bariyer kaplama örneği gösterilmektedir[9].



Şekil 2.2 Fonksiyonel olarak derecelendirilmiş termal bariyer kaplama[7]

Normalde fonksiyonel olarak derecelendirilmiş termal bariyer kaplamalar termal stres ve ısı direnci için metal-seramik ara yüzlerin birbirinden ayrılmasını önlemek için tasarlanmıştır. Bununla beraber farklı endüstriyel uygulamalarda da çeşitli fırsatlara sahiptir. Yapısal olarak derecelendirilmiş FDM'ler malzeme özelliği uyumsuzluğundan kaynaklanan hataları azaltmak için malzeme katmanı değişiklikler kademeli olarak uygulanmaktadır. Fonksiyonel derecelendirilmiş kaplama, termal bariyer kaplamalarda intermetalik bağ katmanının seramik üst katman ile metalik altlık arasında derecelendirilmektedir. Termal bariyer katmanları arasındaki termal genleşme katsayısının süreksizliğini düşürür ve sistemdeki termal stresin azalmasını sağlamaktadır.

Fonksiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplamalarda bağ kaplama ve metal altlık boyunca termal iletkenliği azaltan, termal şok direncini iyileştiren, artık termal stresi azaltan ve oksit tabakasının büyümesini azaltan gözeneklilik üzerine araştırmalar yapılmaktadır. 900-1000°C yüksek sıcaklık aralığında fonksiyonel olarak derecelendirilmiş termal bariyer kaplamalarda oksit tabakasının büyüme hızı geleneksel termal bariyer kaplamalara göre daha yavaş olduğu tespit edilmiştir.

2.2.2 Termal Bariyer Katmanları

Yüksek çalışma sıcaklıklarına dayanabilen termal bariyer kaplamalar, yüksek sıcaklıkta malzemenin ömrünü uzatırken buna bağlı olarak verimliliğini artırmaktadır. Yaygın olarak termal bariyer kaplamalar bağ katmanı, seramik üst katmandan oluşmaktadır. Son dönemde araştırmalar çok katmanlı yapılar üzerine yapılmaktadır. İki veya üç gibi seramik katman tercih edilerek malzemenin dayanımı artırmak amaçlanmaktadır. Bağ katmanı, termal bariyer katmanı ile bağ katmanı arasında termal etki ile büyüyen oksit (TGO) tabakası arasında altlık malzemesini oksidasyona karşı koruma görevi görmektedir[10].

2.2.2.1 Alt Malzeme

Paslanmaz çelik, nikel bazlı süper alaşımlar, alümina, titanyum-alüminyum alaşımları ve diğer altlık malzemeleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler sürünmeye, mekanik yüklere, çalışma stresi ve termal yorulmaya karşı dayanımı beklenmektedir. Artık gerilim kalıntıları gözenek, yapışkanlığın az olması, tokluk ve sertlik etkilerinin sonucu olarak oluşmaktadır. Isıl işlem ile altlık malzemenin stres konsantrasyonunu azaltmaya yardımcı olmaktadır. Titanyum, titanyum-alüminyum ve niyobtum alaşımları nikel bazlı süper alaşımlar gibi dizel motorlarda altlık malzemesi olarak kullanılmaktadır[11].

2.2.2.2 Bağ katmanı

Bağ katmanı, metal altlık ve termal bariyer kaplama arasında altlık malzemenin oksidasyondan, sıcak korozyondan koruyan ve metal altlık malzeme ile seramik üst katmanın bağlanmasına yardımcı olan bir katmandır. Seramik katman ile altlık malzeme arasında güçlü yapışma özelliği göstererek malzemelerin birbirine tutunmasını sağlamaktadır. Termal bariyer kaplamanın sürdürülebilirliği için genellikle 75-125µm kalınlığına sahiptir ve önemli bir rol oynamaktadır.

Sıcaklık değişimlerini öncelemek için bağ kaplaması sütun yapısına sahip olması gerekmektedir. Bağ katmanı özelliklerinin geliştirilmesinde malzemeler ve uygulanma yöntemleri kritik bir rol oynar. Bağ kaplaması için SiO_2, Al_2O_3, MCrAlY alaşımları ve diğer malzemeler kullanılmaktadır. Oksijen yayılımının az olması nedeni ile Al_2O_3 korozyon ve erozyona karşı daha yüksek dirence sahip olduğu için yaygın olarak kullanılmaktadır[12], [13].

2.2.2.3 Termal etki ile büyüyen oksit katman (TGO)

TGO, yüksek sıcaklıkta oksitlendiği zaman bağ katmanı üzerinde meydana gelmektedir. Termal bariyer kaplama ile bağ katmanı arasında Al_2O_3 oluşumu kaplamadan yüksek sıcaklıkta oksijen akışına sebep olur ve bağ katmanındaki Al ile reaksiyona girerek termal bariyer kaplamanın bozulmasına sebep olur.

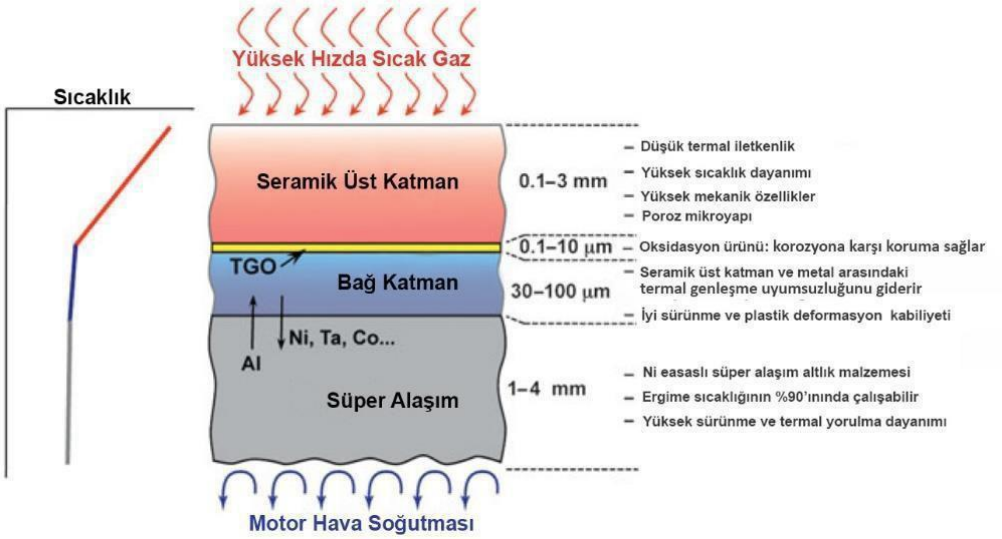
TGO katmanı altlık malzemesi ve termal bariyer kaplama malzemesi arasında basma gerilimini artırarak parçalanmayı desteklemektedir. Bu neden ile TGO katmanının bir noktaya kadar oluşumu engellemelidir ve 100μm kalınlığa sahiptir. MCrAlY tipi bağ kaplamalarda TGO'nun gelişimini öncelemek için krom ve alüminyum elementlerinden yararlanılmış fonksiyonel gradyan katmanlara sahip termal bariyer kaplamalar kullanılmaktadır. Krom sıcaklık korozyonuna karşı dirençte yardımcı olurken, alüminyum yüzeyin oksidasyondan korunmasına yardımcı olmaktadır. TGO gelişiminin bağ katmanında içeri veya dışarı oksijen difüzyonu ile başlayıp başlamadığı halen araştırılmaktadır[14].

2.2.2.4 Termal bariyer katmanı

Günümüzde termal bariyerler kaplamalarda yaygın olarak ağırlıkça %7 Y_2O_3 (7YSZ) içeren bileşime sahip ZrO_2'dir. Termal bariyer malzemenin uzun ömürlü olması esas alınarak bu seramik malzemeler düşük termal iletkenlik, yüksek ergime noktası, sinterlemeye karşı dirençli ve bileşenleri depolayarak üretilme çeşitliliğine sahip olduğu için tercih edilmektedir. Oksit hücrelerinde, oksijen sensörlerinde ve daha yüksek Y_2O_3 sahip sahte elmaslarda kullanılan kübik ZrO_2'nin aksine, 7YSZ yarı kararlı tetragonal fazdır. 7YSZ'nin ferroelastik tokluk olması sebebiyle yüksek kırılma tokluğu sahip olduğunu göstermektedir. Kesici aletlerde, bıçaklarda kullanılan sertleşmiş $Zr0_2$ yapılı seramiklerin aksine 7YSZ'deki tokluk tetragonalden monoklinik faza yani martensitik dönüşüm atomların geri döndürülemez ve difüzyonsuz hareketinden dolayı değil malzemelerin stres altında geri dönüştürülebilir ferroelastik alandan bir tetragonal değişimden bir diğerine geçişinden dolayıdır. Ayrıca dönüşüm sertleşmesinin aksine ferroelastik sertlik yüksek çalışma sıcaklıklarına sahip motorlarda bu yüksek sıcaklıklarda kontrol edilebilmektedir. Termal bariyer kaplamalarda yüksek kırılma tokluğu, sadece erozyon ve darbelere karşı değil parçalanmaya karşı da önemlidir. Bu avantajlara rağmen 7YSZ'nin yerini alabilecek daha iyi, yüksek sıcaklık özelliklerine sahip oksitler için çalışmalar devam etmektedir [15].

2.2.2.5 Termal Bariyer Kaplamalar ve Karakteristik Özellikleri

Havacılık ve uzay uygulamalarında sıcaklık kapasitesini, buna bağlı olarak malzeme verimliliğini artırmak için seramik termal bariyer kaplamalar geliştirilmiştir. Uçak jet motorlarının çalışan mekanik termal ve kimyasal strese maruz kalmaktadır. Termal bariyer kaplama ile ısıl şok direnci arttırılmıştır. Termal bariyer kaplama malzemelerinde beklenen özellikler; yüksek sıcaklık altında faz kararlılığı, korozyon ve oksidasyon dayanımı, düşük termal iletkenlik ve altlık malzemesine iyi yapışma direncidir. Şekil 2.3'de bir termal bariyer kaplama sisteminin çok katmanlı olarak şematik gösterimi verilmektedir. Buna bağlı olarak altlık malzemesi, bağ katmanı, termal genleşme ile büyüyen oksit katman ve seramik üst katmandan oluşmaktadır. Seramik üst katmandan beklenen özellikler düşük termal iletkenlik, poroz bir yapı, yüksek sıcaklık dayanımı ve mekanik özelliklerdir. TGO 0.1-10 μm kalınlık aralığında termal genleşme ile oluşan bir tabakadır. Bu aralıkta büyümesi korozyona karşı koruma sağladığı için istenir ancak daha yüksek kalınlıklar malzemeye zarar vermektedir. Bağ katmanı, seramik üst katman ve metal atlık arasındaki termal genleşme uyumsuzluğunu gidermek için kullanılan bir katmandır. Ayrıca iyi sürünme ve plastik deformasyon kabiliyeti göstermektedir. Altlık malzemesi olarak Ni esaslı süper alaşımlar ve paslanmaz çelik gibi malzemeler tercih edilmektedir. Yüksek sürünme ve termal yorulma dayanımı beklenmektedir.



Şekil 2.3 Termal bariyer kaplama sisteminin çok katmanli şematik gösterimi[15]

Alümina (Al_2O_3), Müllit ($3Al_2O_32SiO_2$), YSZ, CYSZ (CeO_2+YSZ), Zirkon, $La_2Zr_2O_7$, Ti_2O ve CaO/MgO+ZrO_2 gibi çeşitli seramik kaplamalar termal bariyer malzemesi olarak kullanılmasının yanında $Gd_2Zr_2O_7$ gibi nadir toprak elementleri içeren seramik termal

bariyer kaplamalarda değerlendirilmektedir. Termal bariyer kaplama malzemelerinin seçilmesinde etkileyen faktörler; kimyasal tepkimeye girmeme, yüksek ergime sıcaklığı, düşük termal iletkenlik, oda sıcaklığı ile çalışma sıcaklığı arasında faz dönüşümü olmaması, altlık malzemesi ile termal genleşme uyumu, altlık malzemesine iyi yapışması ve gözenekli mikro yapının düşük sinterleme hızıdır[16].

Günümüzde kullanımı daha elverişli olan malzemeler üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Kullanılan altlık malzemesi, bağ malzemesi ve termal bariyer kaplama malzeme seçimi kaplamaların daha iyi özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır. Tercih edilen malzemelerin özellikleri arasında ısıl genleşme katsayısı ve ısıl iletkenlik en önemli yere sahiptir. Tablo 1.1'de termal bariyer kaplama malzemelerinin avantaj ve dezavantajları gösterilmektedir.

Tablo 2.1 Termal bariyer kaplamalarda kullanılan malzemelerin avantaj ve dezavantajları[17]

Malzemeler	**Avantaj**	**Dezavantaj**
7-8 YSZ	⇒ Yüksek termal genleşme katsayısı ⇒ Düşük termal iletkenlik ⇒ Yüksek termal şok direnci	⇒ 1473 K üzerinde sinterleme ⇒ 1443 K faz dönüşümü ⇒ Korozyon ve oksijen difüzyonu
Müllit	⇒ Yüksek korozyon direnci ⇒ Düşük termal iletkenlik ⇒ İyi termal şok direnci (1273 K altında) ⇒ Düşük oksijen geçirgenliği	⇒ Kristalizasyon (1023-1273 K) ⇒ Çok düşük termal genleşme katsayısı
Alümina (Al_2O_3)	⇒ Yüksek korozyon direnci ⇒ Yüksek sertlik ⇒ Düşük oksijen geçirgenliği	⇒ 1273 K üzerinde faz dönüşümü ⇒ Yüksek termal iletkenlik ⇒ Düşük termal genleşme katsayısı

Tablo 2.1 Termal bariyer kaplamalarda kullanılan malzemelerin avantaj ve dezavantajları [17] (devamı)

CYSZ ($YSZ+CeO_2$)	⇒ Yüksek termal genleşme katsayısı ⇒ Düşük termal iletkenlik ⇒ Yüksek korozyon direnci ⇒ YSZ'ye göre faz dönüşümü daha az ⇒ Yüksek termal şok direnci	⇒ Yüksek sinterleme oranı ⇒ CeO_2'nin çökelme sıcaklığı 1373 K üzerinde ⇒ Kaplama esnasında CeO_2 azalması
LZ ($LaZr_2O_7$)	⇒ Çok yüksek termal kararlılık ⇒ Düşük termal iletkenlik ⇒ Düşük sinterleme oranı ve O2 geçişi	⇒ Diğer termal bariyer kaplama malzemeleri ile kıyaslandığında nispeten düşük termal genleşme katsayısı
$La_2Ce_2O_7$	⇒ Çok yüksek termal kararlılık ⇒ Yüksek termal genleşme katsayısı ⇒ Düşük termal iletkenlik ⇒ Yüksek korozyon dayanımı	⇒ Kaplama esnasında CeO_2 azalması ⇒ 1523 K üzeri yüksek sinterleme oranı
$Gd_2Zr_2O_7$	⇒ Yüksek termal genleşme katsayısı	⇒ TGO ile reaksiyonu
Silikatlar	⇒ Ucuz ve kolay ulaşılabilir ⇒ Yüksek korozyon direnci	⇒ Çok düşük termal genleşme katsayısı

1300 ˚C'nin üzerindeki çalışma koşullarında $A_2B_2O_7$ yapısındaki zirkonat esaslı piroklorlar düşük termal iletkenlik, yüksek sıcaklık faz stabiliteleri özellikleri ile YSZ'ye alternatif termal bariyer malzemeleri olarak dikkat çekmektedir.

Yaygın olarak tercih edilen piroklor bileşikleri $Ln_2Zr_2O_7$ (Ln: La,Gd,Sm,Nd,Eu), Hf esaslı ($La_2Hf_2O_7$ ve $Gd_2Hf_2O_7$) ve seryum esaslı $La_2Ce_2O_7$(LC) dir. Bu bileşikler arasında $La_2Zr_2O_7$ (LZ) düşük termal iletkenlik (1,56 W/m K) ve 2000 ˚C'ye kadar faz stabilitesi özellikleri ile en çok dikkat çeken piroklor yapısı olarak öne çıkmaktadır. Ancak yapılan çalışmalarda LZ'nin termal genleşme katsayısının YSZ'ye göre daha düşük olduğu görülmüştür (9x10-6K-1). Altlık malzeme ve bağ katman kaplamanın termal genleşme

katsayısının LZ'ye göre daha yüksek olması termal bariyer kaplamalarda iç gerilmelere sebep olarak kaplamalarda çatlaklar meydana getirmekte ve bu durum kaplama ömürlerini oldukça azaltmaktadır.

Piroklor yapıdaki seramiklerden biri olan $Gd_2Zr_2O_7$(GZ) yüksek sıcaklık performansı ile öne çıkmaktadır. Çalışma sıcaklığı 1300°C'nin üzerinde olan GZ, YSZ'den daha düşük termal iletkenliği (GZ: 1,6, YSZ: 2,2 Wm-1K-1), yüksek sıcaklıklardaki faz stabilitesi (~1400°C), CMAS'ın (Ca-Mg-Al-Si) yarattığı etkiye karşı mükemmel direnç göstermesi ve jet motoru yakıtlarının sebep olduğu yüksek sıcaklık korozyonuna karşı iyi dayanımı gibi özellikleri ile öne çıkmaktadır. Ancak GZ'nin termal genleşme katsayısının (10,4x10-6/°C); YSZ (11,0x10-6/°C)'den düşük olması ve ısı etkisiyle büyüyen oksit katmanı (TGO) ile reaksiyona girmesi sonucu termal çevrim ömrü azdır.

Preslenmiş ve sinterlenmiş numuneler üzerinden yapılan analizlerde ise $Sm_2Zr_2O_7$, $Dy_2Zr_2O_7$, $Er_2Zr_2O_7$ ve $Yb_2Zr_2O_7$ gibi piroklor yapıda seramiklerin termal genleşme katsayılarının YSZ'ye oldukça yakın oldukları görülmektedir. Bu malzemelerin termal genleşme katsayılarının sıcaklığın artması ile arttığı ve 1200°C'de yaklaşık 11,2×10-6/°C ile 10,7×10-6/°C arasında değiştiği bildirilmiştir. Bu seramiklerin termal iletkenlik değerleri incelendiğinde ise atom çapının büyümesi ile termal iletkenlik değerinin de arttığı gösterilmiştir. Plazma sprey ile üretilmiş $Sm_2Zr_2O_7$ termal bariyer kaplamaların termal iletkenlik değeri ise 8YSZ'den oldukça düşük olduğu görülmüş ama günümüze kadar bu malzemelerin termal bariyer kaplamalarının termal çevrim performans testleri ile ilgili bir çalışma ortaya konulamamıştır. Atomlararası mesafe ve atomların belirli bağ mukavemetinden dolayı, latis yapısı kristalin termofiziksel özellikleri üzerinde oldukça etkilidir. Piroklor yapıdaki seramik malzemelerin termofiziksel özelliklerini geliştirmek amacıyla $A_2B_2O_7$ stokiometrisinde bulunan A ve B katyonlarının yerine molar olarak nadir toprak elementleri ile modifiye edilmesi de birçok çalışmaya konu olmuştur.

Yapılan çalışmalarda LZ molar olarak %15 ve %30 miktarlarda Nd, Eu, Gd, Dy nadir toprak elementleri ile modifiye edilmiş ve preslenmiş ve sinterlenmiş numuneler üzerinden termal genleşme katsayısı ve termal iletkenlik ölçümleri alınmıştır. Termal genleşme katsayısı ölçümleri sonucunda 1000 °C üzeri sıcaklıklarda modifiye edilmiş LZ'nin termal genleşme sayısı modifiye edilmiş LZ'ye göre düşük değerlerde çıkmıştır. En yüksek termal genleşme değerine ise Gd ile molar %30 oranında yapılan modifiye sonucunda elde edilmiştir. Molar olarak LZ'nin nadir toprak elementlerinden Dy ile %15 modifiye edilmesi sonucunda ise termal genleşme katsayısında dikkate değer bir değişim

gözlemlenmemiştir. Termal iletkenlik ölçümleri sonucunda ise en düşük termal iletkenlik değerinin LZ'nin molar olarak %30 Gd ile modifiyesi sonucu ölçüldüğü görülmüştür.

GZ'nin Yb ile modifiyesi sonucu (Gd1−xYbx)2Zr2O7(x = 0, 0.1, 0.3,0.5, 0.7) bileşiminde seramikler üretilmiş ve termofiziksel özellikleri analiz edilmiştir. Yb_2O_3 ile dop edilmiş GZ"ın termal iletkenlik değeri 1400 °C'de 0.88–1.00 W/mK arasında bulunmuştur. Bu değer geleneksel GZ"tan %20 daha düşüktür. (Gd0.9Yb0.1)2Zr2O7 bileşimi en düşük termal iletkenlik değerine sahip olup Yb miktarının artması ile termal iletkenlik değerinin artmakta olduğu görülmüştür. Bu seramiklerin termal genleşme katsayıları ise 11.8 × 10−6K−1-13 × 10−6K−1 aralığında ölçülmüş olup bu değerin YSZ"dan yüksek olduğu gösterilmiştir.

Piroklor yapıdaki seramikler ile ilgili yapılan diğer çalışmalardada LZ'nin, La1.7Dy0.3Zr2O7, $La_2(Zr1.8Ce0.2)_2O_7$, La1.7(DyNd)0.15(Zr0.8Ce0.2)2O7 bileşiminde modifikasyonları üretilmiş ve termal iletkenlik ve termal genleşme katsayıları preslenmiş ve sinterlenmiş numuneler üzerinden karakterize edilmiştir. Piroklor yapıdaki LZ'de La^{3+} yerine nadir toprak elementlerinin yerleşmesi termal iletkenlik değerinin saf LZ ye göre oldukça azalmıştır, Zr^{4+} yanına yapılan Ce katyonu ilavesi ise termal genleşme katsayısını oldukça uygun değerlere getirmiştir[18]–[21].

2.3 Termal Bariyer Kaplama Üretim Yöntemleri

Enerji üretim enstitüleri ve otomotiv gibi birçok alanlarda çok çeşitli kaplama metotları kullanılmaktadır. Bunlara termal sprey prosesi, elektrik ark teli sprey kaplama, difüzyon kaplama ve fiziksel buhar biriktirme prosesleri dahil olmaktadır. Plazma sprey tekniği sıklıkla seramik kaplamalarda esnekliği ve uygulama kolaylığı sebebi ile sıklıkla tercih edilmektedir. Çok fazla altlık malzemesi üzerine çeşitli kaplamaları biriktirme özelliğine sahiptir. Termal bariyer kaplamaları üretmek için yaygın olarak EB-PVD ve plazma sprey biriktirme yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler kullanılırken termal iletkenlik, gerinim toleransı ve yeniden üretilebilir olması gibi birçok faktör dikkate alınmalıdır[22].

2.3.1 Elektron Işını ile Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (EB-PVD)

EB-PDV'de bir hedef anot yüksek vakumlu bir ortamda yüklü tungsten filamandan üretilen yüksek enerjili bir elektron ışını tarafından bombalanmaktadır. Elektron ışını, hedefinde olan atomları gaz fazına dönüştürmek amacı ile tetiklemektedir. Bu yüksek enerjili atomlar vakumda her alanı kaplayacak şekilde anot malzemesinin üzerine ince, katı bir formda çökmektedir. Elektron ışınları buharlaşarak malzeme üzerine kaplama

gerçekleştiği için elektron buharlaşma sistemi olarak da bilinmektedir. EB-PVD için kullanılan kaplama malzemeleri seramik, titanyum ve zirkonyum alüminyum titanyum nitrat (TiAlN) YSZ içermektedir ancak bu malzemeler ile sınırlı değildir, bu malzemeler türbin uygulamaları için kullanılan termal bariyer kaplama malzemeleridir. EB-PVD başlıca uygulamaları otomotiv, enerji üretimi, havacılık ve denizcilik yüksek sıcaklık bileşenlerinde termal bariyer kaplama malzemeleri kullanılmaktadır.

2.3.2 Atmosferik Plazma Sprey Yöntemi (APS)

YSZ üretim prosesi için en yaygın olarak EB-PVD ve APS kullanılan yöntemlerdir. Plazma sprey biriktirme yönteminin kontrollü kaplanması 1960'ların sonlarında, uçuş esnasında ısınan malzemelerin çevresel ortam ile etkileşime girmesi sonucu olarak kaplamalarda ortaya çıkan oksidasyona gibi zararlı etkileri ve istenmeyen kalıntıları azaltmak için geliştirilmiştir. Plazma sprey ile biriktirme yöntemi; süspansiyon ve başlatıcı çözelti APS, düşük basınç ve vakumlu plazma sprey ve süspansiyon ve başlatıcı çözelti plazma sprey (SPPS) olmak üzere üç ana kategoriye ayrılmaktadır. APS yönteminde, RF ateşleme ile ya da DC akım arkı yolu ile bir termal plazma üretilmektedir. 20-500 m/s'lik partikül hızında jet merkezinde 8000-14000 K'lık bir plazma sıcaklığı partikül boyutu ile ilişkilendirilmektedir.

Yüksek sıcaklıklar, yüksek partikül hızları ile beraber, olağanüstü çökelme yoğunlukları, düşük gözenekli kaplamalar ve termal püskürtme proseslerine kıyasla kapla ile altlık malzemesi arasında daha iyi bağlanma sağlayan ergimiş yüksek hacimli partikül toplanmasını sağlamaktadır. Uygulama açısından APS yönteminde, daha büyük besleme stok tozunun akışkanlığının uygun olmaması sebebi ile 10-100μm boyutundaki küçük partiküllerin biriktirme ile sınırlandırılmıştır. Nanoskopik tozların kullanımı sağlamak için geleneksel toz enjeksiyonun yerini alacak çok çeşitli çözümler endüstriyelleştirildi. En yaygın olarak SPS ve SPPS dikkat çekmektedir. Bu iki yöntem arasındaki temel fark, biriken parçacıkların kullanım sırasında çökeltilmesidir. Bu yöntemler, hammadde malzemeleri için daha küçük parçacık boyutları kullanarak ve çeşitli mikro yapılara sahip biriktirilmiş kaplamalara uygulanabilirliğini sağlayarak plazma biriktirme teknolojilerinin esnekliğini arttırmaktadır. Bu nedenle, yüksek sıcaklık uygulamaları için termal bariyer kaplamaların oluşturulması, SPS ve SPPS'nin kullanıldığı bir alandır. Bu çoğunlukla, SPS ve SPPS biriktirilmiş kaplamalardaki ince gözeneklilik, gerinim toleranslı sütunlu yapılar veya dikey çatlaklardan kaynaklanır, bu da EB-PVD veya geleneksel APS kaplamalardan daha düşük bir termal iletkenliğe sebep olmaktadır.

Plazma biriktirmede düşük ve çok düşük basınçların kullanılması, yüksek kaliteli termal püskürtmeli kaplamaların gelişmesini sağlamaktadır. Kullanılan basınçların aralığı farklılık göstermektedir. Genellikle düşük basınçlı plazma püskürtme için 4000-40000 Pa aralığında olurken çok düşük basınçlı plazma püskürtme için 100 Pa'ya kadar düşük olmaktadır. Basınç değeri 100 Pa'dan daha düşük olduğunda 'vakumlu plazma püskürtme' olarak isimlendirilmektedir[23]. Bahsedilen vakum plazma püskürtme çok düşük basınçlı üretim yöntemi ile ∼%1'lik düşük gözeneklilik değerlerine sahip plazma püskürtmeli kaplamalar üretmektedir ve çeşitli termal bariyer kaplama uygulamaları açısından önemli bir ilgi konusu olan PVD ile oluşturulanlara benzer sütunlu yapılar oluşturmaktadır[24]. Yaygın bir püskürtme kaplama yöntemi olmasına rağmen, plazma püskürtme yöntemi zorlu ortamlarda ve yüksek sıcaklıklarda bozulmaya son derece yatkın olan gözenekli mikro yapılara sahip seramik kaplamalar üretmektedir. Bununla birlikte kimyasal buhar biriktirme yöntemi, CVD, nispeten düşük bir biriktirme hızında da olsa, olağanüstü morfolojilere ve daha iyi uyumlu kaplamaya sahip yoğun, oldukça saf kaplamalar sağlayabilmektedir. Yine de yakın zamanda oluşturulmuş bir lazerle indüklenen CVD (LCVD) yöntemi hem verimli hem de üstün bir biriktirme hızı sağlayabilmektedir, bu da onu plazma püskürtme ve EB-PVD ile kıyaslanabilir hale getirmektedir. LCVD ile elde edilen mikro yapı gözeneklidir, ancak termal iletkenliği azaltmak için termal bariyer kaplamalarda nano ölçekli gözeneklerin varlığı tercih edilmektedir[25]–[27].

2.3.3 Elektroforetik Depolama Yöntemi (EPD)

Son zamanlarda, metal/seramik kaplamaları imal etmek için elektrokimyasal işlemler kullanılmıştır. Elektrokimyasal yöntemler elektroforetik biriktirme işlemleri ve elektrolitik biriktirme olarak kategorize edilmektedir[28].

Elektroforetik çökeltme prosesleri, yüklü parçacıkların bir süspansiyon kaynağından zıt yüklü bir elektrotta biriktirildiği tekniklerdir ve elektrolitik çökeltmeler, metalik tuzun sulu bir çözeltisini tüketen bir katot üzerine metal oksitlerin kaplanmasını içermektedir. Elektrolitik biriktirme, hedeflenen metallerin çözünür tuzlarını kullanır ve bir oksit tabakası biriktirir, buna karşın elektroforetik biriktirme, bir elektrolit çözeltisi içinde askıda katı metal oksit parçacıkları kullanılmaktadır. Seramik kaplamaların elektrokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmesi modern bir kaplama üretim tekniğidir. Elektroforetik teknik, geliştirilmiş sinterlenebilirlik ve baştan sona homojen bir mikro yapıya sahip verimli kaplamalar sağlayabilen düşük sıcaklıkta bir işlemdir.

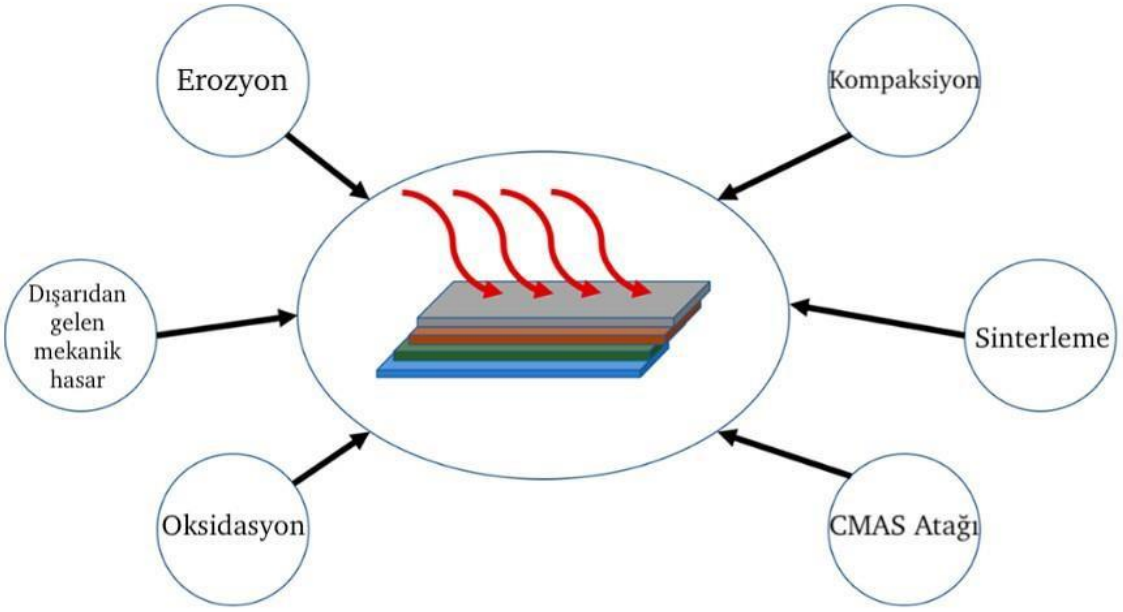
Günümüzde asimetrik kare dalga ile yüksek frekanslı alternatif akım elektroforetik biriktirme (AC-EPD) yoluyla kalın bir gadolinyum katkılı seryum (GDC) katmanı başarıyla gerçekleştirilmiştir. Yüksek frekans, toplam akımın bir şarj akımı tarafından kontrol edildiğini ve böylece gaz kabarcığı oluşumunu önlediği, artan voltaj oranı ve ileri genişlik yüzdesi ile depolama oranı arttığı tespit edilmiştir. AC-EPD tekniğinde, GDC partiküllerinin biriktirme hızı, taşıma ve desorpsiyon süreçleri tarafından birlikte kontrol edilmektedir[29].

2.3.4 Yüksek Hızlı Oksi Alev Yöntemi (HVOF)

HVOF yönteminde propan ve hidrojen gazlarının yüksek basınç altında yanma odasına gönderilerek yakılmaktadır. Bu yanma sonucu oluşan basınç etkisiyle altlık malzeme yüzeyine yüksek hızda iletilen partiküller termal bariyer kaplama ile altlık malzeme arasında sağlam bir bağ kurmasını sağlamaktadır. Yüksek hıza çıkabilen bu partiküller yüzeye yüksek bir kinetik enerji ile çarparak gerilmeleri, plastik deformasyona uğramayı azaltmakta ve bu sayede bu yöntem ile kaplama kalınlığı diğer yöntemlere göre daha yüksek olmaktadır. Ayrıca bu yöntem ile düşük porozite, pürüzsüz ve yüksek yüzey kalitesi elde edilmektedir. Alevdeki yüksek sıcaklık sebebi ile alevin uzunluğu altlık malzemesinin kimyasal yapısını değiştirmektedir. Sıcaklığın yüksek seviyelere çıkması bağ katmanında oluşan termal etki ile büyüyen oksit tabakasının çok fazla büyümesine sebep olmaktadır. Buna uygun olmayan polimer gibi malzemelerin kaplanması tercih edilmemektedir.

2.4 Termal Bariyer Kaplama Bozunma Mekanizmaları

Araştırmalar ve endüstriyel deneyimler termal bariyer kaplamaların yapısal zarar görmesine ve performansının düşmesine neden olacak çeşitli koşullar olduğunu ortaya koymuştur. Termal bariyer kaplamalardaki hasar çoğunlukla dışardan oluşan mekanik hasar ve sıkıştırma, termal şok ve gradyanlar, kalsiyum magnezyum alümina silikat (CMAS), sinterleme ve çevresel etkenlerden kaynaklı erozyon, korozyon ve oksidasyonun sonucudur.



Şekil 2.4 Yüksek sıcaklıkta veya farklı koşullarda TBK'larda meydana gelen hasar mekanizmaları[7]

Şekil 2.4'de farklı ortam koşullarında veya yüksek sıcaklıkta termal bariyer kaplamalarda meydana gelebilecek hasar mekanizmaları gösterilmektedir. Bu hasar mekanizmaları çeşitli sebeplerden kaynaklanmaktadır ve gözlemlenebilir şekilde termal bariyer kaplamalar da etkisini göstermektedir. Termal çalışma sıcaklığında en çok etkileyen etkenler termal genleşme uyumsuzluğu, bağ katmanı oksidasyonu ve katmanlar arasındaki difüzyondur. Bu hasar mekanizmalarına karşı direnci artırmak için termal bariyer kaplama performansının iyileştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

Termal şok ya da gradyanlar esnasında termal genleşmedeki farklılıklar gibi termal gerilimler ve artık kalıntı gerilimler benzer etki ile malzemenin kırılmasına neden olmasından dolayı termal özelliklerin uyumlu olmaması birinci etken olarak belirlenmektedir. İki malzeme arasında hacimsel ve doğrusal genleşme farklılıkları termal bariyer katmanın bağ kaplamasından parçalanmasına ve malzemede çatlakların ve boşlukların oluşmasına yol açmaktadır. Termal bariyer kaplama dizaynı buna göre yapılsa dahi malzeme prosesi ve üretiminden dolayı katmanlar arası anizotropiye bağlı olarak problem artmaktadır. Buna ek olarak bağ katmanında ve seramik üst katmanda istenmeyen faz oluşumu malzemelerin birbiri ile uyumsuzluğuna sebep olur. Faz değişiklikleri aşırı oksidasyon gibi diğer bozunma mekanizmalarını da etkileyebilmektedir[30], [31].

Termal bariyer kaplamada bir oksijen katmanı tercih edilmektedir. Bunun sebebi oksijen gözenekli yapıdan dolayı zirkonya tabakasından kolayca yayılabilmektedir. Ancak seramik üst katman ve bağ katmanı arasında termal genleşme ile oluşan bu oksit tabakası belirli bir kalınlığa ulaştıktan sonra tabakaların birbirinden ayrılmasına ve parçalanmasına neden olmaktadır. Ara yüzeylerde meydana gelen oksit katmanı termal gerilim ve çatlak oluşumu ile oksit ve tabakalar arasında özelliklerin uyumsuzluğunu meydana getirmektedir. Kaplamadaki şok direncinin azalması oksit katman kalınlığının fonksiyonudur. Ayrıca normalde termal stresi azaltan bağ katmanındaki sünekliği düşmektedir. Kaplamada laminer oksit yığınma oluşması oksidasyonun başka bir çeşididir. Bu olay meydana geldiğinde kaplamaya dik olarak çatlama ve katmanlar arası bu çatlamanın büyümesi gözlemlenmektedir. Termal bariyer kaplamalarda oksit büyüme hızı termal bariyer katmanının kalınlığı artırılarak yavaşlatılabileceği ve malzemenin oksidasyona ömrünün arttırılabilmektedir. Bununla beraber artan kaplama kalınlığı ve artan çekme kenarı gerilimi sonucu katmanların bağ gücünün azaltmaktadır. Termal bariyer kaplama özelliklerinin geliştirilmesi için fonksiyonel olarak derecelendirilmiş malzemeler ve çift seramik katmanlı katmanlar kullanımı tercih edilmektedir[7].

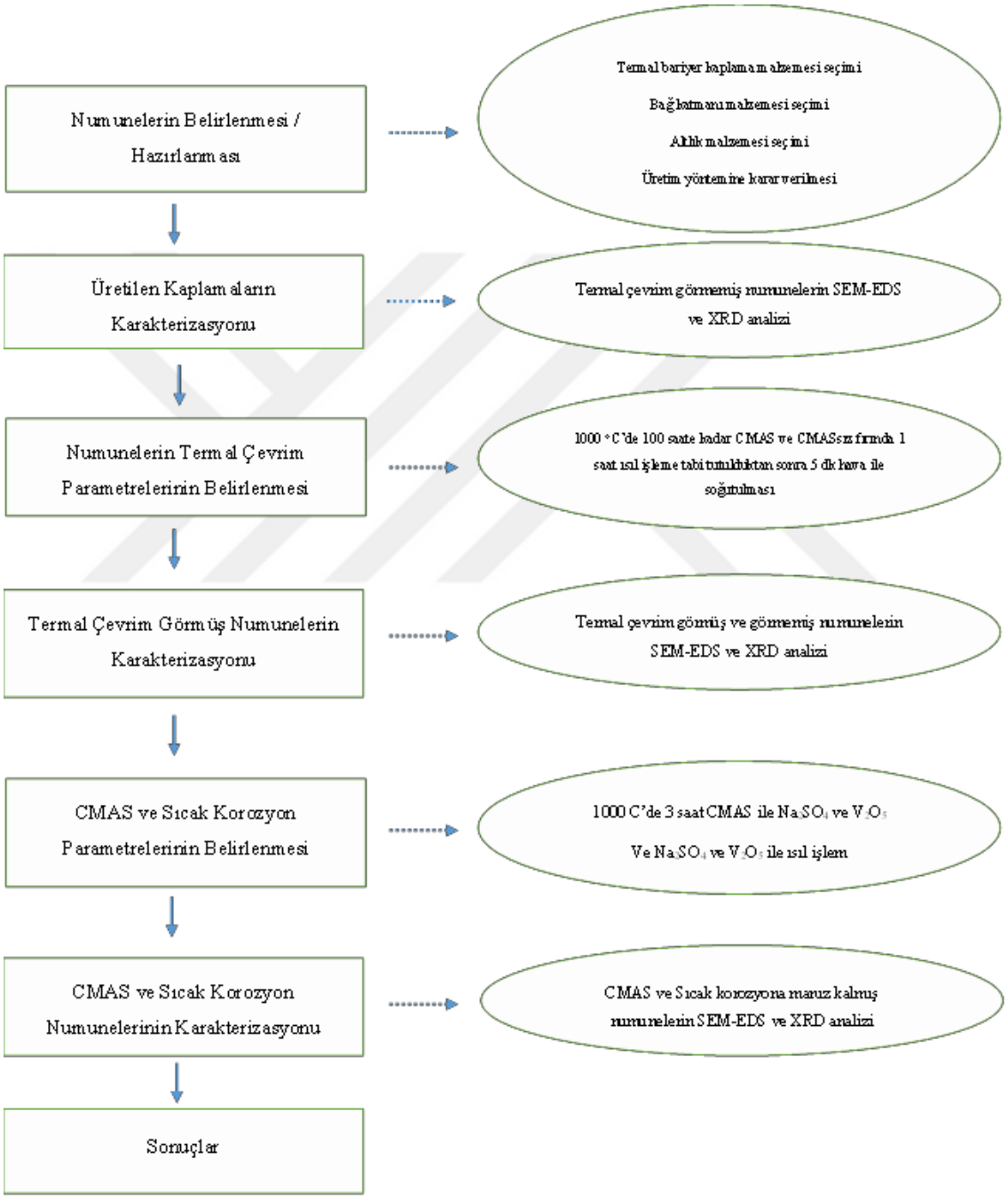
2.5 Termal Bariyer Kaplama Malzeme Uygulama Alanları

Termal bariyer kaplamalar, aero motorları, gaz türbinleri ve aşırı yüksek sıcaklık ve diğer türlü zorlu ortamlar oluşturan yanma/nükleer enerji santralleri için parçalar gibi çok sayıda endüstride geniş bir bileşen yelpazesi için yalıtım özelliklerinin geliştirilmesinde tehlikeli bir rol oynamaktadır. Termal bariyer kaplamalar ayrıca özellikle uygun düşük termal iletkenlikleri ve ısı akışına maruz kaldıklarında büyük bir sıcaklık değişimine direnme yetenekleriyle de değerlendirilmektedir. Termal bariyer kaplamalarda, artan termal iletkenlik, artan motor gücü verimliliği, azalan yakıt tüketimi, artan egzoz gazı sıcaklığı, yüksek termo-mekanik kararlılık, bileşenler üzerindeki yorgunluğu ve stresi azaltarak parçaların ömrünün artması ve metalik yapısal bileşenlerin yüksek sıcaklıklar ve zorlu ortamlar gibi dış etkenlerden korumaktadır. Ayrıca, termal bariyer kaplamaların daha iyi yapışmasını sağlamak için bir bağ kaplaması kullanıldığında, daha da fazla avantaj ortaya çıkmaktadır. Çeşitli termal bariyer kaplama türleri arasında YSZ, son derece düşük termal iletkenliği ve iyi faz stabilitesinin yanı sıra yaygın olarak üretilebilir olması, düşük termal iletkenlik ve termal genleşmenin iyi bir kombinasyonuna sahip olması ve metalik bir ara katman ile birleştirildiğinde 1200 °C'ye kadar stabil olması sebebi ile en başarılı seramik üst kaman olarak kullanılmaktadır. Dizel motor

uygulamalarında, YSZ TBK, kaplama gözenekliliğinin yanma döngüsü üzerindeki etkileri, ısı yalıtımının hacimsel verim üzerindeki etkileri ve yanma duvarı sıcaklığı gibi çeşitli özellikler açısından kapsamlı bir şekilde çalışmalar bulunmaktadır[32], [33].

3
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deney Akış Şeması



Şekil 3.1 Deney iş akış şeması

Deneysel çalışmada iş akış şeması Şekil 3.1'de gösterilmektedir.

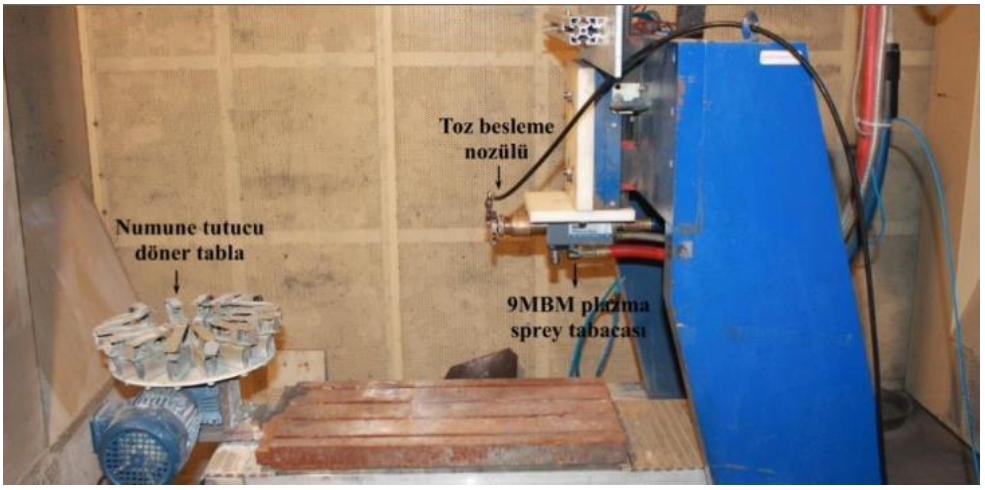
3.2 Numune Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılmak üzere 30 mm ve 25,4 mm çapında olan AISI 321 östenitik paslanmaz çelik lazer kesim işlemi ile belirtilen boyutlarda hazırlanmıştır. Günümüzde türbin kanatçıklarının üretiminde oksidasyon direncinin yüksek olması sebebi ile Inconel 718 süper alaşım tercih edilmesinin yanı sıra Inconel serisi süper alaşımların maliyetlerinin fazla ve temini zor olması sebebi ile yapışma mukavemeti ve termal çevrim testlerinde bu malzemeye en yakın davranışı gösteren AISI 321 paslanmaz çelik tercih edilmiştir. Tablo 3.1'de kullanılan altlık malzemesinin kimyasal bileşimleri ve bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.1 Kullanılan altlık malzeme ve özellikleri

Altlık	Kimyasal Bileşimi (%ağ)	Termal İletkenlik (W/mK)	Termal Genleşme Katsayısı
AISI 321	C 0,08, Cr 18, Fe 68 , Mn 2, Ni 11, Si 1	16,1	18

Kaplamaların üretim işleminden önce kaplama ile altlık malzeme arasında iyi bir mekanik bağlanma olması amacı ile altlık malzemenin yüzeyi etanol içerisinde ultrasonik temizleyicide temizlendikten sonra yüzey pürüzlülüğünü sağlamak amacı ile kumlama işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerin çift taraflı bant vasıtasıyla bir plakaya yapıştırılarak kumlanmasındaki amaç, kumlama esnasında üretimde kullanılacak numuneler yüzeyinde meydana gelebilecek farklı pürüzlülük değerlerinin önüne geçmektir. Kumlama işleminde 200 grit alumina kum numune yüzeylerine 30 cm mesafeden 1 dakika sürede püskürtülmüş ve numune yüzeyleri pürüzlendirme işlemi gerçekleşmiştir.



Şekil 3.2 Termal bariyer kaplamanın üretildiği CNC tezgahı

Şekil 3.2'de bağ katmanı ve seramik üst katman kaplamaların üretim düzeneği gösterilmektedir. Termal bariyer katmanlarından biri olan bağlayıcı katmanda ise yaygın olarak kullanılan MCrAlY içerikli olan NiCoCrAlY tozları uygulanmıştır. Metalik bağ katmanı HVOF (yüksek hızlı oksiyakıt) prosesi ile üretilmiştir. Bağ katmanı üzerine YSZ, CYSZ tek katmanlı ve YSZ seramik kaplama üzerine LZ'nin özelliklerini geliştirmek için, LZ ($LaZr_2O_7$) bileşiminde molar olarak %30 Yb ve Gd nadir toprak element ile modifiye edilmiş tozlar en üst tabakaya seramik üst katmanlar kaplanmıştır. Seramik üst kaplamalar termal sprey yöntemlerinden biri olan APS yöntemi ile üretilmiştir. Hem bağ katmanı hem seramik üst katman üretiminde tüm numunelerin aynı özellikle üretilmesi sağlanmıştır.

Tablo 3.2 Termal bariyer kaplamalarda kullanılan tozların özellikleri

Malzeme	**Üretici**	**Kimyasal Yapısı**	**Toz Boyutu**
NiCoCrAlY	Sulzer Metco Amdry 997	Ni 23Co 20Cr 8.5Al 4Ta 0.6Y	-38 +5 μm
CYSZ	Sulzer Metco 205NS	ZrO_2 24CeO_2 2.5Y_2O_3	-125 +11 μm
$La_2Zr_2O_7$ (LZ)	Auer-Remy GMBH	(ağ.%) La_2O_3 59,97, ZrO_2 39,11, HfO_2 0,82, Al_2O_3 0,07, Y_2O_3 0,03	-160+25 μm

Tablo 3.2 Termal bariyer kaplamalarda kullanılan tozların özellikleri (devamı)

LGZ	**Auer-Remy GMBH**	**(ağ.%) La_2O_3 49,5, ZrO_2 26,8, Gd_2O_3 23,7**	**-150 +25 µm**
LYZ	Auer-Remy GMBH	(ağ.%) La_2O_3 48,6, ZrO_2 26,2, Yb_2O_3 25,2	-150 +25 µm
%8 Itriyum ile Stabilize edilmiş Zirkonyum (YSZ)	Sulzer Metco	ZrO_2 $8Y_2O_3$	-125 +45 µm

Tablo 3.2'de kullanılan bağ katmanı ve seramik üst katman tozlarının özellikleri verilmiştir. Termal bariyer kaplamaların üretiminde bağ katman kaplamaların üretimi için Sulzer Metco AMDRY 997 (Ni 23Co 20Cr 8,5Al 4Ta 0,6Y), seramik üst katman kaplamaların üretimi için ise ticari olarak Sulzer Metco tarafından sunulan YSZ 204B-NS, CYSZ 205NS ve Auer-Remy GMBH tarafından özel olarak püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilmiş La2Zr2O7 (LZ) bileşiminde ve molar olarak %30 Gd (LGZ) ve Yb (LYZ) ile modifiye edilmiş tozlar tercih edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda Lantan Zirkonat esaslı tozların plazma sprey işlemi ile püskürtülmesi esnasında tozların plazma içerisinden geçerken bileşimdeki Lantanın düşük buhar basıncından dolayı buharaştığı ve stokiometrik olmayan kaplamaların üretimine sebep olduğu belirtilmiştir ve bu durum için başlangıç tozlarının Lantan içerisi yüksek tutulmuş ve bu durum engellenmeye çalışılmıştır[34], [35].

Termal bariyer kaplamalara, üretim yapıldıktan sonra ve termal çevrim ve sıcak korozyon deneyleri uygulandığı kaplamalara XRD analizleri tamamlanan numuneleri SEM analizi yapılmadan önce soğuk bakalite alınmıştır. Metalografi numune hazırlama işlemlerinden biri olan zımparalama ve parlatma işlemleri uygulanmıştır. Her bir numune sırası ile Metcon firmasından alınmış 180 – 240 – 320 – 400 – 600 – 800 – 1000 - 1200 ve 2500 mesh zımparalarda, 400 – 500 rpm dönme hızında manuel zımparalama cihazında ortalama 5'er dakika zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. Zımparalama işleminin tamamlanması sonunda yüzeyleri etil alkol ile temizlenen termal bariyer kaplama numuneleri 3 ve 1 µ'lik parlatma çuhaları ve aynı boyutlarda elmas aşındırıcı solüsyonlarının kullanımı ile parlatma işlemine tabi tutulmuştur.

3.3 Numunelere Uygulanan Deneyler

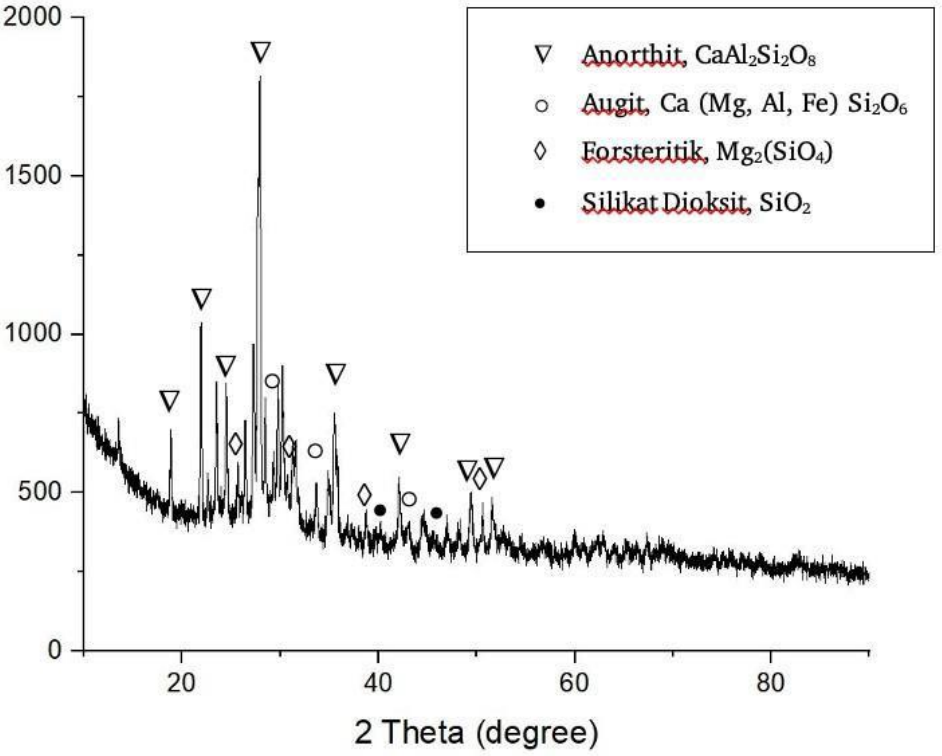
YSZ, CYSZ, YSZ-LZ, YSZ-LYZ ve YSZ-LGZ seramik üst kaplamalı termal bariyer kaplamalara dört farklı parametrelerde deneysel çalışmalar uygulanmıştır. Bunun için dört set hazırlanmıştır. Birinci sette, her çevrim 1saat fırında 5dk hava ile soğutularak 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulanmıştır. Hazırlanan ikinci sette ise yüzeye CMAS tozu ilave edilmiş numunelere her çevrim 1saat fırında 5dk hava ile soğutularak 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulanmıştır. Üçüncü sette, CMAS tozu ve %45 Na_2SO_4 ve %55 V_2O_5 tozlarının karışımı ilave edilmiş numunelere 1000 °C'de 3 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Dördüncü sette ise, sadece %45 Na_2SO_4 ve %55 V_2O_5 tozlarının karışımı ilave edilmiş numunelere 1000 °C'de 3 saat ısıl işlem uygulanmıştır.

3.3.1 CMAS (CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2) Korozyon Tozlarının Hazırlanışı ve Karakterizasyonu

Termal bariyer kaplamaları yüksek çalışma sıcaklıklarında mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyecek hasar mekanizmaları bulunmaktadır. Bunlardan biri olan CMAS (kalsiyum magnezyum alümina silikat) özellikle tozlu hava koşullarında uçuş yapan uçak motorlarındaki termal bariyer kaplamaların yüzeyinde ergimesi sonucu yüksek sıcaklıklarda malzemede birikerek hasara sebebiyet vermektedir. CMAS ve YSZ camsı soda silikat fazı oluşturarak açık boşluklardan termal bariyer kaplamanın içine sızmaktadır. Termal çevrim esnasında bu oluşan faz ile YSZ arasında ısıl genleşme farkı sonucu oluşan çatlaklar hasar mekanizmasını meydana getirmektedir. CMAS ergir malzeme üzerindeki açık boşluklardan kılcal etki ile sızması ile penetre olduğu bölgelerdeki boşluklar dolduğu için uzama toleransı düşerken, termal iletkenlik artmaktadır.

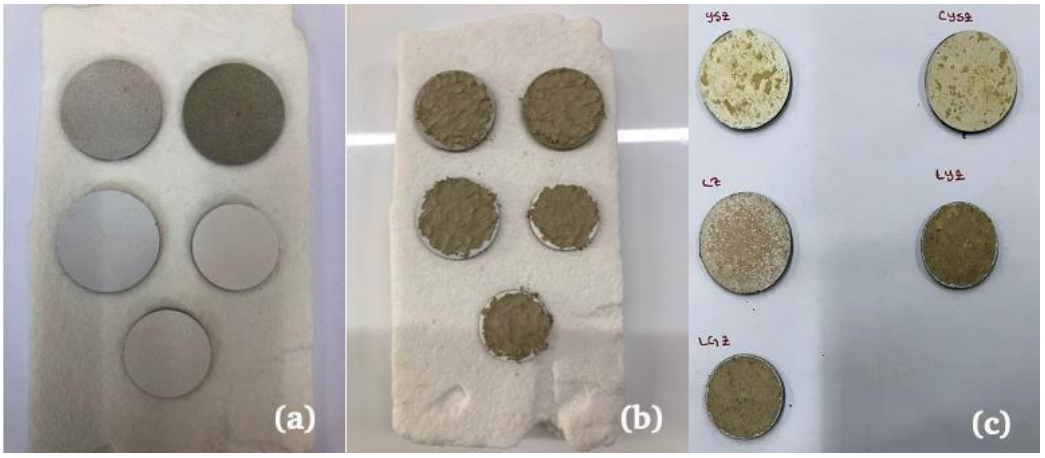
Gaz türbin motorları gibi sıcak bölümlerde termal bariyer kaplama tercih edilmesi, bu malzemelerin çalışma sıcaklıklarını 1200 °C'ye kadar çıkmasını ve yanma odalarındaki sıcaklık artışına sebep olduğundan motorların kullanım veriminin artmasını sağlamaktadır. CMAS termal bariyer kaplamaları gözenekli mikro yapısında ısıl etki ile büyüyen (TGO) tabakasına kadar sızmaktadır. Tetragonal YSZ'den monoklinik Y-tükenmiş zirkonya'ya dönüşümü ve CMAS ile TBK arasındaki ara yüzeyde Zr içeren faz oluşumu gözlenmektedir. Termal bariyer kaplamalarda termal çevrim ile CMAS 1150 °C'de ergidiğinde kaplama bileşenleri ile kimyasal etkileşime girmektedir. Termal bariyer kaplamalarda CMAS etkisini azaltmak için TBK ile CMAS arasında TBK'lar için

inert bariyer görevi görecek geçirimsiz bir yüzey kaplaması bu hasar mekanizmasının azaltacağı düşünülmektedir[36]–[38].



Şekil 3.3 1200 °C'de 4 saat ısıl işleme tabi tutulmuş CMAS tozunun XRD analizi

CMAS tozunu homojen hale getirebilmek için 1200 °C'de 4 saat fırında tutulduktan sonra fırın içerisinde kendi kendine soğumaya bırakılmıştır. Tamamen kuru hale gelen homojen toz karışımı boyutlarının küçülmesi ve mekanik olarak kendi arasında karışabilmesi için yarım yarım saat 400 rpm dönüş hızında bilyalı öğütücü ile mekanik karışıma tabi tutulmuştur. Mekanik işlemlerden sonra toz karışımı faz tayini için yapılan XRD analizi Şekil 3.3'de gösterilmektedir. XRD sonuçlarına göre faz dağılımı yoğunlukla anorthit olarak ayrıca augit, forsteritik ve sillikat dioksit içermektedir.



Şekil 3.4 YSZ, CYSZ, YSZ-LZ, YSZ-LYZ ve YSZ-LGZ katkılı numunelerin görüntüsü (a) Üretim sonrası termal bariyer kaplamaların görünümü (b) üzerine CMAS serilmiş numunelerin görünümü (c) 1000 °C'de CMAS ilaveli 100 saat termal çevrim uygulanmış numunelerin görünümü

Hazırlanan CMAS tozu yapılan literatür araştırmaları sonucu termal çevrim testi için hazırlanan termal bariyer kaplama numunelerinin yüzeyine 30 mg/cm^2 miktarda yayılarak fırın içerisine konmuştur. Şekil 3.4'de 1000 °C CMAS ilaveli termal çevrim için hazırlanan ikinci set numuneler gösterilmektedir.

3.3.2 Sıcak Korozyon Tozlarının Hazırlanışı

Hasar mekanizmalarından biri olan sıcak korozyon hasarı, termal bariyer kaplama sisteminde ergimiş sıcak korozyon tuzları tetragonal fazda stabil halde iken zirkonyum stabizörleri ile reaksiyona girer. Stabizatörlerin yapıdan bitmesi ile beraber zirkonyum monoklinik faza dönüşür. Bunun sonucu hacim artışı meydana gelmektedir. Özellikle Na_2SO_4 ve V_2O_5 tuzlarının oluşturmuş olduğu bu hasar mekanizmasında üst kaplamadaki boşluklar ve porozitelerden sızma meydana gelir. Kullanım sıcaklıklarında Sodyum ve Vanadyum tuzları üst kaplamanın stabilize olmuş yapısını bozarak bağ katmanından altlık malzemeye geçiş yapar. Yaygın olarak YSZ katkılı TBK'larda çevreden gelen NaCl, Na_2SO_4 ve V_2O_5 gibi tuzlar çalışma esnasında ergiyerek YSZ seramik üst katman ile reaksiyona girer. Bunun sonucunda tetragonal fazda stabil olan zirkonya kararlılığını kaybederek kübik veya monoklinik faza dönüşmektedir. Bunun sonucu olarak kaplamada hacim artışı meydana gelmektedir. YVO_4 gibi kristal yapılar kaplamada daha fazla strese sebep olmaktadır.

Bu çalışmada sıcak korozyon tozlarının ergime sıcaklıklarının üzerinde olan bir sıcaklık 1000 °C tercih edilmiştir. Sıcak korozyon tozları ise üçüncü ve dördüncü set için uygulanmıştır. Termal bariyer kaplama sistemleri 1000 °C'de 3 saat sıcak korozyon testine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.5 1000 °C'de 3 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon önce ve sonra YSZ, CYSZ, YSZ-LZ, YSZ-LYZ ve YSZ-LGZ katkılı numunelerin görüntüsü

Üçüncü set numuneleri için oranca belirlenen CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozlarının karışımı 30 mg/cm^2 miktarda numunelerin yüzeyine uygulanmıştır. Sonuncu set numunelerinde ise sadece %45 Na_2SO_4 ve %55 V_2O_5 tozlarının alkol ile karışımı ile yaklaşık olarak 10 mg/cm^2 miktarında sıcak korozyon testine tabi tutulmuştur. Numunelerin üzerine damlatılarak uygulanmıştır ve ısıl işlem uygulanmadan önce kuruması beklenmiştir. Her iki setin de 1000 °C'de 3 saat ısıl işlem uygulanmadan önce ve sonraki görüntüleri Şekil 3.5'de verilmiştir.

4
DENEYSEL SONUÇLAR

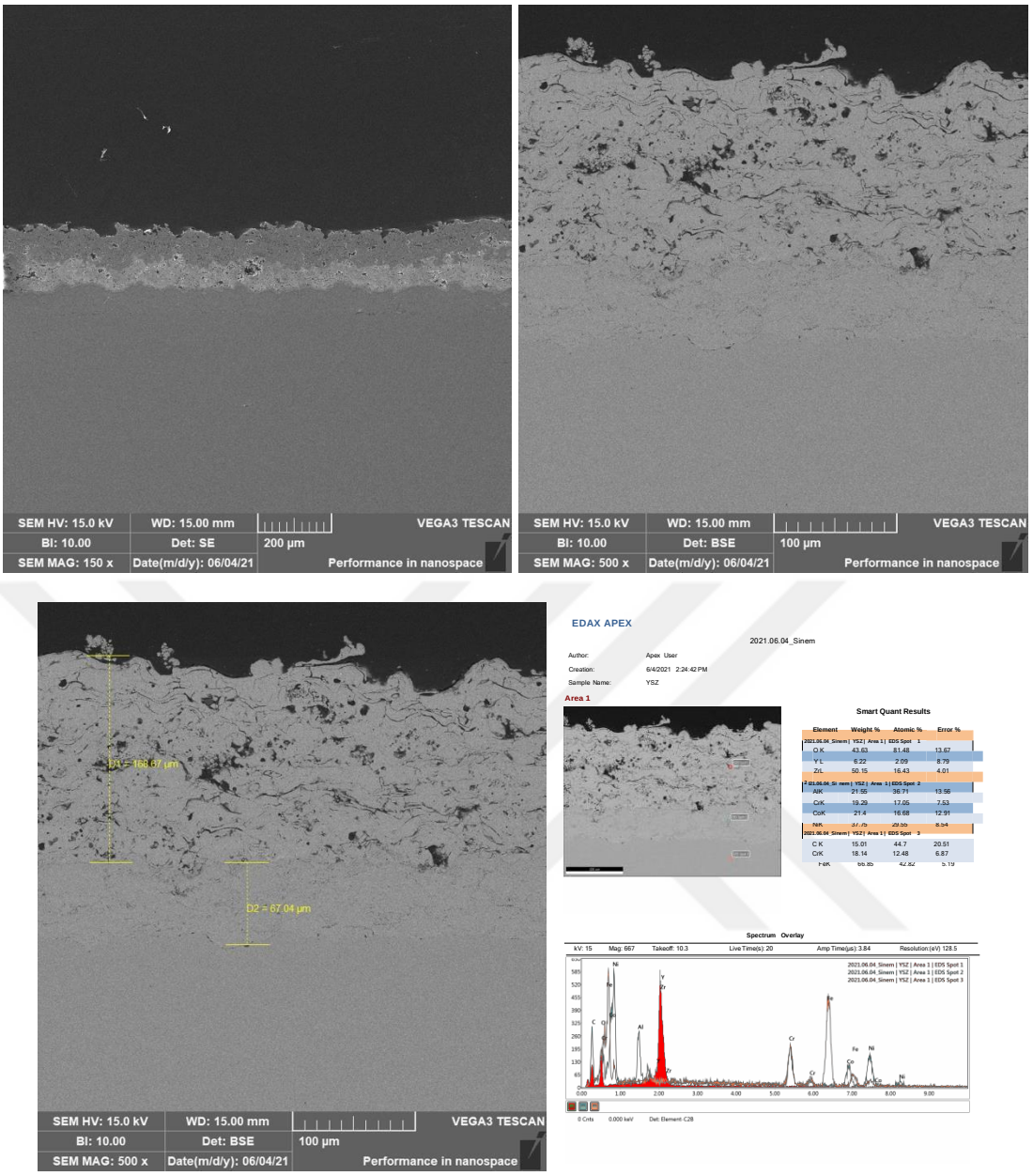
4.1 Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Bu çalışma kapsamında NiCoCrAlY esaslı bağ katmanı üzerine YSZ, CYSZ tek katmanlı ve YSZ seramik kaplama üzerine LZ'nin özelliklerini geliştirmek için, LZ (LaZr2O7) bileşiminde molar olarak %30 Yb ve Gd nadir toprak element ile modifiye edilmiş $La_{1.4}Yb_{0.6}Zr_2O_7$, $La_{1.4}Gd_{0.6}Zr_2O_7$ bileşiminde kristalin tozlar kullanılarak en üst tabakaya seramik üst katman ile kaplanmıştır. Üretilen kaplamaların mikroyapısal özellikleri, faz yapısı, termal çevrim, CMAS ve sıcak korozyon performansları incelenmiştir. Termal çevrim ve CMAS ve sıcak korozyon ile kaplamaların termal çevrim ve CMAS ve sıcak korozyon ömürleri belirlenmiş, termal çevrim ve CMAS ve sıcak korozyon testleri sonrasında mikroyapısal değişimler ve faz yapısındaki değişimler incelenerek hasar mekanizmaları belirlenmiştir.

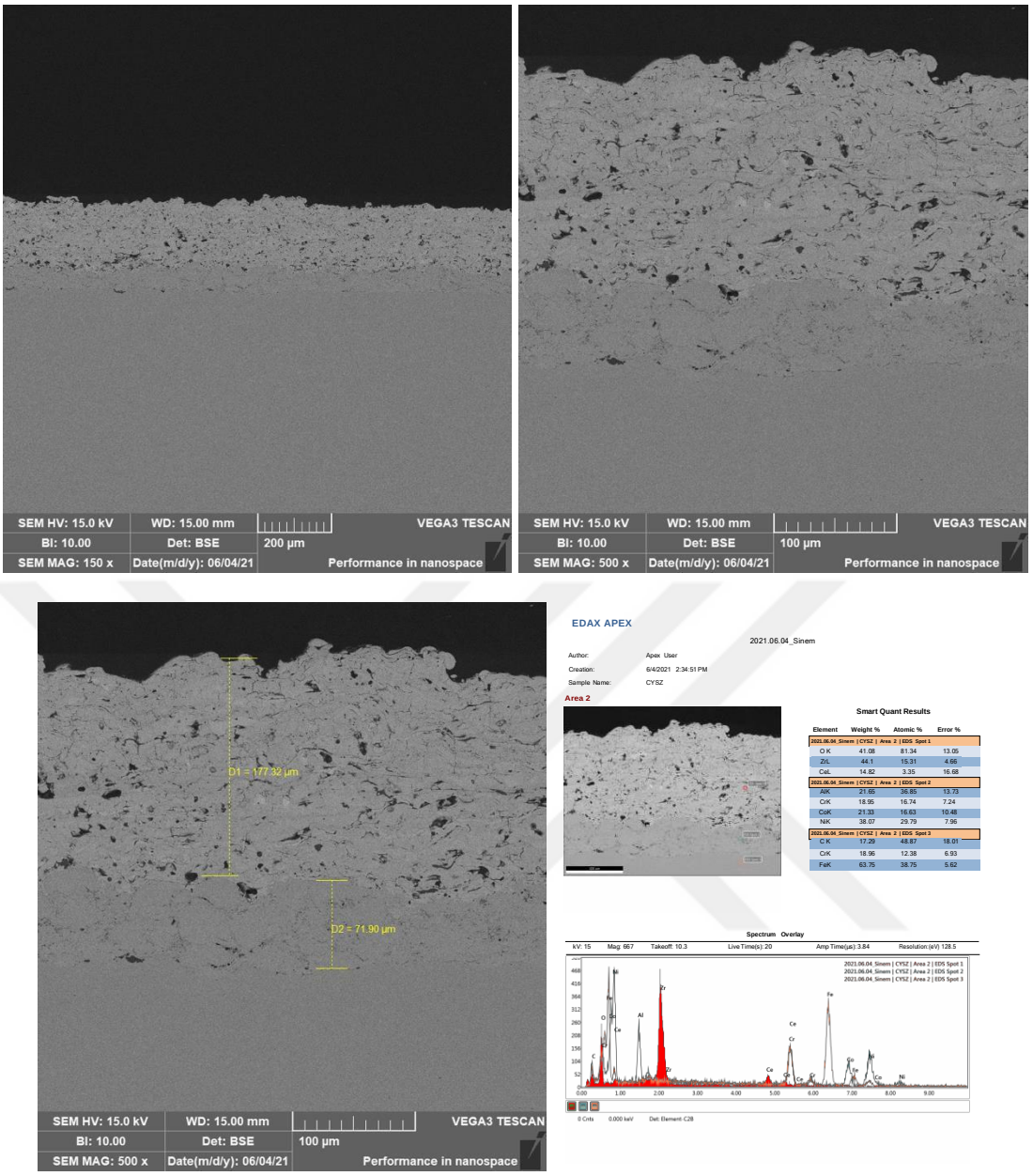
4.1.1 Üretilen Kaplamaların Karakterizasyonu

4.1.1.1 Mikroyapı incelemeleri

Şekil 4.1'de Lantan Zirkonat esaslı çift katmanlı kaplamalar ile karşılaştırmak amacı ile bağ katmanı HVOF yöntemi ile üretilmiş, seramik üst katmanı ise APS yöntemi ile üretilen YSZ (%8 Itriyum ile stabilize edilmiş zirkonyum) katkılı termal bariyer kaplama sistemine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Bağ katmanı oldukça yoğun, düşük poroziteye sahip ve kalınlığı yaklaşık 67,04 μm'dir. Seramik üst katmanda ise porozite ve splatlar arası çatlaklar görülmektedir ve üst katman kalınlığı yaklaşık 168,67 μm'dir. Bağ katmanı altlık malzemeye, seramik üst katman ise bağ katmanı üzerine oldukça iyi yapıştığı, kaplama bölgelerinde boşlukların istenilen düzeyde olduğu kesit mikro yapı görüntülerinden anlaşılmaktadır. Kaplama esnasında toz parçacıkların yetersiz ergimesinden kaynaklı olarak splatlar arasında ıslatma yeterli olmadığı takdirde yapışma özellikleri zayıflamakta ve mikro yapıda lameller arası porozite ve çatlaklar oluşmaktadır. Mikro yapıda oldukça yaygın olarak karşılaşılan porozitler ise partiküllerin plazma içerisinde yetersiz ergimesi sebebi ile yüzeye çarpan partiküllerin saçılması ile kaplama yapısında kalması sonucu meydana gelmektedir. Kaplamaların porozitesi yaklaşık olarak %15 aralığında ölçülmüştür.



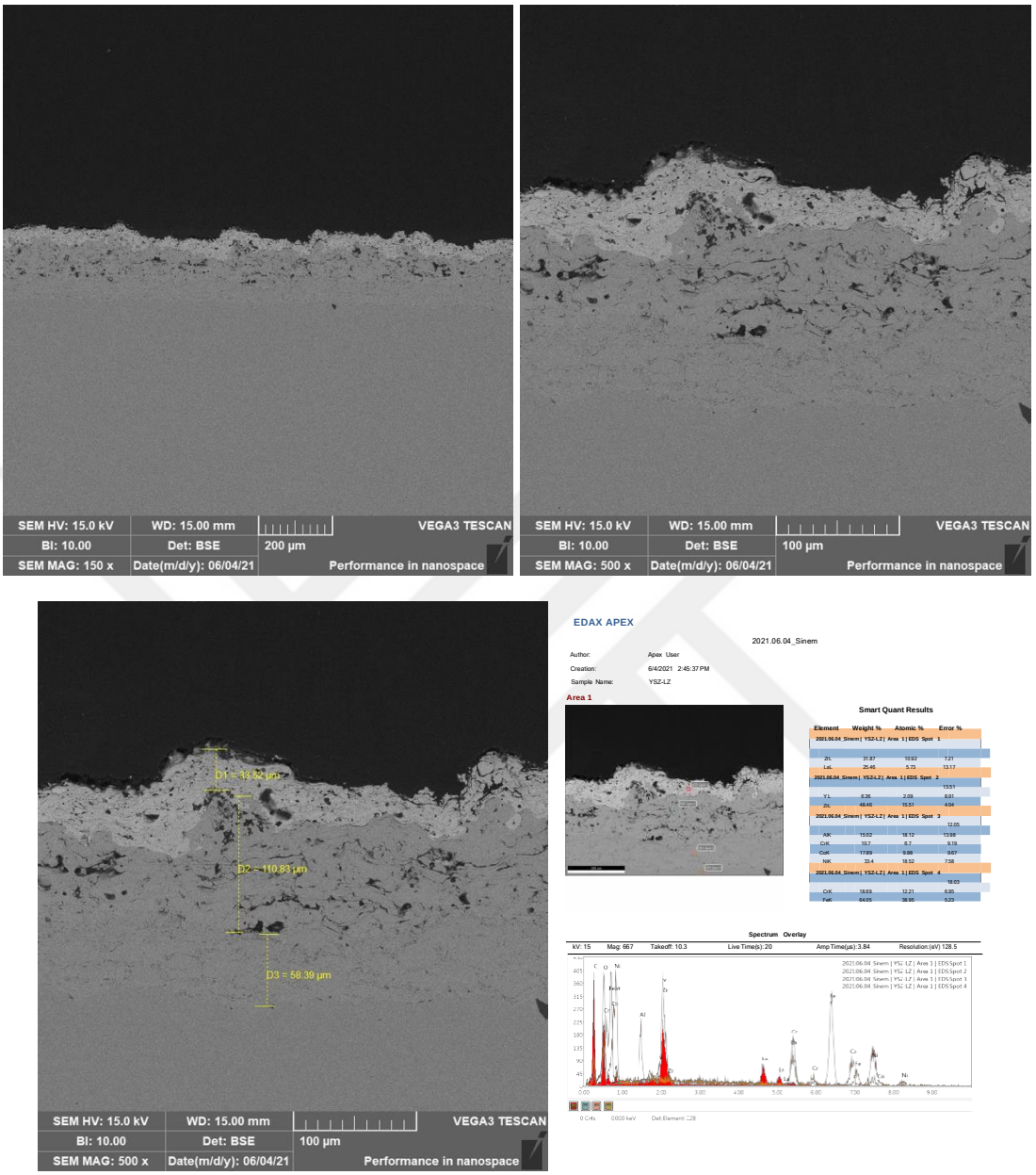
Şekil 4.1 Isıl işlem uygulanmamış YSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri



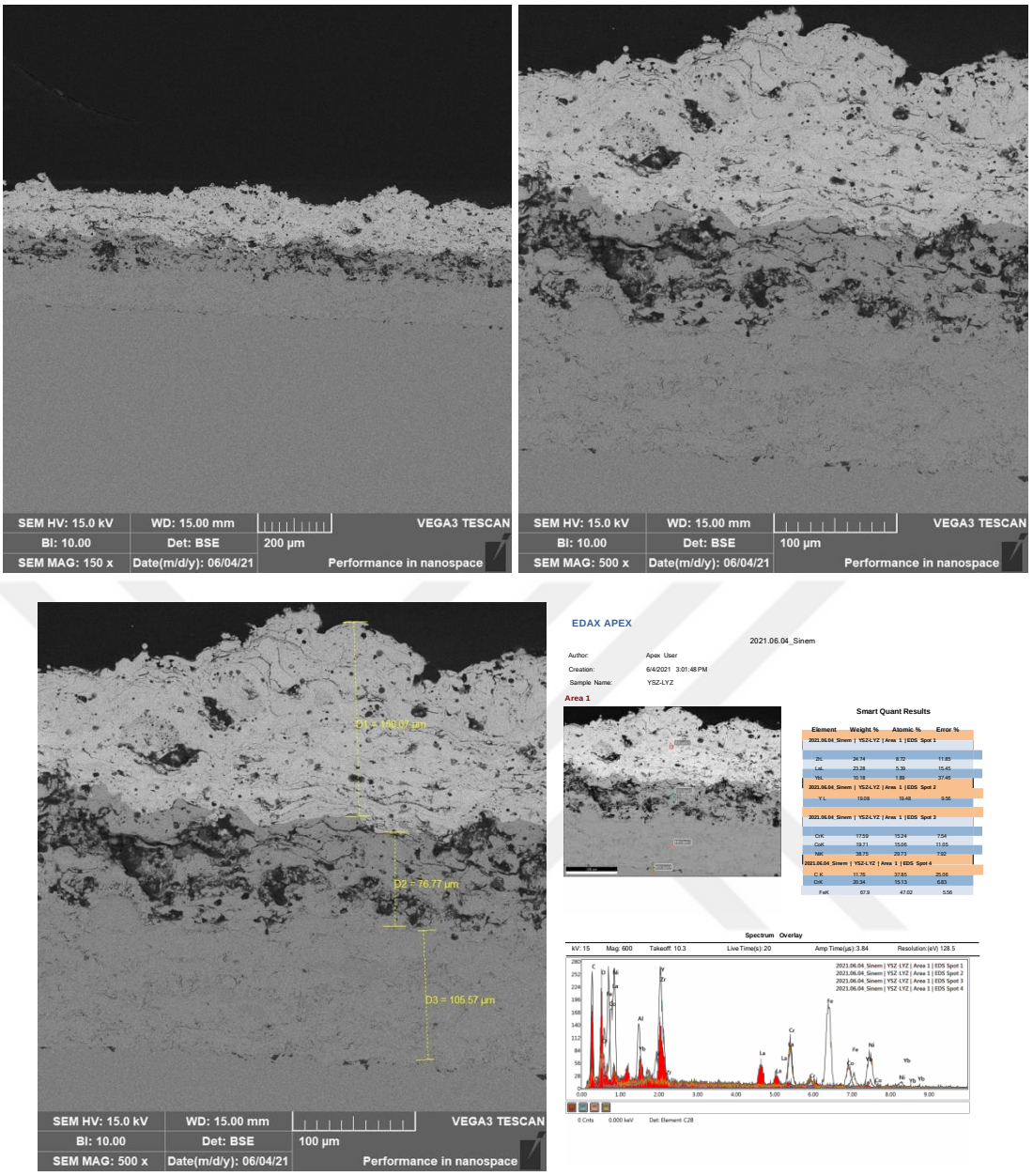
Şekil 4.2 Isıl işlem uygulanmamış CYSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

Şekil 4.2'de YSZ ve Lantan Zirkonat esaslı çift katmanlı kaplamalar ile karşılaştırmak amacı ile bağ katmanı HVOF yöntemi ile üretilmiş, seramik üst katmanı ise APS yöntemi ile üretilen CYSZ (seryum-itriya stabilize zirkonya) katkılı termal bariyer kaplama sistemine ait SEM görüntüsü verilmiştir. Bağ katmanı oldukça yoğun, düşük poroziteye sahip ve kalınlığı yaklaşık 71,90 µm'dir. Seramik üst katmanda ise porozite ve splatlar arası çatlaklar görülmektedir ve üst katman kalınlığı yaklaşık 177,32 µm'dir. YSZ'de olduğu gibi her iki tip kaplamada termal bariyer kaplamaların termal mikro yapısal

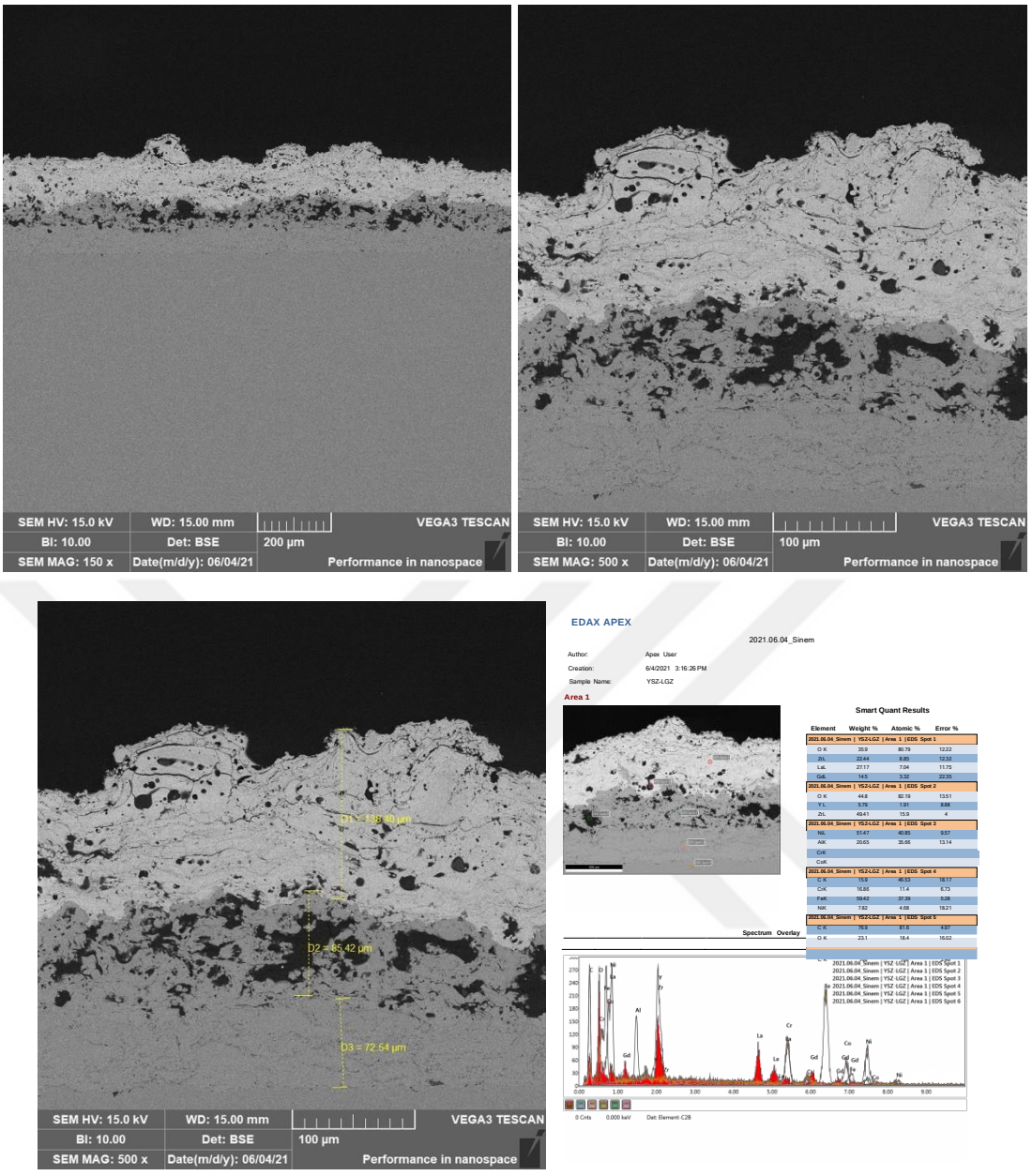
karakteristik özelliği olan porozite ve splatlararası çatlaklar benzerdir ve bağ katmanı ile seramik üst katmanının birbirine iyi yapıştığı mikro yapı görüntülerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.3 Isıl işlem uygulanmamış YSZ-LZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri



Şekil 4.4 Isıl işlem uygulanmamış YSZ-LYZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri



Şekil 4.5 Isıl işlem uygulanmamış YSZ-LGZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

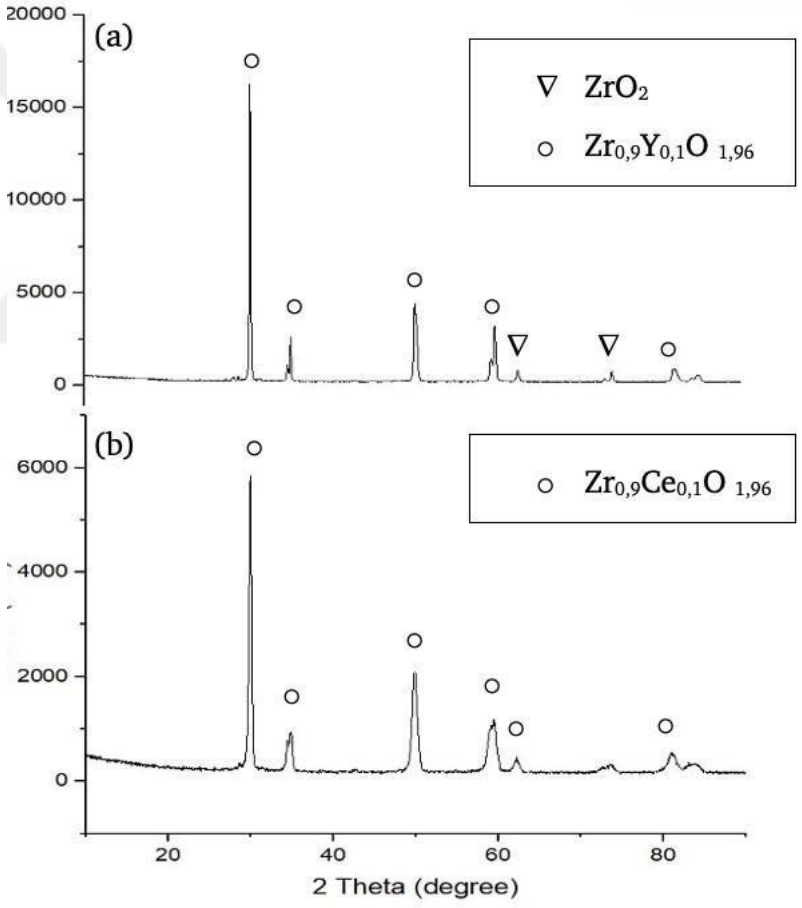
Şekil 4.3, Şekilde 4.4 ve Şekil 4.5'de YSZ ve CYSZ ile karşılaştırmak amacı ile bağ katmanı üzerinde YSZ seramik üst katmanına sahip termal bariyer kaplamaların üzerine LZ ($La_2Zr_2O_7$) ve LZ (LaZr2O7) bileşiminde molar olarak %30 Yb ve Gd nadir toprak element ile modifiye edilmiş $La_{1.4}Yb_{0.6}Zr_2O_7$, $La_{1.4}Gd_{0.6}Zr_2O_7$ bileşiminde kristalin tozlar kullanılarak en üst tabakaya seramik üst katman ile kaplanan termal bariyer kaplamalara ait kesit görüntüleri verilmiştir. Kaplamaların SEM görüntüleri incelendiğinde bağ katmanı kalınlığı YSZ-LZ için 58,39 µm, YSZ-LYZ için 105,57 µm ve YSZ-LGZ için 72,54 µm'dir. Seramik üst kaplama kalınlıkları ise; YSZ-LZ için YSZ'nin kalınlığı

yaklaşık 110,83 μm ve LZ ($La_2Zr_2O_7$) için yaklaşık 33,52 μm; YSZ-LYZ için YSZ'nin kalınlığı yaklaşık 76,77 μm ve LYZ ($La_{1.4}Yb_{0.6}Zr_2O_7$) için yaklaşık 150,67 μm ve YSZ-LZ için YSZ'nin kalınlığı yaklaşık 85,42 μm ve $La_{1.4}Gd_{0.6}Zr_2O_7$ için yaklaşık 138,40 μm'dir. Bu tip kaplamalar diğerlerinde olduğu gibi poroziteli ve çatlaklı bir yapıya sahiptir.

Genel olarak üretilen 5 farklı tip kaplamaların mikro yapısal özellikleri incelendiğinde termal bariyer kaplamaların karakteristik özelliği olan poroziteler ve splatlararası boşlukların yapıda belirgin şekilde bulunduğu görülmektedir.

4.1.1.2 Faz incelemeleri

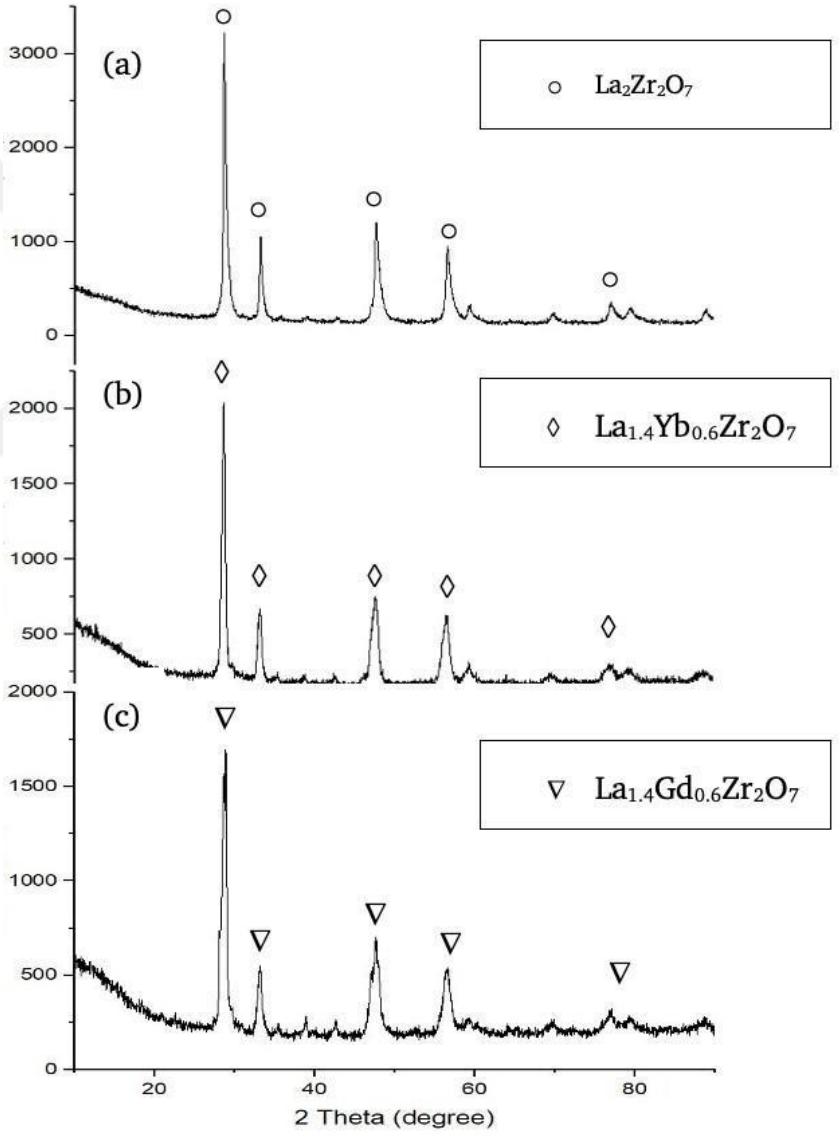
Şekil 4.6'da YSZ ve CYSZ esaslı kaplamalara ait XRD grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4.6 İşlem uygulanmamış (a) YSZ ve (b) CYSZ katkılı TBK sistemlerinin XRD analizi

YSZ esaslı termal bariyer kaplamaya ait XRD grafiği incelendiğinde yapıda tetragonal $Zr_{0,9}Y_{0,1}O_{1,96}$ ve monoklinik ZrO_2 olmak üzere iki fazın bulunduğu görülmektedir. Kaplama üretimi sonrasında yapıda monoklinik faz miktarındaki azalma haricinde

herhangi bir farklılık meydana gelmediği görülmüştür. Bu durumun sebebi plazma içerisinde geçen tozların altlık malzemeye çarptıktan sonra hızlıca soğuyarak katılaşmasının olduğu daha önce yapılan çalışmalardan bilinmektedir. CYSZ kaplamaya ait XRD grafiği incelendiğinde ise yapıda sadece tetragonal $Zr_{0,84}Ce_{0,16}O_2$ fazının kararlı olduğu sonucuna varılmıştır. CYSZ tozunda ise toz yapısında bulunan monoklinik fazın ve kübik CeO_2 fazına ait piklerin kaplama üretimi sonrasında kaybolduğu anlaşılmıştır. Bu durumun sebebi ise daha önce yapılan çalışmalarda toz yapısında bulunan CeO_2'nin plazma spreyleme esnasında yapıda dağılması ve bir kısmının ise buharlaşması olarak açıklanmaktadır.



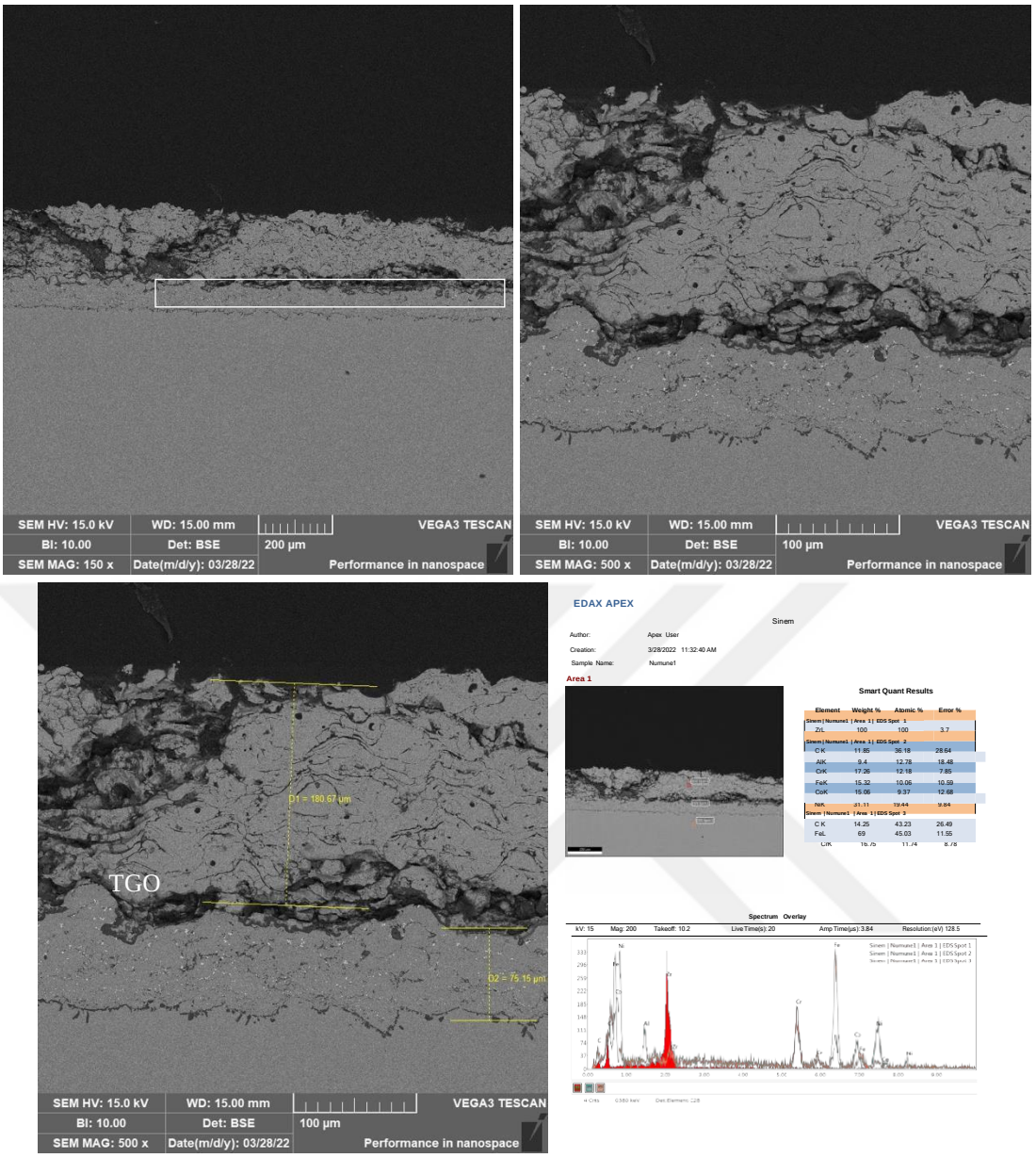
Şekil 4.7 İşlem uygulanmamış (a) YSZ-LZ (b) YSZ-LYZ (c) YSZ-LGZ TBK sistemlerinin XRD analizi

Şekil 4.7'de başarılı şekilde üretilen Lantan Zirkonat esaslı tüm kaplamalara ait XRD grafiği verilmiştir. Elde edilen XRD kırınım desenlerine göre kaplamaların tümünde düzensiz florit yapı pikleri elde edildiği gözlemlenmiştir. $A_2Zr_2O_7$ yapısında, A yerine gelecek olan atomun çapı, Zr iyon çapına yaklaştığında piroklor yapı florit ($[AB]_2O_7$) yapıya dönüşebilmektedir. Bu yapı düzensiz florit yapı olarakta adlandırılmaktadır. Elde edilen pikler neticesinde florit $La_2Zr_2O_7$ yapısında La atomları yerine Gd ve Yb atomlarının yerleşmesi sonucu florit yapı kararlılığının devam ettiği, fakat LGZ kaplamalara ait kırınım desenleri incelendiğinde ise yapının tamamen florit olmadığı ve diğer kaplamalara göre büyük miktarda amorf faz kaldığı sonucuna varılmıştır.

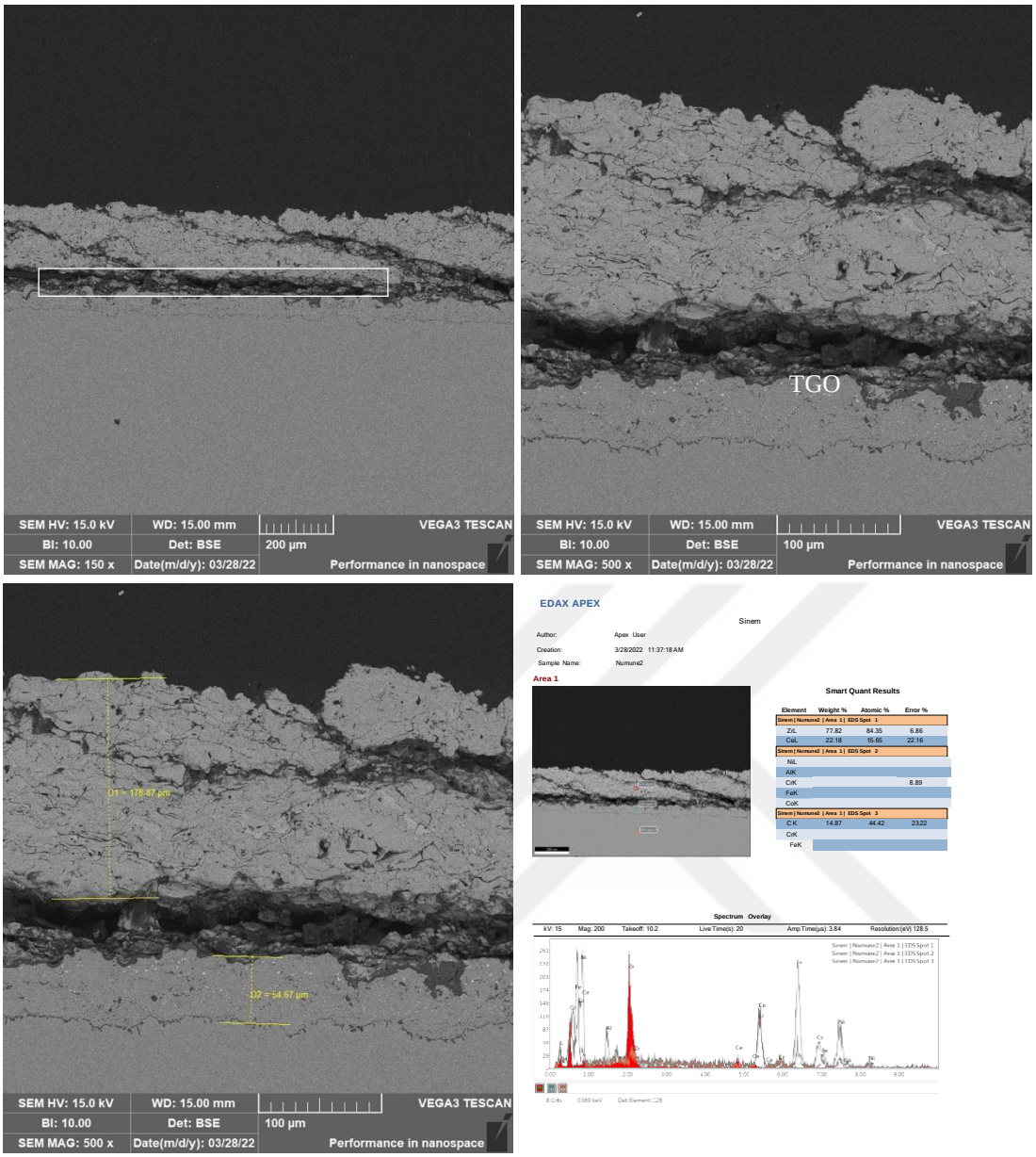
4.1.2 Kaplamaların Termal Çevrim Testi Sonrası Karakterizasyonu

4.1.2.1 Termal çevrim testi sonrası Mikroyapı incelemeleri

1000 °C'de 1 saat fırında 5dk hava ile soğutma sağlanarak termal çevrim uygulanan numuneler, 100 termal çevrimde sonlandırılmıştır. YSZ ve CYSZ kaplamaların mikro yapısında meydana gelen hasarlar metalografik olarak hazırlanmış numunelerin kesit SEM görüntüleri alınmış ve mikro yapıda meydana gelen değişimler incelenmiştir. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da termal çevrim testleri sonrası YSZ ve CYSZ esaslı kaplamaların mikro yapı görüntüleri verilmiştir.



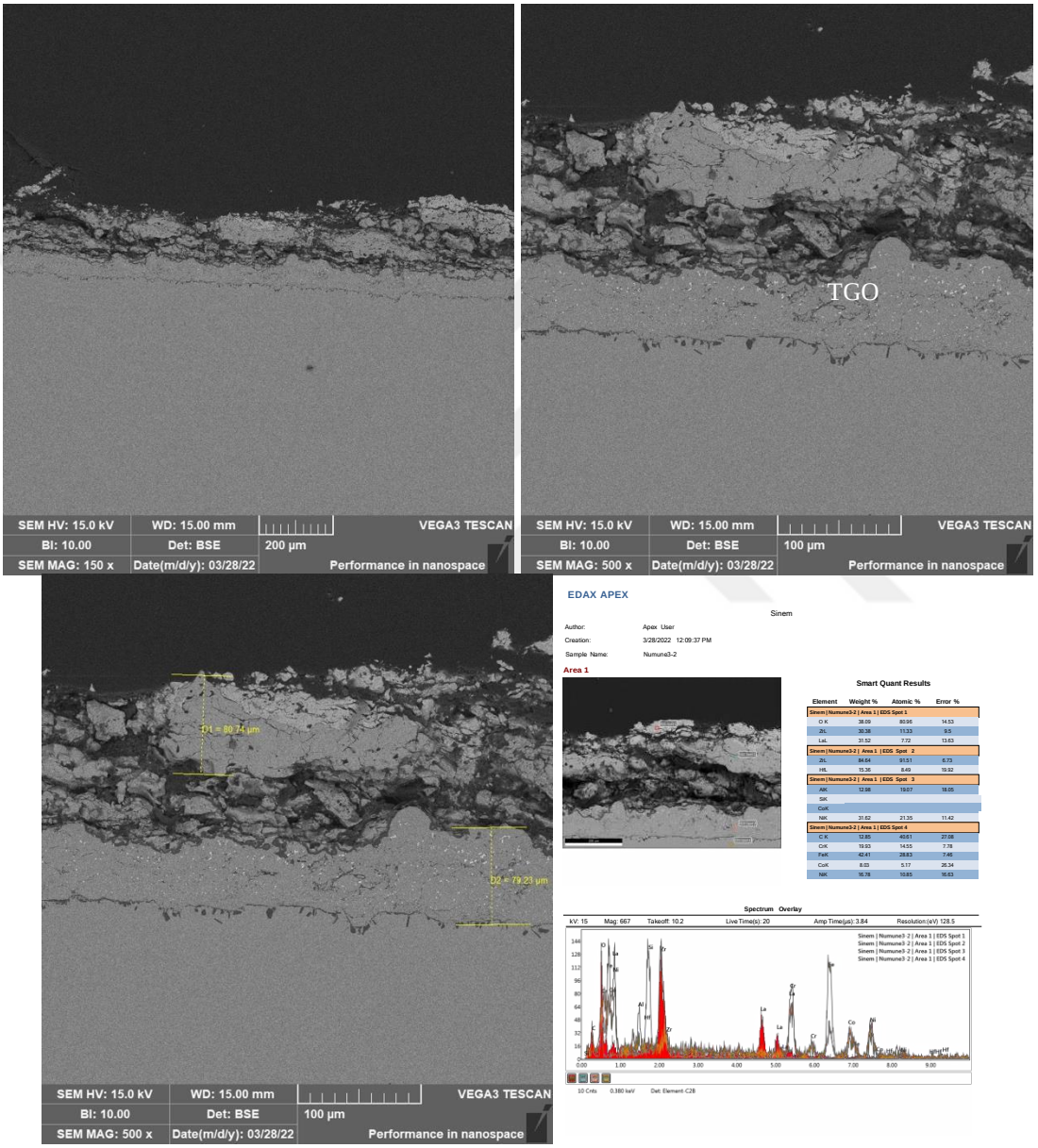
Şekil 4.8 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulanmış YSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri



Şekil 4.9 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulanmış CYSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

YSZ kaplı numune 100 çevrime kadar dayanırken CYSZ 38. çevrimde üst kaplamada hasar gözlemlenerek termal çevrim testi bitirilmiştir. Bağ katman kalınlığı YSZ'nin 75,15 µm, CYSZ'nin ise 54,67 µm'dir. Seramik üst kaplamaların kalınlığı ise YSZ için 180,67 µm, CYSZ için 178,87 µm'dir. CYSZ esaslı kaplamada 38 çevrim sonunda üst katmanda hasar gözlemlenirken YSZ'de ise 100 çevrim sonunda üst katmanda herhangi bir hasar görülmemiştir. Kesit mikro yapı incelendiğinde bağ katman ile seramik üst katman arasında başlayıp seramik üst katman içerisinde ilerleyen geniş çatlakların varlığı görülmüştür. Bağ katman ile seramik üst katman geçiş bölgeleri incelendiğinde ise ısı

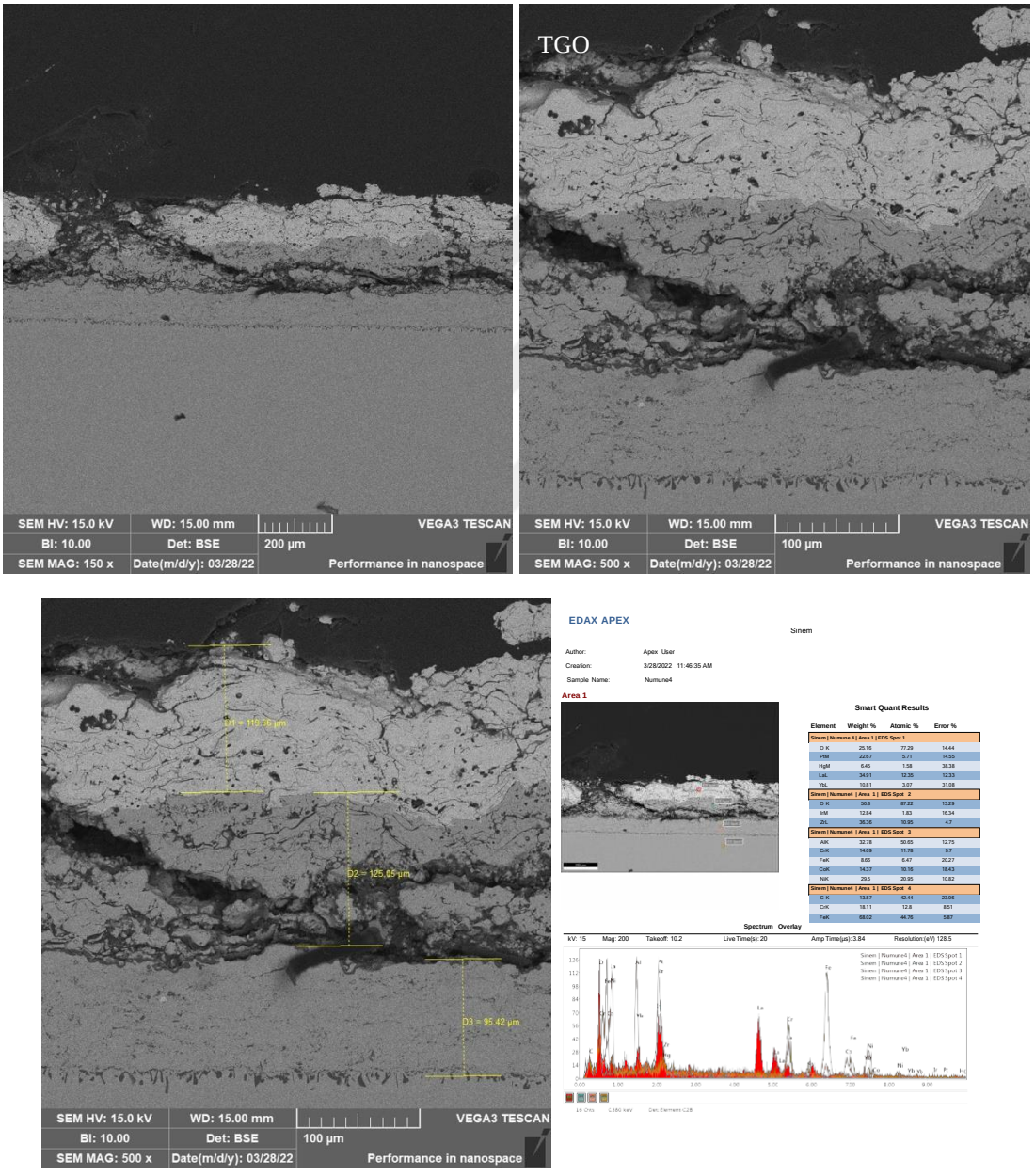
etkisi ile büyüyen oksit tabakası (TGO) oluşumu net şekilde gözükmektedir. TGO tabakası yüksek sıcaklıklarda bağ katmanın oksidasyonu sonucu meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda kaplama içerisinden bağ katmana doğru difüze olan oksijen bağ katman yapısında bulunan Al ile reaksiyona girer ve bağ katman ile seramik üst katman arasında Al_2O_3 esaslı bir TGO tabakasını oluşturur. Bu tabaka zamana ve sıcaklığa bağlı olarak kalınlaşır ve kaplamaların hasara uğramasında oldukça önemli bir rol oynar.



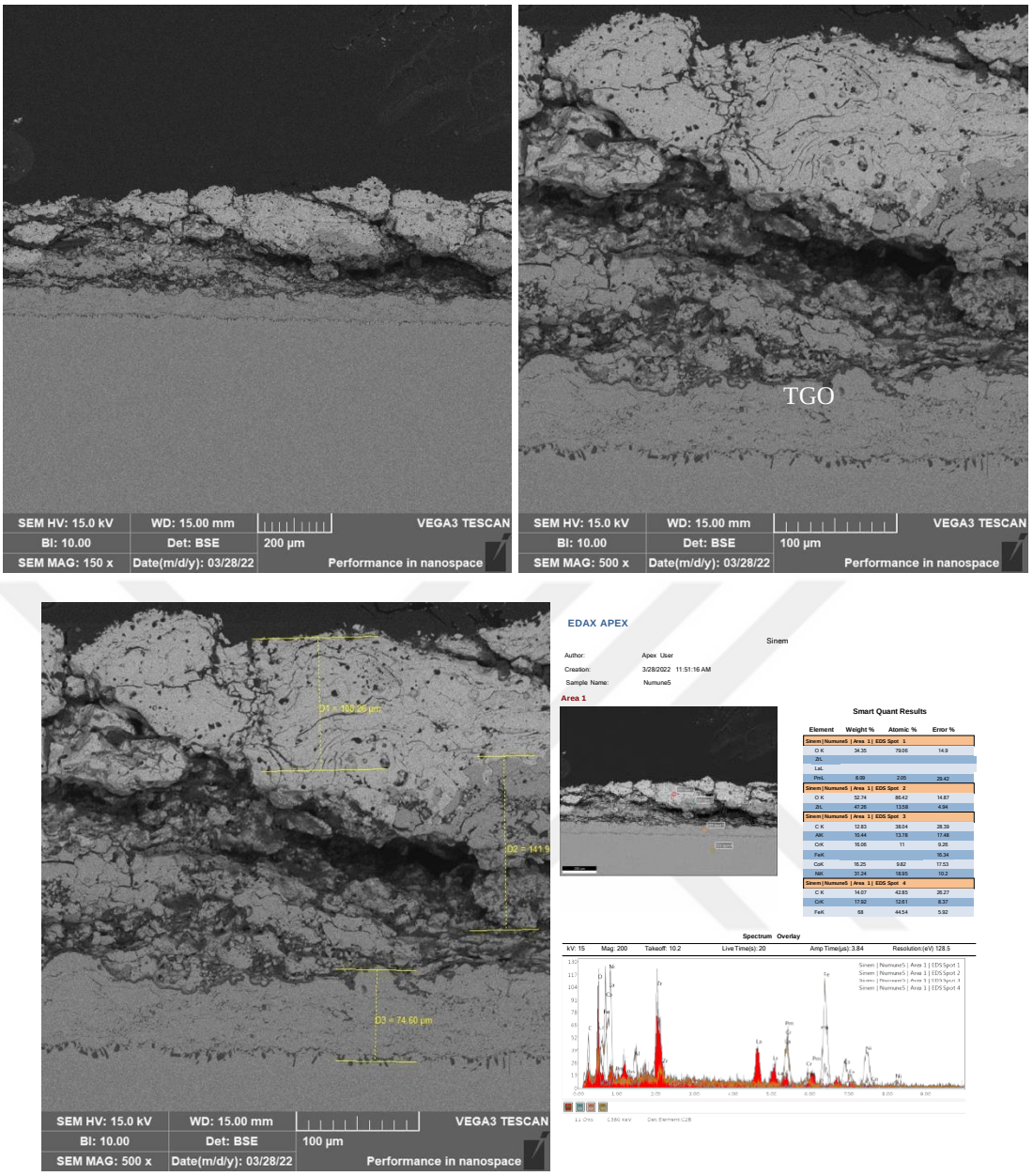
Şekil 4.10 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulanmış YSZ-LZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

Şekil 4.10'da termal çevrim testleri sonrası LZ kaplamalara ait mikoyapı görüntüleri gösterilmektedir. Elde edilen mikroyapılar kaplamaların başlangıç mikroyapıları ile

karşılaştırıldığında kaplamaların bağ katman ile seramik üst katman arasından ayrıldığı gözlemlenmektedir. Hasar mekanizmasının daha detaylı anlaşılabilmesi için kaplamaların ayrılma bölgelerinden alınan mikro yapı görüntülerinde ise bağ katman ile seramik üst katman arasında termal olarak gelişen TGO tabakasının oluşumu ve termal genleşme katsayısı uyumsuzluğu bu bölgelerde gerilim konsantrasyonu oluşturmuş ve seramik üst katmanda kılcal çatlakların oluşmasına sebebiyet vermiştir.



Şekil 4.11 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulanmış YSZ-LYZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri



Şekil 4.12 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulanmış YSZ-LGZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

Şekil 11'de termal çevrim testleri sonrası LYZ kaplamaların kesit mikro yapı görüntüleri gösterilmektedir. Kaplama mikro yapısı incelendiğinde sintermelem etkisi ile mikro yapıda büyük değişimler meydana gelmiş ve porozite ve splatlar arası çatlak yoğunluğu azaldığı gözlemlenmiştir. Analiz sonucunda bağ katmanı ile seramik üst katman yapışma bölgelerinin ayrıldığı belirgin bir şekilde gözükmektedir.

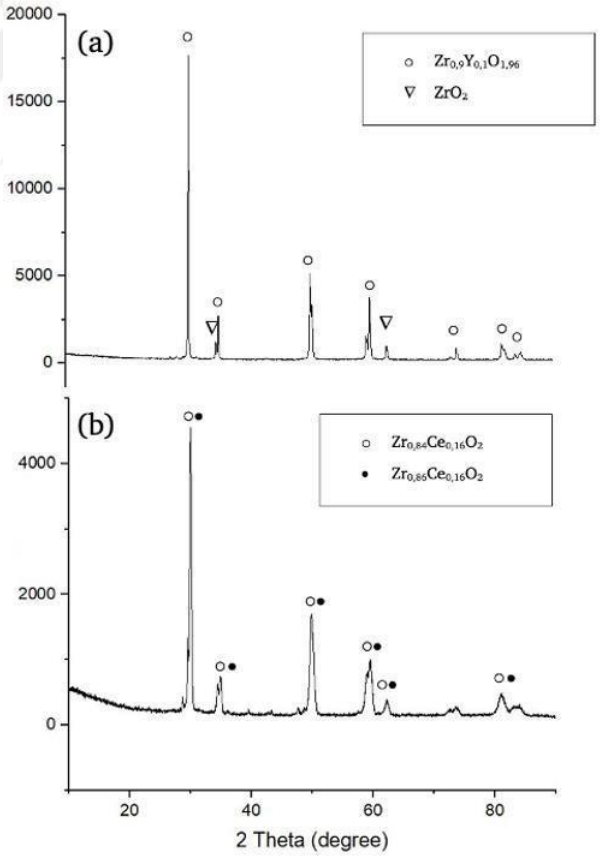
Şekil 12'de YSZ-LGZ kaplamaya ait termal çevrim testleri sonrası mikro yapı görüntüleri gösterilmektedir. LGZ kaplamanın 100 çevrim sonrasında herhangi bir hasar oluşturmadığı ama başlangıç mikro yapısına göre büyük değişimler meydana gelmiş ve

bağ katmanı ile seramik üst katmanının birbirinden ayrıldığı yüzeye doğru çatlakların olduğu görülmektedir.

Termal çevrim testleri sonrası termal bariyer kaplamalardaki mikro yapısal değişimler değerlendirildiğinde sinterlenme etkisi ile poroziteli ve splatlararası çatlak dağılımının azaldığı, seramik üst katman ile bağ katman arasında termal olarak büyüyen bir oksit tabakasının(TGO) oluşumunun ve termal genleşme katsayısı uyumsuzluklarının üst katmanda kılcal çatlakların meydana gelmesine sebep olduğu, oluşan kılcal çatlakların kaplama içerisinde ilerleyerek kaplamaların bağ katman ile üst katman arasından ayrılmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır.

4.1.2.2 Termal çevrim testi sonrası faz incelemeleri

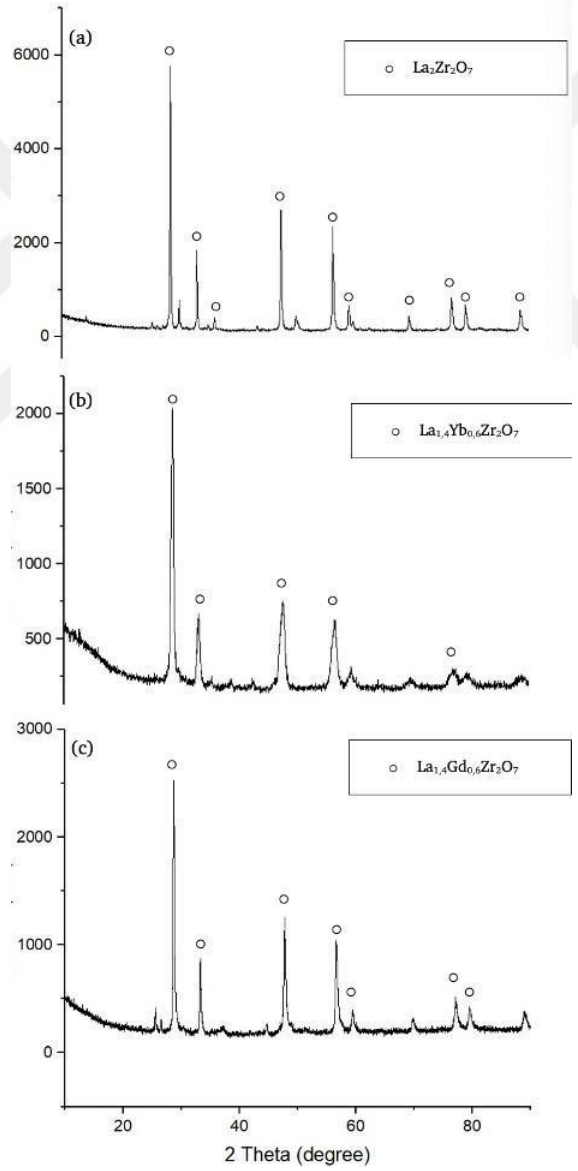
Termal çevrim testleri sonrasında faz dönüşümleri ile kaplamaların hasara uğramasını anlamak amacı ile seramik üst kaplamalara XRD analizi yapılmıştır. Şekil 4.13'de YSZ ve CYSZ esaslı kaplamaların termal çevrim sonrası XRD grafiği verilmiştir.



Şekil 4.13 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulanmış (a) YSZ ve (b) CYSZ TBK sistemlerinin XRD analizi

YSZ'ye ait olan XRD grafiği incelendiğinde termal çevrim deneyleri sonrasında yapıda tetragonal $Zr_{0,9}Y_{0,1}O_{1,96}$ ve monoklinik ZrO_2 fazlarının bulunduğu görülmüştür. Termal çevrim testleri sonrasında yapıda bulunan monoklinik fazın miktarında artış gözlemlenmesi kaplamalarda %3-5 hacim genleşmesi meydana getirmekte ve kaplamaların kullanım ömrünü azaltmaktadır. CYSZ esaslı kaplama ise termal çevrim testleri sonrasında faz stabilitesini korumaktadır ve yapısında herhangi bir faz dönüşümü gözlemlenmemektedir.

Şekil 4.14'de termal çevrim testleri sonrasında Lantan Zirkonat esaslı termal bariyer kaplama numunlerinden elde edilen XRD analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.14 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulanmış (a) YSZ-LZ (b) YSZ-LYZ (c) YSZ-LGZ TBK sistemlerinin XRD analizi

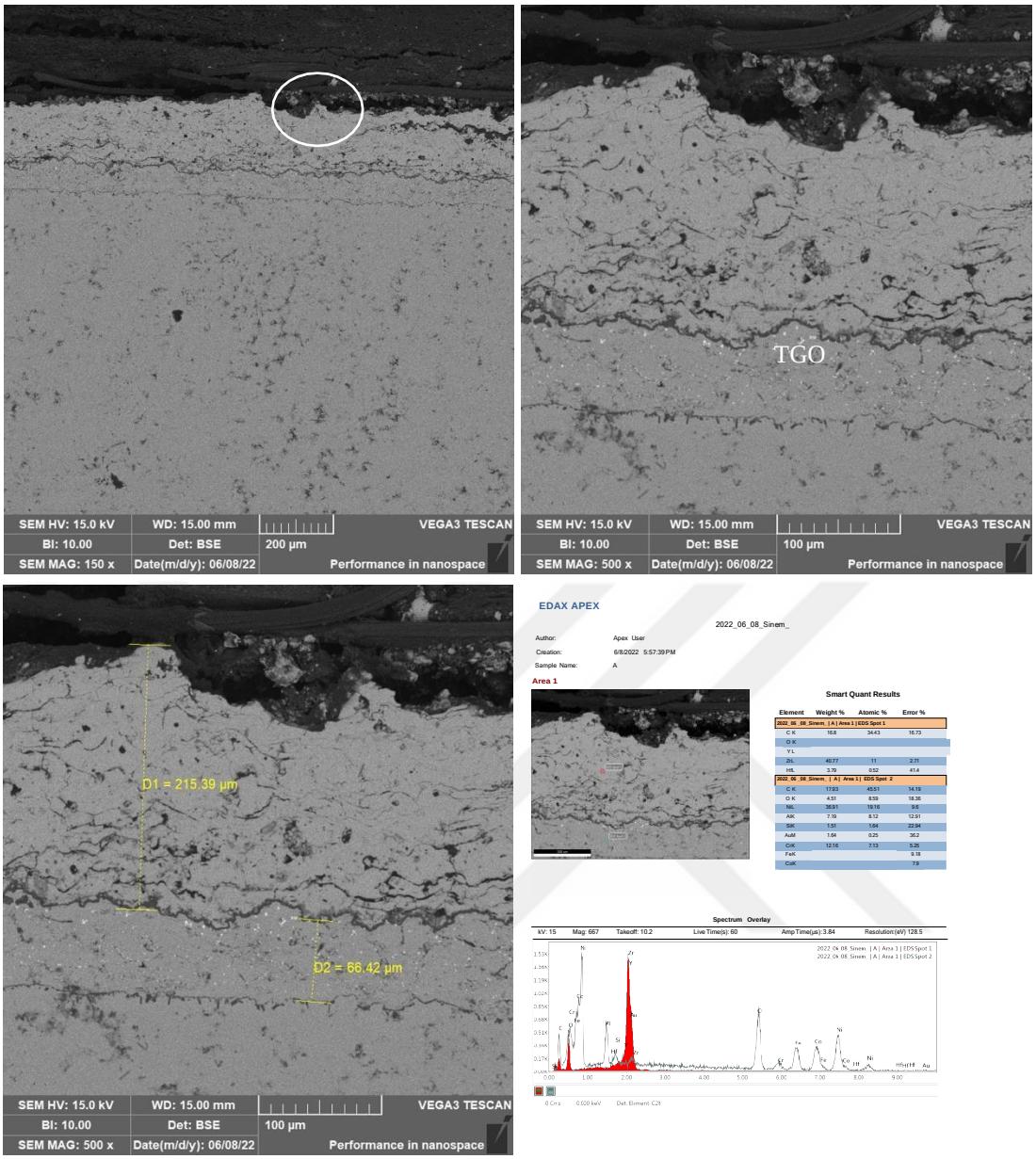
Elde edilen LZ, LYZ ve LGZ XRD analizleri için kaplamaların başlangıç XRD kırınım desenleri ile karşılaştırıldığında termal çevrim sonrasında herhangi bir faz dönüşümünün meydana gelmediği fakat pik yüksekliklerinin arttığı görülmüştür ve faz yapısı üretilen kaplamalarda olduğu gibi düzensiz florit yapıdır.

Pik yüksekliklerinin artmasının sebebi termal çevrim testleri süresince kaplama yapısında bulunan mikro kristallerin gelişim göstermesi, kaplama içerisine kalan ergimemiş amorf partiküllerin kristallin hale geçmesi ile tane boyutundaki değişimler sebep olmuştur

4.1.3 CMAS İlaveli Kaplamalara Termal Çevrim Testi Sonrası Karakterizasyonu

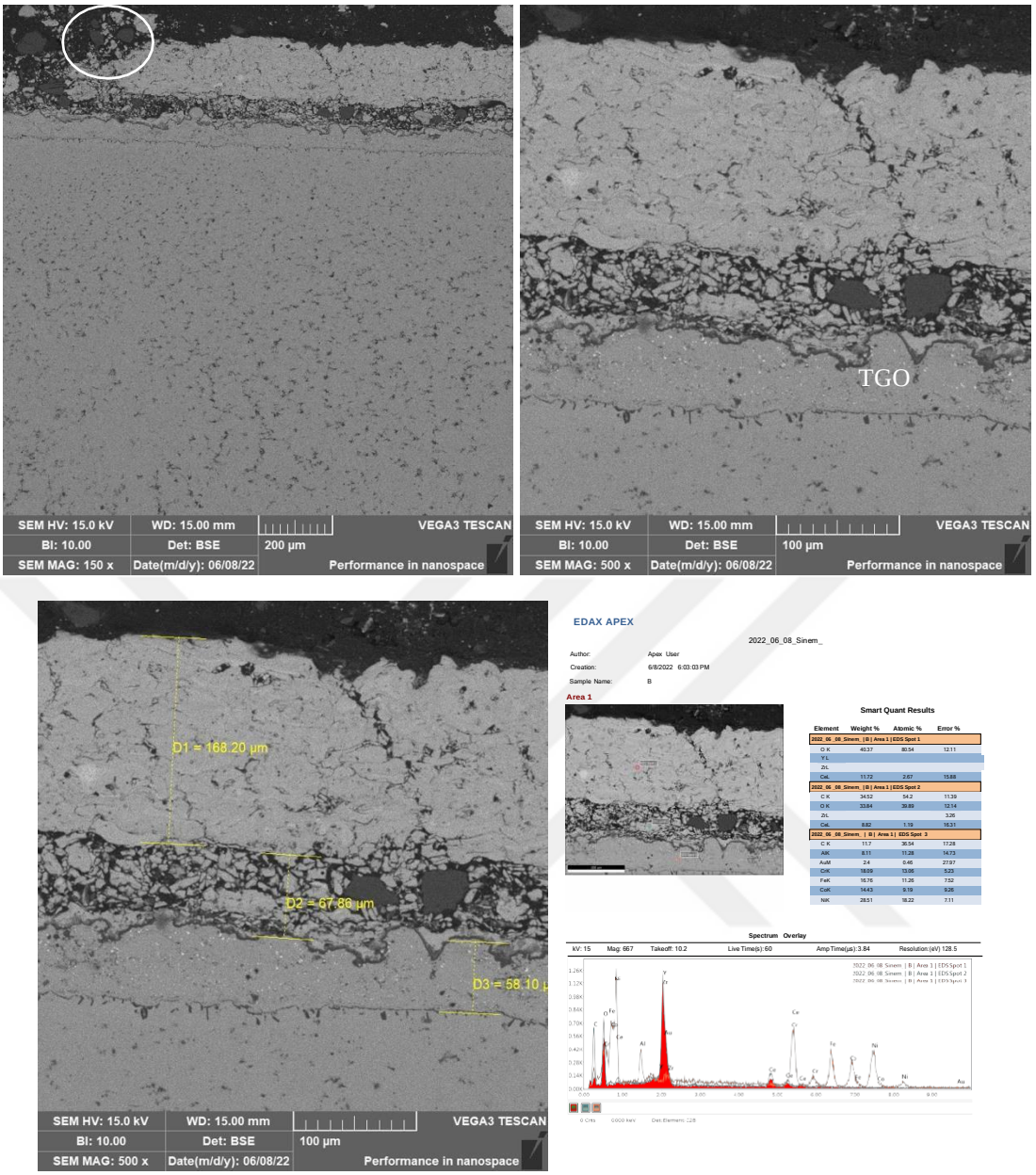
4.1.3.1 CMAS ilaveli kaplamalara termal çevrim sonrası mikro yapı incelemeleri

Şekil 4.15'de CMAS ilaveli ve termal çevrim deneyine tabi tutulan YSZ katkılı termal bariyer kaplamasının SEM görüntüsü verilmiştir. Isı ile büyüyen (TGO) tabakası ve kaplamadaki gözeneklere nüfus eden camsı eriyik CMAS görülmektedir. EDS verilerine göre bu boşluklar ve çatlaklar arasında Si ve Al gibi elementlerin varlığı CMAS'ın kaplama içerisine nüfus ettiğini gösterilmektedir. Seramik katmanda ise üzerinde birçok noktada, CMAS'lı bölgelerde ve ısıyla büyüyen oksit bölgesi gibi çeşitli yerlerde yatay ve dikey yönde kılcal çatlaklar oluşturduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca şekil 4.19'da işaretlenen yerde seramik kaplamanın bir kısmının kopmasıyla birlikte bu numune hasar almıştır. Şekil ile işaretlenen yerde seramik katmanın bir kısmının koptuğu gözlemlenmiş ve bununla beraber numune hasar almıştır.



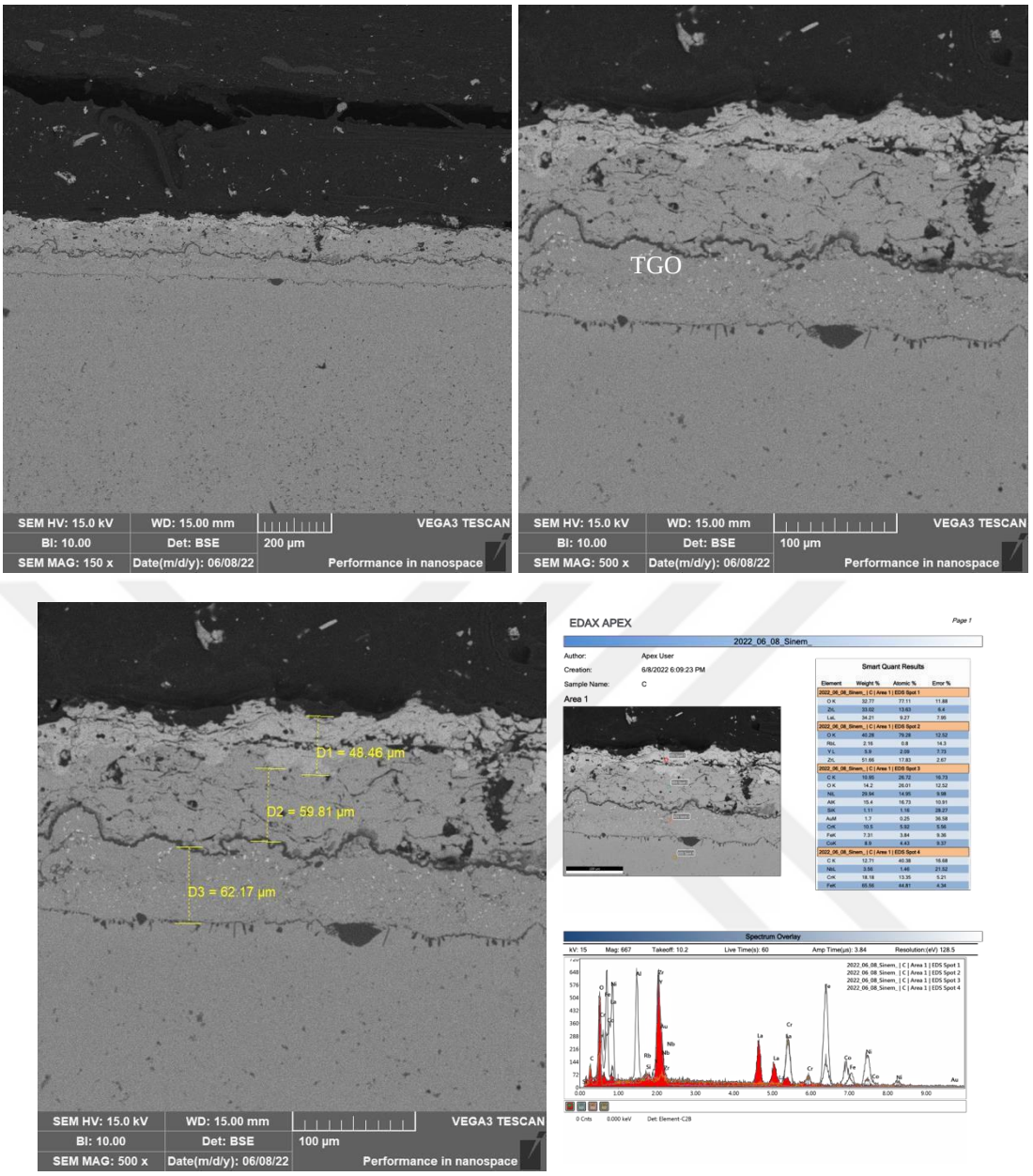
Şekil 4.15 1000 °C'de 100 saat CMAS ilaveli termal çevrim uygulanmış YSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

Şekil 4.16'da CMAS ilaveli ve termal çevrim deneyine tabi tutulan CYSZ katkılı termal bariyer kaplamasının SEM görüntüsü verilmiştir. YSZ'de gözlemlendiği gibi bu kaplamada da ısı ile büyüyen (TGO) oksit tabakası oluşmuştur. CYSZ termal bariyer kaplaması seramik üst katmanında kılcal çatlaklar, çatlaklar ve kopmalar meydana gelmiştir. Yine bu kaplamada da görüntüde işaretlendiği gibi bağ katman sınırında ve sınıra yakın bölgelerde çatlaklar oluşmuş ve kapma içlerine doğru ilerlemiştir. Bunun sonucu seramik katman içinde kopmalar meydana gelerek kaplama hasar almıştır.

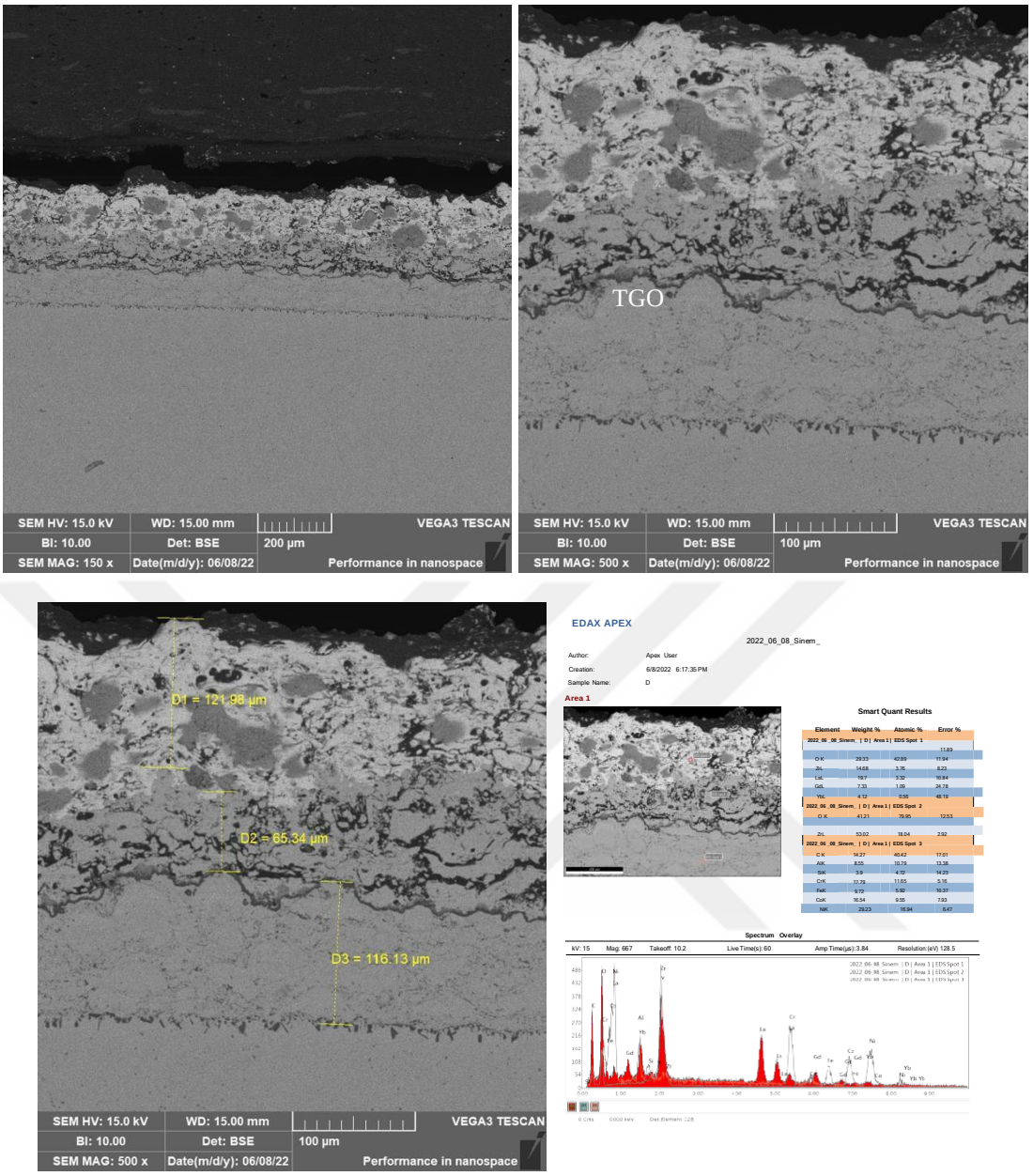


Şekil 4.16 1000 °C'de 100 saat CMAS ilaveli termal çevrim uygulanmış CYSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

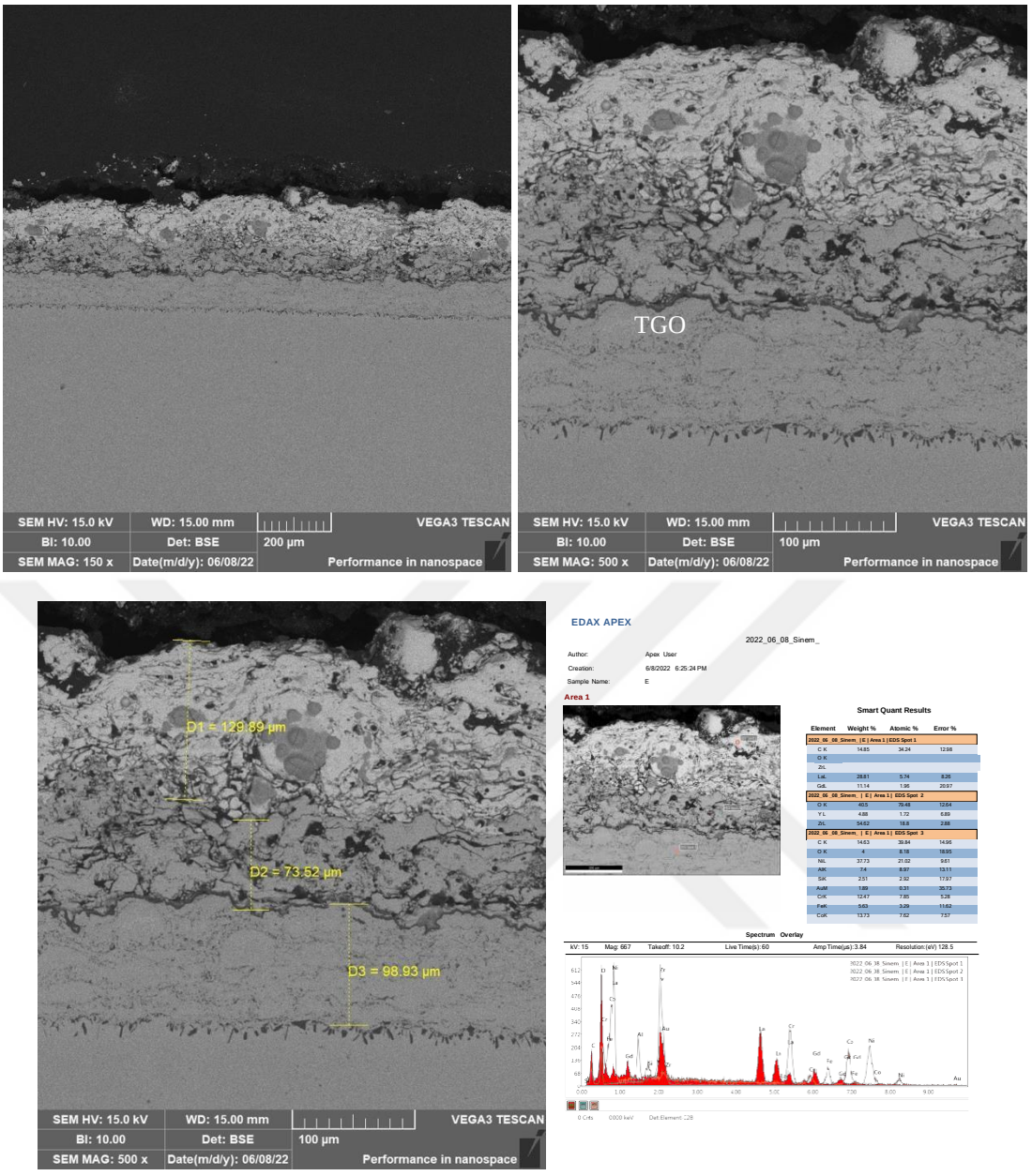
Şekil 4.17'de CMAS ilaveli ve termal çevrim deneyine tabi tutulan YSZ-LZ katkılı termal bariyer kaplamasının SEM görüntüsü verilmiştir. Kaplamanın SEM analizi sonucu ısı ile büyüyen (TGO) oksit tabakası belirgin bir şekilde oluşmuştur. Mikro yapıya bakıldığında CMAS tozları boşlukları doldurduğu ve seramik en üst katman olan LZ katmanında kopmalar olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.17 1000 °C'de 100 saat CMAS ilaveli termal çevrim uygulanmış YSZ-LZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri



Şekil 4.18 1000 °C'de 100 saat CMAS ilaveli termal çevrim uygulanmış YSZ-LYZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

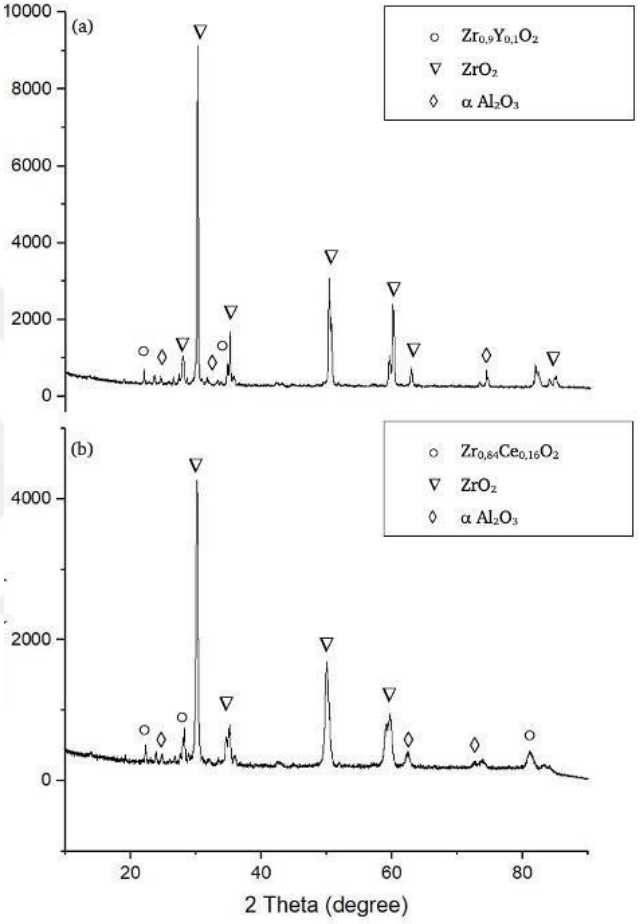


Şekil 4.19 1000 °C'de 100 saat CMAS ilaveli termal çevrim uygulanmış YSZ-LGZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

Şekil 18 ve Şekil 19'da CMAS ilaveli YSZ-LYZ ve YSZ-LGZ seramik üst katmana sahip termal bariyer kaplamaların 1000 °C'de 100 saat termal çevrim uygulandıktan sonra SEM görüntüleri verilmiştir. Her iki kaplamada da ısı etkisi ile büyüyen TGO tabakası ve seramik üst katmanda CMAS tozunun varlığı söz konusudur. CMAS içeren bölgelerde ve TGO bölgesinde çeşitli dikey ve yatay yönde kılcal çatlaklar oluşturması bağ katmanı ile seramik üst katman arasında ayrılmaya sebebiyet vermektedir. SEM analizi sonuçları bunu desteklemektedir.

4.1.3.2 CMAS ilaveli kaplamalara termal çevrim sonrası faz incelemeleri

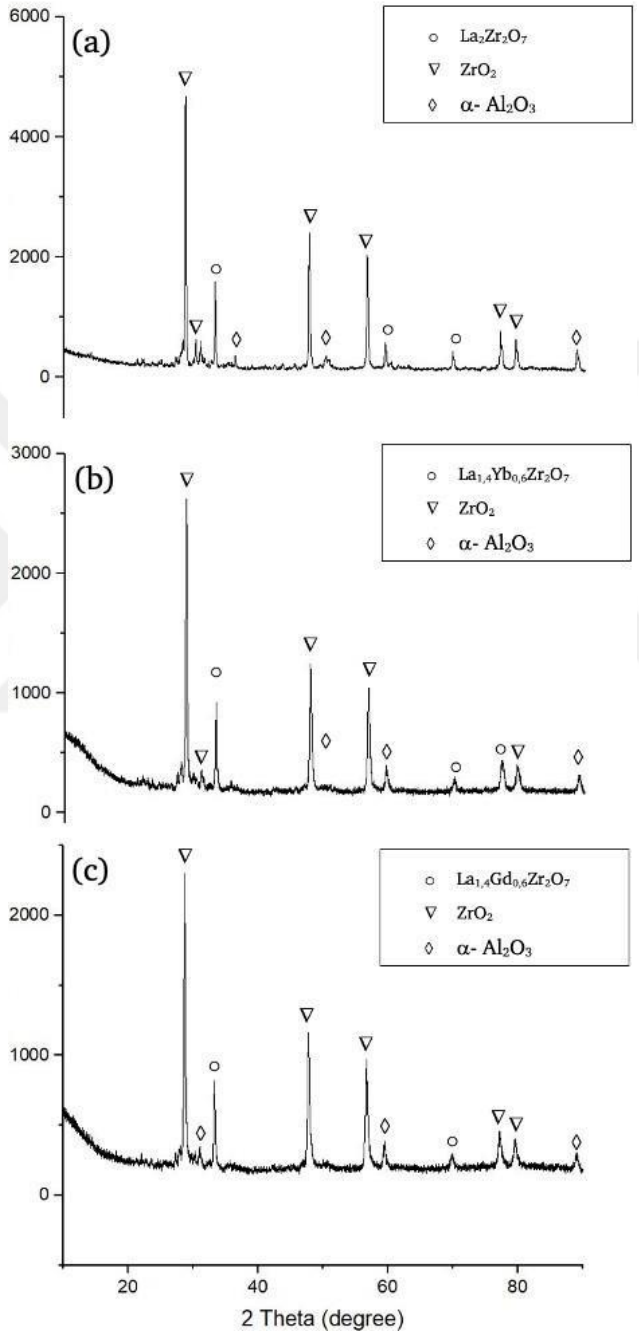
Şekil 4.20'de YSZ ve CYSZ tozu ile üretilen kaplamaların CMAS ilaveli termal çevrim sonrası XRD kırınım desenleri verilmiştir. Tetragonal faza dönüşmüş olan zirkonyalar kare prizma faz miktarı artmıştır. Isıl çevrim esnasında tetragonal fazdaki zirkonyaların bir kısmı tekrar monoklinik kristal yapıya dönüşmüştür ve bu monoklinik fazın artışı kaplamanın ömrünü büyük önemde etkilemektedir.



Şekil 4.20 1000 °C'de 100 saat CMAS ilaveli termal çevrim uygulanmış (a) YSZ ve (b) CYSZ katkılı TBK sisteminin XRD analizi

Alümina başlangıç tozu eşkenar dörtgen prizma (rhombohedral) kristal yapısındaki α-Al_2O_3 fazına sahiptir ve α- Al_2O_3 katkılı CMAS tozu 1250 °C'de ısıl işleme tabi tutulduktan sonra YSZ ve CYSZ termal bariyer kaplamaların termal çevrim sonrası tozdaki α- Al_2O_3, kübik kristal yapıdaki γ-Al_2O_3 fazına dönüşmektedir. Termal çevrim deneyi esnasında kaplanmış numunelerin yüzey sıcaklığı 1000 ±50 °C'ye ulaşmaktadır. Bu sıcaklıkta yapı kısmen kübik kristal yapıdaki γ-Al_2O_3 fazı, α-Al_2O_3 fazına tekrar dönüşür. Bu dönüşüm sırasında hacimsel bir değişim meydana gelmektedir. Isıl çevrim

sırasında ise kaplamada gerçekleşen bu faz dönüşümleri, kaplamada iç gerilmelere ve mikro çatlakların oluşmasına neden olmaktadır ve bu faz dönüşümlerinin olumsuz etkileri termal çevrim ömürlerinin az olmasına sebep olmaktadır.



Şekil 4.21 1000 °C'de 100 saat CMAS ilaveli termal çevrim uygulanmış (a) YSZ-LZ (b) YSZ-LYZ (c) YSZ-LGZ TBK sistemlerinin XRD analizi

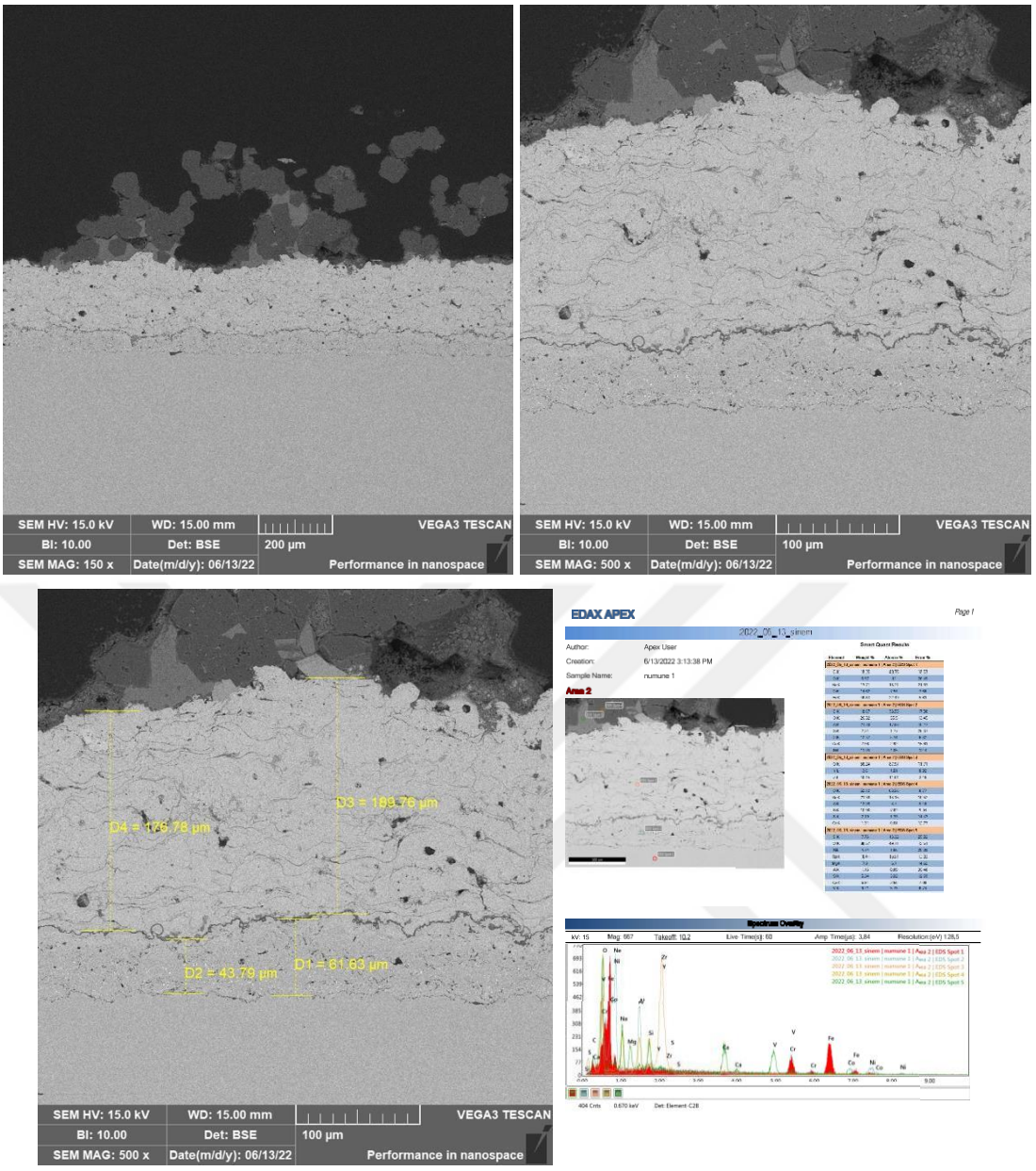
Şekil 4.21'de 1000 °C'de 100 saat CMAS ilaveli termal çevrim uygulanmış YSZ-LZ, YSZ-LYZ ve YSZ-LGZ numunelerin XRD analizleri verilmektedir. Termal çevrim testi

sonrasında tüm kaplamalarda monoklinik fazın miktarında artış gözlenmiştir ve bu faz değişimi, kaplamalarda %3 aile %5 arasında hacim genleşmesi meydana getirmektedir. Hacimsel değişimler nedeni ile kaplamaların kullanım ömrünü azaltmaktadır.

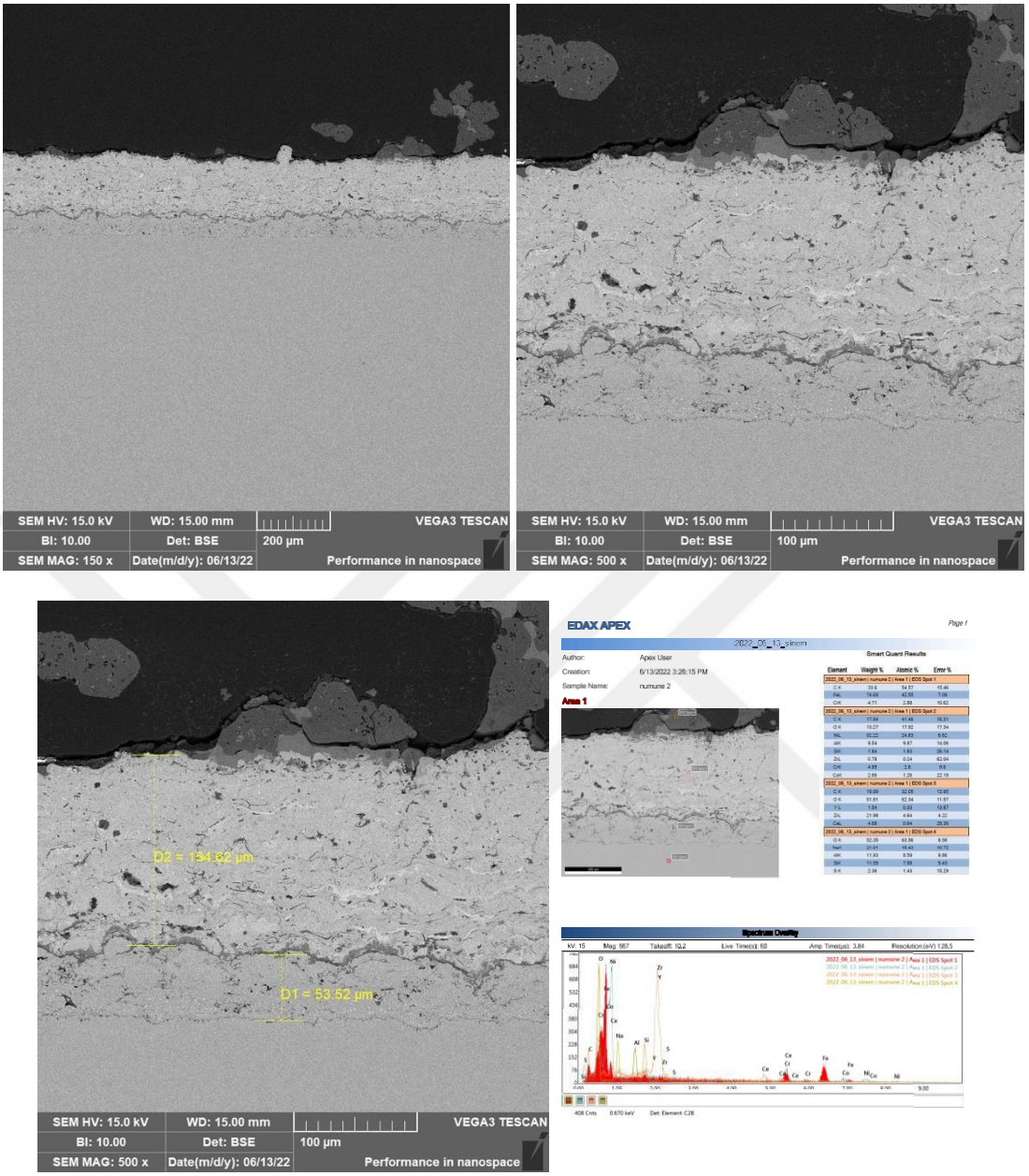
4.1.4 CMAS ve Na_2SO_4 ve V_2O_5 Tozları İlaveli Kaplamaların Sıcak Korozyon Testi Sonrası Karakterizasyonu

4.1.4.1 CMAS ve Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli kaplamaların sıcak korozyon testi sonrası mikro yapı incelemeleri

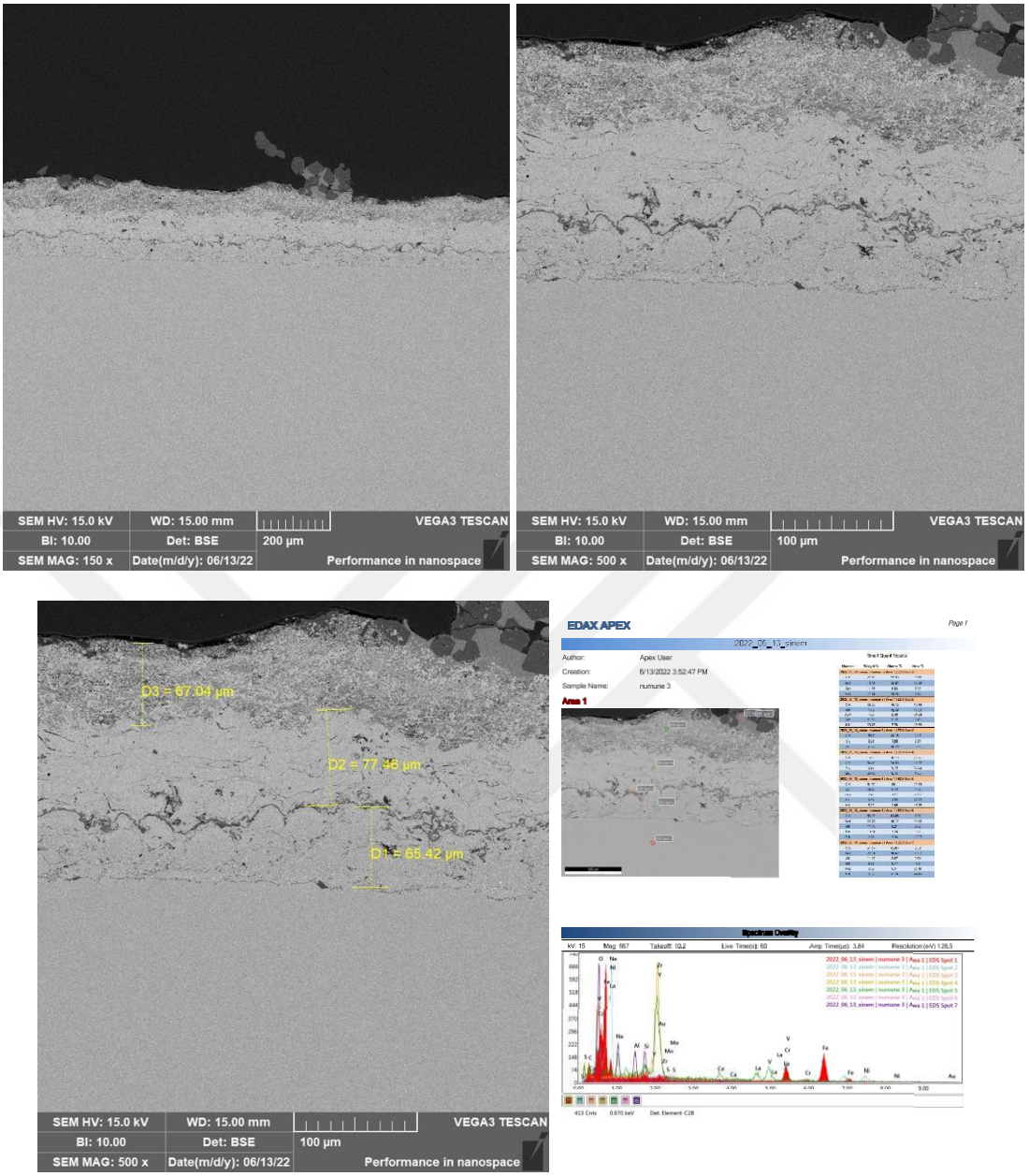
Şekil 4.22 ve Şekil 23'de CMAS ve Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli ve ısıl işlem deneyine tabi tutulan YSZ ve CYSZ katkılı termal bariyer kaplamalarının SEM görüntüleri gösterilmektedir. Her iki kaplamada da termal olarak büyüyen oksit (TGO) tabakası ve kaplamadaki gözeneklere nüfus eden camsı eriyik CMAS ve Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları görülmektedir. EDS verilerine göre bu boşluklar ve çatlaklar arasında Ca, Si ve Al gibi elementlerin varlığı CMAS'ın, V, Na gibi elementlerin varlığı ise Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozlarının kaplama içerisine nüfus ettiğini gösterilmektedir. Seramik katmanda ise üzerinde birçok noktada, CMAS ve Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları olan bölgelerde ve ısıyla büyüyen oksit bölgesi gibi çeşitli yerlerde yatay ve dikey yönde kılcal çatlaklar oluşturduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.22 1000 °C'de 3 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri



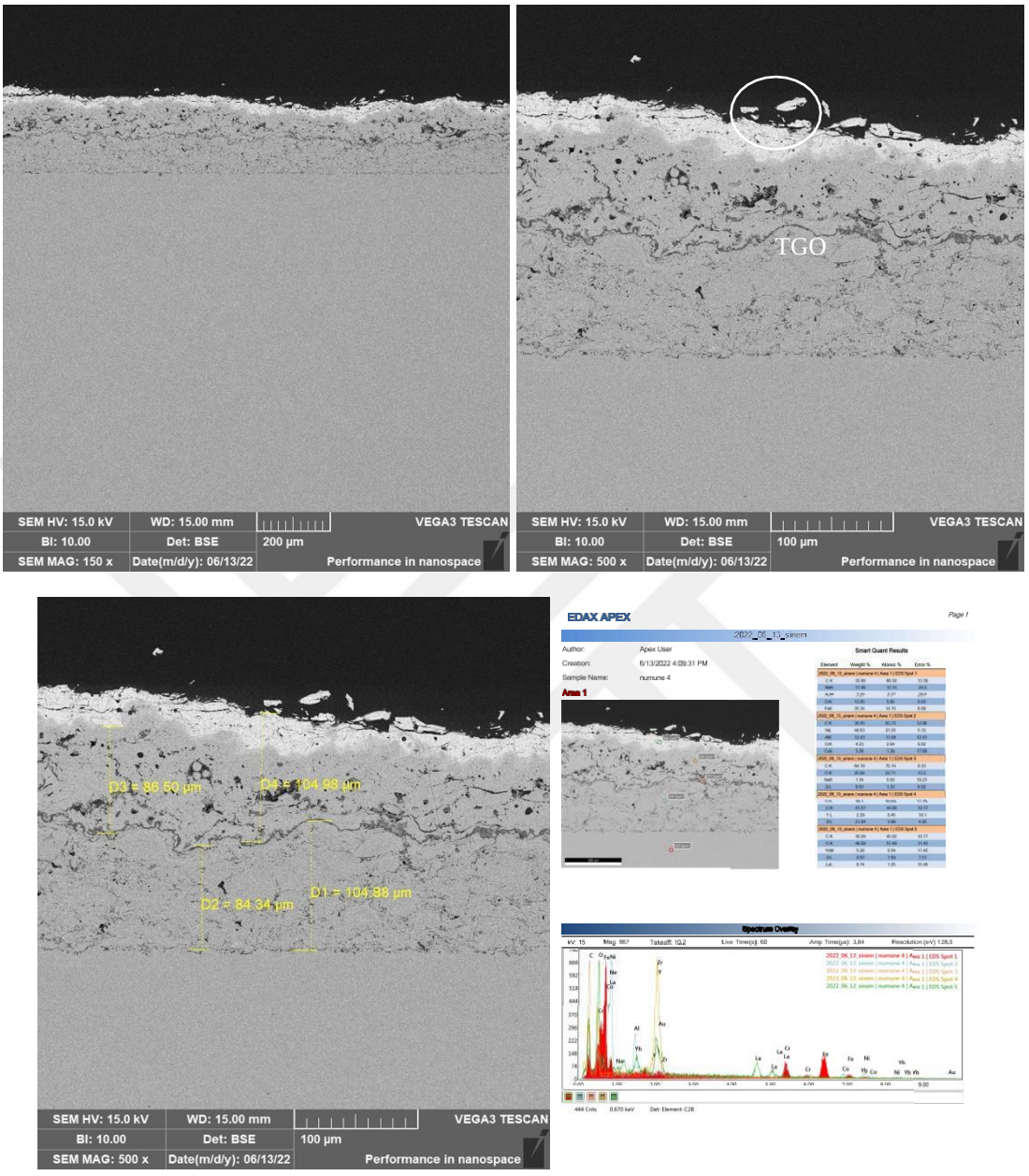
Şekil 4.23 1000 °C'de 3 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış CYSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri



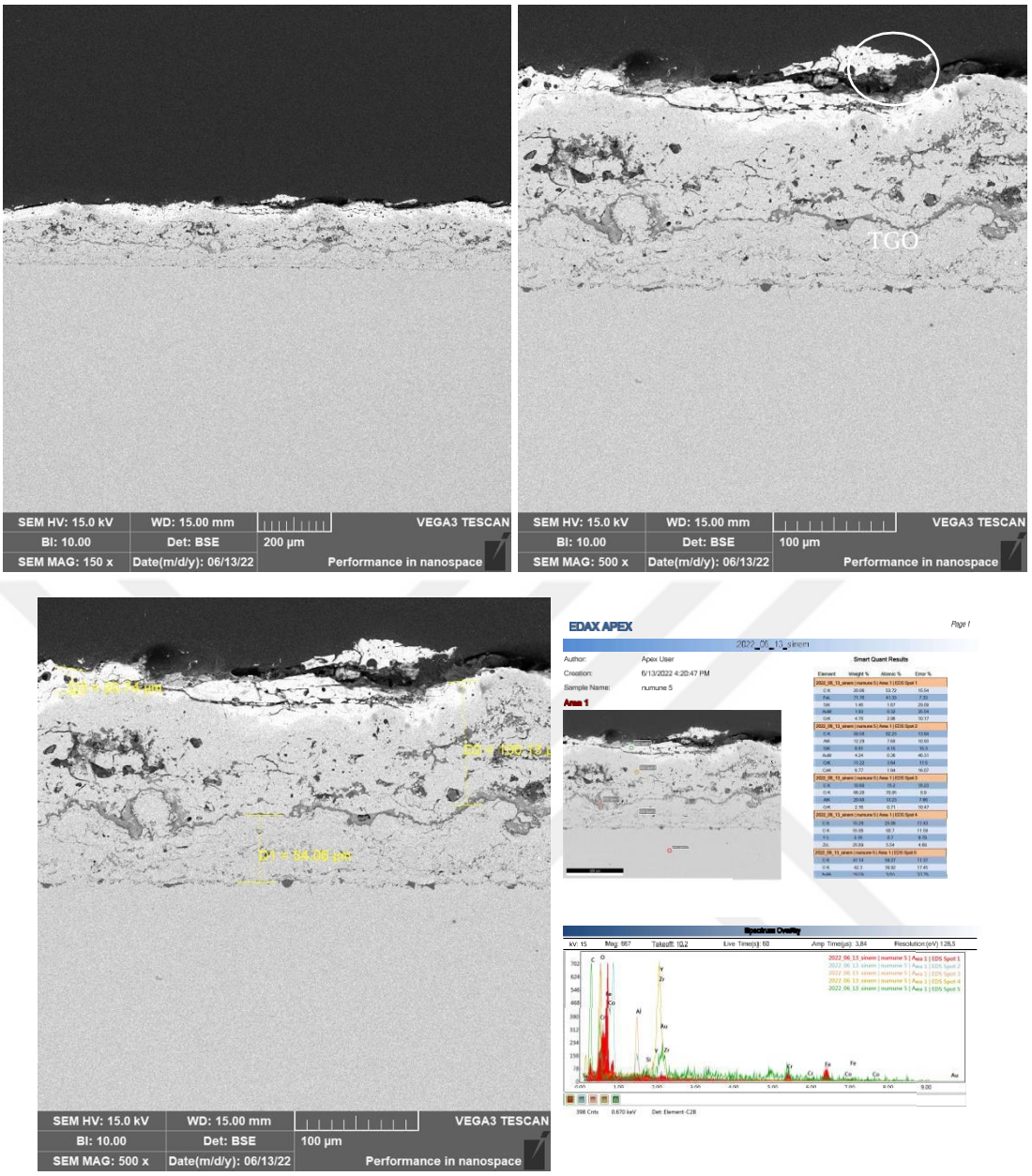
Şekil 4.24 1000 °C'de 3 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ-LZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

Şekil 4.24'de CMAS ilaveli ve termal çevrim deneyine tabi tutulan YSZ-LZ katkılı termal bariyer kaplamasının SEM görüntüsü verilmiştir. Kaplamanın SEM analizi sonucu ısı ile büyüyen (TGO) oksit tabakası belirgin bir şekilde oluşmuştur. Mikro yapıya bakıldığında CMAS ve Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları boşlukları doldurduğu ve görüntüde belirgin bir şekilde gözüken dalgalanma seramik en üst katman olan LZ katmanında kopmalar olduğunu

göstermektedir. Bağ katman kalınlığı yaklaşık 65,42 µm ve YSZ seramik üst katman kalınlığı yaklaşık 77,46 µm, LZ seramik üst katman kalınlığı yaklaşık 67 µm'dir.



Şekil 4.25 1000 °C'de 3 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ-LYZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

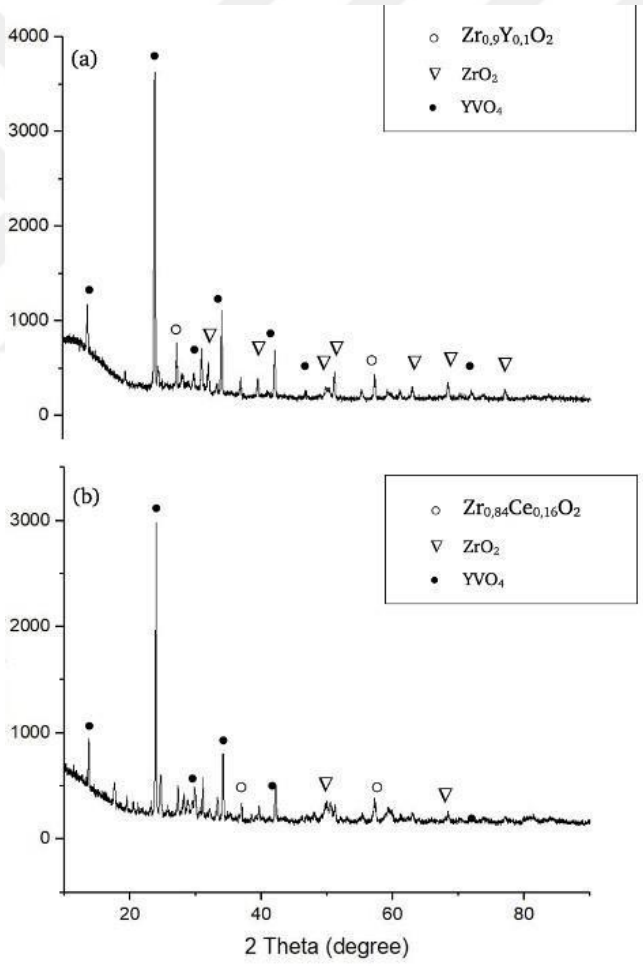


Şekil 4.26 1000 °C'de 3 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ-LGZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

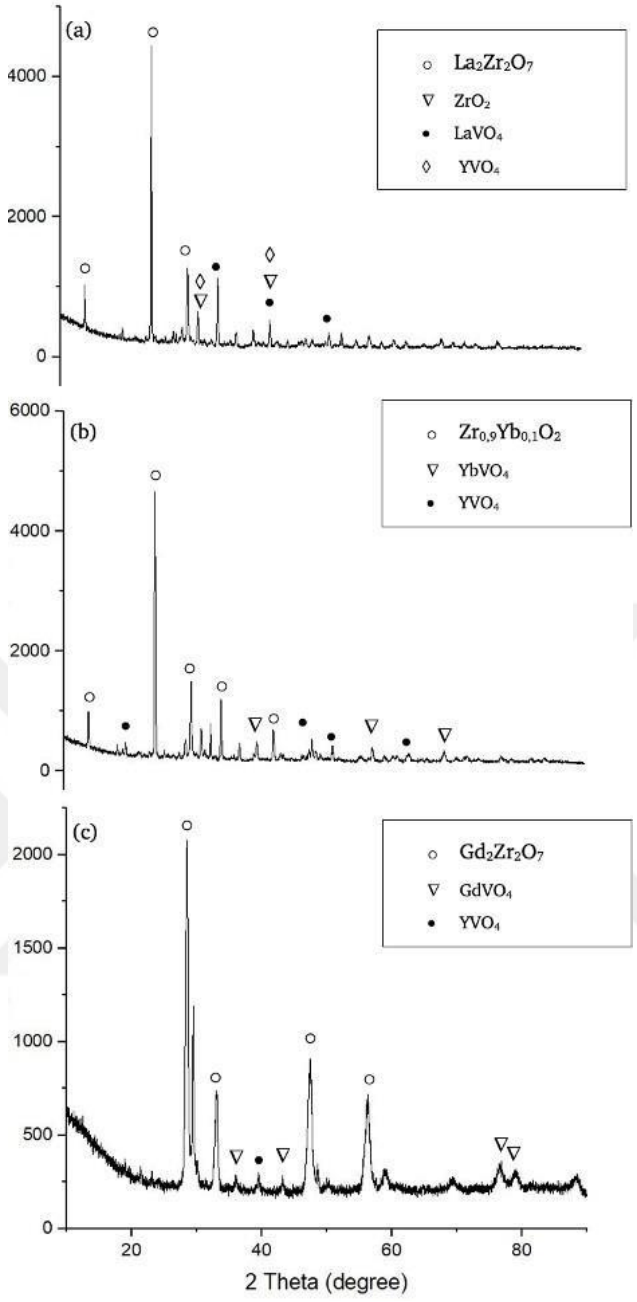
Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da 1000 °C'de 3 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ-LYZ ve YSZ-LGZ termal bariyer kaplamaların SEM görüntüleri gösterilmektedir. Her iki kaplamada da sintermelem etkisi ile mikro yapıda büyük değişimler meydana gelmiş ve porozite ve splatlar arası çatlak yoğunluğu azaldığı gözlemlenmiştir. Analiz sonucunda bağ katmanı ile seramik üst katman yapışma bölgelerinin ayrıldığı belirgin bir şekilde gözükmektedir.

4.1.4.2 CMAS ve Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli kaplamaların sıcak korozyon testi sonrası faz incelemeleri

Şekil 4.27'de YSZ ve CYSZ içerikli termal bariyer kaplama numunelerinin sıcak korozyon testleri sonrası değişen faz yapısının belirlenmesi için 3 saat sonunda sıcak korozyon testlerinin bitmesinin ardından ve sıcak korozyon testi sonrası alınmış olan XRD analizi sonuçları incelenmiştir. Sıcak korozyon öncesinde ve sonrasında gerçekleştirilen XRD analizlerindeki fazlar, YSZ ve CYSZ içerikli seramik üst kaplama ile üretilmiş olan termal bariyer kaplama sisteminde oluşan hasarın nedenini açıklamaktadır. XRD analizlerinde sıcak korozyon testleri öncesinde tamamen tetragonal fazda stabil olan zirkonyanın test sonrasında monoklinik zirkonya ve YVO_4 fazına dönüştüğü elde edilen XRD piklerinden belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.27 1000 °C'de 100 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış (a) YSZ ve (b) CYSZ katkılı TBK sisteminin XRD analizi



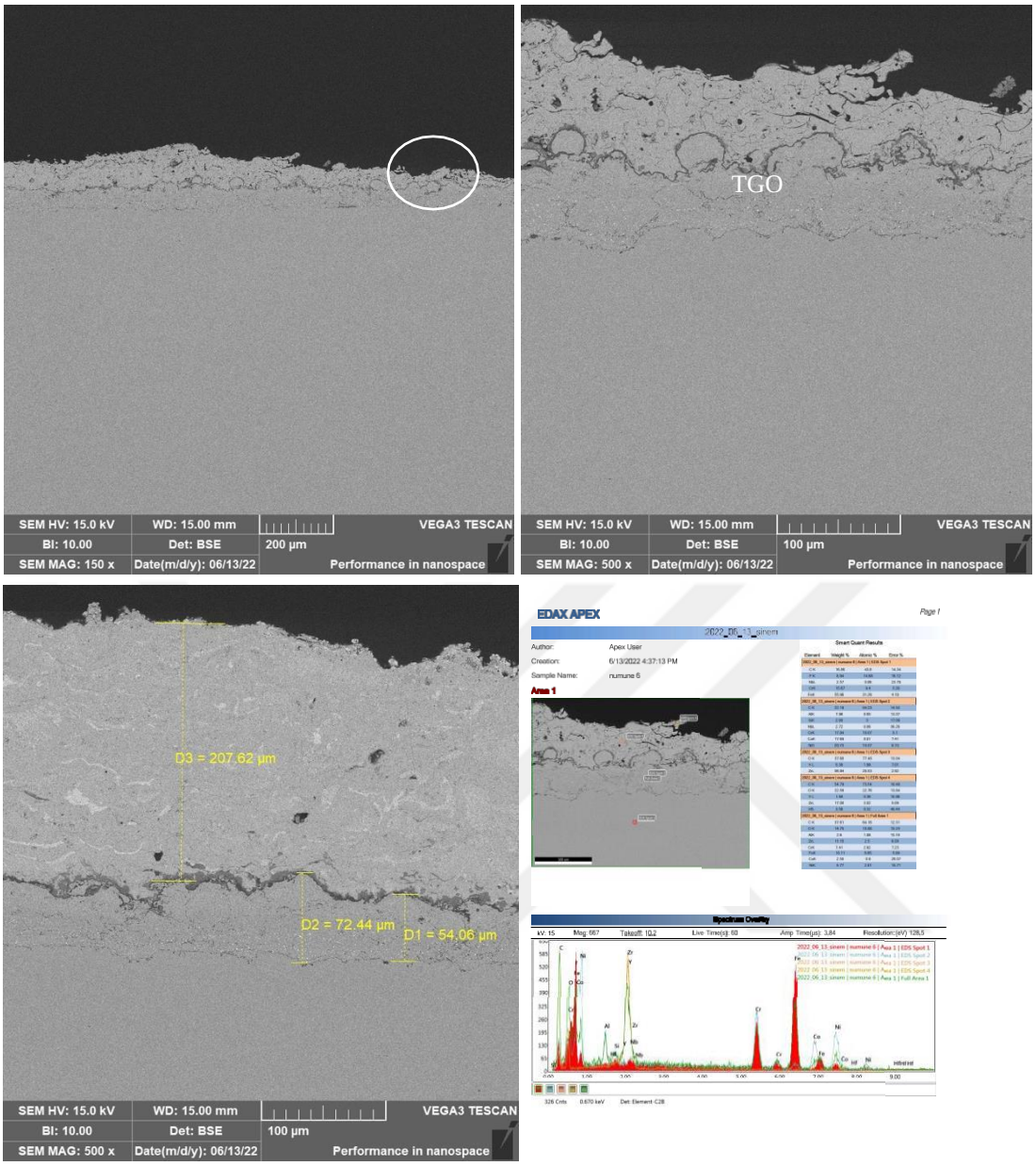
Şekil 4.28 1000 °C'de 3 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış (a) YSZ-LZ (b) YSZ-LYZ (c) YSZ-LGZ TBK sistemlerinin XRD analizi

Şekil 4.28'de YSZ-LZ, YSZ-LYZ ve YSZ-LGZ katkılı termal bariyer kaplama sisteminin 1000 °C'de 3 saat CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon testleri XRD analizi sonucu verilmiştir. Lantan esaslı katkılandırılmış kaplamalar sıcak korozyon testi sonucu monoklinik zirkonya, YVO_4, $LaVO_4$, $YbVO_4$ ve $GdVO_4$ fazlarına dönüştüğü görülmektedir. Sıcak korozyon ve CMAS etkisi ile monoklinik zirkonya fazında artış meydana gelmiştir. Düşük piklerin olması amorf yapıya geçtiğini destekler niteliktedir.

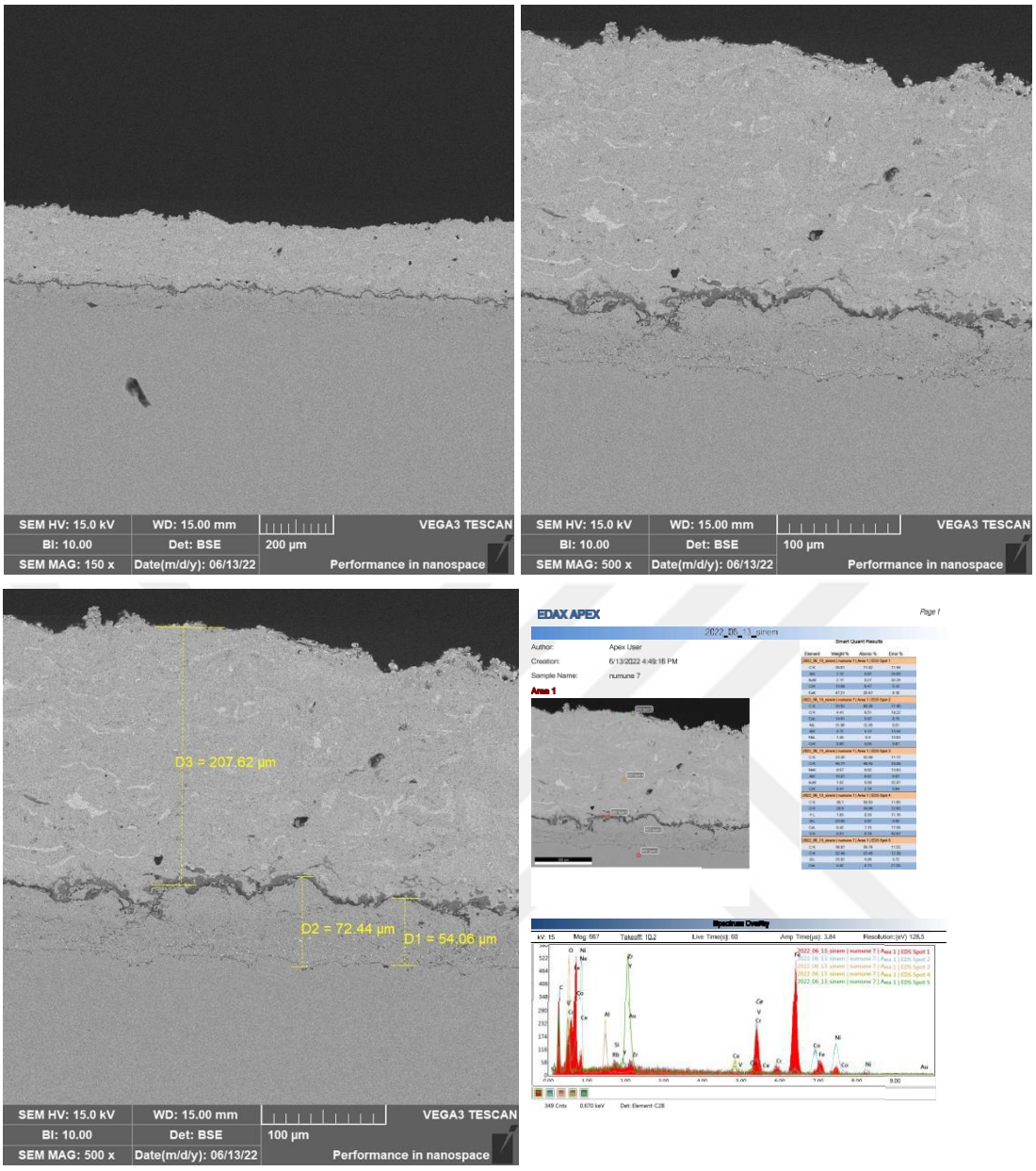
4.1.5 Na_2SO_4 ve V_2O_5 Tozları İlaveli Kaplamaların Sıcak Korozyon Testi Sonrası Karakterizasyonu

4.1.5.1 Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli kaplamaların sıcak korozyon testi sonrası mikro yapısının incelemeleri

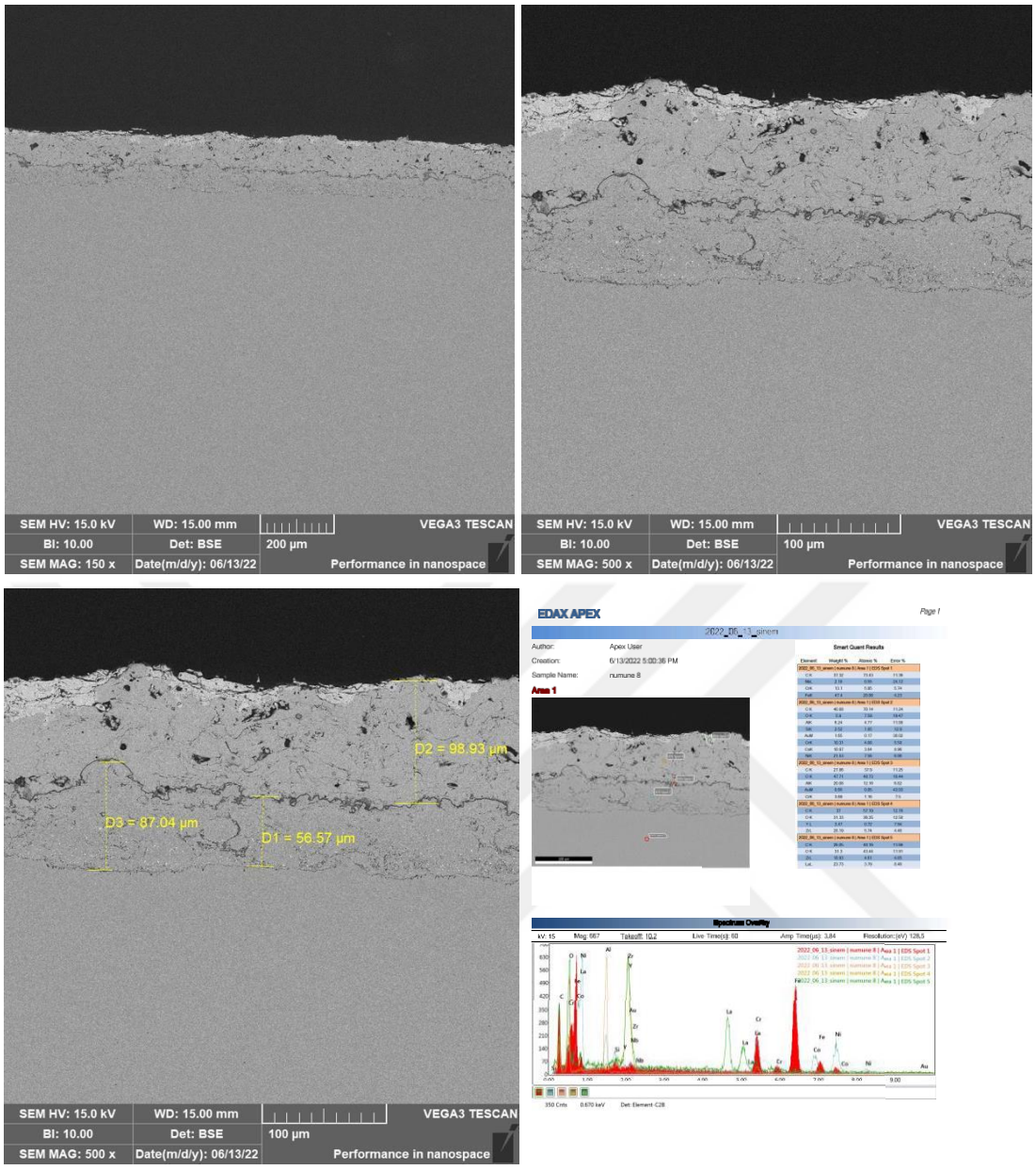
Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli 1000 °C'de 3 saat ısıl işlem deneyine tabi tutulan YSZ ve CYSZ katkılı termal bariyer kaplamalarının SEM görüntüleri gösterilmektedir. Her iki kaplamada da termal olarak büyüyen oksit (TGO) tabakası ve kaplamadaki gözeneklere nüfus eden camsı eriyik Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları görülmektedir. EDS verilerine göre bu boşluklar ve çatlaklar arasında V, Na gibi elementlerin varlığı ise Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozlarının kaplama içerisine nüfus ettiğini gösterilmektedir. Seramik katmanda ise üzerinde birçok noktada, Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları olan bölgelerde ve ısıyla büyüyen oksit bölgesi gibi çeşitli yerlerde yatay ve dikey yönde kılcal çatlaklar oluşturup seramik üst kaplamada kopmalar olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.29 1000 °C'de 3 saat Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

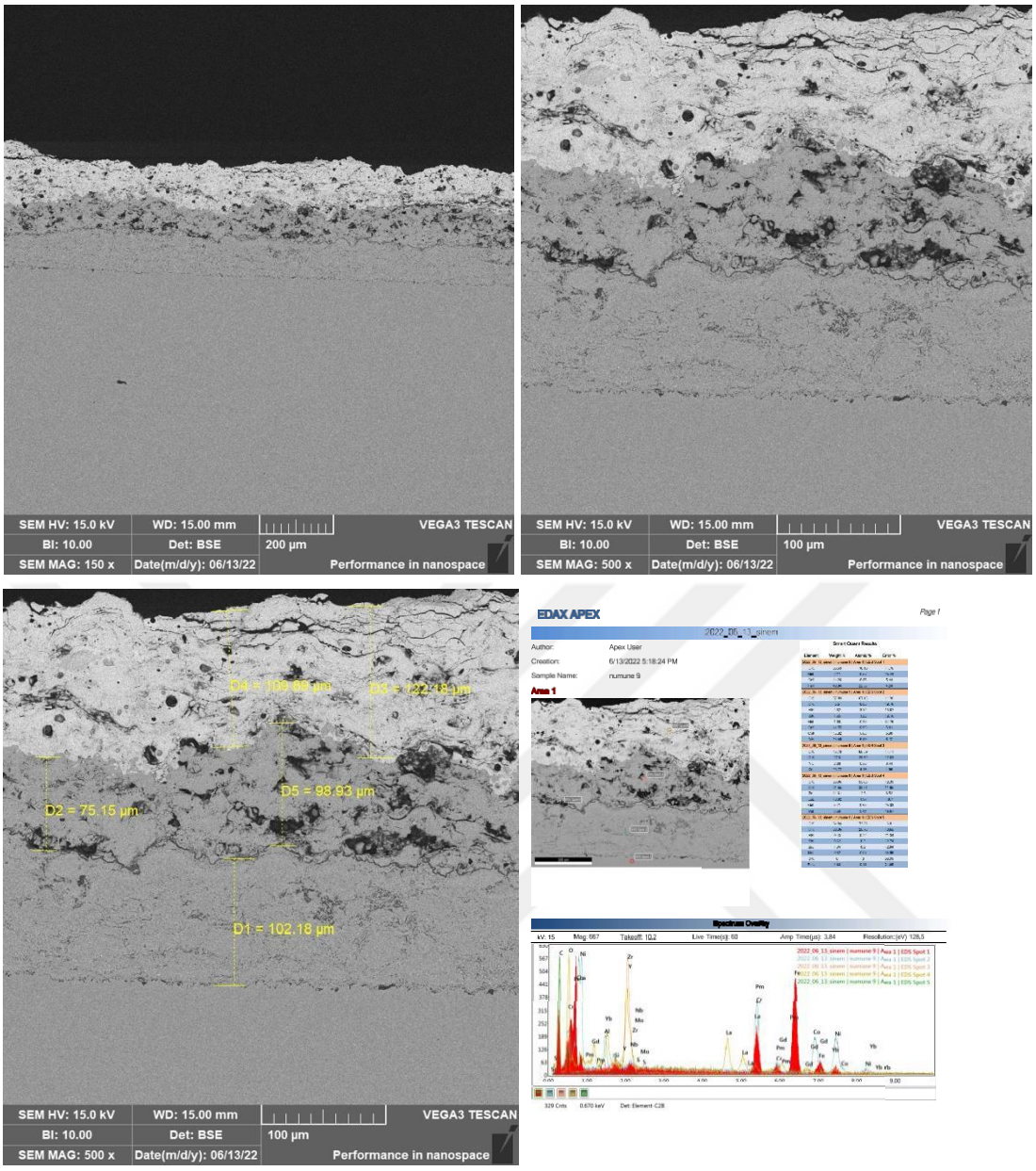


Şekil 4.30 1000 °C'de 3 saat Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış CYSZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

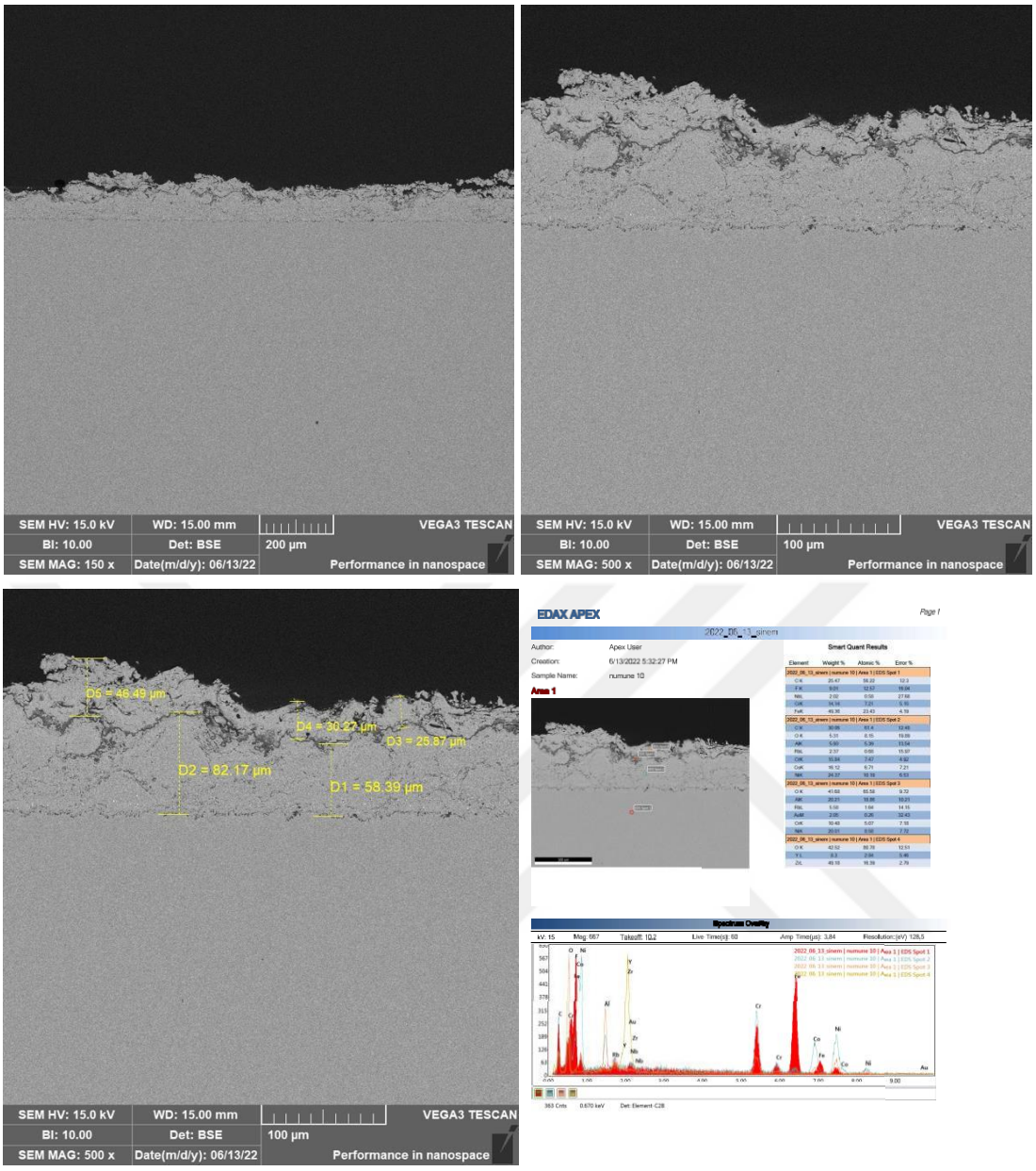


Şekil 4.31 1000 °C'de 3 saat Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ-LZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

Şekil 4.31'de Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli ve termal çevrim deneyine tabi tutulan YSZ-LZ katkılı termal bariyer kaplamasının SEM görüntüsü verilmiştir. Kaplamanın SEM analizi sonucu ısı ile büyüyen (TGO) oksit tabakası belirgin bir şekilde oluşmuştur. Mikro yapıya bakıldığında Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları boşlukları doldurduğu ve seramik en üst katman olan LZ katmanında büyük bir oranda kopmalar olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.32 1000 °C'de 3 saat Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ-LYZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

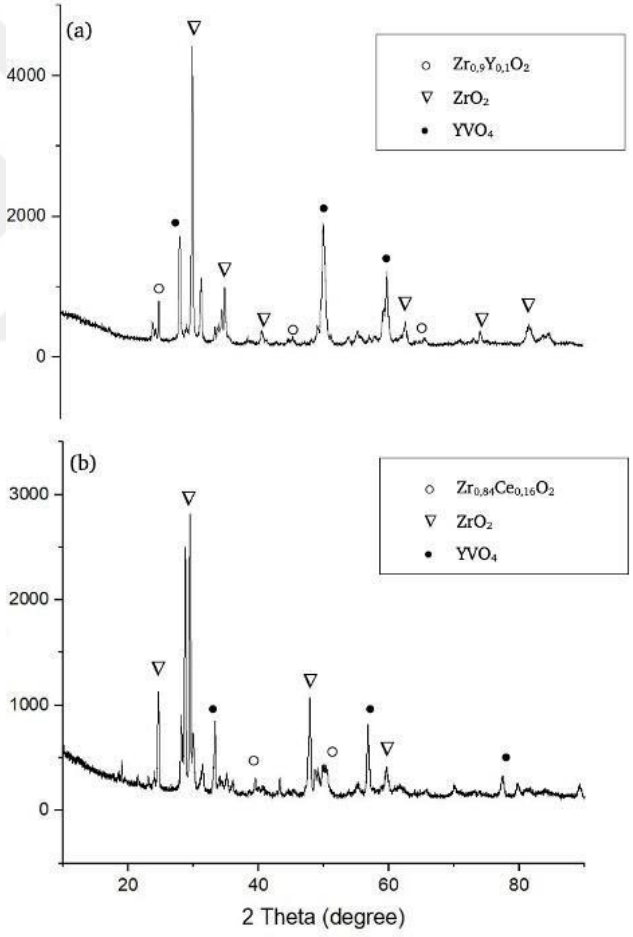


Şekil 4.33 1000 °C'de 3 saat Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ-LGZ katkılı TBK sisteminin 150x ve 500x büyütme SEM görüntüsü ve ölçümleri

Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'de 1000 °C'de 3 saat Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış YSZ-LYZ ve YSZ-LGZ termal bariyer kaplamaların SEM görüntüleri gösterilmektedir. Her iki kaplamada da sinterleme etkisi ile mikro yapıda büyük değişimler meydana gelmiş ve porozite ve splatlar arası çatlak yoğunluğu azaldığı gözlemlenmiştir. Analiz sonucunda bağ katmanı ile seramik üst katman yapışma bölgelerinin ayrıldığı belirgin bir şekilde gözükmektedir. YSZ-LYZ, YSZ-LGZ ile kıyaslandığında kaplamanın sıcak korozyona dayanımının daha yüksek olduğu anlaşılmıştır.

4.1.5.2 Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli kaplamaların sıcak korozyon testi sonrası faz incelemeleri

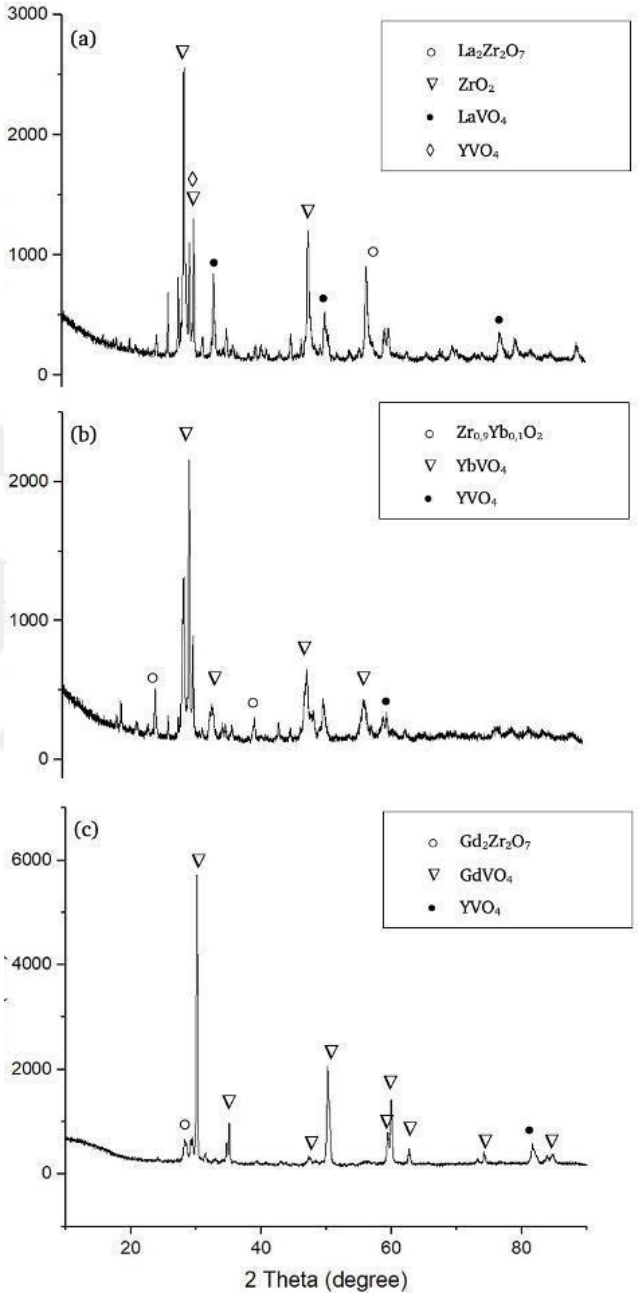
Şekil 4.34'de YSZ ve CYSZ katkılı termal bariyer kaplama numunelerinin sıcak korozyon testleri sonrası değişen faz yapısının belirlenmesi için 3 saat sonunda sıcak korozyon testlerinin bitmesinin ardından ve sıcak korozyon testi sonrası alınmış olan XRD analizi sonuçları incelenmiştir. Sıcak korozyon öncesinde ve sonrasında gerçekleştirilen XRD analizlerindeki fazlar, YSZ ve CYSZ içerikli seramik üst kaplama ile üretilmiş olan termal bariyer kaplama sisteminde oluşan hasarın nedenini açıklamaktadır. XRD analizlerinde sıcak korozyon testleri öncesinde tamamen tetragonal fazda stabil olan zirkonyanın test sonrasında monoklinik zirkonya ve YVO_4 fazına dönüştüğü elde edilen XRD piklerinden belirgin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.34 1000 °C'de 3 saat Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış (a) YSZ ve (b) CYSZ katkılı TBK sisteminin XRD analizi

Şekil 4.35'de YSZ-LZ, YSZ-LYZ ve YSZ-LGZ katkılı termal bariyer kaplama sisteminin 1000 °C'de 3 saat Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon testleri XRD analizi

sonucu verilmiştir. Lantan esaslı katkılandırılmış kaplamalar sıcak korozyon testi sonucu monoklinik zirkonya, YVO_4, $LaVO_4$, $YbVO_4$ ve $GdVO_4$ fazlarına dönüştüğü görülmektedir. Sıcak korozyon etkisi ile monoklinik zirkonya fazında artış meydana gelmiştir. Düşük piklerin olması amorf yapıya geçtiğini destekler niteliktedir.



Şekil 4.35 1000 °C'de 3 saat Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli sıcak korozyon uygulanmış (a) YSZ-LZ (b) YSZ-LYZ (c) YSZ-LGZ TBK sistemlerinin XRD analizi

5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışmasında YSZ, CYSZ ve Lantan Zirkonat YSZ esaslı termal bariyer kaplamaların üretimi amorf ve kristalin tozlar kullanılarak yapılmıştır. SEM-EDS ve XRD analizleri sonucunda aşağıda ifade edilen sonuçlar elde edilmiştir.

Bu çalışmada, AISI 321 metal altlık üzerine yüksek hızlı oksi yakıt püskürtme yöntemi ile CoNiCrAlY içerikli metalik bağ katmanı, üzerine atmosferik plazma spreyleme yöntemi ile seramik tek katmanlı numuneler ile en üst tabakaya $LaZr_2O_7$ katkılı esaslı seramik üst katmanlar kaplanmıştır. Yb ve Gd gibi nadir toprak elementlerinin katkısı ile malzemede oluşan hasarları ne kadar geciktirdiğini ve korozyon dayanımını incelemek için lantan esaslı seramik üst kaplamalar üzerine araştırma yapılmıştır.

⇒ Kristalin ve amorf fazda kullanılan tozlar ile atmosferik plazma sprey yöntemi ile üretilen YSZ, CYSZ, YSZ-LZ, YSZ-LYZ ve YSZ-LGZ seramik üst katman ile üretilen kaplamaların mikro yapı özelliklerinde porozitelerin olduğu gözlemlenmiştir.

⇒ Termal çevrim testleri sonucunda LZ'nin Yb ve Gd ile olan kompozisyonu ile mikro yapısında daha az çatlak ve boşluğa sahip olduğu görülmüştür. Böyle üretilen farklı kompozisyonlardaki termal çevrim kaplamalarda YSZ ve CYSZ esaslı termal bariyer kaplamalar yakınlık göstermektedir.

⇒ Termal çevrim testi öncesi ve sonrasında kaplamalarda XRD analizleri herhangi bir faz dönüşümü meydana gelmediği gözükmektedir. Fazların pik yükseklikleri artmıştır.

⇒ YSZ'ye ait XRD grafiği incelendiğinde termal çevrim sonrası tetragonal ve monoklinik ZrO_2 fazları bulunduğu ve faz stabilitesini koruduğunu görülmüştür. Bu durumda 1000 °C'de kaplamanın hacimsel olarak büyük değişiklikler yoktur. Lantanlı bileşiklerde herhangi bir faz dönüşümü meydana gelmediği ancak pik yüksekliğinin arttığı görülmüştür. Pik yüksekliklerinin artmasının sebebi termal çevrim testleri boyunca kaplama yapısında bulunan mikrokristallerin gelişme göstermesi, kaplama içerisinde kalan ergimemiş amorf partiküllerin kristallin hale geçmesi ve tane boyutundaki değişim sebep olmuştur.

⇒ Termal çevrim testi sonucunda oluşan hasarların sebepleri seramik üst katmanların sinterlenmesi sonucu yapıda oluşan poroziteler ve çatlak ve boşlukların mikro yapıda olması olarak görülnüştür. TGO katmanının büyümesi sonucu termal genleşme katsayısının uyumsuzluğu üst katmana doğru ilerleyen çatlakların oluşması kaplama da büyük çatlakların oluşumuna sebebiyet vermiştir.

⇒ Yapılan deneysel çalışma sonucunda lantan zirkonat esaslı termal bariyer kaplamaların farklı modifikasyonları ile YSZ'den daha iyi mekanik özelliklere sahip olabileceği görülmüştür.

⇒ 1000 °C 3 saat ısıl işleme tabi tutulmuş lantan zirkonat esaslı CMAS + Na_2SO_4 ve V_2O_5 ve sadece Na_2SO_4 ve V_2O_5 tozları ilaveli termal bariyer kaplamaların sıcak korozyon testinde en çok dayanımı gösteren YSZ-LYZ en düşük dayanımı ise YSZ-YGZ göstermiştir.

İlerleyen çalışmalarda farklı sıcaklıklar ve sürelerde, farklı sıcak korozyon tozu karışımları farklı hasar mekanizmaları uygulanarak kaplamaların kırılma yüzeyleri, kalınlıkları ve dayanımları incelenmelidir.

KAYNAKÇA

[1] X. Guo *et al.*, "Thermal properties of La 2 Zr 2 O 7 double-layer thermal barrier coatings," *Advances in Applied Ceramics*, vol. 118, no. 3, pp. 91–97, Apr. 2019, doi: 10.1080/17436753.2018.1510820.

[2] H. Zhao, X. Zhang, C. Deng, Z. Deng, and X. Chen, "Performance Evaluation and Thermal Shock Behavior of PS-PVD (Gd0.9Yb0.1)2Zr2O7/YSZ Thermal Barrier Coatings," *Coatings*, vol. 12, no. 3, Mar. 2022, doi: 10.3390/coatings12030323.

[3] G. Boissonnet, G. Bonnet, A. Pasquet, N. Bourhila, and F. Pedraza, "Evolution of thermal insulation of plasma-sprayed thermal barrier coating systems with exposure to high temperature," *J Eur Ceram Soc*, vol. 39, no. 6, pp. 2111–2121, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.01.026.

[4] M. GÖK, Ö. CİHAN, M. KARABAŞ, and İ. TEMİZER, "Investigation of Coatibility of La2Zr2O7 Based Ceramics as Thermal Barrier Coating," *Journal of the Institute of Science and Technology*, pp. 456–464, Mar. 2020, doi: 10.21597/jist.568929.

[5] B. Mousavi, M. Farvizi, M. R. Rahimipour, and W. Pan, "Comparison of the hot corrosion behavior of the LZ, CSZ and LZ/CSZ composite thermal barrier coating," *Surface and Coatings Technology*, vol. 437, p. 128324, May 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128324.

[6] G. Lyu *et al.*, "Multidisciplinary approach for investigating the hot corrosion behavior of thermal barrier coatings," *J Eur Ceram Soc*, vol. 41, no. 16, pp. 324–333, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.09.001.

[7] K. Mondal, L. Nuñez, C. M. Downey, and I. J. van Rooyen, "Thermal barrier coatings overview: Design, manufacturing, and applications in high-temperature industries," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 60, no. 17, pp. 6061–6077, May 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.1c00788.

[8] Y. Song, W. Wu, F. Xie, Y. Liu, and T. Wang, "A theoretical model for predicting residual stress generation in fabrication process of Double-Ceramic-

Layer Thermal Barrier Coating System," *PLoS ONE*, vol. 12, no. 1, Jan. 2017, doi: 10.1371/journal.pone.0169738.

[9] R. S. Parihar, S. G. Setti, and R. K. Sahu, "Recent advances in the manufacturing processes of functionally graded materials: A review," *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 25, no. 2, pp. 309–336, Mar. 2018, doi: 10.1515/secm-2015-0395.

[10] S. T. Vagge and S. Ghogare, "Thermal barrier coatings: Review," *Materials Today: Proceedings*, vol. 56, pp. 1201–1216, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.11.170.

[11] C. Jiang, E. H. Jordan, A. B. Harris, M. Gell, and J. Roth, "Double-Layer Gadolinium Zirconate/Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Deposited by the Solution Precursor Plasma Spray Process," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 24, no. 6, pp. 895–906, Aug. 2015, doi: 10.1007/s11666-015-0283-6.

[12] A. K. Saini, D. Das, and M. K. Pathak, "Thermal barrier coatings - Applications, stability and longevity aspects," in *Procedia Engineering*, 2012, vol. 38, pp. 3173–3179. doi: 10.1016/j.proeng.2012.06.368.

[13] M. Martena, D. Botto, P. Fino, S. Sabbadini, M. M. Gola, and C. Badini, "Modelling of TBC system failure: Stress distribution as a function of TGO thickness and thermal expansion mismatch," *Engineering Failure Analysis*, vol. 13, no. 3 SPEC. ISS., pp. 409–426, 2006, doi: 10.1016/j.engfailanal.2004.12.027.

[14] S. A. A. Jude, J. T. W. Jappes, and M. Adamkhan, "Thermal barrier coatings for high-temperature application on superalloy substrates - A review," *Materials Today: Proceedings*, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.12.223.

[15] D. R. Clarke, M. Oechsner, and N. P. Padture, "Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines," *MRS Bulletin*, vol. 37, no. 10, pp. 891–898, Oct. 2012, doi: 10.1557/mrs.2012.232.

[16] Al *et al.*, "Ceramic thermal barrier coating materials," *Thermal barrier coatings*, pp. 25–52, 2013, doi: 10.7(2931273.

[17] X. Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoever, “Ceramic materials for thermal barrier coatings,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 24, no. 1, pp. 1–10, 2004, doi: 10.1016/S0955-2219(03)00129-8.

[18] L. Guo, H. Guo, H. Peng, and S. Gong, “Thermophysical properties of Yb2O3 doped Gd2Zr2O7 and thermal cycling durability of (Gd0.9Yb0.1)2Zr2O7/YSZ thermal barrier coatings,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 34, no. 5, pp. 1255–1263, May 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.035.

[19] R. Vaßen, E. Bakan, D. E. Mack, and O. Guillon, “A Perspective on Thermally Sprayed Thermal Barrier Coatings: Current Status and Trends,” *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 31, no. 4, pp. 685–698, Apr. 2022, doi: 10.1007/s11666-022-01330-2.

[20] J. Yu, H. Zhao, S. Tao, X. Zhou, and C. Ding, “Thermal conductivity of plasma sprayed Sm2Zr2O7 coatings,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 30, no. 3, pp. 799–804, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.09.010.

[21] R. Vaßen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack, and D. Stöver, “Overview on advanced thermal barrier coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 4, pp. 938–942, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.151.

[22] S. Sampath, U. Schulz, M. O. Jarligo, and S. Kuroda, “Processing science of advanced thermal-barrier systems,” *MRS Bulletin*, vol. 37, no. 10, pp. 903–910, Oct. 2012, doi: 10.1557/mrs.2012.233.

[23] H. R. Salimijazi, T. W. Coyle, and J. Mostaghimi, “Titanium: Recent Developments Overview Near-net Shape Component Mandrel Removal Mandrel Preparation Deposition Process Vacuum Plasma Spraying: A New Concept for Manufacturing Ti-6Al-4V Structures,” 2006.

[24] E. J. Young, E. Mateeva, J. J. Moore, B. Mishra, and M. Loch, “Low pressure plasma spray coatings,” 2000.

[25] P. Fauchais, M. Vardelle, A. Vardelle, and S. Goutier, “What Do We Know, What are the Current Limitations of Suspension Plasma Spraying?,” *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 24, no. 7. Springer New York LLC, pp. 1120–1129, Oct. 01, 2015. doi: 10.1007/s11666-015-0286-3.

[26] D. Tejero-Martin, M. Rezvani Rad, A. McDonald, and T. Hussain, “Beyond Traditional Coatings: A Review on Thermal-Sprayed Functional and Smart Coatings,” *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 28, no. 4. Springer New York LLC, pp. 598–644, Apr. 17, 2019. doi: 10.1007/s11666-019-00857-1.

[27] S. Sampath, U. Schulz, M. O. Jarligo, and S. Kuroda, “Processing science of advanced thermal-barrier systems,” *MRS Bulletin*, vol. 37, no. 10, pp. 903–910, Oct. 2012, doi: 10.1557/mrs.2012.233.

[28] N. S. Mbugua, M. Kang, Y. Zhang, N. J. Ndiithi, G. v. Bertrand, and L. Yao, “Electrochemical deposition of Ni, NiCo Alloy and NiCo-ceramic composite coatings-A critical review,” *Materials*, vol. 13, no. 16. MDPI AG, Aug. 01, 2020. doi: 10.3390/MA13163475.

[29] S. Hu *et al.*, “Alternating Current Electrophoretic Deposition of Gadolinium Doped Ceria onto Yttrium Stabilized Zirconia: A Study of the Mechanism,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 12, no. 9, pp. 11126–11134, Mar. 2020, doi: 10.1021/acsami.9b17504.

[30] J. Shi, T. Zhang, B. Sun, B. Wang, X. Zhang, and L. Song, “Isothermal oxidation and TGO growth behavior of NiCoCrAlY-YSZ thermal barrier coatings on a Ni-based superalloy,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 844, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156093.

[31] M. S. Ali, S. Song, and P. Xiao, “Degradation of thermal barrier coatings due to thermal cycling up to 1150 • C,” 1000.

[32] W. Uczak de Goes, N. Markocsan, M. Gupta, R. Vaßen, T. Matsushita, and K. Illkova, “Thermal barrier coatings with novel architectures for diesel engine applications,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 396, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125950.

[33] T. M. Yonushonis, “Overview of Thermal Barrier Coatings in Diesel Engines,” 1997.

[34] G. Mauer, L. Du, and R. Vaßen, “Atmospheric Plasma Spraying of Single Phase Lanthanum Zirconate Thermal Barrier Coatings with Optimized Porosity,” *Coatings*, vol. 6, no. 4, p. 49, Oct. 2016, doi: 10.3390/coatings6040049.

[35] X. Cao and F. Jülich, “Development of New Thermal Barrier Coating Materials for Gas Turbines.”

[36] J. Liu, L. Zhang, Q. Liu, L. Cheng, and Y. Wang, “Calcium-magnesium-aluminosilicate corrosion behaviors of rare-earth disilicates at 1400°C,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 33, no. 15–16, pp. 3419–3428, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.030.

[37] M. H. Vidal-Setif, N. Chellah, C. Rio, C. Sanchez, and O. Lavigne, “Calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) degradation of EB-PVD thermal barrier coatings: Characterization of CMAS damage on ex-service high pressure blade TBCs,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 208, pp. 39–45, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.07.074.

[38] J. Wu, H. bo Guo, Y. zhi Gao, and S. kai Gong, “Microstructure and thermo-physical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits,” *J Eur Ceram Soc*, vol. 31, no. 10, pp. 1881–1888, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.006.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. S. ŞAMİ, B. BİROL, ‘Farklı Ortam Koşullarının Termal Bariyer Kaplama Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi’, 7. Uluslararası Mühendislik ve Teknoloji Yönetimi Kongresi, Nisan 2022