

FARKLI KOMPOZİSYONLARA SAHİP TERMAL BARİYER KAPLAMA (TBC) SİSTEMLERİNDE OLUŞAN SICAK KOROZYON VE CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Yasin ÖZGÜRLÜK

2020 DOKTORA TEZİ METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI

FARKLI KOMPOZİSYONLARA SAHİP TERMAL BARİYER KAPLAMA (TBC) SİSTEMLERİNDE OLUŞAN SICAK KOROZYON VE CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Yasin ÖZGÜRLÜK

T.C.

Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi Olarak Hazırlanmıştır

> Tez Danışmanı Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI

> > KARABÜK Temmuz 2020

Yasin ÖZGÜRLÜK tarafından hazırlanan "FARKLI KOMPOZİSYONLARA SAHİP TERMAL BARİYER KAPLAMA (TBC) SİSTEMLERİNDE OLUŞAN SICAK KOROZYON VE CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) ETKİSİNİN İNCELENMESİ" başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI	
Tez Danışmanı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı	
Doç. Dr. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI	
İkinci Danışman, Bartın Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Müheno	lisliği ABD

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir. 09/07/2020

<u>Ünvanı,</u>	Adı SOYADI (Kurumu)	<u>İmzası</u>
Başkan	: Prof. Dr. Mesut UYANER (NEÜ)	
Üye	: Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI (KBÜ)	
Üye	: Doç. Dr. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI (BÜ)	
Üye	: Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK (BÜ)	
Üye	: Prof. Dr. Mustafa ACARER (SÜ)	
Üye	: Prof. Dr. Yavuz SUN (KBÜ)	
Üye	: Dr. Öğr. Üyesi Harun ÇUĞ (KBÜ)	
		//2020

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

"Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim."

Yasin ÖZGÜRLÜK

ÖZET

Doktora Tezi

FARKLI KOMPOZİSYONLARA SAHİP TERMAL BARİYER KAPLAMA (TBC) SİSTEMLERİNDE OLUŞAN SICAK KOROZYON VE CaO-MgO-Al2O3-SiO2 (CMAS) ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Yasin ÖZGÜRLÜK

Karabük Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI Doç. Dr. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI Temmuz 2020, 288 sayfa

Termal bariyer kaplamalar (TBCs), gaz türbin motorlarının türbin bıçak ve kanatçıkları gibi sıcak bölge komponentlerinin altlık malzeme sıcaklığını düşürerek daha uzun süre servis ömrü elde edilmesi amacıyla havacılık endüstrisinde yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. TBC sistemlerinin geliştirilmesinde farklı içeriğe sahip malzeme kombinasyonları ve farklı üretim yöntemleri tercih edilmektedir. Son yıllarda özellikle nadir toprak elementlerinden elde edilen seramik üst kaplama malzemeleri, TBC sistemlerinin geliştirilmesinde önemli rol oynamaktadır. Metalik bağ kaplama tabakasının üretilmesinde ise diğer termal sprey kaplama proseslerine göre daha yüksek yapışma mukavemetine sahip, daha yoğun, daha az oksit ve porozite içeriğine sahip kaplamaların elde edildiği soğuk gaz dinamik sprey (CGDS) tekniğine olan ilgi araştırmacılar ve endüstriyel kullanıcılar tarafından her geçen gün artış göster-

mektedir. Elektron ışınıyla fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) tekniğinin sahip olduğu kolonsal yapı ve bu yapının beraberinde getirdiği kolonlar arası yüksek yapışma ve uzun çevrimlerde kullanım ömrüne sahip olması seramik üst kaplama yapısında atmosferik plazma sprey (APS) tekniğine göre endüstriyel olarak kullanımda tercih edilmesini sağlamıştır. Bu çalışmada, Inconel-718 nikel esaslı süper alaşım altlık malzemesi üzerine CGDS yöntemi kullanılarak CoNiCrAlY içeriğine sahip metalik bağ kaplamaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen metalik bağ kaplamaların üzerine ise, EB-PVD tekniği kullanılarak YSZ, Gd₂Zr₂O₇ (GZ), La₂Zr₂O₇ (LZ), YSZ/GZ ve YSZ/LZ seramik esaslı tek ve çift tabakalı üst kaplamaların biriktirilmesi sağlanmıştır. Farklı içerik ve kompozisyonlara sahip olarak üretilen TBC sistemleri 1000 °C' de Na₂SO₄ ve V₂O₅ tozları kullanılarak 5' er saatlik çevrim süreçlerinde gerçekleşen sıcak korozyon testlerine ve 1225 °C' de vermikülit tozları kullanılarak izotermal olarak 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 ve 32'şer saatlik çevrim süreçlerinde gerçekleşen CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) testlerine tabi tutulmuştur. Gerçekleştirilen sıcak korozyon ve CMAS testleri öncesi ve sonrasında TBC sistemlerinin mikroyapısal ve mekaniksel özellikleri ileri karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Anahtar Sözcükler : Termal bariyer kaplama (TBC), sıcak korozyon, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS), Na₂SO₄, V₂O₅, vermikülit, soğuk gaz dinamik sprey (CGDS) tekniği, elektron ışını ile fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) tekniği, CoNiCrAlY, yitriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ), Gd₂Zr₂O₇ (GZ), La₂Zr₂O₇ (LZ), YSZ/GZ, YSZ/LZ.

Bilim Kodu : 91510

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF HOT CORROSION AND CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) EFFECT ON THERMAL BARRIER COATING (TBC) SYSTEMS WITH DIFFERENT COMPOSITIONS

Yasin ÖZGÜRLÜK

Karabük University Institute of Graduate Programs Department of Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisor: Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI Assoc. Prof. Dr. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI July 2020, 288 pages

Thermal barrier coatings (TBCs) have been widely used in the aviation industry to achieve a longer service life of hot zone components, such as turbine blades and fins of gas turbine engines, by reducing the substrate material temperature. Various production methods and different material combinations are preferred in the development of TBC systems. Ceramic topcoat materials obtained from rare earth elements especially play an important role in the development of TBC systems. Using cold gas dynamic spray (CGDS) technique, which results in coatings with higher adhesion strength and density, lower oxide, and porosity content, in the production of the metallic bond coat layer draws more attention from researchers and industry. Having a columnar structure -and along with this structure- having high adhesion between columns and a lifetime with long cycles make the electron beam physical va-

por deposition (EB-PVD) technique preferred for industrial production of the ceramic topcoat structure, compared to the atmospheric plasma spray (APS) technique. In this study, metallic bond coatings with CoNiCrAlY content were produced on the Inconel-718 nickel-based superalloy substrate material using the CGDS method. YSZ, Gd₂Zr₂O₇ (GZ), La₂Zr₂O₇ (LZ), YSZ/GZ ve YSZ/LZ ceramic-based single and double layer top coatings were deposited on the produced metallic bond coatings by using EB-PVD technique. TBC systems produced with different contents and their compositions have been subjected to hot corrosion tests at 1000 °C which were carried out in 5-hour cycle processes using Na₂SO₄ and V₂O₅ powders. Additionally, TBCs were subjected to isothermal CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) tests which took place in cycles of 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 and 32 hours at 1225 ° C, using vermiculite powders. Microstructural and mechanical properties of TBC systems were examined before and after the hot corrosion and CMAS tests, using advanced characterization techniques. Damage and damage mechanisms of TBC systems occurring under the service conditions have been evaluated in detail, based on each other and current literature.

Key Word : Thermal barrier coating (TBC), hot corrosion, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS), Na₂SO₄,V₂O₅, vermiculite, cold gas dynamic spray (CGDS) technique, electron beam physical vapor deposition (EB-PVD) technique, CoNiCrAlY, yttriastabilized zirconia (YSZ), Gd₂Zr₂O₇ (GZ), La₂Zr₂O₇ (LZ), YSZ/GZ, YSZ/LZ.

Science Code : 91510

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının gerçekleştirilmesi için yapılan planlamada, araştırmada ve yürütülmesinde maddi ve manevi destekleri esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren danışman hocalarım Prof. Dr. Hayrettin AHLATCI ve Doç Dr. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezin deneysel sürecinde ve karakterizasyon işlemlerinde emeğini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Memik Bünyamin ÜZÜMCÜ, Arş. Gör. Sefa Emre SÜNBÜL, Arş. Gör. Dr. Kadir Mert DÖLEKER, Arş. Gör. Mecit Öge, Öğr. Gör. Halil EŞGİN, Öğr. Gör. İbrahim ÇALIŞ, Öğr. Gör. Volkan Murat YILMAZ, Yüksek Mühendis Okan ODABAŞ ve Durdu Ahmet ARIK'a teşekkürü bir borç bilirim. Bu tez çalışması 113R049 kodlu TÜBİTAK projesi tarafından, KBÜBAP-17-DR-259 kodlu Karabük Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü projesi tarafından finansal olarak desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı her iki kuruma da teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak değerli babam Murat ÖZGÜRLÜK'e, sevgili eşim Özge ÖZGÜRLÜK'e, ve çocuklarıma manevi destekleri, sabırları ve tüm göstermiş oldukları fedakârlıkları için tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	XXV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxvii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	5
TERMAL BARİYER KAPLAMA (TBC) SİSTEMLERİ	5
2.1. TBC SİSTEMİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ	6
2.2. TBC SİSTEMİNİN BİLEŞENLERİ	7
2.2.1. Süper Alaşım Altlık Malzeme	7
2.2.2. Metalik Bağ Kaplama	15
2.2.3. Seramik Üst Kaplama	19
2.2.1.1. Yitria ile Stabilize Edilmiş Zirkonya (YSZ)	20
2.2.1.2. Yeni Nesil TBC Malzemeleri	
2.2.4. Isıl Olarak Büyüyen Oksit (TGO) Tabakası	31
BÖLÜM 3	32
TERMAL BARİYER KAPLAMA (TBC) ÜRETİM YÖNTEMLERİ	32
3.1. TERMAL SPREY KAPLAMA YÖNTEMLERİ	32
3.1.1. Alev Sprey Kaplama Yöntemi	35
3.1.2. Ark Sprey Kaplama Yöntemi	

3.1.3. Atmosferik Plazma Sprey (APS) Kaplama Yöntemi	36
3.1.4. Detanosyon Tabancası (D-gun) Kaplama Yöntemi	40
3.1.5. Çözeltili Plazma Sprey (SPPS) Kaplama Yöntemi	41
3.1.6. Yüksek Hızlı Oksi Yakıt (HVOF) Kaplama Yöntemi	46
3.1.7. Soğuk Gaz Dinamik Sprey (CGDS) Kaplama Yöntemi	48
3.1.7.1. CGDS Kaplama Yönteminin Çalışma Prensibi	48
3.1.7.2. CGDS Kaplama Yönteminin Avantajları	52
3.1.7.3. CGDS Kaplama Yönteminin Kullanım Alanları	52
3.2. ELEKTRON IŞINIYLA FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (EB-PVD) YÖNTEMİ	53
BÖLÜM 4	56
TERMAL BARİYER KAPLAMALARDA GÖRÜLEN HASAR MEKANİZMALARI	56
4.1. GERİLME OLUŞUMU KAYNAKLI HASARLAR	57
4.2. BAĞ KAPLAMADA MEYDANA GELEN YÜKSEK SICAKLIK OKSİDASYON HASARLARI	58
4.3. SİNTERLEŞME ETKİSİ SONUCUNDA MEYDANA GELEN HASAR OLUŞUMLARI	58
4.4. PARTİKÜL ETKİSİ VE EROZYON HASARLARI	59
4.5. SICAKLIK GRADYANI ESASLI OLUŞAN HASARLAR	59
4.6. SICAK KOROZYON HASARI	60
4.6.1. Tip I Sıcak Korozyon (Yüksek Sıcaklık Sıcak Korozyonu)	62
4.6.2. Tip II Sıcak Korozyon (Düşük Sıcaklık Sıcak Korozyonu)	63
4.7. CaO-Al ₂ O ₃ -MgO-SiO ₂ (CMAS) ETKİSİ İLE OLUŞAN HASARLAR	64
BÖLÜM 5	67
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	67
5.1. SÜPER ALAŞIM ALTLIK MALZEMENİN ELDE EDİLMESİ, HAZIRLANMASI VE KOMPOZİSYONU	67
5.2. METALİK BAĞ KAPLAMA MALZEMESİNİN KARAKTERİZASYO VE KİMYASAL BİLEŞİMİ	NU 69
5.3. CoNiCrAlY İÇERİKLİ METALİK BAĞ KAPLAMA ÜRETİMİ	72
5.3.1. CGDS Kaplama Yöntemiyle Üretilen Metalik Bağ Kaplamalar	72

5.4. FARKLI KOMPOZİSYONLARA SAHİP SERAMİK ÜST
KAPLAMALARIN URETIMI
5.4.1. Seramik Ust Kaplama Malzemelerinin Ingot Uretimleri
5.4.2. Farklı Kompozisyonlardaki Seramik Üst Kaplamaların Üretimi
5.5. ÜRETİLEN METALİK BAĞ VE SERAMİK ÜST KAPLAMALARA AİT POROZİTE, PÜRÜZLÜLÜK VE SERTLİK ÖLÇÜMLERİ76
5.6. SICAK KOROZYON TOZLARININ HAZIRLANIŞI VE SICAK KOROZYON TESTLERİ
5.7. CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ /VERMİKÜLİT (CMAS/VM) KOROZYON TOZLARININ HAZIRLANIŞI VE CMAS KOROZYON TESTLERİ78
5.8. ÜRETİLEN METALİK BAĞ VE SERAMİK ÜST KAPLAMALARIN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYON SÜRECİ
BÖLÜM 6
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA
6.1. CGDS YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN CoNiCrAIY İÇERİKLİ METALİK BAĞ KAPLAMALARIN İNCELENMESİ81
6.2. EB-PVD YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN SERAMİK ÜST KAPLAMA VE ÜRETİLEN TBC SİSTEMLERİNİN İNCELENMESİ
6.2.1.EB-PVD Yöntemiyle ZrO ₂ +Y ₂ O ₃ (YSZ) İçerikli Seramik Üst Kaplaması Üretilen TBC Sisteminin Mikroyapısal Olarak İncelenmesi
6.2.2.EB-PVD Yöntemiyle Gd ₂ Zr ₂ O ₇ (GZ) İçerikli Seramik Üst Kaplaması Üretilen TBC Sisteminin Mikroyapısal Olarak İncelenmesi
6.2.3.EB-PVD Yöntemiyle La2Zr2O7 (LZ) İçerikli Seramik Üst Kaplaması Üretilen TBC Sisteminin Mikroyapısal Olarak İncelenmesi
6.2.4.EB-PVD Yöntemiyle YSZ/Gd ₂ Zr ₂ O ₇ (YSZ/GZ) İçerikli Seramik Üst Kaplaması Üretilen TBC Sisteminin Mikroyapısal Olarak İncelenmesi 92
6.2.5.EB-PVD Yöntemiyle YSZ/La ₂ Zr ₂ O ₇ (LZ) İçerikli Seramik Üst Kaplaması Üretilen TBC Sisteminin Mikroyapısal Olarak İncelenmesi 96
6.3. EB-PVD YÖNTEMİYLE SERAMİK ÜST KAPLAMALARI ÜRETİLMİŞ TBC SİSTEMLERİNİN 1000 °C'DE SICAK KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ99
6.3.1. YSZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1000 °C'de Sıcak Korozyon Testi Sonuçları100
6.3.2.GZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1000°C'de Sıcak Korozyon Testi Sonuçları106
6.3.3. YSZ/GZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1000 °C'de Sıcak Korozyon Testi Sonuçları111

6.3.4. LZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1000 °C'de Sıcak Korozyon Testi Sonuçları116
6.3.5. YSZ/LZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1000 °C'de Sıcak Korozyon Testi Sonuçları122
6.4. EB-PVD YÖNTEMİYLE SERAMİK ÜST ÜST KAPLAMALARI ÜRETİLMİŞ TBC SİSTEMLERİNİN 1225 °C'DE CMAS DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ128
6.4.1. YSZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1225 °C'de CMAS Testi Sonuçları
6.4.2. GZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1225 °C'de CMAS Testi Sonuçları
6.4.3. YSZ/GZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1225 °C'de CMAS Testi Sonuçları169
6.4.4. LZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1225 °C'de CMAS Testi Sonuçları
6.4.5. YSZ/LZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1225 °C'de CMAS Testi Sonuçları
6.5. TBC SİSTEMLERİNİN SICAK KOROZYON TESTİ SONRASI TGO BÜYÜME DAVRANIŞLARI, POROZİTE İÇERİKLERİ VE SİNTERLEŞME ETKİSİ
6.6. TBC SİSTEMLERİNİN CMAS KOROZYON TESTİ SONRASI TGO BÜYÜME DAVRANIŞLARI, POROZİTE İÇERİKLERİ VE SİNTERLESME ETKİSİ
6.7. EB-PVD YÖNTEMİYLE SERAMİK ÜST KAPLAMALARI ÜRETİLMİŞ TBC SİSTEMLERİNİN SICAK KOROZYON DAVRANIŞLARININ KARŞILAŞTIRMALI OLARAK TARTIŞILMASI
6.8. EB-PVD YÖNTEMİYLE SERAMİK ÜST KAPLAMALARI ÜRETİLMİŞ TBC SİSTEMLERİNİN CMAS HASAR OLUŞUM MEKANİZMALARININ KARŞILAŞTIRMALI OLARAK
TARTIŞILMASI
BÖLÜM 7
SONUÇLAR
7.1. GENEL SONUÇLAR
7.2. ÖNERİLER
KAYNAKLAR
ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Yüksek sıcaklık koşulları altında metal alaşımlarının mukavemet değerlerini gösteren grafik2
Şekil 2.1.	Yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan malzemelerin kullanım ömrünü gösteren grafik
Şekil 2.2.	EB-PVD yöntemiyle seramik üst kaplaması üretilmiş bir TBC sisteminin arayüzey mikro yapısı
Şekil 2.3.	Süper alaşım altlık malzemelerin tarihsel olarak üretim yöntemlerini ve kullanım sıcaklıklarını gösteren şematik grafik9
Şekil 2.4.	Sıcaklığa göre süper alaşımların 100 saatte kopma dayanımlarını gösteren grafik
Şekil 2.5.	Süper alaşım malzemelerde servis esnasında meydana gelen sıcaklık değişimlerini gösteren grafik
Şekil 2.6.	Modern gaz türbinlerinin çalışma sıcaklıklarını gösteren şematik görünüm
Şekil 2.7.	TBC'lerin kullanıldığı uçak türbinlerinde yanma odası ve türbin kanatçığının enine kesit alınmış SEM görüntüsü
Şekil 2.8.	Ni-Al ikili sistemine ait faz diyagramını gösteren grafik
Şekil 2.9.	Yüksek sıcaklıklarda farklı bağ kaplama malzemelerinin oksidasyon ve korozyon direnci
Şekil 2.10.	Y ₂ O ₃ sistemine ait faz diyagramını gösteren grafik21
Şekil 2.11.	ZrO ₂ polimorflarının kristal yapılarının şematik olarak gösterilmesi: (a) tetragonal yapı, (b) monoklinik yapı ve (c) florit kübik ZrO yapı 22
Şekil 2.12.	YSZ içerikli seramik üst kaplama ve CoNiCrAlY içerikli metalik bağ kaplama sistemine ait ara yüzey SEM görüntüleri: (a) APS yöntemiyle seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemi, (b) EB-PVD yöntemiyle seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemi
Şekil 2.13.	Yeni nesil TBC malzemeleri ve YSZ'nin ısıl özelliklerini gösteren şematik grafik
Şekil 2.14.	Piroklor kafes yapısına sahip birim hücrenin şematik gösterimi
Şekil 2.15.	Perovskit kafes yapısının (ABO3) gösterilmesi
Şekil 2.16.	Hekza alüminat kafes yapısının şematik gösterimi
Şekil 3.1.	Termal sprey kaplama prosesini mekanizma olarak gösteren şematik kesit görüntüsü
Şekil 3.2.	Termal sprey kaplamaların sınıflandırılması

Sekil 3 3	Elektrik ark sprev vönteminin sematik görünümü 3	6
Şekil 3 1	APS kanlama vönteminin sematik gösterimi	7
Şekil 2.5	Plazma toroun sometik gösterimi	, 0
$\operatorname{SecKII} 5.5.$	A DS logilares väriteriale äretigel sonsoldestigliges TDC äres žinin	0
Şekil 3.6.	görüntüsü	9
Şekil 3.7.	SPPS yönteminin şematik gösterimi	1
Şekil 3.8.	SSPS sistemi ve plazma jetinin kaplama işlemi esnasında farklı bölgelere enjekte ettiği damlacıkların oluşturduğu tortular (a) plazma jetinin şematik gösterimi, (b) I. bölgede oluşan tortu görüntüsü, (c) ve (d) II. bölgede oluşan tortuların görüntüsü (e) III. bölgede oluşan tortuların görüntüsü	3
Şekil 3.9.	İlk çözelti öncü konsantrasyonunun, plazma jetindeki damlacıkların evrimi üzerindeki etkisinin şematik gösterimi	4
Şekil 3.10.	HVOF sistemi şematik görünümü 4	6
Şekil 3.11.	Sabit tip CGDS sistemlerinin şematik gösterimi4	9
Şekil 3.12.	Sabit Tip CGDS sistemlerine ait örnekler	0
Şekil 3.13.	Taşınabilir tip CGDS sistemlerinin şematik gösterimi	0
Şekil 3.14.	Taşınabilir tip CGDS sistemine ait bir örnek	0
Şekil 3.15.	CGDS yönteminde kaplamanın meydana geliş aşamaları5	1
Şekil 3.16.	EB-PVD sistemine ait şematik gösterim	4
Şekil 3.17.	EB-PVD kaplamaların farklı büyütmelerdeki mikroyapısal görüntüleri; (a) 1000x büyütme, b) 3000x büyütme, c) 2500x büyütme5	5
Şekil 4.1.	Türbin kanatlarında oluşan hasar mekanizmaları; (a) sıcak korozyon etkisi (b) volkanik kül etkisi	6
Şekil 4.2.	TBC numunesinin sıcak korozyon testinden sonra 1.00 kx büyütmede üst yüzey görüntüsü	1
Şekil 4.3.	CMAS hasarına uğrayan EB-PVD yöntemiyle üretilen TBC sisteminin şematik görüntüsü	6
Şekil 5.1.	Kaplama işlemi için hazır hale getirilen Inconel-718 altlık malzemenin temsili görüntüsü	9
Şekil 5.2.	CoNiCrAlY bağ kaplama toz malzemesinin partikül boyut dağılım analizi	0
Şekil 5.3.	CoNiCrAlY bağ kaplama toz malzemesine ait XRD analizi7	1
Şekil 5.4.	CoNiCrAlY bağ kaplama tozlarına ait SEM mikroyapı görüntüsü a) 200x büyütme b)600x büyütme7	1
Şekil 5.5.	EB-PVD yöntemiyle üretimi gerçekleştirilen YSZ, GZ, LZ, YSZ/GZ ve YSZ/LZ seramik kaplamalarının şematik gösterimi	e 5

Şekil 6.1.	CGDS yöntemiyle üretilen CoNiCrAlY metalik bağ kaplamalara ait farklı büyütmelerde arayüzey SEM görüntüleri (a)740x, (b)3000x81
Şekil 6.2.	CGDS tekniği ile üretilen CoNiCrAlY içerikli metalik bağ kaplamalara ait XRD analizi verileri
Şekil 6.3.	EB-PVD yöntemiyle YSZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait enine kesit SEM görüntüsü
Şekil 6.4.	EB-PVD yöntemiyle YSZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait üst yüzey SEM görüntüsü
Şekil 6.5.	EB-PVD yöntemiyle YSZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait elementel haritalama analizi
Şekil 6.6.	YSZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait XRD analizi sonuçları
Şekil 6.7.	EB-PVD yöntemiyle GZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait enine kesit SEM görüntüsü
Şekil 6.8.	EB-PVD yöntemiyle GZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait üst yüzey SEM görüntüsü
Şekil 6.9.	EB-PVD yöntemiyle GZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait elementel haritalama analizi
Şekil 6.10.	GZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait XRD analizi sonuçları
Şekil 6.11.	EB-PVD yöntemiyle LZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait enine kesit SEM görüntüsü
Şekil 6.12.	EB-PVD yöntemiyle LZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait üst yüzey SEM görüntüsü
Şekil 6.13.	EB-PVD yöntemiyle LZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait elementel haritalama analizi
Şekil 6.14.	LZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait XRD analizi sonuçları
Şekil 6.15.	EB-PVD yöntemiyle YSZ/GZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait enine kesit SEM görüntüsü
Şekil 6.16.	EB-PVD yöntemiyle YSZ/GZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait üst yüzey SEM görüntüsü
Şekil 6.17.	EB-PVD yöntemiyle YSZ/GZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait elementel haritalama analizi
Şekil 6.18.	YSZ/GZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait XRD analizi sonuçları
Şekil 6.19.	EB-PVD yöntemiyle YSZ/LZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait enine kesit SEM görüntüsü96

Şekil 6.20.	EB-PVD yöntemiyle YSZ/LZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait üst yüzey SEM görüntüsü97
Şekil 6.21.	EB-PVD yöntemiyle YSZ/LZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait elementel haritalama analizi
Şekil 6.22.	YSZ/LZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait XRD analizi sonuçları
Şekil 6.23.	1000 °C'de çevrimli 25 saat sıcak korozyon testi sonrasında YSZ içerikli TBC sisteminden elde edilen ara yüzey kesit görüntüsü 101
Şekil 6.24.	YSZ içerikli TBC sistemine ait a)5, b)10, c)15, d)20, e)25 saat çevrimli sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden elde edilen SEM görüntüleri 102
Şekil 6.25.	YSZ içerikli TBC sistemine ait 25 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen elementel haritalama analizi
Şekil 6.26.	YSZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden alınan EDS analizi
Şekil 6.27.	YSZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon öncesi ve 25 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen XRD analizi
Şekil 6.28.	1000 °C'de çevrimli 15 saat sıcak korozyon testi sonrasında GZ içerikli TBC sisteminden elde edilen ara yüzey kesit görüntüsü
Şekil 6.29.	GZ içerikli TBC sistemine ait a)5, b)10 ve c)15 saat çevrimli sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden elde edilen SEM görüntüleri
Şekil 6.30.	GZ içerikli TBC sistemine ait 15 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen elementel haritalama analizi
Şekil 6.31.	GZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden alınan EDS analizi
Şekil 6.32.	GZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon öncesi ve 15 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen XRD analizi
Şekil 6.33.	1000 °C'de çevrimli 30 saat sıcak korozyon testi sonrasında YSZ/GZ içerikli TBC sisteminden elde edilen ara yüzey kesit görüntüsü 112
Şekil 6.34.	YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait a)5, b)10, c)15, d)20, e)25 ve f)30 saat çevrimli sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden elde edilen SEM görüntüleri
Şekil 6.35.	YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait 30 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen elementel haritalama analizi
Şekil 6.36.	YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden alınan EDS analizi
Şekil 6.37.	YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon öncesi ve 30 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen XRD analizi
Şekil 6.38.	1000 °C'de çevrimli 20 saat sıcak korozyon testi sonrasında LZ içerikli TBC sisteminden elde edilen ara yüzey kesit görüntüsü

Şekil 6.39.	LZ içerikli TBC sistemine ait a)5, b)10, c)15 ve d)20 saat çevrimli sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden elde edilen SEM görüntüleri 119
Şekil 6.40.	LZ içerikli TBC sistemine ait 20 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen elementel haritalama analizi
Şekil 6.41.	LZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden alınan EDS analizi
Şekil 6.42.	LZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon öncesi ve 20 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen XRD analizi
Şekil 6.43.	1000 °C'de çevrimli 35 saat sıcak korozyon testi sonrasında YSZ/LZ içerikli TBC sisteminden elde edilen ara yüzey kesit görüntüsü 123
Şekil 6.44.	YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait a)5, b)10, c)15, d)20, e)25, f)30 ve g)35 saat sıcak korozyon sonrası elde edilen üst yüzey SEM görüntüleri
Şekil 6.45.	YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait 35 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen elementel haritalama analizi
Şekil 6.46.	YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden alınan eds analizi
Şekil 6.47.	YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon öncesi ve 35 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen XRD analizi
Şekil 6.48.	VM/CMAS tozunun kimyasal bileşimi (ağırlıkça%) gösteren EDS analizi sonucu
Şekil 6.49.	VM /CMAS tozunun tane büyüklüğü dağılımı129
Şekil 6.50.	VM/CMAS toz partiküllerinin (a) DSC analizi (b) XRD analizi 130
Şekil 6.51.	4 saat 1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından elde edilen YSZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüsü
Şekil 6.52.	1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından YSZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüleri 4(a), 8(b), 12(c), 16(d), 20(e), 24(f), 28(g) ve 32(h) saat
Şekil 6.53.	1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 600x büyütme ve (c) 2000x büyütme
Şekil 6.54.	1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.55.	1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 600x büyütme ve (c) 2000x büyütme
Şekil 6.56.	1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu

Şekil 6.57.	1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 600x büyütme ve (c) 1000x büyütme
Şekil 6.58.	1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.59.	1225 °C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 2000x büyütme ve (c) 2000x büyütme
Şekil 6.60.	1225 °C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.61.	1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 2000x büyütme
Şekil 6.62.	1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.63.	1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 3000x büyütme
Şekil 6.64.	1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.65.	1225 °C' de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 1000x büyütme
Şekil 6.66.	1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.67.	1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme, (c) 3000x büyütme ve (d) 5000x büyütme
Şekil 6.68.	1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.69.	YSZ içerikli TBC sistemine ait izotermal CMAS korozyonu öncesi ve CMAS korozyon sonrası XRD sonuçları
Şekil 6.70.	4 saat 1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından elde edilen GZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüsü

Şekil 6.71.	1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından GZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüleri 4(a), 8(b), 12(c), 16(d), 20(e), 24(f), 28(g) ve 32(h) saat
Şekil 6.72.	1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 2000x büyütme ve (c) 4000x büyütme
Şekil 6.73.	1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.74.	1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 2000x büyütme154
Şekil 6.75.	1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.76.	1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 2000x büyütme ve (c) 3500x büyütme
Şekil 6.77.	1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.78.	1225 °C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 2000x büyütme
Şekil 6.79.	1225 °C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.80.	1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 2000x büyütme
Şekil 6.81.	1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.82.	1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 5000x büyütme
Şekil 6.83.	1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.84.	1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 5000x büyütme
Şekil 6.85.	1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu

Şekil 6.86.	1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 5000x büyütme
Şekil 6.87.	1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.88.	GZ içerikli TBC sistemine ait izotermal CMAS korozyonu öncesi ve CMAS korozyon sonrası XRD sonuçları
Şekil 6.89.	4 saat 1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından elde edilen YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüsü169
Şekil 6.90.	1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüleri 4(a), 8(b), 12(c), 16(d), 20(e), 24(f), 28(g) ve 32(h) saat
Şekil 6.91.	1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 3000x büyütme
Şekil 6.92.	1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.93.	1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 600x büyütme ve (c) 2000x büyütme
Şekil 6.94.	1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.95.	1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 3000x büyütme ve (c) 5000x büyütme
Şekil 6.96.	1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.97.	1225 °C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 2000x büyütme 177
Şekil 6.98.	1225 °C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.99.	1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 1000x büyütme 179
Şekil 6.100.	1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu

Şekil 6.101.	1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme ve (b) 1000x büyütme
Şekil 6.102.	1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.103.	1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme ve (b) 1000x büyütme
Şekil 6.104.	1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.105.	1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme, (c) 1000x büyütme ve (d) 2000x büyütme185
Şekil 6.106.	1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.107.	YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait izotermal CMAS korozyonu öncesi ve CMAS korozyon sonrası XRD sonuçları
Şekil 6.108.	4 saat 1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından elde edilen LZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüsü
Şekil 6.109.	1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından LZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüleri 4(a), 8(b), 12(c), 16(d), 20(e), 24(f), 28(g) ve 32(h) saat
Şekil 6.110.	1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 1000x ve (b) 2000x büyütme
Şekil 6.111.	1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.112.	1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 1000x ve (b) 2000x büyütme
Şekil 6.113.	1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.114.	1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 1000x ve (b) 2000x büyütme
Şekil 6.115.	1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu

Şekil 6.116.	1225 °C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 1000x ve (b) 2000x büyütme
Şekil 6.117.	1225 °C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.118.	1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 1000x ve (b) 2000x büyütme
Şekil 6.119.	1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.120.	1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 1000x ve (b) 2000x büyütme 200
Şekil 6.121.	1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.122.	1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait 400x büyütmede kesit görüntüsü
Şekil 6.123.	1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.124.	1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 1000x ve (b) 2000x büyütme
Şekil 6.125.	1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.126.	LZ içerikli TBC sistemine ait izotermal CMAS korozyonu öncesi ve CMAS korozyon sonrası XRD sonuçları
Şekil 6.127.	4 saat 1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından elde edilen YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüsü
Şekil 6.128.	1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüleri 4(a), 8(b), 12(c), 16(d), 20(e), 24(f), 28(g) ve 32(h) saat
Şekil 6.129.	1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 2000x büyütme
Şekil 6.130.	1225 °C'de C 4 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.131.	1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 1000x büyütme

Şekil 6.132.	1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu. 212
Şekil 6.133.	1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 2000x büyütme
Şekil 6.134.	1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.135.	1225 °C 16 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 2000x büyütme
Şekil 6.136.	1225 C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.137.	1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 1000x büyütme
Şekil 6.138.	1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.139.	1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 1000x büyütme
Şekil 6.140.	1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.141.	1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 1000x büyütme
Şekil 6.142.	1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.143.	1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 1000x büyütme
Şekil 6.144.	1225 ° C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu
Şekil 6.145.	YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait izotermal CMAS korozyonu öncesi ve CMAS korozyon sonrası XRD sonuçları
Şekil 6.146.	TBC sistemlerine ait sıcak korozyon sonrası TGO kalınlık değerlerini gösteren grafik

Şekil 6.147.	TBC sistemlerinin sıcak korozyon öncesi ve sonrası %porozite değiş değerlerini gösteren grafik	sim 229
Şekil 6.148.	TBC sistemlerinin sıcak korozyon öncesi ve sonrası mikrosertlik değerlerini gösteren grafik	230
Şekil 6.149.	TBC sistemlerinin CMAS korozyon testleri sonrası TGO kalınlıklarındaki değişimi gösteren grafik	232
Şekil 6.150.	TBC sistemlerinin üretim CMAS korozyon testi öncesi ve sonrası porozite yüzdelerindeki değişimini gösteren grafik	234
Şekil 6.151.	TBC sistemlerinin CMAS korozyon testi sonrası mikrosertlik değerlerini gösteren grafik	236

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1.	Nikel esaslı süper alaşım Inconel-718 altlık malzemeye ait fiziksel özellikler
Çizelge 5.2.	Nikel esaslı süper alaşım Inconel-718 altlık malzemeye ait mekanik özellikler
Çizelge 5.3.	Nikel esaslı süper alaşım Inconel-718 altlık malzemeye ait kimyasal bileşim
Çizelge 5.4.	Deneysel çalışmalarda kullanılan CoNiCrAlY metalik toz kaplama malzemesine ait özellikler
Çizelge 5.5.	CGDS yöntemiyle üretilen CoNiCrAlY kaplamalara ait üretim parametreleri
Çizelge 5.6.	TBC sistemlerinin üretiminde kullanılan seramik üst kaplamalara ait üretim parametreleri
Çizelge 6.1.	Nikel esaslı süper alaşım Inconel-718 altlık malzeme ve CGDS yöntemiyle üretilen CoNiCrAlY metalik bağ kaplamalara ait pürüzlülük, sertlik ve porozite değerleri
Çizelge 6.2.	YSZ içerikli TBC sistemine ait yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve porozite değerleri
Çizelge 6.3.	GZ içerikli TBC sistemine ait yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve porozite değerleri
Çizelge 6.4.	LZ içerikli TBC sistemine ait yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve porozite değerleri
Çizelge 6.5.	YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve porozite değerleri
Çizelge 6.6.	YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve porozite değerleri
Çizelge 6.7.	TBC sistemlerine ait sıcak korozyon sonrası TGO kalınlık değeleri. 227
Çizelge 6.8.	TBC sistemlerinin sıcak korozyon testi öncesi ve sonrası %porozite değerleri
Çizelge 6.9.	TBC sistemlerinin sıcak korozyon testi öncesi ve sonrası mikrosertlik değerleri
Çizelge 6.10	.TBC sistemlerinin CMAS korozyon testleri sonrası TGO kalınlık değerleri
Çizelge 6.11	.TBC sistemlerinin CMAS korozyon testi sonrası %porozite değişim değerleri

Çizelge 6.12.TBC sistemlerinin	CMAS korozyon test	i sonrası mikrosertlik	değişim
değerleri			

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

- Al : Alüminyum
- Ar : Argon
- B : Bor
- Ba : Baryum
- C : Karbon
- c : Kübik
- Ce : Seryum
- cm : Santimetre
- Co : Kobalt
- Cr : Krom
- Cu : Bakır
- Dy : Disprozyum
- GPa : Gigapascal
- Gd : Gadolinyum
- Ge : Germanyum
- H : Hidrojen
- He : Helyum
- Hf : Hafniyum
- K : Kelvin
- kH : Kilohertz
- kW : Kilowatt
- La : Lantanyum
- m : Monoklinik
- mb : Milibar
- Mg : Magnezyum

- mHz : Milihertz
- mm : Milimetre
- Mn : Mangan
- Mo : Molibden
- MPa : Megapascal
- m/s : Metre/saniye
- N : Azot
- Nb : Niyobyum
- Nd : Neodimyum
- ns : nano saniye
- O : Oksijen
- P : Fosfor
- Pa : Pascal
- Psi : İnç Kare Başına Pound
- Pt : Platinyum
- Re : Renyum
- S : Kükürt
- s : Saniye
- Slpm : Standart litre/dakika
- Sm : Samaryum
- Sn : Kalay
- Si : Silisyum
- Sr : Stronsiyum
- Ta : Tantalyum
- Ti : Titanyum
- Th : Toryum
- t : Tetragonal
- t : Yarı Kararlı Tetragonal
- W : Tungsten
- Y : Yitriyum
- Yb : İterbiyum
- Zr : Zirkonyum
- γ : Gama Fazı

- γ['] : Birincil Gama Fazı
- γ" : İkincil Gama Fazı
- β : Beta Fazı
- θ : Teta Fazı
- α : Alfa Fazı
- δ : Delta Fazı
- °C : Santigrat Derece (Celcius)

KISALTMALAR

- AISI : American 1ron and Stell Institute (Amerika Demir ve Çelik Enstitüsü)
- APS : Atmosferik Plazma Sprey
- ASTM : American Society for Testing and Materials (Amerika Deneme ve Malzeme Topluluğu)
- CGDS : Soğuk Gaz Dinamik Sprey
- CMAS : CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂
- CVD : Kimyasal Buhar Biriktirme
- D-GUN : Detonasyon Tabancası
- DIN : Deutch Industrie Normen (Alman Endüstri Normları)
- EDS : Enerji Dağılımı X-Işını Spektroskopisi
- EN : European Norm (Avrupa Normu)
- EB-PVD : Elektron Işını-Fiziksel Buhar Biriktirme
- GZ : Gadolinyum Zirkonat (Gd₂Zr₂O₇)
- HVOF : Yüksek Hızda Oksi Yakıt Püskürtme
- LPPS : Düşük Basınçlı Plazma Sprey
- LZ : Lantanyum Zirkonat (La₂Zr₂O₇)
- PS : Plazma Sprey
- PS-PVD : Plazma Sprey-Fizilsel Buhar Biriktirme
- SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
- SSPS : Çözeltili Plazma Sprey
- TBC : Termal Bariyer Kaplama
- TGO : Isıl Olarak Büyüyen Oksit Tabakası
- TSE : Türk Standatları Enstitüsü
- VM : Vermikülit
- VPS : Vakum Plazma Sprey
- YMK : Yüzey Merkezli Kübik
- YSZ : Yitriya ile Stabilize Edilmiş Zirkonya
- XRD : X-ışını difraktometresi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde servis koşulları altında kullanımda olan havacılık ve uzay malzemeleri; yüksek sıcaklık, artan sıcaklık gradyanları, yüksek basınç, yüksek gerilme ile oksitleyici ve aşındırıcı atmosfer koşullarının yer aldığı ortamlarda özelliklerini kaybetmeden çalışmak zorundadır [1]. Tüm bu işlemlerin esasında, yüksek miktarlarda 1sı girdisinin neticesinde oluşan sıcaklık artışı vardır. Örneğin, gaz türbini motorlarında, yakıtlar yüksek oranda sıkıştırılmış hava ile karıştırılır ve karışım yüksek sıcaklıklarda tutuşturulur. Isının üretilmesi neticesinde yakıt ile karıştırılan hava genleşir [1,2]. Türbin, kompresörü gelen havayı sıkıştıracak şekilde dönmeye zorlar ve türbinlerini döndürür. Isı girdisi ne kadar yüksek olursa motorların ve türbinlerinin çalışma verimi de bir o kadar yüksek olur. En iyi performans ve verim için yanma sıcaklığı, oksijenin ve yakıtın tamamen yanmasından elde edilebilecek maksimum değerde olmalıdır [1,3]. Fakat türbin çalışma sıcaklıkları günümüzdeki kullanılan malzemelerle 1100 °C'yi geçmesi çok fazla mümkün olmamaktadır [4]. Bu sebepten dolayı, performans ve dayanıklılık gereksinimlerini karşılamak için türbin motorları gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında yük altında yüksek sıcaklık özellikli yapı malzemelerinin kullanılması gerekmektedir. Kullanım esnasında ise, yüksek sıcaklığa maruz kalan bileşimler genellikle bozulmaktadır. Bu bileşimler sıcaklık değişimlerinden dolayı yorulma ve sünme hasarına ek olarak, hava ile temas ettikleri için oksidasyona, korozyona ve aşındırıcı partikülerin yıpratıcı etkilerine maruz kalırlar [5]. Gaz türbinleri, motor blokları, türbin bıçakları gibi kullanım esnasında yüksek sıcaklığın ve basıncın gerekli olduğu uygulamalarda en gelişmiş metalik alaşım nikel esaslı süper alaşım malzemelerdir. Süper alaşım malzemeler, içeriğinde Ni ve Co bulunduran olağanüstü yüksek mukavemet sergilemenin yanında aynı zamanda sergilediği bu yüksek mukavemeti geniş bir sıcaklık aralığında koruyan dolayısıyla benzersiz, karmaşık bir alaşım sınıfıdır [6]. Şekil 1.1. yüksek sıcaklık koşullarındaki alaşımların dayanımları verilmiştir.



Şekil 1.1. Yüksek sıcaklık koşulları altında metal alaşımlarının mukavemet değerlerini gösteren grafik [1].

Şekil 1.1'de görüldüğü gibi alüminyum ve çelik alaşımları düşük sıcaklıklarda dayanımlarını korurlarken, titanyum alaşımları ve nikel, kobalt içerikli süper alaşım malzemeler 800 °C'nin üzerinde bile mukavemetlerini korumaktadır. Yüzey tasarım özelliklerine ilişkin uygulamalarda genel itibariyle kaplama yapılacak malzemeler için bu tür malzemeler altlık malzeme seçiminde kullanılmaktadır [1]. Bu sayede yüksek sıcaklığa dayanıklı tok bir malzemenin üst yüzeyi seramikler gibi kırılgan ve gevrek malzemelerle kaplanarak tıpkı yüzeyi sertleştirme işlemine tabi tutulmuş çelik gibi hem tok hem de sert bir malzeme özelliği elde edilebilir. Üst yüzeyi kendisinden daha sert ve mukavemetli bir malzemeyle kaplandığında süper alaşımlar, kullanıldıkları uygulamalarda erozyon, korozyon, aşınma ve oksidasyon gibi hasarlara karşı daha dayanıklı konuma gelmektedirler. Malzeme bilimi bu hasarlardan dolayı ilerleme göstermek zorundadır [7]. Malzeme teknolojisindeki ilerlemeler, birçok mühendislik sorununu çözmede başarıya ulaşmıştır, örneğin; uzaya çıktıktan sonra dünya atmosferine yeniden giren uzay araçları, aşırı sıcaklığa ve basınca maruz kalmaya karşı dayanabilir hale gelmiştir. Artan çalışma sıcaklığına bağlı olarak, çoğu durumda malzemelerin bozulması da artmaktadır. Mühendislik malzemelerinin yüksek sıcaklık davranısı ve çevresel bozunumu, çesitli endüstriyel uygulamalar için yaygın olarak

çalışılmıştır. Bununla birlikte, yeni malzemelerin geliştirilmesi ve çevresel saldırının şiddetinde eşzamanlı artış nedeniyle, yapısal malzemelerin yüksek sıcaklıkta bozulması, hala yoğun bir araştırma alanıdır. Örneğin enerji üretimi ve havacılık sektörlerinde, gelişmiş verim ile üstün bir performans için ileri düzey gaz türbinlerinin geliştirilmesi uzun yıllar boyunca geniş bir araştırma konusu olmuştur. Enerji için giderek artan istekler, özellikli olarak gelişmiş gaz türbinleri için çeşitli çığır açan malzemelerin gelişmelerine yol açmıştır. Yüksek mekanik uygulamalar ve çevresel bozulmaya karşı üstün direnç ile yüksek sıcaklık uygulamaları için yapısal alaşımlar sınıfı olan süper alaşımlar, gaz türbinlerinin yük taşıyıcı sıcak kısım bilesenlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, artan motor verimi için türbin giriş sıcaklığını artırma talebinin artması nedeniyle, sıcak bölüm türbini bileşenlerini etkin bir şekilde koruyan bir malzeme sistemi, mevcut jenerasyon yanma türbinleri için kritik bir gereklilik olmuştur. Karmaşık iç soğutma sistemine sahip süper alaşımlardan yapılmış kanatçıklar gibi döner ve sabit türbin bileşenleri, zorlu agresif yanma ortamına dayanmak için yeterli değildir. Termal bariyer kaplamaların (TBC) geliştirilmesi, hiç şüphesiz modern gaz türbini motorları için malzeme teknolojisinde en kritik ilerleme olmuştur. TBC'ler, gaz türbini motorlarında hem güç üretimi hem de tahrik uygulamaları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Metalik oksidasyona dirençli kaplamalar, aynı zamanda, birçok yüksek sıcaklık uygulamasında koruyucu bir kaplama ya da bağ kaplama olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda koruyucu kaplamalarda yaygın olarak çalışılan dayanıklılık sorunları arasında, son yıllarda daha fazla dikkat çeken kritik bir sorun onların yakıtlardan gelen emprütelerin TBC'lerde oluşturduğu sıcak korozyon ve kalsiyum-magnezyumalumino-silikat minerallerinin oluştuğu CMAS etkisidir [8,9]. Günümüzde, kaplamalar, yüksek sıcaklıklara, korozyona ve oksidasyona karşı koruma sağlamak için genellikle motorların metal kısımlarında kullanılmaktadır. TBC'ler, kaplama boyunca sıcaklığı azaltmak için özel olarak tasarlanmış bir kaplama türüdür. Düşük termal iletkenliğe sahip malzemelerin seçimiyle sıcaklıkların düşürülmesi sağlanmaktadır [10,11]. Sıcaklığı yaklaşık 300 °C aşağıya kadar düşürebilen yitria stabilize zirkonya (YSZ) TBC'ler de en çok tercih edilen kaplama malzemesidir [12].

Düşük irtifalarda, motor için harici tehditler ortaya çıkar; CMAS partikülleri, hava girişi yoluyla motorun iç kısımlarına kadar girebilir [3]. Camsı yapıdaki CMAS tozları

kaplama yüzeyine birikir. Bu birikintiler yüksek sıcaklıklarda kaplamanın alt kısmında bulunan altlık malzemenin korumasında zorlaştırıcı etkilerde bulunur [10,13]. Yüksek sıcaklıklarda çalışan motor bileşenlerinin ömrü, kaplamanın yüzeydeki dayanıklılığına bağlıdır. CMAS etkilerini azaltmak, durdurmak veya ortadan kaldırmak için birçok farklı yöntemler denenmiştir. CMAS etkisine sebep olan bileşimlerin kabul gören net bir ergime noktası olmadığı için bu etkiyi yok etmede net bir çözüm yoktur [3]. Bu tezin amaçlarından biri, CMAS camsı yapısına karşı daha dayanıklı yeni nesil TBC sistemlerinin geliştirilmesidir. Gerçekleştirilen tezin amacına ulaşması için CMAS cam kimyasının ve temas hasarı direncinin anlaşılması gerekmektedir. Artan çalışma sıcaklığına bağlı olarak, çoğu durumda ısı etkisiyle hasara uğrayan malzemelerde bozunma şiddetinin CMAS etkisiyle atması beklenmektedir.

BÖLÜM 2

TERMAL BARİYER KAPLAMA (TBC) SİSTEMLERİ

TBC sistemleri hem endüstriyel gaz türbini hem de uçak motorlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemler yüksek sıcaklık uygulamalarında ısı yalıtımı sağlayarak kullanım koşulları esnasında sıcaklık düşüşü sağlamaktadırlar. Ayrıca bu sistemler yanma türbinlerinin yapısal yüklerini aşırı ortamlardan (yüksek sıcaklık, yüksek basınç, korozyon) koruyan ve gaz türbini motorlarının daha iyi verim ve performansı için tercih edilen malzeme sistemi haline gelmiştir [4]. TBC'lerin geliştirilmesi için bilim insanları ve yüzey mühendisleri oldukça fazla çalışmalar yapmaktadırlar. Dahası, TBC teknolojilerinin gaz türbini endüstrisinin satış ve onarım işi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu göz önüne alındığında, türbin parçaları Ar-Ge çalışmalarının ana odak noktası olmaya başlamıştır [14]. Gelişmiş koruyucu kaplamalara sahip gaz türbini bileşenlerinin sıcaklık kapasitesini gösteren şematik bir çizim, Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılan malzemelerin kullanım ömrünü gösteren grafik [15].
Aşırı zorlu çalışma koşulları nedeniyle TBC'ler, yapısal bileşenleri agresif çevre koşullarından korumak için yaygın olarak kullanılan kaplama sistemleridir [2,4].

2.1. TBC SİSTEMİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

Geleneksel bir TBC sistemi 4 farklı tabakadan oluşur. Bu tabakalar dış kısımdan içeri doğru seramik üst kaplama, termal büyüyen oksit tabakası (TGO), bağ kaplama ve bir süper alaşım altlık malzemedir. Şekil 2.2'de ayrıntılı olarak TBC sistemine ait şematik bir görüntü verilmiştir. Tipik olarak, YSZ'den üretilen TBC'lerin seramik son katları genellikle ya atmosferik plazma sprey (APS) ya da elektron ışınıyla fizikisel buhar biriktirme (EB-PVD) yöntemlerinden biriyle yapılır. Biriktirme işlemi, kaplama kalınlığı, aerodinamik gereksinim, tamir edilebilirlik ve üretim maliyetleri gibi faktörlere bağlıdır [15]. Şekil 2.2'de, EB-PVD yöntemiyle üst kaplaması üretilmiş ve bir metalik bağa sahip TBC sisteminin tipik bir kesitsel mikro yapısı verilmiştir. Çok katmanlı TBC sistemi boyunca sıcaklık derecesinin düştüğü açıkça gösterilmektedir.



Şekil 2.2. EB-PVD yöntemiyle seramik üst kaplaması üretilmiş bir TBC sisteminin arayüzey mikro yapısı [15].

Bağ kaplama, aslında TBC sisteminde TGO oluşumu esnasında α-Al₂O₃'ün oluşumunu kolaylaştırmak için bir yerel Al rezervuarı olarak görev yapmaktadır. Ayrıca bu bağ kaplama malzemesi, oksidasyona dirençli kaplamalar olarak da yaygın şekilde kullanılmaktadır [16]. TBC'lerde bağ kaplama TGO'nun morfolojisine şekil

verdiği ve dayanıklılığını arttırdığı için sistem içerisinde en önemli bileşendir [17,18]. Yaygın olarak iki farklı bağ kaplama türü kullanılır. Bunlar MCrAIY (Burada M: Ni veya Co yada her ikisi birdendir) ve Pt ile modifiye edilmiş nikel alüminittir. Genel itibariyle MCrAIY tipi bağ kaplamaların termal sprey kaplama tekniklerinden daha düşük ve daha az oksitlenmiş bağ kaplamaların üretilmesinde etkili bir yöntem olarak Düşük Basınçlı Plazma Püskürtme (LPPS) veya Vakum Plazma Püskürtme (VPS) teknikleri kullanılarak üretilmesi tercih edilmektedir. Diğer teknikler arasında geleneksel Atmosferik Plazma Sprey (APS), Yüksek Frekanslı Darbeli Patlama (HFPD) ve Yüksek Hızlı Oksi Yakıt (HVOF) yer alır; bu da arzu edilen kalitede bağ kaplamaların üretilmesi için bir başka alternatif teknikler olarak dikkat çekmektedir [19,20].

2.2. TBC SİSTEMİNİN BİLEŞENLERİ

TBC'ler ve metalik alaşımlı kaplamalar, gaz türbini bileşenlerinde yüksek sıcaklıklarda en çok tercih edilen koruyucu sistemlerdir. 1970'li yıllarda, öncelikle MgO stabilize zirkonyadan oluşan plazma püskürtmeli TBC'ler, ticari gaz türbini motorlarında koruyucu kaplamalar olarak kullanılmaya başlanmıştır. Gelişmiş bir parça ömrü için yüksek dayanımlı TBC'lerde ideal malzemeler bulma konusundaki yapılan çalışmalar TBC sistemlerinin gelişimine katkıda bulunmuştur [21–23]. Geleneksel bir TBC sistemi daha önceden de belirtildiği gibi 4 katmandan oluşmaktadır [24,25].

2.2.1. Süper Alaşım Altlık Malzeme

İkinci Dünya savaşı sonrasında gelişen sanayi ile birlikte süper alaşımlar terimi literatüre girmiştir. Yüksek sıcaklıklarda yüksek performans istenilen uygulamalarda genel itibariyle süper alaşımlar kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde ise çoğunlukla, roket motorları, turbojet, turbofan ve turboprop motorlar gibi havacılık sanayisinde, deniz ve kara araçlarının gaz türbinleriyle çalışan güç üretim sistemlerinde tercih edilmektedir. Süper alaşımlar, yüksek mekanik gerilmelerin oluştuğu uygulamalar için geliştirilmiş malzemelerdir [26]. Titanyum, nikel, niyobyum, kobalt ve demir elementlerinin bir veya bir kaçının içerisinde oldukça fazla bulunduğu, zorlu çevresel

şartlarda yüksek gerilmelere ve sıcaklıklara karşı stabilizesini muhafaza eden alaşımlar olarak da tanımlanabilir. Süper alaşım malzemeler oldukça yüksek sertlik değerlerine sahiptirler [26,27]. Diğer bir önemli özelliği ise 650 °C gibi yüksek sıcaklıklarda uzun süreli olarak sıcak korozyon ve aşınmaya karşı dayanımları yüksektir. Süper alaşım malzemeler nikel, krom, kobalt ve demir esaslı alaşımlar, kobalt esaslı ve karbür kuvvetlendirmeli ve katı çökelti sertleştirmesiyle oluşturulmuş nikel esaslı alaşımlar olmak üzere üç grupta toplanır. Genel itibariyle döküm ve dövme yöntemleriyle oluşturulurlar. Demir esaslı süper alaşım malzemeler, nikel ve kobalt esaslı süper alaşım malzemeler ile karşılaştırıldığında yüksek sıcaklıklarda daha düşük dayanım göstermektedirler. Yüksek ergime noktaları nedeniyle kobalt alaşımları 1100 °C'nin üzerinde nikel alaşımlarından daha iyi dayanım göstermektedirler [4,26]. Süper alaşım malzemelerin sıcaklık dayanımı ve tarihsel olarak kullanımlarını gösteren grafik Şekil 2.3'de verilmiştir. Grafiğe göre ilk olarak süper alaşım malzemelerin kullanımına 1940 yıllarının ortalarında N80 malzemesinin kullanmıyla başlanmıştır. Bu yıllarda dövme yöntemiyle üretimlerine başlanan süper alaşım malzemeler teknolojinin gelişmesi ve insanoğlunun artan gereknimleri neticesinde 1960'lı yılların başlarında döküm yöntemiyle üretime geçilerek daha farklı ve yüksek sıcaklığa dayanıklı süper alaşımlar geliştirilmiştir. 1970'li yılların ortalarına doğru ise, döküm yöntemininde yetersiz kalması ve daha karmaşık süper alaşım üretilmesi amacıyla tek kristal yapılı malzemeler ortaya çıkmış ve günümüze kadar kullanılmaya devam etmiştir. Dövme yöntemiyle üretilen süper alaşım malzemeler 900 °C'ye, döküm yöntemiyle üretilenler 1000 °C, tek kristal malzemeler ise 1100 °C'ye kadar dayanım göstermektedir.



Şekil 2.3. Süper alaşım altlık malzemelerin tarihsel olarak üretim yöntemlerini ve kullanım sıcaklıklarını gösteren şematik grafik [26].

Farklı üretim yöntemleri kullanılarak üretilen süperalaşım malzemeler yüksek sıcaklıklarda sürünme ve kopmaya karşı da oldukça dayanım göstermektedirler. Katı çökelti sertleştirmesi yöntemiyle üretimi de gerçekleştirilen süper alaşım malzemeler gaz türbini gibi yüksek sıcaklık uygulamaları için özel olarak tasarlanmıştır. 1980'li yıllara kadar gerçekleştirilen uygulamalarda nikel içerikli alaşımlar yaygın bir şekilde kullanılmıştır [3,6,26]. Şekil 2.4'te sıcaklığa göre süper alaşımların dayanımını gösteren grafik verilmiştir. Cr, Mo, Ti, W, Co gibi elementler nikel içerikli süper alaşım malzemelerde katkı elementi olarak mevcuttur. Nikel içeriği fazla olan bu alaşımlar ticari olarak Hastelloy, Rene, Inconel, Waspalloy vb. gibi isimlendirilir. Cr ve W gibi katkı elementleri ise kobalt içeriği yüksek olan süper alaşım malzemelerde bulunmaktadır [26,28]. Bu alaşımlar ise, Haynes, Airesist, Stellite gibi ticari olarak

isimlendirilirler. Cr, Mo, Ni katkı elementleri de A-286 ve Incoloy gibi demir içerikli süper alaşım malzemeler de bulunurlar [26]. 1950'li yıllardan itibaren kullanılmaya başlanılan süper alaşımlar ilk olarak uygulamaların %10'nu kapsarken, 1980'lerde %50 ve 1990'larda ise %60'nı kapsamaya başlamıştır [26,29]. İlk olarak uçaklarda, kimyasal endüstri teçhizatlarında ve petrokimya alanında kullanılmaya başlanılan süper alaşım malzemeler son yıllarda oldukça geniş kullanım alanı bulmuştur [2,26]. Bu alanlar kısaca şu şekildedir:



Şekil 2.4. Sıcaklığa göre süper alaşımların 100 saatte kopma dayanımlarını gösteren grafik [26,30].

• Havacılık ve uzay endüstrisindeki gaz türbinleri:

Yüksek sıcaklıklarda çalışan uçak gaz türbinlerinin motor hava fren sistemleri, yanma odaları, egzoz sistemleri, şaftlar, diskler, türbin kanatçıkları gibi parçalarda sıklıkla kullanılır.

• Güç üretim tesislerinde:

Doğal gaz ve buhar gücünden yararlanarak güç üreten sistemlerin cıvatalarında ve kanatçıklarında kullanılır.

• Yüksek sertliğe sahip metallerin işlenmesinde:

CNC, torna, freze gibi iş takımlarının kesici uçları çalışma esnasında yüksek sıcaklığa maruz kaldığı için bu tür uygulamalarda kullanılmaktadır.

• Isıl işlem yapılan ekipmanlarda:

Isıl işlem yapılan ekipmanların tabla, aparat, fan ve egzozları yüksek sıcaklıklara maruz kaldıkları için bu tür uygulamalarda süper alaşım malzemelerin kullanımı tercih edilmektedir.

• Nükleer güç santrallerinde:

Nükleer güç üreten sistemlerin vana, yay, koruyucu kapak ve kontrol çubuğu gibi parçalarında kullanılır.

• Kimyasal ürünlerin üretildiği endüstriler:

Petrokimya ve kimyasal ürünlerin üretildiği tesislerde cıvata, vana, pompa ve borularda süper alaşım malzemelerin kullanılması tercih edilmektedir.

• Basınçlı (pistonlu) motorlarda:

Pistonlu motorların egzoz supapları ve supap yatakları gibi uygulamalarda tercih edilmektedir.

• Sağlık sektöründe:

Tıbbi uygulama olan yapay el, kol ve bacak gibi uzuvların üretiminde ve dişçilikte tercih edilir.

• *Çevresel kirliliğin kontrol edilmesinde:*

Zararlı gazların temizlenmesi gibi ekipmanlarda tercih edilir.

• Katı yakıtların dönüşüm tesislerinde:

Kömür vb. gibi katı yakıtların gaz ve sıvıya dönüştürülmesi için kullanılan sistemlerde tercih edilir.

• Metallerin şekillendirilmesinde:

Metal parçalarının ergitilmesi ve yeniden şekillendirilmesi için kullanılan fırınlarda ve egzoz pervanelerindeki uygulamalarda süper alaşım malzemelerin kullanılması tercih edilmektedir [26,28,29,31–33].

Tüm bu uygulamaların başında ise, süper alaşım malzemelerin gaz türbin uygulamalarında kullanımları yer almaktadır. Gaz türbin parçaları yüksek sıcaklıklarda korozyona sebep olan gazlar, titreşim ve eylemsizlik kuvvetlerinin meydana getirdiği yüksek mekanik gerilmeler nedeniyle olumsuz şartlar altında çalışmaktadırlar. Dahası, uçaklardaki türbin motorları, deniz ve karadaki türbin motorlarına göre daha sert koşullar altında çalışmak zorundadır. Örneğin bir uçak motoru her kalkış ve inişte ivme kazanır. Uçak motorları bu kalkış ve inişlerde güç harcadığından dolayı yüksek sıcaklıklara kadar çıkıp ve tekrardan oda sıcaklığına inmek zorundadır. Bu sıcaklık çevrimleri her yolculukta tekrarlanacağından dolayı motorlarda yorulma meydana gelecektir. Şekil 2.5'te super alaşım malzemelerde servis esnasında meydana gelen sıcaklık değişiminin şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.5. Süper alaşım malzemelerde servis esnasında meydana gelen sıcaklık değişimlerini gösteren grafik [26,30].

Uçak motorlarında türbin parçaları ve yanma odaları yüksek sıcaklıklarda çalışmaktadır. Bu sebepten dolayı bu kısımlar "yüksek sıcaklık bölgesi" olarak isimlendirilirler. Yaklaşık olarak 1100 °C'ye kadar bu kısımların dayanıklı olması gerekmektedir. Bir uçak türbininde yüksek sıcaklığa maruz kalan bölgeler Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Bu şekilde gösterilen uçak motorunun ana bölümleri; yüksek basınç kompresörü, yüksek basınç türbini, alçak basınç kompresörü, orta basınç türbini ve alçak basınç türbini olarak belirtilmektedir. Şekilde yüksek sıcaklığa maruz kalan bölgeler grafik üzerinde belirtilmiştir. Sistem içerisinde sıcaklık artışının yanında basıçta sıcaklıkla paralel bir şekilde artış ve azalış göstermektedir. Basınç ve sıcaklığın

benzer şekilde göstermiş olduğu artış ve azalışlar sistem içerisinde istenmeyen hasarların oluşumuna neden olmaktadır.



Şekil 2.6. Modern gaz türbinlerinin çalışma sıcaklıklarını gösteren şematik görünüm [12,26,34].

Motor bileşenlerinin tamamının güvenli koşullar altında kullanılabilmesi için üretim ve tasarımda bu değerler göz ardı edilmemelidir. Pratik kullanımlarda bu koşulları ancak süper alaşımlar sağlayabilmektedir. Tüm motor parçalarının yapısal olarak kararlılığı, fiziki özellikleri ve mikro yapısal kararlılığının korunması için havacılık otoriteleri yoğun çalışma içerisindedir [34]. Deniz ve kara araçları üzerinde de hava araçlarında geliştirilmiş olan türbin sistemleri yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Deniz ortamındaki tuz, kara ortamındaki toz zerrecikleri bu motor bileşenlerinde farklı hasarlarda oluşturduğundan bileşenlerin kullanım ömrünü arttırmak mühendisleri yeni yöntemler geliştirmeye teşvik etmiştir. Bu yöntemlerin başında ise süper alaşımların kaplanması yer almaktadır. Malzemelerin sahip oldukları üstün özellikleri kullanım ömrü boyunca dengeli bir şekilde muhafaza etmesi ve esas malzemelerin korozyona ve oksidasyona karşı dayanması gerekmektedir. Özellikle uçak motorlarında çeşitli etkilere karşı koruma gerektiren sıcak bileşen bölümlerinin şematik gösterimi Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7. TBC'lerin kullanıldığı uçak türbinlerinde yanma odası ve türbin kanatçığının enine kesit alınmış SEM görüntüsü [12].

Süper alaşım malzemeler için geliştirilen korozyona ve oksitlenmeye karşı dayanıklı olan kaplamalar uçak ve uzay araçlarında kullanılmaktadır. Bu kaplamalar sayesinde malzemeler 1000 °C'nin üzerinde yapısını koruduğu tespit edilmiştir. Gaz türbinlerinde arzulanan, mekanik özelliklerin muhafaza edilmesidir. Süper alaşım malzemelerde zaman içerisinde korozyon ve oksitlenme dirençlerinde kısmi olarak azalmalar oluşur. Kaplamalar, bu malzemeleri çevre şartları altında muhafaza etmek için kullanılmaktadır. Petrol artışı yakıtlarda ekonomi yapılmasını zorunlu kıldığından dolayı Ar-Ge çalışmaları bu alanda artış göstermiştir. Bu çalışmalar gaz türbin teknolojisinde kullanılan kaplamalar üzerine yoğunlaşmıştır. Çalışmalar içerisinde hava araçlarının yanı sıra deniz araçlarındaki güç türbinlerinde kaplanmış süper alaşım malzemelerde yer almıştır [26,35,36]. Süper alaşım malzemelerin üst yüzeyine gerçekleştirilen kaplamalarda amaç, kromca yada alüminyumca zengin oksitleri oluşturarak yüksek sıcaklıklarda malzemelerin oksidasyona ve korozyona karşı

dayanımını arttırmaktır. Genelde süper alaşım malzemelerin kullanımı esnasında koruyucu olarak kullanılan kaplamaların krom oksit içeriği %20 civarlarında olması arzu edilir. Zorlu şartlar altında ise, bu içerik %5-%15 civarlarına düşer. Bu düşüşte malzemelerin mikro yapısında bozulmalar olacağından yüksek sıcaklığa karşı dayanımları azalır. Bu sebepten dolayı kaplanmış bölgeye krom ve alüminyum içeren ilaveler yapılır [26,36]. Yüksek sıcaklık uygulamalarında gaz türbinlerindeki super alaşımlara uygun kaplamaların tercih edilmesi oldukça önemlidir. Türbin çalışma şartlarına göre çevresel etki sonucu meydana gelen ve süper alaşım malzemelere zararlı etki oluşturan iki olgu söz konusudur. Bunlar oksitlenme ve sıcak korozyondur. Oksitlenme olayı yüksek sıcaklıklarda oksijenin var olduğu durumlarda daima oluşan bir durumdur. Sıcak korozyon ise iki farklı sınıfa ayrılarak tanımlanabilir. Tip1 yüksek sıcaklık (800-950 °C) korozyonu, Tip II düşük sıcaklık (670-750 °C) korozyonudur [1,37]. Sıcak korozyon olgusu, yakıt içerisindeki kükürt ve safsızlıklardan dolayı meydana gelir. Oksitlenme ve sıcak korozyon metal parçanın çevresel şartlardan etkilenerek aşınmasıdır. Kaplamaların tasarlanma amacı türbin uygulamalarında çevresel olumsuzluklara karşı ana malzemeyi korumaktır. Gaz türbinlerinde ve deniz araçlarında sıcak korozyon olayı kaçınılmazdır. Bazı durumlarda uçaklar deniz ortamında alçak uçuşlar gerçekleştirmek zorunda kalabilirler. Bu gibi durumlarda ise, tuz buharı gibi safsızlıklar sıcak korozyonu arttırıcı etki yapar. Ana malzeme ile kaplamalar birbiri ile uyum içerisinde olmak zorundadır. Kaplama ile ana malzeme elemanları arasındaki herhangi bir reaksiyon oluşumu önlenmelidir. Eğer ana malzeme ile kaplama arasında malzemelerin kullanımı esasında reaksiyon oluşursa istenmeyen fazlar söz konusu olabilir. Malzemede istenmeyen boşluklar oluşabilir. Bu durum ise, ara yüzeyde çatlak oluşumuna neden olarak kaplamaların dökülmesine sebep olur. Bu sebepten dolayı kaplamaların yanmaya ve çalışma sıcaklıklarında küçük parçacıkların aşındırıcı etkisine karşı dayanıklı olmasına dikkat edilmelidir [38].

2.2.2. Metalik Bağ Kaplama

1960'lı yıllarda yapılan çalışmalarda yeni nesil Fe esaslı (Fe - %25 Cr - %4 Al - %1.0 Y) alaşımların termal çevrim davranışlarına karşı yüksek oksit içeriği göstererek dayanım sergilediği görülmüştür [39]. Oksidasyona karşı direnç sağlaması için seramik üst kaplama ve altlık malzemeyi birleştirmede metalik bir bağ kaplama kullanılmaktadır. Genellikle oksidasyona dirençli MCrAlY tip kaplamalar bağ kaplama malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır. İyi bağlama özelliği, bağ kaplamanın esas gerekliliğidir [40]. Seramik içerikli üst kaplama malzemesi yüksek oksijen geçirgenliğine sahip olduğundan, bağ-kaplama malzemesi de oksijenin alttaki metalik katmana ulaşmasını engellemelidir. Bağ kaplama içerisinde bulunan ekstra alüminyum, TBC'lerin kullanımı esnasında yüksek sıcaklıklarda alümina tabakası oluşturarak oksijen geçişini engellemektedir [41,42]. Metalik bağ kaplama aynı zamanda seramik üst kaplama ile altlık malzeme arasında mekanik bağlanma sağlayarak üst kaplamanın adezyonunu arttırmaktadır [39]. Bağ kaplama tabakasının kalınlığı, biriktirme yöntemine bağlı olarak 75-150 µm arasında değişmektedir. Ayrıca bağ kaplama TBC sistemlerinde kimyasal homojenlik sağlar ve α-Al₂O₃ dönüşümü sayesinde sürünme direncini arttırmaktadır. Metalik bağ kaplama malzemesi, ısıtma ve soğutma çevrimleri sırasında ortaya çıkan ara yüzey ısıl streslerini azaltmak için üst kaplama malzemesi ile metalik alt tabaka arasında bir termal genleşme katsayısına sahip olmalıdır [43,44]. Bağ kaplamalar genellikle metalik tozlardan yapılır ve altlık malzemeye aynı zamanda dayanım da sağlar. Mükemmel sıcak korozyon direncine sahip CoCrAlY kaplamalar, süneklik gereksinimini karşılayamadıkları için, havacılık uygulamalarında artık yeterli olmamaktadır [15]. NiCoCrAlY içeriğine sahip kaplamalar ise, yeterli oksidasyon ve sıcak korozyon direncine ve olağanüstü sünekliğe sahiptir. Bu tip kaplamaların üstün sıcak korozyon ve oksidasyon direnci, içeriğindeki yitrium elementinin reaktif elementler karşısındaki büyüme hızının az olmasından kaynaklanmaktadır [3]. Ayrıca, yüksek Cr içeriği de, kaplama malzemesini sıcak korozyona karşı faydalı koruyucu kaplamalar durumuna getirmektedir. Toz içeriğinin metalik olmasından dolayı termal sprey kaplama yöntemleri olan APS, VPS, HVOF, D-gun yöntemlerinin neredeyse tümü ile üretilebilmektedir [15]. Ayrıca EB-PVD tekniği de bu tip metalik kaplama işlemleri için zaman zaman tercih edilmektedir [15,35]. Termal bariyer kaplama yöntemleriyle oluşan MCrAlY kaplamasının oksidasyonunu tamamen önlemek için, EB-PVD işlemi yüksek kaliteli kaplamalar için tercih edilebilir. Bununla birlikte, termal sprey yöntemleri genelde maliyetin önemli olduğu durumlarda tercih edilir. Kaplamalar aynı zamanda altlığa interdifüzyon etki de sağlamaktadır. Bu etkiyi sağlayan kaplama çeşitlerini çok olandan az olana doğru: NiCrAlY > CoCrAlY > NiCoCrAlY > CoNiAlY şeklinde sıralayabiliriz [15]. Optimum bir bileşim ile difüzyon bariyeri

kullanılarak kaplama ile altlık arasındaki interdifüzyonu en aza indirmek için daha farklı çalışmalar da yapılmıştır. Bağ kaplama için tercih edilen bir diğer malzeme, daha yüksek sıcaklıklarda daha iyi oksijen direncine sahip olan PtNiAl (Ni ve Pt modifiye alüminitler)'dir. PtNiAl bağ kaplama tabakası elektro kaplama veya kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile biriktirilebilir. Bağ kaplama tabakasında en çok arzu edilen element alüminyumdur [15,45]. Oksijene karşı afinitesi yüksek olan bu element bağ kaplama içerisinde alümina tabakası oluşturarak oksijen ilerleyişini durdurur [46]. Bu sayede altlık malzeme oksidasyona karşı korunmuş olur. Ancak alüminyumun süneklik üzerindeki olumsuz etkisi sebebiyle bağ kaplama içerisindeki kabul edilebilir oran maksimum %6 olarak kabul edilmektedir [47]. Alüminyumdaki olumsuz etkiyi azaltmak için kaplama içerisine Cr ilavesi yapılmaktadır. Alüminyumdan sonra oksijene karşı afinitesi yüksek olan diğer element kromdur. Yapı içerisindeki Al'nin alüminaya dönüşmesinin ardından Cr'da Cr₂O₃ yapısı oluşturmaya başlar ve oksijenin altlığa geçmesini engeller. 900 °C'ye kadar krom yüksek sıcaklık bileşeni olan altlık malzemeyi sıcak korozyona ve oksidasyona karşı korur. Yoğun ve koruyucu bağ kaplama yapısı içerisine az miktarda yitria (Y) ilavesi de eklenmektedir. Özellikle NiCrAlY içerikli bağ kaplamalarda bilesim içerisindeki yitrianın varlığı ara yüzeyde oluşabilecek gevrekleşmeyi azaltmaktadır [15,48]. Genel olarak, TBC'lerle korunan türbin bileşenleri, yüksek sıcaklıklarda oksijen açısından zengin bir yanma ortamında çalışır. Bu çalışma ortamlarında TBC'lerde TGO tabakası oluşumu kaçınılmazdır. TGO'nun oluşumu kaçınılmaz olsa da, TGO'nun α-Al₂O₃'ü oluşturmasını ve büyümesinin yavaş, tekdüze ve hatasız olmasını sağlamak için ideal bir bağ kaplama tasarlanmıştır. TGO'nun motor çalışması sırasında büyümesi, TBC'lerin hasar oluşum mekanizmasında sorumlu olan en önemli olgudur. Bundan dolayı, YSZ üst kaplama ve metalik bağ kaplama arasında oluşan TGO ölçeği, TBC'lerin dayanıklılığını önemli ölçüde etkiler. Bağ kaplama, esas olarak diğer oksitlerin tercih edilmesinde TGO olarak α-Al₂O₃'ün oluşumunu kolaylaştırmak için bir yerel Al kaynağı olarak Ni-Al ikili sisteminin denge faz diyagramı Şekil 2.8'de tasarlanmıştır. gösterilmektedir. İkili faz diyagramına göre hangi sıcaklıklarda bu elementlerin bileşik oluşturduğu ve içeriği görülmektedir. Bu diyagram temel alınarak bağ kaplamaların içeriği belirlenmektedir. Genel olarak, β-NiAl'den oluşan (Ni, Pt) Al kaplamalar, uçak motoru uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. EB-PVD yöntemiyle üretilen seramik esaslı TBC sistemlerinde, istenen TGO özelliklerine sahip üstün bir

oksidasyon direnci, (Ni, Pt) Al bağ kaplama ile birlikte üretildiği durumlarda sağlanmaktadır [15,49–51].



Şekil 2.8. Ni-Al ikili sistemine ait faz diyagramını gösteren grafik [15].

Yüksek sıcaklıkta oksidasyon ve korozyona karşı koruma için yaygın olarak sınıflandırılan bu bağ kaplama malzemesi sistemlerinin etkinliğini gösteren bir şematik harita Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Bu şekil, CoCrAlY kaplamalarının, NiCoCrAlY veya CoNiCrAlY ile karşılaştırıldığında oksidasyon direnci için daha az etkili olduğunu açık bir şekilde göstermektedir. MCrAlY-tip kaplamalardan hangisinin sıcak korozyona ve oksidasyona daha dayanıklı olduğunu Nichools ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda belirtmişlerdir [52]. Onların yaptığı çalışmada Pt ile modifiye edilmiş nikel alüminitlerin diğer bileşimlere göre hem korozyona hem de oksidasyona karşı en iyi dayanım sergilediği anlaşılmıştır [15].



Şekil 2.9. Yüksek sıcaklıklarda farklı bağ kaplama malzemelerinin oksidasyon ve korozyon direnci [4].

2.2.3. Seramik Üst Kaplama

Seramik üst kaplama TBC sistemlerinde en fazla sıcaklık düşüşünün gerçekleştiği ilk katmandır. Yaklaşık olarak 100 ile 300 °C arasında sıcaklık düşüşü olması mümkündür [3]. Sıcaklık düşüşünü gerçekleştiren bu tabakanın kalınlığı, biriktirme yöntemine bağlı olarak 100 - 300 μ m arasındadır. Üst kaplama malzemesi için en önemli özellik daha fazla sıcaklık azalması sağlamak için düşük ısıl iletkenliktir, plazma gaz sıcaklığına dayanmak için yüksek erime noktası, termal genleşme uyumsuzluğunu önlemek için yüksek termal genleşme katsayısı ve delaminasyondan kaçınmak için yüksek gerilme toleransıdır [15]. Bu katman için diğer şartlar ise termal şok direncinin yüksek olması, mikroyapısal kararlılık ve kimyasal uyumluluktur. Ayrıca seramik üst tabakanın oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklık çalışma koşullarında faz kararlılığını sağlaması gereklidir. Bu nedenle, dikkate alınabilecek çok az malzeme vardır. Bunların başında ise, Y₂O₃ ile kısmen stabilize edilmiş YSZ gelmektedir. Son

yıllarda ise, bu malzemeye alternatif yeni nesil TBC malzemeleri geliştirilmeye başlanıştır [53–55].

2.2.1.1. Yitria ile Stabilize Edilmiş Zirkonya (YSZ)

YSZ, üst seramik kaplama için termal iletkenlik katsayısı düşük olması ve termal genleşme katsayısının yüksek olmasından dolayı TBC sistemlerinde yaygın olarak kullanılan malzemeler arasındadır [15]. Ayrıca YSZ mikro çatlak ve dönüşüm sertleştirme nedeniyle mükemmel termal şok direncine sahiptir [56]. Zirkonyumun stabilizasyonu, ZrO₂'de katı bir çözelti halinde CaO, MgO, Y₂O₃, Sc₂O₃, CeO₂ ve diğer nadir toprak oksitleri gibi çeşitli stabilizörlerle alaşımlandırılarak sağlanır. TBC uygulamalarında gerçekleştirilen çeşitli kapsamlı çalışmalarda ZrO₂ stabilizatörü olarak ağırlıkça %7-8 oranında Y₂O₃ ile kısmen stabilize edilmiş zirkonya oluşturulmuştur. YSZ'nin avantajları: yüksek termal genleşme katsayısı, düşük ısıl iletkenlik ve yüksek termal şok direncidir. YSZ TBC'leri yüksek sıcaklıklarda uzun süreli dayanımlara tetragonal ZrO₂ fazının (t'-ZrO₂) kararlılığı sayesinde karşı koyabilmektedir. Şekil 2.10'de sunulan Y₂O₃ sistemine ait faz diyagramı verilmiştir. Faz diyagramından da görüldüğü üzere Y₂O₃ bileşiği artan sıcaklıkla kristal yapısı değişen allotropik dönüşüm sergilemektedir [57].



Şekil 2.10. Y₂O₃ sistemine ait faz diyagramını gösteren grafik [4,12,15].

Genel olarak t-fazı, yüksek mukavemet ve kırılma tokluğu nedeniyle 15 MPa/m²'den daha güçlü seramik olarak kabul edilir. Bu fazın kırılma dayanıklılığı, yüksek gerilme altında (örneğin çatlak ucu) monoklinik faza dönüşümün meydana geldiği dönüşüm sertleştirme mekanizmasının bir sonucudur [15]. Çatlak ucunda enerji dağıldığında ve hacim genişlemesine yol açtığı zaman, çatlama yayılımı daha da artacaktır, burada t'fazı yüksek mekanik gerilme altında bile tamamen stabil olduğundan dönüştürülemez bir tetragonal faz olarak adlandırılır. Çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan kapsamlı araştırmalarda; (1) kübik fazdan tetragonal faza dönüşüm difüzyon kontrollüdür; (2) su verilerek oluşturulmuş tetragonal t'-fazı difüzyonsuz bir dönüşüm ile oluşturulur ve (3) tetragonal-monoklinik dönüşüm sertleştirme işlemi, martenzitik başlangıç (Ms) sıcaklığını belirleyen birincil faktörler olan tane büyüklüğü ve Y₂O₃ içeriğindeki martenzitik yapıdır, sonuçlarına varılmıştır. Üç polimorfun (kübik, monoklinik ve tetragonal) zirkonyanın denge kristal yapıları Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. ZrO₂ polimorflarının kristal yapılarının şematik olarak gösterilmesi: (a) tetragonal yapı, (b) monoklinik yapı ve (c) florit kübik ZrO yapı [15].

YSZ kaplamalar genellikle APS veya EB-PVD yöntemlerinden birisi kullanılarak üretilir. Kaplama yönteminin seçimi, kaplama kalınlığı, aerodinamik gereksinim, tamir edilebilirlik ve üretim maliyetleri gibi faktörler bu seçimin temelini oluşturur. Bunlar arzu edilen t' ZrO₂ fazını elde etmek için gerekli olan yüksek soğutma hızlarını sağlayan tekniklerdir. ZrO₂'in t'-fazının dönüştürülemez özelliklerinin yanı sıra, mükemmel mukavemet ve dayanıklılığa sahip olduğu da kabul edilir. APS ve EB-PVD TBC'lerinin tipik SEM mikroyapıları, Şekil 2.12'te verilmiştir.



Şekil 2.12. YSZ içerikli seramik üst kaplama ve CoNiCrAlY içerikli metalik bağ kaplama sistemine ait ara yüzey SEM görüntüleri: (a) APS yöntemiyle seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemi, (b) EB-PVD yöntemiyle seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemi [2].

ZrO₂'nin stabilizasyonu oldukça önemlidir çünkü saf zirkonya soğuduktan sonra faz değiştirir. Saf zirkonya, 2370 °C ve 2680 °C arasındaki sıcaklıklarda kübik fazda stabildir. Bununla birlikte, 1170 °C ile 2370 °C sıcaklıklarda stabil bir tetragonal faza dönüşür. 1170 °C'nin altında ise, zirkonya, monoklinik fazında stabildir [3]. Zirkonya soğudukça farklı sıcaklıklarda bu faz değişiklikleri %4-6 hacim değişikliğine neden olur. Hacim değişimi, kesme gerilmesinde %10'luk bir artışa neden olur ve bu artış TBC'de hasara neden olabilir [58]. Zirkonya, az miktarda MgO, CaO, CeO₂, In₂O₃ ve Y₂O₃ eklenerek hacim değişikliğine karşı stabilize edilebilir [16]. YSZ içerisindeki Yitria miktarı çok önemlidir. Yitria ilavesi, termal iletkenliği düşürür ve kaplama içerisinde oldukça fazla olması istenir, ancak kaplamadaki termal dökülmeler ve kaplama ömrü üzerindeki olumsuz etkilerden dolayı, maksimum %10 tercih edilir [59]. YSZ, özellikleri nedeniyle üst kaplama malzemesi için iyi bir seçimdir. Kusurlar genellikle üst kaplama ve metalik bağ kaplama arasındaki termal genleşme uyumsuzluğu nedeniyle ısıtma ve soğutma döngüleri sırasında anlık delaminasyonun oluşumuna karşı mukavemet sağlamak için YSZ malzemesi TBC'lerde özellikle tercih edilmektedir. Ayrıca YSZ'nin dışında La₂Zr₂O₇'da üst kaplama malzemesi için iyi bir adaydır. YSZ'den %20 daha az termal iletkenliğe ve daha iyi gerilme toleransına (daha düşük elastik modüle) sahiptir. Diğer üst kaplama malzemesi adaylarından bazıları ise sunlardır: Gd₂Zr₂O₇, Nd₂Zr₂O₇, Gd_{2,58}Zr_{1,57}O₇, Sm₂Zr₂O₇ [1].

2.2.1.2. Yeni Nesil TBC Malzemeleri

Termal bariyer kaplama malzemelerinin tercih edilmesinde ergime noktasının yüksek olması, kullanım koşullarında faz kararlılığı, termal iletkenliğin düşük olması, kimyasal tepkimelere karşı dayanıklılık, altlık malzemeler ile termal uyum, iyi yapışma mukavemeti ve düşük sinterleme oranı gibi bazı termal özellikler dikkate alınmalıdır [60]. Günümüze kadar farklı oksitli bileşikler aracılığıyla zirkonya modifiye edilmiş ve seramik üst kaplama malzemesi olarak TBC'lerde kullanılmıştır. Son yıllarda ise, ilerleyen teknoloji aracılığıyla zirkonyaya alternatif yeni nesil TBC malzemelerinin üretilmesi ve kullanılması gündeme gelmiştir. Farklı yapılara sahip bu malzemelerin başlarında piroklor, florit, hegzaalüminat, perovskit ve karmaşık yapıya sahip seramik esaslı malzemeler gelmektedir [61]. Yeni nesil TBC sistemlerinde ve geleneksel TBC'lerde kullanılan seramik malzemelerin termal iletkenlikleri ve termal genleşme katsayılarını gösteren grafik Şekil 2.13.'te verilmiştir.



Şekil 2.13. Yeni nesil TBC malzemeleri ve YSZ'nin ısıl özelliklerini gösteren şematik grafik [61,62].

Piroklor Yapıya Sahip Yeni Nesil TBC Malzemeleri

TBC malzemelerinde yüksek sıcaklık kullanım koşullarında A₂B₂O₇ genel formülüyle gösterilen piroklor malzemeler oldukça düşük termal iletkenlik ve yüksek sıcaklıklardaki faz kararlılığından dolayı geleneksel TBC malzemesi olan YSZ'ye alternatif malzemelerin başında gelmektedir. Kullanım koşulları esnasında yaklaşık 1300 °C'ye kadar faz kararlılığını koruyabilmektedirler [61,62].

Piroklor yapılı bileşikler içerisinde TBC uygulamalarında en çok tercih edilen malzemeler La₂Zr₂O₇, Gd₂Zr₂O₇, Sm₂Zr₂O₇, Nd₂Zr₂O₇ ve Eu₂Zr₂O₇ gibi zirkonat esaslı olanlar, La₂Hf₂O₇ ve Gd₂Hf₂O₇ gibi hafniyum esaslı olanlar ve La₂Ce₂O₇ gibi seryum esaslı olanlardır. Şekil 2.14'te proklor yapıya sahip bir malzmenin temsili atom kafes yapısı verilmiştir.



Şekil 2.14. Piroklor kafes yapısına sahip birim hücrenin şematik gösterimi [62].

Yapılan bazı analizlerde Sm₂Zr₂O₇, Dy₂Zr₂O₇, Yb₂Zr₂O₇ ve Er₂Zr₂O₇ içeriklerine sahip piroklor yapılı seramik malzemelerde genleşme katsayıları geleneksel TBC malzemesi olan YSZ'ye oldukça yakın olduğu ortaya çıkmıştır. Sıcaklık artışı bu malzemelerde 1200 °C'ye kadar termal genleşme katsayılarını arttırmaktadır. Yaklaşık olarak 11,2x10^{-6/°}C ile 10,7x10^{-6/°}C arasında olduğu görülmüştür [63].

Bu malzemelerde atom çapının artması termal iletkenlik değerinin de arttığını göstermiştir. Plazma sprey kaplama yöntemiyle üretilmiş Sm₂Zr₂O₇ içeriğindeki TBC malzemesinin termal iletkenlik değerinin YSZ'den oldukça düşük olduğu görülmüştür [64].

Malzemelerin termal çevrim davranışı hakkında gerçekleştirilmiş bir çalışma hala mevcut değildir. Atomların arasındaki mesafe, bağ mukavemeti ve kafes yapısı malzemelerin termofiziksel özellikleri üzerinde oldukça etkilidir. Piroklor yapısına sahip A₂B₂O₇ ile formüle edilmiş yapının stokiometrisindeki A ve B katyonları yerine nadir toprak elementleri bir çok çalışmada yer almıştır [62].

Lehmann ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada lantanyum zirkonatın %15 ve %30 miktarlarında Nd, Eu, Gd, Dy nadir toprak elementleri ile modifiye edilerek preslenip sinterlenen numuneler üzerinden termal iletkenlik ve genleşme ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Termal genleşme ölçümleri sonrasında 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda modifiye edilmiş lantanyum zirkonatın modifiye edilmeyene göre daha düşük değerlerde çıkmıştır. Yapılan çalışmanın sonucuna göre en yüksek termal genleşme değeri Gd ile %30 molarlık yapılan modifiye sonucu elde edilmiştir. %15'lik Dy ile modifiye sonucunda termal genleşme katsayısında çok fazla bir değişim görülmemiştir. Termal iletkenlik ölçümlerinde ise, en düşük termal iletkenlik değerinin %30'luk Gd ile modifikasyonu sonucu elde edilen numunede olduğu görülmüştür. Bu yapılan çalışma sonuçları tümüyle değerlendirildiğinde yeni nesil TBC'ler için en iyi aday numunenin %30 Gd ile modifiye edilen lantanyum zirkonat olduğu görülmüştür [65].

Gadolinyum zirkonatın Yb ilavesi sonucu üretilen diğer bir yeni nesil TBC'de iletkenlik değeri 1400 °C'de 0.88-1.00 W/m.K arasında bulunmuştur. Bulunmuş olan bu değer geleneksel olarak üretilen gadolinyum zirkonattan %20 oranında daha düşüktür. Yb ilavesinin malzeme içerisinde artış göstermesi termal iletkenlik değerini de arttırmıştır. Yb ilave edilen bu seramik malzemelerin termal genleşme katsayıları ise 11,8x10⁻⁶K⁻¹-13x10⁻⁶K⁻¹değerleri arasında ölçülmüştür ve ölçülen bu değerler YSZ'den daha yüksek değerlerdir [66].

Gerçekleştirilmiş olan bir diğer çalışmada ise, lantanyum zirkonatın Dy, Ce, Nd ile farklı bileşimlerde ilave edilmesiyle üretilmiş termal iletkenlik ve termal genleşme katsayıları preslenerek sinterlenmiş numuneler üzerinden ölçülmüştür. Piroklor yapısındaki lantanyum zirkonatta La⁺³ yerine nadir toprak elementlerinin yerleşmesi termal iletkenlik katsayısını saf lantanyum zirkonata göre oldukça düşürmüştür. Zirkonyumun +4 değerlikli iyonuna yapılan Ce katyonu ilavesi ise termal genleşme katsayısını olduça makul değerlere indirmiştir [66].

2011 yılında Xiang ve çalışma ekibinin yaptığı bir çalışmada lantanyum zirkonatta hem La katyonlarının hem de Zr katyonlarının nadir toprak elementleri ile değiştirerek modifiye etmişlerdir. İki farklı bileşimde seramik malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Termal genleşme katsayıları analizi sonucunda iki malzemenin de termal genleşme katsayıları, lantanyum zirkonattan daha yüksek değerlerde olduğu bulunmuştur [67].

Bansan'ın laboratuvar ortamında gerçekleştirmiş olduğu bir çalışmada La_{1,7}Gd_{0,3}Zr₂O₇, La_{1,7}Yb_{0,3}Zr₂O₇, La_{1,7}Gd_{0,15}Yb_{0,15}Zr₂O₇ bileşimlerine sahip malzemeleri presleyerek sinterlemesi sonucunda yapılan termal iletkenlik ölçümlerinde Gd₂O₃ ve Yb₂O₃ ile gerçekleştirlen çift modifikasyon sonucu elde edilen ürünün en düşük termal iletkenlik değerine sahip olduğu tespit edilmiştir [68,69].

Lantanyum Zirkonat (La₂Zr₂O₇) Seramik Üst Kaplama Malzemesi

Havacılık ve uzay sanayisinde türbin bıçakları ve kanatçıklar gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında daha yüksek verim alınabilmesi için geleneksel TBC malzemeleri yerine yeni nesil seramik malzemelerinin arayışına gidilmiştir. Seramik esaslı La₂Zr₂O₇ içerikli piroklor malzemeler TBC'lerin geliştirilmesinde yüksek ergime noktası, düşük termal iletkenlik, düşük oksijen geçirgenliği ve sinterleme özelliğinden dolayı son yıllarda sıklıkla tercih edilmektedir. La₂Zr₂O₇'ın üretiminin uzun olması ve ticari olarak bulunmasının zor olması bu TBC malzemesinin dezavantajları arasındadır [5]. Ayrıca MCrAIY bağ kaplamalar ile oldukça iyi uyum sergileyerek faz kararlılığını neredeyse 1400 °C'ye kadar korumaktadır. Bazı durumlarda ise, 1000 °C'nin altındaki kullanımlarda La₂O₃ fazı ayrışma gösterebilmektedir. Geleneksel TBC malzemesi

olan YSZ'ye göre lantanyum zirkonat daha düşük termal iletkenliğe sahiptir. Fakat daha düşük termal genleşme katsayısı ve düşük tokluğundan dolayı termal çevrim testlerinde dayanımları oldukça düşüktür. Bu sebepten dolayı bazı uygulamalarda YSZ/La₂Zr₂O₇ şeklinde çift tabakalı üretilirse oldukça iyi termal çevrim sayısı elde edilebilir. La₂Zr₂O₇ seramik esaslı kaplama içerisine Y₃Al₅O₁₂ ve BaTiO₃ gibi katkılar ilave edildiğinde kaplama tokluğu arttırılabilir. Seramik esaslı bu TBC malzemesi priklor yapısındadır, ergime noktası 2300 °C civarında ve termal iletkenliği 1,56 W/m.K, genleşme katsayısı 9x10⁻⁶.K⁻¹ olarak literatüre geçmiştir [62].

Gadolinyum Zirkonat (Gd2Zr2O7) Seramik Üst Kaplama Malzemesi

Termokimyasal ve termomekanik uyumluluğu sistemin dayanıklılığı için kritik öneme sahip olduğu Gd₂Zr₂O₇ ve Gd katkılı zirkonlar gelecek nesil termal bariyer kaplamalar için gözönünde bulundurulan malzemelerin dikkate değer örneklerindendir. Kullanım koşullarında 1200 °C'nin üzerinde kullanılabilen nadir toprak zirkonatları yeni nesil TBC'ler için geleneksel YSZ'ye alternatif bir kaplama malzemesidir. A₂B₂O₇ piroklor yapıda olan gadolinyum zirkonat malzemesi YSZ'ye kıyasla daha düşük ısıl iletkenliğe ve termal genleşme katsayısına sahiptir [60]. 1500 °C gibi oldukça iyi termal kararlılığa sahip olan Gd₂Zr₂O₇'ın termal iletkenliği 1,1 Wm⁻¹K⁻¹'dir, termal genleşme katsayısı 10,4x10⁻⁶/°C'dir [61]. Volkanik kül ve çöl ortamından gelen uçucu kum tanelerinin oluşturduğu CMAS etkisine karşı oldukça iyi direnç göstermesinin yanında düşük kaliteli yakıtlardan gelen empüritelerin oluşturduğu sıcak korozyona karşı da dayanımı oldukça iyidir. Fakat Gd₂Zr₂O₇ malzemesinin termal genleşme katsayısının YSZ'den az miktar düşük olması bu malzeme genelde TGO tabakasıyla da reaksiyon vermesi de termal çevrim ömrünü azaltan nedenler arasındadır [62].

Perovskit Yapıya Sahip Yeni Nesil TBC Malzemeleri

Yüksek sıcaklıklarda düşük termal iletkenliğe sahip olan ABO₃ kristal düzenindeki seramik yapılar son yıllarda TBC sistemlerinin geliştirilmesinde tercih edilmeye başlanmıştır. Termal iletkenliğin düşük olmasının sebeplerinden biri ise A ve B

atomlarının bulunduğu yerlere atomik kütlesi yüksek atomların yerleşmesinden dolayıdır [61,62].

Şekil 2.15'de ABO₃ perovskit kafes yapısına ait şematik bir kristal yapı verilmiştir. Şekilde mor renkle gösterilen büyük atomlar A atomunu, kırmızı renkle gösterilen küçük arayer atomları oksijen atomunu ve merkezdeki beyaz renkle gösterilen atom ise B atomunu temsil etmektedir.



Şekil 2.15. Perovskit kafes yapısının (ABO₃) gösterilmesi [6].

Perovskit kristal yapısına sahip SrZrO₃ ve BaZrO₃'ün termal iletkenlik değerleri 1000 °C'de yapılan çalışmalarda sırasıyla 2,1 Wm⁻¹.K⁻¹ ve 3,4Wm⁻¹.K⁻¹ olarak ölçülmüştür [62,64,70]. Ancak bu iki TBC malzemesinin kimyasal ve termal stabilitesinin oldukça düşük olduğu görülmüştür. Gerçekleştirilen çalışmaların bazılarında 1200 °C yüzey sıcaklığının olduğu testlerde oda sıcaklığından bu sıcaklığa çıkılması esnasındaki ara sıcaklıklarda SrZrO₃'ün yapısında ortorombik-tetragonal faz dönüşümü oluşmakta ve bu dönüşüm kaplamaların termal çevrim ömürlerini düşürmektedir. Dahası bu malzemelerin tokluklarının ve termal şok dirençlerinin düşük olması da termal çevrim ömrünü etkileyen faktörler arasındadır [61,69]. Termal çevrim ömrünü uzatmak için SrZrO₃ yapısında bulunan Zr atomları Yb ve Gd gibi elementlerle modifiye edilerek faz dönüşümü engellenmeye çalışılmıştır. Yb elementi ile gerçekleştirilen modifiye de 200 ile 1200 °C arasında termal iletkenlik değerinde yaklaşık olarak %20'lik bir düşüş olduğu görülmüştür. Perovskit yapıya sahip oksit seramiklerin daha başka elementler ile modifiyesi neticesinde daha da karmaşık yapılı malzemelerin üretimi

gerçekleştirilerek termofiziksel özellikleri araştırılmıştır. Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ (BMT) ve La(Al_{1/4}Mg_{1/2}Ta_{1/4})O₃ (LAMT) malzemeleri bu karışık seramik malzemelerden bazılarıdır. BMT seramik malzemesi yaklaşık 3000 °C ergime sıcaklığına ve 1100 °C'de 2,5 Wm⁻¹K⁻¹termal iletkenlik değerine sahip olduğu için bu malzeme TBC sistemleri için uygun bir malzeme özelliğindedir. LAMT ise, 11,9x10⁻⁶K⁻¹ termal genleşme katsayısından dolayı metal malzemelerle uyum içerisindedir ve yüksek sıcaklıklarda yaklaşık 2 Wm⁻¹.K⁻¹ termal iletkenlik değerine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı bu malzeme de TBC malzemesi olma niteliği taşımaktadır. Ancak bu malzemelerin plazma sprey metoduyla üretilmesinde bazı olumsuzluklar oluşmaktadır. Yapı içerisinde bulunan Mg partikülleri plazma içerisinden geçerken buharlaştığından dolayı malzeme içerisindeki stokiometrik denge bozulmaktadır. Bu

Hekza Alüminat Oksit Yapıya Sahip Yeni Nesil TBC Malzemeleri

1800 °C'nin üzerinde yüksek sinterleme direnci ve faz stabilitesine sahip olan hekza alüminat oksit seramikler magnetolumbit kristal kafes düzenindedirler. Yüksek ergime sıcaklığı, yüksek termal genleşme katsayısı ve düşük termal iletkenliklerinden dolayı TBC uygulamalarında son yıllarda tercih edilen malzemelerdir. (La, Nd, Gd)MAl11O19 bileşimine sahip hekza alüminat oksit seramiklerde M yerine Sm, Mn, Zn, Mg, Cr gibi elementlerde kullanılabilir [62]. Termofiziksel özellikleri ve zirkonya esaslı seramik kaplama malzemelerinden LaMgAl₁₁O₁₉ (LaMA) yüksek sinterleme direnci sayesinde son yıllarda yeni nesil TBC malzemesi olarak araştırılmaya başlanmıştır. Ancak plazma sprey yöntemiyle üretilmesinde bazı sorunlar oluşmaktadır. LaMA seramik malzemesi içerisindeki bazı elementler kaplama işlemi esnasında buharlaştığından dolayı dekompozisyona uğramaktadır. Bu sebepten dolayı Al₂O₃ ve amorf yapılar meydana gelmektedir. Bu kaplama malzemesinin 1600 °C'deki termal genleşme katsayısı 9,6x10⁻⁶.K⁻¹, termal iletkenlik katsayısı da 1,9 Wm⁻¹.K⁻¹ olarak ölçülmüştür. LaMA yapısındaki M'nin Mn ile yer değiştirmesi yapının termal iletkenlik değerini yaklaşık 1600 °C'de 1,4 Wm⁻¹.K⁻¹ olarak belirlenmiştir [62]. Şekil 2.16'da LaMgAl₁₁O₁₉ kafes yapısı verilmiştir.



Şekil 2.16. Hekza alüminat kafes yapısının şematik gösterimi [62].

Hekza alüminat oksit seramiklerde üretilen diğer malzemeler GdMgAl₁₁O₁₉, SmMgAl₁₁O₁₉ ve Gd_{0,7}Yb_{0,3}MgAl₁₁O₁₉ bileşimlerine sahiptir. Preslenerek sinterlenmiş numuneler üzerinden yapılmış ölçümlerde Yb ile modifiye edilmiş bileşimlerin daha düşük termal iletkenlik değerine sahip olduğu ancak termal genleşme katsayılarının birbirine yakın olduğu görülmüştür [68].

2.2.4. Isıl Olarak Büyüyen Oksit (TGO) Tabakası

TGO tabakası kaplama prosedüründe mevcut değildir, ancak kaçınılmaz olarak yüksek sıcaklık uygulamaları sırasında oluşur ve TBC'nin ömrünü belirleyici bir faktör haline gelir. TGO, yüksek çalışma sıcaklıklarında bağ kaplamanın oksidasyonuna bağlı olarak seramik üst kaplama ve bağ tabakası arasında oluşur [72,73]. TGO tabakasının, düşük kalınlık, tekdüze morfoloji, düşük oksijen geçirgenliği ve bağ kaplamaya iyi yapışmış olması istenir. α-Al₂O₃ düşük oksijen difüzyonu ve bağ kaplamaya iyi yapışması nedeniyle TGO için istenen bir fazdır [74–76]. Bağ kaplamada bulunan Al, Al₂O₃ oluşumuna neden olur. Isıtma ve soğutma sırasında oluşan mekanik ve termal gerilmeler, TGO'da yüksek enerji yoğunluğuna neden olur. TBC'nin hasara uğramasına neden olabilecek gerilmelerin iki örneği şunlardır: termal çevrim sırasında termal genleşme uyumsuzluğu nedeniyle TBC'de oluşan basınç gerilmesi ve TGO tabakasının yanal büyümesi nedeniyle de sistem içerisindeki istenmeyen gerilmelerdir [3,14].

BÖLÜM 3

TERMAL BARİYER KAPLAMA (TBC) ÜRETİM YÖNTEMLERİ

TBC sistemlerinde YSZ, yaygın bir üst kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Zirkonya'nın kaplama işlemi, ham maddelerin erimesi, buharlaşması veya kimyasal parçalanmasına neden olacak kadar ısı sağlamak zorundadır. Kaplama işlemindeki esas zorluk derecesi, zirkonyadaki yitriya miktarının ağırlıkça yaklaşık %7 olmasını sağlamaktır. Geleneksel olarak, iki ticari biriktirme tekniği olan EB-PVD ve APS işlemleri, beklenen kalitede TBC'leri üretmek için yaygın olarak kullanılır [3,77]. EB-PVD daha uzun bir kullanım ömrü sunar ve yüksek biriktirme maliyeti nedeniyle genellikle küçük motor parçalarında kullanılır. Diğer yandan, nispeten daha ucuz kaplama yöntemi olan APS, daha büyük metalik yüzeyler için tercih edilmektedir [78].

Yapı içerisindeki hatalar, her iki kaplama yönteminin mikro yapısının bir parçasıdır ve üretilen ürünlerin özelliklerini etkiler. Bu hatalar bazı durumlarda arzu edilir, çünkü ısıtma ve soğutma sırasında TBC katmanları arasındaki termo-mekanik uyumsuzluğun yarattığı baskıları azaltarak zorlanma toleransı sağlarlar. Kusurların bir diğer rolü de, ısı iletkenliğini azalttığı için üst kaplamadaki sıcaklığın bağ kaplamaya ve altlığa iletilmesini azaltmaktadır [77].

3.1. TERMAL SPREY KAPLAMA YÖNTEMLERİ

TBC'ler genellikle termal sprey kaplama yöntemleri kullanılarak üretilmektedir. Seramik malzemeler ergimiş ya da yarı ergimiş olarak altlık yüzeyine gönderilirler. Kaplama tekniğine bağlı olarak farklı mekanik özellik gösteren birkaç termal kaplama yöntemi vardır. 20. yüzyılın başlarında, termal sprey kaplama yöntemi malzemeleri korozyondan, oksidasyondan ve erozyondan korumak için çinko kaplama ile başlamıştır. 1900'lü yılların ortalarından sonra yaygınlaşmaya başlayan termal sprey kaplama yöntemleri günümüzde alev sprey, ark sprey, plazma sprey (PS), D-gun, HVOF ve CGDS olmak üzere farklı sınıflara ayrılır. Genel itibariyle termal sprey kaplama metotları metaller, seramikler, polimerler ve kompozitlerin neredeyse tümüne uygulanabilir [27]. Termal sprey kaplama yöntemi metal veya metal olmayan bir besleme ünitesinden bir zemin üzerindeki iş parçasına gönderilmesi ile gerçekleştirilir. Termal sprey kaplama işleminde kaplama malzemesi tel, çubuk veya toz formda yüksek sıcaklıklarda ergitilerek iş parçasına gönderilir. Ergimiş ya da yarı ergimiş formdaki bu kaplama malzemeleri parçacıklar ya da damlacıklar halinde iş parçasına tutunurlar. Ancak iş daha önceden yüzeyinin pürüzlendirilmiş olması gereklidir. parçasının Pürüzlendirilerek kaplama işlemine hazırlandırılan iş parçasına gönderilen ergiyik ya da yarı ergiyik haldeki kaplama malzemeleri birbirlerine yapışarak plakalar halinde iş parçasına tutunurlar. İş parçasına tutunan kaplama malzemeleri yapıştıktan sonra soğurlar ve birbirleri üzerinde yığın oluşturarak birikirler. Termal genleşme olmaması için altlık malzeme önceden yaklaşık olarak 200 °C'lere kadar ışıtılmaktadır [27,79]. Bu da bu kaplama prosedürünün metal olmayan cam, fiber ve plastik malzemelere de uygulanabildiğini göstermektedir.

Termal sprey kaplamalar difüzyon yoluyla gerçekleştirilen kaplama yöntemlerinden üretim mekanizmasından dolayı farklılık gösterirler. Birçok kaplama yönteminde kaplama malzemesi ile altlık arasında bir takım reaksiyonlar gerçekleşmesi sonucu kaplama tabakası oluşurken bu yöntemlerde kaplama malzemesi ve altlığın kimyasal bileşimi birbirine bağlılık göstermez. Bu sebepten dolayı bu metotlarla üretilen kaplama malzemelerinde çeşitlilik oldukça fazladır [4]. Termal sprey kaplama yöntemlerinde diğer kaplama yöntemlerinden farklı olarak kaplama malzemesi toz şeklinde parçacık olarak altlık yüzeyine gönderilir ve kaplanması sağlanır. Akımlı yöntemler ve fiziksel buhar biriktirme (PVD) gibi yöntemlerde kaplanacak olan malzeme buharlaştırılarak atomize edilir. Atomize olan malzeme altlık yüzeyinde yoğunlaştırılarak uygun bölgelere gönderilir, çekirdeklendirilir ve büyürler. Parçacık kaplanmasına dayalı termal sprey yöntemlerinde ergimiş ya da yarı ergimiş partiküller altlık yüzeyinde gönderilir. Bu kaplama mekanizması malzemelere; ergime sıcaklıkları çok yüksek olan seramiklerin kaplanması gibi oldukça farklı avantajlar sağlamaktadır [78,80]. Termal sprey kaplama işlemlerinde altlık ile kaplanacak olan malzeme arasında herhangi bir kimyasal reaksiyon oluşmadığından dolayı altlığın kimyasal yapısında da herhangi bir bozulma meydana gelmemiş olur. Bu sayede malzemenin dayanımı ve kullanım ömrü artmış olur. Ayrıca, kaplanacak olan malzemenin altlık yüzeyine yapışabilmesi için kaplama malzemelerinin plastik deformasyona uğraması gereklidir. Bu sebepten dolayı altlık yüzeyine gönderilen malzemeler katıya çok yakın ve kinetik enerjilerinin de yüksek olması gerekmektedir [80].

Parçaların altlığa yapışması, parçaların birbirine yapışması ve kaplama malzemesinin kimyası gibi özellikler termal sprey kaplamaların özelliklerini etkileyen faktörlerdir. Altlık yüzeyine gönderilen parçacıklar yüzeye mekanik, metalurjik veya kimyasal olarak yapışırlar [27].

Kaplama malzemesi parçacıklarının altlık yüzeyine çarpma hızları, boyutları, altlık yüzeyinin pürüzlülüğü, parçacıkların sıcaklığı ve altlığın sıcaklığı kaplamanın yapışma mukavemetini etkilemektedir [27]. Şekil 3.1'de tipik bir termal sprey kaplama işlemi sonucu üretilmiş olan yapının şematik olarak kesit görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.1. Termal sprey kaplama prosesini mekanizma olarak gösteren şematik kesit görüntüsü [27].

Günümüzde çoğunlukla termal sprey kaplama yöntemleri havacılık ve uzay sanayisinde yüksek sıcaklık uygulamaları olan kompresörler, yanma odaları, türbin

bıçakları gibi malzemelerin kaplanmasında kullanılmaktadır. Bu yöntemle bu tip yüksek sıcaklık uygulamaları farklı ortamlarda malzemeleri korozyona, oksidasyona ve aşınmaya karşı korumaktadır. Termal sprey kaplamaların sınıflandırılması Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Termal sprey kaplamaların sınıflandırılması [5].

3.1.1. Alev Sprey Kaplama Yöntemi

Geleneksel termal sprey yöntemlerinin en eskisi olan alev sprey yöntemi 1900'lü yılların başlarında keşfedilmiştir. Sistemde yakıcı gaz olan oksijen ile yanıcı gaz olan asetilen gazlarının karışımının yanması neticesinde elde edilen yüksek yanma sıcaklıkları kaplama malzemelerinin ergitilmesi sağlamaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ergitilen kaplama malzemeleri oksi-asetilen torçlarında bulunan püskürtme memesinden altlık yüzeyine gönderilmektedir. Ergimiş veya yarı ergimiş bir formda altlık yüzeyine gönderilen kaplama malzemeleri düşük parçacık hızına sahiptirler. Bu sebepten dolayı altlığa ulaşıncaya kadar hava ile temasları oldukça fazladır. Üretim sonrasında ise elde edilen mikroyapı oksitli ve poroziteli bir yapıdır [79].

3.1.2. Ark Sprey Kaplama Yöntemi

Ark sprey yönteminde ısı kaynağı olarak elektrik enerjisi neticesinde oluşturulan ark kullanılır. Pozitif ve negatif kutuplarla yüklenmiş nozullardan geçen kaplama malzemesinden üretilmiş iki tel arasında ark oluşturulur. Tel malzemeler ön kısımda birleşirler ve birbirlerine dokunduklarında ark meydana gelmiş olur. Arkın oluşturduğu ısı telleri eritir ve basınçlı bir hava ile ergimiş veya yarı ergimiş kaplama malzemeleri altlık malzemeye doğru gönderilerek kaplama üretimini gerçekleştirmiş olur. Sıcaklığın yüksek olması basınçlı hava ile kaplama malzemesinin altlık yüzeyine gönderilmesi bu yöntem ile üretilen kaplamaların mikroyapısının oksitli ve poroziteli olması sağlamaktadır [5,79]. Şekil 3.3'de elekrik ark sprey yönteminin şematik görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.3. Elektrik ark sprey yönteminin şematik görünümü [5].

3.1.3. Atmosferik Plazma Sprey (APS) Kaplama Yöntemi

APS, açık havada gerçekleştirilen bir çeşit termal sprey kaplama yöntemidir. APS yöntemi eğer düşük basınçlarda ve vakum ortamında gerçekleştirilirse LPPS veya VPS olarak isimlendirilir. Tipik bir APS biriktirme yönteminde, toz haline getirilmiş kaplama malzemesi, plazmanın en sıcak bölgesine gönderilir. Erimiş partiküller daha sonra plazma tarafından altlık yüzeyine doğru taşınır [3,76]. Şekil 3.4'te plazma sprey yöntemine ait şematik bir görüntü verilmiştir. Şekil sistemin çalışma prensibi hakkında

ufak bilgi içermektedir. '+' ve '-' uçlar anot ve katotu temsil etmekte iken proses için kullanılan gazlar ise Ar ve H₂ gazlarıdır.



Şekil 3.4. APS kaplama yönteminin şematik gösterimi [3].

Kaplanacak olan partiküllerin hızı, toz büyüklüğü ve plazmada enjekte edilen parçacıkların konumu kaplama özellikleri için belirleyici faktörlerdir. Kaplama tozunun hızı ve parçacıkların plazma üzerindeki konumu özellikle önemlidir, çünkü bu parçacıkların erimiş alt tabakaya ulaşıp ulaşmadığını belirlerler. Benzer nedenlerden dolayı, boyutu daha büyük olan parçacıklar (> 40 µm) sıcak plazmaya nüfuz edemez [76]. Plazma sprey kaplama yönteminde tungsten katot (-) ile bakır nozul anot (+) arasında oluşan arktan geçen diatomik gazlar (Argon-Hidrojen karışımı) iyonize edilmekte ve 16.000 °C'ye kadar ulaşabilen plazma sıcaklığında tozlar kaplanacak malzeme üzerine gönderilmektedir. Bu yöntemle biriktirilecek olan malzemeler genellikle toz şeklindedir ve tozları yanma odasına beslemek için taşıyıcı bir gaza ihtiyaç duyulur [4].

Kimya ve fizik alanında plazma, eşit sayıda serbest elektron ve pozitif iyon bulunduran, gazların iyonize olmuş yüksek kinetik enerjiye ve sıcaklığa sahip maddenin dördüncü hali olarak adlandırılan yoğunlaştırılmış gaz parçacıklarına verilen addır. Maddenin dördüncü hali olan plazma genel itibariyle iki önemli avantaja sahiptir. Bunlardan birincisi, ergime sıcaklığı çok yüksek olan malzemeleri dahi ergitebilme özellliği olması, ikincisi de 1sı tranferini diğer malzemelere çok iyi sağlamasıdır. Plazmanın bu özelliklerinden dolayı plazma sprey kaplama yöntemiyle ergime sıcaklığı çok yüksek olan metal, metal alaşımları ve seramiklerin kaplanması rahatlıkla sağlanmaktadır. Plazma torcunun şematik gösterimi Şekil 3.5'de gösterildiği gibidir [2,4,57].



Şekil 3.5. Plazma torcun şematik gösterimi [4].

Plazma enerjisi bir plazma tabancası tarafından oluşturulur ve genellikle ikincil bir gaz olarak hidrojen içeren argondan (veya azottan) oluşur. Plazma torcunun ortasındaki sıcaklık 6000-15000 °C arasındadır [3]. Kaplama hızı, daha yüksek bir partikül oranının plazmanın merkezine ulaşmasını sağlaması için belirlenebilir. Altlık üzerinde erimiş parçacıkların hızlı bir şekilde soğuması, yüksek yoğunluklu mikro çatlaklara neden olmaktadır [81]. Toz partiküllerin altlık malzemeye bağlanması, bu yöntemde büyük ölçüde fizikseldir [3]. Altlık malzemenin yüzeyi, fiziksel birleşme ve erozyon direncini arttırmak için kasıtlı olarak pürüzlendirilir ve soğuk tutulur [3,76]. APS kaplamalarının temel özellikleri şunlardır: yüksek gözeneklilik, laminer yapı, hem yüksek gözeneklilik hem de laminer yapı nedeniyle düşük ısı iletkenliği ve EB-PVD'den daha düşük maliyet nedeniyle oluşan pürüzlü yüzey [3,82]. Kaplamadaki gözeneklilik, toz büyüklüğü ve püskürtme mesafesi ile kontrol edilebilir [76]. Bu yöntemle üretilen kaplamalarda gözeneklilik %10-20 arasında değişmektedir [3]. yapısı, hem yatay hem de dikey çatlaklarla birlikte sıçrayan sınırlar içerir. Düşük sıcaklıkta iletkenlikten, lazerin yeniden erimesi sırasında oluşan sıçrama sınırları, gözeneklilik ve çatlaklar sorumludur. Üretilen kaplamaların genellikle ısıl iletkenliği, 0.8-1.2 W/mK arasındadır [3,83]. Ayrıca bu yöntem ile üretilmiş olan TBC'lerde TGO katmanının kalınlığı dikkat edilmesi gereken önemli bir parametredir. Kalınlık birkaç mikrona ulaştığında, TBC'lerde hasar olabilir [84]. Yöntemin en büyük dezavantajı, metal seramik ara yüzünün dalgalı doğası nedeniyle düzlem dışı gerilmeler meydana getirmesidir [77,84]. Bu teknikte, kaplama işleminin üç aşaması vardır; toz hazırlama, sprey kurutma ve tozun plazmaya beslenmesi. Yöntemin diğer dezavantajları, üç adım gerekliliğinin yanı sıra: gerilme toleransı eksikliği ve erozyon direnci eksikliğidir [3]. Şekil 3.6'da APS yöntemiyle üretilmiş bir TBC örneğinin ara yüzey SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 3.6. APS kaplama yöntemiyle üretimi gerçekleştirilmiş TBC örneğinin görüntüsü [85].

Ara kesit görüntüsü verilmiş olan Şekil 3.6'dan de anlaşılacağı üzere TBC numesinin üst kaplaması APS yöntemiyle kaplanmıştır. Atmosfere açık koşullarda gerçekleştirilen APS yönteminde seramik üst yüzeyde gözenek ve porozite miktarı oldukça fazladır. Bu gözenek ve poroziteler oksijen geçişini arttırdığı için TBC'lerde dezavantaj oluştururken, termal iletkenlik değerini düşürdüğü için ısıl iletimini azaltması ile avantaj sağlamaktadır. Ayrıca çok yüksek sıcaklıklarda bile kaplama işlemini gerçekleştirmesi seramik kaplamaların üretiminde en çok tercih edilen kaplama tekniği olmasını sağlamıştır.

3.1.4. Detanosyon Tabancası (D-gun) Kaplama Yöntemi

D-gun kaplama üretimi, kaplanacak olan malzeme ve oksi-asetilen gaz karışımının yanma odasında patlaması sonucu ergimiş veya yarı ergimiş bir vaziyette kaplama tozlarının tabanca nozulundan çıkarak hedef malzemeye gönderilmesi neticesinde gerçekleşir. Bir çeşit termal sprey kaplama yöntemi olan bu sisteme ismini veren detanosyon yani patlatma tabancası, yaklaşık olarak 1,5-2 metre uzunluğunda uç kısmında yanma odasının bulunduğu bir çıkış borusundan oluşmaktadır. Tabanca içerisindeki yanma işlemi, buji vasıtasıyla gerçekleşmektedir. Yanma işlemini gerçekleştiren gaz karışımı propan, propilen, asetilen ve oksijendir. Bu yöntemde sprey hızı yaklaşık olarak 900-1200 m/s arasında değişmekteyken, sıcaklık ise 4000 °C'ye kadar çıkmaktadır. Genelde bu yöntemle üretilen kaplamaların yapışma mukavemeti 75 Mpa olarak ölçülmektedir. Tabanca içerisindeki karışımın patlaması saniyede 4-8 arasında olmaktadır. Havacılık ve uzay sanayisi başta olmak üzere buhar türbinlerinde, reaktörlerin yapımında kullanılan nükleer parçalarda, madencilikte sızdırmazlık elemanlarının yapımında ve daha bunlara benzer birçok alanda bu yöntem tercih edilmektedir [5,27].

Yöntemin tasarımı oldukça basit ve kullanım ömrünün uzun olması, üretilen kaplamaların oldukça düşük gözenekli ve bağ mukavemetinin yüksek olması, üretim esnasında kaplama kalınlığının ayarlanabilir olması, kesici takımların üretimindeki sert kaplamaların kaplanmasında oldukça büyük avantaja sahiptir [5].

Diğer taraftan, bu yöntemin hantal bir yöntem olması, çalışması esnasında ortamda çok fazla gürültü oluşturması, kaplanacak malzemelerin büzülme yani hacminde azalma ihtimalinin olması ve bu sebepten kaplama tozlarının altlığa çarpmasına dayanabilmesi gerektiği ve hala diğer termal sprey kaplama sistemlerine göre daha pahalı bir sistem olması da bu yöntemin dejavantajlarını ortaya koymaktadır.

3.1.5. Çözeltili Plazma Sprey (SPPS) Kaplama Yöntemi

Çözeltili plazma sprey (SPPS) yöntemi tıpkı APS yöntemi gibi bir tür termal sprey yöntemidir. SPPS, henüz daha ticari olmayan ancak gelecekte ümit veren bir kaplama yöntemidir. Bu yöntemde, APS yönteminde kullanılan geleneksel toz besleme stoğu yerine kaplamayı biriktirmek için sulu bir kimyasal öncül besleme stoğu kullanılır [86–89]. Çözelti içerisindeki malzemeler, plazma ile birlikte sıcak altlık üzerinde gönderildiklerinde hem fiziksel hem de kimyasal reaksiyonlara maruz kalırlar. Toz besleme stoğu yerine çözelti kullanılması kaplama işleminin zamanını ve gerekli olan iş gücünü azaltır [3].



Şekil 3.7. SPPS yönteminin şematik gösterimi [86].

SPPS işlemi, Şekil 3.7'de şematik olarak verilmiştir. SPPS yönteminde, istenen oranlarda sulu bir Zr ve Y tuzları çözeltisi hazırlanır ve ardından bir atomize edici enjektörle plazmaya gönderilir [86,90]. Plazma jeti altı eksenli robotik kol tarafından kontrol edilir. Kaplama işleminde esas gaz olarak argon ve ikincil gaz olarak hidrojen
kullanılır. Sistemde plazma jet sisteminin çalışma gücü 35-45 kW arasındadır. Enjeksiyonu basınçlı hale getirmek için azot da kullanılır [86].

Sistem içerisindeki plazmanın alevi üç farklı bölgeden meydana gelir: soğuk bir çevre bölgesi, sıcak iç çekirdek ve ikisi arasında kalan orta sıcak bölge [3]. Plazma alevi içindeki atomize edilmiş damlacıkların boyutu ve konumu, kaplama işlemi sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal reaksiyon türlerini belirler [90,91]. En sıcak bölgede (Şekil 3.8'deki III. bölge'de) püskürtülen ilk damlacıklar erir, çökelir ve prolize olarak altlık yüzeyine çökelirler. Plazma torcun ortasına ulaşan damlacıklar daha yoğun ve daha kristalli bir kaplama oluşturur. İnce splatlar, akma ve hızlı katılaşmaya bağlı olarak oluşur, ancak bu splatlar, hacim olarak APS kaplama sonucu oluşan katmanlardan çok daha küçüktür [90,92]. Diğer yandan, sıcak bölgelere şekilde gösterilen (Şekil 3.8'deki I bölge) gönderilmeyen damlacıklar kimyasal olarak parçalanmayacak ve kontrolsüz olduklarından dolayı altlık yüzeyine ulaşmayacaktır [90]. Erimeyen parçacıklar gözeneklilik ve çatlaklarla birlikte gerilme toleransı sağlar. Gözeneklilik ayrıca termal iletkenliği de azaltır [3,89,91]. Erimiş parçacıkların pirolizasyonu ve kristalizasyonu termal döngü sırasında yapılır [84]. Orta bölge, iç sıcak bölge ve dış soğuk bölge özelliklerinin bir karışımını içerir [90,93]. Tüm SPPS işlemi sırasında damlacıkların maruz kalabileceği işlemler şunlardır: Plazmadan ısı transferi, buharlaşma, ayrışma, çökeltme, piroliz, sinterleme, erime ve kristalleşme [94].



(a)



Şekil 3.8. SSPS sistemi ve plazma jetinin kaplama işlemi esnasında farklı bölgelere enjekte ettiği damlacıkların oluşturduğu tortular (a) plazma jetinin şematik gösterimi, (b) I. bölgede oluşan tortu görüntüsü, (c) ve (d) II. bölgede oluşan tortuların görüntüsü (e) III. bölgede oluşan tortuların görüntüsü [3,90].

İstenilen mikro yapıyı elde etmek için önemli parametreler olan; akış hızı ve damlacık büyüklüğü bu yöntemde ayarlanabilir durumdadır [3]. Sıcak plazma bazı damlacıkların sinterlenmesine neden olabilir. Kaplama (7YSZ) mikro yapısı, kaplama işlemi sırasında sabit yüksek plazma sıcaklıkları nedeniyle kademeli olarak gelişir (770 °C'ye ulaşır) [3,93]. Tipik SPPS'nin hacmi, yapışık birikintilerden (~%65), erimeyen parçacıklardan (~%19) ve gözeneklilikten (~%16) oluşur.

İlk yoğunlaşma aynı zamanda kaplama mikroyapısı için bir başka belirleyici faktördür [87]. Bununla birlikte, çözelti konsantrasyonunun piroliz ve kristalleşme sıcaklıkları üzerinde hiçbir etkisinin olmadığı bulunmuştur. Splat oluşumunun, çözeltinin konsantrasyonuna kuvvetle bağlı olduğu bulunmuştur. Özellikle düşük konsantrasyonlarda, yüzeyde çökelme meydana gelir ve kabuk oluşumuna neden olur. Düşük konsantre çözeltiler kullanılıyorsa, yarı pirolize edilmiş malzemeler nedeniyle gözenekli kaplama oluşur. Ultra ince uyarılı yoğun kaplama oluşturmak için yüksek konsantrasyonlu solüsyonlar kullanılabilir [87]. Şekil 3.9'da SPPS yönteminde oluşan damlacıkların evrim süreci ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 3.9. İlk çözelti öncü konsantrasyonunun, plazma jetindeki damlacıkların evrimi üzerindeki etkisinin şematik gösterimi [87].

Uygun sıcaklıkta seramik elde etmek için düşük sıcaklıklarda hızlı katılaşma önemlidir. Düşük sıcaklık, genişletilmiş katı çözeltilerin kabiliyetiyle sonuçlanan uzun menzilli difüzyonu baskılar. Püskürtülen sulu kimyasal maddenin hızlı pirolitik ayrışması ancak sıvı yöntemler kullanılarak yapılabilir [95]. Vasiliev ve diğerleri SPPS yöntemi kullanılarak ZrO₂, ZrO-Al₂O₃ ve ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ sistemlerinin

kaplanabileceğini göstermiştir. Sonuçlarına göre Al⁺³, ZrO₂ ile istenen katı bir çözelti oluşturulmuştur [96,97]. Parçacıkların erimesi ve hızlı bir şekilde katılaşması, yaklaşık 50 nm tane büyüklüğünde sütunlu tanelere neden olmaktadır [3,90]. Gözeneklilik kaplamanın daha derin bölgelerinde daha yüksektir, çünkü altlık malzeme kaplama işleminin başında daha düşük bir sıcaklığa sahiptir [3].

SPPS ve APS ile biriktirilmiş kaplama arasında mikroyapısal farklılıklar vardır. SPPS TBC'lerin temel özellikleri şunlardır: üniform bir şekilde dağılmış gözeneklilik, istenmeyen kaba çıkıntı sınırlarının [89,94] olmaması ve eşit aralıklı dikey çatlaklar sağlayan gerilme toleransı [3,77].

EB-PVD, APS ve SPPS üç biriktirme yönteminin tümü ile biriktirilen kaplamaların termal döngüsel dayanıklılık testleri Jordan ve arkadaşları [90,91] tarafından incelenmiştir. SPPS kaplamaların, EB-PVD kaplamalardan 2.5 kat daha uzun kullanım süresine, aynı koşullar altında APS kaplamalardan ise, 1.5 kat daha uzun olduğu tespit edilmiştir. Bu testler sırasında, SPPS kaplamalarında dikey çatlaklar ve ultra ince splat taneleri sabit kalmıştır [90]. Gerçekleştirilen bazı çalışmalarda detaylı termal çevrim 4 mm kalınlığında bir SPPS kaplamanın ortalama termal döngü ömrünün 820 döngü olduğu bulunmuştur. Aynı şartlar altında, APS kaplaması 40 döngüden sonra hasara uğramıştır. SPPS kaplamaların daha uzun ömrü dikey çatlakların varlığına ve daha yüksek düzlem içi girinti-kırılma tokluğuna bağlanır [3].

Plazma sprey kaplamalarının temel hasar mekanizmaları arasında; termal genleşme uyumsuzluğu, TGO büyümesi, bağ kaplamanın döngüsel kayması, kırılgan oksitlerin (α-alümina hariç) oluşumu, metal seramik ara yüzündeki tokluğun bozulması, sinterleme, delaminasyon ve çatlamadır [3,89]. Bu mekanizmalardan biri veya daha fazlası, TBC'de meydana geldiği durumlarda hasara sebep olmaktadır. SPPS biriktirme yönteminin dezavantajları ise; zor çalışması ve kaplama sırasında altlık malzemenin sıcaklığının artmasıdır. Ek olarak, eğri yüzeyler ve karmaşık geometriler SPPS işleminde henüz mümkün değildir. Tekrarlanabilirlik ve kalite kontrolü bu yöntem için diğer önemli konulardandır [3].

3.1.6. Yüksek Hızlı Oksi Yakıt (HVOF) Kaplama Yöntemi

1980'li yıllardan itibaren kullanılmaya başlanılan ve oldukça kullanışlı bir yöntem olan HVOF prosesi termal sprey kaplama yöntemlerinin en önemlilerinden bir tanesidir [98]. Bu yöntemde yanıcı gaz olarak asetilen, hidrojen, propilen ve propan genel itibariyle tercih edilen gazlardır. Oksijen ile birlikte yanıcı gaz karışımı bir hazneye gönderilerek yanma gerçekleşir ve yüksek basınçlarda (60-90 psi) kaplama prosedürü uygulanmaktadır. Bu yöntem ile üretilen kaplama kalınlığı 0,2-2 mm arasında değişir. Prosesin çalışması esnasında yanan gaz karışımları süpersonik hızlara ulaşarak kaplama tozunu erimiş veya yarı ergimiş bir halde altlık yüzeyine 220-380 mm'lik optimum mesafeden gönderir. Üretilmiş olan kaplamaların bağ mukavemetleri yüksek, içeriği yoğun ve porozite miktarı azdır [4,5]. Şekil 3.10'da HVOF prosesine ait bir nozuldan çıkan ergimiş kaplama malzemesinin altlık yüzeyine gönderilmesi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 3.10. HVOF sistemi şematik görünümü [5].

HVOF prosesi, diğer termal sprey kaplama yöntemleriyle kıyas edildiğinde birçok avantaja sahip olduğu görülmektedir. Bu avantajları şu şekilde sıralayabiliriz:

• Kaplama işlemi esnasında altlık yüzeyine gönderilmek üzere nozuldan çıkan gazların akış hızı 1525 ile 1825 m/s gibi süpersonik hızlara kadar

çıkabilmektedir. Ses üstü hızlardan dolayı işlem esnasında nozulun uç kısmında bu prosese özgü şok dalgaları görülmektedir.

- Yüksek sıcaklığa sahip aleve maruz kalan parçacıklar, termal enerji kazanırlar. Altlık yüzeyine gönderilen toz parçacıklarının hızları ortalama tane boyut dağılımına ve içeriğinin yoğunluğuna bağlı olarak 550-750 m/sn arasında değişebilir.
- Bu yöntemde, alev sıcaklığı yaklaşık olarak 3000-5500 K civarına kadar çıkabilmektedir. Plazma sprey tekniğine göre daha düşük sıcaklıklarda kaplama üretimi gerçekleştiğinden sıcaklıktan kaynaklanan olumsuz etkiler bu yöntemde daha azdır.
- HVOF yönteminde proses esnasında ulaşılan gaz hızı diğer termal sprey yöntemlerine göre oldukça yüksek olduğundan dolayı, altlık malzemeye çarpan ergimiş veya yarı ergimiş toz parçacıkların hızları da oldukça yüksek olur ve bu sayede yüksek hıza sahip parçacıklar kaplama işleminde atmosferle daha az temas halinde olduklarından elde edilen kaplama mikroyapısı oksitsiz ve porozitesiz olmaktadır.
- Yöntemin süpersonik hızlarda gerçeklemesi, kaplama malzemesinin altlığa ulaştığında sahip olduğu yüksek kinetik enerjiden dolayı tam olarak ergimemiş olsalar bile, oldukça kuvvetli bir mekanik bağlanma sağlayarak altlık malzemeye tutunacaklardır. Bu özellik ile HVOF yöntemiyle kaplanan malzemelerin diğer yöntemlerle kaplanan malzemelere göre bağ mukavemetlerinin yüksek olduğunu göstermektedir.
- Ayrıca bu yöntemdeki, süpersonik hızda ve daha düşük sıcaklıklarda çalışılması sayesinde mükemmel darbe direnci olan ve aşınmaya karşı daha dayanıklı kaplamalar üretebilmektedir.
- HVOF kaplama yöntemiyle üretilen kaplamalar, tercih edilen kaplama malzemesine ve proses şartlarına göre aşınma, sürtünme ve kayma hasarlarına karşı oldukça dirençli olmaktadır [2,4,5,99].

HVOF yönteminin dezavatajı ise, çok yüksek miktarlarda gaz kullanımı olması, kaplanacak olan altlık malzemenin ısıya diğer yöntemlerden daha çok maruz kalması, seramikler gibi ergime sıcaklıkları yüksek olan malzemelerin bu yöntemle kaplanamaması ve sistemin çalışması esnasında 120 desibeli aşan ses seviyesine ulaşmasıdır [5].

3.1.7. Soğuk Gaz Dinamik Sprey (CGDS) Kaplama Yöntemi

CGDS yöntemi Rus bilim adamları Profesör Anatolii Papyrin ve arkadaşları tarafından 1980'li yıllarda ilk defa geliştirilerek kullanılmaya başlanmıştır. Bu teknik, bir hava akımı içinde iki fazlı (katı+gaz parçacıklar) ses ötesi hızlarda akış çalışması gerçekleştirilirken ortaya çıkmıştır. Bilim insanları bu yöntemle birçok farklı malzeme üzerine metal kaplamalardan kompozite kadar oldukça farklı kaplamaları oluşturmuş ve CGDS yönteminin birçok farklı alanda kullanılabileceğini göstermişlerdir [100].

Yöntemin geliştirildiği yıllarda oldukça farklı görüşler ortaya atılmıştır. Bir grup araştırmacı, kaplamanın biriktirme yapabilmesi için yüzeye gönderilen parçacıkların ergime sıcaklığına veya biraz altındaki sıcaklığa kadar ısıtılması gerektiğini öne sürmüşlerdir. Diğer bir grup araştırmacı ise, parçacıklarda herhangi bir fiziksel değişimin olmadığını savunmuşlardır. Günümüze kadar yapılan çalışmaların gösterdiği sonuçlara göre altlık yüzeyine gönderilen parçacıkların herhangi bir ergimeye maruz kalmadan biriktirilebildiği kanısıdır. Bu sebepten dolayı herhangi bir fiziki değişimden bahsedilemez. Son zamanlarda, Rusya'da, Amerika Birleşik Devletleri'nde, Çin'de, Japonya'da, Güney Kore'de, Hindistan'da ve Brezilya'da havacılık ve uzay endüstrisindeki firmalar bu yöntem üzerine çalışmaları gerçekleştirmektedir [2,100].

3.1.7.1. CGDS Kaplama Yönteminin Çalışma Prensibi

CGDS tekniğinde toz kaplama malzemeleri yüksek hızlarda (ses ötesi) altlık yüzeyine çarpmaları sonucunda kaplama malzemelerinin deformasyon özelliğine göre yüzeyde kaplanmasına olanak sağlayan bir termal sprey yöntemidir. Bu yüksek hızlanma işlemiyle birlikte hava, azot ve helyum gibi gazların öncelikle ısıtılması ve basınçla sıkıştırılmasının ardından kaplama nozulundan altlık yüzeyine gönderilir. CGDS kaplama işlemi hem sabit hem de taşınabilir cihazlarla gerçekleştirilmesi mümkündür. İki üretim yöntemindeki en belirgin farklılık gaz basıncı ve tozların hızlarıdır. Sabit

olan sistemlerde daha yüksek basınçlara ve hızlara çıkılabilmektedir. Bu sistemlerde özel bir yüksek basınç cihazı kullanılmaktadır. Taşınabilir sistemlerde, kaplama tabancası kaplama işlemini gerçekleştiren teknisyen tarafından manuel (el yardımıyla) bir şekilde kullanılır. Bu sebepten dolayı teknisyenin bilgi ve becerisi bu yöntemde oldukça önemlidir. Hareketin hızı ve tabancanın altlığa olan mesafesi taşınabilir sitemlerde değişkenlik gösterebilir. Sabit olan sistemlerde tabanca robotik bir kola bağlıdır. Bu yüzden kaplama hızı ve tabancanın altlığa olan uzaklığı üretim esnasında genellikle sabit kalır. Şekli karmaşık olan parçaların kaplanması genel itibariyle taşınabilir sistemlerle yapılması tercih edilir. Ulaşılması güç olan bölgelere manuel olarak müdahale etmek daha kolaydır [2,100,101].

Şekil 3.11 ve 3.12'de sabit CGDS sistemine ait şematik gösterimi ve gerçekte kullanılan bir CGDS ünitesinin resimleri yer almaktadır. Bu sistemde kaplama tozu ve taşıyıcı gaz yüksek basınçlı bir şekilde nozula gönderilerek orda karışması sağlanır. Toz ve gaz karışımı hazne içerisinden geçerek nozuldan altlık yüzeyine püskürtülür.



Şekil 3.11. Sabit tip CGDS sistemlerinin şematik gösterimi [100].



Şekil 3.12. Sabit Tip CGDS sistemlerine ait örnekler [102].

Şekil 3.13 ve 3.14'de taşıyıcı tip CGDS sisteminin şematik gösterimi ve gerçek görüntüsü verilmiştir. Bu tip sistemlerde, besleme düşük basınçlı olarak başlar. Tozların gönderilmesi için besleme ünitesine basınçlı hava gönderilir. Bu sistemlerin kullanılmasında yüksek basınç gerekli değildir.



Şekil 3.13. Taşınabilir tip CGDS sistemlerinin şematik gösterimi [100].



Şekil 3.14. Taşınabilir tip CGDS sistemine ait bir örnek [102].

CGDS yönteminde kaplama üretiminde ilk olarak yüksek hızlı parçacıklar altlık yüzeyini temizleyerek aktif hale getirirler. Sistemde altlık yüzeyine çarpan parçacıklar plastik deformasyona uğrayarak yapışırlar. Kaplama malzemesinin altlık yüzeyine yapışması için yüzeye gönderilen parçacıkların en az %50 sinin yüzeye temas etmesi gerekir. Nozuldan çıkan partiküller birbirlerine ve altlığa temas ederek metalurjik olarak bağlanma sağlamaktadır. Çok yüksek kinetik enerji oluşması çekme gerilmelerinin oluşumuna neden olmaktadır [38,100].



Şekil 3.15. CGDS yönteminde kaplamanın meydana geliş aşamaları [4,100].

CGDS sisteminde elde edilen kaplamaların mikroyapısı ve mekaniksel özellikleri kaplama malzemesinin türüne, tozun boyutuna ve ortalama boyut dağılımına bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Genellikle dar aralıkta toz dağılım ve mümkün olduğunca homojen tozlar bu yöntemde tercih edilmektedir. Şekil 3.15'te gösterilen kaplama esnasında meydana gelen 3 belirgin bölge vardır. 1. bölgede altlık kısımda krater oluşumu ve yüzey kısımda ilk birikme oluşumu, 2. bölgede parçacık deformasyonları başlangıcı, birikme ve hızlandırılmış parçaların yüzeyde rotasyona uğrayarak birbiri üzerinde birikmesi, 3. bölgede metaller arası bağ oluşumunun

meydana gelmesi ve yapışma sonrasında parçacıkların metalurjik açıdan birbirine bağlanması meydana gelir ve son olarak 4. bölge aşırı kinetik enerjinin olması halinde oluşur. Kütlesel deformasyon, çatlama, parçacıkların soğuk deformasyonu ve erozyon da bu kısımda meydana gelir.

3.1.7.2. CGDS Kaplama Yönteminin Avantajları

CGDS yönteminin diğer termal sprey kaplama yöntemlerine göre birçok avantajı mevcuttur. Bu yöntemle üretilen ürünlerde istenmeyen faz yapıları ve oksitlenme oluşmaz. Kaplama sıcaklıklarının düşük olmasından dolayı altlık malzemede ve kaplama yapısında herhangi bir kimyasal değişim görülmez. Bu yöntem ile birlikte yoğun ve yüksek sertliğe sahip kaplamalar elde edilir. Oldukça yüksek hızlarda kaplamaların üretilebilmesi, kaplama birikimindeki verimin yüksek olması, kaplama işleminin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesinden dolayı altlık malzemenin çok fazla ısınmaması ve kaplama işlemi esnasında patlayıcı gazların kullanılmaması diğer termal sprey kaplama yöntemlerine göre avantaj olarak görülmektedir [38,100,101].

3.1.7.3. CGDS Kaplama Yönteminin Kullanım Alanları

CGDS yönteminin oldukça fazla avantaja sahip olmasından dolayı çok fazla alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. CGDS yönteminin kullanım alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

- Denizcilik uygulamalarında; korozyona maruz kalmış parçaların onarılmasında, camlarda meydana gelen buğulanmaların çözülmesinde, pompa tamirlerinde, kaplamalarda meydana gelen bozulmaların giderilmesinde,
- İnşaat uygulamalarında; dekoratif amaçlı parçalarda, galvaniz kaplanmış parçaların tamirinde, döküm yoluyla üretilen boruların montajlanmasında,
- Kimya uygulamalarında; bazı boruların kaplanabilmesinde, çukurcuk ve kavitasyon erozyonunun neden olduğu hasarların giderilmesinde, galvanik seride birbirine uzak olan ve birleştirilmiş parçaların kaplanmasında,
- Tarım uygulamalarında; tarlaları sürmek için kullanılan çapa, tırmık vb. aletlerin kaplanmasında, traktör motorlarının onarılmasında ve yapımında,

- Metal uygulamalarında; metal üretimi için kullanılan döküm potalarında, haddeleme tezgahlarının ve bazı ufak mil benzeri parçaların kaplanmasında,
- Medikal uygulamalarda; diş implant yüzeylerinin ve tıbbi uygulamalarda kullanılan aletlerin kaplanmasında,
- Enerji üretim sektörü uygulamalarında; alüminyum ve bakır gibi iletkenlerin iletim bölümlerinde, türbin ve pompa tamirinde, yüksek sıcaklığa maruz kalan bazı parçalarda korozyon direncini arttırmada,
- Elektrik-elektronik uygulamalarda; soğutucularda, sensörlerde ve yalıtım sağlaması amacıyla üretilen seramiklerde,
- Nükleer uygulamalarda; enerji üretimi esnasında meydana gelen korozyonların giderilmesinde, sızdırmazlık ve basınç tanklarında, jeneratörlerin tamirinde, elektriksel devrelerin bağlantılarında, pompa tamirinde,
- Cam uygulamalarında; yoğunlaşmayı engellemek amacıyla,
- Üretim sektöründe; maça, kalıp, plastik enjeksiyon kalıp, termoform kalıp üretimi ve tamirinde,
- Havacılık uygulamalarında; korozyon direncini arttırmak için iniş-kalkış destek ekipmanlarında, yüzey tamirlerinde,
- Otomotivde; sprey lehim parçalarının düşük poroziteli olması istendiği durumlarda, motor bakım ve onarımında kullanılmaktadır.

CGDS tekniği, uygulama alanları gözönüne alındığında çoğunlukla yüzey bakımında, korozyona maruz kalmış alanların tamirinde kullanılan önemli bir teknik olduğu görülmektedir [38,100,103].

3.2. ELEKTRON IŞINIYLA FİZİKSEL BUHAR BİRİKTİRME (EB-PVD) YÖNTEMİ

Elektron Işınıyla Fiziksel Buhar Biriktirme (EB-PVD) bir çeşit fiziksel buhar biriktirme tekniğidir. Seramik kaynağı anot içine vakum koşulları altında yerleştirilir ve daha sonra yüksek enerjili elektron ışını ile bombardıman edilir. Elektron ışını ile buharlaştırılan hedef atomlar daha sonra önceden ısıtılmış altlık üzerinde çökeltilir [77]. EB-PVD kaplama için birikme oranı, APS işleminden nispeten daha yavaş olan

4-10 μm/dakika arasındadır [104–106]. Bu yöntemle biriktirilen kaplamanın tipik bir kalınlığı yaklaşık 125 μm'dir. Kaplama, APS yönteminde [106] olduğu gibi fiziksel bağlanma yerine, altlık ile kimyasal olarak bağlanır. Şekil 3.16'da EB-PVD ünitesine ait şematik bir görüntü verilmiştir.



Şekil 3.16. EB-PVD sistemine ait şematik gösterim [107].

Biriktirme işlemi, ingot besleme hızı, ingot boyutu, elektron tabancası akımı ve alt tabaka ısıtıcı gücü gibi değişkenlerle kontrol edilebilir [107]. Bu değişkenlere bağlı olarak, EB-PVD TBC'lerin mikro yapılarını değiştirmektedir. Tipik bir mikro yapı içte daha ince ve daha kabadır [3,108]. Şekil 3.17'de EB-PVD yöntemiyle yöntemiyle üretilmiş bir TBC'ye ait görüntü verilmiştir. Kanallarla ayrılmış sütunlu taneler (2 ile 10 µm çapında), EB-PVD yönteminin ayırt edici bir mikroyapısal özelliğidir [82,109,110]. Zayıf bağlanmış sütunlar, termal döngü altında gerilme toleransı ve dökülmeye karşı direnç sağlar [76,82,110–112]. Bununla birlikte, sütunlu yapı termal iletkenliği (yaklaşık 1.5-1.9 W/mK) APS ile kaplanmış kaplamalardan daha yüksek yapar [3,111]. EB-PVD biriktirme yönteminin diğer sakıncaları şunlardır: yüksek maliyet, yavaş işleme oranı ve düşük malzeme biriktirme verimliliği (%5'ten az) [3,105].



(a)







Şekil 3.17. EB-PVD kaplamaların farklı büyütmelerdeki mikroyapısal görüntüleri; (a) 1000x büyütme, b) 3000x büyütme, c) 2500x büyütme.

BÖLÜM 4

TERMAL BARİYER KAPLAMALARDA GÖRÜLEN HASAR MEKANİZMALARI

Havacılık ve uzay sanayisinde yüksek sıcaklık uygulamalarında seramik üst kaplama, metalik bağ kaplama ve süper alaşım altlık malzemeden oluşan TBC sistemleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kullanım koşullarında sıcaklığın çok yüksek olması ve dış etkenlerin oldukça fazla olmasından dolayı bu sistemlerde çeşitli hasar mekanizmaları etkin rol oynamaktadır. TBC'lerin kullanım ömründe etkili olan bu hasar mekanizmaları sistem üzerine tek başlarına etki ettikleri gibi bir veya bir kaçının birleşmesi neticesinde de etkili olmaktadır. TBC sistemlerinde meydana gelen ağır hasar mekanizmaları arasında gerilmeler, yüksek sıcaklık oksidasyonu, sinterleşme, partikül etkisiyle oluşan erozyon hasarı, termal gradyan oluşumu, sıcak korozyon ve son olarak da volkanik dağlardan ve çöl ortamından gelen CMAS camsı yapısının oluşturduğu etkiler vardır. Şekil 4.1'de türbin kanatlarında oluşan hasar görüntüleri verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.1. Türbin kanatlarında oluşan hasar mekanizmaları; (a) sıcak korozyon etkisi(b) volkanik kül etkisi [35].

4.1. GERİLME OLUŞUMU KAYNAKLI HASARLAR

TBC'lerin her katmanında üretim esnasında farklı düzeylerde gerilmeler meydana gelir. Hem genleşme hem de daralma gerilmeleri, kaplama işlemi sırasında TBC'lerin farklı bölümlerinde oluşabileceği gibi daha sonradan ısıtma ve soğutma döngüleri sırasında da ortaya çıkabilir. Gerilmeler, hızlı soğuma, katılaşma, ısıl daralma, mikro çatlak oluşumu sırasında 30-40 MPa'ya kadar sistem içerisinde oluşabilmektedir [113,114]. Kaplamanın tabakaları arasındaki termal genleşme uyumsuzluğu, bir başka kalıcı gerilme kaynağıdır (ısıl gerilmeler) ve işlemlerin ısıtma ve soğutma döngüleri sırasında ortaya çıkar. Ayrıca TGO tabakası ve bağ kaplama arasındaki termal genleşme uyumsuzluğundan da gerilmeler oluşur. Bu gerilmeler büyüme gerilmesi olarak isimlendirilir. TGO'daki bir başka kalıcı gerilme kaynağı, yüksek yoğunluklu metalden düşük yoğunluklu okside sınırlı bir hacimdeki dönüşümdür. Yarı kararlı θ -Al₂O₃ fazının daha kararlı α -Al₂O₃ fazına dönüşümü esnasında yapı içerisindeki hacim değişiminin de TGO tabakasında kalıcı gerilme kaynağı olduğu araştırmacılar tarafından belirtilmiştir [3,76].

Kalıntı gerilmeler yapı içerisinde çatlakların oluşumuyla serbest bırakılır. Enerji salınım hızı; kaplama kalınlığına, sertliğine ve termal genleşme uyumsuzluğuna bağlıdır. Yapı içerisinde oluşan bu çatlaklar enerji salınım hızı olan TBC'nin kırılma tokluğunu aşarsa, kaplamanın aniden bozulmasına neden olabilir. Kaplamanın ömrü için önemli bir parametre olan kırılma tokluğu yapı içerisindeki çatlak uzunluğuna ve kaplamanın biriktirilme yöntemine bağlıdır [3]. Bununla birlikte, daha uzun çatlaklar için, çatlak yüzeylerindeki sürtünme nedeniyle direnç eğrisi davranışı meydana gelir. Termal döngü testleri sırasında, kaplama ile alt tabaka arasında küçük çatlaklar gelişir [89]. TBC yapısı içerisindeki gerilmeleri engellemek için üst seramik kaplama, bağ kaplama ve altlık tam bir uyum içerisinde olması gerekir. Termal genleşme değerleri birbirine yakın seçilmeli ve bu sayede yüksek sıcaklık değişimlerinde en az hasar oluşumu sağlanmalıdır.

4.2. BAĞ KAPLAMADA MEYDANA GELEN YÜKSEK SICAKLIK OKSİDASYON HASARLARI

Bağ kaplama oksidasyona karşı korunmalıdır. Metalik altlık malzemeyi oksidasyona karşı korumak için bağ kaplamadaki alüminyum içeriğinin çok olması istenir. Alümina (veya TGO) tabakasının büyümesi, oksijenin varlığına bağlı olarak çalışma sıcaklıklarında devam eder. Bununla birlikte, alümina büyümesinin kontrol altında tutulması gerekir, çünkü düşük yoğunluklu alümina oluşumu hacim genişlemesine neden olur. Bu hacim değişikliği 1 GPa'ya kadar basınç gerilmelerine yol açar [115]. TGO, hacim değişimini durdurmak için α-alümina olması istenmektedir [116]. TGO büyüdükçe bağ katındaki Al miktarı düşer ve bağ katındaki Al tükenmesi diğer oksitlerin (Ni ve Co içeren spinel yapılar, Y₂O₃ ve Y₃Al₅O₁₂ gibi) oluşmasına neden olur [116–118]. Bu spinel fazlar, zayıf mekanik özellikleri nedeniyle arzu edilmez ve ilave oksijen yolları sağlayarak oksidasyonu hızlandırır [14,119]. TGO katmanı ve 3-6 GPa'ya kadar olan alt tabaka arasındaki ısıl genleşme uyumsuzluğu nedeniyle ek basınç gerilimi ortaya çıkar [120]. Bu artık sıkıştırmanın, kaplamanın yayılmasına neden olan öncü faktör olduğuna inanılmaktadır [121]. TGO büyümesi de sürünme deformasyonunu zorlayan düzlem içi gerilmeye neden olabilir [122]. Yapıştırma fiziksel olduğu için pürüzlü yüzey APS kaplamalar için gereklidir. Bununla birlikte, düzlem dışı gerilmelere neden olabilir. Ayrıca, mikro çatlaklar düzensiz oksidasyona ve dolayısıyla oksit tabakasının düzensiz büyümesine neden olur. [3].

4.3. SİNTERLEŞME ETKİSİ SONUCUNDA MEYDANA GELEN HASAR OLUŞUMLARI

Sinterleme, üst seramik kaplamanın yüzeyinde büzülmeye neden olur. Sinterleme, atomlar arası mesafeyi azalttığından dolayı termal iletkenliği arttırır ve TBC'nin bozulmasına neden olur [123]. EB-PVD ve APS yöntemleriyle üretilen TBC'lerin yüzeyinde meydana gelen sinterleme büzülmesi 1100 °C'nin üzerindedir. Sinterleşme etkisi, yüzeyden kaplamanın iç kısımlarına doğru kademeli olarak azalır. Sinterleşme meydana gelirse, EB-PVD TBC'lerinde sütunlu yapı kaybolur. Bu, Young Modülünde, kaplamanın gerilme tolerans kapasitesini düşüren ve seramik üst kaplama gerilmelerini arttıran bir olgudur [3,124]. Gerilme dağılımındaki değişim aynı

zamanda gerilme enerjisi serbest bırakma oranını ve hasar mekanizmalarını etkiler [125]. Sütunlu tane yapısında gerilme TGO'nun sıçramasına neden olabilir [122]. APS yöntemiyle üretilen kaplamalar söz konusu olduğunda, sinterleme, gevşek bir şekilde bağlı yapının yoğunlaşmasına neden olur; gözeneklilik azalır ve termal iletkenlik artar [3,126].

4.4. PARTİKÜL ETKİSİ VE EROZYON HASARLARI

TBC'ler, erozyon hasarına neden olan yanma odalarından gelen partiküllerden etkilenir [122,127]. Nicholls ve arkadaşları hem EB-PVD hem de APS ile biriktirilmiş TBC'lerde partikül erozyonuna karşı ve bunun, özellikle havacılık ve endüstriyel gaz türbin motorlarında, biriktirme yönteminden bağımsız TBC'lerin olarak arızalanmasında önemli bir faktör olduğunu bulmuşlardır [128]. TBC sistemlerindeki mikroyapı tipinin partikül etkisine ve ardından çatlak büyümesine karşı savunmasız olduğu bulunmuştur [3,127,128]. EB-PVD kaplamaların, sütun yapısı nedeniyle partikül etkisine karşı daha dirençli olduğu bulunmuştur. Erozyonun EB-PVD'i TBC örneklerinde kolonların kırılmasına neden olduğu bulunmuştur. Diğer yandan, APS kaplamaları, partikül darbelerine karşı savunmasızdır, çünkü zayıf bağlanmış splat sınırları, yüzeyden darbe ile kolayca ayrılmaktadır [3,128]. Bunların yanı sıra bazı çalışmalarda APS yöntemiyle üretilmiş TBC'ler çıkıntılı sınırların bağlanmasındaki artıştan dolayı daha dayanıklı hale gelmiş ve EB-PVD yöntemiyle üretilmiş olan TBC'lere göre sinterleme nedeniyle erozyon dayanımları daha fazla olmaya başlamıştır [129].

4.5. SICAKLIK GRADYANI ESASLI OLUŞAN HASARLAR

TBC'ler kaplama işlemi esnasında, ısıtma veya soğutma döngülerinde sıcaklık değişimlerinden dolayı termal hasarlara maruz kalır. TBC'lerin altlıkları genellikle kullanım sırasında sıcaklık gradyanlarına neden olan arka kısım su soğutma sistemlerine sahiptirler. Motor dururken, yüzeyin hızlı soğutulmasından dolayı ek gradyanlar oluşur. Bununla birlikte, sabit bir sıcaklık gradyanı, altlık ile kaplamanın tabakaları (üst kaplama, TGO, bağ kaplama) arasındaki termal iletkenlik farkından

dolayı çalışma koşullarında daima mevcuttur. TBC'lerdeki kusurları önlemek için termal özelliklere sahip tüm TBC katmanlarının birbirine yakın olması önemlidir [3].

4.6. SICAK KOROZYON HASARI

Havacılık, uzay sanayi, otomotiv sanayi ve gemicilik sanayisinde gaz türbinli motorlar gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında enerji üretim verimliliğini ve ekonomisini geliştirme çabalarından kaynaklanan yüksek sıcaklık çalışma ortamının artan ciddiyeti, bu çalışma ortamlarının TBC'ler üzerinde oluşturduğu etkiyi araştırmayı zorunlu hale getirmiştir. Bu araştırmalar neticesinde, yüksek sıcaklık uygulamalarında TBC'lerde özellikle düşük kaliteli yakıtlardan gelen partiküllerden erimiş tortu kaynaklı hasarlar meydana geldiği görülmüştür. Yüksek düzeyde safsızlığa sahip olmayan ve uygun maliyetli alternatif yakıtların kullanılması, sıcak kesit türbin bileşenleri üzerinde biriken S, V, Na, Ca, K ve P bakımından zengin aşındırıcı bileşiklerin oluşumunu teşvik edebilir [2,35]. Bu safsızlıklar yüksek sıcaklıklarda tekrarlanan çalışma koşulları altında donma-çözülme eylemi ile birlikte TBC sistemi ile kimyasal etkileşim içerisine girer. Yüksek sıcaklık çalışma koşullarında bu birikintiler TBC sistemine yapışır, erir ve eritir. Sıcak korozyon olarak isimlendirilen bu hasar mekanizması TGO tabakasında meydana gelen oksidasyonu hızlandırdığı gibi metalik bağ kaplama ve süper alaşım altlık malzemeninde aşınmasına neden olmaktadır [23,38]. Bu hasar mekanizması yapı içerisinde çatlamalar, bozulmalar ve dökülmeler oluşturur. Hasar mekanizmasında bozulma ilk olarak seramik üst kaplamadan başlayarak diğer katmanlara doğru ilerler. Özellikle Na₂SO₄ ve V₂O₅ tuzlarının oluşturduğu bu hasar mekanizmasında üst kaplamadaki boşluklar ve porozitelerden içeri sızma olur. Kullanım esnasında sodyum ve vanadyum tuzları üst kaplamanın stabilize olmuş yapısını bozarak bağ kaplama ve altlığa doğru geçiş yapar. Geleneksel üst kaplama malzemesi olan YSZ esaslı TBC'lerde yakıt kirliliklerinden gelen Na₂SO₄, V₂O₅ ve NaCl gibi tuzlar çalışma koşullarında ergiyerek YSZ üst kaplama malzemesiyle reaksiyona girer ve kısmen stabilize edilmiş zirkonyanın kararlılığını bozar. Tetragonal fazda stabil olan zirkonya kararlılığını kaybederek kübik veya monoklinik faza dönüşür.

Kaplama yüzeyinde hasara sebebiyet veren sıcak korozyon hasar mekanizmasında meydana gelen korozyon olayında yüksek sıcaklıklarda yüzeyde biriken ergimiş tuzlar eşitlik 1 ve 2 denklemlerine göre ilerlemektedir [2,130].

$$2NaCl + SO_3 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl(g)$$

$$(4.1)$$

$$4\text{NaCl} + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{HCl}$$

$$(4.2)$$

Bu denklemlerden yola çıkarak sodyum klorür ve kükürdün reaksiyona girmesiyle sülfat oluştuğu görülmektedir. Oluşan bu sodyum sülfat bileşiği kaplama yüzeyinde birikmektedir. Yaklaşık olarak 885 °C ergime sıcaklığına sahip olan sodyum sülfat bileşiği artan sıcaklıkla birlikte ergimeye devam ederek kaplama yüzeyindeki boşluk ve porozitelerden içeriye sızar. İç kısımlara inen ergiyik, elektrokimyasal reaksiyonların oluşmasını sağlar. Daha düşük sıcaklıklarda dahi nikel ve demir esaslı bağ kaplamalar ve altlıklar ile anodik reaksiyonlar oluşmasını sağlayarak TBC sistemlerinde çok ciddi hasarlar oluşmasına sebebiyet vermektedir. Şekil 4.2'de yaklaşık olarak 1000 °C'de TBC sisteminde meydana gelmiş olan sıcak korozyon hasarının taramalı elektron mikroskobundan alınmış üst yüzey görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.2. TBC numunesinin sıcak korozyon testinden sonra 1.00 kx büyütmede üst yüzey görüntüsü [2].

Sıcak korozyon hasar mekanizması yüksek sıcaklık sıcak korozyonu ve düşük sıcaklık sıcak korozyonu şeklinde tip 1 ve tip 2 olarak ikiye ayrılarak incelenmektedir. Bu iki tip sıcak korozyonun gelişimini alaşımın kompozisyonu, alaşımın termo-mekaniksel durumu, yakıt içerisindeki kirleticilerin kompozisyonu, hava akımın hızı, sıcaklık, sıcaklık çevrimi, gaz kompozisyonu ve gaz hızı, ve erozyon gibi çeşitli parametreler etkileyebilir [2,37].

4.6.1. Tip I Sıcak Korozyon (Yüksek Sıcaklık Sıcak Korozyonu)

850 °C'nin üzerinde gerçekleşen sıcak korozyon olayı yüksek sıcaklık sıcak korozyonu (tip 1) olarak isimlendirilmektedir. Bu tip korozyon üst yüzeydeki alkali metallerin ergimesiyle başlar. Sıralı olarak bir dizi kimyasal etkileşimin ardından altlık malzeme içerisindeki koruyucu oksit film tabakası oluşturan kroma kadar reaksiyonlar ilerler. Kromun tükenmesinin ardından malzeme oksidasyona uğrayarak rijitliğini tamamen yitirir. Tip 1 korozyonunda baskın tuz Na₂SO₄'tür. Genelde sodyum kaynağı deniz atmosferi olmasına rağmen yakıtlardaki bazı emprüteler de sodyum kaynağı olarak davranmaktadır. Yüksek sıcaklıktaki yanma esnasında sodyum sülfat, sodyum ve sülfürün reaksiyonu neticesinde oluşmaktadır. Yakıt içerisindeki fosfor, kurşun ve vanadyum gibi elementlerde tuz karışımına dahil olarak sodyum sülfat ile birleşir ve daha düşük sıcaklıklarda dahi korozyon oluşumunu sağlarlar [2,130].

Yakıt içerisindeki kurşun, vanadyum, fosfor ve klor gibi elementler sodyum ile birleştiği durumlarda sodyum klorüre (NaCl) dönüşebilmektedir. NaCl'nin ergime sıcaklığı yaklaşık 620-630 °C gibi düşük değerlerde olması TBC'de oluşabilecek hasarların miktarını arttırmaktadır. Benzer şekilde yakıt içerisinde bulunan potasyum elementi de potasyum sülfat (K₂SO₄) yapısı oluşturacağından NaSO₄'e benzer hasarları da TBC'de oluşturabilir. Bu sebepten dolayı TBC'lerde oluşabilecek hasarların tahmin edilebilmesi için yakıt içerisindeki potasyum ve sodyum miktarının tamamının belirlenmesi gerekir.

Sıvı yakıtların bazılarında ise, vanadyum elementinin bulunması kaçınılması mümkün olmayan bir olgudur. Yakıt içerisinde bu elementin bulunması yüksek sıcaklık bileşenlerinin vanadyumla temas halinde olacağını gösterir. Vanadyumla temas halinde olan sıcak bileşim parçaları yüksek sıcaklıklarda hasara uğrarlar. 535-550 °C gibi sıcaklıklarda sıvı faza geçen vanadyum bileşikleri sodyum sülfat bileşikleri ile de reaksiyon vererek yapı içerisinde daha fazla saldırgan ortamlar oluştururlar.

Tip-1 sıcak korozyonu incelendiğinde 4 aşamadan oluşur. Bu aşamalar aşağıda şu şekilde özetlenmiştir:

- İlk olarak, yüksek sıcaklık sıcak korozyonu TBC'lerin üst yüzeyinde yani seramik üst kaplamanın bazı bölgelerinde oksit büyümelerine ve bölgesel kırılmalara sebebiyet vererek başlar. Bu kısımda mekanik olarak bir bozulma görülmediği gibi yapı içerisindeki krom miktarında da azalma meydana gelmez.
- İkinci kısımda bölgesel kırılmalar devam ederken üst kaplamanın yüzey bölgesindeki pürüzlülük artar ve daha belirgin bir hal alır. Mekanik bütünlük bozulmazken TBC'deki krom tükenmeye başlar.
- Üçüncü kısımda koruması gereken ana malzemede ciddi korozyon ve oksidasyon hasarları oluşmaya başlar. TBC sistemleri bu evreden sonra yavaş yavaş kullanımdan kaldırılmalı veya tamiri gerçekleştirilmelidir.
- Üçüncü evrede eğer, TBC sistemleri kullanımdan kaldırılmaz ise, sıcak korozyon olayı devam edeceğinden korozyon olayı dördüncü evreye geçer, sıcak bileşen parçaları çok yüksek düzeyde korozyona uğrar ve parçaların geri dönüşümü ve tamiri bu evreden sonra mümkün değildir. Tehlikeli sonuçlar doğurmaması açısından bu evreye ulaşılmadan TBC'ler kesinlikle kullanımdan kaldırılmalı veya tamiri yapılmalıdır.

Tip-1 sıcak korozyonunda meydana gelen hasarı gözle dahi belirlemek oldukça mümkündür. Korozyon olayı oluştuğunda parça yüzeyinde soyulmalar ve nikel oksit oluşumundan kaynaklanan renk değişimleri görülmektedir [130].

4.6.2. Tip II Sıcak Korozyon (Düşük Sıcaklık Sıcak Korozyonu)

Bu tip sıcak korozyon türü genellikle 600-800 °C arasında meydana gelir. Na₂SO₄ ve CoSO₄ bileşiklerinin ötektik ergime sıcaklığı olan 550 °C'nin üzerinde tipik bir karıncalanma korozyonuna benzer şekilde meydana gelir. Bu korozyon türünde korozyon ürünü olarak SO₃ gazları oluşur. Aynı şekilde Na₂SO₄ ve NiSO₄ bileşikleride yanma ürünü olarak SO₃ oluşturarak düşük sıcaklık sıcak korozyonunu oluştururlar. Nikel esaslı alaşımlarda meydana gelen bu korozyonda açığa çıkan SO₃ gazının ise kısmi basıncı yüksek sıcaklık korozyonu ile düşük sıcaklık korozyonunu kıyas etmek için kullanılmaktadır. Tip 1 korozyon türünün oluşum evresi 4 kısıma ayrılırken düşük sıcaklık sıcak korozyonunu bu şekilde kısımlara ayrılmamaktadır. Krom tükenmesi veya kuluçka evresini gözle görmek mümkün değildir [2,37,130].

4.7. CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ (CMAS) ETKİSİ İLE OLUŞAN HASARLAR

Son yıllarda TBC'ler gaz türbin motorlarında önemli parçalar olmaya başladılar. Çalışma koşullarında TBC'ler bütün sistemlerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkileyecek hasara uğratıcı birçok hasar mekanizmasına maruz kalmaktadır [131]. Dahası, CMAS ismiyle bilinen ve kalsiyum-magnezyum-alümina-silikatın ergimesi sonucuyla yeni bir hasar tipi olan korozyon türünün üzerine dikkat çekilmeye başlandı. CMAS; toz, kaya vb. içerikli partiküllerin bir çevresel birikme formu olup, bu tür partiküller türbinlerin sıcak bölge parçaları gibi uygulamalarda, servis esnasında sıklıkla TBC'lerde hasara sebebiyet vermektedir [13]. TBC'ler de yüksek sıcaklıklarda Ca, Mg, Al, Si gibi katyonların yüzeyde ergiyerek birikmesi sonucunda CMAS etkisi gerçekleşmektedir. CMAS ve YSZ'nin etkileşimiyle camsı soda-silikat fazı oluşur ve açık boşluklardan TBC'nin içine sızar. TBC'lerde ki CMAS etkisi, biriktirme yöntemleriyle yakından alakalıdır [8,132]. Termal çevrimler sırasında bu faz ile YSZ arasında ısıl genleşme farkı sonucu ve uzama toleransının azalmasıyla çatlaklar oluşarak hasar gerçekleşir [10,132]. CMAS ergir ve TBC malzemesi üzerinin ıslatarak açık boşlukların tamamının içine kapiler etki ile sızar. Soğuma sonrası, CMAS katılaştığında penetre olduğu tabaka yüksek module erişir. CMAS'ın penetre olduğu bu bölgelerdeki boşluklar dolduğundan uzama toleransı düşerken, termal iletkenlik artmaktadır [3,132].

Türbin kanatlarında ve gaz türbin motorlarının sıcak bölümlerinde termal bariyer kaplamaların kullanılması, seramik kaplama uygulanmış malzemelerin kullanım sıcaklıklarını 1200 °C kadar çıkarmaktadır. Bu yüksek sıcaklıklara çıkılması yanma odalarında sıcaklık artışına sebep olacağından motorların kullanım esnasında

veriminde artışlar meydana gelecektir. Ancak bu sıcaklıklarda, kullanım şartları altında, TBC'ler, silisli mineral kalıntılarının (toz, kül, kum) motor tarafından yutulması sonucu erimiş CMAS'ların korozyonuna uğramaya elverişli hale gelmektedir. CMAS, endüstriyel türbin motorları ve uçakların hava girişlerine silisyum esaslı malzemelerden kum, toz, kir, volkanik kül ve uçak yolunda bulunan atıkların girmesi ile oluşmaktadır. Fakat ilerleyen yıllarda volkanik kül içeren uçuşan tüm partiküller için önlemler alınmaya başlanmıştır ve bu bölgeler hassasiyetle temizlenmektedir [119,132]. Özellikle tozlu hava koşullarında uçuş yapan uçak motorlarında CMAS hasarı ile karşılaşma ihtimali çok yüksektir. 1980'lerden bu yana TBC'ler de düşük ergime sıcaklıklı curuf ya da flakslar problem teşkil etmektedir. Başlangıçta bunun sebebinin düşük fiyatlı yakıtların içerdiği V, S ve P gibi zirkonya esaslı TBC'leri hasara uğratan ve TGO ile reaksiyon veren empirütelerden kaynaklandığı düşünülmüştür. TBC malzemeleri düşük ergime sıcaklıklı vanadat ve sülfat tuzlarının içeriye sızması ile ciddi hasarlara uğramıştır. Benzer şekilde sızarak ilerleyen CMAS mekanizmanın etkisi de aynı olmaktadır [11,13,131]. CMAS/TBC etkileşimleri çoğunlukla yüksek basınçlı türbin kanadının en sıcak bölgelerinde görülür. TBC gözenekli mikro yapısında (iç sütunsal boşluklar, gözenekler, çatlaklar) ısıl olarak büyüyen oksit (TGO) ara yüzey tabakasına kadar CMAS sızar. Tetragonal YSZ'den monoklinik Y-tükenmiş zirkonya'ya TBC dönüşümü ve CMAS ile TBC arasındaki ara yüzde bir Zr taşıyan faz oluşumu gözlenir. CMAS, sadece ağırlıklı olarak CaO, MgO, Al₂O₃ ve SiO₂'den oluşmaz, ayrıca büyük miktarda demir oksit Fe₂O₃ içerir. Daha önce yayınlanmış verilerle karşılaştırıldığında CMAS'ın kompozisyonu, uçuş (yani hava, atmosfer) koşullarına büyük ölçüde bağlı olduğunu gösterir [8,132]. CMAS ile sızdırılmış TBC'de; CMAS kimyasal atağından kaynaklanan gözenekli şekil değişikliği, delaminasyon (aşınma) çatlakları, yüksek derecede sinterlenmiş sütunlar arasında geniş dikey ayrışmalar gözlemlenmektedir ve bunlar ilerleyen TBC parçalanmasına yol açar [132]. Şekil 4.3'te CMAS camsı yapısının EB-PVD yöntemiyle üretilmiş olan bir TBC üzerindeki etkisini gösteren şematik görüntüsü verilmiştir. TBC'nin üst yüzeyinden aralardaki kolonsal boşluklara doğru CMAS yapısı sızarak kolonsal kuş tüyü yapısında olan EB-PVD yöntemiyle üretilen TBC'lerde kuş tüyü yapısının bozulmasına sebebiyet verir.



Şekil 4.3. CMAS hasarına uğrayan EB-PVD yöntemiyle üretilen TBC sisteminin şematik görüntüsü [133].

TBC'ler erimiş CMAS'ın kum birikintilerinde özellikle uçak motorlarınca, çevredeki silisli tanelerin yapışmasıyla ilgili bildirilen yaygın sıkıntı sonucu daha dikkat çekici hale gelmiştir. Son yıllarda TBC'lerin CMAS eriğiyince bozunması oldukça dikkate alınmaya başlanmıştır. Havadan gelen kum taneleri CMAS ile 1150 °C üzerinde eriyip yapışarak TBC'lere sızan ve sonradan TBC bileşenleriyle donma-çözünme döngüsü ile mekanik açıdan indirgeyerek sızıntı şeklinde TBC bileşenleriyle doğrudan kimyasal etkileşim meydana getirir. TBC'lere CMAS etkisini azaltmak için CMAS ile TBC arasında TBC'ler için inert bariyer görevi görecek geçirimsiz bir yüzey kaplaması bu hasar mekanizmasını azaltıcı bir etki yapacağı düşünülmektedir. Kimyasal etkileşimler vasıtasıyla CMAS birikimlerini tutabilen, CMAS'ın artan erime sıcaklığına ve vizkozitesine neden olabilecek bir üst tabaka kullanılabilmesini içermektedir [132].

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. SÜPER ALAŞIM ALTLIK MALZEMENİN ELDE EDİLMESİ, HAZIRLANMASI VE KOMPOZİSYONU

Havacılık ve uzay endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılan, sürünmeye karşı direnci oldukça iyi olan ve yüksek sıcaklık uygulamalarında en çok tercih edilen nikel esaslı Inconel-718 süper alaşım malzeme TBC üretiminde altlık malzeme olarak kullanılmıştır. Ayrıca, Inconel-718'in altlık olarak tercih edilmesinin diğer önemli sebepleri ise, yüksek sıcaklıklarda oksidasyona ve korozyona karşı dayanımının iyi olması, sertliğinin yüksek olması ve kaynak edilebilme kabiliyetinin yüksek olmasından dolayıdır. Çatlamaya karşı dayanıklı olan Inconel-718 çökelme sertleştirmesiyle elde edilmiş nikel-krom esaslı bir malzemedir. Alaşım içerisinde niyobiyum, molibden, alüminyum ve titanyum da bulunmaktadır. Süper alaşım bu malzemenin yoğunluğu 8,5 g/cm³, ergime noktası yaklaşık olarak 1260°C'nin üzerinde ve ısıl iletkenliği ise 11,4 w/m.k'dır. Çizelge 5.1'de Inconel-718 süper alaşım malzemenin fiziksel özellikleri Çizelge 5.2'de ise, mekanik özellikler ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Çizelge 5.1. Nikel esaslı süper alaşım Inconel-718 altlık malzemeye ait fiziksel özellikler [2].

Fiziksel Özellikler	Değerler
Yoğunluk	$8,5 \text{ g/cm}^3$
Erime Noktası	1260 - 1336 °C
Isıl İletkenlik	11.4 W/mK
Ortalama Isısal Genleşme Sabiti	7.2-13.0 μm/m.K
Elektriksel Direnç	1250 n.m
Öz 181	435-0.104 J/kg.K
Curie Sıcaklığı	-112 °C

 Test	0.2%	Çekme Dayanımı	%Uzama	•
Sıcaklığı °C	Akma Dayanımı MPa	MPa		
93	1172	1407	21.0	
204	1124	1365	20.0	
316	1096	1344	20.0	
427	1076	1317	19.0	
538	1069	1276	18.0	
649	1027	1158	19.0	
760	758	758	27.0	

Çizelge 5.2. Nikel esaslı süper alaşım Inconel-718 altlık malzemeye ait mekanik özellikler [2].

Yumuşak bir yapıya sahip olmasından dolayı birçok şekillendirme işlemleriyle rahatlıkla şekillendirilmektedir. Ancak çelik gibi malzemelerle kıyas edildiğinde ise, daha güçlü şekillendirme işlemlerinin tercih edilmesi uygundur. Kaynak edilebilme kabiliyetinin iyi olmasından dolayı çoğu alaşımla rahatlıkla kaynak edilebilmektedir. Elektrot kullanımı kaynak edilmesi sırasında gereklidir. Ticari olarak piyasada uzun silindirler şeklinde bulunmaktadır. Nikel ve demir esaslı olan bu malzeme 1inç (25,4 mm) çapında silindirik çubuklar olarak temin edilmiştir. Ticari olarak elde edilen bu çubuklar yaklaşık 5 mm'lik kalınlıklar halinde tel erozyon prosedürü yardımıyla kesilmiştir. Kesilen bu malzemenin kimyasal bileşimi Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Nikel esaslı süper alaşım Inconel-718 altlık malzemeye ait kimyasal bileşim [2].

Inconel-718 Kimyasal Bileşim (%ağ.)								
Element	Ni	Fe	Cr	Nb	Мо	Ti	Al	Со
Ağırlıkça (%)	54,20	19,03	17,95	4,02	2,89	1	0,49	0,18
Element	Si	Cu	Mn	С	Та	В	S	
Ağırlıkça (%)	0,08	0,04	0,07	0,024	0,01	0,003	0,004	

Kesme prosedürünün ardından Inconel-718 süper alaşım altlık malzemeler metalik bağ kaplama işlemleri için hazır hale getirilmiştir. Bağ kaplama malzemesinin altlık yüzeyine tutunmasının daha iyi olması ve yüzeyinde bulunan oksit ve kir tabakalarının uzaklaştırılması için altlık malzemeler kumlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Kumlama işlemi için 55-60 mesh boyut aralığındaki Al₂O₃ aşındırıcı partikülleri yaklaşık 90°'lik açıyla ve 2-2,5 bar'lık basınçlı hava ile püskürtülerek sağlanmıştır.

Kumlama işlemi yardımıyla altlıkların yüzeyleri pürüzlendirilmiş olduğundan bağ kaplama malzemesinin yüzeye tutunması daha iyi olmaktadır. Şekil 5.1'de tel erozyon yardımıyla kesilmiş ve kumlanmış Inconel-718 altlık malzemesinin temsili bir şekli verilmiştir.



Şekil 5.1. Kaplama işlemi için hazır hale getirilen Inconel-718 altlık malzemenin temsili görüntüsü.

Kumlama işlemlerinin ardından altlık malzemeler alkol içerisinde ultrasonik temizleme işlemine tabi tutuldular. Temizlenen numunelerin bağ kaplama işlemleri CGDS yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2. METALİK BAĞ KAPLAMA MALZEMESİNİN KARAKTERİZASYONU VE KİMYASAL BİLEŞİMİ

Inconel-718 süper alaşım altlık malzemelerin metalik bağ kaplamaları CoNiCrAlY içeriğine sahip metalik tozlarla üretilmiştir. 38,5 Co - 32Ni - 21Cr - 8Al - 0.5Y (%ağ.) kimyasal bileşime sahip, Amdry 9951, Sulzer Metco marka bağ kaplama tozlarının ortalama boyut dağılımı +5,5 -38 µm arasında değişmektedir. Çizelge 5.4'te TBC üretimlerinde kullanılan CoNiCrAlY metalik bağ kaplama tozlarınına ait özellikler ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 5.4. Deneysel çalışmalarda kullanılan CoNiCrAlY metalik toz kaplama malzemesine ait özellikler.

Toz kompozisyonu (%Ağ.)	Partikül boyut aralığı (µm)	Üretici firma
CoNiCrAlY	+5,5-38	Sulzer Metco

Bağ kaplama tozlarının ortalama partikül boyut dağılımı analizi Microtrack S3500 (Iso 13320-1) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Gerçekleştirilmiş olan bu analize göre CoNiCrAlY içerikli metalik bağ kaplama tozlarının ortalama boyut dağılımı (D₅₀) 30,76 µm olarak ölçülmüştür. CoNiCrAlY toz malzemesinin partikül boyut dağılımı analizine ait grafik Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2. CoNiCrAlY bağ kaplama toz malzemesinin partikül boyut dağılım analizi.

Bağ kaplama tozlarının faz yapısının belirlenmesi XRD analizi neticesinde belirlenmiştir. Toz numunelerden elde edilen faz analizi ise, Şekil 5.3'te verilmiştir. Elde edilen sonuca göre kaplama tozlarının β -NiAl fazı ve γ matrix fazlarından meydana geldiği açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.3. CoNiCrAlY bağ kaplama toz malzemesine ait XRD analizi.

Bağ kaplama tozlarının farklı büyütmedeki SEM görüntüleri de Şekil 5.4 a ve 5.4 b'de verilmiştir. Metalik bağ kaplama tozlarının küresel bir morfolojiye sahiptir.



Şekil 5.4. CoNiCrAlY bağ kaplama tozlarına ait SEM mikroyapı görüntüsü a) 200x büyütme b)600x büyütme.

5.3. CoNiCrAIY İÇERİKLİ METALİK BAĞ KAPLAMA ÜRETİMİ

Inconel-718 süper alaşım altlıkların üzerine biriktirilen bağ kaplamaların üretilmesinde CGDS tekniği kullanılmıştır. Bağ kaplama işlemlerine hazır hale getirilen kumlama işlemine tabi tutulmuş 1 inç çapında ve yaklaşık 5 mm kalınlığa sahip silindirik altlık numunelerin yüzeyine yaklaşık 100 µm kalınlığına sahip CoNiCrAlY içerikli metalik tozlar kaplanmıştır.

5.3.1. CGDS Kaplama Yöntemiyle Üretilen Metalik Bağ Kaplamalar

Kumlama ve ultrasonik temizleme işlemine tabi tutulan Inconel-718 süperalaşım altlık malzemelerin CoNiCrAIY bağ kaplamalarının CGDS yöntemiyle üretimi Japonya'da Plasma Giken firması tafından gerçekleştirilmiştir. Firma yaklaşık olarak 100 µm kalınlığındaki bağ kaplamaları üretmek için Pcs-1000 CGDS sistemini kullanmıştır.

CGDS yöntemi temel olarak ince toz parçacıklarını çok yüksek hızlarda (500-1500 m/s) itmek için yüksek basınçlı sıkıştırılmış gazda depolanan enerjiyi kullanır. Sıkıştırılmış gaz, bir ısıtma ünitesi aracılığıyla gazın çok özel bir tasarımlı nozulundan (çoğunlukla yakınsak tip nozuldan) çok yüksek bir hızda tabancaya verir. Sıkıştırılmış gaz ayrıca toz malzemeyi yüksek hızlı gaz jetine sokmak için yüksek basınçlı toz bir besleyicisiyle besler. Toz parçacıkları kaplamayı oluştururken deforme edeceği altlığa çarpmak için belirli bir hız ve sıcaklığa çıkarılır. Partikül büyüklüğü, yoğunluk ve hız istenen kaplamanın elde edilebilmesi için oldukça önemli bir kıstastır [134]. Soğuk püskürtme teknolojisi, katı faz malzemesini süpersonik hızda eritmeden veya buharlaştırmadan, inert gazlar kullanarak altlık yüzeyini bombalayarak kaplamanın oluşturulmasını mümkün kılar. Altlığı süpersonik hızda bombalayan malzeme kritik hıza ulaştığında, partikülleri plastik deformasyona uğratır ve kaplama tabakasını oluşur. Buna göre, diğer kaplama tekniklerinden farklı olarak, CGDS teknolojisi, kaplamadaki 1s1 ya da oksitlenme nedeniyle malzemenin özelliklerinde herhangi bir değişikliği en aza indirmeyi mümkün kılar [135]. CGDS yöntemine ait kaplama üretim parametreleri ise, Çizelge 5.5'te ayrıntılı olarak verilmiştir. Kaplama işlemi için en uygun parametreler Plasma Giken firmasının tecrübesi ve gerekli literatür araştırmaları neticesinde belirlenmiştir.

Püskürtme	Gaz	Toz taşıyıcı	Tabanca	Kaplama
basıncı	sıcaklığı	gaz	hızı	mesafesi
30 bar	600 °C	He (1000 slpm)	25 mm/s	15 mm

Çizelge 5.5. CGDS yöntemiyle üretilen CoNiCrAlY kaplamalara ait üretim parametreleri.

5.4. FARKLI KOMPOZİSYONLARA SAHİP SERAMİK ÜST KAPLAMALARIN ÜRETİMİ

Inconel-718 süperalaşım altlık malzeme üzerine CGDS yöntemi kullanılarak CoNiCrAlY bağ kaplamaları üretilen numunelere üst kaplama malzemesi olarak farklı içeriklerine sahip seramik malzemeler EB-PVD tekniği kullanılarak kaplanmıştır. EB-PVD tekniğinde üretimin gerçekleştirilebilmesi için seramik üst kaplamaların ingotlar haline getirilmesi gerekmektedir. Ukrayna Kiev'de bulunan Paton Enstitüsü tarafından üst kaplamaların ingot üretimleri gerçekleştirilmiştir.

5.4.1. Seramik Üst Kaplama Malzemelerinin İngot Üretimleri

EB-PVD yönteminde kullanılacak olan ingotların üretiminde, içerisinde %99,9 oranından daha fazla miktarda monoklinik zirkonya bulunan zirkonyum oksit (m-ZrO₂) tozları ve %99,9 oranında gadolinyum oksit (Gd₂O₃) ve lantanyum oksit (La₂O₃) içeren tozlar kullanılmıştır. Üretilen ingotların çapları yaklaşık olarak 68,5 mm, yükseklikleri ise 45-50 mm aralığında olmuştur. Üretilen YSZ (ZrO₂-8%ağ. Y₂O₃) ingotunun boyu 50 mm civarında iken üretilen Gd₂Zr₂O₇ (GZ) ve La₂Zr₂O₇ (LZ) ingotlarının boyları ise, yaklaşık olarak 60 mm civarında olmuştur. GZ ingotlarının sentezlenmesinde ZrO₂ ve Gd₂O₃ oksitlerinin stokiometrik olarak karışımı, LZ ingotlarının üretiminde de ZrO₂ ve La₂O₃ hesaplanarak işleme alınmıştır. Karışımın tamamen homojen olması için malzemeler porselen öğütme tamburu içerisinde 2 saat boyunca öğütülmüştür. Öğütülen karışım malzemelerini granülleştirmek için %5 polivinil alkol içeren damıtılmış su kullanılmıştır. Su içerisine konulan öğütülmüş malzemeler 1 saat boyunca 900 °C'de atmosfere açık bir fırın içerisinde kurutulmuştur. Elde edilen malzeme Gd₂O₃·2ZrO₂≒ Gd₂Zr₂O₇, La₂O₃·2ZrO₂≒ La₂Zr₂O₇ eldesi için 1300 °C'de atmosfer koşullarına açık bir firm içerisinde tutulduktan sonra 10 saat boyunca açık havada kurutulmuştur. 68,5 mm çapına sahip ingotların üretilmesi için karışım malzemesi porselen havan içerisinde öğütülerek 1 mm mesh boyutuna sahip elekten geçirilmiştir. Öğütülerek parçalanan tozlar %20 oranında isopropil alkol içeren çözelti ile ıslatılıp, 550 g'lık numuneler halinde paketlenerek ayrılmıştır. Toz karışımlarına yaklaşık olarak 350 kg/cm² tek eksenli çift taraflı yükleme ile soğuk baskı uygulanmıştır. Preslenen numuneler 90 °C'de 10 saat boyunca üzerindeki nemin tamamen gitmesi için havaya açık bir ortamda kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından elde edilen ingot malzemelere 250 °C'de 1 saat, 350 °C'de yarım saat, 650 °C'de 1 saat, 900 °C'de 1 saat, 1200 °C'de 2 saat boyunca tavlama işlemi uygulanmıştır.

5.4.2. Farklı Kompozisyonlardaki Seramik Üst Kaplamaların Üretimi

EB-PVD yöntemi, maddelerin vakum ortamında elektron ışınıyla buharlaştırılması, teknolojik esneklik ve maliyet etkinliği açısından diğer yöntemler olan termal ve iyon plazma buharlaştırılmasından farklıdır. Elektron ışını en etkili ısı kaynaklarından biridir. Katı bir yüzeye sahip uçan bir elektronun çarpışması sırasında, elektron kinetik enerjisi 1 ile 2 µm kalınlığındaki ince bir yüzey tabakasında termal enerjiye dönüştürülür. Bu nedenle, odaklanmış bir elektron ışını kullanarak ısı kaynağı katıya uygun olarak yerleştirilir ve ısıl enerjiye maksimum derecede elektrik enerjisi dönüşümü sağlar. 50 ile 100 kW gücündeki modern elektron tabancaları metalik ve metalik olmayan maddelerin yaklaşık 10⁻² g/cm²s⁻¹ kadar yüksek verimli oranlarda buharlaşmasını sağlar. Paton Enstitüsü'nün kullandığı UE-202 EB-PVD ünitesi de modern buharlaşma tekniklerini kullanmaktadır. Inconel-718 altlık malzeme üzerine CGDS yöntemiyle yaklaşık olarak 100 µm bağ kaplamaların üretilmesinin ardından TBC numunelerinin üst seramik kaplamaları EB-PVD yöntemiyle bu enstitüde kaplanmıştır. Enstitü tarafından üretilen yaklaşık olarak 70 mm çapına sahip seramik ingot malzemeler TBC numunelerinin üretimi için kullanılmıştır. UE-202 cihazı için gerekli ingot çapları 25-70 mm arasında değişmektedir. Cihazda ingotların dikey yer değiştirme mekanizması işlem esnasında sabit tutularak buharlaştırma işlemleri gerçekleştirilir. Buharlaşma hızı metaller ve metal alaşımları için 30 ile 50 µm/dak iken, buharlaştırılan seramik malzemeler için 15 ile 20 µm/dak olarak ölçülmüştür.

Şekil 5.5'de EB-PVD yöntemiyle üretimi gerçekleştilen YSZ, GZ, YSZ/GZ, LZ ve YSZ/LZ seramik kaplamaların şematik olarak gösterimi verilmiştir. Kaplama işlemine başlamadan önce bağ kaplamaları üretilen numuneler partikül boyutu yaklaşık olarak 40 µm olan Al₂O₃ tozları ile 0,2 bar hava basıncı altında 2 dakika kumlanmıştır. Kumlanan numuneler, EB-PVD ünitesinin kaplama aparatına kaplanmayacak olan yüzeylerinden puntolarak tutturulmuştur. Her bir kaplama döngüsünde 15'er numune kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Kaplama malzemesi olan seramik ingotlar kaplama ünitesinin buharlaştırlacak olan bölümüne yerleştirildikten sonra, su soğutmalı döner tutucuya puntolanmış olan numuneler kaplama odasına gönderilmiştir.



Şekil 5.5. EB-PVD yöntemiyle üretimi gerçekleştirilen YSZ, GZ, LZ, YSZ/GZ ve YSZ/LZ seramik kaplamalarının şematik gösterimi [136].

Seramik ingotlar kaplama ünitesine bağlandıktan sonra kaplama bölümü, tabanca ve yükleme kısmının basıncı $5x10^{-5}$ torr olarak düzenlenmiştir. İşlem öncesinde numuneler elektron ışınıyla yaklaşık olarak 900 °C'ye kadar ısıtılmıştır. Numunelerin puntolandığı tutucu kısmın dönme hızı ise, 25 rpm olarak ayarlanmıştır. Elektron ışınıyla ısıtmanın ardından ingot yüzeyinde meydana gelen sıvı havuzlar sabit dikey besleme yoluyla buharlaştırılmıştır. Seramik malzemelerin besleme oranı değeri ise 3 ile 5 µm/dk olarak belirlenmiştir. İşlem esnasındaki sıcaklık değeri ise 800 °C

civarındadır. Çift tabakalı kaplama işlemleri esnasında ilk kaplama katmanı olan YSZ 100 µm boyutuna ulaştıktan sonra herhangi bir kesinti işlemi olmadan üzerine 100 µm'de GZ kaplama işlemi yapılarak üretim sürdürülmüştür. İşlem bittikten sonra elektron ışını tabancaları kapatılarak numuneler odasına aktarılmıştır ve valfler kapatılmıştır. Kaplama ünitesinden dışına alınan numuneler 100 °C sıcaklığına ulaştıklarında puntolandıkları şaftan sökülmüşlerdir. EB-PVD yöntemiyle üretilen seramik üst kaplamaların üretim parametreleri Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. TBC sistemlerinin üretiminde kullanılan seramik üst kaplamalara ait üretim parametreleri.

Kanlamalan	Voltaj	Sıcaklık	Vakum	Dönme	Buharlaşma
Kapiamalar	(kV)	(°C)	(Torr)	hızı (rpm)	oranı (µm/dk)
YSZ	20	800±20	5x10 ⁻⁵ -1x10 ⁻⁴	25	4,5
GZ	20	800±20	5x10 ⁻⁵ - 1x10 ⁻⁴	25	3,7
LZ	20	800±20	5x10 ⁻⁵ - 1x10 ⁻⁴	25	3,6
YSZ/ GZ	20	800±20	5x10 ⁻⁵ - 1x10 ⁻⁴	25	3,7/3,9
YSZ/LZ	20	800±20	5x10 ⁻⁵ - 1x10 ⁻⁴	25	3,5/4,1

Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra TBC numunelerine vakum altında 1080 °C'de 2 saat boyunca 10^{-5} torr basınç altında ısıl işlem uygulanmıştır. Vakum altında uygulanan bu işlem ile birlikte elde edilen kaplamaların stabilizasyonları arttırılmıştır. Dahası TGO tabakasında α -Al₂O₃ yapısının oluşumu ve metalik bağ kaplama kısmında da β -NiAl fazlarının eldesi sağlanmıştır.

5.5. ÜRETİLEN METALİK BAĞ VE SERAMİK ÜST KAPLAMALARA AİT POROZİTE, PÜRÜZLÜLÜK VE SERTLİK ÖLÇÜMLERİ

Üretilen kaplamaların porozitelerinin belirlenmesi için Image-J programı kullanılmıştır. 1000x büyütmedeki SEM görüntülerinden elde edilen yaklaşık 10 görüntü üzerinden alınan değerlerin ortalaması alınarak kaplamaların porozite miktarları belirlenmiştir. Poroziteler belirlenirken program üzerinde porozite olan kısımlar kırmızı olarak gösterilmiştir. Ölçüm alınacak kısım el yardımıyla program üzerinde çizilmiş ve çizilen alan tüm alana oran yapılarak porozite miktarları tayin edilmiştir.

Altlık malzemelerin, üretilen bağ kaplamaların ve üretilen üst kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri ise, Mitutoyo SJ-310 marka yüzey pürüzlülük ölçüm cihazıyla her numuneden 5 farklı ölçüm yapılarak ve belirlenen değerlerin ortalaması alınarak elde edilmiştir. Bu cihaz 0,5 mm/s girinti hızı, 0,8 mm kesme uzunluğu, 4 mm'lik ölçüm mesafesi ve 4 mN ölçme kuvveti parametreleri ile ölçüm yapmaktadır. Ayrıca cihazda kullanılan indetör 90° konik sondaj açısına ve 5 µm yarıçapa sahiptir.

Numunelerin sertlik değerleri ise, vikers sertlik ölçme yöntemi ile belirlenmiştir. Ölçüm esnasında 50-gf yük 15 saniye boyunca numunelerin üzerine uygulanmıştır. Ölçümler Micro-duromat 400E mikro sertlik ölçme cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

5.6. SICAK KOROZYON TOZLARININ HAZIRLANIŞI VE SICAK KOROZYON TESTLERİ

En önemli hasar mekanizması olan sıcak korozyon hasar mekanizmasında, TBC sistemlerinde yakıtlardan ve havadan gelen Na₂SO₄ ve V₂O₅ gibi bazı safsızlıklar yüksek sıcaklıklarda ergimesi sonucunda üst kaplama ile reraksiyona girerek TBC'lerin hasara uğramasına neden olur. En tehlikeli ve kaçınılması neredeyse mümkün olmayan bu hasar mekanizması sıcak korozyonu en aza indirmek için üretilen TBC sistemlerinde, farklı üretim yöntemlerinin kullanılmasının yanında, farklı içeriğe sahip nadir toprak elementlerinin de üst kaplama olarak üretilmesi gerekmektedir. İki çeşidi bulunan sıcak korozyon hasar mekanizmasının incelenmesi için yakıtların içerisinde bulunan safsızlıkların bulunduğu bir ortam ve yüksek sıcaklıkla birlikte yanma odalarının simüle edilmesi gerekmektedir. Bu hasar mekanizması için Merck marka yaklaşık %99'luk saflığa sahip Na₂SO₄ tozu ile ACROS ORGANİCS marka yaklaşık %98'lik saflığa sahip V₂O₅ tozları kullanılmıştır. Ticari olarak elde edilen bu tozlar literatür araştırmaları neticesinde ağırlıkça %55 V₂O₅ ve %45 Na₂SO₄ oranında karıştırılarak deney için hazır hale getirilmiştir. Elde edilen bu karışım tozları Inconel-718 süper alaşım altlık malzeme üzerine CoNiCrAlY bağ kaplaması üretilmiş olan ve EB-PVD yöntemiyle seramik üst kaplamaları üretilen YSZ, GZ, LZ, YSZ/GZ ve
YSZ/LZ TBC numunelerinin yüzeyine yine literatür araştırmaları neticesinde belirlenen 10 mg/cm²'lik miktarında serpilerek PLF 120/7 Protherm marka yüksek sıcaklık firini içerisine konulmuştur. Fırının ısıtma hızı yaklaşık 12 °C/dk iken, soğuması ise yaklaşık olarak 0,4 °C/dk'dir. Testler 1000 °C'de ve 5'er saatlik çevrimler şeklinde gerçekleştirilmiştir. Sıcak korozyon testine numune yüzeyindeki kaplamalar bozuluncaya kadar devam edilmiştir. Her çevrim sonu ve başlangıcında numuneler çıplak gözle incelerek makro düzeyde fotoğrafları çekilip tekrar fırına verilmiştir. Bu deneysel çalışmada numunelerin bozulma kriteri olarak kaplamadaki bozulmanın yaklaşık %40'ı bulduğu durumlarda çevrimli sıcak korozyon testlerine son verilerek numunelerin karakterizasyon işlemlerine geçilmiştir.

5.7. CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂/VERMİKÜLİT (CMAS/VM) KOROZYON TOZLARININ HAZIRLANIŞI VE CMAS KOROZYON TESTLERİ

CMAS/VM testlerinin gerçekleştirilmesi için CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂ içeren ve bir miktarda FeO içeren vermikülit tozları ticari olarak elde edilmiştir. Toz boyutları büyük olduğundan dolayı ilk olarak VM tozları öğütücü yardımıyla öğütülme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütülen tozlar CMAS/VM testi için daha iyi rekasiyon verebilmesi ve tamamen homojen hale gelmesi için manyetik karıştırıcı kullanılarak saf su içerisinde yaklaşık 1 saatlik süreyle karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Tamamen homojen hale gelen CMAS/VM toz karışımları içerisindeki suyun buharlaşması için 3 gün boyunca 100 °C nin üzerinde etüv fırınında bekletilmiştir. 3 gün boyunca etüv fırınında tutulan ve tamamen kuru hale gelen homojen toz karışımlarının boyutlarının küçültülmesi ve mekanik olarak aralarında alaşım yapması için toplamda 2 saat 30'ar dakikalık 4 çevrim boyunca 500 rpm dönüş hızında mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Mekanik Aktivasyon işlemi için Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan, Fritsch markalı bilyalı değirmen kullanılmıştır. Mekanik aktivasyon işlemlerinden önce ve sonra CMAS/VM toz karşımı faz tayini yapılması için XRD analizine tabi tutulmuştur. Ayrıca toz partikül boyutundaki değişimi görebilmemiz için mekanik aktivasyon işleminden önce ve sonra karışımın partikül boyut dağılımı analizi yapılmıştır. SEM, XRD, partikül boyut dağımı, EDS ve TGA/DTA analizleri gerçekleştirilmiş olan CMAS/VM tozları TBC lerin korozyon testi için hazır hale gelmiştir. Deneye hazır hale gelen vermikülit

tozları 1 inç çapındaki TBC numunelerinin yaklaşık olarak 1/4'ü üzerine 10'ar mg hassas terazide tartılarak üst yüzeyine etanol eşliğinde serpilmiştir. Her bir numune daha önceki testlerde ergime sıcaklıkları belirlenen vermikülit tozlarının ergime sıcaklıklarının üstündeki bir sıcaklık olan 1225 °C'de 4'er saatlik izotermal korozyon testlerine tabi tutulmuştur. CMAS korozyon testleri Protherm PTF16/50/450 marka ve modele sahip tüp fırın içerisinde, atmosfere açık bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

5.8. ÜRETİLEN METALİK BAĞ VE SERAMİK ÜST KAPLAMALARIN KAPLAMALARIN KARAKTERİZASYON SÜRECİ

Üretilen kaplamaların karakterizasyon sürecinde Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarında bulunan SEM cihazının geri saçınımlı dedektörü kullanılarak, elementel nokta ve haritalama analizlerinde ise SEM-EDX ve SEM-Mapping özellikleri kullanılarak yapılırken, kaplamaların faz yapılarının tespit edilmesinde ise, yine Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarındaki XRD cihazı kullanılarak analizler gerçekleştirilmiştir.

Inconel-718 süper alaşım altlık malzeme üzerine CGDS yöntemi kullanılarak CoNiCrAlY metalik bağ kaplamaları üretilen ve EB-PVD yöntemi kullanılarak seramik üst kaplamaları biriktirilen TBC sistemlerinin sıcak korozyon ve CMAS testleri öncesi ve sonrasında XRD analizleri gerçekleştirilerek değişen faz yapılarıları belirlenmiştir. Faz analizi için merkezi araştırma laboratuvarındaki Rigaku marka (dmax-2200 pc, Japonya) XRD cihazı kullanılmıştır. Analizler 40 kV voltaj ve 30 mA akımda, 10,4018 derece/dakika tarama ile 0,01 derece adım genişliği parametreleri kullanılarak, 2θ bragg açısı 10 ile 90 derece arasında ölçüm yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Sıcak korozyon testlerinden önce ve sonra faz analizleri gerçekleştirlen TBC numunelerinin üst yüzey görüntüleri her çevrim sonrasında merkezi araştırma laboratuvarındaki MAIA3 XMU, Tescan (Çek Cumhuriyeti) marka SEM cihazı yardımı ile elde edilmiştir.

CMAS korozyon testlerinde ise, üst yüzey görüntü elde edilmesinde Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümündeki Nikon Shuttle Pix P-MFSC (Japonya) markalı digital mikroskop kullanılarak görüntü analizi gerçekleştirilmiştir. Üst yüzeylerinden görüntü alınan tüm TBC numuneleri soğuk bakalite alınarak metalografik numune hazırlama işlemleri olan zımparalama ve parlatma işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Her bir numune sırasıyla 60, 120, 180, 240, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200 ve 2500 mesh zımparalarda 15 bar basınç altında, 450-500 rpm dönme hızlarında Metkon, Forcipol IV marka otomatik zımparalama cihazında yaklaşık 2-3'er dakika zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. Zımparalama işelemlerinin bitmesinin ardından yüzeyleri etil alkol ile temizlenen tüm numuneler 6, 3, 1 ve 0,25 µ'lik parlatma çuhalarında sırasıyla aynı boyutlarda elmas aşındırıcı solüsyonların kullanımı ile parlatma işlemine tabi tutulmuşlardır. Numune hazırlama işlemlerinin ardından SEM cihazında görüntü alınabilmesi TBC numunelerinin iletkenliklerinin arttırılması gerekmiştir. Bunu sağlamak için numuneler vakum altında yaklaşık 10 nm kalınlıkta Altın/Paladyum karışımı ile kaplanarak SEM cihazı içerisine karbon bant yardımıyla yerleştirilmiştir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. CGDS YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN CoNiCrAIY İÇERİKLİ METALİK BAĞ KAPLAMALARIN İNCELENMESİ

CGDS yöntemi kullanılarak üretimi gerçekleştirilmiş olan bağ kaplamalara ait ara yüzey SEM görüntüsü Şekil 6.1a ve 6.1b'de verilmiştir. CGDS teknolojisinin üretim yönteminden kaynaklanan oksitsiz ve porozitesiz bir yapı şekilde görülmektedir. Ancak yüzeyde biriken son partiküllerde üretim yönteminden kaynaklı bir pürüzlülük mevcuttur. Bu üretim yönteminde sıcaklığın oldukça düşük ve taşıyıcı gazın helyum olmasından dolayı oluşan kaplama yapısında çok fazla oksit görülmemektedir. Yapının oksitsiz, porozitesiz ve oldukça yoğun olduğu Şekil 6.1'den anlaşılmaktadır. CGDS yöntemiyle üretilen CoNiCrAIY metalik içerikli bağ kaplamada altlık ile tam bir uyum içerisinde olmuştur. Elde ettiğimiz kaplama kalınlığı ise, yaklaşık 100 µm olarak ölçülmüştür.



(a)

(b)

Şekil 6.1. CGDS yöntemiyle üretilen CoNiCrAlY metalik bağ kaplamalara ait farklı büyütmelerde arayüzey SEM görüntüleri (a)740x, (b)3000x.

Kumlama sonrası altlık malzeme ve bağ kaplamalara ait yapılan yüzey pürüzlülük ölçüm değerleri DIN EN ISO 3274 normuna göre, Mitutoyo Surftest SJ-301 marka cihaz kullanılarak, standart gereğince her bir numunenin üzerinde 10'ar adet farklı noktalarından ölçüm yapılarak ortalama yüzdece porozite, yüzey pürüzlülük ve sertlik değerleri belirlenmiştir. Çizelge 6.1'de kumlama sonrası altlık malzeme ve bağ kaplamalara ait bu değerler verilmiştir.

Çizelge 6.1. Nikel esaslı süper alaşım Inconel-718 altlık malzeme ve CGDS yöntemiyle üretilen CoNiCrAlY metalik bağ kaplamalara ait pürüzlülük, sertlik ve porozite değerleri.

Malzeme	Pürüzlülük değeri (µm)	Sertlik (MPa)	Porozite (%)
Inconel-718	5,38	1555±15	-
CGDS CoNiCrAlY	7,20	1775 ± 60	1±0,2

CGDS yöntemiyle üretilen bağ kaplamalara ait XRD sonucu Şekil 6.2'de verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, elde edilen kaplamalar tek bir fazdan oluşmaktadır. Ayrıca bu yöntemde biriktirme işlemi yüksek hıza dayalıdır. Bu sebepten dolayı biriktirme mikroyapısında deformasyona dayalı görüntüler görülmektedir. Plazma sprey kaplama yöntemine göre bu yöntemde üretim işlemi oldukça düşük sıcaklıkta gerçekleştiğinden dolayı oksit ve porozite içeriği plazma sprey yöntemlerine göre oldukça düşüktür. Plazma sprey yönteminde hızlı katılaşmadan kaynaklı β fazlarının γ fazı içerisinde çökelmeye zaman bulamadığı ve bu faz içerisinde çözündüğü daha önce yapılmış olan çalışmalarda da görülmektedir [40,137,138]. CoNiCrAlY metalik bağ kaplama tozu ile kaplanmış numunelerden alınan XRD analiz sonuçlarında daha önceden gerçekleştirilmiş olan çalışmalar ile kıyas edildiğinde pikler arasında üretim yöntemlerinden kaynaklı olarak genişlemelerin olduğu da görülmektedir. CGDS yönteminde daha fazla genişleme olması bunun nedeninin üretim esnasında meydana gelen plastik deformasyon olduğunu açıklamaktadır. CGDS tekniğindeki pik şiddetinin diğer termal sprey tekniklerinden daha düşük olduğunu göstermesi bu görüşü arttırır niteliktedir [137]. Ayrıca kaplama üretimi sonrası yapı içerisinde β fazının olmaması da yine plastik deformasyondan dolayı bu fazın γ fazı içerisinde çözündüğünü belirtmektedir [6].



Şekil 6.2. CGDS tekniği ile üretilen CoNiCrAlY içerikli metalik bağ kaplamalara ait XRD analizi verileri.

6.2. EB-PVD YÖNTEMİYLE ÜRETİLEN SERAMİK ÜST KAPLAMA VE ÜRETİLEN TBC SİSTEMLERİNİN İNCELENMESİ

YSZ, GZ, LZ, YSZ/GZ ve YSZ/LZ TBC sistemlerinin mikroyapısal analizleri aşağıda verilmiştir.

6.2.1.EB-PVD Yöntemiyle ZrO₂+Y₂O₃ (YSZ) İçerikli Seramik Üst Kaplaması Üretilen TBC Sisteminin Mikroyapısal Olarak İncelenmesi

Inconel-718 nikel esaslı süper alaşım altlık malzeme üzerine CGDS yöntemiyle CoNiCrAlY içerikli metalik bağ kaplaması, EB-PVD yöntemiyle YSZ içerikli seramik üst kaplaması üretilmiş olan TBC numunesinin ara yüzey kesit görüntüsü Şekil 6.3'te verilmiştir. CGDS yönteminin üretim tekniğinden kaynaklanan düşük sıcaklıktan dolayı üretilen TBC numunesinin bağ kaplaması oldukça yoğun ve düşük poroziteye sahiptir. Yapı içerisindeki bağ kaplama neredeyse hiç oksit miktarının olmadığı ve üst kaplamada ise EB-PVD yönteminin karakteristik özelliği olan kolonsal biriktirme mekanizmasının egemen olduğu görülmektedir. Şekil 6.4'te bağ kaplaması CGDS yöntemiyle üretilmiş ve üst kaplaması EB-PVD yöntemiyle üretilen YSZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. Üst yüzeyde EB-PVD yönteminin üretim özelliği olan kolonsal biriktirmenin etkisi ve kolonlar arası boşluklar görülmektedir. Ayrıca biriktirme işlemi oldukça yoğun bir şekilde gerçekleştiği şekil üzerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 6.3. EB-PVD yöntemiyle YSZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait enine kesit SEM görüntüsü.



Şekil 6.4. EB-PVD yöntemiyle YSZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait üst yüzey SEM görüntüsü.

Şekil 6.5'te CGDS yöntemiyle bağ kaplaması üretilmiş ve YSZ üst seramik kaplamaya sahip TBC'lerden elde edilmiş elementel haritalama analizi mevcuttur. Bağ kaplama ve üst kaplama ara yüzeyinden gerçekleştirilmiş olan elementel dağılımda TGO tabakasında mevcut olan alüminyum ve oksijen elementlerinin üst üste çakıştığı görülmektedir. Bu elementlerin üst üste çakışması TGO tabakasının Al₂O₃ bileşiğinden oluştuğunu göstermektedir. Üst kaplama yapısında ise yine EB-PVD sisteminin özelliği olan kolonsal yapı mevcut iken, bağ kaplamada β -NiAl fazları koyu gri, γ -matriks yapısı ise açık gri renkle yapı içerisinde gözükmektedir. Ayrıca bağ kaplama yapısı içerisinde kobalt, krom, nikel ve alüminyum elementlerinin oldukça yoğun olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.5. EB-PVD yöntemiyle YSZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait elementel haritalama analizi.

CGDS yöntemiyle bağ kaplaması üretilen ve üst kaplaması EB-PVD yöntemiyle biriktirilen YSZ TBC sistemi için gerçekleştirilen XRD analizi neticesinde üretilen üst kaplama yapısında tek faz t-ZrO₂ olduğu görülmüştür. Elde edilen faz analizinin grafiği Şekil 6.6'da verilmiştir. Seramik üst kaplama malzemesi YSZ olan bağ kaplamaları CGDS yöntemiyle üretilmiş TBC'lerin ortalama yüzey pürüzlülüğü, sertliği ve poroziteleri ise Çizelge 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.6. YSZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait XRD analizi sonuçları.

Çizelge 6.2. YSZ içerikli TBC sistemine ait yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve porozite değerleri.

Malzeme	Pürüzlülük değeri (µm)	Sertlik (GPa)	Porozite (%)
CGDS YSZ TBC	8,19	6,5	$1,7 \pm 0,3$

6.2.2.EB-PVD Yöntemiyle Gd₂Zr₂O₇ (GZ) İçerikli Seramik Üst Kaplaması Üretilen TBC Sisteminin Mikroyapısal Olarak İncelenmesi

CGDS yöntemiyle bağ kaplaması üretilen EB-PVD yöntemiyle ise, GZ seramik üst kaplaması kaplanmış olan TBC numunesine ait ara yüzey SEM görüntüsü Şekil 6.7'de verilmiştir. Bağ kaplamada oksitli yapının çok fazla mevcut olmadığı ve porozitelerin ise alt kısıma yakın olduğu yerlerde daha yoğun olduğu şekilde görülmektedir. CGDS yöntemiyle üretimi gerçekleştirilen bağ kaplama yapısının kalınlığı yaklaşık olarak 100 µm'dir. EB-PVD yöntemiyle üretilen üst kaplamanın kalınlığının ise, yaklaşık olarak 200 µm olduğu yapı içerisinde bazı bölgelerde biriktirme yönteminin karakteristik özelliğinden dolayı kolonsal açıklıkların yer aldığı ancak genel itibariyle kolonsal biriktirmenin yoğun yapısının kaplamada üretiminde egemen olduğu

mikroyapının kesit görüntüsünden anlaşılmaktadır. Üst kaplamadaki kolonsal yapıda kolonların sık olmasından dolayı kolonsal açıklıklar çok fazla mevcut olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 6.7. EB-PVD yöntemiyle GZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait enine kesit SEM görüntüsü.



Şekil 6.8. EB-PVD yöntemiyle GZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait üst yüzey SEM görüntüsü.

Şekil 6.8'de bağ kaplaması CGDS yöntemiyle üst kaplaması ise EB-PVD yöntemiyle üretilmiş GZ numunesine ait üst yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. Üst yüzeyden alınan görüntüde kolonlar arası sık ve oldukça yoğun bir yapı mevcuttur. Kolonsal biriktirme yöntemiyle üretilen seramik üst kaplamada üretim yönteminden kaynaklanan kolonsal açıklıklar yer almaktadır. CGDS yöntemiyle bağ kaplaması üretilen GZ TBC numunesinin ara yüzey kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi Şekil 6.9'da verilmiştir. Bağ kaplama ve üst kaplamanın belli bir kısmını içeren elementel dağılımda TGO tabakasının Al_2O_3 'ten oluştuğu, bağ kaplamada β -NiAl fazlarının γ -matriks içerisinde dağıldığını ve üst kaplamanın ise gadolinyum, zirkonyum ve oksijen elementlerinin üst üste çakışmasıyla GZ kaplamadan oluştuğu ve kolonsal bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 6.9. EB-PVD yöntemiyle GZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait elementel haritalama analizi.

Şekil 6.10'da ise, CGDS yöntemiyle bağ kaplaması üretilen ve EB-PVD yöntemiyle GZ üst kaplaması kaplanmış olan TBC sistemlerine ait XRD sonuçları verilmiştir. 90 ile 20° arasında gerçekleştirilen sonuca göre üretilen TBC numuneleri c-Gd₂Zr₂O₇ fazından meydana geldiği görülmektedir. Pikler piroklor ve florit yapıda GZ'ye aittir.

Bağ kaplamaları CGDS yöntemiyle üretilmiş olan GZ üst kaplama içeriğine sahip TBC numunelerine ait pürüzlülük, sertlik ve porozite değerleri Çizelge 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.10. GZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait XRD analizi sonuçları.

Çizelge 6.3. GZ içerikli TBC sistemine ait yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve porozite değerleri.

Malzeme	Pürüzlülük	Sertlik	$\mathbf{D}_{\mathbf{o}}$
	değeri (µm)	(GPa)	FOIOZILE (%)
CGDS GZ TBC	8,77	4,5	$2 \pm 0,2$

6.2.3.EB-PVD Yöntemiyle La₂Zr₂O₇ (LZ) İçerikli Seramik Üst Kaplaması Üretilen TBC Sisteminin Mikroyapısal Olarak İncelenmesi

CGDS yöntemiyle metalik bağ kaplaması üretilen ve EB-PVD yöntemiyle seramik üst kaplaması LZ içerikli seramik malzeme olan TBC numunesine ait ara yüzey SEM görüntüsü Şekil 6.11'de verilmiştir. Bağ kaplama tabakasının yoğunluğu oldukça fazla, oksit ve porozite içeriğinin ise yok denecek kadar az olduğu ve kalınlığının 100 µm olduğu şekil üzerinden görülmektedir. Plastik deformasyon yöntemiyle altlık

üzerine kaplanan bağ kaplama tam olarak altlık yüzeyini örtmüş ve altlık yüzeyinde var olan dalgalanma bağ kaplama yüzeyine de yansımıştır. Benzer şekilde, seramik üst kaplamanın kaplanması işleminde de bağ kaplamada altlıktan dolayı meydana gelen dalgalanma olduğu gibi üst kaplamaya etki etmiştir.



Şekil 6.11. EB-PVD yöntemiyle LZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait enine kesit SEM görüntüsü.



Şekil 6.12. EB-PVD yöntemiyle LZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait üst yüzey SEM görüntüsü.

Şekil 6.12'de metalik bağ kaplaması CGDS yöntemiyle üst seramik kaplaması ise EB-PVD yöntemiyle üretilmiş LZ numunesine ait üst yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. Üst yüzeyden alınan görüntüde kolonlar arası sık ve oldukça yoğun bir yapı mevcuttur. Kolonsal biriktirme yöntemiyle üretilen seramik üst kaplamada kaplama yönteminden kaynaklanan kolonsal açıklıklar yer almaktadır. Şekil 6.13'te CGDS yöntemiyle bağ kaplaması üretilen ve EB-PVD yöntemiyle LZ seramik içerikli üst kaplaması kaplanan TBC sistemine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Bağ kaplama ve üst kaplamanın bir kısmını içeren şekilden elementel dağılımda TGO tabakasının içeriğinin Al₂O₃ olduğu, bağ kaplama yapısında β -NiAl ve γ -matriks fazlarının yoğunlukta olduğu ve üst kaplama içeriğinin ise, lantanyum zirkonat seramik malzemesinden meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca üst kaplamanın üretilmesinde EB-PVD yönteminin belirgin karakteristik özelliği göze çarpmaktadır.



Şekil 6.13. EB-PVD yöntemiyle LZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait elementel haritalama analizi.

Şekil 6.14'de ise, CGDS yöntemiyle bağ kaplaması üretilen ve EB-PVD yöntemiyle LZ üst seramik kaplaması kaplanmış olan TBC sistemlerine ait XRD sonuçları verilmiştir. 90 ile 20° arasında gerçekleştirilen sonuca göre üretilen TBC numuneleri c-La₂Zr₂O₇ fazından meydana geldiği görülmektedir. Pikler piroklor ve florit yapıda LZ'ye aittir.



Şekil 6.14. LZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait XRD analizi sonuçları.

EB-PVD yöntemiyle LZ içeriğine sahip seramik üst kaplaması üretilen ve CoNiCrAlY bağ kaplaması CGDS yöntemiyle üretilmiş olan TBC sistemlerine ait pürüzlülük, sertlik ve porozite değerleri Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.4. LZ içerikli TBC sistemine ait yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve porozite değerleri.

Malzeme	Pürüzlülük	Sertlik	Porozite (%)
	değeri (µm)	(GPa)	
CGDS LZ TBC	7,59	3,45	$2,\!33\pm0,\!3$

6.2.4. EB-PVD Yöntemiyle YSZ/Gd₂Zr₂O₇ (YSZ/GZ) İçerikli Seramik Üst Kaplaması Üretilen TBC Sisteminin Mikroyapısal Olarak İncelenmesi

CGDS üretim yöntemiyle bağ kaplaması üretilmiş çift tabakalı TBC sistemine ait ara yüzey SEM görüntüsü Şekil 6.15'te verilmiştir. Bağ kaplama yapısı oldukça yoğun ve 100 µm kalınlığa sahiptir. Porozite ve oksit miktarı yok denecek kadar azdır. Üst kaplamada ilk katman YSZ ikinci katman GZ'dir. Kaplama katmanlarının her iki katı da yaklaşık olarak 100'er µm ve toplamda 200 µm'lik seramik üst kaplama kalınlığı mevcuttur.



Şekil 6.15. EB-PVD yöntemiyle YSZ/GZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait enine kesit SEM görüntüsü.



Şekil 6.16. EB-PVD yöntemiyle YSZ/GZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait üst yüzey SEM görüntüsü.

Şekil 6.16'da CGDS yöntemiyle CoNiCrAlY bağ kaplaması üretilmiş EB-PVD yöntemiyle YSZ/GZ çift tabakalı üst kaplaması üretilen TBC numunesine ait üst yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. Üst yüzeyden alınan görüntüde EB-PVD yönteminin kolonsal biriktirme özelliği gözükürken, kolonlar arasında çok az miktarda boşluklar

olduğu anlaşılmaktadır. Inconel-718 süper alaşım altlık malzeme üzerine CGDS yöntemiyle CoNiCrAIY metalik bağ kaplaması üretilen ve çift tabakalı seramik üst kaplamasının her ikisinin de EB-PVD yöntemiyle kaplandığı YSZ/GZ TBC sisteminin elementel haritalama analizini gösteren görüntü Şekil 6.17'de verilmiştir. Şekil üzerinden en üst seramik kaplama olan GZ ve ara tabaka olan YSZ'nin ortalama kalınlıklarının 100'er µm olduğu görülmektedir. Her iki tabakada da EB-PVD yönteminin genel özelliği olan kolonsal biriktirme özellikleri gözükmektedir. Bir kısmı gözüken bağ kaplama tabakasının da elementlerin üst üste gelmesinden anlaşılacağı üzere Co, Ni, Cr, Al ve Y içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca bağ kaplamada, CGDS yönteminin üretim özelliği sonucunda yapının oksit ve porozite içeriğinin minimum düzeyde olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.17. EB-PVD yöntemiyle YSZ/GZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait elementel haritalama analizi.

Şekil 6.18'de CGDS yöntemiyle bağ kaplamaları üretilen ve üst kaplamaları EB-PVD yöntemleriyle üretilen YSZ/GZ TBC sistemlerinin üst yüzeylerinden alınan XRD faz

analizi sonucu verilmiştir. TBC sistemlerinin en üst tabakası GZ seramik malzemesi olduğu için elde edilen faz yapılarında c-Gd₂Zr₂O₇ faz yapısının olduğu görülmüştür.



Şekil 6.18. YSZ/GZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait XRD analizi sonuçları.

CGDS yöntemiyle bağ kaplaması, EB-PVD yöntemiyle üst kaplaması üretilen çift tabakalı YSZ/GZ TBC sistemlerinin Çizelge 6.5'te porozite, yüzey pürüzlülüğü ve sertlik değerleri verilmiştir.

Malzeme	Pürüzlülük değeri (µm)	Sertlik (GPa)	Porozite (%)
CGDS YSZ/GZ TBC	5,66	4,5	2±0,3/ 1,8±0,3

Çizelge 6.5. YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve porozite değerleri.

6.2.5.EB-PVD Yöntemiyle YSZ/La₂Zr₂O₇ (LZ) İçerikli Seramik Üst Kaplaması Üretilen TBC Sisteminin Mikroyapısal Olarak İncelenmesi

Metalik bağ kaplaması CGDS üretim yöntemiyle tabakalı seramik üst kaplaması ise, EB-PVD yöntemiyle üretilen çift tabakalı YSZ/LZ TBC sistemine ait ara yüzey SEM görüntüsü Şekil 6.19'da verilmiştir. CoNiCrAlY içerikli metalik bağ kaplama oldukça yoğun ve yaklaşık olarak 100 µm kalınlığa sahiptir. Porozite ve oksit miktarı neredeyse hiç yoktur. Üst kaplamada ise ilk katman YSZ ikinci katman LZ'dir. Kaplama katmanlarının her iki katı da yaklaşık olarak 100'er µm ve toplamda yakalaşık olarak üst seramik kaplama kalınlığı 200 µm olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.19. EB-PVD yöntemiyle YSZ/LZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait enine kesit SEM görüntüsü.

Şekil 6.20'de CGDS tekniği kullanılarak metalik bağ kaplaması üretilmiş ve EB-PVD yöntemiyle YSZ/LZ çift tabakalı üst kaplaması biriktirilen TBC numunesine ait üst yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. Üst yüzeyden alınan görüntüde EB-PVD yönteminin üretim özelliği olan kolonsal biriktirme mekanizması etkin ve kolonlar arasında ufak boşluklar mevcuttur.



Şekil 6.20. EB-PVD yöntemiyle YSZ/LZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait üst yüzey SEM görüntüsü.

Şekil 6.21'de YSZ/LZ TBC sistemine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Süper alaşım altlık malzeme üzerine metalik bağ kaplama ve çift tabakalı seramik üst kaplama kaplanmış olan bu sistemde en üst seramik kaplama tabakasının içeriğinde lantanyum, zirkonyum ve oksijen elementleri yoğunlukta olması bu tabakanın LZ tabakası olduğu göstermektedir. LZ tabakasının hemen alt kısmındaki tabakada ise yitriyum, zirkonyum ve oksijen elementlerinin yoğun olduğu görülmüştür. Bu elementlerin yoğun olması ise, bu tabakasanın YSZ tabakası olduğunu göstermektedir. LZ ve ara tabaka olan YSZ'nin yaklaşık kalınlıklarının 100'er µm olduğu görülmektedir. Seramik katmanların her ikisi de EB-PVD yönteminin genel özelliği olan kolonsal biriktirme özellikliğni sergilemektedir. Bir kısmı gözüken bağ kaplama tabakasının da elementlerin çakışması neticesinde bağ kaplama tabakasının bileşimi kobalt, nikel, krom, alüminyum ve yitriyum içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca bağ kaplamada, CGDS yönteminin üretim özelliği sonucunda yapının oksit ve porozite içeriğinin minimum düzeyde olduğu anlaşılmaktadır. Bağ kaplama yapısı içerisinde β -NiAl faz yapıları γ -makriks içerisinde homojen bir şekilde dağılmış olarak gözükmektedir. Sonuç olarak TBC sisteminin oldukça yoğun ve porozite içermeyen bir mikroyapıya sahip olarak üretilmiş olduğunu görülmektedir.



Şekil 6.21. EB-PVD yöntemiyle YSZ/LZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait elementel haritalama analizi.

Şekil 6.22'de CGDS yöntemiyle CoNiCrAlY içerikli bağ kaplaması üretilen, üst kaplama tabakası ise, EB-PVD yöntemleriyle biriktirilen YSZ/LZ TBC sisteminin üst yüzeyinden alınan XRD faz analizi sonucu verilmiştir. TBC sisteminin en üst tabakası LZ seramik malzemesi olduğu için elde edilen faz yapılarında c-La₂Zr₂O₇ faz yapısının olduğu görülmüştür.



Şekil 6.22. YSZ/LZ içerikli seramik üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait XRD analizi sonuçları.

CGDS tekniği kullanılarak metalik içerikli bağ kaplaması, EB-PVD tekniği kullanılarak seramik içerikli üst kaplaması üretilen çift tabakalı YSZ/LZ TBC sistemine ait porozite, yüzey pürüzlülüğü ve sertlik değerleri çizelge 6.6'da verilmiştir.

Malzeme	Pürüzlülük	Sertlik (GP2)	Porozite (%)
	değeri (µm)	Settlik (OF a)	
CGDS YSZ/LZ TBC	8,26	3,45	2±0,3/1,85±0,35

Çizelge 6.6. YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve porozite değerleri.

6.3. EB-PVD YÖNTEMİYLE SERAMİK ÜST KAPLAMALARI ÜRETİLMİŞ TBC SİSTEMLERİNİN 1000 °C'DE SICAK KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Yüksek sıcaklık uygulamalarında TBC'lerde meydana gelen sıcak korozyon hasarı kullanılan yakıtlardan ve havadan gelen bazı emprütelerle oluşmaktadır. Özellikle havacılık ve uçak sanayisinde kullanılan türbin bıçakları yüksek sıcaklıklarda çalışmak zorundadır. Bu nedenle bu tip uygulama parçalarında havadan gelen oksijen elementi yüksek sıcaklık oksidasyonunu kaçınılmaz kılmaktadır. Yüksek sıcaklık oksidasyonuna ek olarak yakıtlardan gelen diğer emprüteler de yüksek sıcaklık uygulama parçalarında sıcak korozyon mekanizmasını tetiklemektedir. Sıcak korozyon hasar mekanizmasında genellikle NaCl, Na₂SO₄ ve V₂O₅ yabancı partikülleri yüksek sıcaklıklarda ergiyerek TBC'lerin üst kaplamalarıyla reaksiyona girerler ve tamamen stabil olan seramik tabakaların hasara uğramasını sağlarlar. Stabilitesi bozulan üst kaplamalar ise, 1s1 ve oksijen geçişini engeleyemediğinden dolayı koruması gereken altlık malzemeyi koruyamaz duruma gelirler. Bu sebepten dolayı uzay ve havacılık sanayisinde kullanılan TBC malzemelerinin kullanım ömrünün tayin edilmesi olduça önemlidir. Bu amaçla, TBC malzemelerinin yabancı partikül ortamında yüksek sıcaklıklarda göstermiş olduğu dayanımlar incelenerek kullanım ömürleri hakkında bilgi sahibi olunması gereklidir. Bu çalışma kapsamında, farklı seramik üst kaplama içeriğine sahip olan TBC numunelerinin kullanım ömürleri tayin edilmeye çalışılmış ve TBC'lerin çalışma ortamları simüle edilerek sıcak korozyon testleri gerçekleştirilmiştir.

6.3.1.YSZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1000 °C'de Sıcak Korozyon Testi Sonuçları

Sıcak korozyon davranışı ve hasar mekanizmasında, yüksek sıcaklıklarda Na_2SO_4 ve V_2O_5 toz karışımları ergiyerek mikroçatlaklardan, gözeneklerden ve porozitelerden sızarak TBC yüzeylerinden iç kısımlara doğru ilerler. Bu hasar mekanizmasının oluşum aşaması her malzeme üzerinde farklı şekilde meydana gelir. YSZ TBC numunesi üzerinde ise aşağıdaki kimyasal adımlar eşliğinde oluşur [2].

İlk olarak yüksek sıcaklıklarda ergiyen V_2O_5 ve Na_2SO_4 toz karışımı reaksiyona girerek $NaVO_3$ 'ü oluşturur [8,139,140].

$$V_2O_5 + Na_2SO_4 \longrightarrow 2(NaVO_3) + SO_3$$
(6.1)

Daha sonra ise ergime noktası 610 °C olan NaVO₃ YSZ içerisindeki yitrium ile reaksiyona girerek YVO₄'ü oluşturur [2,37].

$$ZrO_2(Y_2O_3) + 2(NaVO_3) \longrightarrow ZrO_2 + 2(YVO_4) + Na_2O$$
 (6.2)

Dahası Na₂O, V₂O₅ ile direkt olarak reaksiyona girerek NaVO₃'ü oluşturur [141,142].

$$Na_{2}O_{(baz)} + V_{2}O_{5(asit)} = 2NaVO_{3(tuz)}$$

$$(6.3)$$

Vanadyum ve yitrium 800 °C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta, yitrium vanadatı oluşturmak üzere kolaylıkla tepkimeye girer ve monoklinik ZrO₂ oluşumuna neden olur. Ergimiş NaVO₃ ayrıca atom hareketliliğini arttırarak YSZ'den yitria tükenmesine ve YVO₄ kristallerinin oluşmasına neden olur [2].

Ergimiş sıcak korozyon tuzları tetragonal fazda stabil haldeki zirkonyumun stabizörleri ile reaksiyona girer. Stabizatörlerin yapıdan tamamen tükenmesinin ardından zirkonyum monoklinik faza dönüşür. Bu yüzden kaplamada hacim artışı meydana gelir. Dahası uzun çubuksu yapıya sahip YVO4 gibi kristal yapılar kaplama yüzeyinde ek strese neden olur. Bu çalışma için sıcak korozyon tozlarının ergime

sıcaklıklarının üzerindeki bir sıcaklık olan 1000 °C tercih edilmiştir. EB-PVD yöntemiyle üst kaplamaları üretilmiş olan YSZ TBC sistemi 1000 °C'de %45 Na₂SO₄ ve %55 V₂O₅ tozları eşliğinde (yaklaşık olarak 10 mg/cm² miktarında eklenerek) sıcak korozyon testlerine tabi tutulmuştur. Testler için çevrim süresi 5'er saat olarak düşünülmüş ve her çevrimden sonra üst yüzeyden SEM görüntüleri alınarak testlere devam edilmiştir. TBC sisteminde yaklaşık olarak %40'lık bir hasar oluştuğu görüldüğünde testlere son verilmiştir. YSZ TBC sisteminde bu hasar oranı 25 saat sonunda meydana gelmiştir. 25 saat sonunda TBC sisteminden elde edilen ara kesit görüntüsü Şekil 6.23'te verilmiştir. Şekil üzerinde bağ kaplamadaki tükenme bölgesi, TGO tabakası ve üst kaplamanın kolonlar arasına sızmış YVO4 yapıları net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.23. 1000 °C'de çevrimli 25 saat sıcak korozyon testi sonrasında YSZ içerikli TBC sisteminden elde edilen ara yüzey kesit görüntüsü.

Her çevrim sonrasında YSZ içerikli TBC numunesinden alınan üst yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.24'de verilmiştir. 6.24a'da 5, 6.24b'de 10, 6.24c'de 15, 6.24d'de 20 ve 6.24e'de ise, 25 saat sonunda elde edilen üst yüzey görüntüleri verilmiştir.



(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Şekil 6.24. YSZ içerikli TBC sistemine ait a)5, b)10, c)15, d)20, e)25 saat çevrimli sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden elde edilen SEM görüntüleri.

YSZ üst seramik kaplamaya sahip TBC numunesine ait üst yüzeyden alınan görüntülerde ilk 5 saatlik çevrimin ardından yapı içerisinde uzun çubuksu yapılar oluşmaya başlamıştır. Her çevrim sonrasında YSZ içerikli TBC numunesinden alınan üst yüzey SEM görüntülerinden üst kaplamaki yapının her çevrimden sonra biraz daha değiştiği uzun çubuksu fazların yapı içerisinde yer aldığı görülmektedir. Bu uzun çubuksu yapıların ise, her çevrimden sonra kalınlıklarının artarak boylarının kısaldığı görülmektedir. YSZ TBC numunesine ait 25 saatlik sıcak korozyon testinin ardından ara yüzeyden alınan elementel haritalama analizi Şekil 6.25'te verilmiştir. Elementel haritalama analizinden ara yüzeyde belirgin bir şekilde görülen sızıntının YVO4 yapısı olduğu anlaşılmıştır. Üst kaplamadaki kalınlıkta azalmaların meydana geldiği, bağ kaplama ve üst kaplama ara yüzeyinde bulunan TGO tabakasında sıcak korozyon olayının yanında yüksek sıcaklık oksidasyonu da meydana gelmesinden dolayı kalınlaştığı, bağ kaplamanın üst kısımlarında yüksek sıcaklıklarda oksidasyondan dolayı sinterleme etkisinin olduğu ve bağ kaplamadaki faz yapılarının belirginliğinin kaybolmaya başladığı görülmektedir.



Şekil 6.25. YSZ içerikli TBC sistemine ait 25 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen elementel haritalama analizi.

Şekil 6.26'da elementel haritalama analizini desteklemek için gerçekleştirilen üst yüzeyden alınan EDS görüntülerinde noktasal olarak analiz edilen uzun çubuksu yapıların YVO₄ olduğu görülmüştür. Noktasal olarak 4 bölgeden gerçekleştirilen kimyasal analizde Şekil 6.26'da 1 ve 3 numaralı uzun çubukların YVO₄, tortu şeklinde malzeme yüzeyinde bulunan 2 ve 4 numaralı küçük yapıların ise ZrO₂ olduğu görülmektedir. Üst yüzeyden gerçekleştirilen EDS analizi haritalama analizini destekler niteliktedir.



Şekil 6.26. YSZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden alınan EDS analizi.

Şekil 6.27'de YSZ içerikli TBC numunesinin sıcak korozyon testleri sonrası değişen faz yapısının belirlenmesi için 25 saat sonunda sıcak korozyon testlerinin bitmesinin ardından ve sıcak korozyon testi öncesi alınmış olan XRD analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiş ve oluşan fazlar gösterilmiştir. Sıcak korozyon öncesinde ve sonrasında gerçekleştirilen XRD analizlerindeki fazlar, YSZ içerikli seramik üst kaplama ile üretilmiş olan TBC sisteminde oluşan hasarın nedenini açıklamaktadır. XRD analizlerinde sıcak korozyon testleri öncesinde tamamen tetragonal fazda stabil olan zirkonyanın test sonrasında monoklinik zirkonya ve YVO₄ fazına dönüştüğü elde edilen XRD piklerinden net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.27. YSZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon öncesi ve 25 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen XRD analizi.

6.3.2.GZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1000°C'de Sıcak Korozyon Testi Sonuçları

Geleneksel YSZ kaplamayla karşılaştırıldığında daha önce delaminasyona uğramaya başlayan GZ içerikli üst kaplamada sıcak korozyon ürünleri olarak monoklinik zirkonyanın yanında GdVO₄ kristallerinin de oluştuğu görülmüştür. Sıcak korozyon testlerinin öncesi ve sonrası ara yüzey SEM görüntüsü kıyaslandığında YSZ numunesindeki gibi kaplama kalınlığında ciddi bir azalma meydana geldiği aşikardir. GZ içerikli kaplamalar 1000 °C'deki Na₂SO₄ ve V₂O₅ ergimiş tuz karışımına bırakılması neticesinde bir takım reaksiyonlar serisi oluşur. Daha önce tanımlanan Na₂SO₄ ve V₂O₅'in ilk reaksiyon ürünü olan NaVO₃'e ek olarak muhtemel reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [37,143]:

$$Gd_2Zr_2O_7 + 2 NaVO_3 \qquad \longrightarrow \qquad 2GdVO_4 + 2ZrO_2 (monoklinik) + Na_2O \qquad (6.4)$$

$$Gd_2O_3 + 2NaVO_3 \longrightarrow 2GdVO_4 + Na_2O$$
(6.5)

Na₂SO₄ ile GZ arasında doğrudan bir reaksiyon olduğuna dair herhangi bir sonuç bulunamamıştır. Bu nedenle diğer araştırmacılarında belirttiği çalışmalara dayanarak bu bileşim arasındaki etkileşimin deney sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda olduğuna inanılmaktadır [37].

Ayrıca yüksek sıcaklıklarda V_2O_5 , GZ ile reaksiyona girerek GdVO₄, monoklinik ZrO₂ veya ZrV₂O₇ oluşturabilir.

$$3V_2O_5 + Gd_2Zr_2O_7 \longrightarrow 2ZrV_2O_7 + 2GdVO_4$$
(6.6)

$$V_2O_5 + Gd_2Zr_2O_7 \longrightarrow 2GdVO_4 + 2ZrO_{2 \text{ (monoklinik)}}$$
(6.7)

GZ içerikli TBC sisteminin sıcak korozyon testinden sonra elde edilen ara yüzey kesit görüntüsü Şekil 6.28'de verilmiştir. Ara yüzey kesit görüntüsü 1000 °C'deki 5'er saatlik çevrimlerle toplamda 15 saatlik sıcak korozyon sonrasında oluşmuştur. Sıcak korozyon deneyleri YSZ numunesinden daha kısa süre sürdüğü için TBC numunesi

daha az oksidasyona maruz kaldığını TGO tabakasının kalınlığının düşük olmasından anlıyoruz. Sıcak korozyon hasarında 1000 °C'de ergimiş Na₂SO₄ ve V₂O₅ tuz karışımları mikroçatlaklardan, gözeneklerden ve porozitelerden sızmıştır. Ergimiş sıcak korozyon tuzları tetragonal fazda stabil haldeki zirkonyumun stabizörleri ile reaksiyona girerek yapıdaki stabizatörlerin yapıdan tamamen tükenmesinin ardından zirkonyumun faz dönüştürmesine neden olmuştur. Bu sebepten dolayı kaplama yapısında hacim artışı meydana gelerek üst kaplamanın hasara uğramasını sağlamıştır. Uzun çubuksu yapıya sahip GdVO₄ gibi kristal yapılar kaplama yüzeyinde ek gerilmeler oluşturmuştur. Elde edilen ara yüzey kesit görüntüsünde GZ üst kaplama yapısında geriye kalan kaplama kalıntısına, yapı içerisinde meydana gelmiş GdVO₄ yapısına, bağ kaplamadaki tükenme bölgesine, bağ kaplama yapısına, bağ kaplama



Şekil 6.28. 1000 °C'de çevrimli 15 saat sıcak korozyon testi sonrasında GZ içerikli TBC sisteminden elde edilen ara yüzey kesit görüntüsü.

Her 5 saatlik sıcak korozyon çevrimi sonrasında GZ içerikli TBC sisteminden alınan üst yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.29'de verilmiştir. 6.29a'da 5, 6.29b'de 10 ve 6.29c'de 15 saat sonunda elde edilen üst yüzey görüntüleri verilmiştir. Her sıcak korozyon çevriminden sonra üst yüzeyden alınan SEM görüntülerinde uzun çubuksu yapıların var olduğu ve her çevrimden sonra bu uzun ve çubuksu yapıların giderek kalınlaştığı ve boylarının kısaldığı görülmektedir.



(a)

(b)



⁽c)

Şekil 6.29. GZ içerikli TBC sistemine ait a)5, b)10 ve c)15 saat çevrimli sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden elde edilen SEM görüntüleri.

GZ içerikli TBC sistemine ait 15 saatlik sıcak korozyon testinin ardından ara yüzeyden alınan elementel haritalama analizi Şekil 6.30'da verilmiştir. Elementel haritalama analizinden ara yüzeyde belirgin bir şekilde görülen sızıntının GVO₄ yapısı olduğu anlaşılmıştır. Üst kaplamadaki kalınlıkta azalmaların meydana geldiği, bağ kaplama ve üst kaplama ara yüzeyinde bulunan TGO tabakasının sıcak korozyon olayının yanında yüksek sıcaklık oksidasyonunda meydana gelmesinden dolayı kalınlaştığı ancak YSZ numunesine göre kalınlığının çok fazla artmadığı görülmüştür. Bağ kaplamanın üst kısımlarında yüksek sıcaklıklarda oksidasyondan dolayı sinterleme etkisinin olduğu ve bağ kaplamadaki faz yapılarının belirginliğinin kaybolmaya başladığı görülmektedir.



Şekil 6.30. GZ içerikli TBC sistemine ait 15 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen elementel haritalama analizi.

Şekil 6.31'de elementel haritalama analizine ek olarak gerçekleştirilen üst yüzeyden alınan SEM görüntüsünün noktasal EDS analizi verilmiştir. Bu görüntüde noktasal olarak analiz edilen uzun çubuksu yapıların GdVO₄ olduğu görülmüştür. Noktasal olarak 4 bölgeden gerçekleştirilen kimyasal analizde Şekil 6.31'de 1,2 ve 3 numaralı uzun çubukların GdVO₄, 4 numaralı küçük yapıların ise, monoklinik ZrO₂ olduğu kimyasal analiz neticesinde görülmüştür. Uzun çubuksu yapıların kimysal olarak içeriğinin Gd ve Y elementlerince zengin oluşu yapı içerisindeki GZ kaplama malzemesinin içerisindeki zirkonyum oksitin monoklik faza dönüşmeye başladığının bir göstergesi olmuştur.



Şekil 6.31. GZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden alınan EDS analizi.

Şekil 6.32'de GZ içerikli TBC sisteminin sıcak korozyon testleri sonrası değişen faz yapısının belirlenmesi için 15 saat sonunda sıcak korozyon testlerinin bitmesinin ardından ve sıcak korozyon testi öncesi alınmış olan XRD analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiş ve oluşan fazlar gösterilmiştir. Sıcak korozyon öncesinde ve sonrasında gerçekleştirilen XRD analizlerindeki fazlar, GZ içerikli seramik üst kaplama ile üretilmiş olan TBC sisteminde oluşan hasarın nedenini açıklamaktadır. XRD analizlerinde sıcak korozyon testleri öncesinde tamamen stabil olan GZ içerikli seramik üst kaplama test sonrasında monoklinik zirkonya ve GdVO₄ fazına dönüştüğü elde edilen XRD piklerinden net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.32. GZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon öncesi ve 15 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen XRD analizi.

6.3.3.YSZ/GZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1000 °C'de Sıcak Korozyon Testi Sonuçları

TBC sistemleri içerisinde sıcak korozyon hasar mekanizmasına 5'er saatlik çevrimler neticesinde toplamda 30 saat sonrasında belirlenen hasar oranına ulaşan numune YSZ/GZ içerikli çift tabakalı seramik üst kaplama malzemesine sahip olan sistemdir. Sistem içerisinde en üst tabaka olarak GZ seramik malzemesinin olması reaksiyonların ilk olarak onunla temas etmesini sağlamıştır. Yapı içerisinde ergiyerek ilerleyen Na₂SO₄ ve V₂O₅ sıcak korozyon tuzları çift tabakalı sistemde en üstteki tabakayı ilk olarak hasara uğratıp daha sonra ikinci katmana ulaşmıştır. Bu sistemde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar daha önce belirtilen 6.1 nolu denklemin ardından 6.5, 6.6, 6.7 nolu denklemlerle devam etmiştir. En üst kaplama olan GZ'nin tükenmesinin ardından ise, alt katman olan YSZ'de 6.2, 6.3 ve 6.4 nolu denklemlerle sıcak korozyon hasar mekanizmasının etkisi sürmüştür. 30 saatlik sıcak korozyon testinin ardından elde edilen kesit görüntüsü Şekil 6.33'te verilmiştir.



Şekil 6.33. 1000 °C'de çevrimli 30 saat sıcak korozyon testi sonrasında YSZ/GZ içerikli TBC sisteminden elde edilen ara yüzey kesit görüntüsü.

Şekil 6.33'te görüldüğü gibi çift tabakalı sistemde en üst tabaka olan GZ tamamen tükenmiş ve sıcak korozyon ergimiş tuzları YSZ üst kaplamaya kadar ilerlemiştir. YSZ üst kaplamayla da reaksiyon oluşturan ergimiş tuzlar yapıda YVO₄ kristallerini oluşturmuştur. Sıcak korozyon testleri atmosfere açık bir şekilde gerçekleştiğinden dolayı TBC sistemlerinde yüksek sıcaklık oksidasyon etkisininde var olduğunu bağ kaplama ve üst kaplamaların arasında meydana gelen TGO tabakasındaki kalınlaşmadan ve bağ baplamanın üst kısmındaki tükenme bölgesinden rahatlıkla görebiliriz. Şekil 6.34'de çift tabakalı sistem olan YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait her çevrim sonrası üst yüzeyden alınmış SEM görüntüleri verilmiştir. 1000 °C'de 5'şer saatlik çevrimlerle gerçekleştirilen sıcak korozyon testlerinde ilk çevrimin ardından yapı içerisinde GdVO₄ uzun çubuksu yapıları görülmeye başlamıştır.



(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

(f)

Şekil 6.34. YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait a)5, b)10, c)15, d)20, e)25 ve f)30 saat çevrimli sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden elde edilen SEM görüntüleri.
İlk 5 saatlik sıcak korozyon çevriminin ardından oluşan uzun çubuksu yapıya sahip GdVO₄ yapılarının çevrim süresi ilerledikçe kısalıp kalınlaştığı ve en üst katman olan GZ içeriğini tamamen tükettiği görülmektedir. GZ'nin tükenmesinin ardından ise reaksiyonların YSZ üst katmana etki ettiği üst yüzeyde oluşan YVO₄ uzun çubuksu yapılarından anlaşılmaktadır.

YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait 30 saatlik sıcak korozyon testinin ardından ara yüzeyden elde edilen elementel haritalama analizi Şekil 6.35'de verilmiştir. Elementel haritalama analizinden ara yüzeyde belirgin bir şekilde görülen sızıntının YVO4 yapısı olduğu anlaşılmıştır. Üst kaplamadaki kalınlıkta azalmaların meydana geldiği, bağ kaplama ve üst kaplama ara yüzeyinde bulunan TGO tabakasının sıcak korozyon olayının yanında yüksek sıcaklık oksidasyonunda meydana gelmesinden dolayı kalınlaştığı görülmüştür. Bağ kaplamanın üst kısımlarında ise oksidasyon etkisinden dolayı tükenme bölgesinin oluştuğu görülmektedir.



Şekil 6.35. YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait 30 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen elementel haritalama analizi.

Şekil 6.36'da YSZ/GZ içerikli TBC numunelerinin üst yüzeyinden elde edilen SEM görüntüsünün noktasal EDS analizi verilmiştir. Bu görüntüde noktasal olarak analiz

edilen uzun çubuksu yapılar olan YVO₄ ve GdVO₄ yapılarının her ikisine birden rastlanılmıştır. Noktasal olarak 4 bölgeden gerçekleştirilen kimyasal analizde Şekil 6.36'da 4 farklı noktadan EDS analizi yapılmıştır. Uzun çubuksu yapıların kimyasal olarak içeriğinin Gd ve Y elementlerince zengin oluşu yapı içerisindeki uzun çubuksu yapıların hangi elementlerden oluştuğunun bir göstergesidir.



Şekil 6.36. YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden alınan EDS analizi.

Şekil 6.37'de YSZ/GZ içerikli TBC sisteminin sıcak korozyon testleri sonrası değişen faz yapısının belirlenmesi için 30 saat sonunda sıcak korozyon testlerinin bitmesinin ardından ve sıcak korozyon testi öncesi alınmış olan XRD analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiş ve oluşan fazlar gösterilmiştir. Sıcak korozyon öncesinde ve sonrasında gerçekleştirilen XRD analizlerindeki fazlar, YSZ/GZ içerikli seramik üst kaplama ile üretilmiş olan TBC sisteminde oluşan hasarın nedenini açıklamaktadır. XRD analizlerinde sıcak korozyon testleri öncesinde tamamen stabil olan GZ kaplaması test sonrasında monoklinik zirkonya, YVO₄ ve GdVO₄ fazına dönüştüğü elde edilen XRD piklerinden net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.37. YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon öncesi ve 30 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen XRD analizi.

6.3.4.LZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1000 °C'de Sıcak Korozyon Testi Sonuçları

Geleneksel kaplama malzemesi olan YSZ, uzun süreli çalışan TBC sistemlerinde sınırlı çalışma sıcaklığı nedeniyle araştırmacıları yeni malzeme arayışına sürüklemiştir. Nadir toprak zirkonatlarından olan LZ malzemesi YSZ'ye alternatif olarak düşünülmektedir. Proklor yapıya sahip olan LZ malzemesinin yüksek termal kararlılık ve düşük iletkenliğe sahip olması bu malzemeyi alternatif TBC malzemesi yapmaktadır. Bu malzemenin termal özellikleri TBC malzemesi için uygun bir malzeme olduğunu göstermektedir. Malzeme yüksek sıcaklık uygulamalarında yakıtlardan ve çevreden gelen empüritelerin meydana getirdiği sıcak korozyon hasar mekanizmasına da geleneksel TBC malzemelerinden daha farklı bir davranış sergilemektedir. Sıcak korozyon hasar mekanizmasını oluşturan Na₂SO₄ ve V₂O₅ toz karışımları yüksek sıcaklıklarda ergiyerek LZ içerikli üst kaplamada bulunan bazı mikro çatlak, gözenek ve porozitelerden kaplama iç kısımlarına doğru sızarlar. Bu sızıntı neticesinde bir dizi kimyasal reaksiyonlar eşliğinde LZ içerikli üst kaplama ile etkileşime girerler. Bu kimyasal reaksiyonlar daha önce belirtilmiş olan 6.1 ve 6.3 nolu reaksiyonlar sonucunda oluşan NaVO₃ ile eş zamanlı 6.8 nolu denklem de belirtilen Na₂SO₄ bileşiğinin parçalanmasıyla aşağıdaki şekilde devam eder [144].

$$Na_2SO_{4(s)} \longrightarrow Na_2O_{(s)} + SO_{3(g)}$$
(6.8)

Bu denklem sonucunda ise, oluşan SO₃ gazı ortamdan ayrılırken, Na₂O_(s) sıvı bileşiği ergimiş olan vanadyum oksit bileşikleriyle 6.9 nolu denklemdeki gibi reaksiyona girer ve NaVO₃ bileşiğinin oluşumunu sağlar.

$$Na_2O_{(s)} + V_2O_{5(s)} \longrightarrow 2NaVO_{3(s)}$$

$$(6.9)$$

6.1, 6.3 ve 6.9 nolu kimyasal reaksiyonlar neticesinde sistem içerisinde oluşan NaVO₃
bileşikleri üst kaplama ile reaksiyon oluştururak aşağıda belirtilen eşitlik 6.10 ve eşitlik
6.11'in meydana gelmesine katkıda bulunurlar [145].

$$La_2Zr_2O_{7(k)} + 2 NaVO_{3(s)} \longrightarrow 2LaVO_{4(k)} + 2ZrO_{2 \text{ (monoklinik)}} + Na_2O \quad (6.10)$$

$$La_{2}O_{3(k)} + 2NaVO_{3(s)} \longrightarrow 2LaVO_{4(k)} + Na_{2}O$$

$$(6.11)$$

Eşitlik 6.10'da üst kaplama malzemesi LZ'nin ergimiş NaVO₃ ile etkileşmesi neticesinde LaVO₄, monoklinik zirkonya ve Na₂O yapıları oluşurken, eşitlik 6.11'de belirtilen üst kaplama stabilizatörü görevindeki lantanyum oksit bileşikleri LZ tabakasından ayrılarak da NaVO₃ ile eş zamanlı olarak etkileşime girerek LaVO₄ ve Na₂O bileşiklerini oluşturmaktadır.

Çalışmanın bu kısmında üst kaplama tabakası LZ seramik kaplama olan TBC sistemi 1000 °C'de %45 Na₂SO₄ ve %55 V₂O₅ tozlarıyla yaklaşık olarak 10 mg/cm² miktarında TBC yüzeyine eklenerek sıcak korozyon testlerine tabi tutulmuştur. Testler için çevrim süresi 5'er saat olarak düşünülmüş ve her çevrimden sonra üst yüzeyden SEM görüntüleri alınarak testlere devam edilmiştir. TBC sisteminde yaklaşık olarak %40'lık bir hasar oluştuğu görüldüğünde testlere son verilmiştir. LZ içerikli TBC sisteminde bu hasar oranı 20 saat sonunda meydana gelmiştir. 20 saat sonunda TBC sisteminden elde edilen ara kesit görüntüsü Şekil 6.38'de verilmiştir.



Şekil 6.38. 1000 °C'de çevrimli 20 saat sıcak korozyon testi sonrasında LZ içerikli TBC sisteminden elde edilen ara yüzey kesit görüntüsü.

Her 5 saatlik çevrimli sıcak korozyon testi sonrasında üst yüzeyden elde edilen LZ içerikli üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait SEM görüntüleri de Şekil 6.39'da verilmiştir. Şekil 6.39 a'da 5 saat, 6.39 b'de 10 saat, 6.39 c de 15 saat ve 6.39 d'de 20 saat sonunda üst yüzeyden elde edilen SEM görüntüleri mevcuttur. İlk 5 saatlik çevrim sonucunda ergiyerek TBC yüzeyine yayılan sıcak korozyon tuzları kaplama yüzeyindeki yapıda değişiklikler meydana getirmiştir. Üst yüzeyde ilk çevrim sonucunda küçük taneler halinde yapılar meydana gelmiştir. İlerleyen sıcak korozyon çevrimleri neticesinde üst yüzeyde oluşan bu yapılar kalınlaşarak uzamaya başlamıştır.



(a)

(b)



(c)

(d)

Şekil 6.39. LZ içerikli TBC sistemine ait a)5, b)10, c)15 ve d)20 saat çevrimli sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden elde edilen SEM görüntüleri.

İkinci çevrim olan 10 saatlik sıcak korozyon testinin ardından taneler halindeki yapıda uzamalar meydana gelmiş 15 ve 20 saatlik testlerden sonra ise uzun çubuksu yapılara dönüşmüşlerdir. Eşitlik 6.10 ve 6.11'göre TBC üst yüzeyinde oluşan bu yapıların LaVO4 uzun çubuksu yapılar olduğu düşünülmektedir. 20 saatlik test sonrasında TBC'nin yaklaşık olarak %40 hassar uğramasının ardından ara yüzeyden elementel haritalama analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.40'da LZ içerikli üst seramik kaplamaya sahip TBC sistemine ait 20 saatlik sıcak korozyon testi neticesinde elde edilen elementel haritalama analiz verilmiştir. Elde edilen haritalama analiznde üst kaplama yapısı içerisinde olan lantanyum, zirkonyum ve oksijen elmentlerinin yanı sıra, vanadyum elementine de yoğun bir şekilde rastlanılmıştır. Ayrıca analizin gerçekleştirildiği bölge bağ kaplama kısmını da içerdiği analizde var olan alüminyum, krom, kobalt ve nikel elementlerinin var olmasından anlaşılmaktadır. Özellikle alüminyum elementi üst kaplama ve bağ kaplama ara yüzyindeki TGO tabakasında yoğun bir şekilde yer almıştır.



Şekil 6.40. LZ içerikli TBC sistemine ait 20 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen elementel haritalama analizi.

Şekil 6.41'de sıcak korozyon testleri sonrasında üst yüzeyde meydana gelen uzun çubuksu faz yapılarının kimyasal yapısını analiz etmek için EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Üst yüzeyden elde edilen EDS analizinde yüzeyde belirgin hale gelen 4 farklı noktadan analiz geçekleştirilmiştir. Uzun çubuksu yapıların bazılarından ve uzun çubuksu yapıları çevreleyen küçük tanelerin üzerinden analiz işlemi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarına göre üst yüzeydeki uzun çubusu yapıya sahip faz yapısının LaVO₄ yapısı olduğu görülmüştür.



Şekil 6.41. LZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden alınan EDS analizi.

Şekil 6.42'de LZ üst kaplamaya sahip TBC numunesinin sıcak korozyon öncesi ve 20 saatlik 5'er saat çevrimli sıcak korozyon testi sonrasında değişen faz yapılarının belirlenmesi için gerçekleştirilmiş XRD analiz sonuçları verilmiştir. Sıcak korozyon öncesinde tamamen proklor yapıya sahip olan TBC numunesinde 20 saatlik sıcak korozyon sonrasında monoklinik zirkonya ve LaVO₄ yapılarının oluştuğu görülmüştür.



Şekil 6.42. LZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon öncesi ve 20 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen XRD analizi.

6.3.5. YSZ/LZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1000 °C'de Sıcak Korozyon Testi Sonuçları

Geleneksel YSZ seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemlerine alternatif yeni nesil diğer bir TBC sistemleri ise, son yıllarda oldukça sık bir şekilde tercih edilen çift tabakalı YSZ/LZ içerikli sistemlerdir. Özellikle tetragonal yapıdaki YSZ seramik malzemesi üzerine proklor yapıya sahip LZ seramik malzemelerinin biriktirilmesiyle oldukça güzel uyum gösteren TBC sistemleri günümüzde oluşturulmaktadır. Tek seramik tabakalı sistemlerdeki eksikliklerin giderildiği bu sistemler yakıtlardan ve çevreden gelen Na₂SO₄ ve V₂O₅ emprütelerinin yüksek sıcaklıklarda ergiyerek kaplama iç kısımlarına nüfuz etmesi sonucu oluşan sıcak korozyon hasar mekanizmasına karşı daha dayanıklı bir hale gelmişlerdir. Ergimiş sıcak korozyon tuzları çift tabakalı sistemlerde ilk olarak en üstteki tabaka içine nüfuz etmesi ve o tabakanın tamamen tükenmesinin ardından bir alt tabakayı hasara uğratması TBC sistemlerinin kullanım ömrünü doğal olarak arttırmaktadır. Özellikle YSZ/LZ içerikli

sistemlerde ergimiş sıcak korozyon tuzları, en üst tabakanın LZ olmasından dolayı yüksek sıcaklıklarda ilk olarak bu tabakayla etkileşime girdiği düşünülmektedir. Bu sistemlerde sıcak korozyon mekanizması eşitlik 6.8 ve 6.9 neticesinde yapı içerisinde oluşan NaVO₃ bileşiğinin ardından LZ içeriğine sahip tabakanın NaVO₃ ile etkileştiğini gösteren eşitlik 6.10 ve 6.11 ile devam etmektedir. Çalışmanın bu kısmında çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemi 1000 °C'de Na₂SO₄ ve V₂O₅ tuzları eşliğinde 5'er saatlik çevrimli sıcak korozyon testlerine tabi tutulmuştur. TBC sisteminde yaklaşık olarak %40 hasar oluşuncaya kadar çevrimli testlere devam edilmiş ve 35 saatlik çevrimin ardından testlere son verilmiştir. Testlerin ardından YSZ/LZ içerikli seramik üst kaplamaya sahip TBC sisteminden ara yüzey SEM görüntüsü elde edilmiştir. Elde edilen bu kesit görüntüsü Şekil 6.43'te verilmiştir.



Şekil 6.43. 1000 °C'de çevrimli 35 saat sıcak korozyon testi sonrasında YSZ/LZ içerikli TBC sisteminden elde edilen ara yüzey kesit görüntüsü.

Sıcak korozyon testlerinin ardından elde edilen ara yüzey kesit görüntüsünde üst kaplama da mevcut olan EB-PVD üretim yönteminin karakteristik bir özelliği olan kolonsal boşluklardan, gözeneklerden ve porozitelerden yüksek sıcaklıklarda ergimiş olan sıcak korozyon tuzlarının ergiyerek iç kısımlara doğru ilerlediği görülmektedir. En üst tabakadayı tamamen çevrelemiş olan yapının sıcak korozyon ürünü olan LaVO4

bileşiği olduğu düşünülmektedir. Sıcak korozyon ergimiş tuzları çift tabakalı sistemde üst tabakayla etkileşimi bitirmesinin ardından alt katman olan YSZ tabakasına doğru ilerleme gösterdiği Şekil 6.43'te görülmektedir. Bu katmana ulaştığında ise, rekasiyonlar eşitlik 6.1, 6.2 ve 6.3'teki gibi devam etmekte ve YSZ yapısı içerisindeki Y2O3 stabilizatörü ergimiş sıcak korozyon tuzlarıyla reaksiyon oluşturarak YSZ yapısından ayrılmaktadır. YSZ yapından Y₂O₃ stabizatörünün ayrılmasının ardıdan bu tabakada hasara uğramaya başlamıştır. Yapı içerisinde LaVO₄ fazına ek olarak YVO₄ ve monoklinik zirkonya fazlarına rastlanılması mümkün olmaktadır. TBC sistemi içerisinde sıcak korozyon testlerinden sonra meydana gelen faz yapılarının görütüsü için her çevrim sonrasında TBC yüzeyinden SEM görüntüleri elde edilmiştir. Elde edilen bu görüntüler Şekil 6.44'te verilmiştir. Şekil 6.44 a'da 5 saat, 6.44 b'de 10 saat, 6.44 c'de 15 saat, 6.44 d'de 20 saat, 6.44 e'de 25 saat, 6.44 f'de 30 saat ve 6.44 g'de 35 saatlik sıcak korozyon çevrimi sonrasında TBC üst yüzeyinden elde edilen SEM görüntüleri mevcuttur. YSZ/LZ sramik üst kaplamaya sahip TBC sisteminde her çevrim sonrası gerçekleştirilmiş olan SEM analizinde, ilk 5 saatlik çevrim sonrasında kolonsal boşluklarda ergimiş korozyon tuzlarının kaplama yüzeyine sızdığı ve herhangi bir sıcak korozyon ürününe rastlanmadığı görülürken, 10 saatlik sıcak korozyon testinin ardından üst yüzeyde yuvarlak taneler halinde LaVO₄ fazlarının oluşmaya başladığı görülmüştür. İlerleyen korozyon sürecinde üst yüzeyde oluşmaya başlayan yuvarlak yapılı LaVO4 sıcak korozyon ürünleri uzayarak incelmeye başlamıştır. 15 saatlik sıcak korozyon testinin ardından yapı içerisinde uzun çubuksu yapılara az miktarda rastlanırken, 20 saatlik test sonrasında uzun çubuksu LaVO4 yapılarının tüm yüzeye yayıldığı görülmektedir. 25 saat sonrasında bazı bölgelerde LZ tabakasının tükendiği ve sıcak korozyon ergimiş tuzlarının alt tabakadaki YSZ'ye ulaştığı yapı içerisinde oluşan YVO4 ve monoklik zirkonyanın bulumasından anlaşılmıştır. 30 ve 35 saatlik sıcak korozyon çevrimlerinin ardından ise üst yüzeyden elde edilen SEM görüntülerinde LaVO4, YVO4 ve monoklinik zirkonya rastlandığı görülmektedir.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)

Şekil 6.44. YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait a)5, b)10, c)15, d)20, e)25, f)30 ve g)35 saat sıcak korozyon sonrası elde edilen üst yüzey SEM görüntüleri.

Şekil 6.45'te 35 saatlik sıcak korozyon testinin ardından YSZ/LZ içerikli seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Ara yüzey kesit görüntüsünden gerçekleştirilen haritalama analizinde üst kaplama içeriğinde bulunan lantanyum, zirkonyum, yitrium ve oksijen elementlerine yoğun bir şekilde rastlanmıştır. Üst kaplama yapısının kolonsal boşluklarının ise ergimiş sıcak korozyon tuzlarıyla dolduğu bu bölgelerde yoğunlukla vanadyum elementine rastlanmasından anlaşılmıştır. Yapı içerisinde kolonsal boşluklardan giren ergimiş tuzlar LZ ve YSZ üst kaplama ile reaksiyon verdiği görülmektedir. Sıcak korozyon reaksiyonu sonucu oluşan yapıların YVO4 ve LaVO4 olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.45. YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait 35 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen elementel haritalama analizi.

Gerçekleştirilen SEM ve elementel haritalama analizlerine ek olarak Şekil 6.46'da sıcak korozyon sonrasında TBC yüzeyinde meydana gelen çubuksu faz yapılarının kimyasal analizini gerçekleştirmek için noktasal EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Üst yüzeyde meydana gelen çubuksu yapıların büyük çoğunluğunun içerisinde vanadyum, lantanyum ve oksijen elementlerine rastlanılması bu yapıların LaVO₄ yapıları olduğu kanıtlar niteliktedir. Elde edilen analiz sonucuna göre, bazı yapılarda sodyum elementine rastlanmış olması ise sıcak korozyon sürecinin devam ettiğini dönüşüm sürecinin sürdüğünü göstermektedir.



Şekil 6.46. YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden alınan eds analizi.

Şekil 6.47'de YSZ/LZ içerikli TBC sisteminin sıcak korozyon testleri sonrası değişen faz yapısının belirlenmesi için 35 saat sonunda sıcak korozyon testlerinin bitmesinin ardından ve sıcak korozyon testi öncesi alınmış olan XRD analizi sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiş ve oluşan fazlar gösterilmiştir. Sıcak korozyon öncesinde ve sonrasında gerçekleştirilen XRD analizlerindeki fazlar, YSZ/LZ içerikli seramik üst kaplama ile üretilmiş olan TBC sisteminde oluşan hasarın nedenini açıklamaktadır. XRD analizlerinde sıcak korozyon testleri öncesinde tamamen stabil olan YSZ/LZ içerikli kaplaması test sonrasında monoklinik zirkonya, YVO4 ve LaVO4 fazlarına dönüştüğü ve bir kısım yapının ise dönüşmeden proklor La₂Zr₂O₇ fazında kaldığı elde edilen XRD piklerinden net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.47. YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait sıcak korozyon öncesi ve 35 saatlik sıcak korozyon sonrası elde edilen XRD analizi.

6.4. EB-PVD YÖNTEMİYLE SERAMİK ÜST ÜST KAPLAMALARI ÜRETİLMİŞ TBC SİSTEMLERİNİN 1225 °C'DE CMAS DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Ticari olarak elde edilen doğal olarak içerisinde CMAS minerallerini barındıran vermikülit (VM) tozu öğütülme işlemine tabi tutulduktan sonra elenmiştir. Toz içeriğinin belirlenebilmesi için eleme işleminin ardından vermikülit tozu EDS

analizine ve partikül boyut dağılımı analizine tabi tutulmuştur. EDS analiz sonuçlarına göre toz içerisinde Si, Fe, Mg ve Al'dan oldukça fazla miktarda olduğu Ca ve K'dan ise eser miktarda olduğu görülmüştür. Şekil 6.48'de vermikülit tozundan elde edilen EDS analizinin görüntüsü verilmiştir.



Şekil 6.48. VM/CMAS tozunun kimyasal bileşimi (ağırlıkça%) gösteren EDS analizi sonucu.

Partikül boyut dağılımı test sonuçlarına göre de VM tozlarının boyut dağılımı ortalama 66,3 µm olarak belirlenmiştir. Şekil 6.49'da VM tozunun ortalama boyut dağılımı analizi verilmiştir.



Şekil 6.49. VM /CMAS tozunun tane büyüklüğü dağılımı.

Boyut dağılımı ve kimyasal bileşimlerinin belirlenmesinden sonra da Vermikülit tozunun faz dağılımı, camsı geçiş sıcaklığı ve ergime sıcaklıklarının belirlenmesi gerekmiştir. Bu sebepten dolayı toz parçacıkları XRD analizine ve DSC analizine tabi tutulmuştur. Sonuçlara göre toz bileşiminin camsı geçiş sıcaklığı yaklaşık olarak 983

°C, ergime sıcaklığı ise yaklaşık olarak 1163 °C olduğu, XRD sonuçlarına göre de faz dağılımının %100 vermikülit fazı olduğu belirlenmiştir. Şekil 6.50'de vermikülit tozlarının DSC ve XRD analiz sonuçları verilmiştir.



Şekil 6.50. VM/CMAS toz partiküllerinin (a) DSC analizi (b) XRD analizi.

Vermikülit tozları için, korozyon testlerine hazır olduğunun anlaşılmasının ardından 1225 °C'de CMAS testlerine başlanmıştır.

6.4.1.YSZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1225 °C'de CMAS Testi Sonuçları

Geleneksel TBC kaplama malzemesi olan YSZ seramik üst kaplamasına sahip TBC numunesinin 4 saatlik CMAS/vermikülit testinin ardından elde edilen üst yüzey görüntülerinin farklı büyütmeleri Şekil 6.51'de verilmiştir. Vermikülit tozunun ergime sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta deney gerçekleştiği için oksitçe zengin toz karışımı tamamen ergiyerek üst yüzeye sinterlendiği digital mikroskop görüntülerinde açıkça görülmektedir.



Şekil 6.51. 4 saat 1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından elde edilen YSZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüsü.

Benzer görüntüler testlerin devam ettiği 8, 12, 16, 20, 24, 28 ve 32 saatlik çevrimler sonucunda da elde edilmiştir. Bu görüntüler 4 saatlik çevrimden itibaren Şekil 6.52'te verilmiştir. Şekil 6.52'de her 4 saatlik izotermal CMAS testi sonrasında üst yüzeyden digital mikroskop görüntüleri verilmiştir. Her görüntüde sinterlenmiş CMAS camsı yapısına rastlanmıştır.







(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



Şekil 6.52. 1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından YSZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüleri 4(a), 8(b), 12(c), 16(d), 20(e), 24(f), 28(g) ve 32(h) saat.

4 saatlik izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 6.53'te verilmiştir. Şekil 6.53 a'da 400x büyütme, 6.53 b'de 600x büyütme ve Şekil 6.53 c'de 2000x büyütmede 4 saat sonunda YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesinde meydana gelen oluşumlar gösterilmiştir.









⁽c)

Şekil 6.53. 1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 600x büyütme ve (c) 2000x büyütme. Şekil 6.54'de 4 saat sonunda üst kaplaması seramik YSZ malzemesi olan TBC numunesine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Gerçekleştirilmiş olan analizde üst kaplama yapısı içerisinde olan yitriyum, zirkonyum ve oksijen elementlerine yoğun bir şekilde rastlanmıştır. 4 saatlik izotermal korozyon testi sonrasında ara yüzeyde meydana gelen reaksiyonlar elementel haritalama analizinde işaretlenerek ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir. Üst kaplama bölgesinin bir kısmını içeren harita da kaplamanın üst kısmında sinterlenmiş olan yapı CMAS korozyon tozunu ifade ettiğini ve korozyon tozunun ergimesi sonucunda kaplamaya sızıntıların başladığını görmekteyiz.



Şekil 6.54. 1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.55'te 8 saat izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ TBC numunesine ait farklı büyütmedelerde arayüzey kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.55 a'da 400x, 6.55 b'de 1000x ve 6.55 c'de 2000x büyütmededir. Elde edilen mevcut SEM

görüntülerinde üst kaplama malzemesi olan YSZ seramik kaplamada üretim yönteminden kaynaklanan kolonsal boşluklar, çatlak başlangıçları ve CMAS camsı yapısının meydana getirdiği reaksiyon bölgesi net bir şekilde görülmektedir.







Şekil 6.55. 1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 600x büyütme ve (c) 2000x büyütme.

Şekil 6.56'da 8 saatlik izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesinin elementel haritalama analizi verilmiştir. Elementel haritalama analizinde zirkonyum, yitriyum ve oksijen elementlerine yoğun bir şekilde rastlanmasının yanında, CMAS camsı yapısının içeriğinde bulunan silisyum, alümnyum, magnezyum, kalsiyum ve demir gibi elementlere de reaskyion bölgesinin olduğu kısımlarda rastlanmıştır.



Şekil 6.56. 1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.57'de 12 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulmuş YSZ numunesine ait ara yüzey kesit SEM görüntüleri farklı büyütmelerde verilmiştir. Şekil 6.57 a'da 400x büyütme, 6.57 b'de 600x büyütmede ve 6.57 c'de ise 1000x büyütmede ara yüzey kesit SEM görüntüleri verilmiştir. 12 saatlik izotermal CMAS testinin ardından yapı üzerinde meydana gelen CMAS sinterleşmiş kalıntı ve reaksiyonun meydana geldiği üst kısım açık bir şekilde Şekil 6.57 c'de görülmektedir.









(c)

Şekil 6.57. 1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 600x büyütme ve (c) 1000x büyütme.

Şekil 6.58'de 12 saatlik izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ numunesinin elementel haritalama analizi verilmiştir. Bu analizde de kaplamanın üst kısmında sinterlenen birikintinin CMAS yapısına ait olduğu ve reaksiyon süresince geri kalan CMAS partiküllerinin kaplamanın üst yüzeyinden başlayarak iç kısımlara doğru sızmaya başladığı elementlerin üst üste çakışması neticesinde açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.58. 1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.59'da 16 saat boyunca vermikülit tozları eşliğinde izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ numunesinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.59 a'da 400x, 6.59 b'de ve 6.59 c'de ise 2000x büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri mevcuttur. Mevcut olan SEM görüntülerinde bağ kaplama, üst kaplama ve TGo tabakası net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca TBC numunesinin bazı bölgelerinde çatlak başlangıçlarının olduğu göze çarpmaktadır. Üst kaplamanın üretim özelliği olana kolonsal biriktirme yönteminden kaynaklanan kolonlar arası boşlukların bazının ise test esnasında CMAS camsı yapısıyla dolmaya başladığı görülmektedir. EB-PVD yönteminin karakteristik özelliği olan kuş tüyü görünümlü mikroyapı da elde edilen görüntülerde mevcuttur.



(c)

Şekil 6.59. 1225 °C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 2000x büyütme ve (c) 2000x büyütme.

Şekil 6.60'da 16 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ TBC numunesine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Elementlerin üst üste çakışması numune yüzeyine serpilen vermikülit tozunun ilerleyen korozyon sürecinde TBC yüzeyine sızdığını göstermektedir. Rekasiyonun gerçekleştiği yüksek sıcaklıkta TBC yüzeyinden iç kısımlara doğru silisyum, kalsiyum alüminyum ve magnezyum elementlerinine rastlanmaktadır.



Şekil 6.60. 1225 °C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.61'de 20 saat boyunca izotermal CMAS testine maruz bırakılan YSZ numunesinin farklı büyütmelerde ara yüzey kesit görüntüleri verilmiştir. Yapı içerisinde sızıntıların olduğu kısımlarda gözenekli yapının kaybolmaya başladığı ve kolonsal boşlukların azaldığı görülmektedir. Ayrıca sızıntıların kolonsal boşluklardan ilerleyerek üst kaplamadan iç kısımlara doğru yönelmeye başlamıştır. Şekil 6.61 a'da 400x büyütme, 6.61 b'de 1000x ve 6.61 c'de ise 2000x büyütmede SEM görüntüleri verilmiştir.









(c)

Şekil 6.61. 1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 2000x büyütme.

Şekil 6.62'de 20 sat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ numunesine ait ara yüzey kesit görüntüsünden alınan elementel haritalama analizi verilmiştir. Yüksek sıcaklıkta artan deney süresi ergimiş CMAS camsı yapının üst kaplama ile olan reaksiyonunu ilerlettiği elemementlerin üst üste çakışması neticesinde görülmektedir. Yitrium elemetni ile kalsiyum, silisyum, alüminyum ve magnezyum elementlerinin çakışması analiz üzerinde açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.62. 1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.63'te 24 saat boyunca izotermal CMAS testine maruz kalan YSZ üst kaplamaya sahip TBC örneğinin farklı büyütmelerde ara yüzey kesit SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.63 a'da 400x, 6.63 b'de 1000x ve 6.63 c'de 3000x büyütmede ara yüzey SEM görüntüleri TBC örneğinden elde edilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinde bağ kaplama, üst kaplama ve TGO tabakası net bir şekilde görülmektedir. Kaplama yapısında bulunan TGO tabakasınında belirgin bir şekilde ayrılmaların başladığını şekil üzerinden görmekteyiz. Ayrıca EB-PVD yönteminin üretim özelliği olan kuş tüyü kolonsal biriktirme yapısında kısmen bozulmaların başladığı da görülmektedir. Reaksiyon bölgesi içerisinde ise CMAS camsı yapısının izine de rastlanmıştır.









(c)

Şekil 6.63. 1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 3000x büyütme.

1225 °C yüksek sıcaklıkta yaklaşık olarak 24 saatlik izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ TBC numunesine ait elementel haritalama analizi Şekil 6.64'te verilmiştir. Elementel haritalama analizinde yapı içerisine sızan vermikülit tozlarının içeriğinde bulunan silisyum, kalsiyum, magnezyum ve alüminyum elementlerine rastlanmıştır. Bu elementlerin üst üste çakışması ve zirkonyum malzemesi üzeinde de bulunması kaplama malzemesi ile reaksiyon oluşturmaya devam ettiğini göstermektedir.



Şekil 6.64. 1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Yaklaşık olarak 28 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesinin farklı büyütmelerde ara yüzeyine ait SEM görüntüleri Şekil 6.65'te verilmiştir. Şekil 6.65 a'da 400x, 6.65 b'de 1000x ve 6.65 c'de 1000x büyütmelerde YSZ numunesine ait ara yüzey SEM görüntüleri elde edilmiştir. Şekil 6.65 a'dan da görüleceği üzere yapı içerisindeki TGO tabakasının kalılığının oldukça arttığı, Şekil 6.65 b ve c'den de ergiyen CMAS camsı yapısının üst kaplamayla neredeyse tamammen reaksiyon vermeye başladığı görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen izotermal testlerde deney süresinin artması üst kaplamayla reaksiyona giren miktarın arttığını göstermektedir.









(c)

Şekil 6.65. 1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 1000x büyütme.

28 saatlik izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait elementel haritalama analizi Şekil 6.66'da verilmiştir. Yüksek sıcaklıktaki test süresinin artması kaplama yüzeyine serpilen vermikülit tozunun difuze olması için daha fazla süre bulduğunu üst kaplama ile oluşturduğu reaksiyon bölgesinden görmekteyiz. İçeriğinde yüksek oranda silisyum, kalsiyum, magnezyum ve alüminyum elementleri barındıran vermikülit kaplamanın birçok bölgesine yüksek sıcaklıkta rahatlıkla düfüze olmuştuğu görülmektedir.



Şekil 6.66. 1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

32 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ TBC numunesine ait farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.67'de verilmiştir. Şekil 6.67 a'da 400x büyütme, 6.67 b'de 1000x, 6.67 c'de 2000x, 6.67 d'de 3000x ve 6.67 e'de 5000x büyütmede görüntüler verilmiştir. Yaklaşık olarak 1225 °C'de 32 saat boyunca devam eden testlerde kaplama arayüzeyindeki TGO tabakasının kalınlığının arttığı, EB-PVD yöntemiyle üretilen üst kaplamada sinterleşmelerin olduğu ve kuş tüyü mikroyapının hasara uğradığı görülmektedir. CMAS camsı yapısının kaplamanın üst kısmında içerilere doğru sızıntıya devam ettiği ve oluşturduğu reaksiyon bölgesinin arttığı mikro yapı şekillerinden açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca üst kaplamanın bazı bölgelerinde ise, çatlak ilerlemelerinin olduğu ve kaplamanın ayrılmaya başladığı da görülmektedir.



Şekil 6.67. 1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme, (c) 3000x büyütme ve (d) 5000x büyütme.

Şekil 6.68'de ise, 32 saat boyunca izotermal CMAS testlerine tabi tutulan YSZ içerikli üst kaplamaya sahip TBC sisteminin elementel haritalama analizi verilmiştir. Yaklaşık olarak 1000x büyütmede alınan haritalama analizinde 1225 °C'de CMAS camsı yapısının ergiyerek kaplama yüzeyindeki kolonsal boşluklardan ve gözeneklerden iç kısma kadar ilerlediği açık bir şekilde görülmektedir. Kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve silisyum elementlerinin yapı içerisindeki gözeneklere sızdığı ve kaplama yüzeyinde sinterlenerek kaldığı oldukça belirgindir. Ayrıca kaplamanın alt kısımlarındaki koyu renklerinde bu elementler olduğu görülmektedir.



Şekil 6.68. 1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.69'da YSZ numunesine ait XRD analizi sonuçları verilmiştir. Her 4 saatlik izotermal CMAS testinden sonra elde edilen XRD sonuçları karşılaştırmalı olarak eklemiştir. Analizde korozyona maruz bırakılmamış YSZ numunesi, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 ve 32 saat boyunca atmosfere açık koşullarda yaklaşık olarak 1225 °C'de izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ TBC numunelerine ait sonuçlar mevcuttur. YSZ seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemi CMAS korozyon testleri öncesinde tamamen tetragonal fazda ve stabil konumdadır. 4'er saatlik her test sonrasında faz yapısında değişikler olmuş ve tamamen stabil konumdaki yapı monokik faz yapısına dönüşmeye başlamıştır. Bu dönüşüm TBC numunelerinde hacim artışları meydana getireceği düşülmüş ve sistemlerde meydana gelen hasarlar oluşan hacim artışından

oluştuğu kanati oluşturmuştur. Ayrıca CMAS testlerinin oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi ve test koşullarının atmosfer ortamında olması sistemde meydana gelen yüksek sıcaklık oksidasyonunu da kaçınılmaz kılmıştır.



Şekil 6.69. YSZ içerikli TBC sistemine ait izotermal CMAS korozyonu öncesi ve CMAS korozyon sonrası XRD sonuçları.
6.4.2.GZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1225 °C'de CMAS Testi Sonuçları

Yeni nesil TBC kaplama malzemesi olan Gd₂Zr₂O₇ seramik üst kaplamasına sahip TBC numunesinin 4 saatlik CMAS/vermikülit testinin ardından elde edilen üst yüzey görüntülerinin farklı büyütmeleri Şekil 6.70'te verilmiştir. Vermikülit tozunun ergime sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta deney gerçekleştiği için oksitçe zengin toz karışımı tamamen ergiyerek üst yüzeye sinterlendiği stereo mikroskop görüntülerinde açıkça görülmektedir.



Şekil 6.70. 4 saat 1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından elde edilen GZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüsü.

Benzer görüntüler testlerin devam ettiği 8, 12, 16, 20, 24, 28 ve 32 saatlik çevrimler sonucunda da elde edilmiştir. Bu görüntüler ise Şekil 6.71'de toplu olarak verilmiştir. Şekil 6.71'de her 4 saatlik izotermal CMAS korozyon testinden sonra elde edilen üst yüzey digital mikroskop görüntüleri mevcuttur. Her çevrim sonrasında üst yüzeyde CMAS camsı yapısını sinterlendiği ve kaplamalara hasar verdiği görülmektedir.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)





(h)

Şekil 6.71. 1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından GZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüleri 4(a), 8(b), 12(c), 16(d), 20(e), 24(f), 28(g) ve 32(h) saat.

4 saat izotermal CMAS testine tabi tutulan GZ numunesine ait farklı büyütmelerdeki ara yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.72'de verilmiştir. Şekil 6.72 a'da 400x, 6.72 b'de 2000x, 6.72 c'de 4000x büyütmede 4 saat sonunda GZ TBC numunesinden elde edilen görüntüler verilmiştir. TBC ara yüzeyinden elde edilen SEM görüntülerinde üst kaplama tabakası, bağ kaplama tabakası, Inconel-718 altlık malzeme, TGO tabakası ve CMAS camsı yapısının oluşturduğu sızıntı net bir şekilde görülmektedir.





(c)

Şekil 6.72. 1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 2000x büyütme ve (c) 4000x büyütme.

Şekil 6.73 te 4 saat izotermal CMAS testine tabi tutulan GZ numunesine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Elementel analizde üst kaplama içeriğinde bulunan gadolinyum elementinin yanı sıra kalsiyum, silisyum, magnezyum ve demir izleri de görülmüştür. Bu elementlerinde yapıda var olması CMAS sızıntılarının başladığı göstemektedir.



Şekil 6.73. 1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Farklı büyütmelerde 8 saat izotermal CMAS testine tabi tutulan GZ TBC sistemine ait ara yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.74'te verilmiştir. Şekil 6.74 a'da 400x ve 6.74 b'de 2000x büyütmede 8 saatlik teste tabi tutulan GZ numunesinden elde edilmiş SEM görüntüleri mevcuttur. Kaplama tabakasının üst kısmında sinterlenmiş CMAS camsı yapısı ve kaplama boyunca ilerleyişi açık bir şekilde gözükmektedir. Elde edilen SEM görüntülerinde altlık malzeme, bağ kaplama ve üst kaplama da görülmektedir. Bağ kaplama ve üst kaplama ara yüzeyinde meydana gelmiş olan TGO tabakasaına yakın bölgelerde kaplamanın hasar başlagıcı olduğu anlaşılmıştır. TGO tabakasının hemen üzerindeki çatlak başlagıcı bu düşünceyi doğrular niteliktedir. Ayrıca üst kaplamada test öncesinde mevcut olan kolonsal boşluklar test sonrasında ergimiş olan CMAS camsı yapısıyla dolmaya başlamıştır. Bu sebepten dolayı kaplama sisteminin üst kısmında çok az miktarda kolosal boşluklar mevcuttur.



Şekil 6.74. 1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 2000x büyütme.

Şekil 6.75'te 8 saatlik izotermal CMAS korozyon testi sonrasında elde edilen elementel haritalama analizi verilmiştir. Yaklaşık olarak 5000x büyütmede elde edilen haritalama analizinde, üst kaplama malzemesi olan gadolinyum ve zirkonyum elementlerine ek olarak, vermikülit tozu içerisinde bulunan silisyum, kalsiyum, magnezyum, alüminyum, demir ve titanyum gibi elementlere de rastlandığı görülmektedir. Bu elementlerin üst üste çakışması kaplama arayüzeyine doğru CMAS camsı yapısının sızıntı yaptığını göstermektedir. Ayrıca analiz sonucunda yapı içerisinde belirgin bir şekilde bulunan oksijen elementler ile oksijenin bileşik oluştuduğu göstermektedir. Kaplama üst yüzeyinde sinterlenen yapının ise camsı CMAS yapısı olduğu gerçekleştirilmiş olan elementel analizden anlaşılmaktadır.



Şekil 6.75. 1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Yaklaşık olarak 12 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan GZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait ara yüzey kesit görüntüsü Şekil 6.76'da verilmiştir. Şekil 6.76 a'da 600x, 6.76 b'de 1000x, 6.76 c'de ise 3500x büyütmede elde edilen ara yüzey SEM görüntüleri mevcuttur. Görüntülerde reaksiyon bölgesini ve reaksiyonun ilerleyiş yönü açık bir şekilde görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda ergiyerek kaplamanın üst kısmına sinterlenen CMAS camsı yapısı ilerleyen test süresince kaplamanın iç kısımlarına doğru nufüz ettiği ve reaksiyon bölgesini genişlettiği SEM görüntülerinden net bir şekilde anlaşılmaktadır. Görüntülerdeki koyu

gri renkli bölge camsı CMAS yapısını ifade ederken, açık gri renkli bölge ise, seramik üst kaplama olan GZ'yi ifade etmektedir.









⁽c)

Şekil 6.76. 1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 2000x büyütme ve (c) 3500x büyütme.

Şekil 6.77'de 12 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan GZ üst kaplamaya sahip TBC numunesinin elementel haritalama analizi verilmiştir. Elde edilen elementel haritalama analizinde GZ kaplama üzerinde sinterlenmiş yapının ve iç kısımlara doğu inen sızıntının CMAS camsı yapısı olduğu silisyum, magnezyum,

kalsiyum, alüminyum ve demir elementlerinin üst üste çakıştığı ve kaplama yapısına hasar verdiği açık bir şekilde görülmektedir. Ayrıca analizde üst kaplama yapısının içeriği olan gadolinyum, zirkonyum ve oksijen elementlerine de rastlanmıştır.



Şekil 6.77. 1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

16 saat izotermal CMAS testine tabi tutulan GZ seramik üst kaplama malzemesine sahip TBC numunesine ait ara yüzey SEM görüntüsü Şekil 6.78'de farklı büyütmelerde verilmiştir. Şekil 6.78 a'da 400x ve 6.78 b'de ise, 2000x büyütmede SEM görüntüleri verilmiştir. CMAS camsı yapının yüksek sıcaklığın etkisiyle ergiyerek kaplama içyapısına kadar ilerlediği ve aynı zamanda kaplamanın üst kısmında sinterlenerek bir tabaka oluştuduğu açık bir şekilde görülmektedir. Kaplama ara yüzeyindeki TGO tabakasında ise, ayrılmalar oluştuğu 400x'lik SEM görüntüsünde net bir şekilde görülmektedir. TBC sisteminde üst kısımda CMAS yapısının etkisi devam ederken bağ kaplama ve üst kaplama arayüzeyinde meydana gelmiş olan TGO tabakasının hemen üzerinde ise ayrılamaların devam ettiği de elde edilen ara yüzey SEM görüntülerinde anlaşılmaktadır.



(a)

(b)

Şekil 6.78. 1225 °C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 2000x büyütme.

Şekil 6.79'da 16 saat izotermal CMAS testine tabi tutulan GZ seramik üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Elementel haritalama analizinde kaplama yüzeyinin üst kısmında sinterlenen birikintinin CMAS camsı yapısı olduğu üst üste çakışan elementlerden anlaşılmaktadır. Ayrıca kaplamanın üst kısmına sinterlenen yapı kaplamanın iç kısmına doğru ilerleyerek reaksiyon bölgesini genişletmiş olduğu elementlerin üst üste çakışması neticesinde anlaşılmaktadır. SEM görüntüsü üzerinde analizi gerçekleştirilen bölgede yoğunluk gadolinyum ve zirkonyum içerikli üst kaplamadan ziyade, CMAS tozlarının içeriği olan kalsiyum, magnezyum, alüminyum, silisyum ve demirdir. CMAS camsı yapısı kolonlar arası boşlukları doldurarak kaplamanın üst kısmındna iç kısmına doğru sızmış olduğu gerçekleştirilmiş olan elementel haritalama analizinden rahat bir şekilde anlaşılmaktadır. Ayrıca analizde oksijen miktarı da oldukça fazla çıkmıştır. Oksijen elementi camsı yapıda yoğun bir şekilde görülmektedir. Üst kısımda gadolinyum yoğunluğunun azalması da görülmektedir. Reaksiyonun ilerlediği kısımlarda ise azalmaya devam edeceği ve tamamen tükeneceği düşünülmektedir. Reaksiyon bölgelerinde ise, üst kaplama yapısında bulunan kolonsal boşlukların gözden kaybolduğu ve bu bölgelerde yoğunluğun arttığı düşünülmektedir. Kolonsal boşlukların iç kısımlarına test süresinde ergimiş olan CMAS camsı yapısının ilerlediği ve bu kısımları doldurduğu net bir şekilde analiz üzerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 6.79. 1225 °C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

20 saatlik izotermal CMAS testine tabi tutulan GZ numunesine ait farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüsü şekil 6.80'de verilmiştir. Şekil 6.80 a'da 400x büyütmede ve 6.80 b'de ise 2000x büyütmede GZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait ara yüzey SEM görüntüleri mevcuttur. Şekilden üst kaplamanın büyük bir bölümünün oldukça hasara uğradığı üst kaplamadan eser miktarlarda ara yüzeyde kaldığı açık bir şekilde görülmektedir. Genel itibariyle TBC sisteminde hasarın meydana geldiği bölge TGO tabakasının hemen üzerinden olmuştur. Daha önceki test çevrimlerinden elde edilmiş olan görüntülerde bu kısımlarda çatlakların oluşması kaplamanın ilerleyen korozyon sürecinde bu bölgeden hasara uğrayacağının habercisi olmuştur. Kaplama kalıntılarının bulunduğu kısımlarda da yine TGO bölgesinin hemen üst kısımlarında çatlakların mevcut olması oluşan hasarın bu bölgeden devam edeceğini göstermektedir. Bağ kaplama ve altlık malzemede ise herhangi bir CMAS hasarına rastlanmamıştır. CMAS kalıntılarına bu kısımlarda rastlanmaması ise CMAS camsı yapısı ile birlikte üst kaplamanın sistemden ayrıldığını göstermektedir.



Şekil 6.80. 1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 2000x büyütme.

Şekil 6.81'de ise, 20 saatlik izotermal CMAS testine tabi tutulmuş olan GZ üst kaplamaya sahip TBC örneğinin elementel haritalama analizi verilmiştir. Üst kaplamanın büyük çoğunluğu hasara uğradığından dolayı 2000x büyütmede elde edilen analizde CMAS korozyon tozlarının elementlerine çok az miktarda rastlanmıştır. Üst kaplamada ancak kalıntı denecek kadar miktarlarda numune yüzeyinde kaldığı açık bir şekilde analiz görüntüsünden anlaşılmaktadır. Elementel haritalama analizinin gerçekleştirildiği bölgede üst kaplama kalıntısına, çatlak ilerlemesine ve bağ kaplama ve üst kaplama arayüzeyinde meydana gelen TGO tabakasına rastlanmıştır. TGO tabakasının içerinin ise alüminyumca zengin olduğu

görülmüştür. Üst kaplama kalıntısında ise yoğun olarak gadolinyum, zirkonyum ve oksijen elementlerine rastlanmıştır.



Şekil 6.81. 1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.82'de 24 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan GZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait ara yüzey SEM görüntüleri farklı büyütmelerde verilmiştir. Şekil 6.82 a'da 400x büyütmede, 6.82 b'de 1000x büyütmede ve 6.82 c'de ise 5000x büyütmede GZ numunesine ait ara yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. 400x büyütmedeki şekilden GZ malzemesine ait çok az kaplama kalıntısı kaldığı ve genellikle TGO tabakasından üst kaplamaların ayrılmaya uğradığı görülmektedir. 1000x ve 5000x büyütmedeki görüntülerde ise test sonrasında hasara uğrayan ve hasar sonrasında arda kalan kaplama kalıntısı üzerine yoğunlaşılmıştır.









(c)

Şekil 6.82. 1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 5000x büyütme.

Şekil 6.83'te 24 saat CMAS korozyon testine tabi tutulan GZ içeriğe sahip TBC numunesine ait ara yüzeyinden alınan elementel haritalama analizi verilmiştir. TBC hasara uğradığından dolayı elementel haritalama analizi yaklaşık olarak 5000x büyütmede alınmıştır. Gerçekleştirilen analizde gadolinyum, zirkonyum elementlerinin yanı sıra bağ kaplamada bulunan krom, nikel ve alüminyum elementlerine de kalıntı TGO tabakasında rastlanmıştır.



Şekil 6.83. 1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.84'te 28 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan GZ numunesine ait farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Ara yüzeyden alınan görüntülerde Şekil 6.84 a'da 400x büyütme, 6.84 b'de 1000x büyütme ve 6.84 c'de ise 3000x büyütmede kesit görüntüleri mevcuttur. Kesit görüntülerinden de anlaşılacağı üzere üst kaplama yapısının büyük bir çoğunluğu hasara uğramıştır. GZ kaplamanın sadece kalıntıları ara yüzey görüntülerinden görülmektedir. Bağ kaplama ve üst kaplama ara yüzeyinde meydana gelene TGO tabakasına hem bağ kaplamadan hemde üst kaplamadan göç eden elementlerin olduğu TGO tabakasındaki koyu gri ve siyah kısımlardan anlaşılmaktadır. Bağ kaplama kısmında CMAS camsı yapısından yine herhangi bir iz görülmemmesi üst kaplama tabakasının sistemden ayrılırken CMAS camsı yapısınıda sistemden uzaklaştırdığını göstermektedir.









(c)

Şekil 6.84. 1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 5000x büyütme.

Şekil 6.85'te 28 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulmuş GZ numunesine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. GZ kaplama kalıntılarının ve TGO bölgesinin birlikte bulunduğu kısımdan alınan analizde gadolinyum ve zirkonyum içeriğine sahip üst kaplama malzemesinin yanı sıra CMAS toz içeriğinde bulunan silisyum ve magnezyum elementlerine, TGO tabakasında alüminyum elementine ve bağ kaplama kısmında ise, nikel, kobalt ve demir elementlerine rastlanmıştır.



Şekil 6.85. 1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.86'da 32 saatlik izotermal CMAS testine tabi tutulmuş GZ numunesine ait ara yüzey SEM görüntüleri farklı büyütmelerde verilmiştir. Şekil 6.86 a'da 400x büyütmede, 6.86 b'de 1000x büyütmede ve 6.86 c'de 5000x büyütmede GZ numunesine ait ara yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Neredeyse tamammen hasara uğrayan TBC numunesinde GZ üst kaplamaya ait kalıntılar 400x büyütmede rahatlıkla görülmektedir. 1000x ve 5000x büyütmelerde ise, kaplama kalıntılarının olduğu ve TGO tabakasının olduğu kısıma yoğunlaşılmıştır. EB-PVD yönteminin karakteristilk özelliği olan kolonsal yapılar ve kolonsal boşluklar üst kaplamada görülmemiştir. Yüksek sıcaklık ve CMAS korozyon tozları numunenin neredeyse tamamen hasara uğrattığı SEM görüntülerinden açık bir şekilde görülmektedir.





(c)

Şekil 6.86. 1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 5000x büyütme.

Şekil 6.87'de 32 saat boyunca 1225 °C'de izotermal CMAS testine maruz bırakılan GZ seramik üst kaplama içeriğine sahip TBC numunesine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Bağ kaplama ve üst kaplama kalıntıları arasından gerçekleştirilen analizde gadolinyum, alüminyum, nikel, kobalt, demir ve krom elementlerinin yoğun olduğu görülmüştür. Bağ kaplama içerisinde bulunan alüminyumun ise, göç ederek üst kaplama ve bağ kaplama ara yüzeyinde biriktiği analiz üzerinden rahatlıkla görülmektedir.



Şekil 6.87. 1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.87'de GZ numunesine ait XRD analizi sonuçları verilmiştir. Her 4 saatlik izotermal CMAS testinden sonra elde edilen XRD sonuçları karşılaştırmalı olarak eklemiştir. Analizde korozyona maruz bırakılmamış GZ numunesi, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 ve 32 saat boyunca atmosfere açık koşullarda yaklaşık olarak 1225 °C'de izotermal CMAS testine tabi tutulan GZ TBC numunelerine ait sonuçlar mevcuttur. CMAS izotermal korozyonu öncesinde tamamen proklor yapıda ve stabil olan GZ seramik üst kaplamasına sahip TBC sisteminde izotermal korozyon testleri sonrasında mullite, augite ve anorhite faz yapıları oluşmaya başlamıştır. Vermikülit korozyon tozlarının içeriğinde bulunan kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve silisyum gibi

elementler bu faz yapılarının oluşumuna katkıda bulunmuştur. Testlerin çok yüksek sıcaklıklarda ve atmosfere açık koşullarda gerçekleşmesi TBC sisteminin hasara uğramasına katkıda bulunduğu da düşünülmektedir.



Şekil 6.88. GZ içerikli TBC sistemine ait izotermal CMAS korozyonu öncesi ve CMAS korozyon sonrası XRD sonuçları.

6.4.3.YSZ/GZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1225 °C'de CMAS Testi Sonuçları

Yeni nesil TBC kaplama malzemelerinden biri olan YSZ/Gd₂Zr₂O₇ seramik üst kaplamasına sahip TBC numunesinin 4 saatlik CMAS/vermikülit testinin ardından elde edilen üst yüzey görüntülerinin farklı büyütmeleri Şekil 6.89'da verilmiştir. Vermikülit tozunun ergime sıcaklığının üzerindeki bir sıcaklıkta deney gerçekleştiği için oksitçe zengin toz karışımı tamamen ergiyerek üst yüzeye sinterlendiği digital mikroskop görüntülerinde açıkça görülmektedir.



Şekil 6.89. 4 saat 1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından elde edilen YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüsü.

Benzer grüntüler testlerin devam ettiği 8, 12, 16, 20, 24, 28 ve 32 saatlik çevrimler sonucunda da elde edilmiştir. Bu görüntüler ise Şekil 6.90'da toplu olarak verilmiştir. her 4 saatlik çevrimden sonra üst yüzeyden alınan digital mikroskop görüntülerinde CMAS camsı yapısının üst yüzeye sinterlendiği net bir şekilde görülmektedir.







(b)



(c)



(d)



(e)



(f)







(h)

Şekil 6.90. 1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüleri 4(a), 8(b), 12(c), 16(d), 20(e), 24(f), 28(g) ve 32(h) saat.

Şekil 6.91'de 4 saat izotermal CMAS testine tabi tutulmuş YSZ/GZ çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait ara yüzey SEM kesit görüntüleri farklı büyütmelerde verilmiştir. Şekil 6.91 a'da 400x, 6.91 b'de 1000x ve 6.91 c'de 3000x büyütmelerde TBC sistemine ait SEM görüntüleri mevcuttur. TBC yapısında herhangi bir bozulmanın olmadığı CMAS camsı yapısının TBC üst yüzeyinde sinterlenmeye başladığı ve iç kısımlara doğru ilerlediği şekiller üzerinden açıkça görülmektedir.









(c)

Şekil 6.91. 1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 3000x büyütme. Şekil 6.92'de 4 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ/GZ çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Test süresince ergiyerek TBC yüzeyine sinterlenen, boşluk ve gözeneklerden üst kaplamanın iç kısmına doğru sızan Alüminyum, silisyum, kalsiyum, magnezyum ve demir elementlerine elementel haritalama analizinde rastlanmıştır. GZ üst kaplama tabakası üzerinden gerçekleştirilen analizde ayrıca, üst kaplama malzemesinin içeriği olan gadolinyum, zirkonyum ve oksijen elementlerine de büyük oranda rastlanmıştır.



Şekil 6.92. 1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

8 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ/GZ çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüsü Şekil 6.93'de verilmiştir. Şekil 6.93 a'da 400x, 6.93 b'de 600x ve 6.93 c'de 2000x büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri mevcuttur. İzotermal CMAS korozyon testi

boyunca fırın içerisinde kalan TBC numunelerinde üst kaplama ile bağ kapalama ara yüzeyinde bulunan TGO tabakasında kalınlaşmanın meydana geldiği, yapı içerisinde EB-PVD tekniğinin üretim özelliği olan kolonsal biriktirmeden kaynaklanan kolonlar arası boşlukların var olduğu da açık bir şekilde görülmektedir.









(c)

Şekil 6.93. 1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 600x büyütme ve (c) 2000x büyütme.

Şekil 6.94'te 8 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ/GZ çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait elementel haritalama analizi

verilmiştir. Bağ kaplama, YSZ ve GZ üst kaplamaların tümünü içine alan elementel haritalama analizinde gadolinyum ve zirkonyum olan üst kaplama elementlerinin yanı sıra bağ kaplama içerisinde bulunan kobalt, krom, nikel ve alüminyum elementlerine de rastlanmıştır. Ayrıca CMAS korozyon toz içeriğinde bulunan silisyum, kalsiyum, alüminyum ve demir elementlerinin yapı içerisinde izleri mevcuttur. Alüminyum ve oksijen elementlerinin üst üste bir çizgi şeklinde bağ kaplama ve üst kaplama ara yüzeyinde çakışması burda oluşan yapının alüminyum oksit içerikli bir yapı TGO yapısı olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.94. 1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.95'te 12 saat boyunca izotermal CMAS testi neticesinde YSZ/GZ çift tabakalı seramik kaplama içeriğine sahip TBC sisteminin farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.95 a'da 400x, 6.95 b'de 3000x ve 6.95 c'de ise 5000x büyütmede görüntüler mevcuttur. Görüntülerden TBC üst kaplamasında kolonlar arası boşlukların mevcut olduğuna, sinterlenmiş CMAS camsı yapısına, deney süresince

kaplama iç kısmına doğru ilerleyen camsı CMAS yapısına ve üst kaplamadaki yüksek sıcaklıkta oluşan reaksiyon bölgesine rastlanmıştır.









(c)

Şekil 6.95. 1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 3000x büyütme ve (c) 5000x büyütme.

Şekil 6.96'da 12 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ/GZ çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC numunesi ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Gerçekleştirilen elementel haritlama analizinde üst kaplama içeriği olan gadolinyum, zirkonyum ve oksijen elementlerine yoğun bir şekilde rastlanmıştır.

CMAS korozyon toz içeriği olan kalsiyum, magnezyum, demir, titanyum ve krom elementlerine de eser miktarlarda rastlanmıştır.



Şekil 6.96. 1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.97'de izotermal 16 saat boyunca izotermal CMAS testine maruz kalan çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip YSZ/GZ TBC sisteminin ara yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.97 a'da 400x büyütmede, 6.97 b'de ise 2000x büyütmede SEM görüntüleri elde edilmiştir. Kaplama ara yüzeyinde çatlakların var olduğu, bağ kaplama ve üst kapalama ara yüzeyinde bulunan TGO tabakasının bazı bölgelerinde hafif ayrılmaların meydana geldiği görüntülerden görülmektedir. Ayrıca

EB-PVD yönteminin karakteristik özelliği olan kuş tüyü mikro yapısında 2000x büyütmedeki görüntüden rahatlıkla görülmektedir.



Şekil 6.97. 1225 °C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 2000x büyütme.

Şekil 6.98'de 16 saat CMAS testine tabi tutulmuş YSZ/GZ üst kaplamalı TBC numunesine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Çift tabakalı TBC sisteminde üst kaplamaların ara yüzeyinden gerçekleştirilen elementel haritalama analizinde üst kaplama malzemesi olan gadolinyum, zirkonyum, oksijen ve yitrium elementlerine yoğun bir şekilde rastlanmıştır. Bağ kaplama ve üst kaplamaların ara yüzeyinde bulunan TGO tabakasında ise, ufak ayrılmaların oluştuğu, CMAS korozyon tozlarının üst kaplamadan iç kısımlara doğru nufüz etmeye devam ettiği de üst üst çakışan silisyum, magnezyum, oksijen ve kalsiyum elementlerinden anlaşılmaktadır. 16 saatlik izotermal CMAS korozyonu süresince EB-PVD yöntemiyle üretilmiş olan TBC üst kaplamalarının karakteristik özelliği olan kolonsal yapının yavaş yavaş kaybolmaya başladığı ve kolonsal açıklıkların kapandığı da elde ettiğimiz hem SEM görüntülerinden hem de elementel haritalama analizinden rahatlıkla görülmektedir. Kolonlar arası boşluklara CMAS camsı yapısının girerek boşlukları dolduğu anlaşılmıştır.



Şekil 6.98. 1225 °C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.99'da 20 saat boyunca izotermal CMAS korozyon testine tabi tutulmuş YSZ/GZ çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.99 a'da 400x ve 6.99 b'de 1000x büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri elde edilmiştir. 400x büyütmedeki SEM ara yüzey görüntüsünde altlık malzeme, bağ kaplama ve çift tabakalı üst kaplama görülmektedir. 1000x'lik büyütmede ise, üst kaplamanın yüzey kısmında sinterlenen CMAS camsı yapısı net bir şekilde görülürken kolonsal boşluklardan iç kısma doğru ilerleyen CMAS camsı yapısının kaplama mikroyapısında reaksiyonlar oluşturduğu ve kolonsal boşluları doldurduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 6.99. 1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 1000x büyütme.

Şekil 6.100'de 20 saatlik izotermal CMAS korozyon testi sonrasında çift tabakalı YSZ/GZ seramik üst kaplama malzemesine sahip TBC sisteminden elde edilen elementel haritalama analizi verilmiştir. Çift tabakalı TBC sisteminin ara yüzeyinden elde edilen bu analizde üst kaplama içeriğinde gadolinyum, zirkonyum, yitrium ve oksijen elementlerinin bileşimine rastlanmıştır. Yitrium elementinin yoğunlukta olduğu kısım çift tabakalı sistemde YSZ kaplamanın alt kısımda mevcut olduğunu kanıtlarken, gadolinyum içeriğinin yoğun olduğu üst kısımda ise GZ kaplamanın mevcut olduğu görülmektedir. 20 saatlik test sonrasında kaplama yüzeyine serpilen vermikülit tozlarının içeriğine de yoğun bir şekilde rastlanmıştır. Üst kısımda sinterlenen yapının ve kaplama içine doğru kolonsal boşluklardan sızmış yapının kalsiyum, magnezyum, alüminyum, silisyum ve demir içeriğine sahip vermikülit/CMAS camsı yapısı olduğu görülmektedir. Çift tabakalı sistemde üst kaplama olan GZ ile CMAS camsı yapısı bazı yerel bölgelerde tamamen etkileşime girmiş ancak YSZ olan ikinci tabaka yüzeyine inme fırsatı bulamadığı gerçekleştirilmiş olan analizden anlaşılmaktadır. Etkileşimlerin olduğu yerel bölgelerde üst kaplama içeriğindeki kolonsal boşlukların kaybolmaya başaladığı da görülmektedir. Bölgesel olarak kaybolan bu kolonsal boşlukları CMAS camsı yapısının doldurduğu görülmektedir.



Şekil 6.100. 1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

24 saat izotermal CMAS korozyon testine tabi tutulan YSZ/GZ çift tabakalı üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri şekil 6.101'de verilmiştir. Şekil 6.101 a'da 400x büyütmede, 6.101 b'de 1000x büyütmede SEM görüntüleri elde edilmiştir. 400x'lik ara yüzey SEM görüntüsünde Inconel-718 altlık malzeme, CoNiCrAlY içerikli bağ kaplama, YSZ ve GZ içerikli üst kaplamalar net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca bağ kaplama ve üst kaplama ara yüzeyindeki alümina içerikli TGO tabakasında yavaş yavaş ayrılmaların oluştuğu şekil üzerinden anlaşılmaktadır. 1000x büyütmedeki SEM ara yüzey görüntüsünde ise, 24 saat boyunca izotermal CMAS testi neticesinde TBC sisteminde meydana gelen reaksiyon bölgeleri kırmızı renkli çizgiyle çizilerek gösterilmiştir. Çift tabakalı sistemde üst GZ seramik kaplamayı geride bırakarak alt tabaka olan YSZ seramik tabakasına CMAS camsı yapısının nasıl geçiş yaptığıda şekil üzerinde belirtilmiştir.

Kaplama üzerindeki bazı bölgelerde bu şekilde CMAS camsı yapısının oluşturduğu reaksiyonlar yer almaktadır.



Şekil 6.101. 1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme ve (b) 1000x büyütme.

Şekil 6.102'de 24 saat izotermal CMAS korozyon testine tabi tutulmuş YSZ/GZ seramik üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Yaklaşık olarak 1000x büyütmede gerçekleştirilen elementel haritalama analizi TBC sisteminin çift tabakalı üst kaplamalarının ara yüzeyinden elde edilmiştir. Üst kaplama içeriği olan gadolinyum, zirkonyum, yitrium ve oksijen elementlerine büyük oranda rastlanılmıştır. Ayrıca kaplama üst yüzeyinde ise, CMAS camsı yapısının içeriğinde var olan kalsiyum, silisyum, alüminyum, magnezyum ve oksijen elementlerine de rastlanmıştır. Bu elementlerin üst üste çakışması kaplama yüzeyinde bazı bölgelerde görülmüştür. CMAS camsı yapısı çift tabakalı kaplamanın ilk tabakasından aşağıya doğru sızıntı oluşturarak inmeye başladığını gerçekleştirmiş olduğumuz analiz göstermektedir. Korozyon testi öncesinde var olan kolonsal boşluktan test sonrasında azalmaya başlamış ve bu azalan boşluklara CMAS camsı yapısı difüze olmuştur. Dahası üst kaplamanın GZ tabakasında bazı bölgelerde de çatlak oluşumları baş göstermiştir. Çatlak oluşumları bazı bölgelerde büyük bazı bölgelerde ise daha ufak olarak görülmüştür. Çatlak oluşmlarına hem SEM görüntülerinde hem de elementel haritalama analizlerinde rastlanmıştır.



Şekil 6.102. 1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.103'te 28 saat boyunca izotermal CMAS testi sonrasında elde edilmiş farklı büyütmelerde SEM görüntüleri mevcuttur. Şekil 6.103 a'da 400x büyütmede ve 6.103 b'de 1000x büyütmede YSZ/GZ çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait ara yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. 400x büyütmedeki görüntüde Inconel-718 altlık malzeme, CoNiCrAlY içeriğine sahip bağ kaplama, YSZ içeriğine sahip seramik üst kaplama tabakası ve GZ içeriğine sahip seramik üst kaplama tabakaları net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca çatlar ilerlemesinin devam ettiği görüntüdeki mevcut çatlaklardan anlaşılmaktadır. 1000x büyütmedeki SEM görüntüsünde ise kırmızı renkle çizilmiş olan kısım CMAS korozyon tozlarıyla reaksiyon oluşturmuş kısımı göstermektedir. CMAS sızıntısının devam ettiğini ve diğer üst kaplama tabakasına sızmaya başladığıda kırmızı kısa çizgilerle belirtilmiştir.



Şekil 6.103. 1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme ve (b) 1000x büyütme.

Şekil 6.104'te 28 saat izotermal CMAS korozyon testinin ardından YSZ/GZ içerekli çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC numunesinden elde edilen elementel haritalama analizi verilmiştir. Yaklaşık olarak 1000x büyütmede elde edilen haritalama analizi, üst kaplama tabakaları GZ ve YSZ'nin ara yüzey kesitinden elde edilmiştir. Analizden çıkan sonuçlarda en üstteki ince katmanın sinterlenmiş CMAS camsı yapısı olduğu anlaşılmıştır. GZ üst seramik katman üzerinde ise, yoğun bir şekilde kalsiyum, magnezyum, alüminyum, silisyum ve oksijen içeriğine rastlanması da camsı yapının ergimeye devam ederek bu katman ile büyük ölçüde reaksiyon oluşturduğunu göstermektedir. YSZ üst katmanın ufak bir bölümünde de CMAS korozyon tozu içeriğine rastlandığı da gerçekleştirilen analizde görülmüştür. Ergiyen CMAS camsı yapısının YSZ kaplama içinde ilerlemesi diğer testlere göre daha fazla olarak görülmüştür. Ayrıca kaplama yapısı içereisindeki üretim yönteminin özelliği olan kolonsal boşlukarın sinterlenerek koybolduğu veya bu boşluklara CMAS camsı yapısının sızdığıda elementel haritalama analizinden görülmektedir.



Şekil 6.104. 1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.105'te 32 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ/GZ içerikli seramik üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri verilmiştir. Şekil 6.105 a'da 400x büyütmede, 6.105 b'de 1000x büyütmede, 6.105 c'de 1000x büyütmede ve 6.105 d'de 2000x büyütmede YSZ/GZ içeriğine sahip TBC numunesine ait 32 saat sonrası elde edilen görüntüler mevcuttur. 400x büyütmedeki görüntüde altlık malzeme olan Inconel-718, bağ kaplama, YSZ seramik tabakası ve GZ seramik tabakaları görülmektedir. Ayrıca kaplamada meydana gelen çatlaklarda artışların var olduğu oldukça belirgindir. Diğer büyütmelerde ise üst kaplama ile CMAS camsı yapısının oluşturduğu reaksiyon bölgeleri gözükmektedir. Camsı yapı kaplama üst yüzeyinden başlayarak üst kaplamanın neredeyse tamamıyla

reaksiyon oluşturmuştur. Özellikle Şekil 6.105 d'de sinterlenmiş CMAS camsı yapısının hemen alt kısmında üst kaplamayla etkileşime giren korozyon ergimiş tozlarının üst kaplamanın faz yapısını değiştirdiği SEM görüntüsündeki ton farkından anlaşılmaktadır. Şekilde açık renkli beyaza yakın kısım GZ üst kaplamayı ifade ederken, açık gri renkli kısım CMAS camı ile etkileşime girmiş kısımı ifade etmektedir. Üst kısımdaki koyu gri renk ise, sinterlenmiş olan CMAS camını ifade etmektedir. 2000x büyütmedeki SEM görüntüsünde TBC üzerindeki tüm bölge neredeyse etkileşime geçmiş olduğu görülmektedir.





(c)

(d)

Şekil 6.105. 1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme, (c) 1000x büyütme ve (d) 2000x büyütme.
Şekil 6.106'da 1225 °C sıcaklıkta atmosfere açık koşullarda 32 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ/GZ çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Yaklaşık 2000x büyütmede gerçekleştirilen elementel haritalama analizinde, analizi gerçekleştirilen tüm bölgenin reaksiyon oluşturduğu açık bir şekilde görülmektedir. Kaplama üst yüzeyinde sinterlenen yapının alüminyum, magnezyum, kalsiyum, silisyum, demir ve oksijen elementlerin oluştuğu görülmektedir. Gadolinyum, zirkonyum ve oksijen elementlerinin de CMAS korozyon toz içeriği ile çakışması reaksiyonun tüm bölgede hakim olduğunu göstermektedir.





Şekil 6.106. 1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.107'de YSZ/GZ çift tabakalı TBC numunesine ait XRD analizi sonuçları verilmiştir. Analizde korozyona maruz bırakılmamış YSZ/GZ çift tabakalı TBC numunesi ve 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 ve 32 saat boyunca atmosfere açık koşullarda yaklaşık olarak 1225 °C'de izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ/GZ TBC numunelerine ait sonuçlar mevcuttur. XRD analizi üst yüzeyden gerçekleştiği için en üst tabaka ise GZ malzemesi olduğundan CMAS izotermal korozyonu öncesinde yapı tamamen proklor yapıda ve stabildir. Korozyon testlerinin ardından gerçekleştirilen analizlerde mullite, augite ve anorhite faz yapıları oluşmaya başlamıştır. Vermikülit korozyon tozlarının içeriğinde bulunan kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve silisyum gibi elementler bu faz yapılarının oluşumuna katkıda bulunmuştur. Testlerin çok yüksek sıcaklıklarda ve atmosfere açık koşullarda gerçekleşmesi TBC sisteminin hasara uğramasına katkıda bulunduğu da düşünülmektedir.



Şekil 6.107. YSZ/GZ içerikli TBC sistemine ait izotermal CMAS korozyonu öncesi ve CMAS korozyon sonrası XRD sonuçları.

6.4.4.LZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1225 °C'de CMAS Testi Sonuçları

Proklor yapıya sahip yeni nesil TBC kaplama malzemesi olan La₂Zr₂O₇ seramik üst kaplamasına sahip TBC numunesinin 4 saatlik CMAS testinin ardından elde edilen üst yüzey görüntülerinin farklı büyütmeleri Şekil 6.108'de verilmiştir. Korozyon tozlarının yaklaşık olarak erime sıcaklıkları 1163 °C olmasından dolayı, bu sıcaklıktan daha yüksek bir sıcaklık olan 1225 °C'de gerçekleştirilen CMAS testinde korozyon tozları tamamen ergiyerek kaplama üst yüzeyine soğuma esnasında sinterlenmiştir. Digital mikroskop yardımıyla elde edilen 4 saatlik test sonrasındaki görüntülerin benzerlerine devam eden tüm test sürelerinde karşılaşılmıştır.



Şekil 6.108.4 saat 1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından elde edilen LZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüsü.

İzotermal CMAS/vermikülit testlerinin devam ettiği 8, 12, 16, 20, 24, 28 ve 32 saatlik çevrimler sonucunda da elde edilen üst yüzey mikroskop görüntüleri Şekil 6.109'da toplu bir şekilde verilmiştir.







(b)



(c)



(d)



(e)



(f)







(h)

Şekil 6.109. 1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından LZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüleri 4(a), 8(b), 12(c), 16(d), 20(e), 24(f), 28(g) ve 32(h) saat. 4 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan farklı büyütmelerde LZ seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait ara yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.110'da verilmiştir. Şekil 6.110 a'da 1000x büyütmede ve 6.110 b'de ise, 2000x büyütmede elde edilen ara yüzey SEM görüntüleri mevcuttur. İlk 4 saatlik izotermal test sonrası oluşan mikroyapılarda ergiyen CMAS camsı yapısı kaplama üst yüzeyinden başlayarak kolonsal boşluklarda ve bulduğu diğer gözeneklerden üst kaplamanın iç kısımlarına doğru ilerlemiştir. Kaplama üst yüzeyinde de bir miktar CMAS camsı yapısı mevcuttur.



Şekil 6.110. 1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 1000x ve (b) 2000x büyütme.

Şekil 6.111'de 4 saat izotermal CMAS testine tabi tutulan LZ içerikli seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Gerçekleştirilen analizde, lantanyum, zirkonyum ve oksijen elementlerine yoğun bir şekilde rastlanmıştır. Test için kaplama yüzeyine serpilen vermikülit toz içeriği olan kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve silisyum elementleri de analizde görülmüştür. Kaplama üst yüzeyinde sinterlenerek kalan ve test süresince ergiyerek kolonsal boşluklardan kaplama içyapısına sızan yapının da ergimiş CMAS camsı yapısı olduğu analizden anlaşılmaktadır. Analizin gerçekleştirildiği kısımda yoğun olarak CMAS yapısının kaplama ile rekasiyon verdiği görülmektedir. LZ içeriğine sahip TBC sistemi ilk 4 saatten itibaren CMAS tozlarıyla reksiyon oluşturmaya başlamıştır. Sistemdeki

LZ içeriği test öncesine göre tükenmeye başlamış ve kaplamada hasar oluşumu hızlanmıştır.



Şekil 6.111. 1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

LZ içerikli seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait 8 saatlik izotermal CMAS testi sonrasında elde edilen farklı büyütmelerdeki ara yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.112'de verilmiştir. Şekil 6.112 a'da 1000x büyütmede ve 6.112 b'de 2000x büyütmede ara yüzey SEM görüntüleri mevcuttur. Ara yüzeyden alınan her iki görüntü de üst kaplamanın neredeyse tamamının CMAS korozyon tozuyla reaksiyon verdiği LZ kaplamadan eser miktarlarda sinterlenmiş bir şekilde kaldığı görülmektedir. Kaplama mikroyapısında bulunan kolonsal boşlukarın bazılarının kapandığı

bazılarının ise daha çok ayrıldığı SEM mikroyapı görüntülerinden anlaşılmaktadır. Ayrıca kaplama mikroyapısında test öncesi görülen porozite ve gözeneklerinde 8 saatlik test sonrasında çoğaldığı dikkat çekmektedir.



Şekil 6.112. 1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 1000x ve (b) 2000x büyütme.

Şekil 6.113'de 8 saat izotermal CMAS korozyon testine tabi tutulan LZ seramik üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Korozyon testi sonrasında gerçekleştirilen elementel haritalama analizinde lantanyum, zirkonyum ve oksijen elementlerine yoğun bir şekilde rastlanmıştır. Bu elementlerden ziyade, siliyum, kalsiyum, alüminyum ve demir gibi korozyon tozu içerisinde bulunan elementlere de sadece üst yüzeyde değil analizi gerçekleştirilen yüzeyin bütününde rastlanmıştır. Kolonsal boşluklardan ilerleyerek kaplamanın iç kısımlarına kadar etki ettiği özellikle silisyum elementinin iç kısımlarında görülmesinden anlaşılmıştır. Ayrıca korozyon testi sonrasında yapı içerisinde gözenek sayısının arttığı ve kaplama içerisinde reaksiyona uğrayan bölge ile uğramayan bölgenin tabakalar halinde olduğu görülmektedir. Dahası kaplama yapısı içerisindeki kimyasal içeriği alümina yoğunluklu bir tabaka olan TGO tabakasında nikel, kobalt ve demir elementlerine de yoğun bir rastlanmıştır. Bu elementlerin TGO tabakasında rastlanılması bağ kaplama içerisindeki elementlerin buraya doğru göç ettiğini ve bu bölgede kararlı yapıdaki alümina tabakası yerine karışık oksit tabakalarında artış olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.113.1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

12 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan LZ seramik üst kaplamaya sahip TBC örneğine ait farklı büyütmelerdeki ara yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.114'te verilmiştir. Şekil 6.114 a'da 1000x ve 6.114 b'de 2000x büyütmede SEM görüntüleri mevcuttur. SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere yapı içerisindeki kolonsal boşlukların bazıları üst seramik kaplamanın kendi içerisinde sinterlenmesinden dolayı kapanırken bazı boşluların ise, genişlerek büyüdüğü görülmektedir. EB-PVD yönteminin yoğun ve sık yapısı test sonrasında kendisini boşluklu ve gözenekli bir yapıya dönüştürmüştür. Bazı kolonlar arasına ise, yüksek sıcaklıklarda ergiyen CMAS camsı yapının girdiği de görülmektedir. CMAS camsı yapısının kolonlar arasından girerek kaplama tabakasındaki TGO kısmına kadar ilerlediği ve kaplama ara yüzeyinde reaksiyonlar oluşturduğu da görülmektedir. Ayrıca kaplama ara yüzeyinde bazı bölgelerde çatlak oluşumları, ilerlemesi ve hatta ayrılmalar da görülmektedir.



Şekil 6.114. 1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 1000x ve (b) 2000x büyütme.

Şekil 6.115'de 12 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan LZ seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Elementel haritalama analizinde lantanyum, zirkonyum ve oksijen elementlerine yoğun bir şekilde rastlanmıştır. Lantanyum (analizde açık renkle görülen kısım) ve zirkonyum (analizde koyu gri renkle görülen kısım) elementleri tabakalaşmış bir şekilde görülürken, oksijen elementi tüm yüzeye yayılmış bir şekilde görülmektedir. Analizi gerçekleştirilen bölümde lantanyum elemetinin yoğunluğunun azaldığı kısımlarda ise kalsiyum, magnezyum, alüminyum, silisyum ve demir elementlerinin yoğun olduğunun görülmesi CMAS camsı yapısının bu kısımlara doğru göç ettiğini göstermektedir. Yapı içerisinde bağ kaplama elementleri olan kobalt ve nikele rastlanması ise TGO tabakasına göç eden karışık oksitlerin ilerleyen test süresi içerisinde CMAS camsı yapısyla da etkileşim gösterdiğini kanıtlamaktadır. Kaplama yüzeyinde kolonsal boşlukların bazılarının yok olduğu bazılarının ise genişliğinin arttığı görülmektedir. Ayrıca kaplama ara yüzeyinde bulunan boşluk ve porozitelerinde (kaplama ara yüzeyinde siyah renkle görülen kısımlar) yoğunluğunda da gözle görülür bir artış görülmektedir.



Şekil 6.115. 1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

16 saat izotermal CMAS testine tabi tutulan LZ seramik üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.116'da verilmiştir. Şekil 6.116 a'da 1000x büyütmede ve 6.116 b'de 2000x büyütmede ara yüzey SEM görüntüleri mevcuttur. 16 saatlik test süresi boyunca LZ üst kaplama ergimiş CMAS korozyon tozlarıyla reaksiyon vermiş, kolonsal açıklıların bazıları kapanırken bazıları ise daha belirgin hale gelmiştir. Bazı kolonsal boşluk ve gözeneklerden ise ergimiş CMAS camsı yapısı ilerleyerek üst kaplamanın iç kısımlarına kadar ulaşmıştır. Reaksiyon neredeyse kaplamanın tüm yüzeyinde oluşmuştur. LZ kaplamadan çok az bir kısım sadece kendi arasında sinterlenerek reaksiyon vermeden kalmıştır. LZ kaplamanın sinterlendiği kısımlarda ise, kolonsal boşluk ve gözeneklerin azaldığı da görülmektedir. Kolonsal boşluklardan kaplamanın alt kısımlarına doğru ilerleyen CMAS camsı yapısı bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde kendiliğinden meydana gelen TGO tabakasıyla da reaksiyon vermeye başlamıştır.



Şekil 6.116. 1225 °C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 1000x ve (b) 2000x büyütme.

Şekil 6.117'de 16 saat izotermal CMAS testine maruz kalan LZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait elementel haritalama analizi verilmistir. Gerçekleştirilen analizde üst kaplama içeriğinde bulunan lantanyum, zirkonyum ve oksijen elementlerine yoğun olarak rastlanmıştır. Yapı içerisindeki lantanyum ve zirkonyum elementlerinin yavaş yavaş birbirinden ayrılmaya başladığı elementlerin farklı bölgelerde yoğunlaşmasından anlaşılmaktadır. Silisyum, kalsiyum ve magnezyum gibi CMAS korozyon toz içeriğine sahip elementlerin kaplamanın alt kısımında görülmesi de reaksiyonun üst bölgeden alt kısımlara doğru ilerlediğini göstermektedir. Genellikle alümina içerikli olan TGO tabakasının bulunduğu bölgede ise, nikel kobalt ve magnezyum elementlerine rastlanması da bu bölgede karışık oksitlerin oluştuğunu göstermektedir. Karışık oksitlerin TGO tabakasında görülmesinin sebebi de bağ kaplama içeriğindeki elementlerin bu bölgeye doğru göç ettiği analamına gelmektedir. Bağ kaplama içeriğindeki bulunmayan magnezyum elementinin bu tabakada görülmesi ergimiş CMAS yapısının bu bölgeye doğru göç etmeye başladığını kanıtlar niteliktedir. Siliyum ve kalsiyum elementlerinin de üst kısımdan çok alt kısımda görülmesi bu görüşü destekler niteliktedir. Tabaka halinde bulunan LZ üst kaplama da ayrıca gözenek sayısında da gözle görülür bir atış olduğu da görülmektedir. Yapı içerisindeki kolonsal boşluklar kapanırken gözenek ve porozite miktarında artış vardır. Porozite miktarındaki artış ise ergimiş camsı yapının mikro yapı içerisindeki

hareketini arttırarak kaplamanın daha çabuk hasara uğramasıı sağlayacağı düşünülmektedir.



Şekil 6.117. 1225 °C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

20 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan LZ seramik üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait farklı büyuütmelerdeki ara yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.118'de verilmiştir. Şekil 6.118 a'da 1000x büyütmede, 6.118 b'de 2000x büyütmede ara yüzey SEM görüntüleri elde edilmiştir. Her iki SEM ara yüzey görüntüsünde de üst kaplamanın neredeyse tamamının CMAS camsı yapısıyla reaksiyon oluşturduğu görülmektedir. Kolonsal boşlukarın reaksiyonun oluştuğu bölgelerde azaldığı LZ kaplamanın içeriğinde bulunan elementlerin farklı bölgelere göç ettiği açık bir şekilde

görülmektedir. Ayrıca LZ kaplamanın göç ettiği kısımlarda gözenek ve porozitelerin arttığı reaksiyonun olmadığı kendi içinde sinterlendiği kısımlarda ise kolonsal boşluk ve gözeneklerin kaybolmaya başladığı anlaşılmaktadır. 2000x'lik yüksek büyütmede elde edilen SEM ara yüzey görüntüsünde ise açık renklerle gözüken yapının LZ kaplama olduğu, alt kısımlarda gözüken koyu gri renkli kısımların ise zirkonyum elementi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.118. 1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 1000x ve (b) 2000x büyütme.

Şekil 6.119'da 20 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan LZ üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Yaklaşık olarak 2000x büyütmede gerçekleştirlen analizde lantanyum, zikonyum ve oksijen elementlerine oldukça yoğun bir şekilde rastlanmıştır. Zirkonyum elementinin üst kaplama yapısından ayrılmaya devam ettiği lantanyum elementinden farklı bölgelerde yoğunlaşmasından anlaşılmaktadır. Analizde okijen elementinin tüm yüzeyde bulunması da yapı içerisindeki elementlerin oksitli bileşikler oluşturduğunu göstermektedir. Silisyum, kalsiyum, magnezyum, alüminyum elementleri de yapı içerisinde homojen bir şekilde dağılmış olarak görülmektedir. Yapı içerisinde kolonsal boşlukların sinteleme etkisiyle yok olduğu onun yerine gözenekli bir yapının oluştuğu da açık bir şekilde analiz üzerinden anlaşılmaktadır. Analizü zerindeki açık renkle gözüken kısım lantanyum elementini ifade ederken, koyu gri rankli kısım ise CMAS camsı yapısının belirtileridir.



Şekil 6.119. 1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

24 saat iztoremal CMAS testine tabi tutulan LZ seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait ara yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.120'de verilmiştir. Şekil 6.120 a'da 1000x ve 6.120 b'de 2000x büyütmede ara yüzey görüntüleri elde edilmiştir. 24 saatlik izotermal test sonucunda üst kaplama da mevcut olan kolonsal boşluklardan aşağı sızan camsı yapı üst kaplamanın neredeyse tamamını hasara uğratmıştır. Üst kaplamadan sadece eser miktarda kalmıştır. Verilen görüntülerde altlık malzeme, bağ kaplama TGO tabakası ayrıntılı bir şekilde görülürken üst kaplamanın yüzeyden koparak ayrıldığı görülmüştür. TGO tabakasının da kalınlaştığı her iki SEM görüntüsünden de anlaşılmaktadır. Testlerin yüksek oldukça yüksek sıcaklıklarda ve

atmosfere açık koşullarda gerçekleşmesinin de kaplamanın hasar uğramasında etkisi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.120. 1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 1000x ve (b) 2000x büyütme.

Şekil 6.121'de 24 saat boyunca izotermal CMAS testine maruz kalan LZ seramik üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Üst kaplamada ayrılmaların ve dökülmelerin meydana geldiği analizde net bir şekilde görülmektedir. Bağ kaplama, TGO ve üst kaplama kalıntılarının yer aldığı analizde lantanyum ve zirkonyum elementine eser miktarda rastlanmıştır. Bağ kaplama içeriğinde bulunan kobalt ve nikel elementlerinin de alt kısımdan TGO tabakasına doğru göç ettiği görülmektedir. Ayrıca CMAS camsı yapısının büyük çoğunluğunun üst kaplamayla reaksiyon vererek sistem de ayrılmaya sebep olduğu düşünülmektedir. CMAS camsı yapısı içerisindeki silisyum, kalsiyum ve magnezyum elementlerine de TGO tabakasında rastlanılması test süresince oluşan reaksiyonun üst kaplamayı tamamen hasara uğratarak TGO tabakasına kadar ulaştığını göstermektedir. Bağ kaplamada ise henüz çok fazla hasar olmadığı üst kaplamanın kendisini feda ederek bağ kaplama ve altlık malzemeyi yüksek sıcaklıkta gerçekleştirlen test boyunca koruduğu anlaşılmaktadır. Üst kaplamanın bozulmasında daha önceki test çevrimlerinde görülen ara yüzeylerde meydana gelen çatlak başlangıçları, ilerlemesi, ayrılma başlangıçları ve ilerlemesinin sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6.121. 1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

28 saat boyunca izotermal CMAS testine maruz kalan LZ üst kaplamaya sahip TBC sisteminin 400x büyütmede ara yüzey SEM görüntüsü Şekil 6.122'de verilmiştir. Geniş bir bölgeden elde edilen SEM görüntüsünde, Inconel-718 altlık malzeme, CoNiCrAIY metalik bağ kaplama, TGO tabakası ve üst kaplamaya ait kalıntılar net bir şekilde görülmektedir. Üst kaplamanın tamamen hasara uğrayarak üst yüzeyden döküldüğü TGO tabakasının yüksek sıcaklık ve oksidasyon etkisinde kalarak karışık

oksitleri oluşturduğu ve sebepten genişlediği ve üst kaplamanın yapıdan ayrılmasına katkı sağladığı SEM görüntüsünden anlaşılmaktadır.



Şekil 6.122. 1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait 400x büyütmede kesit görüntüsü.

Şekil 6.123'te 28 saat boyunca izotermal CMAS testine maruz kalan LZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Analizde üst kaplamada bulunan lantanyum elementine hiç rastanılmazken, zirkonyum elementine de çok ince bir şerit şeklinde rastlanılmıştır. Yapı korozyona uğrarken lantanyum ve zirkonyum elementleri de birbirinden ayrılmış olduğu görülmektedir. Yapıdan ayrılan üst kaplama bir kısım sinterlenmiş CMAS yapısınıda sistemden uzaklaştırmıştır. Geriye kalan bir kısım CMAS camsı yapısı içerisindeki silisyum, kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve demir elementlerine de bağ kaplama içerisinde rastlanılması ergimiş CMAS yapısının yapıdan ayrılan üst kaplamanın ardından bağ kaplamaya sızıntı başlattığını göstermektedir. Bağ kaplamaya homojen bir şekilde dağılan CMAS camsı yapının elementleri test süresi devam edildiği durumda bağ kaplamayı da hasara uğratacağı kaçınılmazdır.



Şekil 6.123. 1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

32 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan LZ üst kaplamaya sahip TBC sisteminin farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.124'te verilmiştir. Şekil 6.124 a'da 1000x büyütmede ve 6.124 b'de 2000x büyütmede TBC sistemine ait ara yüzey SEM görüntüleri elde edilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinde seramik üst kaplama olan LZ tabakasından herhangi bir iz görülmemiştir. Korozyon etkisinden dolayı üst kaplamanın tamamı dökülmüş bağ kapalamdan da eser miktarda sistem üzerinde görülmüştür. Korozyon testi sonrasındeki görüntülerde CMAS camsı yapısından da herhangi bir ize rastlanmamıştır. Yüksek sıcaklık etkisi ve camsı yapının etkisiyle üst kaplamanın tamamı ve bağ kaplamanın büyük bir çoğunluğu hasara uğramıştır.



Şekil 6.124. 1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 1000x ve (b) 2000x büyütme.

Şekil 6.125'te 32 saat izotermal CMAS testine maruz kalan LZ seramik üst kaplama malzemesine sahip TBC sistemene ait elementel haritalama analizi verilmistir. 32 saatlik CMAS korozyon testinden sonra elde edilen haritalama analizinde üst kaplamadan ve TGO tabakasından herhangi bir ize rastlanmamıştır. Analizden elde edilen sonuçta krom, nikel, demir, alüminyum, yitrium, molibden, niobium, kobalt ve az miktarda da titanyum elementlerinin var olduğu görülmüştür. Altlık üst yüzeyinde kalan parçacığın bağ kaplama yapısına ait olduğu ve kaplama sisteminin tamamen hasara uğradığı görülmektedir. CMAS camsı yapısına da gerçekleştirilmiş olan bu elementel analizde rastlanılmamıştır. Test sonrasında atanve hasara uğrayan kaplama tabakasıyla birlite CMAS camsı yapısının da sistemden uzaklastığı anlaşılmıştır. Daha önceki test süreçlerinde kolonsal boşluklardan sızarak kaplama iç kısmına doğru ilerleyen CMAS camsı yapısı üst kaplama ile tamamen reaksiyon oluşturarak genelde TGO bölgesinden kaplamanın atmasına ve hasara uğramasına sebep olurken 32 saatlik bu çevrim sürecinde bağ kaplama bölgesinden kaplamanın hasara uğramasına sebep olmuştur. Analiz sonucunda alüminyum elementi sistemde ince bir şerit halinde üst ksımda yoğunlaşırken nikel, kobalt, demir, krom ve yitrium elementleri de yoğun bir şekilde altlık malzemenin içerisinde yer almaktadır. Bağ kaplama kalıntısı üzerinde görülen elementler ise, krom alüminyum ve molibden ve niobiyumdur.



Şekil 6.125. 1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.126'da LZ içerikli seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait XRD analizi sonuçları verilmiştir. Her 4 saatlik izotermal CMAS testinden sonra elde edilen XRD sonuçları karşılaştırmalı olarak eklemiştir. Analizde korozyona maruz bırakılmamış LZ seramik üst kaplamaya sahip TBC numunesi ve 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 ve 32 saat boyunca atmosfere açık koşullarda yaklaşık olarak 1225 °C'de izotermal CMAS testine tabi tutulan LZ seramik üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait sonuçlar mevcuttur. CMAS izotermal korozyonu öncesinde tamamen proklor yapıda ve stabil olan LZ seramik üst kaplamasına sahip TBC sisteminde izotermal korozyon testleri sonrasında La-apatite, gehlenite, baghdadite, c-La₂Zr₂O₇ ve Ca₂Al₂Si₂O₈ faz yapıları oluşmaya başlamıştır. Vermikülit korozyon tozlarının içeriğinde bulunan kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve silisyum gibi elementler bu faz yapılarının oluşumuna katkıda bulunmuştur. Testlerin çok yüksek sıcaklıklarda ve atmosfere açık koşullarda



gerçekleşmesi TBC sisteminin hasara uğramasına katkıda bulunduğu da düşünülmektedir.

Şekil 6.126. LZ içerikli TBC sistemine ait izotermal CMAS korozyonu öncesi ve CMAS korozyon sonrası XRD sonuçları.

6.4.5. YSZ/LZ İçerikli Seramik Üst Kaplamaya Sahip TBC Sisteminin 1225 °C'de CMAS Testi Sonuçları

Geleneksel seramik kaplama malzemesi olan YSZ ile yeni nesil proklor yapıya sahip seramik kaplama malzemesi olan LZ'nin birlikte kullanılarak üretildiği çift tabakalı TBC sistemleri son yıllarda havacılık ve savunma sanayisinde tercih edilen sistemler olmaya başlamıştır. Son yıllarda tercih edilen bu YSZ/LZ çift tabakalı TBC numunesinin 4 saatlik CMAS/vermikülit testinin ardından elde edilen üst yüzey görüntülerinin farklı büyütmeleri Şekil 6.127'de verilmiştir. 1225 °C gibi oldukça yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyde ergiyen camsı CMAS tozları 4 saatlik test sonrasında TBC üst yüzeyine sinterlendiği digital mikroskop görüntülerinde net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.127. 4 saat 1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından elde edilen YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüsü.

CMAS testlerinin devam ettiği 8, 12, 16, 20, 24, 28 ve 32 saatlik çevrimler sonucunda da elde edilen üst yüzey mikroskop görüntüleri Şekil 6.128'de verilmiştir.







(b)



(c)



(d)



(e)



(f)







(h)

Şekil 6.128. 1225 °C'de CMAS izotermal testinin ardından YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görüntüleri 4(a), 8(b), 12(c), 16(d), 20(e), 24(f), 28(g) ve 32(h) saat.

4 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ/LZ çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.129'da verilmiştir. Şekil 6.129 a'da 400x, 6.129 b'de 1000x ve 6.129 c'de 2000x büyütmede SEM ara yüzey görüntüleri mevcuttur. Elde edilen SEM görüntülerinden altlık malzeme, bağ kaplama, TGO tabakası, YSZ üst kaplama ve LZ üst kaplama net bir şekilde görülmüştür. İlk 4 saatlik test sonrasında kaplamanın bazı bölgelerinde çatlak başlangıçlarının ve kolonsal boşlukların olduğu görülmüştür.



(c)

20 µm

BARTIN UNIVERSIT

WD: 7.00 m

Det: BSE

m/d/y): 03/23/20

LZ üst kaplama

SEM HV: 20.0 kV

EM MAG: 2.00 kx

BI: 16.00

Şekil 6.129. 1225 °C'de 4 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 2000x büyütme.

Şekil 6.130'da 4 saat izotermal CMAS testi sonrasında YSZ/LZ seramik içerikli TBC sistemine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. LZ ve YSZ üst kaplamaların ara yüzeyinden gerçekleştirilen haritalama analizinde, seramik üst kaplama malzemeleri olan lantanyum, zirkonyum, yitrium ve oksijen elementlerine yoğun bir şekilde rastlanmıştır. Ayrıca kaplamanın üst yüzeyinde CMAS korozyon toz içeriğinde bulunan, kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve silisyum elementlerine rastlanmıştır. Camsı yapıdaki CMAS parçacıkları yüksek sıcaklıkta ergidikten sonra soğuyarak kaplama sisteminin üst kısmında sinterlenmiş ve yapı içerisine katılmıştır. Kaplamada üretim özelliğinden kaynaklanan kolonsal boşluklar da analizde kullanılan görüntüde açık ve net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.130. 1225 °C'de C 4 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

8 saat boyunca izotermal CMAS testine maruz kalan YSZ/LZ çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.131'de verilmiştir. Şekil 6.131 a'da 400x büyütmede ve 6.131 b'de ise 1000x büyütmede ara yüzey SEM görüntüleri mevcuttur. Elde edilen görüntülerde, LZ ve YSZ üst kaplama tabakası, bağ kaplama, altlık malzeme ve TGO tabakası net bir şekilde görülmektedir. Kaplamanın üst kısmında sinterlenen yapı ise, camsı CMAS yapısıdır. Kaplama ara yüzeyinde bazı bölgelerde test sonrasında çatlak başlagıçları oluştuğu ve kolonsal açıklıkların daha belirgin hala geldiği görülürken, bazı bölgelerdeki kolonsal açıklıkların ise CMAS camsı yapısıyla sinterlenerek kapanmaya başladığı görülmektedir.



Şekil 6.131. 1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 1000x büyütme.

Şekil 6.132'de 8 saat boyunca izotermal CMAS testi uygulanan YSZ/LZ çift tabakalı TBC sistemine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Analizi gerçekleştirilen TBC sisteminde üst kaplama mazemeleri olan lantanyum, zirkonyum, yitrium ve oksijen elementlerine yoğun bir şekilde rastlanılmıştır. Üst kaplamanın kolonsal boşluk olan kısmının üzerinde sintelenmiş yapıdaki elementler ise, kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve silisyumdur. Bu elementleri içeriğinde barındıran yapı da camsı CMAS yapısıdır. CMAS camsı yapısı üst kaplamanınkolonsal boşluk olduğu kısımda birikerek TBC sistemi ile reaksiyon oluşturmuş ve yapı içerisine nüfuz etmştir. Kaplamada ayrıca bazı bölgelerde kolonsal boşlukarın başlangıç ve bitiş kısımlarında da çatlak oluşumu görülmektedir. CMAS camsı yapısının bir kısmı sitem üst yüzeyinde sinterlenmiş olarak kalırken, bir kısım camsı yapı ise ara yüzeyde buluduğu boşluklardan ilerleyerek sistem içersine sızmaya baladığıda analizden net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.132. 1225 °C'de 8 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

12 saat boyunca izotermal CMAS testi uygulanan YSZ/GZ seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait ara yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.133'de verilmiştir. Şekil 6.133 a'da 400x büyütmede, 6.133 b'de 1000x büyütmede ve 6.133 c'de 2000x büyütmede TBC sisteminden elde edilen ara yüzey SEM görüntüleri mevcuttur. Elde edilen SEM görüntülerinden LZ üst kaplama tabakası, YSZ ara tabaka, bağ kaplama tabakası ve TGO tabakası net bir şekilde görülmektedir. Kaplama sisteminin üst

kısmındaki reaksiyon bölgesinde sinterlenmiş CMAS yapısının olduğu da görülmüştür. Kolonlar arası boşlukların test süresi arttıkça azalmaya, bölgesel gözenek ve porozitelerin artmaya başladığı ve kaplama sistemindeki TGO tabakası bölgesinde ufak ayrılma başlangıçlarının olduğu da ara yüzey SEM görüntülerinden net bir şekilde anlaşılmıştır.









(c)

Şekil 6.133. 1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 2000x büyütme.

Şekil 6.134'te 12 saat boyunca izotermal CMAS testine maruz kalan YSZ/GZ seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. CMAS camsı yapısının sinterlendiği üst bölgeye yakın kısımdan gerçekleştirlen elementel haritalama analizinde, üst kaplamayı meydana getiren lantanyum, zirkonyum, yitrium ve oksijen elementlerine oldukça yoğun bir şekilde rastlanmıştır. Üst kaplama üzerinde sinterlenmiş yapı içerisinde ise, kalsiyum, alüminyum, silisyum, magnezyum ve demir elementlerinin yoğun olduğu ve üst üste çakıştığı görülmüştür. Yapı içine sızmaya başlayan ksımda ise silisyum ve kalsiyum elementlerinin daha yoğun olduğu magnezyum, alüminyum ve demir elementlerinin yoğunluğunun az olduğu görülmüştür.



Şekil 6.134. 1225 °C'de 12 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

16 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ/GZ seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.135'te verilmiştir. Şekil 6.135 a'da 400x büyütmede, 6.135 b'de 1000x büyütmede ve 6.135 c'de 2000x büyütmede ara yüzey SEM görüntüleri mevcuttur. elde edilen görüntülerden CMAS camsı yapısının kaplama içinde ilerleyişinin devam ettiğini, kolonsal boşlukların arasını CMAS camsı yapısının doldurduğu ve ilerleyen korozyon süresi boyunca kaplama yüzeyindeki TGO tabakasının bazı bölgelerinde ayrılmaların meydana geldiği net bir şekilde görülmektedir.



(b)

(a)



(c)

Şekil 6.135. 1225 °C 16 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 2000x büyütme. Şekil 6.136'da 16 saat boyunca izotermal CMAS testine maruz kalan YSZ/LZ seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Bağ kaplama ve üst kaplama ara yüzeyinden geçekleştirilen analizde CMAS camsı yapısının kololar arsı boşluklardan sızdığı lantanyum içeriğine sahip üst kaplamanın ara yüzeyinde çatlaklar oluştuğu ve bu çatlakların ilerlediği, TGO tabakasının bazı bölümlerinde ayrılmaların meydana geldiği açık ve net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 6.136. 1225 C'de 16 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

20 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ/LZ çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri şekil 6.137'de verilmiştir. Şekil 6.137 a'da 400x büyütmede ve 6.137 b'de 1000x büyütmede TBC sisteminenin ara yüzey SEM görüntüleri mevcuttur. Şekil a' da TBC sisteminin altlık malzemesi, bağ kaplaması ve üst kaplamaları görülmektedir. Bağ kaplama ve üst kaplama arasındaki TGO tabakasında ayrılmalar, sistemin üst kısmında sinterleşmiş ve iç kısma doğru nufüz etmiş camsı CMAS yapısı ve kolonsal boşluklar görülmektedir. Şekil b'de LZ üst kaplama tabakasına ait kalıntılar, üst yüzeyde sinterleşerek kaplama ile reaksiyon oluşturan camsı yapı ve sistem içerisine nufüz eden sızıntılar görülmüştür.



Şekil 6.137. 1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 1000x büyütme.

Şekil 6.138'de 20 saat boyunca izotermal CMAS korozyon testine maruz kalan YSZ/LZ çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. CMAS camsı yapının 20 saatlik test boyunca hasara uğrattığı bölgeden gerçekleştirilen elementel haritalama analizinde üst kaplama yapısı içerisinde bulunan lantanyum, zirkonyum ve oksijen elementlerine rastlanmıştır. Zirkonyum ve oksijen elementlerinin yoğunluğu oldukça fazla iken lantanyum elementinin miktarında azalmalar olduğu görülmüştür. Üst kısımda sinterlenen yapının içerisinde ise magneyum ve alüminyum elementlerinin oldukça yüksek olduğu, silisyum ve kalsiyum elementlerinin iç kısımlara doğru göç ettiği analizden anlaşılmaktadır. CMAS camsı yapının yüksek sıcaklıklarda ve artan test sürelerinde

üst kaplamadaki sinterlenen kısmında azalmalar olurken, azalan kısım kadar camsı yapının sistem içerisine ilerleyerek reaksiyona devam ettiği düşünülmektedir.



Şekil 6.138. 1225 °C'de 20 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

24 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ/LZ çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri şekil 6.139'da verilmiştir. Şekil 6.139 a'da 400x büyütmede ve 6.139 b'de 1000x büyütmede TBC sisteminin ara yüzey SEM görüntüleri mevcuttur. Çift tabakalı sistemde son tabaka olan LZ seramik katmanın büyük çoğunluğunun CMAS camsı yapısıyla reaksiyon oluşturduğu, camsı yapının LZ katmanın üzerinde sinterlendiği ve bir kısmının TBC yapısı içersine nufüz ettiği anlaşılmaktadır. Bağ kaplama ve üst

kaplamalar arasındaki TGO tabakasının kalınlığının attığı ve bazı bölgelerde TGO tabakasında atmaların meydana gediği açık ve net bir şekilde görüntülerden anlaşılmaktadır. Ayrıca 1000x büyütmedeki Şekil b'de sinterlenen CMAS yapısının kaplama içindeki ilerleyişi de oluşturduğu sızıntı ve reaksiyon bölgeleri de görülmektedir.



Şekil 6.139. 1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 1000x büyütme.

Şekil 6.140'da YSZ/LZ çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC sisteminin 24 saat boyunca izotermal CMAS testi neticesinde elde edilen elementel haritalama analizi verilmiştir. LZ ve YSZ üst kaplama ara yüzeyinden elde edilen haritalama analizinde lantanyum, zirkonyum, yitrium ve oksijen elementlerine yoğun bir şekilde rastlanmıştır. Kaplamanın üst kısmında sinterlenerek biriken yapının CMAS camsı yapısı olduğu silisyum, kalsiyum, alüminyum ve oksijen elementlerinin üst üste çakışmasından anlaşılmıştır. Camsı yapı içerisindeki silisyum ve kalsiyum elementleri test süresinin ilerlemesiyle birlikte kaplamanın üstünde sinterlenerek kalmamış, kaplamanın iç kısımlarına doğru ilerlemişlerdir. CMAS camsı yapısı LZ tabakasıyla neredeyse tamamen etkileşime girmiş ve test süresinin uzamasıyla birlikte YSZ kaplamaya kadar sızmıştır. Ayrıca üst kaplama tabakası içerisinde bulunan lantanyum elementinin de devam eden test süresi içerisinde alt kaplama tabakasına doğru sızma eğiliminde olduğu gerçekleştirilmiş olan elementel haritalama analizinde net bir şekilde görülmektedir. Çift tabakalı sistemde LZ kaplaması hem CMAS camsı

yapısyla, hem alt katman olan YSZ tabakasıyla hem de kendi içerisinde sinterlerek yapının bozulmasına katkı sağladığı düşünülmektedir.



Şekil 6.140. 1225 °C'de 24 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

28 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ/LZ seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.141'de verilmiştir. Şekil 6.141 a'da 400x büyütmede ve 6.141 b'de 1000x büyütmede TBC sistemine ait ara yüzey SEM görüntüleri mevcuttur. Elde edilen SEM görüntülerinde üst kaplama tabakaları olan LZ ve YSZ tabakası, bağ kaplama ve TGO tabakası net bir şekilde görülmektedir. Kaplama üst yüzeyinde sinterlenen CMAS camsı yapısı ilerleyen korozyon sürecinde kolonsal boşluklardan ve gözeneklerden sızarak LZ üst

kaplama tabakasında çatlak oluşumuna sebep olduğu ve oluşan çatlakların kaplama mikroyapısında bulunan diğer kolonsal boşluklarla birleşerek kaplamada meydana gelen hasarları hızlandırdığı düşünülmektedir. Ayrıca bağ kaplama ve üst kaplama ara yüzeyinde meydana gelen TGO tabakasında da ayrılmaların olduğu ve bu ayrılmaların LZ üst kaplama ara yüzeyindeki çatlaklarla birleştiği de görülmüştür. Yüksek büyütmedeki SEM görüntüsünde üst tabakadaki LZ kaplamanın test sürecinde alt tabakaya doğru göç ettiği ve boşalttığı kısımlarda gözenek ve porozite miktrarını arttığı anlaşılmıştır.



Şekil 6.141. 1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x ve (b) 1000x büyütme.

Şekil 6.142'de YSZ/LZ çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC sisteminin 28 boyunca saat izotermal CMAS testi sonrası elde edilen elementel haritalama analizi verilmiştir. YSZ ve LZ üst tabakaların ara yüzeyinden alınan analizde kaplama sisteminin üst kısmında sinterlenerek biriken camsı CMAS yapısı ilerleyen korozyon sürecinde LZ üst kaplamaya oradanda YSZ üst kaplamaya doğru nüfuz etmiştir. CMAS yapısı içerisindeki silisyum ve kalsiyum elementleri kaplama sisteminin alt kısımlarına doğru ilerlerken, alüminyum ve magnezyum elementleri sinterlenen camsı yapı içerisinde kaplama sisteminin üst kısmında yoğunlaşmıştır. Üst kaplama yapısı içerisindeki lantanyum elementi de diğer izotermal testlerde olduğu gibi 28 saatlik bu test süresince de yüksek sıcaklığın etkisiyle alt katman olan YSZ seramik kaplamaya doğru difüze olduğu ve yapıdan ayrılmaya başladığı düşünülmüştür. Üst kısımda
sinterleşerek kalan camsı CMAS yapısının hemen altında ise üst kaplama yapısı olan LZ içerisindeki zirkonyum içiriği olduğu görülmüştür.



Şekil 6.142. 1225 °C'de 28 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

32 saat boyunca izotermal CMAS testine tabi olan YSZ/LZ seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait farklı büyütmelerde ara yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.143'te verilmiştir. Şekil 6.143 a'da 400x büyütmede, 6.143 b'de 1000x büyütmede ve 6.143 c'de 1000x büyütmede TBC sistemine ait ara yüzey SEM görüntüleri mevcuttur. 32 saatlik test sonrasında kolonsal boşluklardan sızan CMAS camsı yapısı çift tabakalı sistemde hem üst tabaka olan LZ seramik kaplamasını hemde alt tabakadaki YSZ tabakasını farklı bölgeleriden oluşan çatlakların birleşmesiyle oldukça büyük hasara uğratmıştır. İlk olarak TBC üst kısmına sinterlenen camsı yapı ilerleyen test sürecinde

kolonlar arası boşluklardan ve gözeneklerden sızarak kaplama sistemi ile reaksiyona girmiştir. İlk 4 saatlik izotermal test görüntülerinde dahi üst yüzeyde sinterlenmiş bir şekilde görülen camsı yapı her test sonrasında TBC sistemine biraz daha fazla hasara uğratmaya başladığı düşünülmektedir.





(b)



(c)

Şekil 6.143. 1225 °C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsü (a) 400x büyütme, (b) 1000x büyütme ve (c) 1000x büyütme.

Şekil 6.144'te 32 saat boyunca izotermal CMAS testine maruz kalan YSZ/LZ seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ait elementel haritalama analizi verilmiştir. TBC sisteminin en az hasara uğrayan kısmından gerçekleştirilen elementel haritalama analizinde bağ kaplama tabakası ile üst kaplama arasında meydana gelen TGO tabakası geniş bir alanını oluşturmaktadır. Analizde üst kaplama tabakası içeriği olan lantanyum, zirkonyum, yitrium ve oksijen elementleri TGO tabakası üzerinde meydana gelen çatlağın üst kısımlarında görülmüştür. Yapılan analizde görüntü üzerinde camsı CMAS yapısı içerisindeki kalsiyum, magnezyum, siliyum ve alüminyum elementleri de çatlak üst kısmında ve TGO tabakasına yakın bölgelerde yaygın olarak bulunmaktadır. Analizde yer alan TGO tabakasının içeriği genellikle alüminyum oksit olan alümina tabakasından oluşması gerekirken, bu bölgede özellikle bağ kaplama elementlerinden kobalt, krom, nikel ve demire yoğun bir şekilde rastlanmış olması bağ kaplamadaki elementlerin yüksek sıcaklığın etkisiyle bu yapıya doğru difuze olduğunlu göstermektedir. Sistem içerisinde yüksek sıcaklığın etkisiyle ergiyen camsı yapı çatlak oluşumuna katkı sağlayarak oluşan çatlakların kolonsal boşluklarla birleşmesi neticesinde seramik üst kaplama malzemeleri YSZ ve LZ tabakaları genellikle orta kısımlarından atmaya başlamıştır. Çatlak oluşumları sadece üst katmandan başlamadığı, TGO tabakasının üzerinden de çatlak başlagıçlarının olduğunun görülmesi hasar mekanizmasının ilerlemesi ve büyümesinde çok rahat bir sekilde etkisi olduğu düsündürmüştür. TBC sisteminde bağ kaplama ve üst kaplama ara yüzeyinde meydana gelen TGO tabakasına yakın kısımlarda da ilerleyen test sürelerinde çatlak oluşumu ve büyümesi görülmüş ve bu ilerleyen çatlaklar sitemdeki kolonsal boşluklarla birlemiştir. TBC ara yüzeyeyindeki kolonsal boşlukların çatlaklarla birleştiği kısımlarda ve çevresinde ergimiş camsı CMAS yapısının etkiside mevcuttur. Testin oldukça yüksek sıcaklıklta, atmosfere açık koşullarda ve CMAS korozyon tozları eşliğinde gerçekleşmesi TBC sistemlerinde meydana gelen diğer önemli hsar mekanizması olan yüksek sıcaklık oksidasyonun da bu test üzerinde etkisi olabileceğini akla getirmiştir. Bu düşüncenin doğruluğu ise gerçekleştirilmiş olan elementel haritalama analizindeki TGO tabakasına yakın olan bölgelerdeki bağ kaplama elementlerinin yoğun bir şekilde belirmesidir. TGO tabakasının içeriğindeki elementlerin artması tabakanın kalınlaşmasına neden olduğu için kaplamanın hasar uğramasına artı bir katkı sağlamıştır.



Şekil 6.144. 1225 ° C'de 32 saat izotermal CMAS testi sonrası YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait kesit görüntüsünden elde edilen elementel haritalama analizi sonucu.

Şekil 6.145'te YSZ/LZ çift tabakalı seramik üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait XRD analizi sonuçları verilmiştir. Her 4 saatlik izotermal CMAS testinden sonra elde edilen XRD sonuçları karşılaştırmalı olarak eklemiştir. Analizde korozyona maruz bırakılmamış YSZ/LZ çift tabakalı TBC numunesi ve 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 ve 32 saat boyunca atmosfere açık koşullarda yaklaşık olarak 1225 °C'de izotermal CMAS testine tabi tutulan YSZ/LZ çift tabakalı TBC numunelerine ait sonuçlar mevcuttur.

XRD analizi üst yüzeyden gerçekleştiği için en üst tabaka ise LZ malzemesi olduğundan CMAS izotermal korozyonu öncesinde yapı tamamen proklor yapıda ve stabildir. Korozyon testlerinin ardından gerçekleştirilen analizlerde La-apatite, gehlenite, baghdadite, c-La₂Zr₂O₇ ve Ca₂Al₂Si₂O₈ faz yapıları oluşmaya başlamıştır. Vermikülit korozyon tozlarının içeriğinde bulunan kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve silisyum gibi elementler bu faz yapılarının oluşumuna katkıda bulunmuştur. Testlerin çok yüksek sıcaklıklarda ve atmosfere açık koşullarda gerçekleşmesi TBC sisteminin hasara uğramasına katkıda bulunduğu da düşünülmektedir.



Şekil 6.145. YSZ/LZ içerikli TBC sistemine ait izotermal CMAS korozyonu öncesi ve CMAS korozyon sonrası XRD sonuçları.

6.5. TBC SİSTEMLERİNİN SICAK KOROZYON TESTİ SONRASI TGO BÜYÜME DAVRANIŞLARI, POROZİTE İÇERİKLERİ VE SİNTERLEŞME ETKİSİ

Farklı seramik üst kaplama içeriklerine sahip CGDS yöntemiyle bağ kaplamaları ve EB-PVD yöntemiyle üst kaplamaları üretilen TBC sistemlerinin sıcak korozyon testleri sonucunda mikroyapısal karakterizasyonları yapılmış TGO büyüme davranışları, porozite içerikleri ve sinterleşme etkisi değerlendirilmiştir. TBC sistemlerinin üst kaplama ve bağ kaplama ara yüzeylerinde, 1000 °C sıcaklıkta atmosfere açık koşullarda gerçekleştirilen sıcak korozyon deneyleri sonucunda TGO tabakasının kaplama ara yüzeyinde oluştuğu görülmüştür. Oluşan TGO tabakasının ara yüzey boyunca mevcut olduğu ve esas yapısının Al₂O₃ olduğu gerçekleştirilmiş olan elementel haritalama analizlerinden anlaşılmıştır. TGO tabakasının oluşma nedeni ise, yüksek sıcaklıklarda atmosfer ortamından gelen oksijenin üst kaplamayı geçerek bağ kaplamada mevcut olan elementlerle oluşturduğu reaksiyonlardır. 5'er saatlik çevrimli sıcak korozyon testleri sonucunda farklı çevrim sürelerine dayanabilen TBC sistemlerinin TGO kalınlıkları Çizelge 6.7' de ve elde edilen verilere göre çizilmiş olan grafik ise, Şekil 6.146'da verilmiştir.

TBC numunesi	TGO kalınlıkları (μm)
YSZ (25 saat)	7,560±2,83
GZ (15 saat)	3,760±1
YSZ/GZ (30 saat)	7,272±3
LZ (20 saat)	5,70±2
YSZ/LZ (35 saat)	7,163±1,5

Çizelge 6.7. TBC sistemlerine ait sıcak korozyon sonrası TGO kalınlık değeleri.

Testler sonrasında oluşan TGO yapılarının tüm TBC yüzeyinde homojen olarak oluşmadığı görülmüş ve bu sebepten dolayı ölçülen değerler TBC sistemlerinde hasara uğramadan kalan bölgelerden alınan değerlerin ortalaması hesaplanarak bulunmuştur. Test sürelerinin artmasıyla paralel olarak TGO tabakalarının kalınlıklarında da artış olduğu 15 saatlik sıcak korozyona maruz kalan GZ sistemi ile YSZ/LZ sisteminde oluşan TGO kalınları farkından görülmektedir. Elementel haritalama analizlerinde ara yüzeyde mevcut olan TGO tabakasının koyu siyah renkli bölgesi Al içeriğince zengin iken daha açık renkli kısımlarda ise, bağ kaplamada bulunan diğer elementlerin bulunduğu görülmüş ve bu kısımların yüksek sıcaklıklarda atmosferden gelen oksijenle reaksiyon oluşturarak karşık oksitleri meydana getirdiği anlaşılmıştır.



Şekil 6.146. TBC sistemlerine ait sıcak korozyon sonrası TGO kalınlık değerlerini gösteren grafik.

Farklı çevrim sürelerinde sıcak korozyon testlerine maruz bırakılan TBC'lerin seramik üst kaplama yapılarındaki sinterleşme etkisinin gözlemlenmesi amacıyla imaj-j görüntü analiz programında her numune için 5 farklı bölgeden alınan sonuçların ortalaması neticesinde porozite içerikleri tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.8'de ve elde edilen verilere göre çizilen grafik Şekil 6.147'de verilmiştir.

TBC numuneleri	Korozyon öncesi %porozite	Korozyon sonrası %porozite
YSZ (25 saat)	1,7±0,3	0,919±0,2
GZ (15 saat)	2±0,1	1,437±0,127
YSZ/GZ(YSZ kısmı) (30 saat)	2±0,2	0,885±0,759
YSZ/GZ(GZ kısmı) (30 saat)	1,8±0,15	0,953±0,192
LZ (20 saat)	2,33±0,2	1,2±0,481
YSZ/LZ(YSZ kısmı) (35 saat)	2±0,3	1,1±0,284
YSZ/LZ(LZ kısmı) (35 saat)	1,85±0,1	0,9±0,215

Çizelge 6.8. TBC sistemlerinin sıcak korozyon testi öncesi ve sonrası %porozite değerleri.



Şekil 6.147. TBC sistemlerinin sıcak korozyon öncesi ve sonrası %porozite değişim değerlerini gösteren grafik.

1000 °C'de 5'er saatlik çevrim sürelerinde gerçekleştirilen sıcak korozyon testleri sonrasında YSZ TBC sisteminden 25, GZ TBC sisteminden 15, YSZ/GZ TBC sisteminden 30, LZ TBC sisteminden 20 ve YSZ/LZ TBC sisteminden 35 saat sonunda elde edilen arayüzey SEM görüntülerinden porozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen analiz neticesinde TBC sistemlerine ait üst kaplamaların porozite değerleri %2,33-0,885 arasında değiştiği görülmüştür. TBC sistemlerinde artan korozyon süresine bağlı olarak %porozite değerlerinde azalmalar olduğu görülmüştür. Sıcak korozyon testlerinin ardından porozite değerlerindeki en çok azalma miktarının çevrimlere en çok dayanan sistemler olan çift tabakalı YSZ/LZ ve YSZ/GZ sistemlerinde olduğu görülmüştür. 15 saat ve 20 saatlik çevrimlere dayanabilen tek tabakalı LZ ve GZ sistemlerindeki azalma miktarı ise oldukça düşüktür. Tek tabakalı YSZ tabakalarının kıyaslaması gerçekleştirildiğinde, 25 saat ve 35 saat arasında gerçekleştirilen korozyon süreçlerinde artan korozyon sürecinin porozite miktarına olan etkisi daha net bir şekilde görülmektedir.

TBC sistemlerinde çevrimli sıcak korozyon testleri sonrasında seramik üst kaplamalara ait sertlik değerleri mikro sertlik ölçme cihazı yardımıyla ölçülerek korozyon öncesinde ve korozyon sonrasında üst kaplamalarda meydana gelen sertlik değişimleri değerlendirilmiştir. Tüm TBC sistemlerinde artan korozyon süresine bağlı olarak sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir. Sertlik ölçümleri sonrasında elde edilen sonuçlar Çizelge 6.9'da elde edilen sonuçlara göre çizilmiş olan grafik ise Şekil 6.148'de verilmiştir.

TBC numuneleri	Korozyon öncesi sertlik değerleri (Hv)	Korozyon sonrası sertlik değerleri (Hv)	
YSZ (25 saat)	662,8±60	858,6±96	
GZ (15 saat)	458,9±50	562,4±43	
YSZ/GZ(YSZ k1sm1) (30 saat)	662,8±45	955,4±74	
YSZ/GZ(GZ kısmı) (30 saat)	458,9±45	820±75	
LZ (20 saat)	351,8±40	544,4±90	
YSZ/LZ(YSZ k1sm1) (35 saat)	662,8±50	967,8±58	
YSZ/LZ(LZ kısmı) (35 saat)	351,8±45	669±83	

Çizelge 6.9. TBC sistemlerinin sıcak korozyon testi öncesi ve sonrası mikrosertlik değerleri.



Şekil 6.148. TBC sistemlerinin sıcak korozyon öncesi ve sonrası mikrosertlik değerlerini gösteren grafik.

Sıcak korozyon çevrimlerinin ardından TBC sistemlerinde sinterleşme sonucunda üst kaplamalardaki sertlik değerleri artan korozyon sürecine bağlı olarak artış göstermiştir. Bu artış üst kaplamalardaki porozite miktarının azalması ve kaplamanın artan yoğunluğuna bağlı olarak meydana gelmektedir. Sinterleşme etkisiyle tüm TBC sistemlerinde porozite miktarı azalmış ve sertlik değerleri artmıştır. Bu sebepten dolayı TBC sistemleri daha rijit hale gelerek deformasyon kabiliyetlerini kaybetmişlerdir. Sinterleşme etkisi kaplamaların hasara uğrasında önemli bir etkendir. Literatürde mevcut olan çalışmalarda da benzer sonuçlar görülmüştür [4].

6.6. TBC SİSTEMLERİNİN CMAS KOROZYON TESTİ SONRASI TGO BÜYÜME DAVRANIŞLARI, POROZİTE İÇERİKLERİ VE SİNTERLEŞME ETKİSİ

1225 °C sıcaklıkta atmosfer koşullarına açık bir şekilde gerçekleştirilen izotermal CMAS korozyon testleri sonrasında tüm TBC sistemlerinin bağ kaplama ve üst kaplama arayüzeyinde alüminyumca zengin TGO tabakası oluşumu meydana gelmiştir. Atmosfer ortamından gelen oksijen elementleri yüksek sıcaklıklarda seramik üst kaplamadan iç kısımlara doğru nüfuz ederek bağ kaplama yapısı içerisindeki elementlerle reaksiyonlar oluşturmuştur. Reaksiyonlar neticesinde oluşan TGO tabakaları her TBC sisteminde farklı boyutlarda ve farklı dağılımlarda ancak tüm TBC arayüzeyi boyunca oluşmuştur. Yüksek sıcaklıklarda ergiyen CMAS camsı yapısının da etkisiyle TBC sistemlerinde TGO dağılımları homojenlik göstermemiştir. Korozyon testlerinin ardından genellikle TGO tabakalarında ayrılmalar meydana gelmiş ve bunun neticesinde TGO ölçümleri için arayüzeyin en hasarsız bölgeleri tercih edilmiştir. Her TBC numunesinin ara yüzeyinin farklı farklı bölgelerinden gerçekleştirilen 20 adet TGO ölçümünün ortalaması alınarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ölçüm sonuçları Çizelge 6.10 ve elde edilen sonuçlara göre çizilmiş grafik Şekil 6.149'da verilmiştir. 16 saatlik izotermal CMAS testleri sonrasında GZ içeriğine sahip TBC sistemleri ve 20 saatlik izotermal CMAS testleri sonrası LZ içeriğine sahip TBC sistemlerinde üst kaplama yapıları tamamen hasara uğradığından dolayı TGO ölçümleri gerçekleştirlememiştir. YSZ sistemleri ve çift tabakalı YSZ/GZ ve YSZ/LZ sistemlerinden 32 saate kadar görüntü analizi yapılabildiğinden dolayı TGO ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tüm TBC sistemlerinde

artan CMAS korozyon sürecine bağlı olarak TGO ölçümlerinde artış gözlenmiştir. Meydana gelen bu artışlar her sistem için farklılık göstermiştir.

CMAS süresi	YSZ	GZ	LZ	YSZ/GZ	YSZ/LZ
4 saat	3,88±0,5	2,95±0,3	3,69±0,3	4,85±0,6	4,146±0,6
8 saat	4,47±0,6	3,88±0,3	4,639±0,6	5,633±0,8	4,419±0,6
12 saat	5,94±1	4,85±0,6	5,055±1	6,336±1,2	4,534±0,6
16 saat	6,76±1,1	6,79±1	5,669±0,9	6,879±1	5,22±1
20 saat	7,78±1,3	-	6,358±0,9	6,916±1	6,353±1
24 Saat	7,954±1,2	-	-	7,054±1,5	6,614±1,1
28 saat	7,988±1,4	-	-	7,272±1,4	7,673±1,3
32 saat	8,373±1,3	-	-	7,99±1,3	7,78±1,5

Çizelge 6.10. TBC sistemlerinin CMAS korozyon testleri sonrası TGO kalınlık değerleri.



Şekil 6.149. TBC sistemlerinin CMAS korozyon testleri sonrası TGO kalınlıklarındaki değişimi gösteren grafik.

1225 °C sıcaklıkta 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 ve 32 saat boyunca gerçekleştirilen izotermal CMAS korozyon testleri sonrası YSZ, GZ, LZ, YSZ/GZ ve YSZ/LZ içeriklerine sahip seramik üst kaplama yapılarındaki sinterleşme etkisinin gözlemlenmesi amacıyla imaj-j görüntü analiz programında her numune için 5 farklı bölgeden alınan sonuçların ortalaması neticesinde porozite içerikleri tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 6.7'de ve Şekil 6.146'da verilmiştir.

	YSZ	GZ	YSZ/GZ	YSZ/GZ	LZ	YSZ/LZ	YSZ/LZ
			(YSZ	(GZ		(YSZ	(LZ
			kısmı)	kısmı)		kısmı)	kısmı)
Korozyon	1,7±0,3	2±0,3	2±0,3	1,8±0,3	2,33±0,3	2±0,3	1,85±0,3
öncesi							
4 saat	1,51±0,3	1,84±0,3	1,8±0,3	1,67±0,3	2,19±0,3	1,84±0,3	1,69±0,3
8 saat	1,37±0,3	1,63±0,3	1,64±0,3	1,54±0,3	1,99±0,3	1,61±0,3	1,51±0,3
12 saat	1,24±0,29	1,28±0,29	1,52±0,29	1,28±0,29	1,72±0,29	1,51±0,29	1,37±0,29
16 saat	1,02±0,27	1,13±0,27	1,43±0,27	0,97±0,27	1,51±0,27	1,41±0,27	1,32±0,27
20 saat	0,96±0,25	-	1,29±0,25	0,72±0,25	1,31±0,25	1,17±0,25	0,64±0,25
24 saat	0,83±0,25	-	0,86±0,25	0,56±0,25	-	0,89±0,25	0,53±0,25
28 saat	0,74±0,22	-	0,68±0,22	0,44±0,22	-	0,7±0,22	0,45±0,22
32 saat	0,67±0,20	-	0,52±0,20	0,32±0,20	-	0,55±0,20	0,38±0,20

Çizelge 6.11. TBC sistemlerinin CMAS korozyon testi sonrası %porozite değişim değerleri.



Şekil 6.150. TBC sistemlerinin üretim CMAS korozyon testi öncesi ve sonrası porozite yüzdelerindeki değişimini gösteren grafik.

EB-PVD yöntemiyle üretilen seramik üst kaplamalar, üretim sonrasında ortalama %1,7-2,33 oranları arasında porozite içermekteyken, 1225 °C'de gerçekleştirilen CMAS korozyon testleri sonrasında artan test süreleriyle birlikte porozite miktarının azaldığı belirlenmiştir. Tekli YSZ sistemi ile çift tabakalı sistemlerde bulunan YSZ seramik katmanının poroziteleri, ilk 16 saatlik test sürelerine kadar tekli GZ sistemi ile çift tabakalı YSZ/GZ sistemine ait GZ katmanın porozitesi ve ilk 20 saatlik test sürelerine kadar tekli LZ sistemi ile çift tabakalı YSZ/LZ sistemine ait LZ katmanın porozite değeleri birbirlerine benzerlik göstermektedir. 16 saatlik testler sonrasında tekli GZ sistemine ve 20 saatlik testler sonrasında tekli LZ sistemine ait üst kaplamalar TBC sisteminin üst kısıma sinterlenen CMAS camsı yapısı ile birlikte TBC sistemlerinden ayrıldığından bu katmanlara ait porozite değerleri ölçülemediği için çizelge ve grafik üzerinde yer almamıştır. Artan test süreleri ile birlikte oluşan bu etki mikroyapılar üzerinde de değişimlere sebebiyet oluşturmuştur. İlerleyen korozyon süreçlerinde üst kaplamalarda bulunan kolonsal boşluklar ve gözle görünür poroziteler sinterleşme etkisi sonucunda kapanmış yapı içerisinde bulunan ufak çatlak yapılarında ise iyileşmeler oluşmuştur.

YSZ, GZ, LZ, YSZ/GZ ve YSZ/LZ TBC sistemlerinin artan test sürelerine bağlı olarak seramik üst kaplamalarının sertlik değerleri Çizelge 6.8'de ve süreye bağlı çizilmiş grafiği de Şekil 6.147'de verilmiştir. 1225 °C'de gerçekleştirilen CMAS testleri sonrasında sinterleşme etkisiyle seramik kaplamalardaki sertlik değerleri artan zamana bağlı olarak artış göstermiştir. Bu durum üst kaplamalardaki porozite miktarının azalması ve artan yoğunluğuna bağlı olarak gerçekleşmektedir. Sinterleşme etkisi sonucunda kaplamaların sertlik değerlerinin artmasıyla beraber kaplamalar daha rijit olmakta ve deformasyon kabiliyetleri de azalmaktadır. 16 saatlik test sonrasında GZ içerikli ve 20 saatlik test sonrasında LZ içerikli TBC sistemlerinin üst kaplamaları

Çizelge 6.12. TBC sistemlerinin CMAS korozyon testi sonrası mikrosertlik değişim değerleri.

	YSZ	GZ	YSZ/GZ	YSZ/GZ	LZ	YSZ/LZ	YSZ/LZ
			(YSZ	(GZ		(YSZ	(LZ
			kısmı)	kısmı)		kısmı)	kısmı)
4 saat	939±20	576,4±20	990,2±20	590,2±20	414,2±20	843,6±20	497,8±20
8 saat	958,2±20	650,6±20	997,8±20	611,4±20	437±20	868,8±20	508,4±20
12	965±20	668,2±20	1003,2±20	632,8±20	493±20	973,6±20	538,8±20
saat							
16	973,8±30	701,6±30	1010,8±30	657,6±30	495,2±30	981,6±30	605,4±30
saat							
20	983,6±30	-	1014±30	708,2±30	696,2±30	1002,8±30	758,8±30
saat							
24	998,2±40	-	1045±40	717±40	-	1009±40	765±40
saat							
28	1001,6±40	-	1048,8±40	739,8±40	-	1075±40	778,4±40
saat							
32	1004,8±50	-	1063,2±50	787,6±50	-	1140,6±50	832,2±50
saat							



Şekil 6.151. TBC sistemlerinin CMAS korozyon testi sonrası mikrosertlik değerlerini gösteren grafik.

A.C. Karaoğlanlı'nın [4] HVOF, APS ve CGDS yöntemleriyle bağ ve APS yöntemiyle YSZ üst kaplamalarını biriktirdiği TBC sistemlerinin 1000, 1100 ve 1200 °C' de 8, 24, 50 ve 100 saatlerde gerçekleştirmiş olduğu tez çalışmasında da bu etkiyi destekler sonuçlar bulunmuştur.

6.7. EB-PVD YÖNTEMİYLE SERAMİK ÜST KAPLAMALARI ÜRETİLMİŞ TBC SİSTEMLERİNİN SICAK KOROZYON DAVRANIŞLARININ KARŞILAŞTIRMALI OLARAK TARTIŞILMASI

CGDS yöntemiyle üretilmiş olan CoNiCrAlY içerikli metalik bağ kaplamalar, düşük porozite ve oksit içeriğine, uniform ve yoğun bir mikroyapıya sahiptir. Literatürde daha önce yapılmış olan çalışmalarda da CoNiCrAlY içeriğine sahip CGDS tekniği kullanılarak üretilen kaplamaların benzer yapısal özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir [38,146,147]. Mükemmel ısı yalıtım özelliğine sahip olan TBC sistemlerinde EB-PVD'nin depolanması esnasında dönüş hızı, oda basıncı, alt tabakanın sıcaklığı veya yoğunlaşma gibi parametreler üst kaplamanın gözenekliliğini etkiler [38]. Üst kaplama yapısında kolonlar arası boşluk dışında herhangi bir gözenek veya boşluk genel itibariyle görülmez. EB-PVD yöntemiyle üretilen TBC sisteminin, kolonsal olarak büyüyen, yoğun ve çatlak içermeyen yapısı, sıcak korozyon hasarlarında ergimiş tuzların yapı içerisine sızmasını engeller ve hasar mekanizmasının etkisini azaltır [38,148]. Tez çalışmasının bu kısmında nikel esaslı süper alaşım altlık malzeme üzerine CGDS yöntemiyle CoNiCrAlY içeriğine sahip bağ kaplamaları üretilen numunelere YSZ, GZ, LZ, YSZ/GZ ve YSZ/LZ gibi farklı içeriklere sahip seramik üst kaplamaları EB-PVD yöntemiyle biriktirilerek mükemmel uyum gösteren TBC sistemleri oluşturulmuştur. Oluşturulan bu TBC sistemleri atmosfere açık koşullarda %45 Na₂SO₄ ve %55 V₂O₅ toz karışımı eşliğinde yaklaşık olarak 1000 °C'de 5'er saatlik çevrimli sıcak korozyon testlerine tabi tutulmuşlardır. Her çevrimden sonra üst yüzeyi incelenelerek numune yüzeylerine tekrar toz ilave edilmiş ve ardından testlere devam edilerek malzeme yüzeyinde %40'lık hasar oluştuğunda testler sonlandırılmıştır. Testler sonrasında YSZ TBC numunesi 25 saat, GZ TBC numunesi 15 saat, YSZ/GZ TBC numunesi 30 saat, LZ TBC numunesi 20 saat ve YSZ/LZ TBC numunesi 35 saat boyunca çevrimli sıcak korozyon testlerine dayanabilmişlerdir. Sıcak korozyon olayında TBC'ler yüksek sıcaklıklarda daha önceden verilmiş olan eşitler eşliğinde reaksiyonlar oluşturarak hasara uğramaktadır. Her bir numune farklı reaksiyonlar eşliğinde hasar oluşturuken bu çalışmada toplam 11 farklı sıcak korozyon mekanizmasını yöneten denklem oluşmuştur. Yaklaşık olarak 600 °C ile 800 °C derece civarlarında Na₂SO₄ ve V₂O₅ sıcak korozyon tuzlarının ergimesi ve önce birbiriyle daha sonra ise TBC'lerin üst kaplamalarıyla oluşturdukları reaksiyonlar eşliğinde sıcak korozyon hasar mekanizması ilerlemektedir.

Tamamen tetragonal faz yapısında ve stabil olan YSZ seramik içerikli üst kaplamaya sahip TBC sisteminde 5'er saatlik sıcak korozyon testlerinin ardından üst yapıda monoklinik zirkonya ve YVO₄ sıcak korozyon ürünleri oluşmaya başlamıştır. Gerçekleştirilmiş olan elementel haritalama analizi, üst yüzeyden elde edilen SEM görüntüleri, EDS analizleri ve XRD analizleri TBC sisteminde meydana gelen faz yapılarının m-ZrO₂ ve YVO₄ faz yapıları olduğunu göstermektedir. Daha önceden belirtilmiş olan eşitlik 6.1 de sıcak korozyon tozları, Na₂SO₄ ve V₂O₅, reaksiyon sıcaklığının yükselmesiyle birlikte birbiri ile reaksiyona girerek sistem içerisinde yaklaşık 800 °C'de NaVO₃ ergimiş tuzunu ve SO₃ gazını oluştururlar. Oluşan SO₃ gazı yapı içerisinden uçarak ayrılırken NaVO₃ tuzu eşitlik 6.2'de belirtildiği gibi tetragonal zirkonya faz yapısına sahip olan TBC sisteminin üst kaplamasıyla etkileşime girmiştir. Kaplama üst yüzeyinde uzun çubuksu yapılar olan YVO₄ ve m-ZrO₂ oluşmuştur. Buna benzer şekilde daha önce çalışılmış olan bazı çalışmalarda da oldukça reaktif olan

Na₂VO₃ tuzu sistem içerisinde yüksek sıcaklıklarda atom hareketliliğini arttırdığını ve yitrium elementinin yapısındaki zirkonyanın dengesinin bozulmasına sebep olduğu görülmüştür. Ayrıca YSZ kafes yapısı içerisinde tükenen Y⁺³ latis içerisindeki sınır bölgelerinde YVO₄ çubuklarını oluştuğu, yüksek sıcaklıkta korozyon süresi arttıkça Y⁺³'ün tükendiği ve YVO₄ çubuklarının büyümesinin meydana geldiği anlaşılmıştır. Buna ek olarak, YSZ yapısı içerisindeki Y⁺³ iyonları zirkonyayı destabil hale getirdiği ve tetragonal yapıdan monoklinik yapıya dönüşmesini sağladığı, bu durumda yapı içerisinde %3-5 hacim genişlemesine yol açtığı ve kaplama yapısında soğuma esnasında çatlamalar ve dökülmeler meydana getirdiği görülmüştür [37,149–156].

HVOF yöntemiyle metalik CoNiCrAIY bağ kaplamasının üretildiği ve APS yöntemiyle YSZ/YSZ-%10 La₂O₃ çok katmanlı seramik üst kaplamasının biriktirildiği TBC sistemlerini kullanan Hossein ve arkadaşları [150] sıcak korozyon testlerini 880 °C'de gerçekleştirmişlerdir. Ağırlıkça %20 oranında V₂O₅ tozunun bulunduğu Na₂SO₄ ve V₂O₅ toz karışımlarının kulanıldığı 60, 120 ve 400 saatlik izotermal sıcak korozyon testlerinin ardından elde edilen sonuçlarda bu çalışmaya benzer şekilde sıcak korozyon ürünü olarak monoklinik zirkonya ve YVO₄ faz yapılarına rastlanılmıştır. Bu çalışmadan farklı olan bağ kaplama üretim tekniği ve üst kaplama üretim tekniği testler sonrasında oluşan faz yapılarını etkilememiştir. Testlerin çevrimli olmaması, bunun yerine izotermal olması ve testlerin gerçekleştirildiği sıcaklıkların sıcak korozyon tozlarının ergime sıcaklığına yakın değer olan 880 °C'de ve bu çalışmadakinden daha düşük sıcaklıkta olması TBC sistemlerinde meydana gelen hasar oluşumlarını azaltmıştır.

APS kaplamaların mikro yapısı, küçük gözeneklere sahip yüzey çatlakları içerir, bunun yanı sıra seramik üst kaplamada erimiş, yarı erimiş ve erimemiş parçacıklar gözlemlenebilir. Bu tür bir mikroyapı, düşük termal iletkenlik nedeniyle bağ katı sıcaklığını düşürebilir ve yüksek sıcaklık bileşenlerinin ömrünü uzatabilir [149–151]. Oksit ve porozite içeriğine sahip üst kaplamalar sıcaklık girişini düşürecektir ancak sıcak korozyon hasar mekanizmasında ergimiş tozların bağ kaplamaya ve altlığa geçişini ise, gözeneklerinin bol olmasından dolayı hızlandıracaktır. EB-PVD yönteminde ise, üst kaplama mikroyapısında kolonsal biriktirme, boşuksuz ve gözneksiz bir mikro yapı olduğundan ergimiş tuzların altlık ve bağ kaplamaya

238

ulaşması geçicektir. Benzer sonuçlar daha önce gerçekleştirmiş olduğumuz çalışmalarda da görülmüştür [2,37].

Habibi ve arkadaşlarının [157] 1050 °C sıcaklıkta gerçekleştirmiş olduğu benzer çalışmada da YSZ üst kaplamaya sahip APS yöntemiyle üretilmiş olan TBC sisteminin Na₂SO₄ ve V₂O₅ sıcak korozyon ergimiş tuzları eşliğinde çevrimli sıcak korozyon testlerinde de YVO₄ ve m-ZrO₂ sıcak korozyon ürünleri oluşmuştur. Şekil 6.23'te verilen üst kaplama yapısı içerisinde oluşan uzun çubuksu yapılar ilk 5 saatlik sıcak korozyon çevriminin ardından ince ve uzun bir şekilde üst kaplama yapısı içerisinde yer alırken ilerleyen çevrimli sıcak korozyon sürecinde kısalmaya ve genişlemeye tıpkı yaprak görüntüsü oluşturmaya başlamıştır. Bu oluşan yapılardaki değişimin nedeni ise üst kaplama yapısı içerisinde stabizatör olarak görev yapan Y₂O₃ bileşiğinin ilerleyen korozyon sürecinde yapı içerisinde tükenmeye başlamasından kaynaklanmaktadır [38]. Her 5 saatlik çevrimde sıcak korozyon ergimiş tozlarının numune yüzeyine tekrar eklenmesi eşitlik 6.1'de meydana gelen reaksiyonların devam etmesini sağlarken eşitlik 6.2'de reaksiyona giren ürünlerinden olan tetragonal zirkonya miktarı kaplama içerisinde azalmaya başladığı için yapı içerisinde oluşan YVO4 miktarında çok fazla bir değişme gözlenmemektedir. Bu çalışmada üst yüzeyden elde edilen SEM görüntülerinde mevcut olan uzun çubuksu yapılar daha önceden gerçekleştirilmiş olan çalışamalarda da görülmüştür. Tek tabakalı YSZ TBC'lerin yüzey mikroyapıları, korozyon sonrası tüm yüzeyi kaplayan m-ZrO₂ ile birlikte çubuk benzeri YVO4 kristallerinin oluşumunu ortaya koyar [146,152,158– 161].

Ahmadi ve diğerleri [162] bizim çalışmamıza benzer toz oranları olan ağırlıkça %55 V₂O₅ ve %45 Na₂SO₄ sıcak korozyon tozları kullanarak yaklaşık 1000 °C'de YSZ+Al₂O₃ kompozit üst kaplamaya sahip TBC sistemleri ve bu sisteme ek olarak lazer glading yöntemiyle sırlanmış TBC sistemleri üzerinde sıcak korozyon testleri gerçekleştirmişlerdir. Altlık malzeme olarak Inconel-718 nikel esaslı süper alaşım malzemenin kullanıldığı çalışmada bağ kaplama olarak Ni-22Cr-10Al-1Y içeriğine sahip MCrAlY metalik bağ kaplamalar APS yöntemi kullanılarak altlık yüzeyine püskürtülmüştür. Sonuçlar, her iki kaplamanın da benzer sıcak korozyon Y_2O_3 ile sıcak korozyon ergimiş tuzlarıyla reaksiyona girerek YVO₄ yapısını oluşturduğu görülmüştür. Bu reaksiyon oluşumu esnasında üst kaplama malzemesi olan YSZ'den Y₂O₃'ün ayrıldığı ve tetragonal-ZrO₂ fazının (t-ZrO₂) monoklinik-ZrO₂ fazına (m-ZrO₂) dönüşerek YVO₄ üretimine yol açtığı belirtilmiştir. Yüksek scaklıklarda geçekleşen bu faz dönüşümlerinin ardından ise, TBC sisteminin soğuması esnasında %3-5 hacim genleşmesi meydana geldiği ve hacim değişiminin sistem içerisinde çatlamalara ve bozulmalara yol açtığı görülmüşür. Bu benzer mekanizma gerçekleştirmiş olduğumuz tez çalışmasında da görülmüştür. Bizim çalışmammızdan farklı olarak bu çalışmada, bulgular, kaplamaların destabilizasyon kısımlarını karşılaştırarak, m-ZrO₂ bölümlerinin içeriğinin, APS kaplamada %80'den lazer glading sırlı YSZ + Al₂O₃ kaplamada %47'ye düştüğünü ve bu da lazer sırlama işleminde sıcak korozyon direncinin iki kat arttığını göstermiştir. Erimiş tuz ve zirkonyum stabilizatörü arasındaki reaksiyonun azaltılması, yüzey pürüzlülüğünün azalması ve lazer sırlama işlemiyle kazanılan belirli bir reaktif yüzeyin sonucu olduğu gerçekleştirlen çalımada görülmüştür.

Bu tez çalışmasından farklı olarak Marple ve diğerlerinin [163], gerçekleştirmiş olduğu çalışmada, Inconel-625 nikel esalı süper alaşım altlık malzeme üzerine yaklaşık olarak 150 µm boyutunda NiCrAlY metalik bağ kaplama APS yöntemiyle kaplanmış ve üzerine yine APS yöntemiyle yaklaşık olarak 250 µm boyutunda YSZ ve CaSiO₄ seramik üst kaplamaları biriktirilmiştir. Üretimleri tamamlanan kaplamalar 1000 °C'de vanadyum penta oksit eşliğinde, 900 °C ve 1000 °C'de sülfür içeren bileşikler eşliğinde sıcak korozyon testlerine tabi tutulmuşlardır. Sıcak korozyon testlerinden sonra numuneler, bu testlerin mikroyapı ve bileşim üzerindeki etkilerini belirlemek için taramalı elektron mikroskopisi ve X-ışını kırınım analizi ile karakterize edilmiştir. Bizim gerçekleştirmiş olduğumuz çalışmadan farklı olarak bu çalışmada sıcak korozyon tozları karışım şeklinde değil ayrı ayrı TBC'ler üzerine etkimiştir. Böylece vanadyum içerikli ve sülfür içerikli bileşiklerin TBC üzerindeki etkileride birbirinden ayrı bir şekilde değerlendirilmiştir. Testler sonucunda, V₂O₅ ile reaksiyonların YSZ içerikli kaplamanın stabilitesini bozan monoklinik zirkonya ve YVO₄ faz dönüşümülerine yol açtığını göstermiştir. Benzer sonuçlar bizim gerçekleştirmiş olduğumuz tez çalışmada da görülmüştür. Kalsiyum silikat için ise, V_2O_5 ile reaksiyonları daha sınırlı ve daha az hasara uğratıcı olmuştur, böylece

kaplama vanadyum bileşikleri tarafından çok daha yavaş bozunmuştur. SOx ve sülfat tuzlarına yüksek sıcaklıkta maruz bırakılması, CaSO4 oluşumunu içeren bir reaksiyon yoluyla kalsiyum silikat kaplamaların hızla bozulmasına neden olmuştur. Benzer koşullar altında, YSZ kaplamalar çok daha az hasara uğramıştır. Vanadyum bileşiklerinin Y₂O₃ ile reaksiyonu ve daha sonra monoklinik zirkonya dönüşümü nedeniyle tetragonal fazdan monoklinik faza döüşmesi TBC sisteminde hasara neden olmaktadır. Bu nedenle, YSZ kullanırken, vanadyum bileşiklerini zararsız hale getirmek için çok düşük seviyelerde vanadyum içeren yakıtların kullanılması veya çalışma sıcaklıklarında katı halde kalan türler oluşturmak için reaksiyona giren maddelerin eklenmesi gibi yöntemlerin kullanılması gerekmektedir. Diğer taraftan ise, kalsiyum silikatın, vanadyum bileşikleri ile zararlı reaksiyonlara karşı YSZ'den daha dirençli olduğu anlaşılmıştır. Üst kaplama yapısı içerisinde, vanadyum ve kalsiyum reaksiyona girer ancak TBC sistemi bozunmadan kalır ve atlığa iyi bağlanır. Bu nedenle, TBC sistemlerinin kullanıldığı ortamlarda vanadyum bileşikleri daha yoğun ise, kalsiyum silikatın YSZ'den daha iyi bir TBC adayı olacaktır. Diğer taraftan, YSZ'nin kükürt bileşiklerine maruz bırakıldığında ise, özellikle 900 °C'de kaplama yapısı içerisinde çok fazla rekasiyon oluşmamıştır. Bu sebepten dolayı, kükürt bileşikleri tarafından saldırıya karşı direnç birincil endişe olduğı durumlarda, YSZ kaplama CaSiO4'ten daha üstün koruma sağlayacağı anlaşılmıştır.

Mohan ve diğerleri [164] APS yöntemiyle üretilen bakır altlık üzerine kapladıkları YSZ kaplama üzerinde yaklaşık olarak 1200 °C'de vanadyum pentoksit (V₂O₅), fosfor pentoksit (P₂O₅) ve sodyum sülfat (Na₂SO₄) tuz karışımları eşliğinde sıcak korozyon testleri gerçekleştirmişlerdir. Testler sonrasında yapı içerisindeki faz dönüşümleri ve mikroyapı gelişimi X ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskopisi ve transmisyon elektron mikroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Erimiş V₂O₅, 747 °C'nin altındaki sıcaklıklarda YSZ ile reaksiyona girerek zirkonyum pirovanadat (ZrV₂O₇) ve itriyum vanadat (YVO₄) oluşturmuştur. Ayrıca yapı içerisindeki Y₂O₃ stabizatörünün tükenmesinin ardından tetragonal fazda olan zirkonya monoklinik faza dönüşmüştür. Na₂SO₄ ve V₂O₅ tuz karışımları eşliğinde gerçekleştirilen testlerde ise Na₂SO₄ tuzunun tek başına YSZ üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüş ancak V₂O₅ ile 610 °C gibi düşük sıcaklıklarda sodyum metavanadat (NaVO₃) oluşturarak YSZ ile raksiyon oluşturduğu ve YVO₄ oluşuma katkı sağladığı anlaşılmıştır. Benzer sonuçlar bizim gerçekleştirmiş olduğumuz çalımada görülmüştür. Bizim çalışmamızdan farklı olarak, P₂O₅ eşliğinde gerçekleştirilen sıcak korozyon testlerinde ise, YSZ yapısı içerisinde pirofosfat (ZrP₂O₇) oluşumu ile APS YSZ ile reaksiyona girdiği bulunmuştur.

Sıcak korozon testlerinden önce proklor ve florit faz yapısında tamamen stabil olarak bulunan üst seramik kaplaması GZ olan TBC sisteminde 5'er saatlik sıcak korozyon testlerinin ardından üst yapıda monoklinik zirkonya ve GdVO4 sıcak korozyon ürünleri oluşmaya başlamıştır. Yüksek sıcaklıklarda, YSZ üst kaplamaya sahip TBC sisteminde de meydana gelen ergimiş tuzların birbiri ile reaksiyonuna ek olarak bu TBC sisteminde sıcak korozyon mekanizması eşitlik 6.4 ve 6.5 ile devam etmektedir. Eşitlik 6.1 soncunda oluşan NaVO₃ ergimiş tuzu stabil haldeki GZ üst kaplamayla etkileşime girerek uzun çubuksu yapılara sahip GdVO4 faz yapısını ve monoklinik zirkoya faz yapısını oluşturmaktadır. Bu oluşan reaksiyonlarla eş zamanlı olarak korozyon tuzları içerisindeki ergimiş V2O5 eşitlik 6.6 ve 6.7'de ki gibi GZ üst kaplamayla reaksiyon oluşturarak kaplamanın hasara uğramasını sağlamıştır. Bu reaksiyon neticesinde GZ üst kaplama 5'er saatlik çevrimli sıcak korozyon testlerinde toplamda 15 saatlik teste maruz bırakılmış ve yaklaşık olarak numunede %40'lık hasar meydana geldiğinde testlere son verilmiştir. Şekil 6.7'de bulunan sıcak korozyon testlerinden önce GZ numunesine ait kesit görüntüsü ile 6.28'de sıcak korozyon testlerinden sonra elde edilen kesit görüntüleri kıyaslandığında TBC numunesinde meydana gelen dökülmeler ve üst kaplama yapısındaki kalınlık azalmaları görülmektedir. Sıcak korozyon testlerinden sonra ara yüzeyden elde edilen elementel haritalama analizinde ise, sıcak korozyon ergimiş tuzlarının izlerine rastlanılmış ve yapı içerisindeki fazlar XRD analizleri ile de desteklenerek belirlenmiştir. Kaplamanın hasara uğramasına değişen faz yapıları neden olmuştur. Benzer sonuçlar literatürde yapılmış olan benzer bir çalışmada da görülmüştür [157].

Wang ve Zhou'nun bu çalışmaya benzer bir çalışmasında [165], altlık malzeme olarak nikel esaslı süper alaşım olan DZ125 üzerine APS yöntemiyle NiCrAlY metalik bağ kaplama üretmişlerdir. Üst kaplama olarak ise, nano yapılı %2 mol oranında Gd₂O₃-%4,5 mol oranında Y₂O₃-ZrO₂ (2GdYSZ) yani nano parçacıklı Gd katkılı YSZ üst kaplamayı yine APS yöntemiyle bağ kaplama üzerine biriktirmişlerdir. Bağ kaplama

242

ve üst kaplamalarının her ikisinin de APS yöntemiyle üretildiği bu çalışmada, TBC sistemleri bizim çalışmamızdan farklı olarak %50 V2O5 ve %50 Na2SO4 sıcak korozyon tuz karşımları eşliğimde, yaklaşık olarak 900 °C'de 5, 10, 20 ve 100 saat boyunca izotermal sıcak korozyon testlerine tabi tutulmuşlardır. Testlerden sonra gerçekleştirilmiş olan analiz sonuçlarına göre, sıcak korozyon tuzlarının zirkonya stabilizatörleri (Y₂O₃, Gd₂O₃) ile reaksiyonu nedeniyle korozyon ürünleri olarak Gd katkılı YVO4 ve m-ZrO2 kristallerini oluştuğu görülmüştür. Sıcak korozyon testlerinin ardından ara yüeyden elde edilen kesit görüntüsü, TGO olarak adlandırılan ince bir oksit tabakasının bağ kaplama ve üst kaplama ara yüzeyinde meydana geldiğini göstermektedir. Bu çalışmada da benzer sonuçlar her bir TBC numunesinin sıcak korozyon sonrasında elde edilen ara yüzey kesit görüntüsünde görülmektedir. Sıcak korozyon testinden sonra, nano-yapılandırılmış 2GdYSZ kaplamadaki m-ZrO₂ fazı oranı nano-YSZ kaplamadan daha düşüktür. Sonuç olarak nanoyapılı 2GdYSZ kaplamanın nano-YSZ kaplamasından daha iyi sıcak korozyon direnci sergilediğini gerçekleştirilmiş olan bu çalışma ortaya koymaktadır. Bizim çalışmada da benzer şekilde YSZ kaplama ve YSZ/GZ çift tabakalı kaplama sistemi vardır. Çift tabakalı sistem tek tabakalı YSZ kaplamdan daha uzun süre sıcak korozyon testine dayanım sağlamıştır. Yani TBC sistemi içerisinde bulunan yitrium'a ek tüm katyonlar sıcak korozyon hasar mekanizmasını yavaşlatıcı etki oluşturduğu kanısına varılmaktadır.

Yine içerisinde Gd katkılı bir çalışmayı Loghman-Estarki ve diğerleri [166], gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada 910 °C'de 30 saat ve 100 saat boyunca test edilen nanoyapılı YSZ kaplamanın sıcak korozyon direnci araştırılmıştır. Sonuç olarak YSZ kaplamadaki m-ZrO₂ faz oranının %24 olduğunu, bu da 100 saatlik sıcak korozyondan sonra 2GdYSZ kaplamadakinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Karşılaştırma, 2GdYSZ kaplamanın nano-yapılandırılmış YSZ kaplamasından daha yüksek faz kararlılığı sergilediğini göstermektedir. Başka bir deyişle, nanoyapılı 2GdYSZ kaplama, erimiş tuzların varlığında nanoyapılı YSZ kaplamadan daha iyi sıcak korozyon direncine sahiptir. Aynı çalışmada ayrıca nanoyapılı 4SYSZ kaplamanın sıcak korozyon davranışı incelenmiş ve sonuçlar bu TBC'nin başarısızlığının esas olarak bağ kaplamada meydana gelen karışık oksit oluşumudan kaynaklandığı görülmüştür. Sıcak korozyon deneyleri atmosfere açık koşullarda geçekleştiğinden dolayı bizim çalışmamızda da bağ kaplama ve üst kaplama ara yüzeyinde bağ kaplama

243

elementlerinin TGO tabakasına doğru göç etmesinden kaynaklanan karşık oksitlere ara yüzey kesit görüntüsünden alınan elementel haritalama analizinde rastlanılmıştır. Karışık oksitlerin bağ kaplamadan ara yüzeye doğru göç etmesi de TBC sisteminin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen sıcak korozyon testi esnasında aynı zamanda diğer bir hasar mekanizması olan yüksek sıcaklık oksidasyonuna da maruz kaldığını kanıtlamaktadır.

Hajizadeh-Oghaz [167] ve çalışma arkadaşlarıda bu YSZ kaplamaya katkı yaparak oluşturdukları nanoyapılı ZrO₂-Y₂O₃-CeO kaplamanın, YSZ kaplamadan daha iyi sıcak korozyon direnci gösterdiğini belirtmişlerdir. Y2O3'ün Gd2O3 ile kısmi ikamesinin, Y baskın stabilizatörü olarak kaldığında faz stabilitesini arttırdığı gösterilmiştir [168,169]. Bu nedenle, nanoyapılı Gd katkılı Y₂O₃-stabilize ZrO, nano-YSZ'den daha iyi sıcak korozyon direncine sahip olan umut verici kaplama olabilir. Çift tabakalı sistem olan YSZ/GZ TBC sisteminde de sıcak korozyon testleri esnasında benzer durumlar görülmüştür. Sistemin hem YSZ hemde GZ üst kaplamaların ikisini birden bünyesinde barındırması yüksek sıcaklıklarda meydana gelen sıcak korozyon mekanizmasını azaltıcı etki sağlamıştır. Çünkü ergimiş sıcak korozyon tuzları bağ kaplamaya ve altlığa doğru ilerlerken her tabaka ile ayrı ayrı reaksiyon oluşturmuştur. Bu reaksiyonların oluşması için ise, daha fazla süre gerekmiş ve YSZ/GZ TBC sistemi hem YSZ siteminden hem de GZ sisteminden daha uzun süre 5'er saatlik çevrimli sıcak korozyon testlerine dayanabilmiştir. Bu TBC sisteminde reaksiyon her sıcak korozyon mekanizmasında olduğu gibi Na₂SO₄ ve V₂O₅ tuzlarının birbiri ile reaksiyona girmesiyle başlar. GZ üst kaplamadaki reaksiyonlar olan 6.4 ve 6.5 ile devam ederken bu denklemleri 6.6 ve 6.7 izlemiş GZ katmanın azalmasının ardından bu katmanın altındaki tabaka olan YSZ katmanına ergimiş tuzlar ulaşmıştır. YSZ kaplamayla da reaskiyon veren sıcak korozyon ergimiş tuzları eşitlik 6.2 ve 6.3'teki gibi devam etmiştir. Üst yüzeyden gerçekleştirilen EDS analizi, kesit görüntüsünden gerçekleştirilen elementel haritalama analizi ve sıcak korozyon öncesi ve sonrasında TBC sistemlerinden elde edieln XRD analizleri neticesinde yapı içerisinde YVO₄, GdVO4 ve monoklinik zirkonya fazlarına rastlanmıştır. Diğer taraftan, YSZ/GZ çift tabakalı sistem üzerine daha önceden gerçekleştirilmiş olan çalışmalarda da bu çalışmaya benzer şekilde, sıcak korozyon sonrasında oluşan korozyon ürünleri GdVO₄, m-ZrO₂ ve reaksiyona girmeden direkt çıkan Na₂SO₄ olduğu görülmüştür.

YSZ/GZ TBC sistemlerinde sıcak korozyona karşı dayanımın en büyük nedeni çift tabakalı sistem tasarımının tek tabakalı TBC sistem tasarımlarından farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Literatürdeki benzer sistemlerde de korozyon reaksiyonu V2O5 ve Na₂VO₃ gibi ergimiş tuzların kaplama yüzeyinde mevcut olan gözeneklerden iç kısımlara nufüz ettiği ve GdVO₄ oluşturmak için reaksiyona girdiği en üst tabaka olan GZ'nin yüzeyinden başladığı görülmüştür. Ayrıca, tek katmanlı sistemde, erimiş tuzlar doğrudan YSZ ile reaksiyona girerken, iki tabakalı kaplamalarda ilk olarak GZ tabakası ile reaksiyona girer ve YSZ tabakasına reasksiyonların ulaşması zaman alır. Üst GZ'nin tükenmesi, ancak yeterli miktarda korozyon tozunun varlığıyla ortaya çıkar. Bu koşullar altında, mevcut eriyik korozif tuzlar, korozif ürünler olarak GdVO4 oluşturan GZ tabakası ile tamamen reaksiyona girmiştir, böylece alttaki YSZ'nin hasar görmesi önlenmiştir. Ayrıca, kaplamanın yüzeyi üzerinde reaksiyona girmemiş Na₂SO₄'ün varlığı ve gerçekleştirilmiş olan EDS analizinden Na₂SO₄'ün erime noktasının ve kaynama noktasının sırasıyla erimiş sodyum sülfatın sırasıyla 884 °C ve 1404 °C olması olduğu 1000 °C'den daha yüksek derecelerde bu tuzun buharlaşmaya başladığı literatür çalışmalarında görülmüştür [22,23,153,170,171].

Son yıllarda bu çalışmaya benzer olarak Lashmi ve diğerleri [152] YSZ/GZ üst kaplama içeriğine sahip APS yöntemiyle üretien TBC sistemlerinin sıcak korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Yaklaşık 910 °C sıcaklıkta %55 V₂O₅ ve %45 Na₂SO₄ tuz karışımlarının numune yüzeyine 25mg/cm² miktarında serpilerek 30 saat boyunca izotermal sıcak korozyon testine tabi tutmuşlardır. Bu çalışmaya benzer şekilde, Gadolinyum vanadat (GdVO₄) oluşumu, Energy Dispersive X-ray analizinden (EDAX) elde edilen sonuçlar ve XRD analizleri ile desteklenmesi neticesinde kanıtlanmıştır. Yine bu çalışamaya benzer olarak, çift tabakalı TBC sisteminin sıcak korozyon hasar mekanizmasını tamammen durdurmadığı ancak tek tabakalı sistemlere göre oldukça yavaşlattığı gerçekleştirilmiş olan çalışmada belirtilmiştir.

YSZ içerikli kaplamaların stabilitesinde yüksek sıcaklıklarda uzun süre kullanıldıklarında ciddi bozulmalar meydana gelmesinden dolayı nadir toprak zirkonatları (M₂Zr₂O₇) YSZ'ye alternatif olmaktadır. Özellikle proklor La₂Zr₂O₇ (PLZ) yüksek termal stabilite ve düşük termal iletkenlikten dolayı Bevan ve diğerlerinin [172] gerçekleştirmiş olduğu çalışmada tercih sebebi olmuştur. Termal

özelliklerinden dolayı TBC uygulamalarında LZ'nin ilgi çekici bir malzeme olduğu görülmüştür. Düşük oksijen geçirgenliği nedeniyle bağ kaplamadaki oksidasyon direnci YSZ'den daha iyidir [173]. LZ geleneksel katı hal reaksiyonu, birlikte çökeltme, sol-jel, hidrotermal ve erimiş tuz yöntemleri ile sentezlenir [172-176]. Bizim gerçekleştirdiğimiz tez çalışmasında LZ malzemeleri ingotlar halinde üretilerek EB-PVD kaplama ünitesine beslemesi gerçekleştirilmiştir. Ramachandran ve diğerleri [177] ise lantanyum zirkonat üretmek için transfer edilmiş ark plazma (TAP) eritme yöntemini kullanmışlardır. TAP erimesinden sonra LZ stokiyometrisinde değişikler olduğunu görülmüş ve üretilen LZ malzemelerinin La2O3'ün karışım içerisinde buharlaşmasında meydana geldiğini ileri sürülmüştür. Benzer bir durumda bizim tekli LZ kaplamaların üretimi esnasında EB-PVD ünitesinde meydana gelmiştir. Seramik malzeme içerisindeki La2O3 miktarının azalması kaplama üretimi esnasında stabilizasyon sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Cao ve diğerlerinin çalışmasında [178], LZ kaplamasının termal çevrim ömrünün, LZ içerisindeki La₂O₃ miktarının arttırılmasıyla mümkün olduğunu belirtmişlerdir. YSZ kaplamaya göre, LZ'nin tek dez avantajı ise, termal genleşme katsayısının (yaklaşık olarak 9x 10⁻⁶/°K) nispeten daha düşük olmasıdır. Bu dez avantaj termal genleşme uyumsuzlukarına ve seramik üst kaplama ile metalik altlık malzeme arasında yüksek termal gerilimlere sebep olduğu ve bu sorunun fonsiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplama (FGTBC) üretimi ile üstesinden gelinmeye çalışıldığı literatürde gerçekleştirilmiş olan bir çalışmada belirtilmiştir [179]. Vassen ve çalışma arkadaşları da [180] 8YSZ üzerine LZ kaplayarak çift tabakalı seramik üst kaplama (DCL) üreterek termal iletkenliği düşürmeye ve faz stabilitesini arttırmaya çalışmışlardır. Bu çalışmaya benzer şekilde bizim gerçekleştirmiş olduğumuz çalışmada da LZ tek katmanlı seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemine ek olarak YSZ/LZ TBC sistemi de üretilerek testlere tabi tutulmuş çift tabakalı TBC sisteminin hasar mekanizmalarına karşı dayanımları tek tabakalı sisteme göre daha iyi sonuç vermiştir. Chen ve diğerleri de [181] altı tabakadan oluşan YSZ/LZ çift seramik kaplamalı TBC sistemi oluşturmuştur. Kaplamalarının termal şok direnci, geleneksel DCL YSZ/LZ sisteminden çok daha iyi olduğu anlaşılmıştır. TBC sistemlerindeki çevrim sayılarındaki değişimlere dayanarak, TBC sisteminin hasar sürecini miro çatlakların oluşma süreci, parçalanma ve kararlı süreç olarak 3 bölüme ayrıldığı görülmüştür.

Ayrıca, tabakalı sistemin LZ'ninkine benzer termal iletkenliğe ve neredeyse YSZ'ninkine eşit bir termal genleşme katsayısına sahip olduğunu iddia etmişlerdir.

Bu tartışmalar eşliğinde tez çalışmamızda, Inconel-718 süper alaşım altlık malzeme üzerine CGDS yöntemiyle CoNiCrAlY metalik bağ kaplaması biriktirilen ve EB-PVD yöntemiyle de seramik üst kaplaması üretilen diğer numuneler ise, LZ ve YSZ/LZ içeriğine sahip TBC sistemleridir. Bu TBC sistemleri de diğer TBC'lerde olduğu gibi 5'er saatlik çevrimli sıcak korozyon testlerine tabi tutulmuştur. Sıcak korozyon testleri öncesinde ve sonrasında faz yapılarının belirlenmesi, oluşan fazların görülmesi ve elementlerin birbirleriyle oluşturdukları bileşikleri belirleyebilmek için XRD, SEM, EDS ve elementel haritalama analizlerine tabi tutulmuştur. Sıcak korozyon testleri öncesinde her iki sistem de proklor faz yapısında olduğu işlem öncesi gerçekleştirilmiş olan XRD analizlerinden anlaşılmaktadır. 5'er saatlik toplamda 20 saat sıcak korozyon testine maruz kalan LZ üst kaplamaya sahip TBC sisteminde sıcak korozyon olayı daha önceden belirtilen eşitlik 6.8 ve 6.9 ile başlayarak sistem içerisinde NaVO3 oluşumunun tamamlanmasının ardından eşitlik 6.10 ve 6.11 ile eş zamanlı olarak devam etmektedir. Yüksek sıcaklıklarda üst kaplama içeriğindeki La₂Zr₂O₇ bir bütün olarak NaVO3 ile reaksiyona girerken sıcak korozyon ürünü olarak LaVO4, m-ZrO2 ve Na2O çıkmaktadır. Diğer taraftan bu reaksiyonlarla eş zamanlı olarak LZ kaplamanın stabizatörü olarak görev yapan La₂O₃ bileşiği de LZ kaplama yapısından ayrılarak NaVO3 ergimiş tuzu ile reaksiyon oluşturmaktadır. Korozyon ürünü olarak ise LaVO4 ve Na2O açığa çıkmaktadır. YSZ/LZ çift tabakalı sistem göz önüne alındığında ise, en üst yüzeyde LZ kaplamanın mevcut olması yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirmiş olduğumuz sıcak korozyon testlerinde ergimiş korozyon tuzlarının ilk olarak bu tabakaya etki etmesini sağlamaktadır. 1000 °C'de 5'er saatlik çevrimler neticesinde gerçekleştirmiş olduğumuz testlerde YSZ/LZ sistemi 35 saat sonunda yaklaşık %40 hasara uğramıştır. Bu sistemde V2O5 ve Na2SO4 tuz karışımları eşliğinde gerçekleştirdiğimiz testlerde korozyon süreci daha önce belirtmiş olduğumuz LZ üst kaplamada da geçerli olan 6.8 ve 6.9 eşitlikleriyle başlar ve bu rekasiyonları takiben 6.10 ve 6.11 rekasiyonları eş zamanlı olarak sisteme etkimiştir. Belirtmiş olduğumuz sıralı reaksiyonlar neticesinde en üst tabaka olan LZ kaplamada LaVO₄ uzun çubuksu yapıları ve monoklinik zirkonya fazları meydana gelerek priklor faz yapısı bozulmuştur. LZ tabakasının tükenmesinin ardından ise tekli YSZ kaplamada da

meydana gelen daha önce belirtmiş olduğumuz eşitlik 6.1 ve 6.2 reaksiyonları eşliğinde TBC sistemi hasara uğramıştır. 35 saatlik sıcak korozyon testlerin ardından gerçekleştirmiş olduğumuz analizler neticesinde YSZ/LZ sisteminde YVO4, LaVO4 ve monoklinik zirkonya faz yapılarının oluştuğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasına benzer olarak, Zhenhua Xu ve ekip arkadaşları [182] ağırlıkça %3 Y₂O₃ ilavesiyle (LZ3Y) LZ TBC sistemini EB-PVD yöntemiyle üretmişlerdir. Gerçekleştirdikleri çalışmada LZ3Y kaplamasının faz yapısı, yüzey morfolojisi ve sıcak korozyon davranışı ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu çalışmada, 1173 K (900 °C)'de 100 boyunca %60 Na₂SO₄+%40 V₂O₅'in ergimiş karışımının varlığında LZ3Y kaplamasının sıcak korozyon performansını araştırılmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) sonuçları, NaVO3 ve LZ3Y arasındaki kimyasal reaksiyonun, LaVO4, YVO4 ve m-ZrO2 ürettiğini, LZ3Y'den La2O3 ve Y2O3'ün ayrıldığını ve tetragonal fazdan m-ZrO2'ye ilerleyen destabilizasyon dönüşümüne neden olduğunu göstermiştir. Çökeltilmiş LZ3Y kaplamasındaki fazla La₂O₃, LZ3Y kaplamasının hem NaVO₃ hem de Na₂SO₄ tarafından bozunmasını büyük ölçüde ağırlaştırarak kaplamanın çok hızlı bir sekilde parçalanmasını sağlamıştır. Faz dönüşümü ve kimyasal etkileşim, LZ3Y kaplamanın bozulması için başlıca korozif mekanizmalar olduğu görülmüştür. 100 saatlik maruziyeti takiben orijinal piroklor piklerinin belirgin varlığı nedeniyle, reaksiyonlar 6.9 ve 6.11 LaVO₄ ve YVO₄ fazlarının oluşumundan sorumlu ana mekanizmalar olabilir. Başka bir deyişle, LZ3Y malzemesi V₂O₅'in saldırısına karşı nispeten dirençlidir. Sıcak korozyon ürünü olarak benzer sonuçlar LZ seramik üst kaplama içeriğine sahip TBC sistemi için m-ZrO₂ ve LaVO₄ faz yapıları görülürken YVO₄ faz yapısına ise, YSZ, YSZ/GZ ve YSZ/LZ gibi içeriğinde YSZ bulunan tek veya çift tabakalı TBC sistemlerinde rastlanmıştır.

Daha önceki çalışmalarda Marple ve arkadaşları [183], endüstriyel gaz türbinlerinde ve havacılık uygulamalarında termal bariyer kaplama olarak kullanılmak üzere termal sprey yöntemleriyle üretilen lantanyum zirkonat ve ağırlıkça %8 yitriya stabilize zirkonya kaplamalarının sıcak korozyon direncini değerlendirmiştir. İki seramik oksit kaplamada, 1000 °C'ye kadar yüksek sıcaklıkta çeşitli sürelerde, bu uygulamalarda kullanılan tipik yakıtların yanması sırasında sıklıkla üretilen türler olan vanadyum ve kükürt içeren bileşiklere maruz bırakılmıştır. Kaplamalardaki faz kompozisyonlarının

değişikliğini analiz etmek için X-ışını kırınımı, mikroyapıdaki değişiklikleri gözlemlemek için ise taramalı elektron mikroskobunu kullanmışlardır. Testler sonucunda iki malzemenin de farklı davranışlar gösterdiği görülmüştür. Zirkonyum esaslı kaplama vanadyum bileşikleri tarafından hızla bozunmuş ve kükürt malzemelerinin saldırısına karşı dirençli olmuştur. Lantanyum zirkonat esaslı kaplama ise, vanadyum oksite karşı maruz kaldığında zirkonyum esaslı olan kaplamaya göre daha az hasar görürken, kükürt içeren bileşiklere karşı daha savunmasız olmuştur. 1000 °C'de gerçekleşen sıcak korozyon testlerine benzer etki bu tez çalışmasında da görülmüştür. Çevrimli olarak gerçekleştirilen testlerde YSZ içeriğine sahip TBC numunesi yaklaşık olarak 25 saat sıcak korozyon testlerine dayanmışken, LZ içeriğine sahip TBC numunesi 20 saat kadar sıcak korozyon testine dayanbilmiştir. Testler sonrasında korozyon ürünü olarak ise, bu çalışmada bizim çalışmamıza benzer şekilde YVO₄, LaVO₄ ve m-ZrO₂ faz yapılarına rastlanılmıştır. Bizim gerçekleştirdiğimiz çalışma ve bu makale çalışmasının her ikisi birden göz önüne alınarak değerlendirildiğinde, YSZ üst kaplamaya sahip TBC sistemleri ile LZ üst kaplamaya sahip TBC sistemlerinde oldukça farklı sonuçlar ortaya çıkmaktadır. Sıcak korozyon testlerinden sonra olusan ürünlerde YSZ numunesinde monoklinik zirkonya ve YVO4 oluşurken, LZ numunesinde monoklinik zirkonyaya ek olarak LaVO4 yapıları olduğu görülmüş ve ortam içerisindeki korozif partiküllerin kaplamalar üzerine farklı etki yaptığı anlaşılmıştır. Bu sebepten dolayı, kaplamaların hangi ortamlarda kullanılacağı büyük önem arz etmektedir. Eğer kükürt bileşenlerinin daha yoğun bir ortam (kükürtlü yakıtlar kullanılacaksa) mevcut ise, TBC sistemlerinden LZ sistemlerine göre kükürtlü ortamlara karşı daha dayanıklı olmasından dolayı YSZ sistemlerinin tercih edilmesi daha uyugun olacaktır.

Paslanmaz çelik 1.4301 (Scholz-Edelstahl, Germany) altlık malzeme üzerine %100 oranında Al₂O₃ bileşiğinin APS yöntemiyle bağ kaplama olarak biriktirildiği ve yine APS yöntemiyle üst kaplama olarak da ZrO₂ ve LZ seramik içeriklerinin bulunduğu çok katmanlı TBC'lerde sıcak korozyon davranışının incelendiği bir çalışmada [184], bizim çalışmamızdan farklı olarak %50 V₂O₅ ve %50 Na₂SO₄ tuz karşımları sıcak korozyon tuzları olarak kullanılmıştır. Seramik üst kaplama malzemesi olan Lantanyum zirkonat tozunun sol-jel yöntemiyle sentezlendiği bu çalışmada, ayrıca çok katmanlı kaplamaların kesitsel morfolojileri, faz oluşumu, mikroyapısı ve sıcak korozyon direnci de incelenmiştir. X ışını kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu sonuçlarında sadece YSZ ve La₂Zr₂O₇ üst kaplamaları olan sistemlere göre YSZ'li numunelerin korozyon direncinde, 50 saat boyunca 900 °C'de bir iyileşme olduğu ortaya koyulmuştur. Bu çalışmada ise, LZ tek tabakalı TBC sisteminin YSZ sistemine göre daha az sıcak korozyona dayanması çalışma ile benzerlik gösterirken, test koşullarınındaki sıcaklığın 900 °C olması sıcak korozyon mekanizmasının etkisini azaltan bir faktör olarak görülmüştür. Ayrıca bizim gerçekleştirmiş olduğumuz çevrimli sıcak korozyon da TBC sistemlerinin termal genleşme ve büzülmeden dolayı daha çabuk hasara uğramasını sağlamaktadır.

Yugeswaren ve diğerleri [185] tarafından 300-400 µm kalınlıklara sahip gaz tüneli tipi plazma püskürtme yöntemiyle free-standing LZ kaplama örnekleri optimize edilmiş çalışma koşulları altında hazırlanarak karakterize edilmiştir. Bu yöntemle hazırlanan LZ kaplamalarda da bizim çalışmamızda olduğu gibi bir miktar La₂O₃'ün kaplama işlemi esnasında buharlaşarak yapı içerisinden ayrıldığı görülmüştür. Ancak sistem içerisindeki La₂O₃ kayıpları piroklor fazların muhafazasını engellememiştir. Benzer olay bizim çalışmamızda da görülmüştür. Üretilen free-standing LZ kaplamalar %100 V₂O₅, %100 Na₂SO₄ ve %60 Na₂SO₄+%40 V₂O₅ korozyon tuzları eşliğinde sıcak korozyon testlerine tabi tutulmuşlardır. Çalışmada sıcak korozyon testleri V2O5 ve %60 Na₂SO₄ + %40 V₂O₅ tuzları eşliğinde 5 saat boyunca 1000 °K (727 °C) ve 1350 °K (1077 °C) sıcaklıklarda, Na₂SO₄ tuzu eşliğinde ise, 5 saat boyunca 1200 °K (927 °C) ve 1350 °K (1077 °C) sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. V₂O₅'e karşı sıcak korozyon testinden sonra, sıcaklığa bağlı olarak, LZ kaplamada iki farklı reaksiyon mekanizması gözlenmiştir. ZrV₂O₇ dönüşümünün 1000 K'de LaVO₄ yerine daha baskın reaksiyon olduğu gözlenmiştir. 1350 K sıcaklıklarda ise, V₂O₅, korozif ürün olarak LaVO₄ oluşturmak üzere LZ içindeki La₂O₃ ile reaksiyona girmiş ve bu reaksiyon piroklor faz yapısından tetragonal ve monoklinik fazlara kadar büyük faz dönüşümlerine yol açmıştır. Benzer şekilde, düzlemsel reaksiyona girmiş bir bölgeye (PRZ) ve eriyik sızmış bir reaksiyon bölgesine (MIRZ) karşılık gelen V₂O₅ ile reaksiyona girmiş LZ kaplamalarının enine kesit görünümlerinden iki farklı morfoloji açıkça görülmüştür. Na₂SO₄'e karşı sıcak korozyon testi sonuçları, erimiş sodyum sülfatın 1200 K'e kadar LZ kaplamasında kimyasal olarak inert olduğunu göstermiştir. 1350 K'de ise, korozyon ürünü olarak lantan oksit ve sülfat, La₂O₂SO₄ oluşturmak için

La₂O₃ ile reaksiyona girmiştir. Ayrıca, Na₂SO₄ bu sıcaklıkta LZ kaplamasının interlamellar boşluklarına ve gözeneklerine sızdığı ve soğutma sırasında kristalleşerek, hem PRZ hem de MIRZ mikro yapılarında ciddi termo-mekanik hasara neden olur. Bu etkiye benzer bir etki bizim tez çalışmammızıda yer alan CMAS hasar mekanizmasının farklı oksit içerikli kaplamalar üzerindeki etkisinin incelendiği ikinci kısmında vermikülit tozlarının yüksek sıcaklıklarda ergiyerek TBC üst yüzeyinden iç kısımlarına sızması ve soğuma esnasında kristalleşmesi ile oluşmuştur. 1000 ile 1350 K sıcaklık aralığında sodyum metavanadat (NaVO₃), Na₂SO₄+V₂O₅ karışımı ve erimiş NaVO₃ reaksiyonundan kaynaklanan ana reaksiyon ürünü, her iki sıcaklıkta da nihai korozyon ürünü olarak LaVO4 oluşturmak üzere LZ kaplama ile reaksiyona girmeye devam ettiği görülmüştür. Benzer etki %45 Na₂SO₄ + %55 V₂O₅ tuz karışımları ile gerçekleştirmiş olduğumuz çalışma da görülmüştür. Sonuç olarak mikroyapısal gözlemler açısından LZ kaplama malzemesi V2O5 yoğunluğunun fazla olduğu ortamlarda kullanılmaya oldukça uygundur. Bu durumun aksine yüksek sıcaklıklarda Na₂SO₄ yoğunluğunun fazla bulunduğu ortamlarda LZ kaplamalar kullanıma uygun değildir. Bizim çalışmamız açısından değerlendirdiğimizde ise, V₂O₅ ve Na₂SO₄ tuz karışımlarının bulunduğu ortamlarda LZ içeriğine sahip kaplamalar orta derecede kullanıma uygunluk göstermektedir.

6.8. EB-PVD YÖNTEMİYLE SERAMİK ÜST KAPLAMALARI ÜRETİLMİŞ TBC SİSTEMLERİNİN CMAS HASAR OLUŞUM MEKANİZMALARININ KARŞILAŞTIRMALI OLARAK TARTIŞILMASI

Uçak motorlarının verimliliğini arttırmak ve yakıt tüketimini azaltmak için türbinlerin çalışma sıcaklığını arttırmaya yönelik birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmalar sıcak bölümlerde kullanılan malzemeler üzerinde çok fazla yük artışının yanında yanma odası bileşenlerinde, yüksek basınçlı türbin üzerinde yaygın olarak kullanılan TBC'lerde, yeni bir hasar mekanizmasını ortaya çıkarmıştır. Bağ kaplamada meydana gelen oksidasyona ek olarak termal yalıtım sağlayan üst kaplamalarda motora giren oksit parçacıkları hasarlara neden olmaya başlamıştır. Motor çevresinde bulunan toz partikülleri uçakların inişi ve kalkışı esnasında konsantrasyonlarının fazla

motor içerisine toz partiküllerinin girdiği de olmuştur [186]. Geçmiş yıllardaki TBC uygulamalarında daha düşük sıcaklıklarda motor içerisine giren partiküller soğutma deliklerinin tıkanmasına, TBC'lerin sinterleşmesine ve erozyona yol açabilecek katı birikintiler oluşturmuştur. 90'lı yıllarda ise, daha yüksek sıcaklık uygulamalarında kulllanılan TBC'lerde motor iç kısımlarına giren partiküller yüksek sıcaklığın etkisiyle ergimiştir. Ergiyen partiküller TBC malzemeleri ile reaksiyonlar vererek hasarlar oluşturmaya başlamıştır [186–188]. Bu hasarlar ise, genellikle motor içerisine giren tortuların ergime sıcaklığı olan 1150 ve 1250 °C üzerinde gerçekleşmektedir. Motor içerisine giren partiküllerin bileşimi uçakların kullanıldığı hava sahalarına göre, değişkenlik gösterir ancak ana bileşenleri CaO, MgO, Al₂O₃ ve SiO₂'dir. Bu tozların kimyasal bileşimleri kontrollü koşullar altında ve çoğunlukla sabit kompozisyonlar ile laboratuvarlarda geniş ölçüde incelenmiştir. Literatürde çok sayıda yüksek sıcaklıklarda yapay CMAS partikülleri ile TBC'lerin etkileşimlerinin incelendiği ve kıyas edildiği çalışmalar mevcuttur [189–191].

CMAS hasarlarında ilk bozulma mekanizması kimyasal olarak başlar. Yüksek sıcaklıklarda ergiyen CMAS bileşenleri TBC sistemlerinin seramik üst kaplamasıyla reaksiyon oluşturarak stabilitesini bozar. İkinci bozulma mekanizması ergiyen CMAS yapısının üst kaplamadaki gözenek ve boşluklardan sızarak bu kısımları doldurmaya başlamasıdır. Bu etki seramik üst kaplamada gerilme tolerans kaybına sebep olur. Penetrasyon nedeniyle sistem içerisinde yeni bir sert tabaka oluşturur. Daha sonra alt tabaka ile kaplama arasındaki termal genleşme uyuşmazlığı nedeniyle oluşan çatlaklar büyümeye başlar ve bu işlem sırasında üst seramik kaplamanın parçalanmasına yol açar [191,192]. Bu mekanizmanın etkileri bizim çalışmamızda da görülmüştür. Üçüncü bozulma mekanizması ise, TBC'nin hasara uğramasıdır. CMAS eriyiğinin bağ kaplamaya nüfuz etmesi ve onunla reaksiyona girmesi neticesinde meydana gelir [190–193]. Bizim gerçekleştirmiş olduğumuz ve erken hasara uğrayan tek katmanlı LZ ve GZ içeriğine sahip TBC numunelerinde 16 saatlik testlerin ardından bu mekanizmanın etkin olduğu görülmüştür. Ayrıca, CMAS penetrasyonunun hem bağ kaplamayı hem de altlık malzemeyi korozyon saldırısına karşı duyarlı hale getirdiği yapılan çalışmalarda görülmüştür [3]. Erimiş veya yarı erimiş CMAS ile TBC'ler arasında kimyasal etkileşimler meydana gelir. CMAS bileşimine bağlı olarak, hem EB-PVD hem de APS yöntemleriyle üretilmiş olan TBC sistemlerinde üst kaplamanın

252

bozulması üç farklı mekanizmaya ayrılabilir [194]. Bu mekanizmalardan ilki CMAS yapısının SiO₂ içeriğinden kaynaklanmaktadır. Yüksek SiO₂ içeriği, TBC sistemlerinin seramik üst kaplamalarında stabilizatör olarak görev yapan elementlerin tükenmesine neden olmaktadır. Stabilitesi bozulan seramik üst kaplamalarda faz dönüşümleri meydana gelir. Yüksek sıcaklıklarda seramik üst kaplamalardaki bileşenler tane sınırlarında meydana gelen reaksiyon neticesinde silikat içine emilir. Seramik kaplamaların faz değiştiren bileşenleri silikatların çözünürlük sınırından fazla ise, soğuma esnasında tekrar katılaşarak yeniden üst kaplama olarak TBC sistemi içerisinde birikir. İkinci mekanizma, CMAS bileşiminde alçı gibi CaO esaslı minerallerin varlığından kaynaklanmaktadır. CaO esaslı mineraller ciddi bir tane sınırı reaksiyonuna neden olabilir, bu da tane içerisine Ca difüzyonu nedeniyle tane büyümesine neden olur. Tanelerin yuvarlak görünümü, seramik üst kaplama matris yapısının eridiğini ve CMAS yapısı ile tane sınırı reaksiyonu oluşturduğunu gösterir. CaO emildiğinde, seramik üst kaplama içerisindeki stabilizatörün yerini alır. CMAS'ın hem CaO esaslı mineralleri hem de SiO₂ içermesi durumunda bu iki mekanizma aynı anda gerçekleşebilir. Erimiş tortular yüzeyde bulunan gözeneklerden ve çatlaklardan mikro çatlaklara ve tane sınırlarına ulaştığında, seramik yapının parçalanmasına neden olurlar. Sonrasında ise, tane sınırlarına ve mikro çatlaklara saldırırlar. Bu saldırı silikat ve üst kaplama emilimi için doygun hale gelene kadar devam eder [3]. CMAS'ın erime noktası genellikle düşüktür ve bu nedenle CMAS yüksek sıcaklıklarda kaplamayı eritir ve kimyasal olarak daha kolay reaksiyon verir [195]. CMAS, TBC sistemlerinde seramik üst kaplamanın tane sınırlarına saldırır ve üst kaplamanın çözünmesini sağlar [194]. Çözünen üst kaplamanın, katyon koordinasyon sayısının sırasıyla 6 veya 8 olmasına bağlı olarak ya bir cam oluşturucu ya da bir ara oksit olabilir. CMAS yapısı içerisindeki CaO bir modifiye edici görevi görür ve cam yapısında geçiş bölgelerini hareket ettirir. Bu nedenle, ağ yapısının parçalanması nedeniyle difüzyon hızı artar. Seramik üst kaplamanın matris bileşeninin emilimi stabizatörden daha hızlı gerçekleşir, bu nedenle matris ince taneli monoklinik faz olarak yeniden biriktirilirken stabizatör emilimi devam eder [3,194]. TBC yüzey sıcaklığı CMAS erime noktasından yüksekse CMAS erir ve kaplamaya nüfuz eder. Soğuduktan sonra CMAS katılaşır ve kaplamada daha yoğun bir tabaka oluşturur. Yeni CMAS katmanı, kaplamanın genel termomekanik özelliklerini değiştirir.

2010 yılında Güney İzlanda'daki Eyjafjallajokull yanar dağının büyük patlaması sonucu oluşan küller Avrupa hava trafiğinde ciddi olumsuzluklar oluşturmuştur. Yanar dağın patlaması sonucu açığa çıkan küller yüksek irtifalara kadar ulaşmıştır. Gerçekleştirilmiş olan kimyasal analizlere göre, Eyjafjallajokull volkanik külü CMAS içeriği bulunan birçok yatağa göre oldukça fazla SiO₂ içerdiği ve kimyasal yapısının oldukça karmaşık olduğu görülmüştür [196,197]. Genellikle dünya üzerindeki farklı volkanik bölgeler İzlanda patlaması sonucu açığa çıkan küllerden daha farklı kimyasal bileşimler içermektedir. Araştırmacıların ortak kanısı ise, hem volkanik külün, hem de CMAS'ın ergime sıcaklıkları aşıldığında seramik üst kaplamaya sahip TBC'ler içerisinde ergiyen partiküllerin hızla ilerlediğidir. EB-PVD yöntemiyle üretilen TBC'lerde ise, bazı gözenekler ve kolonlar arası boşluklar bulunur. Bu etki young modülünü yükseltir gerinim uyumunu azaltır. Türbin bıçaklarındaki sıcaklık gradyanına ve buna bağlı olarak penetrasyon derinliği, TBC'lerde yerel soğuk şok dökülmeleri oluşturur. Buna ek olarak CMAS ve volkanik kül TBC ile reaksiyona girer ve üst kaplamanın stabilitesini bozar. Partikül çökeltisinin kimyasına bağlı olarak, CMAS eriyiğinde TBC'nin çözündürülmesinden sonra istenmeyen fazların oluşumu ve çesitli silika içerikli kimyasal reaksiyonlar mevcuttur. Tüm bu etkiler nihayetinde erken TBC hasarları meydana gelmektedir [189–191,196,197]. 1260 °C'de meydana gelen sinterleşme etkisi TBC'lerde termal iletkenliğin artışına sebep olur. Kalıntılar tarafından başlatılan benzer hasar mekanizmaları plazma sprey kaplamayla üretilen TBC'lerde de meydana gelir [198–200].

Son on yıldaki TBC çalışmaları temel olarak önemli kaplama özelliklerinin geliştirilmesi yönünde olmuştur. Çalışma odakları ise, daha düşük termal iletkenlik, azaltılmış sinterleşme ve gelişmiş faz kararlılığı, daha yüksek sıcaklık kapasitesi ve daha uzun TBC ömrü üzerine olmuştur. Gelecek vaad eden TBC'ler nadir toprak elementleriyle satabilize edilmiş zirkonyum esaslı malzemeler, hafnia bazlı malzemeler, piroklorikler, hekza-alüminatlar ve perovskitlerdir [201–207].

Bizim gerçekleştirmiş olduğumuz tez çalışmasında ise, CMAS korozyon testleri, 1225 °C'de test için hazırlanan vermikülit tozları eşliğinde atmosfere açık koşullarda 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28 ve 32 saatlik sürelerde izotermal olarak gerçekleştirilmiştir. Sıcak korozyon testlerinden farklı olarak CMAS korozyon testleri daha yüksek sıcaklıklarda ve her bir test için 1 inç çapındaki YSZ, GZ, LZ, YSZ/GZ ve YSZ/LZ seramik içeriklere sahip TBC numunelerinin 1/4'ü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Korozyon testlerinin izotermal olarak ve daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi TBC sistemlerinde sıcak korozyondan daha farklı hasar oluşumuna neden olmuştur.

Schulz ve Braue [186] laboratuvar ortamında %33,2 CaO, %6,5 MgO, %11,8 Al₂O₃ ve %48,5 SiO₂ içeren yapay CMAS korozyon tozu ve İzlanda volkanik külü etkisi altında 1260 °C'de, farklı nadir toprak elementilerini içeren TBC numuneleri üzerinde meydana gelen hasar mekanizmasını incelemişlerdir. EB-PVD yöntemiyle üretilmiş olan TBC'ler üzerinde 2 saat boyunca devam eden testlerde incelenen tüm zirkonyum esaslı kaplamaların kolonsal boşlukları ergimiş tortular tarafından doldurulurken zirkonatlarda tam olarak tıkanmayı önleyen kristalli reaksiyon ürünleri oluşturmuştur. Benzer etkiler bizim gerçekleştirmiş olduğumuz çalışmada da görülmüştür. 1225 °C'de ergiyen korozyon tozları üst kaplama yüzeyindeki kolonsal boşlukların üst kısımlarını doldurmuş ve ilerleyen korozyon süreçlerinde kolonlar arası boşluklardan iç kısımlara doğru ilerlemiştir. 1260 °C'de 2 saat boyunca gerçekleştirilmiş olan izotermal testlerde CMAS sızıntısının zirkonya esaslı TBC sistemlerinde altlık malzemeye kadar sızdığı görülmüştür. 1225 °C'de bizim gerçekleştirmiş olduğumuz izotermal CMAS testlerinde ise, CMAS sızıntısının en fazla nüfuz ettiği kısım bağ kaplama olmuştur. EB-PVD yöntemiyle üretilen üst kaplamaların arasına sızan CMAS sızıntıları TBC sistemlerinin tümünde sinterleşme etkisi oluşturduğu görülmüş ve bu sebepten dolayı üst kaplamaların sertliklerinin arttığı ve porozite değerlerinin düştüğü belirlenmiştir. Bu etki aynı zamanda TBC sistemlerinde termal iletkenliği attırıcı ve termal genleşme değerini düşürücü etki yaptığı LZ ve GZ sistemlerinde 20 saat sonrasında üst kaplamaların CMAS sızıntılarıyla birlikte TBC sisteminde ayrılmasından anlaşılmıştır. Sonuç olarak bu etki tüm TBC sistemlerinde termomekanik tahrikli arızaya duyarlı hale getiren sertleşme ve çatlak oluşumuna yol açmıştır.

Mercer ve diğerleri [191] CMAS'ın nüfuz ettiği tabakaların özelliklerini incelemiş ve TBC'lerin bozulmalarının yüzeye bağlantılı olan dikey çatlaklar tarafından başladığını, ergimiş CMAS'ın sistem içerisine tamamen sızdığını ve TBC'lerdeki dökülmelerin ani soğumalardan meydana geldiğini anlamışlardır. Sistem soğuduktan sonra, CMAS katılaşarak düzlem içinde sert bir tabaka meydan getirmiştir. Bu nedenle yüzeye yakın bu bölgelerde büyük çekme gerilmeleri meydana gelmiştir. Çekme gerilmeleri ise yüzeye paralel uzanan dökülmelerde açığa çıkmıştır. Dökülmelerin oluşturduğu çatlaklar ise, CMAS'ın ergime sıcaklığının üzerindeki koşullarda tekrar CMAS eriyiği tarafından doldurulmuştur. Ardışık olarak meydana gelen soğuk şokların bir sonucu olarak bozulmalar ve malzeme kayıplarının kaplamaların dökülmesine yol açtığı görülmüştür. Düşük sıcaklıklarda ise, ilave bir mekanizma ortaya çıkmaktadır. CMAS katmanı, yüksek elastisite modülü ve düşük termal genleşme katsayısı nedeniyle düşük sıcaklıklarda büyük bir düzlem içi sıkıştırmaya neden olabileceği kanısına varılmıştır. Bir iç kenar (sinterlemeden kaynaklanan dikey bir ayrılma gibi) mevcutsa, bu gerilmeler altlık malzemeye paralel olarak uzatılarak azalacağı düşünülmüştür. Alttaki sütunlar daha sonra malzeme yer değiştirmesi nedeniyle bükülme veya çatlamaya uğradığı görülmüştür. Ayrıca, bu süreçteki enerji salınım hızı yeterince büyük olduğu durumlarda, tüm TBC sistemini hasara uğratmaya yetecek düzeyde olabilmektedir. Bizim gerçekleştirmiş olduğumuz CMAS testlerinde de benzer etkilerin olduğu görülmüştür.

Drexler ve çalışma arkadaşları [208] bizim çalışmamızda kullanılan üst kaplama malzemelerine benzer olarak haynes 214 nikel esaslı süper alaşım altlık malzeme üzerine bağ kaplamasız olarak APS yöntemiyle 200 µm kalınlıkta YSZ ve GZ içerikli seramik malzemeleri biriktirerek TBC numunelerini üretmişlerdir. Üretilen TBC numunelerinin CMAS hasar mekanizmasına karşı olan davranışlarının belirlenebilmesi için laboratuvar ortamında %50 SiO₂, %38 CaCO₃, %5 MgO, %4 Al₂O₃, %1 Na₂CO₃, %1 K₂CO₃ ve %1 Fe₂O₃ tozlarının karışımından oluşan CMAS korozyon tozları kullanılmıştır. Molar olarak ayarlanmış bu toz karışımları tamammen homojen oluncaya kadar karıştırılıp yüksek sıcaklık fırınında ergitildikten sonra soğumaya bırakılmış ve ardından öğütülme işlemine tabi tutulmuştur. 0,5 gram öğütülen toz ile 0,75 ml etanol karıştırılmış ve jel kıvamına getirilmiştir. Jel kıvamına getirilen toz karışımı 1 inç çapında üretilmiş olan TBC numuneleri yüzeyine 35 mg/cm² jel olacak şekilde tatbik edilerek 1200 °C'de 24 ve 168 saat boyunca CMAS testlerine tabi tutulmuşlardır. Test sonrası TBC numuneleri kesilerek zımparalama ve parlatma işlemlerinin ardından elementel haritalama analizi ve SEM görüntüleri alınabilmesi için hazır hale getirilmiştir. Test sonrası elde edilen verilere göre GZ

içerikli kaplamaların YSZ içerikli kaplamalara göre daha büyük bir avantaja sahip olduğu görülmüştür. Si ve Ca elementlerinin GZ içerikli sisteme penetre olmadığı sadece yüzey kısımda kaldığı anlaşılmıştır. Penetrasyona gösterilen bu direncin, GZ ve CMAS arasında yüksek sıcaklıktaki etkileşim sonucunda kalsiyum apatit (Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂) fazından kaynaklandığı görülmüştür. Kaplama yüzeyinde meydana gelen bu faz yapısı yüzeyini neredeyse tamamen kaplayarak CMAS sızıntsının iç kısımlara inmesine imkan tanımamaktadır. YSZ içerikli kaplama sisteminde ise, CMAS sızıntısı meydana gelmiştir. Bu durum TBC'lerin çalışma koşulları altında YSZ'nin genleşme toleransını azlatıcı etki yapacağından kısa süre zaman zarfında kapalamada kopmalar ve dökülmeler oluşmuştur. Bizim gerçekleştirdiğimiz çalışmada ise, bu durumdan farklı olarak YSZ içerikli üst kaplamaya sahip TBC sistemini GZ içerikli üst kaplamaya sahip TBC sisteminden daha dayanıklı olduğu görülmüştür. Bunun sebebi olarak bizim TBC üretim yöntemimizin APS değil EB-PVD yöntemi olması, bağ kaplama olarak CoNiCrAIY metalik içerikli malzemelerin yeni nesil üretim yöntemi olan CGDS yöntemiyle üretilmesi, CMAS testleri için kullanılan korozyon tozlarının GZ içerikli kaplama sisteminin üst yüzeyinde anorhite, mullite ve augite fazlarını oluşturması ve GZ ile herhangi bir etkileşimden ziyade üst yüzeyde sinterlenmiş bir tabaka oluşturmasından kaynaklandığı görülmüştür.

M. Güven Gök [35] tarafından gerçekleştirilmiş olan tez çalışmasında metalik bağ kaplamaları HVOF yöntemiyle, seramik üst kaplamaları APS yöntemiyle üretilmiş 2, 4, 8 ve 12 katmandan oluşan TBC sistemleri incelenmiştir. Üretimlerde ticari TBC tozları kullanılmıştır. Tüm TBC sistemlerinde en üst katman %100 GZ en alt katman ise %100 seryum-yitriya stabilize zirkonya (CYSZ) olacak şekilde tasarlanmıştır. Bizim çalışmamızdan farklı olarak bu çalışmada sıcak korozyon ve CMAS deneylerinin aynı anda yapılmasının yanında ısı kaynağı olarak lazer ışını kullanılmış ve altlığın arka yüzeyi deney esnasında sürekli soğutularak termal gradyan oluşturulmuştur. Genel olarak testler sonrası FESEM ve EDS görüntüleri incelenen TBC numunelerinin yüzeylerinde küp ve çubuk şeklinde büyüyen kristal yapılar görülmüştür. EDS analizi sonuçlarına göre mikroyapıların içeriğinin YVO₄, CeVO₄ ve GdVO₄ olduğu belirtilmiştir. TBC sistemleri içerisindeki anayapının ise, m-ZrO₂ olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca bazı TBC numunelerinde Na, S, Ca ve K elementlerine
rastlanılmıştır. GZ esaslı kaplamada penetre olmayan CMAS+Na₂SO₄ ergiyiğinin V₂O₅ ile yer değiştirdiği, oluşan GdVO₄ kristallerinin üzerinde katılaştığı, büyüyen kristallerin ise CMAS+Na₂SO₄ taneleri içerisinden veya tane sınırlarından yüzeye doğru uzandığı ve sonuç olarak ana yapıya gömülmüş kristal görüntüsünü oluşturduğu düşünülmüştür. Diğer yandan CYSZ ve YSZ esaslı kaplamalardaki kristallerin boyutlarının GZ esaslı kaplamalardaki kristal boyutlarından daha fazla olduğu açıkça fark edilmiştir. Yüzey mikroyapılarından elde edilen bu veriler GZ'nin sıcak korozyon ve CMAS dayanımı yönünden YSZ'den üstün olduğunu gösterdiği sonucuna varılmıştır. Ancak bizim gerçekleştirmiş olduğumuz CGDS yöntemiyle metalik bağ kaplamaları üretilen ve EB-PVD yöntemiyle YSZ, GZ ve YSZ/GZ içerikli seramik üst kaplamaları biriktirilmiş olan TBC sistemlerinde hem sıcak korozyon hasar mekanizmasında hemde hemde CMAS testlerinde YSZ/GZ içerikli üst kaplamaya sahip TBC sistemlerinin YSZ içerikli TBC sistemlerden, YSZ içerikli sistemlerin de GZ içerikli sistemlerden daha dayanıklı olduğu görülmüştür. Testler sonrasında TBC sistemleri içerisinde oluşan faz yapıları ve TGO bölgesine yakın olan kısımlarda meydana gelen hasarlar bizim çalışmamızdaki test sonuçlarıyla benzerlik göstermiştir. Ayrıca penetrasyondan dolayı kaplamaların genleşme ve daralma toleranslarındaki azalma termal gerilmeleri arttırıcı etkiler oluşturmuştur. Bu etki TBC sistemlerinde meydana gelen faz değişimlerinin sistem içerisinde %3-5 oranında hacim artışı oluşturmasından ileri gelmektedir. Benzer etkiler bizim çalışmamızda da görülmüştür. Elementel haritalama analizleri gözönüne alındığında YSZ esaslı TBC numunesinde Si'nin mikroçatlaklardan kaplamanın orta kısımlarına doğru ilerlediği görülmüştür. Ca ve V elementlerinin ise, kaplama sistemi boyunca penetrasyona devam ederek TGO tabakasında yoğunlaştığı anlaşılmıştır. Bu durum ise, YSZ esaslı TBC numunesinde yüzey ve kesit boyunca korozyon ürünü oluşturduğunun göstergesi olduğu düşünülmüştür. Bizim çalışmamızda CMAS testi sonrası üst kaplama yüzeyinde sinterlenen ve ergimeye başlayan CMAS korozyon tozları teste maruz kalan tüm TBC numunelerinde görülmüştür. Si elementinin yanı sıra Al, Mg, Ca ve Fe elementlerine CMAS testi sonrası gerçekleştirilmiş olan elementel haritlama analizlerinin hemen hemen hepsinde rastlanılmıştır. Ayrıca sıcak korozyon testlerinden sonra gerçekleştirilmiş olan elementel haritalama analzilerinde de V elementine özellikle TGO tabakasına yakın olan bölgelerde rastlanılması da bu çalışmayla benzerlik gösteren diğer bir özelliktir.

258

Gledhill ve çalışma arkadaşlarının [209] GZ içerikli APS yöntemiyle üretilen TBC'ler üzerinde 1200 °C'de 24 saat boyunca fırın içerisinde gerçekleştirdikleri CMAS testlerinden sonra yapılan analizlerde Ca₂Gd₈(SiO₄)₆O₂ (Ca-apatit), CaAl₂Si₂O₈ (anorthit) ve ZrO₂ fazlarının bulunduğunu tespit etmişlerdir. Tem analizi ile belirlenen faz yapılarının bizim çalışmamızda üretilen numunelerdeki reaksiyon tabakalarında da olduğu düşünülmektedir.

Kramer ve diğerleri [192] 1240 °C'de EB-PVD yöntemiyle GZ içeriğine sahip TBC sistemiyle %33 CaO, %9 MgO, %13 Al₂O₃ ve %45 SiO₂ iceriğine sahip CMAS yapısının termokimyasal etkileşimini incelemişlerdir. Gerçekleştirilen çalışmada, CMAS yapılarıyla çoğu TBC sistemlerinin reaksiyona girme eğiliminin mikroyapıların uyum indükleyici özellikleri sayesinde azaltılacağı ve bu özellik ile sistem içerisine sızan CMAS camsı yapısının sızıntı derinliğinin değişebileceği görülmüştür. Ayrıca kaplama malzemesinin seçimiyle sistem içerisinde meydana gelen gerilme toleranslarının azalmasında olumlu etkiler söz konusu olmuştur. Dahası bu çalışmada, GZ içeriğine sahip seramik üst kaplamaların CMAS hasarına karşı olan etkisi kanıtlanmıştır. Benzer etkilerin diğer nadir toprak zirkonatlarında da meydana gelebileceği düşünülmüştür. Çalışmada mekanizmanın esası, nadir toprak zirkonatı olan GZ'nin CMAS eriyiği içerisinde çözünmesi ve CMAS'la etkileşmesi neticesinde penetrasyonu önleyen kristal fazlardan oluşan bir karışıma dönüşmesidir. Mekanizmanın etkinliğinin anahtarı Ca, Gd, Si ve bazı Zr'yi içeren oldukça kararlı bir apatit fazının oluşmasıdır. Sistem içerisinde CMAS akışının önlenmesi neticesinde, üst yüzeyde sinterlenen CMAS camsı yapısı üst kaplamanın uç kısımlarıyla etkileşmeye yavaş bir şekilde devam etmiştir. Mekanizma ve ürün morfolojisi de reaksiyon süresince TBC'lerin kullanım ömürleri için yararlı olan bu etkiye aşamalı olarak yardımcı olmuştur. Bu etki azaltma yaklaşımının etkinliğinin değerlendirilmesi ve mekanizmaları hakkında daha fazla yapılmaya devam edilmektedir. Benzer etkiler bizim gerçekleştirmiş olduğumuz çalışmada YSZ/GZ içerikli çift tabakalı sistemlerde görülmüş tek tabakalı olan YSZ, GZ ve LZ sistemlerine göre CMAS hasar mekanizması karşı dayanımı daha iyi olmuştur. Her çevrim sonrasında elde edilen elementel haritalama analizi sonuçları ve SEM görüntüleri bunu kanıtlar nitelikte olmuştur.

CMAS ve TBC arasındaki büyük termal genleşme uyuşmazlığı ve CMAS katmanında depolanan ekstra gerinim enerjisi, TBC ve bağ kaplama arasında çatlaklara yol açabilir. Xi Chen'in [190] gerçekleştirmiş olduğu çalışmada TBC sisteminde meydana gelen tabaka ayrılmasına sebep olan çatlağın enerji salınım hızı sonlu elemanlar yöntemi kullanarak hesaplamıştır. EB-PVD yöntemiyle üretilen TBC'lerin kolonsal mikroyapısı da bu yönteme dahil edilmiştir. CMAS tabaka kalınlığı, mekanik ve termal özelliklerin etkileri incelenmiş ve kararlı durum enerji salınım oranları teorik bir modelle karşılaştırılmıştır. CMAS birikimi ile ilişkili iki hasar mekanizması analiz edilmiştir. Bunlardan birincisi tek tek kolonlarda meydana gelen çatlamalar ve büyük bir TBC tabakasının dökülmesidir. Her iki mekanizmanın da CMAS ayrılmasında hasara katkıda bulunduğuna inanılmaktadır. Bu çalışmaya benzer şekilde bizim tez çalışmamızda CMAS'ın neden olduğu çatlak oluşumu ve TBC dökülmeleri meydana gelmiş ve hatta GZ ve LZ tekli sistemlerinde 16 ve 20 saatlik testlerin ardından seramik üst kaplama tabakası üst yüzeyine sinterlenen CMAS camsı yapısıyla birlikte TBC sisteminden ayrılarak hasara uğramıştır. Ayrıca, CMAS tabakasının termal bariyer sistemine eklenerek yüzeye yakın mekanik özellikleri değiştirdiği ve enerji salım oranını yükselttiği gerçekleştirilmiş olan çalışmada görülmüştür. Dahası, CMAS tabakası ve TBC arasındaki büyük termal genleşme uyuşmazlığı, TBC'lerin çalışma ortam sıcaklığı soğutulduktan sonra yüksek termal gerilime yol açmış ve TBC sistemi ayrılmalara karşı duyarlı hale getirmiştir. CMAS'ın fiziksel özellikleri ayrılma hasarlarının etkilerini ortaya çıkarmıştır. CMAS birikimi ile indüklenen artık gerilme alanının ve gerinim enerji yoğunluğunun analizi, dikey sinterleme kenarlarının mevcut olması koşuluyla TBC'nin altında çatlamanın meydana gelme olasılığını göstermiştir. İç bölümün yakınındaki kısa kolon çatlakları, yoğun TBC kolon bükülmesinin neden olduğu yüksek eğilme gerilmelerinden kaynaklanmıştır. Kolonsal çatlakların enerji salım oranları, çatlak büyümesi ile hızla arttığı ve bu kısa çatlakların birleşmesinin TBC'lerde ayrılmalara neden olabileceği düşünülmüştür. Ayrılmanın kenar etkisi, TBC'nin uyumlu kolonsal mikro yapısından kaynaklanmıştır. Ayrılma enerjisi salınım hızı, CMAS kalınlığı, sertliği ve altlık ile termal genleşme uyumsuzluğu ile arttırdığı görülmüştür.

TBC'lerde özellikle YSZ içerikli seramik üst kaplama yapısına sahip olan sistemlerde, CMAS'ın neden olduğu hasar mekanizması fiziksel infiltrasyon ve termo kimyasal reaksiyonlar da dahil olmak üzere oldukça karmaşıktır [210–212]. Hasar mekanizmasında YSZ ermiş CMAS içinde çözünür ve bu olay tetragonal fazda stabil olan ZrO₂'nin monoklinik faza dönüşmesini sağlar. Bu faz dönüşümü TBC sistemi içerisinde %3-5 oranında hacim artışı oluşturacağından sistemin hasara uğramasını sağlar [213–215]. Diğer taraftan, CMAS infiltrasyonu nedeniyle sistem içerisinde azalan gerilme toleransı hacim genleşmesinin neden olduğu termal gerilmelere dayanamaz ve hasar oluşumunu hızlandırır. CMAS'ın TBC'lerde infiltrasyon davranışının üst kaplamalardaki kolonsal boşlukların yarıçapı, CMAS'ın vizkozitesi, CMAS'ın üst kaplamaya olan temas açısı ve yüzeyde oluşan gerilim tarafından kontrol edilen kılcal etkidir [216].

Viesner ve diğerleri [217] 1200, 1300, 1400 ve 1500 °C'lerde 1, 10 ve 50 saatlik sürelerde CMAS camsı yapısı ile iterbiyum disilikat (Yb₂Si₂O₇) arasındaki termo kimyasal etkileşimleri araştırmışlardır. Atmosfere açık koşullarda gerçekleştirilen testlerde CMAS camsı tozları peletler haline getirilmiştir. 35 mg/cm² miktarında CMAS yapısı ve kaplama malzemesi ile birlikte testler yapılmıştır. Testler sonrası CMAS/Yb₂Si₂O₇ ara yüzeyinden elde edilen mikroyapılar ve fazlarının değerlendirilmesi için XRD, SEM ve TEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Yb₂Si₂O₇ malzemesi ile CMAS etkileşimi neticesinde eriyik viskozitesine bağlı olarak CMAS partikülleri kaplama malzemesinin tane sınırlarından etkileşmeye başlamıştır. Test numunelerinde farklı kristal fazların saptanmadığı aday kaplama malzemesinin 1200 °C gibi sıcaklıklarda dahi CMAS yapısıyla etkileştiği görülmüştür. Testler sonrasında Yb2Si2O7 malzemesinin kaplama malzemesi olarak kullanılabileceği ancak CMAS hasarlarına karşı dayanımının düşük olacağı kanısına varılmıştır. Kaplama malzemesinin bulk olarak CMAS ile etkileşmesi neticesinde sistemde herhangi bir ayrılma olmayacağından numunelerin yüksek sıcaklıklara ve uzun sürelere dayanımı görülebilir. Ancak bu testler gerçek TBC yapılarını ve çalışma koşullarını temsil etmediği için tam olarak bir TBC/CMAS etkileşim mekanizması görülmemiştir. Bizim gerçekleştirmiş olduğumuz çalışmada ise, süper alaşım altık malzeme üzerine CoNiCrAlY bağ kaplama ve EB-PVD yöntemiyle üretilen farklı seramik içeriklere sahip üst kaplamalar biriktirilmiş ve tam anlamıyla bir TBC sistemi oluşturulmuştur. 1225 °C uçak motorlarının çalışma sıcaklığını da temsil ettiğiden dolayı elde ettiğimiz veriler gerçek veriler olarak değerlendirilmelidir.

Guo ve arkadaşları [218] APS yöntemiyle üretilen LaPO₄/YSZ üst kaplama içeriğine sahip TBC sistemlerinin CMAS hasar mekanizmasına karşı davranışlarını incelemişlerdir. 1250, 1300 ve 1350 °C sıcaklıklarda 2 ve 10 saatlik CMAS testlerinde %22 CaO, %19 MgO, %14 AlO_{1,5} ve %45 SiO₂ bileşimine sahip CMAS korozyon tozları kullanılmıştır. Bu bileşime sahip CMAS yapısının ergime noktası 1250 °C'nin altında olduğu yapılan analizler neticesinde belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen CMAS testlerinde yapı içerisinde apatit, anorthit ve spinel fazlar korozyon ürünü olarak oluşmuştur. Bu faz yapılarının deney sıcaklığının artış ve azalışına karşı duyarsız olduğu görülmüştür. Bu durumun aksine ise, TBC'lerin CMAS'a direnç özellikleri sıcaklığa karşı önemli ölçüde duyarlılık göstermiştir. Kaplama yapısı 1250 °C'de CMAS'a karşı mükemmel direnç göstermiş ancak 1300 ve 1350 °C'lerde gerçekleştirilen testlerde CMAS sızıntısına karşı savunmasız kalmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda kaplama sistemlerinin hasara uğramasının nedeninin CMAS camsı yapısının viskozitesinin azalmasında ve sızıntının daha derinlere inmesinden kaynaklandığı kanısına varılmıştır. Giordano modeline göre, artan sıcaklık, kaplama mikro yapısını büyük ölçüde tahrip etmiş ve eriyik nüfuzunu teşvik ederek CMAS viskozitesini önemli ölçüde azaltmıştır. LaPO4/YSZ TBC'leri 1250 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda CMAS saldırısından korumak için, kaplama mikro yapısını değiştirmek gibi başka stratejiler geliştirmesi gerekir. Bizim gerçekleştirmiş olduğumuz çalışmada da 1225 °C sıcaklıklarda tekli LZ ve GZ TBC sistemlerine yerine YSZ, YSZ/LZ ve YSZ/GZ seramik üst kaplama içeriklerine sahip TBC sistemleri deney şartlarında ergiyen CMAS yapısına karşı daha dayanıklı olduğu görülmüş ve bunların kullanımı daha uygun olduğu düşünülmüştür.

BÖLÜM 7

SONUÇLAR

7.1. GENEL SONUÇLAR

Yapılan deneysel çalışmada Inconel-718 süper alaşım altlık malzeme üzerine CGDS yöntemi kullanılarak CoNiCrAlY bağ kaplama üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen bağ kaplamaların üzerine EB-PVD yöntemiyle sırası ile YSZ, GZ, YSZ/GZ, LZ ve YSZ/LZ içerikli seramik üst kaplamalar üretilmiştir. Üretimleri CGDS prosesi ve EB-PVD tekniğiyle kombine edilen TBC sistemlerinde yüksek sıcaklıklarda meydana gelen en önemli hasar mekanizmaları olan sıcak korozyon ve CMAS etkisi karşılaştırmalı bir şekilde incelenerek tartışılmış, elde edilen sonuçlar ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır:

- Nikel esaslı Inconel 718 süper alaşım altlık malzeme üzerine CGDS tekniği kullanılarak oksit ve porozite içeriği oldukça düşük CoNiCrAlY içerikli metalik bağ kaplamaların, EB-PVD tekniği kullanılarak YSZ, GZ, LZ, YSZ/GZ ve YSZ/LZ içerikli tek ve çift tabakalı kolonsal ve yoğun mikroyapıya sahip TBC sistemlerinin üretimleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.
- 2. Üretimleri gerçekleştirilmiş olan farklı seramik içerikli her bir TBC sistemine yaklaşık olarak 1000-1100 °C arasında salınım gösteren vakum ısıl işlemleri uygulanarak her bir kaplamanın arayüzeyinde α-Al₂O₃ tabakası ve β-NiAl fazlarının oluşturulması sağlanmış ve TBC'lerin yüksek sıcaklıklardaki dayanımları arttırılmıştır. Oluşan α-Al₂O₃ tabakası TBC sistemlerinin ilk sıcak korozyon, CMAS ve oksidasyon evresinden daha az etkilenmesini sağlarken, β-NiAl fazlarının oluşması ise alümina fazının oluşumu için gerekli olan Al' nin difüzyonunu sağlamıştır.

- Tüm TBC sistemlerinin üretimleri ve vakum ısıl işlemlerinin ardından gerçekleştirilen XRD analizleri neticesinde, üst kaplama yapılarında herhangi bir faz dönüşümü olmadığı ve kararlı hallerini sürdürdükleri görülmüştür.
- 4. TBC sistemlerine 1000 °C'de 5'er saat çevrimli olarak %55 V₂O₅ ve %45 Na₂SO₄ kompozisyonları ile gerçekleştirilen sıcak korozyon testleri neticesinde YSZ/LZ içeriğine sahip TBC numunesinin sıcak korozyon testlerine en çok dayanım gösterdiği, GZ içeriğine sahip TBC sisteminin ise en az dayanım gösterdiği görülmüştür. Bu durumun, GZ' nin düşük termal genleşme katsayısı ve düşük kırılma tokluğu değerlerine sahip olması sebebiyle meydana geldiği tespit edilmiştir.
- 5. Sıcak korozyon testlerinin ardından YSZ kaplamada m-ZrO₂ ve YVO₄ uzun çubuksu kristal yapıların, GZ ve YSZ/GZ'li kaplamalarda ise m-ZrO₂'ye ek olarak GdVO₄ uzun çubuksu kristal yapısının, LZ ve YSZ/LZ'li kaplamalarda da m-ZrO₂'ye ek olarak LaVO₄ uzun çubuksu faz yapılarının sıcak korozyon ürünü olarak oluştuğu görülmüştür. SEM EDS, elementel haritalama ve XRD analizleri neticesinde; tetragonal yapıda bulunan zirkonyanın sıcak korozyon testleri sonrasında faz yapısının değişerek monoklinik zirkonyaya dönüştüğünü ve kaplamalarda hasar oluşumunun faz dönüşümüne bağlı hacimsel genleşme neticesinde oluşum gösterdiği görülmüştür. Sıcak korozyon testleri neticesinde oluşan ergimiş tuz yapıları, EB-PVD yöntemindeki yapısal kolon morfolojisine zarar vererek ve TBC sisteminin yükselen sıcaklıklardaki uzama toleransını azaltarak hasara uğramasına sebebiyet verdiği görülmüştür.
- 6. Piroklor yapıya sahip GZ ve LZ tek tabakalı TBC sistemlerinde testler neticesinde erken çatlak oluşumu tespit edilmiştir. Meydana gelen bu durum literatürü de destekler neticede GZ içerikli TBC sisteminin GZ'ye bağlı TBC sistemindeki termal genleşme katsayısı uyumsuzluğu farkı ve düşük kırılma tokluğu değerlerine sahip olmasından, LZ TBC sisteminde ise, üretim esansında meydana gelen dekompozisyondan kaynaklandığı tespit edilmiştir.
- 7. Sıcak korozyon test süreçleri sonucunda zaman ve sıcaklık etkenleri neticesinde tüm seramik üst kaplamaların porozite değerlerinde azalma olurken mikrosertlik değerlerinde artışlar meydana gelmesiyle sinterleşme etkisinin oluştuğu görülmüştür. TBC sistemlerinde yıkıcı etki oluşturan bu

durum TBC sistemlerinin yükselen sıcaklıklardaki uzama toleransını azaltarak, hasar oluşumunu tetikleyici etki oluşturmaktadır.

- 8. Sıcak korozyon testleri neticesinde TBC sistemlerinde metalik bağ ve seramik üst kaplama ara yüzeylerinde TGO tabakasının oluştuğu ve bu tabakanın sıcaklık ve zaman faktörlerine bağlı olarak kalınlık artışı gösterdiği görülmüştür. Artan tabaka kalınlığı ile birlikte oluşan ara yüzeydeki oksit tip ve yapısı değişim göstererek, azalan mekanik yapışma ve diğer özelliklerle birlikte hasar oluşumuna katkı sağladığı görülmüştür.
- 9. TBC sistemlerine 1225 °C'de çevrimli zaman süreçlerinde gerçekleştirilen CMAS testleri neticesinde, ergiyen CMAS korozyon tozları soğuma esnasında TBC'lerin üst yüzeyinde sinterlenerek tabaka halinde birikmiş ve termomekanik hasara sebebiyet verdikleri görülmüştür. CMAS testleri sonrasında tüm TBC sistemlerinde seramik üst kaplamaya kolonsal boşluklardan sızarak sinterlenen camsı CMAS yapısıyla birlikte üst kaplama ara yüzeyinden ayrılmalar meydana gelmiştir. Seramik esaslı üst kaplama malzemesi yüzeyinde yüksek sıcaklık ve vermikülit etkileşimi ile oluşan infiltrasyon, genleşme ve yüzey gerilimleri neticesinde tüm TBC sistemlerinde hasar oluşumları meydana gelmiştir.
- 10. CMAS testine maruz bırakılan tüm TBC sistemleri içerisinde kaplama üretimi esnasında yapısal olarak var olan çatlaklar kolonlar arası boşlukların CMAS camsı yapısıyla dolmasından dolayı çekme gerilmelerine maruz kalmış ve tüm TBC sistemlerinde meydana gelen bu çekme gerilmeleri mevcut olan çatlakların ilerlemesine ve üst kaplamaların sinterlenmiş camsı yapı ile birlikte sistem içerisinden ayrılmasına sebebiyet vermiştir. CMAS korozyon testlerine en çok dayanabilen TBC sisteminin YSZ/GZ içeriğine sahip TBC sistemi olduğu görülmüştür.
- 11. CMAS korozyon testleri esnasında ergiyen camsı yapının en fazla ilerleyebildiği bölge TGO tabakası ve bağ kaplama yapısı olduğu görülmüştür. CMAS testleri esnasında ergiyen korozyon tozlarının oluşturduğu infiltrasyon TBC kaplama yüzeyleri ile VM arasındaki sıcalığa bağlı termal genleşme uyumsuzluğu sonucunda VM yapısında bulunan amorf fazlar gerilim artışına neden olmuştur. Faz dönüşümleri gerçekleşerek, dönüşümler neticesinde TBC yapısında hacimsel artış meydana gelmiş ve hasar oluşumu tetiklenmiştir.

- 12. Her çevrim sonrasında TBC sistemlerinden elde edilen XRD analizleri neticesinde YSZ içerikli TBC sistemlerinde t-ZrO₂ ve m-ZrO₂ faz yapılarına, YSZ/GZ ve GZ içerikli TBC sistemlerinde c-Gd₂Zr₂O₇, mullite, anorthite ve augite faz yapılarına, YSZ/LZ ve LZ içerikli TBC sistemlerinde La-apatite, baghdadite, c-La₂Zr₂O₇, gehlenite ve Ca₂Al₂Si₂O₈ faz yapılarına rastlanılmıştır. Elementel haritalama analizi de testler sonrasında gerçekleştirilmiş olan XRD analizlerini desteklemiştir. Artan çevrim süreçlerinin CMAS yapısının kaplama ara yüzeylerine sızmasını artırdığı ve artan korozyon sürecine katkı sağladığı görülmüştür
- 13. CMAS testleri neticesinde ilerleyen korozyon süreçlerinde tüm TBC sistemlerinde porozite değerlerinin azalarak sertlik değerlerinde artış görülmüştür. Sonuçlar neticesinde tüm TBC sistemlerinde sinterleşme etkisiyle kaplama yapılarının daha rijit hale gelerek deformasyon kabiliyetlerinde azalma oluştuğu ve bu durumun hasara uğramaya sebebiyet verdiği görülmüştür.
- 14. Gerçekleştirilen testler neticesinde ara yüzey enine kesit SEM incelemelerinde, yüksek sıcaklık etkisiyle ara yüzeyde oluşan TGO yapısının oluşum gösterdiği görülmüştür. Meydana gelen TGO yapısı, üst kaplama yapısından difüze olan oksijenin metalik bağ kaplama yapısı ile reaksiyona girerek tüm kaplama ara yüzeyi boyunca oksit yapılarının oluşumuna sebebiyet verdiği görülmüştür. Artan çevrime bağlı olarak arayüzeyde oluşan TGO yapısının kalınlığı ve oksit yapıları farklılık göstermiştir.
- 15. Çift kaplamalı TBC sistemlerinin hem sıcak korozyon hem de CMAS testleri sonucunda daha uzun kullanım ömrüne sahip olduğu görülmüştür.
- 16. Kaplamalarda hem sıcak korozyon hem de CMAS testleri sonrasında meydana gelen sinterleşme etkisi neticesinde üst kaplama yapısında yoğunlaşma, azalan porozite, artan sertlik ve elastik modül değerlerine bağlı olarak hasar oluşumları hızlanmıştır. Bu durum TBC sistemlerinde üst kaplamadan ayrılma, delaminasyon, kalkma ve pullanma gibi hasar oluşumları şeklinde ortaya çıkış göstermektedir.
- 17. Tek katmanlı TBC sistemlerinde, termal çevrim süreçlerinde özellikle soğuma esnasında ortaya çıkan artan termal genleşme uyumsuzluğu ile erken çatlak

oluşumları başlamış, ve bu durum kaplamaların erken hasar görmesinde baskın rol oynamıştır.

18. Tekli YSZ TBC sistemindeki servis kullanım koşulları esnasında daha erken oluşan sinterleşme etkisi, daha yüksek oksijen geçirgenliğine sahip olması, yüksek termal iletkenlik katsayısı ve yüksek sıcaklık faz kararlılığının düşük olması hasar oluşumu açısından büyük dezavantaj teşkil etmektedir. Ancak GZ ve LZ'ye kıyasla daha yüksek termal genleşme katsayısı ve kırılma tokluk değerleri YSZ-TBC sisteminin daha geç hasara uğramasında etkin rol oynamıştır. Bu nedenle YSZ/GZ ve YSZ/LZ TBC kombinasyonları sağlanarak hem YSZ' nin dezavantajları hem de GZ ve LZ'nin dezavantajları minimize edilerek, her iki sistemin avantajları bir araya toplanmış ve testler neticesinde en iyi sonuçlar çift tabakalı YSZ/GZ ve YSZ/LZ TBC sistemlerinden elde edilmiştir.

7.2. ÖNERİLER

Gerçekleştirilen bu tez kapsamında elde edilen sonuçlar esas alındığında, çalışmanın daha da iyileştirilmesi için aşağıda bazı öneriler yapılmıştır:

- TBC'ler için güncel olarak araştırmaları gerçekleştirilen üst kaplama malzemeleri La₂Zr₂O₇ ve Gd₂Zr₂O₇ kaplamalar YSZ ile kıyas edildiğinde nispeten daha düşük kırılma tokluğuna sahip olması yüksek sıcaklıklarda meydana gelen sıcak korozyon ve CMAS hasarlarında ekstra gerilmelere ve erken çatlamalara neden olmaktadır. Tokluğu geliştirilmiş yeni nadir toprak elemetlerinden oluşan zirkonat TBC sistemlerinin gerçekleştirilmesi,
- TBC'lerin üst kaplama yapısında kullanılan kaplama malzemelerinin dereceli olarak %100, %75+%25, %50+%50, %25+%75 ve %100 şeklinde oranlı olarak biriktirilerek fonksiyonel dereceli TBC malzemelerin üretilerek, ara yüzey termal genleşme uyumsuzluklarının ortadan kaldırılması,
- TBC sistemlerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmaların yanında literatürde eksikliği bulunan sonlu elemanlar analizi ile servis koşulları altındaki hasar oluşumlarının gerilim analizleri gerçekleştirilerek modellenmesi ve hasar oluşum tahminlerinin deneysel çalışmalarla birlikte yürütülmesi,

- 4. Üst kaplama üretim yöntemi olarak gaz türbin motorlarında kullanılan plazma sprey ve EB-PVD yöntemlerininin yanında halihazırda araştırma aşamasında olan plazma sprey ve EB-PVD yöntemlerinin avantajlı özelliklerinin (kolonsal yapı, düşük termal iletkenlik, ekonomiklik vb.) bir araya toplandığı PS-PVD (plazma sprey fiziksel buhar biriktirme) yönteminin gelecek çalışmalarda kullanılabilmesi,
- Metalik bağ kaplama üretimi sonrasında ara yüzeyde sıcak korozyon ve CMAS ergimiş yapılarının geçişini azaltarak daha yüksek korozyon direnci sağlanması amacıyla ince α-Al₂O₃ tabakası biriktirilerek sıcak korozyon ve CMAS'a karşı dayanımın arttırılması,
- Literatürde de oldukça yer alan LZ üst kaplama üretiminde meydana gelen sorunlardan biri olan dekompozisyon (LZ'nin üretim esnasında buharlaşarak sistem içerisinden ayrılması) olayına yeni çözüm yollarının üretilmesi,
- 7. Farklı yüksek sıcaklık sürünme dayanımına sahip altlık malzemeler ile metalik bağ kaplama tabakalarının TBC'lerin üretimlerinde kullanılarak TBC'lerin yüksek sıcaklık servis koşullarındaki performanslarına etkisinin incelenmesi gelecek çalışmalar için düşününülebilmektedir.

KAYNAKLAR

- Habibi, M. H., "Hot Corrosion Behaviour of New Candidates for Thermal Barrier Coatings Application in Turbine Simulated Environments", Doktora Tezi, *The Department Of Mechanical And Industrial Engineering*, Tahran, 1– 138 (2010).
- 2. Özgürlük, Y., "Soğuk Gaz Dinamik Sprey (CGDS) Kaplama Yöntemiyle Üretilen Termal Bariyer Kaplamaların (TBC) Sıcak Korozyon Davranışlarının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bartın, 1–86 (2016).
- 3. Aygun, A., "Novel Thermal Barrier Coatings (TBCs) that are resistant to high temperature attack by CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) glassy deposits", Doktora Tezi, *The Ohio State University*, Ohio, 1–157 (2008).
- 4. Karaoğlanlı, A. C., "Termal Bariyer Kaplamalarda Bağ Tabakasının Farklı Yöntemlerle Üretilmesi ve Özelliklere Etkisi", Doktora Tezi, *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Sakarya, 1–225 (2012).
- 5. Avcı, A., "Termal Bariyer Kaplamaların Oksidasyon ve Sıcaklık Korozyonu Davranışlarının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 1–46 (2015).
- 6. Döleker, K. M., "YSZ, Gd₂Zr₂O₇ ve YSZ/Gd₂Zr₂O₇ İçerikli Termal Bariyer Kaplama Sistemlerinin İzotermal Oksidasyon ve Termal Çevrim Davranışlarının İncelenmesi", Doktora Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük, 1–56 (2018).
- Burlacov, I., Jirkovský, J., Kavan, L., Ballhorn, R., Heimann, R. B., Ulianitsky, V. Y., Dudina, D. V., Batraev, I. S., Rybin, D. K., Bulina, N. V., Ukhina, A. V., ve Bokhonov, B. B., "Cold gas dynamic spraying (CGDS) of TiO₂(anatase) powders onto poly(sulfone) substrates: Microstructural characterisation and photocatalytic efficiency", *Materials Letters*, 187 (2–3): 127–131 (2007).
- Peng, H., Wang, L., Guo, L., Miao, W., Guo, H., ve Gong, S., "Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits", *Progress In Natural Science: Materials International*, 22 (5): 461–467 (2012).
- Steinke, T., Sebold, D., Mack, D. E., Vaßen, R., ve Stöver, D., "A novel test approach for plasma-sprayed coatings tested simultaneously under CMAS and thermal gradient cycling conditions", *Surface And Coatings Technology*, 205 (7): 2287–2295 (2010).

- 10. Gok, M. G. and Goller, G., "Microstructural characterization of GZ/CYSZ thermal barrier coatings after thermal shock and CMAS+hot corrosion test", *Journal Of The European Ceramic Society*, 37 (6): 2501–2508 (2017).
- 11. Bonadei, A. and Marrocco, T., "Cold sprayed MCrAlY+X coating for gas turbine blades and vanes", *Surface And Coatings Technology*, 242: 200–206 (2014).
- 12. Akkoyun, M. G., "M1crostructure Analysis of an As-Serviced First Stage Land Based Gas Turbine Blade", Yüksek Lisans Tezi, **B.S., Mechanical Engineering, Boğaziçi University,** İstanbul, 1–90 (2016).
- Ahlborg, N. L. ve Zhu, D., "Calcium-magnesium aluminosilicate (CMAS) reactions and degradation mechanisms of advanced environmental barrier coatings", *Surface And Coatings Technology*, 237: 79–87 (2013).
- 14. Clarke, D. R. and Levi, C. G., "Materials Design for the Next Generation Thermal Barrier Coatings", *Annual Review Of Materials Research*, (2003).
- 15. Mohan, P., "Environmental Degradation of Oxidation Resistant and Thermal Barrier Coatings For Fuel-Flexible Gas Turbine Applications", Doktora Tezi, *The University Of Central Florida Orlando*, Florida, 1–79 (2010).
- 16. Hongsong, Z., Shuqing, Y., and Xiaoge, C., "Preparation and thermophysical properties of fluorite-type samarium-dysprosium-cerium oxides", *Journal Of The European Ceramic Society*, 34 (1): 55–61 (2014).
- Vaßen, R. and Stöver, D., "New thermal barrier coatings based on pyrochlore/YSZ double layer systems", *Ceramic Engineering And Science Proceedings*, 26 (3): 3–10 (2005).
- 18. Zhu, D. and Miller, R. A., "Development of Advanced Low Conductivity Thermal Barrier Coatings", *International Journal Of Applied Ceramic Technology*, 1 (1): 86–94 (2004).
- 19. Bakan, E., "Yttria-Stabilized Zirconia/Gadolinium Zirconate Double-Layer Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coating Systems (TBCs)", Doktora Tezi *Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek Verlag*, Jülich 20-40 (2012).
- Ma, W., Gong, S., Xu, H., ve Cao, X., "The thermal cycling behavior of Lanthanum-Cerium Oxide thermal barrier coating prepared by EB-PVD", *Surface And Coatings Technology*, 200 (16–17): 5113–5118 (2006).
- 21. Xu, Z., He, L., Mu, R., He, S., Huang, G., and Cao, X., "Hot corrosion behavior of rare earth zirconates and yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings", *Surface And Coatings Technology*, 204 (21–22): 3652–3661 (2010).

- Tsai, P. C., Lee, J. H., and Hsu, C. S., "Hot corrosion behavior of laser-glazed plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings in the presence of V₂O₅", *Surface And Coatings Technology*, 201 (9-11 SPEC. ISS.): 5143–5147 (2007).
- Zhou, X., Zou, B., He, L., Xu, Z., Xu, J., Mu, R., and Cao, X., "Hot corrosion behaviour of La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇ thermal barrier coating ceramics exposed to molten calcium magnesium aluminosilicate at different temperatures", *Corrosion Science*, 100: 566–578 (2015).
- Daroonparvar, M., Yajid, M. A. M., Yusof, N. M., Bakhsheshi-Rad, H. R., Hamzah, E., and Nazoktabar, M., "Investigation of three steps of hot corrosion process in Y₂O₃ stabilized ZrO₂ coatings including nano zones", *Journal Of Rare Earths*, 32 (10): 989–1002 (2014).
- Akwaboa, S., Silva, M. B., Mensah, P., Diwan, R., Wolfe, D. E., and Guo, S., "Comparison of Cyclic Oxidation Performance of APS and EBPVD Processed TBCs on In738 With a Bond Coat of NiCoCrAlY Powder With 0.25% Hf.", *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition* 43826 (A): 2063-2068 (2009).
- 26. Aydınmakina, F., "Jet Motoru Türbin Kanatçıklarının Alüminit Kaplamalarının Element Hareketlerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 1–35 (2014).
- 27. Dalkılıç, S., "Jet Motorlarında Parça Yenileme İşlemleri", Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Sivil Havacılık Anabilim Dalı*, Eskişehir, 106–122 (2001).
- Haynes, J. A., Unocic, K. A., Lance, M. J., and Pint, B. A., "Impact of superalloy composition, bond coat roughness and water vapor on TBC lifetime with HVOF NiCoCrAlYHfSi bond coatings", *Surface And Coatings Technology*, 237: 65– 70 (2013).
- Lance, M. J., Unocic, K. A., Haynes, J. A., and Pint, B. A., "APS TBC performance on directionally-solidified superalloy substrates with HVOF NiCoCrAlYHfSi bond coatings", *Surface And Coatings Technology*, 284: 9–13 (2015).
- 30. Reed, R. C., "The physical metallurgy of nickel and its alloys", Superalloys-Fundamentals and Applications, *Cambridge University*, 1-19 (2006).
- Swadźba, R., Wiedermann, J., Swadźba, L., Hetmańczyk, M., Witala, B., Schulz, U., and Jung, T., "High temperature oxidation of EB-PVD TBCs on Ptdiffused single crystal Ni superalloy", *Surface And Coatings Technology*, 260: 2–8 (2014).

- 32. Fan, Z., Dong, X., Wang, K., Duan, W., Wang, R., Mei, X., Wang, W., Cui, J., Yuan, X., and Xu, C., "Effect of drilling allowance on TBC delamination, spatter and re-melted cracks characteristics in laser drilling of TBC coated superalloys", *International Journal Of Machine Tools And Manufacture*, 106: 1–10 (2016).
- 33. Parthiban, K., Duraiselvam, M., and Manivannan, R., "TOPSIS based parametric optimization of laser micro-drilling of TBC coated nickel based superalloy", *Optics & Laser Technology*, 102: 32–39 (2018).
- 34. Razi, M., "Analysis of rotor dynamics acceptance criteria in large industrial rotors" Doktora Tezi, Concordia University,10-40 (2014).
- Mustafa Güven Gök, "Çok Katmanlı ve Fonksiyonel Derecelendirilmiş CYSZ/Gd₂Zr₂O₇ Esaslı Yeni Nesil Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 1–48 (2015).
- 36. Eskner, M., "Mechanical Behaviour of Gas Turbine Coatings", Doctoral Thesis, *Royal Institute Of Technology*, Stockholm, 1-48 (2004).
- Ozgurluk, Y., Doleker, K. M., and Karaoglanli, A. C., "Hot corrosion behavior of YSZ, Gd₂Zr₂O₇ and YSZ/Gd₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings exposed to molten sulfate and vanadate salt", *Applied Surface Science*, 438: 96–113 (2018).
- Ozgurluk, Y., Doleker, K. M., and Karaoglanli, A. C., "Hot corrosion behavior of YSZ, Gd₂Zr₂O₇and YSZ/Gd₂Zr₂O₇thermal barrier coatings exposed to molten sulfate and vanadate salt", *Applied Surface Science*, 438: 96–113 (2018).
- 39. Bose, S., "High Temperature Coatings", *Butterworth-Heinemann*, Oxford, 278-292 (2017).
- 40. Richer, P., Yandouzi, M., Beauvais, L., and Jodoin, B., "Oxidation behaviour of CoNiCrAIY bond coats produced by plasma, HVOF and cold gas dynamic spraying", *Surface And Coatings Technology*, 204 (24): 3962–3974 (2010).
- Ke, P. L., Wang, Q. M., Gong, J., Sun, C., and Zhou, Y. C., "Progressive damage during thermal shock cycling of D-gun sprayed thermal barrier coatings with hollow spherical ZrO₂-8Y₂O₃", *Materials Science And Engineering A*, 435– 436: 228–236 (2006).
- 42. Ke, P. L., Wu, Y. N., Wang, Q. M., Gong, J., Sun, C., and Wen, L. S., "Study on thermal barrier coatings deposited by detonation gun spraying", *Surface And Coatings Technology*, 200 (7): 2271–2276 (2005).
- 43. Sjöström, S. and Brodin, H., "Influence of TBC end geometry on the TMF life of an APS TBC", *Procedia Engineering*, 2 (1): 1363–1371 (2010).
- 44. Hejrani, E., Sebold, D., Nowak, W. J., Mauer, G., Naumenko, D., Vaßen, R., and Quadakkers, W. J., "Isothermal and cyclic oxidation behavior of free

standing MCrAIY coatings manufactured by high-velocity atmospheric plasma spraying", *Surface And Coatings Technology*, 313: 191–201 (2017).

- 45. Du, L., Xu, B., Dong, S., Zhang, W., Zhang, J., Yang, H., and Wang, H., "Sliding wear behavior of the supersonic plasma sprayed WC-Co coating in oil containing sand", *Surface And Coatings Technology*, 202 (15): 3709–3714 (2008).
- 46. Bai, Y., Han, Z. H., Li, H. Q., Xu, C., Xu, Y. L., Wang, Z., Ding, C. H., and Yang, J. F., "High performance nanostructured ZrO2based thermal barrier coatings deposited by high efficiency supersonic plasma spraying", *Applied Surface Science*, 257 (16): 7210–7216 (2011).
- 47. Zhang, X. C., Xu, B. S., Wu, Y. X., Xuan, F. Z., and Tu, S. T., "Porosity, mechanical properties, residual stresses of supersonic plasma-sprayed Ni-based alloy coatings prepared at different powder feed rates", *Applied Surface Science*, 254 (13): 3879–3889 (2008).
- Tang, J. J., Bai, Y., Zhang, J. C., Liu, K., Liu, X. Y., Zhang, P., Wang, Y., Zhang, L., Liang, G. Y., Gao, Y., and Yang, J. F., "Microstructural design and oxidation resistance of CoNiCrAlY alloy coatings in thermal barrier coating system", *Journal Of Alloys And Compounds*, 688: 729–741 (2016).
- 49. Karaoglanli, A. C. and Turk, A., "Isothermal oxidation behavior and kinetics of thermal barrier coatings produced by cold gas dynamic spray technique", *Surface And Coatings Technology*, 318: 72–81 (2017).
- Heimann, R. B., Kleiman, J. I., Litovsky, E., Marx, S., Ng, R., Petrov, S., Shagalov, M., Sodhi, R. N. S., and Tang, A., "High-pressure cold gas dynamic (CGD)-sprayed alumina-reinforced aluminum coatings for potential application as space construction material", *Surface And Coatings Technology*, 252: 113– 119 (2014).
- Doleker, K. M. and Karaoglanli, A. C., "Comparison of oxidation behavior of YSZ and Gd₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings (TBCs)", *Surface And Coatings Technology*, 318: 198–207 (2017).
- 52. Nicholls, J. R., Simms, N. J., Chan, W. Y., and Evans, H. E., "Smart overlay coatings concept and practice", *Surface And Coatings Technology*, 149 (2–3): 236–244 (2002).
- 53. Karaoglanli, A. C., Doleker, K. M., Demirel, B., Turk, A., and Varol, R., "Effect of shot peening on the oxidation behavior of thermal barrier coatings", *Applied Surface Science*, 354: 314–322 (2015).
- Karaoglanli, A. C., Altuncu, E., Ozdemir, I., Turk, A., and Ustel, F., "Structure and durability evaluation of YSZ+Al₂O₃composite TBCs with APS and HVOF bond coats under thermal cycling conditions", *Surface And Coatings Technology*, 205 (SUPPL. 2): S369–S373 (2011).

- 55. Moy, C. K. S., Cairney, J., Ranzi, G., Jahedi, M., and Ringer, S. P., "Investigating the microstructure and composition of cold gas-dynamic spray (CGDS) Ti powder deposited on Al 6063 substrate", *Surface And Coatings Technology*, 204 (23): 3739–3749 (2010).
- Mohsen, S., Abbas, A., ve Akira, K., "Bond Coat Oxidation and Hot Corrosion Behavior of Plasma Sprayed YSZ Coating on Ni Superalloy †", *Transactions Of JWRI*, 36 (1): 41–45 (2007).
- Dokur, M. M., "Çok Katmanlı CYSZ / Al2O3 ve CYSZ / Al2O + YSZ Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi ve Isıl Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi", Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 1–36 (2014).
- Mobarra, R., Jafari, A. H., and Karaminezhaad, M., "Hot corrosion behavior of MCrAlY coatings on IN738LC", *Surface and Coatings Technology*, 201 (6): 2202–2207 (2006).
- 59. Schulz, U., Fritscher, K., and Peters, M., "EB-PVD Y2O3- and -stabilized zirconia thermal barrier coatings crystal habit and phase composition", *Surface and Coatings Technology*, 82 (3): 259–269 (1996).
- 60. Cao, X. Q., Vassen, R., and Stoever, D., "Ceramic materials for thermal barrier coatings", *Journal Of The European Ceramic Society*, (2004).
- 61. Vaßen, R., Jarligo, M. O., Steinke, T., Mack, D. E., and Stöver, D. "Overview on advanced thermal barrier coatings", *Surface and Coatings Technology*, 205(4):938-942 (2010).
- 62. Karabaş, M., "Lantan Zirkonat Esaslı Termal Bariyer Kaplamaların Üretilmesi ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 1–32 (2016).
- 63. Qin, Y. X., Wang, J. D., Pan, W., Wan, C. L., and Qu, Z. X., "Low thermal conductivity ceramics for thermal barrier coatings", *Key Engineering Materials* 336 (10): 1764-1766 (2007).
- 64. Yu, J., Zhao, H., Tao, S., Zhou, X., and Ding, C., "Thermal conductivity of plasma sprayed Sm₂Zr₂O₇ coatings", *Journal Of The European Ceramic Society*, 30 (3): 799–804 (2010).
- 65. Lehmann, H., Pitzer, D., Pracht, G., Vassen, R., and Stöver, D., "Thermal conductivity and thermal expansion coefficients of the lanthanum rare-earth-element zirconate system", *Journal Of The American Ceramic Society*, 86 (8): 1338–1344 (2003).
- 66. Guo, L., Guo, H., Peng, H., and Gong, S., "Thermophysical properties of Yb₂O₃ doped Gd₂Zr₂O₇ and thermal cycling durability of (Gd_{0.9}Yb_{0.1})₂Zr₂O₇/YSZ thermal barrier coatings", *Journal Of The European Ceramic Society*, 34 (5):

1255–1263 (2014).

- 67. Xiang, J., Chen, S., Huang, J., Zhang, H., and Zhao, X., "Phase structure and thermophysical properties of co-doped La₂Zr₂O₇ ceramics for thermal barrier coatings", *Ceramics International*, 38 (5): 3607-3612 (2012).
- 68. Bansal, N. P., and Zhu, D., "Effects of doping on thermal conductivity of pyrochlore oxides for advanced thermal barrier coatings", *Materials Science and Engineering: A*, 459 (1-2): 192-195 (2007).
- 69. Bansal, N. P. and Zhu, D., "Thermal properties of oxides with magnetoplumbite structure for advanced thermal barrier coatings", *Surface And Coatings Technology*, 202 (12): 2698–2703 (2008).
- 70. Ma, W., and Dong, H., "Ceramic thermal barrier coating materials", Thermal barrier coatings, Cambridge, 25-52 (2011).
- Ma, W., Jarligo, M. O., Mack, D. E., Pitzer, D., Malzbender, J., Va'en, R., and Stöver, D., "New generation perovskite thermal barrier coating materials", *Journal Of Thermal Spray Technology*, 17 (5-6): 831-837 (2008).
- 72. Pulci, G., Tirillò, J., Marra, F., Sarasini, F., Bellucci, A., Valente, T., and Bartuli, C., "High temperature oxidation of MCrAlY coatings modified by Al2O3PVD overlay", *Surface And Coatings Technology*, 268: 198–204 (2015).
- 73. Tsai, P. C., Tseng, C. F., Yang, C. W., Kuo, I. C., Chou, Y. L., and Lee, J. W., "Thermal cyclic oxidation performance of plasma sprayed zirconia thermal barrier coatings with modified high velocity oxygen fuel sprayed bond coatings", *Surface And Coatings Technology*, 228 (SUPPL.1): S11–S14 (2013).
- 74. Pawłowski, L., "The science and engineering of thermal spray coatings", *Wiley Hoboken*, New Jersey, 626-650 (2008).
- 75. Champagne, V. K., "The cold spray materials deposition process : fundamentals and applications", *Woodhead Sawston*, Cambridge, 362-370 (2007).
- 76. Bose, S., "High Temperature Coatings", 1. Baskı, *Butterworth-Heinemann*, Burlington, 1–299 (2007).
- Padture, N. ., Schlichting, K. ., Bhatia, T., Ozturk, A., Cetegen, B., Jordan, E. ., Gell, M., Jiang, S., Xiao, T. ., Strutt, P. ., García, E., Miranzo, P., and Osendi, M. ., "Towards durable thermal barrier coatings with novel microstructures deposited by solution-precursor plasma spray", *Acta Materialia*, 49 (12): 2251– 2257 (2001).
- Clarke, D. R., "Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings", *Surface And Coatings Technology*, 163–164: 67–74 (2003).

- 79. Dalkılıç, S., "Bir Termal Bariyer Kaplama Sisteminin Yorulma Davranışının İncelenmesi", Doktora tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 30-40 (2007).
- 80. Pawlowski, L., "The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings", 2. Bask1, *John Wiley & Sons*, 656 (2008).
- Basu, S. N., Ye, G., Gevelber, M., and Wroblewski, D., "Microcrack formation in plasma sprayed thermal barrier coatings", *International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials*, 23 (4–6): 335–343 (2005).
- 82. Padture, N. P., Gell, M., and Jordan, E. H., "Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications", *Science*, 296 (5566): 280–284 (2002).
- Matsumoto, M., Kato, T., Hayakawa, K., Yamaguchi, N., Kitaoka, S., ve Matsubara, H., "The effect of pre-oxidation atmosphere on the durability of EB-PVD thermal barrier coatings with CoNiCrAlY bond coats", *Surface And Coatings Technology*, 202 (12): 2743–2748 (2008).
- Schlichting, K. ., Padture, N. ., Jordan, E. ., and Gell, M., "Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings", *Materials Science And Engineering:* A, 342 (1–2): 120–130 (2003).
- Doleker, K. M., Ozgurluk, Y., Ozkan, D., Mesekiran, N., and Karaoglanli, A. C., "Comparison of microstructures and oxidation behaviors of Ytria And magnesia stabilized zirconia thermal barrier coatings (TBC)", *Materiali In Tehnologije*, 52 (3): 315–322 (2018).
- Gell, M., Jordan, E. H., Teicholz, M., Cetegen, B. M., Padture, N. P., Xie, L., Chen, D., Ma, X., and Roth, J., "Thermal Barrier Coatings Made by the Solution Precursor Plasma Spray Process", *Journal Of Thermal Spray Technology*, 17 (1): 124–135 (2008).
- 87. Chen, D., Jordan, E. H., and Gell, M., "Effect of solution concentration on splat formation and coating microstructure using the solution precursor plasma spray process", *Surface And Coatings Technology*, 202 (10): 2132–2138 (2008).
- Xie, L., Jordan, E. H., Padture, N. P., and Gell, M., "Phase and microstructural stability of solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings", *Materials Science And Engineering A*, 381 (1–2): 189–195 (2004).
- Gell, M., Xie, L., Ma, X., Jordan, E. H., and Padture, N. P., "Highly durable thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process", *Surface And Coatings Technology*, 177–178: 97–102 (2004).
- Jordan, E. H., Xie, L., Ma, X., Gell, M., Padture, N. P., Cetegen, B., Ozturk, A., Roth, J., Xiao, T. D., and Bryant, P. E. C., "Superior thermal barrier coatings using solution precursor plasma spray", *Journal Of Thermal Spray Technology*, 13 (1): 57–65 (2004).

- Xie, L., Ma, X., Ozturk, A., Jordan, E. H., Padture, N. P., Cetegen, B. M., Xiao, D. T., and Gell, M., "Processing parameter effects on solution precursor plasma spray process spray patterns", *Surface And Coatings Technology*, 183 (1): 51– 61 (2004).
- 92. Bhatia, T., Ozturk, A., Xie, L., Jordan, E. H., Cetegen, B. M., Gell, M., Ma, X., and Padture, N. P., "Mechanisms of ceramic coating deposition in solution-precursor plasma spray", *Journal Of Materials Research*, 17 (9): 2363–2372 (2002).
- 93. Investigator, C. P., "Superior Thermal Barrier Coatings for Industrial Gas-Turbine Engines Using a Novel Solution-Precursor Plasma-Spray Process", *Contract*, 03: (2003).
- 94. Gell, M., Jordan, E. H., Teicholz, M., Cetegen, B. M., Padture, N. P., Xie, L., and Roth, J., "Thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process", *Journal of Thermal Spray Technology*, 17 (1): 124-135 (2008).
- 95. B Brinley, E., Babu, K. S., and Seal, S., "The solution precursor plasma spray processing of nanomaterials", *Jom*, 59 (7):54-59 (2007).
- Vasiliev, A. L., Padture, N. P., and Ma, X., "Coatings of metastable ceramics deposited by solution-precursor plasma spray: I. Binary ZrO₂-Al₂O₃ system", *Acta Materialia*, 54 (18): 4913–4920 (2006).
- Vasiliev, A. L., and Padture, N. P., "Coatings of metastable ceramics deposited by solution-precursor plasma spray: II. Ternary ZrO₂–Y₂O₃–Al₂O₃ system", *Acta materialia*, 54 (18): 4921-4928 (2006).
- Döleker, K. M., "Bilyalı Dövme İşleminin Termal Bariyer Kaplamaların Oksidasyon Davranışı Üzerine Etkisi", Yüksek Lisans Tezi, *Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bartın, 1–44 (2015).
- Doleker, K. M., Ozgurluk, Y., and Karaoglanli, A. C., "Isothermal oxidation and thermal cyclic behaviors of YSZ and double-layered YSZ/La₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings (TBCs)", *Surface and Coatings Technology*, 351:78-88 (2018).
- 100. Deprem, Ö., "Al₁₂Si Matrisli SiC Takviyeli Kompozit Kaplamaların Soğuk Gaz Dinamik Püskürtme Yöntemi ile Püretilmesi ve Sulu Ortamdaki Tribolojik Davranışının İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1–35 (2015).
- 101. Doleker, K. M., Ahlatci, H., ve Karaoglanli, A. C., "Investigation of Isothermal Oxidation Behavior of Thermal Barrier Coatings (TBCs) Consisting of YSZ and Multilayered YSZ/Gd₂Zr₂O₇ Ceramic Layers", *Oxidation Of Metals*, 88 (1–2): 109–119 (2017).

- 102. İnternet: Portable mobile Cold Gas Dynamic Spray Machine + Hot Sandblaster, "Kylmä Metalli suihkeeseen teknologiatilastot", http://dymet.ee/fi/products-2/216-2/ (2019).
- 103. Karaoglanli, A., C., "Microstructure Characteristics of Detonation Gun Sprayed Conicraly Coatings", *Journal Of Aeronautics And Space Technologies*, 9 (2): 47–53 (2016).
- 104. Peters, M., Leyens, C., Schulz, U., ve Kaysser, W. A., "EB-PVD Thermal Barrier Coatings for Aeroengines and Gas Turbines", *Advanced Engineering Materials*, 3 (4): 193–204 (2001).
- 105. Hass, D. D., Parrish, P. A., and Wadley, H. N. G., "Electron beam directed vapor deposition of thermal barrier coatings", *Journal Of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, And Films*, 16 (6): 3396–3401 (1998).
- 106. Padture, N. P., Gell, M., ve Jordan, E. H., "Thermal barrier coatings for gasturbine engine applications.", *Science (New York, N.Y.)*, 296 (5566): 280–4 (2002).
- 107. Bernier, J., S., "Evolution and Characterization of Partially Stabilized Zirconia (7wt% Y₂O₃) Thermal Barrier Coatings Deposited by Electron Beam Physical Vapor Deposition Repository Citation", Yüksek Lisans Tezi, *Worcester Polytechnic Institute*, Worcester, 10-50 (2002).
- 108. Rätzer-Scheibe, H.-J., Schulz, U., and Krell, T., "The effect of coating thickness on the thermal conductivity of EB-PVD PYSZ thermal barrier coatings", *Surface And Coatings Technology*, 200 (18–19): 5636–5644 (2006).
- 109. Jones, R. L., "Thermal barrier coatings", Metallurgical and Ceramic Protective Coatings, *Springer Netherlands*, Dordrecht, 194–235 (1996).
- 110. Levi, C. G., Yang, J. Y., Dalgleish, B. J., Zok, F. W., and Evans, A. G., "Processing and Performance of an All-Oxide Ceramic Composite", *Journal Of The American Ceramic Society*, 81 (8): 2077–2086 (2005).
- 111. Matsumoto, M., Yamaguchi, N., and Matsubara, H., "Low thermal conductivity and high temperature stability of ZrO2–Y2O3–La2O3 coatings produced by electron beam PVD", *Scripta Materialia*, 50 (6): 867–871 (2004).
- 112. Evans, A. G., Mumm, D. R., Hutchinson, J. W., Meier, G. H., and Pettit, F. S., "Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings", *Progress In Materials Science*, 46 (5): 505–553 (2001).
- 113. Bose, S., "Chapter 4 Oxidation High Temperature Coatings", *Elsevier Science and Technology*, Oxford, 29-52 (2007).
- 114. Elsing, R., Knotek, O., and Balting, U., "Calculation of residual thermal stress in plasma-sprayed coatings", *Surface And Coatings Technology*, 43–44 (PART

1): 416–425 (1990).

- 115. Clarke, D. R., "The lateral growth strain accompanying the formation of a thermally grown oxide", *Acta Materialia*, 51 (5): 1393–1407 (2003).
- 116. Rabiei, A. and Evans, A., "Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings", *Acta Materialia*, 48 (15): 3963–3976 (2000).
- 117. Yang, W. P., Li, J. R., Liu, S. Z., Zhao, J. Q., Shi, Z. X., and Wang, X. G., "Microstructures of Low Angle Boundaries of a Third Generation Single Crystal Superalloy DD9", *Materials Science Forum* 898 (A): 413-421 (2017).
- 118. Gell, M., Duhl, D. N., Gupta, D. K., and Sheffler, K. D., "Advanced Superalloy Airfoils", *JOM*, 39 (7): 11-15 (1987).
- 119. Wu, J., Guo, H., B., Gao, Y. zhi, and Gong, S. Kai, "Microstructure and thermophysical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits", *Journal Of The European Ceramic Society*, 31 (10): 1881–1888 (2011).
- 120. Evans, A. G., Mumm, D. R., Hutchinson, J. W., Meier, G. H., and Pettit, F. S., "Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings", *Progress In Materials Science*, 46 (5): 505–553 (2001).
- 121. Atkinson, A., Selcuk, A., and Webb, S. J., "Variability of stress in alumina corrosion layers formed in thermal-barrier coatings", *Oxidation Of Metals*, 54 (5–6): 371–384 (2000).
- 122. Strangman, T., Raybould, D., Jameel, A., and Baker, W., "Damage mechanisms, life prediction, and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine airfoils", *Surface And Coatings Technology*, 202 (4–7): 658–664 (2007).
- 123. Gleeson, B., "Thermal barrier coatings for aeroengine applications", *Journal Of Propulsion And Power*, 22 (2): 375–383 (2006).
- 124. Eric Jordan, P. H. and Padture, N. P., "Superior Thermal Barrier Coatings for Industrial Gas-Turbine Engines Using a Novel Solution Plasma Spray Process UTSR Final Report", (2003).
- 125. Zhao, X., Wang, X., and Xiao, P., "Sintering and failure behaviour of EB-PVD thermal barrier coating after isothermal treatment", *Surface And Coatings Technology*, 200 (20–21): 5946–5955 (2006).
- 126. Rätzer-Scheibe, H.-J. and Schulz, U., "The effects of heat treatment and gas atmosphere on the thermal conductivity of APS and EB-PVD PYSZ thermal barrier coatings", *Surface And Coatings Technology*, 201 (18): 7880–7888 (2007).

- 127. Eskner, M., "Mechanical Behaviour of Gas Turbine Coatings", Doktora Tezi, *Materials Science and Engineering Departmant*, Stockholm Materialvetenskap,10-40 (2004).
- 128. Nicholls, J., Deakin, M., and Rickerby, D., "A comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron beam physical vapour deposition thermal barrier coatings", *Wear*, 233–235: 352–361 (1999).
- 129. Wellman, R. G. and Nicholls, J. R., "A review of the erosion of thermal barrier coatings", *Journal Of Physics D: Applied Physics*, 40 (16): (2007).
- 130. Eliaz, N., Shemesh, G., and Latanision, R. M., "Hot corrosion in gas turbine components", *Engineering Failure Analysis*, 9 (1): 31–43 (2002).
- 131. Liu, J., Zhang, L., Liu, Q., Cheng, L., and Wang, Y., "Calcium-magnesiumaluminosilicate corrosion behaviors of rare-earth disilicates at 1400°C", *Journal Of The European Ceramic Society*, 33 (15–16): 3419–3428 (2013).
- 132. Vidal-Setif, M. H., Chellah, N., Rio, C., Sanchez, C., and Lavigne, O., "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*, 208: 39–45 (2012).
- 133. Steinberg, L., Naraparaju, R., Heckert, M., Mikulla, C., Schulz, U., and Leyens, C., "Erosion behavior of EB-PVD 7YSZ coatings under corrosion/erosion regime: Effect of TBC microstructure and the CMAS chemistry", *Journal Of The European Ceramic Society*, 38 (15): 5101–5112 (2018).
- 134. İnternet: Metallizing Equipment Co. Pvt. Ltd. "Mec Cold Spray Coating Equipment - Dymet Model 423", https://www.mecpl.com/cold-spraycoating.php (2019).
- 135. İnternet: Plasma Giken Kogyo Co., Ltd., "What is Cold Spray ", http://www.plasma.co.jp/en/products/index.html (2019).
- 136. İnternet: ICEBT, "Cold gas dinamic spray production", http://www.patonicebt.kiev.ua/index.php?n=bas_tech (2019).
- 137. Richer, P., Zúñiga, A., Yandouzi, M., and Jodoin, B., "CoNiCrAlY microstructural changes induced during Cold Gas Dynamic Spraying", *Surface And Coatings Technology*, 203 (3–4): 364–371 (2008).
- Salehi Doolabi, D., Rahimipour, M. R., Alizadeh, M., Pouladi, S., Hadavi, S. M. M., and Vaezi, M. R., "Effect of high vacuum heat treatment on microstructure and cyclic oxidation resistance of HVOF-CoNiCrAlY coatings", *Vacuum*, 135: 22–33 (2017).

- 139. Habibi, M. H., Wang, L., Liang, J., and Guo, S. M., "An investigation on hot corrosion behavior of YSZ-Ta₂O₅ in Na₂SO₄+V₂O₅ salt at 1100°C", *Corrosion Science*, 75: 409–414 (2013).
- 140. Saremi, M., Valefi, Z., and Abaeian, N., "Hot corrosion, high temperature oxidation and thermal shock behavior of nanoagglomerated YSZ-Alumina composite coatings produced by plasma spray method", *Surface And Coatings Technology*, 221: 133–141 (2013).
- 141. Wang, X., Guo, L., Peng, H., Zheng, L., Guo, H., and Gong, S., "Hot-corrosion behavior of a La₂Ce₂O₇/YSZ thermal barrier coating exposed to Na₂SO₄+V₂O₅ or V₂O₅ salt at 900 °C", *Ceramics International*, 41 (5): 6604–6609 (2015).
- 142. Sreedhar, G. and Raja, V. S., "Hot corrosion of YSZ/Al₂O₃ dispersed NiCrAlY plasma-sprayed coatings in Na₂SO₄–10 wt.% NaCl melt", *Corrosion Science*, 52 (8): 2592–2602 (2010).
- Habibi, M. H., Wang, L., and Guo, S. M., "Evolution of hot corrosion resistance of YSZ, Gd₂Zr₂O₇, and Gd₂Zr₂O₇+YSZ composite thermal barrier coatings in Na₂SO₄+V₂O₅at 1050°C", *Journal Of The European Ceramic Society*, 32 (8): 1635–1642 (2012).
- 144. Zhou, X., Zou, B., He, L., Xu, Z., Xu, J., Mu, R., and Cao, X., "Hot corrosion behaviour of La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇ thermal barrier coating ceramics exposed to molten calcium magnesium aluminosilicate at different temperatures", *Corrosion Science*, 100: 566–578 (2015).
- 145. Yugeswaran, S., Kobayashi, A., and Ananthapadmanabhan, P. V., "Initial phase hot corrosion mechanism of gas tunnel type plasma sprayed thermal barrier coatings", *Materials Science And Engineering B: Solid-State Materials For Advanced Technology*, 177 (7): 536–542 (2012).
- 146. Xu, Z., He, L., Mu, R., He, S., Huang, G., and Cao, X., "Hot corrosion behavior of rare earth zirconates and yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings", *Surface And Coatings Technology*, 204 (21–22): 3652–3661 (2010).
- 147. Doleker, K. M. and Karaoglanli, A. C., "Comparison of oxidation behavior of YSZ and Gd₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings (TBCs)", *Surface And Coatings Technology*, 318: 198–207 (2017).
- 148. Feuerstein, A., Knapp, J., Taylor, T., Ashary, A., Bolcavage, A., and Hitchman, N., "Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EBPVD: A Review", *Journal Of Thermal Spray Technology*, 17 (2): 199–213 (2008).
- 149. Zhang, J. and Kobayashi, A., "Corrosion resistance of the Al₂O₃+ZrO₂ thermal barrier coatings on stainless steel substrates", *Vacuum*, 83 (1): 92–97 (2008).

- 150. Khajezadeh, M. H., Mohammadi, M., and Ghatee, M., "Hot corrosion performance and electrochemical study of CoNiCrAlY/YSZ/YSZ-La₂O₃ multilayer thermal barrier coatings in the presence of molten salt", *Materials Chemistry And Physics*, 220 (June): 23–34 (2018).
- 151. Carpio, P., Bannier, E., Salvador, M. D., Benavente, R., and Sánchez, E., "Multilayer and Particle Size-Graded YSZ Coatings Obtained by Plasma Spraying of Micro- and Nanostructured Feedstocks", *Journal Of Thermal Spray Technology*, 23 (8): 1362–1372 (2014).
- 152. Lashmi, P. G., Majithia, S., Shwetha, V., Balaji, N., and Aruna, S. T., "Improved hot corrosion resistance of plasma sprayed YSZ/Gd₂Zr₂O₇ thermal barrier coating over single layer YSZ", *Materials Characterization*, 147 (September 2018): 199–206 (2019).
- 153. Liu, H. fei, Xiong, X., Li, X. bin, and Wang, Y. lei, "Hot corrosion behavior of Sc₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ thermal barrier coatings in presence of Na₂SO₄+V₂O₅ molten salt", *Corrosion Science*, 85: 87–93 (2014).
- 154. Xie, D. B., Xiong, X., and Wang, F. H., "Effect of an enamel coating on the oxidation and hot corrosion behavior of an HVOF-sprayed Co–Ni–Cr–Al–Y coating", *Oxidation of metals*, 59 (5-6): 503-516 (2003).
- Habibi, M. H., Wang, L., and Guo, S. M., "Evolution of hot corrosion resistance of YSZ, Gd₂Zr₂O₇, and Gd₂Zr₂O₇ + YSZ composite thermal barrier coatings in Na₂SO₄ + V₂O₅ at 1050 °C", *Journal Of The European Ceramic Society*, 32 (8): 1635–1642 (2012).
- 156. Wang, X., Guo, L., Peng, H., Zheng, L., Guo, H., ve Gong, S., "Hot-corrosion behavior of a La₂Ce₂O₇/YSZ thermal barrier coating exposed to Na₂SO₄+V₂O₅ or V₂O₅ salt at 900 °C", *Ceramics International*, 41 (5): 6604–6609 (2015).
- 157. Habibi, M. H., Wang, L., and Guo, S. M., "Evolution of hot corrosion resistance of YSZ, Gd₂Zr₂O₇, and Gd₂Zr₂O₇+YSZ composite thermal barrier coatings in Na₂SO₄+V₂O₅ at 1050°C", *Journal Of The European Ceramic Society*, 32 (8): 1635–1642 (2012).
- 158. Saremi, M., Valefi, Z., and Abaeian, N., "Hot corrosion, high temperature oxidation and thermal shock behavior of nanoagglomerated YSZ–Alumina composite coatings produced by plasma spray method", *Surface And Coatings Technology*, 221: 133–141 (2013).
- 159. Zhou, X., Zou, B., He, L., Xu, Z., Xu, J., Mu, R., and Cao, X., "Hot corrosion behaviour of La₂(Zr_{0.7}Ce_{0.3})₂O₇ thermal barrier coating ceramics exposed to molten calcium magnesium aluminosilicate at different temperatures", *Corrosion Science*, 100: 566–578 (2015).
- 160. Yugeswaran, S., Kobayashi, A., and Ananthapadmanabhan, P. V., "Hot corrosion behaviors of gas tunnel type plasma sprayed La₂Zr₂O₇ thermal barrier

coatings", Journal Of The European Ceramic Society, 32 (4): 823-834 (2012).

- 161. Tsai, P. C., Lee, J. H., and Hsu, C. S., "Hot corrosion behavior of laser-glazed plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings in the presence of V2O5", *Surface And Coatings Technology*, 201 (9–11): 5143–5147 (2007).
- Ahmadi, M. S., Shoja-Razavi, R., Valefi, Z., and Jamali, H., "Evaluation of hot corrosion behavior of plasma sprayed and laser glazed YSZ–Al₂O₃ thermal barrier composite", *Optics And Laser Technology*, 111 (November 2017): 687–695 (2019).
- 163. Marple, B. R., Voyer, J., Moreau, C., and Nagy, D. R., "Corrosion of thermal barrier coatings by vanadium and sulfur compounds", *Materials At High Temperatures*, 17 (3): 397–412 (2000).
- 164. Mohan, P., Yuan, B., Patterson, T., Desai, V. H., and Sohn, Y. H., "Degradation of Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings by Vanadium Pentoxide, Phosphorous Pentoxide, and Sodium Sulfate", *Journal Of The American Ceramic Society*, 90 (11): 3601–3607 (2007).
- 165. Wang, Y. and Zhou, C., "Hot corrosion behavior of nanostructured Gd₂O₃ doped YSZ thermal barrier coating in presence of Na₂SO₄ + V₂O₅ molten salts", *Progress In Natural Science: Materials International*, (2017).
- 166. Loghman-Estarki, M. R., Shoja Razavi, R., Edris, H., Bakhshi, S. R., Nejati, M., and Jamali, H., "Comparison of hot corrosion behavior of nanostructured ScYSZ and YSZ thermal barrier coatings", *Ceramics International*, (2016).
- 167. Rauf, A., Yu, Q., Jin, L., and Zhou, C., "Microstructure and thermal properties of nanostructured lanthana-doped yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings by air plasma spraying", *Scripta Materialia*, 66 (2): 109–112 (2012).
- 168. Guo, L., Li, M., and Ye, F., "Phase stability and thermal conductivity of RE₂O₃ (RE=La, Nd, Gd, Yb) and Yb₂O₃ co-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ ceramics", *Ceramics International*, 42 (6): 7360–7365 (2016).
- Liu, Z. G., Ouyang, J. H., and Zhou, Y., "Effect of gadolinia on phase structure and thermal conductivity of ZrO₂-4.5 mol% Y₂O₃ ceramics", *Materials Letters*, 62 (20): 3524–3526 (2008).
- 170. Mifune, N., Harada, Y., Doi, T., and Yamasaki, R., "Hot-corrosion behavior of graded thermal barrier coatings formed by plasma-spraying process", *Journal Of Thermal Spray Technology*, 13 (4): 561–569 (2004).
- Sreedhar, G. and Raja, V. S., "Hot corrosion of YSZ/Al₂O₃ dispersed NiCrAlY plasma-sprayed coatings in Na₂SO₄-10 wt.% NaCl melt", *Corrosion Science*, 52 (8): 2592–2602 (2010).
- 172. Bevan, D. J. M. and Summerville, E. B. T.-H. on the P. and C. of R. E., "Chapter

28 Mixed rare earth oxides", Non-metallic Compounds - I, *Elsevier*, 401–524 (1979).

- 173. Koteswara Rao, K., Banu, T., Vithal, M., Swamy, G. Y. S. ., and Ravi Kumar, K., "Preparation and characterization of bulk and nano particles of La₂Zr₂O₇ and Nd₂Zr₂O₇ by sol–gel method", *Materials Letters*, 54 (2): 205–210 (2002).
- 174. Yugeswaran, S., Kobayashi, A., Ananthapadmanabhan, P. V, ve Lusvarghi, L., "Influence of processing variables on the formation of La₂Zr₂O₇ in transferred arc plasma torch processing", *Current Applied Physics*, 11 (6): 1394–1400 (2011).
- 175. Subramanian, M. A., Aravamudan, G., and Subba Rao, G. V, "Oxide pyrochlores A review", *Progress In Solid State Chemistry*, 15 (2): 55–143 (1983).
- Wang, X., Zhu, Y., and Zhang, W., "Preparation of lanthanum zirconate nanopowders by Molten Salts method", *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 356 (20): 1049–1051 (2010).
- 177. C.S., R., V., B., and P.V., A., "Synthesis, spheroidization and spray deposition of lanthanum zirconate using thermal plasma process", *Surface And Coatings Technology*, 206 (13): 3017–3035 (2012).
- 178. Cao, X. Q., Vassen, R., Jungen, W., Schwartz, S., Tietz, F., and Stöver, D., "Thermal Stability of Lanthanum Zirconate Plasma-Sprayed Coating", *Journal Of The American Ceramic Society*, 84 (9): 2086–2090 (2004).
- 179. Khoddami, A. M., Sabour, A., and Hadavi, S. M. M., "Microstructure formation in thermally-sprayed duplex and functionally graded NiCrAlY/Yttria-Stabilized Zirconia coatings", *Surface And Coatings Technology*, 201 (12): 6019–6024 (2007).
- 180. Vaßen, R., Dietrich, M., Lehmann, H., Cao, X., Pracht, G., Tietz, F., Pitzer, D., and Stöver, D., "Development of oxide ceramics for an application as TBC", *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 32 (8): 673–677 (2001).
- 181. Chen, H., Liu, Y., Gao, Y., Tao, S., and Luo, H., "Design, Preparation, and Characterization of Graded YSZ/La₂Zr₂O₇ Thermal Barrier Coatings", *Journal Of The American Ceramic Society*, 93 (6): 1732–1740 (2010).
- 182. Xu, Z., He, L., Mu, R., He, S., Huang, G., and Cao, X., "Hot corrosion behavior of La₂Zr₂O₇ with the addition of Y₂O₃ thermal barrier coatings in contacts with vanadate-sulfate salts", *Journal Of Alloys And Compounds*, (2010).
- 183. Marple, B. R., Voyer, J., Thibodeau, M., Nagy, D. R., ve Vassen, R., "Hot corrosion of lanthanum zirconate and partially stabilized zirconia thermal barrier coatings", *Journal Of Engineering For Gas Turbines And Power*, 128 (1): 144–152 (2006).

- 184. Naga, S. M., Awaad, M., El-Maghraby, H. F., Hassan, A. M., Elhoriny, M., Killinger, A., and Gadow, R., "Effect of La₂Zr₂O₇ coat on the hot corrosion of multi-layer thermal barrier coatings", *Materials And Design*, 102: 1–7 (2016).
- 185. Yugeswaran, S., Kobayashi, A., and Ananthapadmanabhan, P. V., "Hot corrosion behaviors of gas tunnel type plasma sprayed La₂Zr₂O₇ thermal barrier coatings", *Journal Of The European Ceramic Society*, 32 (4): 823–834 (2012).
- 186. Schulz, U. and Braue, W., "Degradation of La₂Zr₂O₇ and other novel EB-PVD thermal barrier coatings by CMAS (CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂) and volcanic ash deposits", *Surface And Coatings Technology*, 235: 165–173 (2013).
- 187. Borom, M. P., Johnson, C. A., and Peluso, L. A., "Role of environmental deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings", *Surface And Coatings Technology*, 86–87 (PART 1): 116–126 (1996).
- 188. Smialek, J. L., "The Chemistry of Saudi Arabian Sand: A Deposition Problem on Helicopter Turbine Airfoils", *NTRS Report*, United States, 1-15 (1991).
- 189. Krämer, S., Yang, J., Levi, C. G., and Johnson, C. A., "Thermochemical interaction of thermal barrier coatings with molten CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) deposits", *Journal Of The American Ceramic Society*, 89 (10): 3167– 3175 (2006).
- 190. Chen, X., "Calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) delamination mechanisms in EB-PVD thermal barrier coatings", *Surface And Coatings Technology*, 200 (11): 3418–3427 (2006).
- 191. Mercer, C., Faulhaber, S., Evans, A. G., and Darolia, R., "A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium-magnesium-aluminosilicate (CMAS) infiltration", *Acta Materialia*, 53 (4): 1029–1039 (2005).
- 192. Krämer, S., Yang, J., and Levi, C. G., "Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts", *Journal Of The American Ceramic Society*, 91 (2): 576–583 (2008).
- 193. Aygun, A., Vasiliev, A. L., Padture, N. P., and Ma, X., "Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits", *Acta Materialia*, 55 (20): 6734–6745 (2007).
- 194. Stott, F. H., De Wet, D. J., and Taylor, R., "Degradation of Thermal-Barrier Coatings at Very High Temperatures", *MRS Bulletin*, 19 (10): 46–49 (1994).
- 195. Strangman, T., Raybould, D., Jameel, A., and Baker, W., "Damage mechanisms, life prediction, and development of EB-PVD thermal barrier coatings for turbine airfoils", *Surface And Coatings Technology*, 202 (4–7): 658–664 (2007).
- 196. Levi, C. G., Hutchinson, J. W., Vidal-Sétif, M. H., and Johnson, C. A.,

"Environmental degradation of thermal-barrier coatings by molten deposits", *MRS Bulletin*, 37 (10): 932–941 (2012).

- 197. Mechnich, P., Braue, W., and Schulz, U., "High-Temperature Corrosion of EB-PVD Yttria Partially Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings with an Artificial Volcanic Ash Overlay", *Journal Of The American Ceramic Society*, 94 (3): 925–931 (2011).
- 198. Peters, M., Saruhan-Brings, B., and Schulz, U., "Advanced coatings for blades of future aero engines", *In Proc. CEAS 2009 European Air and Space Conference,* Köln, 1-9 (2009).
- 199. Wu, R. T., Osawa, M., Yokokawa, T., Kawagishi, K., and Harada, H., "Degradation Mechanisms of an Advanced Jet Engine Service-Retired TBC Component", *Journal Of Solid Mechanics And Materials Engineering*, 4 (2): 119–130 (2010).
- 200. Krämer, S., Faulhaber, S., Chambers, M., Clarke, D. R., Levi, C. G., Hutchinson, J. W., and Evans, A. G., "Mechanisms of cracking and delamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration", *Materials Science And Engineering A*, 490 (1–2): 26–35 (2008).
- 201. Bansal, N. P. and Zhu, D., "Thermal properties of oxides with magnetoplumbite structure for advanced thermal barrier coatings", *Surface And Coatings Technology*, 202 (12): 2698–2703 (2008).
- 202. Levi, C. G., "Emerging materials and processes for thermal barrier systems", *Current Opinion In Solid State And Materials Science*, 8 (1): 77–91 (2004).
- 203. Saruhan, B., Schulz, U., and Bartsch, M., "Developments in processing of ceramic top coats of EB-PVD thermal barrier coatings", *Key Engineering Materials*, 333: 137–146 (2007).
- 204. Bansal, N. P. and Zhu, D., "Effects of doping on thermal conductivity of pyrochlore oxides for advanced thermal barrier coatings", *Materials Science And Engineering A*, 459 (1–2): 192–195 (2007).
- 205. Schulz, U., Saruhan, B., Fritscher, K., and Leyens, C., "Review on Advanced EB-PVD Ceramic Topcoats for TBC Applications", *International Journal Of Applied Ceramic Technology*, 1 (4): 302–315 (2005).
- 206. Evans, A. G., Clarke, D. R., and Levi, C. G., "The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines", *Journal Of The European Ceramic Society*, 28 (7): 1405–1419 (2008).
- 207. Vaßen, R., Cernuschi, F., Rizzi, G., Scrivani, A., Markocsan, N., Östergren, L., Kloosterman, A., Mevrel, R., Feist, J., and Nicholls, J., "Recent Activities in the Field of Thermal Barrier Coatings Including Burner Rig Testing in the European Union", *Advanced Engineering Materials*, 10 (10): 907–921 (2008).

- 208. Drexler, J. M., Chen, C. H., Gledhill, A. D., Shinoda, K., Sampath, S., and Padture, N. P., "Plasma sprayed gadolinium zirconate thermal barrier coatings that are resistant to damage by molten Ca-Mg-Al-silicate glass", *Surface And Coatings Technology*, 206 (19–20): 3911–3916 (2012).
- 209. Gledhill, A. D., Reddy, K. M., Drexler, J. M., Shinoda, K., Sampath, S., and Padture, N. P., "Mitigation of damage from molten fly ash to air-plasma-sprayed thermal barrier coatings", *Materials Science And Engineering A*, 528 (24): 7214–7221 (2011).
- 210. Li, M., Cheng, Y., Guo, L., Zhang, Y., Zhang, C., He, S., Sun, W., and Ye, F., "Preparation of nanostructured Gd₂Zr₂O₇-LaPO₄ thermal barrier coatings and their calcium-magnesium-alumina-silicate (CMAS) resistance", *Journal Of The European Ceramic Society*, 37 (10): 3425–3434 (2017).
- 211. Garces, H. F., Senturk, B. S., and Padture, N. P., "In situ Raman spectroscopy studies of high-temperature degradation of thermal barrier coatings by molten silicate deposits", *Scripta Materialia*, 76: 29–32 (2014).
- 212. Miller, R. A., "Current status of thermal barrier coatings An overview", *Surface And Coatings Technology*, 30 (1): 1–11 (1987).
- 213. Pujol, G., Ansart, F., Bonino, J. P., Malié, A., and Hamadi, S., "Step-by-step investigation of degradation mechanisms induced by CMAS attack on YSZ materials for TBC applications", *Surface And Coatings Technology*, 237: 71– 78 (2013).
- 214. Stott, F. H., de Wet, D. J., and Taylor, R., "The degradation resistance of thermal barrier coatings to molten deposits at very high temperatures", Advanced Materials '93, *Elsevier*, 135–140 (1994).
- 215. Li, L., Hitchman, N., and Knapp, J., "Failure of thermal barrier coatings subjected to CMAS attack", *Journal Of Thermal Spray Technology*, 19 (1–2): 148–155 (2010).
- 216. Zhang, X., Shan, X., Withers, P. J., Zhao, X., and Xiao, P., "Tracking the calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) infiltration into an air-plasma spray thermal barrier coating using X-ray imaging", *Scripta Materialia*, 176: 94–98 (2020).
- 217. Wiesner, V. L., Scales, D., Johnson, N. S., Harder, B. J., Garg, A., and Bansal, N. P., "Calcium–magnesium aluminosilicate (CMAS) interactions with ytterbium silicate environmental barrier coating material at elevated temperatures", *Ceramics International*, 46 (10): 16733–16742 (2020).
- 218. Guo, L., Yan, Z., Yu, Y., Yang, J., and Li, M., "CMAS resistance characteristics of LaPO4/YSZ thermal barrier coatings at 1250°C–1350°C", *Corrosion Science*, 154: 111–122 (2019).

ÖZGEÇMİŞ

Yasin ÖZGÜRLÜK 01.03.1988 tarihinde İzmir Karşıyaka'da doğdu; İlköğrenimini Hamdullah Suphi Tanriöver İlköğretim okulunda tamamladı. 2002 yılında Atakent Anadolu Lisesi kazandı ve orta öğrenimi 1 senesi ingilizce hazırlık olmak üzere 4 yılda tamamlayarak 2006 yılında mezun oldu. Yükseköğrenimini 02.09.2007-04.06.2011 tarihleri arasında Karadeniz Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünde tamamlayıp bölüm üçüncüsü olarak mezun oldu. Yüksek lisans eğitimine 2011 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesinde başladı. 2013 yılında Bartın Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladığından dolayı lisansüstü eğitimine Bartın Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde devam etti. 2014 yılının güz döneminde erasmus+ öğrenci değişim programı ile yüksek lisans eğitimine Çek Cumhuriyeti' nin (Çekya) Usti nad Labem şehrinde bulunan Jan Evangelista Purkyně üniversitesinde devam etti. 2016 yılında yüksek lisans eğitimini tamamlayarak Bartın Üniversitesi'nden başarıyla mezun oldu ve akabinde Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora eğitimine başladı. Halen Bartın Üniversitesi' nde görevini sürdürmektedir.

<u>ADRES BİLGİLERİ</u>

Adres : Bartın Üniversitesi

Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Kutlubey-Yazıcılar Kampüsü Merkezi Araştırma Laboratuvarı (BUMLAB)/ BARTIN

Tel : (544) 530 8062

E-posta : yozgurluk@bartin.edu.tr, ozgurlukyasin@gmail.com