

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TERMAL BARIYER KAPLAMALARDA BAĞ
TABAKASININ FARKLI YÖNTEMLERLE
ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERE ETKİSİ**

DOKTORA TEZİ

Metalurji ve Malz. Yük. Müh. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZ. MÜH.

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet TÜRK
Doç. Dr. İsmail ÖZDEMİR**

Kasım 2012

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

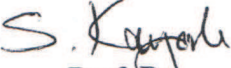
TERMAL BARIYER KAPLAMALARDA BAĞ
TABAKASININ FARKLI YÖNTEMLERLE
ÜRETİLMESİ VE ÖZELLİKLERE ETKİSİ

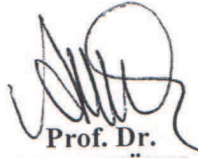
DOKTORA TEZİ

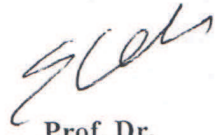
Metalurji ve Malz. Y. Müh. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI

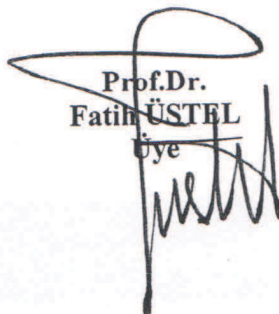
Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

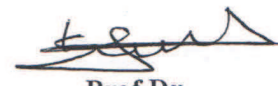
Bu tez 07 / 11 /2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Eyüp Sabri KAYALI
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
Ahmet TÜRK
Üye


Prof. Dr.
Erdal ÇELİK
Üye


Prof.Dr.
Fatih ÜSTEL
Üye


Prof.Dr.
Kenan GENEL
Üye

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında emeği geçen, çok değerli yardım ve yönlendirmelerini eksik etmeyen, desteğini ve tecrübesini esirgemeyerek çalışmalarına yön veren başta doktora tez danışmanlarım ve doktora tez komitesi üyeleri Prof.Dr. Ahmet TÜRK, Prof.Dr. Fatih ÜSTEL, Prof.Dr. Kenan GENEL ve Doç.Dr. İsmail ÖZDEMİR'e teşekkürü bir borç bilirim. Gerek tez çalışmalarım ve gerekse günlük yaşantımda vermiş oldukları her türlü destekten dolayı değerli dostlarım Garip ERDOĞAN, Yaşar KAHRAMAN, Mert LENGERLİOĞLU, Halil ÇALIŞKAN, Onur ÇAKIRGÖZ, Ahmet GÜLEÇ, Emre ÖNDER, Adnan ÜNSAL, Bilal DEMİREL, Bülent KURT, Sabri GÖK, Yılmaz KÜÇÜK ve Ahmet TUNCA'ya teşekkürlerimi sunarım. Laboratuar çalışmalarında katkılarından dolayı Ramis Mustafa ÖKSÜZOĞLU, Funda AK AZEM, Esra DOKUMACI, Ezgi DEMİRALP, Fatih Erdem BAŞTAN, Savaş ÖZTÜRK, Nisanur TOK, Fuat KAYIŞ ile Bartın ve Sakarya Üniversitesindeki tüm çalışma arkadaşlarıma gösterdikleri anlayış ve destekten dolayı teşekkürlerimi sunarım. İhtiyaç duyduğumda değerli görüş ve önerilerini benimle paylaşan DAAD Alman Akademik Değişim Servisi, doktora araştırma bursu kapsamında kaplama çalışmalarımı gerçekleştirdiğim, Chemnitz Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Yüzey Teknolojileri Enstitüsü'nden Prof.Dr. Thomas LAMPKE'ye, Dr. Thomas GRUND'a ve Japonya, Tohoku Üniversitesi, Kırılma ve Güvenilirlik Araştırma Enstitüsü'nden Prof.Dr.Kazuhiro OGAWA'ya teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca TÜBİTAK 111M265 No'lu projeye, çalışmalarım sağlanmış olduğu finansal destekten dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca bana maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve en az benim kadar bu çalışmaya emek sarf eden Babam Mustafa Erden KARAOĞLANLI'ya, Annem Emine Nalan KARAOĞLANLI'ya ve kardeşim Kazım Erden KARAOĞLANLI'ya sonsuz sevgi, saygı ve hürmetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	x
TABLolar LİSTESİ.....	xxi
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY.....	xxiv
BÖLÜM 1.	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Genel Hedefler ve Çalışmanın Amacı	5
BÖLÜM 2.	
TERMAL SPREY KAPLAMALAR.....	7
2.1. Termal Sprey Kaplama Teknikleri.....	7
2.1.1. Plazma sprej kaplamalar.....	9
2.1.2. Yüksek hız oksijen asetilen yakıt (HVOF) kaplamalar	11
2.1.3. Soğuk gaz dinamik sprej (CGDS) kaplamalar.....	14
2.1.4. Termal sprej kaplama yöntemlerinin karşılaştırılması.....	19
BÖLÜM 3.	
TERMAL BARIYER KAPLAMALAR VE HASAR MEKANİZMALARI...	23
3.1. Termal Bariyer Kaplamalar (TBC).....	23
3.1.1. TBC'lere genel bakış.....	23
3.1.2. TBC sistemlerinin işlevi ve yapısı.....	23
3.1.2.1. Altlık malzemeleri.....	26
3.1.2.2. Bağ kaplama.....	28

3.1.2.3.Üst kaplama.....	32
3.2. TBC'lerin Hasar Mekanizmaları.....	36
3.2.1. Termo-mekanik hasar.....	37
3.2.2. Kimyasal hasar.....	42
3.2.3. Sıcak korozyon.....	44
3.2.4. Erozyon hasarı.....	45
3.2.5. CaO-MgO- Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (CMAS) etkisi.....	46
BÖLÜM 4.	
TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN OKSİDASYON	
DAVRANIŞLARI.....	48
4.1. Termal Bariyer Kaplamaların Oksidasyon Davranışı	48
4.1.1. Oksidasyon mekanizması	48
4.1.1.1. Bağ kaplama oksidasyonu.....	49
4.1.1.2. Üst seramik kaplamanın sinterleşmesi	54
4.1.1.3. Oksit tabakası kompozisyonu.....	56
4.1.2. Oksidasyon kinetiği.....	58
4.1.2.1. Geçici oksidasyon.....	58
4.1.2.2. Parabolik ve kararlı durum oksidasyon.....	60
4.1.3. MCrAlY bağ kaplamalar üzerine yapılan güncel çalışmalar...	65
BÖLÜM 5.	
TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN TERMAL ÇEVİRİM/ŞOK	
DAVRANIŞLARI	70
5.1. Termal Bariyer Kaplamaların Termal Çevrim/Şok Davranışı	70
5.1.1. Termal şok kavramı.....	72
5.1.2. TBC'lere uygulanan termal çevrim/şok testleri	76
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	85
6.1. Amaç.....	85
6.2. Toz ve Altık Malzemelerin Karakterizasyonu	86
6.2.1. Toz malzemelerin partikül boyutu dağılımı analizleri.....	87

6.2.2. Toz malzemelerin XRD analizleri	88
6.2.3. Toz malzemelerin mikroyapısal karakterizasyonu	90
6.2.4. Altlık malzemesinin kimyasal kompozisyonu	91
6.3. Termal Bariyer Kaplamaların Üretilmesi	91
6.3.1. Bağ ve üst kaplamaların üretilmesine ait sprej parametreleri	94
6.4. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri	95
6.4.1. Altlık ve kaplamaların yüzey pürüzlülük ölçümleri.....	95
6.5. Termal Bariyer Kaplamaların Karakterizasyonu	95
6.6. Termal Bariyer Kaplamaların Mekanik Özellikleri.....	98
6.7. Termal Bariyer Kaplamaların İzotermal Oksidasyon Davranışları...	99
6.8. Termal Bariyer Kaplamaların Termal Çevrim/Şok Davranışları.....	99

BÖLÜM 7.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	106
7.1. Termal Bariyer Kaplamaların Mikroyapısal Karakterizasyonu...	106
7.1.1. Kaplamaların porozite içerikleri.....	111
7.2. Bağ ve Üst Kaplamalara Ait XRD Analizleri.....	112
7.3. Kaplamaların Mekanik Özellikleri.....	114
7.3.1. Kaplamaların mikrosertlik ölçümleri.....	114
7.3.2. Kaplamaların yapışma mukavemeti ölçümleri.....	115
7.3.3. Kaplamaların nanoindentasyon ölçümleri.....	117
7.4. Kaplamaların Oksidasyon Sonrası Mikroyapısal Değişimleri....	122
7.4.1. APS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC'lerin sıcaklık ve zamana bağlı mikroyapısal değişimleri.....	122
7.4.2. HVOF tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC'lerin sıcaklık ve zamana bağlı mikroyapısal değişimleri....	128
7.4.3. CGDS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC'lerin sıcaklık ve zamana bağlı mikroyapısal değişimleri....	135
7.5. Kaplamaların Oksidasyon Sonrası Porozite İçerikleri ve Sinterleşme Etkisi.....	142
7.6. Kaplamaların Oksidasyon Sonrası XRD Analizleri.....	145
7.7. Kaplamaların Oksidasyon Kinetiği Çalışmaları.....	150
7.8. Kaplamaların Oksidasyon Sonrası Nanoindentasyon Ölçümleri.	155

7.9. TBC'lerin Termal Çevrim/Şok Davranışları.....	158
7.9.1. APS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC'lerin termal çevrim/şok özellikleri.....	158
7.9.2. HVOF tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC'lerin termal çevrim/şok özellikleri.....	163
7.9.3. CGDS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC'lerin termal çevrim/şok özellikleri.....	168
7.9.4. Kaplamaların termal çevrim/şok sonrası XRD analizleri.....	172
7.9.5. Kaplamaların termal çevrim/şok sonrası TGO büyüme davranışı.....	173
7.9.6. Kaplamaların termal çevrim/şok sonrası nanoindentasyon ölçümleri.....	175
7.10. TBC'lerin Oksidasyon ve Termal Çevrim/Şok Testleri Sonrası Mikroyapısal Değişim, TGO Oluşum ve Büyüme Davranışlarının İrdelenmesi.....	178
7.11. TBC'lerin Oksidasyon ve Termal Çevrim/Şok Testleri Sonrası Mekanik Özelliklerinin Değerlendirilmesi.....	191
BÖLÜM 8.	
GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	198
8.1. Genel Sonuçlar.....	198
8.2. Öneriler.....	201
KAYNAKLAR.....	203
EKLER.....	222
ÖZGEÇMİŞ.....	225

SİMGELER VE KISALTMALAR

TBC	:	Termal bariyer kaplama
YSZ	:	İtria ile stabilize zirkonya
TGO	:	Termal olarak büyüyen oksit tabaka
PS	:	Plazma sprej
EB-PVD	:	Elektron-ışını fiziksel buhar biriktirme
VPS	:	Vakum Plazma Sprej
APS	:	Atmosferik Plazma Sprej
LPPS	:	Düşük Basıncılı Plazma Sprej
HVOF	:	Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt Püskürtme
CGDS	:	Soğuk gaz-dinamik sprej
OM	:	Optik mikroskop
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
EDX	:	Element analiz
EDX-Mapping	:	Elementel haritalama
XRD	:	X-ışınları difraksiyonu
SM	:	Stereo mikroskop
PVD	:	Fiziksel buhar biriktirme
Ar-Ge	:	Araştırma ve Geliştirme
kW	:	Kilowatt
K	:	Kelvin
°C	:	Celsius
µm	:	mikrometre
K/s	:	Kelvin/saniye
mm	:	Milimetre
mm/s	:	Milimetre/saniye
ASTM	:	Amerikan malzeme test birliği
MPa	:	Mega paskal

Al	:	Alüminyum
ns	:	nano saniye
nm	:	nano metre
%	:	yüzde oran
°F	:	Fahrenheit
YMK	:	Yüzey merkezli kübik
γ	:	Gama
β	:	Beta
α	:	Alfa
θ	:	Teta
W/mK	:	Watt/metre Kelvin
Cr	:	Krom
Ni	:	Nikel
Co	:	Kobalt
Y	:	İttria
S	:	Kükürt
m	:	Monoklinik faz
k	:	Kübik faz
t	:	Tetragonal faz
CMAS	:	CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
BC	:	Bağ kaplama
TC	:	Üst kaplama
J/m ²	:	Joule/metrekare
GPa	:	Gigapascal
Pa	:	Pascal
E	:	Elastik modül
Kp	:	Parabolik hız sabiti
Ra	:	Kaplama yüzey pürüzlülük değeri
HV	:	Vickers mikrosertlik
Hf	:	Hafniyum
O	:	Oksijen
ν	:	Poisson oranı
α	:	Isıl genleşme katsayısı

k	:	Isıl iletkenlik
σ	:	Gerilme
T_p	:	Numune yüzeyindeki sıcaklık
T_z	:	Numune merkezindeki sıcaklık
JETS	:	Jet motor termal şok test ünitesi
FCT	:	Fırın çevrim oksidasyon testi
PST	:	Praxair Yüzey Teknolojileri
FZJ	:	Forschungszentrum Jülich Araştırma Merkezi
CSZ	:	Serya ile stabilize edilmiş zirkonya
CNC	:	Bilgisayarlı nümerik kontrol
A	:	Amper
V	:	Volt
slpm	:	Standart litre/dakika
Ar	:	Argon
He	:	Helyum
g/min	:	Gram/dakika
Rz	:	Kaplama yüzey pürüzlülük değeri
kN	:	Kilonewton
DIN	:	Alman standartlar enstitüsü
dk	:	dakika
mN	:	MiliNewton
P	:	Yük
h	:	Derinlik
S	:	Direngenlik
π	:	Pi sayısı
A	:	İzdüşüm alanı
Q	:	Aktivasyon enerjisi
R	:	Gaz sabiti
T	:	Sıcaklık
t	:	Zaman
HMK	:	Hacim Merkezli Kübik
YMK	:	Yüzey Merkezli Kübik

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Yıllara göre gaz türbin sıcaklık değişimlerine bağlı olarak kullanılan malzemeler	2
Şekil 1.2.	Deneysel çalışmalarda izlenen yöntem ve çalışma planı.....	6
Şekil 2.1.	Plazma tabancasının kesiti.....	9
Şekil 2.2.	CoNiCrAlY içerikli bağ kaplamaların kesit görüntüsü; a. APS yöntemiyle üretilen bir kaplamanın kesit görünümü, b. VPS yöntemiyle üretilen bir kaplamanın kesit görünümü.....	11
Şekil 2.3.	HVOF sistemine ait kesit görüntüsü.....	12
Şekil 2.4.	CoNiCrAlY içerikli bağ kaplamaların mikroyapı görüntüsü; a. APS yöntemiyle üretilen bir kaplamanın mikroyapı görünümü, b. HVOF yöntemiyle üretilen bir kaplamanın mikroyapı görünümü.....	13
Şekil 2.5.	CGDS sisteminin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.6.	Metal parçacıklarda jet oluşumunun şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.7.	Bakır partiküllere ait sıcaklık ve gerilme değişimi.....	16
Şekil 2.8.	Bakır partiküllerinin farklı hızlar için elde edilen soğuma eğrileri	17
Şekil 2.9.	CGDS prosesinde arkadan gelen parçacıkların neden olduğu deformasyon süreci.....	18
Şekil 2.10.	CoNiCrAlY içerikli bağ kaplamaların mikroyapı görüntüsü; a. CGDS yöntemiyle üretilen kaplamanın mikroyapı görünümü, b. HVOF yöntemiyle üretilen kaplamanın mikroyapı görünümü, c. APS yöntemiyle üretilen bir kaplamanın mikroyapı görünümü...	20
Şekil 2.11.	EB-PVD ile kaplanmış bir TBC'nin kolonsal yapısı.....	22
Şekil 2.12.	%8 YSZ içerikli EB-PVD kaplama ile aynı içeriğe sahip plazma sprey kaplamaların ısı iletkenlik farkları.....	22

Şekil 3.1.	Türbin kanatçığına uygulanmış, termal olarak izolasyon görevi gösteren bir TBC sisteminin tabakalı ve sıcaklık gradyanı olarak değişiminin şematik gösterimi.....	24
Şekil 3.2.	Farklı yöntemlerle üretilen TBC yapıları; a. APS yöntemi ile üretilen TBC yapısı, b. EB-PVD yöntemi ile üretilen TBC yapısı.....	25
Şekil 3.3.	Farklı kristal yapısına sahip türbin bıçakları.....	26
Şekil 3.4.	Farklı süper alaşımların sıcaklığa bağlı olarak değişen çekme dayanımları.....	27
Şekil 3.5.	MCrAlY bağ kaplama ile zirkonya üst kaplama arasında oluşan TGO yapısı gösterimi.....	30
Şekil 3.6.	NiCoCrAlY bağ kaplama yapılarının SEM görüntüleri; a. kaplama yapılmış hal ve büyütölmüş halde β ve γ -fazlarının gösterimi, b. 1423 K sıcaklıkta 10 saat oksidasyona tabi tutulduktan sonra oluşan mikroyapı.....	30
Şekil 3.7.	Çeşitli bağ kaplama malzemeleri için oksidasyon ve korozyon direncinin gösterimi.....	31
Şekil 3.8.	Bazı kaplamalara ait 1149 °C'de, brölörlü termal şok testi sonrası oksidasyon ömürlerinin karşılaştırılması.....	32
Şekil 3.9.	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ faz diyagramına ait bir bölümün gösterimi.....	34
Şekil 3.10.	YSZ üst kaplama için en uygun Y ₂ O ₃ konsantrasyonunun gösterilmesi.....	35
Şekil 3.11.	Çeşitli malzemelerin ısı genleşme katsayısı ile ısı iletkenlik özelliklerinin gösterimi.....	35
Şekil 3.12.	Düz ara yüzeyli (TGO/BC) yapıda TGO büyümesi.....	38
Şekil 3.13.	TGO'nun, BC/TGO ara yüzeyine dik büyüme yapması.....	39
Şekil 3.14.	İzotermal büyüme sonucunda TGO'nun büyümesiyle oluşan çatlak oluşumu.....	39
Şekil 3.15.	TGO'da ki gerilme etkisiyle dalgalanma oluşumu.....	40
Şekil 3.16.	Dalgalanma mekanizması ile üst katmanda çatlak oluşumu.....	41
Şekil 3.17.	İzotermal ve termal çevrim ile APS üst kaplamalı TBC'ler de oluşan çatlak tipleri.....	41

Şekil 3.18.	Hasar oluşumları; a. çatlakların birleşmesi sonucunda makro çatlak oluşumu, b. pullanarak dökülme ile üst tabakanın ayrılması.....	42
Şekil 3.19.	VPS tekniğiyle üretilmiş bağ kaplamada 1150 °C sıcaklıkta izotermal oksitlenme sonrasında Al yönünden fakir alanların oluşması; a. 10 saatlik oksidasyon sonrası, b. 50 saatlik oksidasyon sonrası.....	43
Şekil 3.20.	Karışık oksitlerin etkisiyle hasar oluşumu.....	44
Şekil 3.21.	Oda sıcaklığı ve 910 °C'de ki kaplamalara ait erozyon hızları.....	46
Şekil 3.22.	CMAS toz parçacıklarının türbin uçak kanatlarında birikmesine ait görünüm; a. türbin uçak kanat basınç yüzeyleri, b. türbin uçak kanat ön kenarları.....	47
Şekil 4.1.	TBC'lerle ilgili bazı oksitlerin Ellingham diyagramındaki gösterimi.....	50
Şekil 4.2.	İkili alaşım oksidasyonu; a. AO oksitinin oluşumu, b. BO oksitinin oluşumu.....	51
Şekil 4.3.	1000 °C sıcaklıktaki Ni-Cr-Al sistemlerine ait oksit haritası.....	52
Şekil 4.4.	Bağ kaplamanın 1000 °C'de 50 saat oksitlenmesi sonucu oluşan Al yönünden fakir bölge oluşumu.....	53
Şekil 4.5.	TBC'lerin kaplama sonrası ve oksidasyon sonrası mikroyapıları; a. HVOF prosesi ile üretilen CoNiCrAlY bağ kaplamaya sahip TBC; b. HVOF prosesi ile üretilen CoNiCrAlY bağ kaplamaya sahip TBC'nin 100 saat oksidasyon sonrası mikroyapısı.....	57
Şekil 4.6.	Yarı kararlı alümina fazlarının dönüşüm sıcaklıklarının yaklaşık değerleri.....	59
Şekil 4.7.	Termogravimetrik analiz ile DS-HVOF bir TBC'de farklı sıcaklıklarda, geçiş, parabolik ve kararlı hal büyümesinin gösterimi.....	61
Şekil 4.8.	Oksidasyona bağlı TGO kalınlığının konvansiyonel ve küçük boyutlu tozlardaki değişimi.....	62
Şekil 4.9.	Farklı toz boyutları ile elde edilen HVOF kaplamalarda farklı hızlardaki parabolik ve kararlı hal büyümesi.....	63

Şekil 4.10.	Sıcaklık ve zamana bağlı olarak ağırlık artışlarındaki değişim.....	63
Şekil 4.11.	Kaplama tipi ve termal işlem süresine bağlı kalınlık değişimleri..	64
Şekil 4.12.	TGO büyümesinde etkili olan üç aşamanın kalınlık-zaman grafiği ile gösterimi.....	65
Şekil 5.1.	Farklı termal şok koşulları altında gerilmelerin gelişiminin gösterimi.....	73
Şekil 5.2.	Termal şok test cihazına ait görünüm; a. sistem ısıtma çevrimini gösteren şematik diyagram; b. sistem soğutma çevrimini gösteren şematik diyagram; c. termal çevrim/şok cihazındaki standart bir test numunesine ait ısıtma çevrimi görüntüsü.....	77
Şekil 5.3.	Fırın çevrim test sistemi; a. TBC/bağ kaplama sistemleri için uygulanan FCT düzeneği, b. test sistemini gösterir numuneler ve numune tutucusu.....	79
Şekil 5.4.	Farklı porozite, mikroçatlak ve kalınlıklarda üretilen TBC'lerin termal çevrim/şok ve fırın testi sonrası makro yapı görüntüleri; a-d. brülör termal şok test sonrası, g-h. fırın çevrim testi sonrası makroyapı görüntüleri.....	80
Şekil 5.5.	Dört ısıtma ve soğutma istasyonuna sahip geniş JETS düzeneği...	81
Şekil 5.6.	Farklı YSZ-TBC kalınlığına sahip IN718-NiCoCrAlY, APS TBC sistemlerinin JETS, FCT ve pseudoisotermal testlerinin maruz kalınan sıcak zaman (ısıtma) süreçleri yönünden karşılaştırılması.....	83
Şekil 6.1.	Toz malzemelerin partikül boyut dağılım analizleri; a. CoNiCrAlY, b. YSZ.....	88
Şekil 6.2.	CoNiCrAlY tozuna ait XRD paternleri.....	89
Şekil 6.3.	ZrO ₂ -8% Y ₂ O ₃ tozuna ait XRD paternleri.....	89
Şekil 6.4.	CoNiCrAlY kaplama toz morfolojisine ait SEM mikroyapı resmi	90
Şekil 6.5.	ZrO ₂ -8% Y ₂ O ₃ kaplama toz morfolojisine ait SEM mikroyapı resmi.....	90
Şekil 6.6.	Oksidasyon ve termal şok çalışmalarında kullanılan TBC'lerin şematik gösterimi; a. Altlık ve bağ kaplamaya sahip olan kaplama sistemi, b. Altlık, bağ ve seramik üst kaplamaya sahip olan TBC sistemi.....	93

Şekil 6.7.	Deneysel çalışmalarda kullanılan kaplanmış oksidasyon ve termal çevrim/şok test numuneleri.....	96
Şekil 6.8.	Mikroyapısal karakterizasyon çalışmalarında kullanılan, zımparalama ve parlatma işlemleri tamamlanmış olan sırasıyla; sıcak ve soğuk bakalite alınmış karakterizasyon numuneleri.....	97
Şekil 6.9.	Oksidasyon çalışmalarında kullanılan TBC'lerin oksidasyonuna ait şematik gösterim; a. Altlık, bağ ve üst kaplama yapısını gösterir TBC sistemi, b. Oksidasyon esnasında oksijen penetrasyonu ile oluşan alümina ve karışık oksitlerden oluşan TGO yapısını gösteren TBC sistemi.....	99
Şekil 6.10.	Deneysel çalışmalarda kullanılan termal şok test ünitesi ekipmanı; a. çalışma sisteminin görünümü, b. termal şok testi esnasındaki, ısıtma rejimine ait gösterim.....	100
Şekil 6.11.	Termal şok test cihazı ekipmanına ait ayrıntılı şematik gösterim..	101
Şekil 6.12.	Termal çevrim/şok çalışmalarında kullanılan numune geometrisi	101
Şekil 6.13.	Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin makroyapı görüntüleri; a. kaplama prosesi öncesi, b. bağ kaplama üretimi sonrası, c. üst kaplama üretimi sonrası	101
Şekil 6.14.	Termal çevrim/şok testi esnasında kullanılan 1. rejim sıcaklık-zaman değişim grafiği.....	103
Şekil 6.15.	Termal çevrim/şok testi esnasında kullanılan 2. rejim sıcaklık-zaman değişim grafiği.....	104
Şekil 6.16.	Termal çevrim/şok testi esnasında kullanılan 3. rejim sıcaklık-zaman değişim grafiği.....	104
Şekil 7.1.	APS tekniğiyle üretilen TBC'ye ait ara yüzey mikroyapısı.....	106
Şekil 7.2.	APS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya ait elementel analiz görüntüsü.....	107
Şekil 7.3.	HVOF tekniğiyle üretilen TBC'ye ait ara yüzey mikroyapısı...	108
Şekil 7.4.	HVOF tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya ait elementel analiz görüntüsü.....	108
Şekil 7.5.	CGDS tekniğiyle üretilen TBC'ye ait ara yüzey mikroyapısı.....	109
Şekil 7.6.	CGDS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya ait elementel analiz görüntüsü.....	110

Şekil 7.7.	Görüntü analizi ile porozite ölçümü gösterimi.....	112
Şekil 7.8.	CoNiCrAlY içerikli üretilen bağ kaplamalara ait XRD paternleri; a. CGDS, b. HVOF ve c. APS tekniği.....	113
Şekil 7.9.	ZrO ₂ -8% Y ₂ O ₃ içerikli üst kaplamalara ait XRD paternleri.....	114
Şekil 7.10.	Yapışma mukavemeti testlerinin gerçekleştirildiği deney numunesi; (1) çelik barlar, (2) yapıştırıcı, (3) üst kaplama, (4) bağ kaplama, (5) altlık malzeme.....	115
Şekil 7.11.	Farklı bağ kaplama teknikleriyle üretilen TBC'lere ait yapışma mukavemeti değerleri.....	116
Şekil 7.12.	Nanoindentasyon ölçümlerinde elde edilen yükleme-boşaltma eğrileri.....	117
Şekil 7.13.	Inconel 718 altlık malzemeye ait yükleme-boşaltma eğrisi.....	119
Şekil 7.14.	Bağ kaplamalardan elde edilen yükleme-boşaltma eğrileri; a. APS bağ kaplama, b. HVOF bağ kaplama, c. CGDS bağ kaplama.....	120
Şekil 7.15.	Üst kaplamalardan elde edilen yükleme-boşaltma eğrileri; a. APS-TBC, b. HVOF-TBC, c. CGDS-TBC.....	121
Şekil 7.16.	APS CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1000 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat.....	123
Şekil 7.17.	APS bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1000 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü.....	124
Şekil 7.18.	APS CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1100 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat.....	125
Şekil 7.19.	APS bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1100 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü.....	126
Şekil 7.20.	APS CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1200 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat.....	127
Şekil 7.21.	APS bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1200 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü.....	128

Şekil 7.22.	HVOF CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1000 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat.....	129
Şekil 7.23.	HVOF bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1000 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü.....	130
Şekil 7.24.	HVOF CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1100 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat.....	131
Şekil 7.25.	HVOF bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1100 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü.....	132
Şekil 7.26.	HVOF CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1200 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat.....	133
Şekil 7.27.	HVOF bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1200 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü.....	134
Şekil 7.28.	CGDS CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1000 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat.....	136
Şekil 7.29.	CGDS bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1000 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü.....	137
Şekil 7.30.	CGDS CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1100 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat.....	138
Şekil 7.31.	CGDS bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1100 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü.....	139
Şekil 7.32.	CGDS CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1200 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat.....	140
Şekil 7.33.	CGDS bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1200 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü.....	141
Şekil 7.34.	TBC sistemlerinin üretim sonrası, 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklardaki oksidasyon testleri sonrası porozite yüzdelerindeki değişim.....	142

Şekil 7.35.	APS-TBC sistemine ait 1000 °C sıcaklıkta 24 ve 100 saatlik oksidasyon sonrası bağ/üst kaplama ara yüzey mikroyapıları; a. 24 saatlik oksidasyon sonrası APS-TBC mikroyapısı, b. 100 saatlik oksidasyon sonrası APS-TBC mikroyapısı.....	143
Şekil 7.36.	TBC sistemlerindeki seramik üst kaplamaların mikrosertlik değerlerinin oksidasyon sıcaklığı ve zamana göre değişimi.....	144
Şekil 7.37.	APS, HVOF ve CGDS teknikleriyle üretilen TBC'lere ait XRD paternleri; a. 1000 °C ve 1100 °C sıcaklıklardaki 8,24,50 ve 100 saatlik oksidasyon sonrası XRD paternleri.....	146
Şekil 7.38.	APS, HVOF ve CGDS teknikleriyle üretilen TBC'lere ait 1200 °C sıcaklıktaki 8,24,50 ve 100 saatlik oksidasyon sonrası XRD paternleri.....	146
Şekil 7.39.	APS kaplama prosesi ile üretilen bağ kaplamalara ait 100 saat oksidasyon sonrası XRD paternleri; a. 1200 °C, b. 1100 °C, c. 1000 °C.....	147
Şekil 7.40.	HVOF kaplama prosesi ile üretilen bağ kaplamalara ait 100 saat oksidasyon sonrası XRD paternleri; a. 1200 °C, b. 1100 °C, c. 1000 °C.....	148
Şekil 7.41.	CGDS kaplama prosesi ile üretilen bağ kaplamaların ait 100 saat oksidasyon sonrası XRD paternleri; a. 1200 °C, b. 1100 °C, c. 1000 °C.....	149
Şekil 7.42.	TBC sistemlerine ait oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık ölçümlerinin alınmasını gösterir mikroyapı resmi.....	151
Şekil 7.43.	TBC'lerin 1000 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık değişimleri.....	152
Şekil 7.44.	TBC'lerin 1100 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık değişimleri.....	152
Şekil 7.45.	TBC'lerin 1200 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık değişimleri.....	153
Şekil 7.46.	APS, HVOF ve CGDS TBC sistemleri için TGO'ya bağlı elde edilen $-\ln(k_p) - (1/T)$ grafiği.....	155

Şekil 7.47.	1200 °C sıcaklıkta, 100 saat oksidasyon testi sonrasında bağ kaplamalardan elde edilen yükleme-boşaltma eğrileri; a. APS bağ kaplama, b. HVOF bağ kaplama, c. CGDS bağ kaplama.....	156
Şekil 7.48.	1200 °C sıcaklıkta, 100 saat oksidasyon testi sonrasında üst kaplamalardan elde edilen yükleme-boşaltma eğrileri; a. APS-TBC, b. HVOF-TBC, c. CGDS-TBC.....	157
Şekil 7.49.	APS tekniğiyle üretilen TBC'lerin termal çevrim/şok testi, 5000 çevrim/100 saat sonrasındaki makroyapı fotoğrafı.....	158
Şekil 7.50.	APS tekniğiyle üretilen TBC'lerin 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çevrim/şok testi, 5000 çevrim/100 saat sonrası stereo mikroskop makro üst yüzey görüntüleri; sırasıyla a. 8X, b. 25X, c. 50X ve d. 100X.....	159
Şekil 7.51.	APS-CoNiCrAlY bağ ve APS-YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait ara yüzey görüntüleri; a. kaplama üretimi sonrası mikroyapısı, b. 5000 çevrim/100 saat termal şok çevrim/testi sonrası mikroyapısı.....	160
Şekil 7.52.	APS-CoNiCrAlY bağ ve APS-YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok sonrası mikroyapısı.....	161
Şekil 7.53.	APS bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1200 °C sıcaklıktaki 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok sonrası ara yüzey SEM mikroyapısı ve elementel analiz görüntüsü.....	162
Şekil 7.54.	APS-CoNiCrAlY bağ ve APS-YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesinin 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok testi sonrası üst yüzey SEM mikroyapısı.....	163
Şekil 7.55.	HVOF tekniğiyle üretilen TBC'lerin termal çevrim/şok testi, 5000 çevrim/100 saat sonrasındaki makroyapı fotoğrafı.....	164
Şekil 7.56.	HVOF tekniğiyle üretilen TBC'lerin 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çevrim/şok testi, 5000 çevrim/100 saat sonrası stereo mikroskop makro üst yüzey görüntüleri; sırasıyla a. 8X, b. 25X, c. 50X ve d. 100X.....	164

Şekil 7.57.	HVOF-CoNiCrAlY bağ ve APS-YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait ara yüzey görüntüleri; a. kaplama üretimi sonrası mikroyapısı, b. 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok testi sonrası mikroyapısı.....	165
Şekil 7.58.	HVOF CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok sonrası mikroyapısı.....	166
Şekil 7.59.	HVOF bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok sonrası ara yüzey SEM mikroyapısı ve elementel analiz görüntüsü.....	167
Şekil 7.60.	HVOF-CoNiCrAlY bağ ve APS-YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesinin 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok testi sonrası üst yüzey SEM mikroyapısı.....	168
Şekil 7.61.	CGDS tekniğiyle üretilen TBC'lerin termal çevrim/şok testi, 1350 çevrim sonrasındaki makroyapı fotoğrafları; a. altlık ve kaplama tabakalarının gösterimi, b. seramik üst kaplama tabakasının ayrılarak gösterimi.....	169
Şekil 7.62.	CGDS tekniğiyle üretilen TBC'lerin 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çevrim/şok testi, 1350 çevrim/61 saat sonrası stereo mikroskop makro üst yüzey görüntüleri; sırasıyla a. 8X, b. 25X, c. 50X ve d. 100X.....	169
Şekil 7.63.	CGDS-CoNiCrAlY bağ ve APS-YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen 1350 çevrim/61 saat termal çevrim/şok testi sonrası mikroyapı görüntüleri; a. bağ/üst kaplama ara yüzey mikroyapı görüntüsü, b. altlık, bağ ve yüzeyde kalan üst kaplama sistemine ait mikroyapı.....	170
Şekil 7.64.	CGDS-CoNiCrAlY bağ ve APS-YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesinin 1350 çevrim/61 saat termal şok testi sonrası üst yüzey SEM mikroyapısı.....	171
Şekil 7.65.	APS, HVOF ve CGDS tekniği ile üretilen bağ ve APS tekniği ile üretilen üst kaplamaya sahip TBC'lerin termal çevrim/şok sonrası XRD paternleri.....	173

Şekil 7.66.	TBC sistemlerine ait termal çevrim/şok sonrası TGO kalınlığındaki değişim.....	174
Şekil 7.67.	1200 °C sıcaklıkta, 100 saat termal çevrim/şok testi sonrası bağ kaplamalardan elde edilen yükleme-boşaltma eğrileri; a. APS bağ kaplama, b. HVOF bağ kaplama.....	176
Şekil 7.68.	1200 °C sıcaklıkta, 100 saat termal çevrim/şok testi sonrası üst kaplamalardan elde edilen yükleme-boşaltma eğrileri; a. APS-TBC, b. HVOF-TBC.....	177
Şekil 7.69.	APS, HVOF ve CGDS bağ kaplamalara ait mikroyapı ve Al analiz haritası görüntüleri; a. APS bağ kaplama mikroyapısı, b. APS bağ kaplamaya ait Al element analizi, c. HVOF bağ kaplama mikroyapısı, d. HVOF bağ kaplamaya ait Al element analizi, e. CGDS bağ kaplama mikroyapısı, f. CGDS bağ kaplamaya ait Al element analizi.....	183
Şekil 7.70.	APS tekniğiyle üretilmiş üst kaplamanın izotermal oksidasyon sonrası, derinliği yüzeyden başlamayan indentasyon ve yükleme-boşaltma eğrisinin eldesi.....	192
Şekil 7.71.	Kaplama işlemi, oksidasyon ve termal çevrim/şok sonrası elde edilen bağ kaplamalara ait elastik modül değişimleri.....	195
Şekil 7.72.	Kaplama işlemi, oksidasyon ve termal çevrim/şok sonrası elde edilen üst kaplamalara ait elastik modül değişimleri.....	196

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Termal sprey kaplamaların proses özelliklerine göre sınıflandırılması.....	8
Tablo 2.2.	APS, HVOF ve CGDS proseslerine ait işlem parametreleri ve kaplama özellikleri.....	19
Tablo 2.3.	APS, HVOF ve CGDS yöntemleri ile üretilen kaplamalara ait özellikler.....	21
Tablo 3.1.	Inconel 718 süper alaşımının kimyasal bileşimi.....	27
Tablo 3.2.	TBC'nin farklı tabakalarında ısıl iletkenlik ve genişleme katsayısının sıcaklıkla değişimi.....	28
Tablo 4.1.	100 saatlik oksitlenme sonucu Fe,Ni,Cr ve Al'un üzerinde oluşan oksit tabakası kalınlıkları.....	49
Tablo 6.1.	Toz malzemelere ait özellikler.....	87
Tablo 6.2.	TBC sistemine ait malzeme özellikleri.....	87
Tablo 6.3.	Inconel 718 altlık malzemenin kimyasal bileşimi (% ağırlıkça)...	91
Tablo 6.4.	Bağ ve üst kaplamalara ait sprey tabancası ve toz özellikleri.....	93
Tablo 6.5.	Bağ ve üst kaplama üretiminde kullanılan proses parametreleri...	94
Tablo 6.6.	Deneysel numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri.....	95
Tablo 6.7.	Zımparalama ve parlatmada kullanılan parametreler.....	97
Tablo 6.8.	TBC'lere uygulanan termal çevrim/şok rejim süreçleri.....	105
Tablo 7.1.	Bağ kaplamalardaki Al konsantrasyon içerikleri (%).....	110
Tablo 7.2.	APS, HVOF ve CGDS yöntemleri ile üretilen kaplamalara ait porozite ölçüm sonuçları.....	114
Tablo 7.3.	APS, HVOF ve CGDS kaplamalara ait mikrosertlik ölçüm sonuçları.....	116
Tablo 7.4.	Kaplamaların üretimi sonrasında altlık, bağ ve seramik üst kaplamalara ait bulunan elastik modül değerleri (E,GPa).....	122

Tablo 7.5.	APS, HVOF ve CGDS teknikleriyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda ve 8, 24, 50 ve 100 saatlik oksidasyon testleri sonrası elde edilen üst kaplama % porozite değerleri.....	142
Tablo 7.6.	TBC'lerin 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda ve 8, 24, 50 ve 100 saatlik oksidasyon testleri sonrası elde edilen TGO tabakası kalınlık değerleri (µm).....	151
Tablo 7.7.	Kaplama metodu ve sıcaklığa göre elde edilen hız sabiti değerleri.....	153
Tablo 7.8.	TBC sistemlerine göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri...	155
Tablo 7.9.	Oksidasyon testleri sonrasında bulunan bağ ve seramik üst kaplamalara ait elastik modül değerleri (E,GPa).....	157
Tablo 7.10.	Termal çevrim/şok testleri sonrası bağ ve seramik üst kaplamalara ait bulunan elastik modül değerleri (E,GPa).....	177
Tablo 7.11.	Literatürde yer alan CoNiCrAlY bağ ve YSZ seramik üst kaplamalara ait elastik modül değerleri (E,GPa).....	193
Tablo 7.12.	Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen CoNiCrAlY bağ ve YSZ seramik üst kaplamalara ait elastik modül değerleri (E,GPa).....	193

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Termal Bariyer Kaplama (TBC), Termal Olarak Büyüyen Oksit Tabaka (TGO), Oksidasyon, Termal Çevrim/Şok, Atmosferik Plazma Sprey (APS), Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt Püskürtme (HVOF), Soğuk Gaz Dinamik Sprey (CGDS), CoNiCrAlY, İttriya İle Stabilize Zirkonya (YSZ)

Bu çalışmada, CoNiCrAlY bağ ve YSZ ($ZrO_2+Y_2O_3$) üst kaplama içeriğine sahip termal bariyer kaplama (TBC) sistemleri incelenmiştir. Inconel 718 süper alaşım altlık malzeme üzerine bağ kaplamaların üretiminde; atmosferik plazma sprej (APS), yüksek hız oksijen asetilen yakıt (HVOF) ve soğuk gaz dinamik sprej (CGDS) teknikleri kullanılmıştır. Üst kaplamaların üretiminde ise APS tekniği kullanılarak TBC sistemlerinin üretimi sağlanmıştır. Farklı bağ kaplama teknikleriyle üretilen TBC'lerde oksidasyon ve termal çevrim/şok koşulları altında termal olarak büyüyen oksit (TGO) yapısı oluşumu ve büyüme davranışları incelenerek, farklılıklar literatürdeki çalışmalar dikkate alınarak ortaya konulmuştur. Farklı tekniklerle üretimleri gerçekleştirilen TBC'lerin mikro yapısal ve mekanik özellikleri; optik mikroskop, SEM, EDX-elementel haritalama, stereo mikroskop, porozite, XRD, yapışma mukavemeti, mikrosertlik, nanoindentasyon analiz ve ölçümleriyle özellikleri belirlenmiş ve birbirleriyle karşılaştırmaları yapılmıştır. 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda 8, 24, 50 ve 100 saatlik süreçlerde yapılan izotermal oksidasyon testleri ve oksidasyon testlerine paralel olarak gerçekleştirilen termal çevrim/şok testleri sonrasında, oluşan TGO yapısı ve büyüme davranışları incelenerek, açıklamalar getirilmiştir.

PRODUCTION OF BOND COAT LAYER IN THERMAL BARRIER COATINGS WITH VARIOUS METHODS AND EFFECTS ON CHARACTERISTICS

SUMMARY

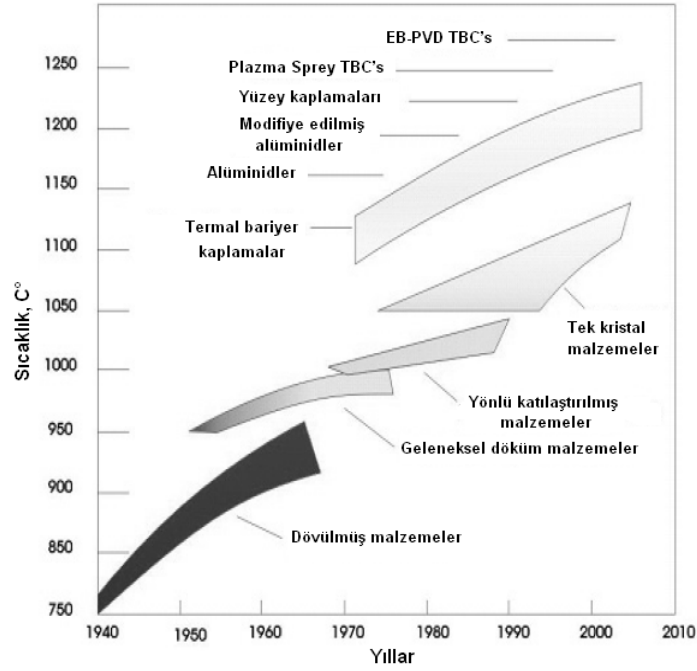
Keywords: Thermal Barrier Coating (TBC), Thermally Grown Oxide (TGO), Oxidation, Thermal Cycle/Shock, Atmospheric Plasma Spraying (APS), High Velocity Oxy-Fuel (HVOF), Cold Gas Dynamic Spraying (CGDS), CoNiCrAlY, Yttria Stabilized Zirconia (YSZ)

In this study, thermal barrier coating (TBC) systems with CoNiCrAlY bond and YSZ ($ZrO_2+Y_2O_3$) top coating were investigated. In the production of bond coatings on Inconel 718 superalloy substrate material, atmospheric plasma spray (APS), high velocity oxy fuel (HVOF) and cold gas dynamic spray (CGDS) techniques were used, while in the production of top coatings APS technique was used, and TBC systems were produced. The formation and growing behaviors of oxide (TGO) structure thermally growing in TBCs produced by different bond coating techniques under the oxidation and thermal cycle/shock conditions were investigated, and the differences were shown considering the studies in literature. The microstructural and mechanical properties of the TBCs produced by different techniques were determined by optical microscope, SEM, EDX-Mapping, stereo microscope, XRD, porosity, adhesion strength, hardness and nanoindentation analysis and measurements were compared with each other. The structure and growth behavior of the TGO, that formed after the isothermal oxidation tests performed at temperatures of 1000 °C, 1100 °C and 1200 °C at periods of 8, 24, 50 and 100 hours and thermal cycle/shock tests carried out in parallel with the oxidation tests, were investigated and explained.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Giriş

Gaz türbin motorları, yanma ürünlerini kinetik enerjiye dönüştürerek itme gücü sağlanması amacıyla havacılık endüstrisinde bir güç üretim tesisi olarak kullanılmaktadırlar [1-3]. Modern gaz türbin motorlarının gelişim sürecinde göz önüne alınan temel noktaları yüksek verimlilik ve performans artışı oluşturmaktadır. Gaz türbin motorlarındaki güç ve verimlilik artışı ancak türbin giriş sıcaklıklarının yükseltilmesiyle sağlanabilir [3-4]. Bu nedenle, gaz türbinlerinde yüksek sıcaklıklarda kullanılan ve agresif çevre şartlarına maruz kalan malzemelerin mükemmel mekanik dayanım ve yüksek korozyon direncine sahip olması gerekmektedir [2]. Maruz kalınan yüksek sıcaklıklar süper alaşım türbin bıçaklarının ergime noktasına çok yakın ya da daha üzerinde olmaktadır. Bu sebeple süper alaşım altlıkları hasardan koruyabilmek için, iç soğutma kanalları gibi soğutma metotları ya da süper alaşım türbin bıçaklarının sıcaklıklarının azaltılmasında termal bariyer kaplamalar (TBC) kullanılmaktadır [3]. TBC'lerin gaz türbinlerinde kullanılmasıyla yüksek türbin giriş sıcaklıkları elde edilmekte ve bunun sonucunda da türbin verimliliklerinin artırılması sağlanmaktadır [5]. TBC'ler uygulama alanı olarak güç santralleri, gelişmiş turbo motorların yanma odası, türbin pale ve kanatçıkları gibi birçok uygulamada kullanım alanı bulmaktadır [6-11]. Şekil 1.1'de yıllara göre gaz türbin sıcaklık değişimlerine bağlı olarak kullanılan alaşım malzemelerinin gelişimindeki mevcut durum gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Yıllara göre gaz türbin sıcaklık değişimlerine bağlı olarak kullanılan malzemeler [12].

TBC'ler tipik olarak; süper alaşım bir altlık malzemesinden, sıcaklık yalıtımı sağlayan %6-8 oranında itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) içerikli seramik bir üst kaplamadan, seramik üst kaplamanın metalik altlığa yapışmasını sağlayan, altlığı oksidasyon gibi hasarlara karşı koruyan ve türbin motorlarının sıcak bölgelerinde yüksek performansı sebebiyle kullanılan MCrAlY (M=Ni,Co veya ikiside) içerikli metalik bağ kaplamadan ve servis koşullarında bağ kaplamanın oksitlenmesi sonucu oluşan termal olarak büyüyen oksit bir tabakadan (TGO)'dan meydana gelmektedir [4-5,13].

TBC sistemlerinde gelişim ve performans özellikleri, üretimlerinde kullanılan yöntemlerle yakından ilgilidir. Plazma sprej (PS) ve elektron-ışını fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) teknikleri seramik üst tabakanın üretiminde kullanılan yaygın kaplama yöntemleridir. Bu yöntemlerden PS yönteminin üretiminde mikro yapıda ortaya çıkan karakteristik özellikler TBC kaplamaların performansı üzerinde etkilidir. Bilindiği üzere, PS yöntemiyle üretilen kaplamaların mikro yapısında splatların varlığı ile birlikte lameller arası gözenekler, çatlaklar ve boşluklar bulunmaktadır. Bu nedenle, TBC kaplamaların ömrü ve mekanik özellikleri bağ ve seramik üst tabakasının mikro yapısı ile yakından ilişkilidir [14- 17].

Genel olarak sistem bileşenlerinin servis koşullarındaki bütünlüğü açısından, kullanılan kaplamanın altlığa yapışma mukavemeti oldukça önemlidir. Bu nedenle TBC sistemlerinin kalitesi ve performansı da büyük ölçüde altlık ile kaplama arasındaki yapışmaya bağlı olduğu gibi metalik bağ kaplama ile seramik üst tabaka arasındaki adhezyona da bağlıdır [18]. Mevcut adhezyonun hasara uğramasıyla, kaplamada termal çevrim sonucu oluşan ayrılmanın temelinde iki ana sebebinin;

- a.TGO tabakasının büyümesi,
- b.TGO ile seramik üst ve bağ tabaka arasındaki yapışmanın zayıflaması oluşturmaktadır.

TBC sistemlerinde önemli etkiye sahip bir bileşen olan bağ tabakasının, üretim yöntemleri de sistem ömrü açısından önem arz etmektedir. TBC'lerde genel olarak kullanılan MCrAlY alaşımından oluşan bağ tabakanın üretiminde; Vakum Plazma Sprey (VPS), Atmosferik Plazma Sprey (APS), Düşük Basıncılı Plazma Sprey (LPPS) ve Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt Püskürtme (HVOF) gibi termal spre y yöntemleri kullanılabilir. VPS prosesi endüstriyel bağ kaplamaların üretiminde kullanılan bir yöntem olup, metalik altlığa bağ kaplamanın yapışması oldukça iyi olmakta ve düşük gözenekliliğe sahip kaplama üretimi de mümkün olabilmektedir. Fakat bu yöntem diğer termal spre y kaplama yöntemleriyle karşılaştırıldığında kullanılan ekipman ve proses özellikleri yönüyle daha maliyetlidir [19].

Özellikle düşük maliyet, bağ kaplama üretiminde APS ve HVOF yöntemlerinin tercih edilmesinde etkili bir unsurdur. Bununla birlikte, APS yöntemiyle üretilen kaplamalar yüksek oksit içeriğine sahip olmakta, HVOF yönteminde ise tutuşma gazındaki serbest oksijen nedeniyle toz partiküllerinde oksitlenme meydana gelmektedir. Diğer yandan kaplamada belirli bir homojenliği sağlamak için yüksek sıcaklığa gereksinim duyulmaktadır. Bağ tabakasındaki özellikle alüminyum ve itriyum elementlerinin, oksijene yüksek afinitesi nedeniyle termal spre y kaplama işlemi esnasında kolayca oksitlenmelerinin sonucunda üretilen kaplamalar yüksek oranda oksit içermektedir. Tüm bu belirtilen sebepler göz önüne alındığında, yeni bir kaplama teknolojisi olan soğuk gaz dinamik spre y (CGDS) yönteminin bağ kaplama üretiminde kullanımı bu açıdan son yıllarda yaygınlaşmıştır [20-24].

CGDS tekniği 1980 yılının ortalarında Rus Bilim Akademisi, Teorik ve Uygulamalı Mekanik Enstitüsü'nde Papyrin ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Bu konuda patent çalışması ise Amerika'da 1994 yılında, Avrupa'da ise 1995 yılında yapılmıştır [25]. Bu sistemin 'soğuk gaz dinamik sprej' olarak isimlendirilmesinin sebebi, göreceli olarak nozuldaki mevcut olan gaz çıkış sıcaklığının düşük olmasıdır. Gaz akışının sıcaklığı, kullanılan malzemenin ergime sıcaklığının her zaman altında olmakta ve oluşan kaplama yapısı katı halden meydana gelmektedir [26]. Bu süreçte ergimemiş partiküllerin kinetik enerjileri kullanılarak, çarpma süresince katı haldeki sprej partiküllerinin plastik deformasyonu vasıtasıyla kaplama oluşumu gerçekleştirilmektedir. Süreşte partikül hızına bağlı olarak, partikül yüklü gaz jeti katı yüzeye çarptıktan sonra oluşan üç farklı olay aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.

- a.Eğer partikül hızı düşük ise, partiküller yüzeyden çarparak geri saçılmakta,
- b.Partiküller makul bir hıza ulaşmış ise katı partiküllerde erozyon meydana gelmekte,
- c.Partiküller toz malzeme için karakteristik bir değer olan kritik hızı aşmış ise partiküller plastik olarak deforme olarak yüzeye yapışmaktadır. Bu durumda, yapışma olaylarının birbiri üzerine tekrarlanması sonucunda yoğun bir kaplama yapısının üretimi gerçekleşmektedir [27].

CGDS prosesi ile üretilen kaplamalardaki TGO yapısı, konvansiyonel termal sprej kaplama yöntemlerine göre daha farklı olmakta bu da sürecin yukarıda belirtilen özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Yönteme ait bağlanma mekanizması henüz net bir şekilde ortaya konulmamış olmakla birlikte, uzun oksidasyon süreçlerinde daha yavaş büyüyen, ince ve üniform bir TGO yapısı elde edilmesi ve sonuç olarak kaliteli bir TBC üretimi ve TBC sisteminin çevrim ömrünün artmasına olanak sağlanması yöntemin ilk aşamada sayılabilecek avantajlarını oluşturmaktadır. Bu sebeplerden dolayı CGDS tekniği ile üretilen kaplamalar, araştırmacı ve endüstriyel kullanıcılar için ilgi odağı oluşturmaktadır.

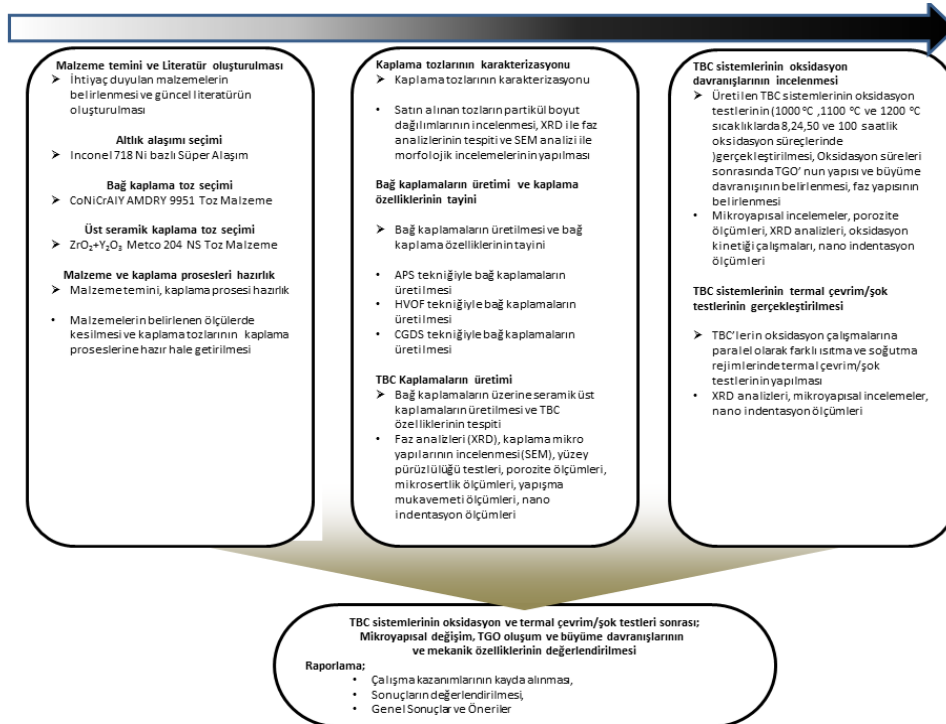
1.2. Genel Hedefler ve Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışması kapsamında, Nikel bazlı bir süper alaşım olan Inconel 718 altlık malzeme üzerine, farklı termal spreyci kaplama yöntemleri (APS, HVOF, CGDS) uygulanarak, metalik bir bağ kaplama üzerinde APS yöntemi ile seramik üst kaplamalar üretilerek TBC'ler elde edilmiştir.

Inconel 718 altlık üzerine CoNiCrAlY bağ kaplamaların üretimi APS, HVOF ve CGDS yöntemleri kullanılarak, yaklaşık 100 µm kalınlığa sahip olarak gerçekleştirilmiştir. APS yöntemiyle, YSZ ($ZrO_2+Y_2O_3$) içerikli, yaklaşık 300 µm kalınlığa sahip üst kaplamalar biriktirilerek TBC'lerin üretimleri gerçekleştirilmiştir. TBC'lerin mikro yapısal (Optik mikroskop, SEM, EDX-elementel analiz, stereo mikroskop, porozite ölçümleri, XRD) ve mekanik testler (yapışma mukavemeti, sertlik, nanoindentasyon) sonrasında özellikleri belirlenerek birbirleriyle karşılaştırmaları yapılmıştır. 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda 8, 24, 50 ve 100 saatlik süreçlerde yapılan izotermal oksidasyon testleri ve oksidasyon testlerine paralel olarak gerçekleştirilen termal çevrim/şok testleri gerçekleştirilmiştir. Testler sonrasında oluşan bağ ve üst kaplama ara yüzeyindeki TGO yapısı ve büyüme davranışları incelenmiş, literatürdeki çalışmalar dikkate alınarak ortaya konmuştur. Literatürde TBC'lerin oksidasyon ve termal çevrim/şok özellikleri üzerine yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar genel olarak, belirli bir sıcaklıkta TBC'ler gerçekleşen hasar mekanizmaları ve sonrası incelemeleri içermektedir. Tez çalışması kapsamında, yüksek sıcaklık ve zamana bağlı olarak bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde oluşan TGO yapısı ve büyüme davranışları incelenmiştir.

Doktora tezi olarak gerçekleştirilen bu çalışma, son yıllarda yenilikçi bir proses olarak ortaya çıkan CGDS yönteminin TBC'lerin bağ kaplamalarının üretimlerinde kullanılması, farklı bağ kaplama teknikleriyle üretilen TBC'lere ait özelliklerin mikroyapısal ve mekanik özellikler açısından karşılaştırılması, TBC sistemlerinin literatürde yapılan diğer çalışmalardan farklı olarak hem izotermal oksidasyon hem de termal çevrim/şok testlerine tabi tutularak sonrasında ara yüzeyde oluşan TGO yapısı özelliği ve büyüme davranışları yönüyle karşılaştırmalı olarak incelenmesi açısından özgün bir çalışmadır.

Tezin anlatım sırası, giriş bölümünden itibaren toplam 7 bölümden oluşmaktadır; 1. Bölümde; TBC'lerin gaz türbin motorlarındaki uygulamaları, genel özelliklerine yönelik giriş yapılmış, doktora çalışmasının genel hedefleri ve çalışmanın amacı ortaya konmuştur. 2. Bölümde; termal spreyci kaplamalar, kaplama teknikleri ve yöntemlerin birbirleriyle karşılaştırılması, 3. Bölümde; termal bariyer kaplamalar, kaplama sistemleri ve hasar mekanizmaları, 4. Bölümde; termal bariyer kaplamaların oksidasyon davranışları, oksidasyon mekanizması, oksidasyon kinetiği ve MCrAlY kaplamalar üzerine yapılan güncel çalışmalar, 5. Bölümde; termal bariyer kaplamaların termal çevrim/şok davranışları, termal şok kavramı ve literatürde uygulanan termal çevrim/şok testleri anlatılmıştır. 6. Bölümde; deneysel çalışmalar ve çalışmalarda kullanılan testler hakkında genel bilgiler verilmiş, 7. Bölümde deneysel çalışmalar sonrasında elde edilen sonuçlar ve bu sonuçların literatür çalışmalarıyla karşılaştırılarak tartışılması yapılmıştır. 8. Bölümde; gerçekleştirilen tüm deneysel çalışmaların genel sonuçları açıklanarak ileri de yapılacak çalışmalara yönelik olarak önerilerde bulunulmuştur. Doktora tez çalışması süresince izlenen yöntem, uygulanan test ve proses kademeleri sıralı olarak Şekil 1.2'de belirtilmektedir.



Şekil 1.2. Deneysel çalışmalarda izlenen yöntem ve çalışma planı

BÖLÜM 2. TERMAL SPREY KAPLAMALAR

2.1. Termal Sprey Kaplama Teknikleri

Termal sprey kaplamalar, bir altlığın yüzeyine yüksek termal ve/veya kinetik enerjiye sahip, erimiş yada yarı erimiş formdaki toz parçacıkların gönderilmesi yoluyla elde edilmektedir [28]. Bu kaplamalar difüzyon temelli kaplamalardan biriktirme mekanizması yönüyle ayrılmaktadır. Karbürleme/nitrürleme gibi yöntemlerde, kaplama malzemesi ve altlık malzemesi arasında gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda ve de difüzyon yoluyla kaplama tabakası oluşturulması sağlanır. Bu tip kaplamalar, altlığın kimyasal bileşimine bağlılık göstermektedir. NiAl gibi sistemlerin diğer elementleri çözebilirlikleri düşük olduğundan dolayı, difüzyon ile kaplama malzemelerinde üretim noktasında geniş esneklik sunmazlar [29]. Termal sprey kaplamalarda ise, malzeme toz formunda parçacık olarak yüzeye gönderilerek yüzeyde biriktirilmesi sağlanır. Termal sprey kaplama yöntemlerinde üretim elektrolitik kaplamalardan farklı olarak kaplama malzemesinin parçacıklar halinde biriktirilmesine dayanmaktadır. Elektrolitik kaplama veya PVD (Fiziksel buhar biriktirme) tarzı işlemlerde kaplama malzemesi çeşitli yöntemlerle (buharlaştırma gibi) atomize edilir. Atomlar altlığın üzerinde yoğunlaşarak ve uygun noktalara göç ederek çekirdeklenir ve büyürler. Termal sprey gibi parçacık biriktirmesine dayalı yöntemlerde ise erimiş veya katı parçacıklar altlık yüzeyinde birikirler. Termal sprey kaplamaların bu biriktirme mekanizması kaplamalara birçok avantaj sağlamaktadır. Örneğin, ergime sıcaklıkları çok yüksek olan seramiklerin kaplanabilmesi, termal sprey kaplama yöntemleri kullanılarak çok daha kolay olmaktadır. Seramiklerin kaplanmasında uygulanan diğer bir yöntem olan EB-PVD tekniğinde ise YSZ kaplamaların üretilmesi, YSZ'nin buharlaştırılması ve altlık malzeme üzerinde yoğunlaşmasına dayanmaktadır.

YSZ kaplamaların bu yöntemle üretilmesinin nedeni, içeriğindeki Y ve Zr atomlarının yarıçapları ile buhar basınçlarının birbirine yakın olmasından dolayı aynı sıcaklıkta buharlaştırılabilmeleridir. Fakat parçacık biriktirmesine dayanan termal sprej kaplamalarda ise Y ve Zr'nın buhar basınçları önemsizdir [30-31].

Termal sprej kaplamalarda altlık ile kaplama malzemesi reaksiyona girmeden kaplama yapılması sağlanmış olur. Böylelikle altlığın kimyasal yapısı bozulmamış olmakla birlikte, termal sprej kaplamalarda altlığın kaplamaya direkt katkısının minimum düzeyde kalması sağlanır. Sprej kaplama üretiminde, kaplama malzemesinin altlık üstünde birikebilmesi için plastik olarak deformasyona uğraması gereklidir. Bunun için gönderilen parçacıkların ya katı halde ama çok yüksek kinetik enerjiye sahip olmaları ya da erimiş halde olmaları gerekmektedir [29,32]. Termal sprej kaplamaların, işlem için gerekli olan termal ve kinetik enerjileri elde etme yöntemlerine göre sınıflandırılması Tablo 2.1'de verilmektedir.

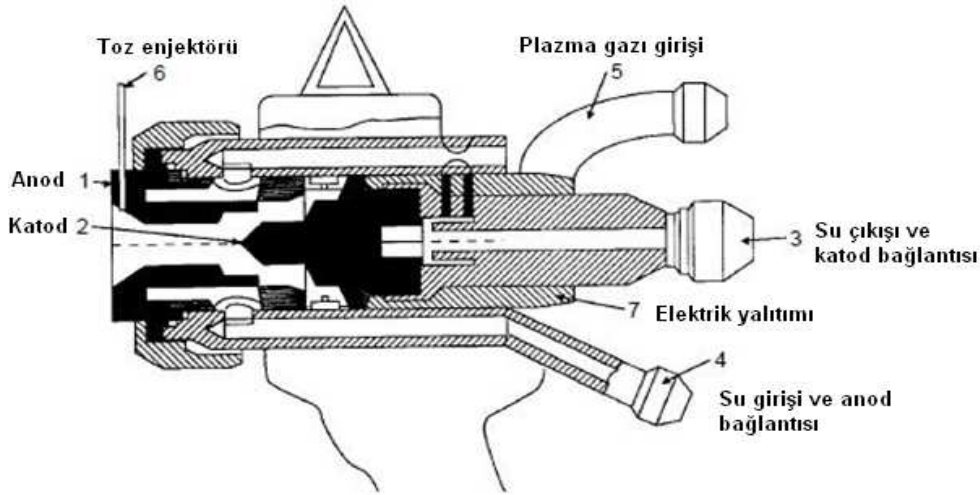
Tablo 2.1. Termal sprej kaplamaların proses özelliklerine göre sınıflandırılması [32].



Bu çalışmanın gaz türbin motorlarında kullanılmakta olan TBC'ler üzerinde yoğunlaşması nedeniyle, bu alandaki kaplamaların üretiminde kullanılan kaplama teknikleri ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Bu teknikler başlıca, APS, HVOF ve son yıllarda üzerinde Ar-Ge çalışmaları yürütülmekte olan CGDS yöntemidir.

2.1.1. Plazma Sprey Kaplamalar

Plazma sprej kaplamaları oluşturmak için, yüksek sıcaklığa sahip plazma jetlerinden faydalanılmaktadır. Plazma kavramı, maddenin gazdan sonraki dördüncü halini ifade etmektedir. Gaz halindeki maddenin ısıtılarak pozitif iyonlara, elektronlara ve nötr atomlara ayrılmasıyla oluşur. Pozitif iyonlar ve elektronlar arasındaki çekim sayesinde, iyonlar ve elektronlar birleşirken, bu sayede salınan entalpi enerji sağlamakta ve yüksek sıcaklıkta plazma oluşumu sağlanmaktadır. 40 kW gücünde bir plazma tabancası ile 15000 K sıcaklıkta bir plazma oluşturulabilmektedir [29]. Bir plazma tabancasının kesiti Şekil 2.1’de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Plazma tabancasının kesiti [32].

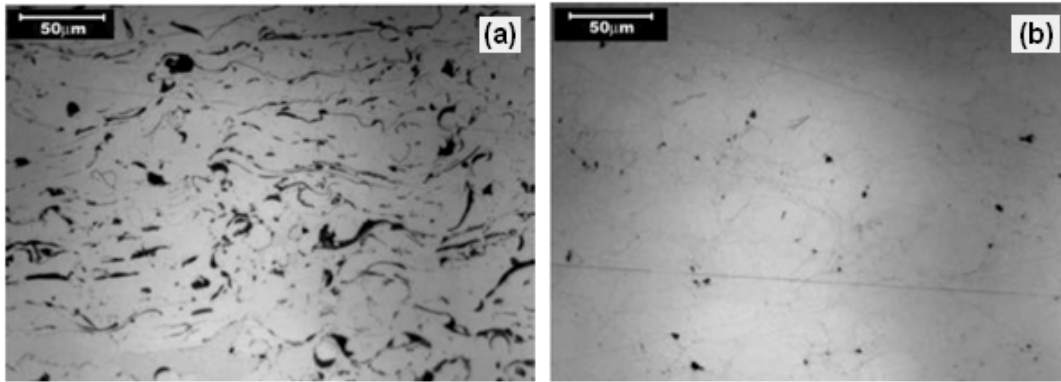
Plazma jetinin oluşturulmasında, bir tungsten katod ve bakır anod püskürtme nozulundan düz akım geçirilerek bir elektrik arkı üretilmiş olur. Azot veya argon gibi bir birincil gaz, entalpiyi artırmak için hidrojen veya ısı iletkenliğini artırmak için helyum gibi bir ikincil gaz ile karıştırılır ve bu karışım elektrik arkından geçirilerek ısıtılır, ayrıştırılır ve iyonize edilerek plazma üretimi sağlanır. Plazma jeti için yeterli enerji sağlanırsa, en sıcak olduğu yer olan püskürtme nozulu çıkışında 25000-28000 °C sıcaklığa kadar ulaşabilmektedir [32-34]. Genellikle toz beslemesi, dışarıdan nozul çıkışına çok yakın bir yerden veya içerden plazmaya gönderilerek yapılır. Bu sayede tozun plazmanın en sıcak bölgesine ulaşması sağlanır.

Plazmanın termal enerjisinin tozlara aktarılmasıyla tozlar erir ve bu eriyen tozlar yüzeyde biriktirmek üzere altlığa püskürtülürler [34]. Besleme tozlarının boyutları tipik olarak 20-90 mikrometre (μm) civarındadır [32]. Altlığa temas ettiklerinde çok hızlı bir şekilde soğur ve katılırlar. Soğuma hızları Ni bazlı alaşımlarda 10^7 K/s düzeyinde oranlara kadar çıkabilmektedir [35]. Pano esnasında sprej tabancası hareket hızı 50-2000 mm/s arasında değişmekte ve tabancayla altlık arası mesafe genellikle 60-130 mm arasında olmaktadır. Plazma sprej çok esnek yelpazeye sahip bir kaplama tekniğidir ve işlem sırasında çok yüksek sıcaklıklara ulaşılabilmesi nedeniyle yüksek ergime sıcaklığına sahip seramiklerin dahi biriktirilmesine olanak sağlamaktadır. PS kaplama yöntemi atmosfere açık olarak yapılırsa atmosferik plazma sprej (APS) olarak adlandırılır [32].

APS yöntemi, biriktirme mekanizmasının parçacıkların eritilmesine bağlı olmasından dolayı yüksek verimli bir kaplama işlemidir. Yani altlığa gönderilen parçacıkların çoğu altlığa yapışır. Buradaki verimden kasıt, altlığa yapışan parçacık miktarının altlığa püskürtülen toz miktarına olan oranıdır. APS yöntemi ile altlığa gönderilen parçacıklar erimiş olduğu için, yapışmadan geri sekme veya altlığı aşındırıp yapışmadan yüzeyden ayrılma gibi sorunlar oluşmamakta ve kaplama verimi artmaktadır. Örneğin CoNiCrAlY içerikli üretim yapılan bir kaplamada HVOF yönteminde verim % 45 iken, APS yöntemi ile %60 gibi yüksek verim oranı elde edilebilmektedir [36].

APS yöntemi nispeten ucuz ve kolay bir işlem olmakla birlikte, havayla temasa açık olması ve yüksek işlem sıcaklığından dolayı, kaplama işlemi esnasında oluşan oksit kalıntılara karşı en hassas kaplama işlemidir. Dolayısıyla APS yönteminin, oksit kalıntılara ve kusurlara karşı en az hassasiyete sahip ve yüksek erime sıcaklığı olan seramik parçacıklardan üretilen kaplamalarda kullanılması daha akla yatkın olmaktadır [34]. APS yöntemi ile üretilen kaplamalarda porozite oranı genellikle % 1-7 arasında değişmektedir. Fakat istenirse daha yüksek poroziteye sahip kaplamaların da üretimi mümkündür. Örneğin TBC'lerin üst kaplama yapısında %10-15 içeriğe sahip porozite uygulanmaktadır [32,37-38].

Plazma sprey işlemi uygulama olarak, kapalı bir oda içinde ve düşük basınç (ya da vakum) veya inert gazlardan oluşan kontrollü bir atmosfer altında da gerçekleştirilmektedir. Bu tür kaplamalara LPPS ya da VPS kaplama denmekte ve bu yöntemler, düşük basınçlı özel odalarda gerçekleştirilmektedir. VPS yönteminde, ortamda oksijen bulunmadığı için oksit içeriği neredeyse hiç olmayan kaplamaların üretilmesi sağlanmaktadır. Ayrıca vakum altında yapılan kaplamalarda spreye direnç gösterecek bir gaz bulunmadığı için kaplama yapısında çok düşük gözenek oranlarına ulaşılabilmektedir. Kaplama işlemine bağlı oksit oluşumu VPS işleminde neredeyse hiç olmadığından, TBC'lerin metalik bağ kaplamalarının üretimi için uygun bir alternatiftir. Fakat ekipmanlar ve işlemin APS yöntemine kıyasla daha kompleks ve pahalı olması da sistemin dezavantajlarını oluşturmaktadır. Şekil 2 a ve b'de, Scriveri ve arkadaşları tarafından, APS ve VPS teknikleri ile üretilen CoNiCrAlY içerikli bağ kaplamaların kesit görüntüsü verilmiştir [36]. Mikroyapılardan APS yönteminin oksitlenmeye açık bir kaplama çeşidi olduğu ve VPS yönteminde ise tamamen yoğun ve hemen hemen hiç oksit içermeyen bir kaplama yapısı olduğu açık bir şekilde görülmektedir.

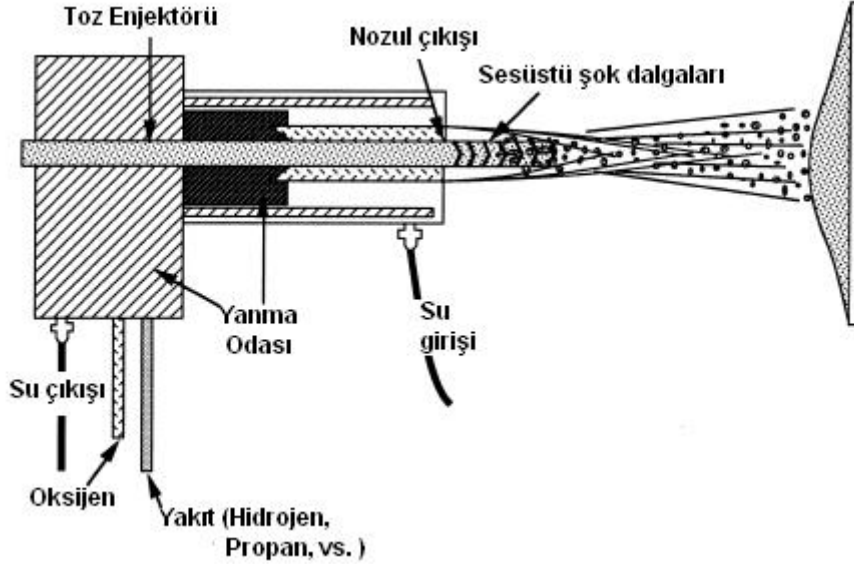


Şekil 2.2 CoNiCrAlY içerikli bağ kaplamaların kesit görüntüsü; a. APS yöntemiyle üretilen bir kaplamanın kesit görünümü, b. VPS yöntemiyle üretilen bir kaplamanın kesit görünümü [36].

2.1.2. Yüksek hız oksit asetilen yakıt (HVOF) kaplamalar

HVOF sprey kaplamalar Tablo 2.1'de verildiği gibi detonasyon tabancası yöntemiyle aynı grupta bulunmaktadır. İkisinde de kaplama için gerekli olan enerji tercih edilen bir yakıtın (hidrojen, propan, asetilen, vs.) yanması yoluyla elde edilir.

Fakat HVOF yönteminde kaplama detonasyonda olduğu gibi kesintili değildir [28]. Şekil 2.3’de şematik olarak bir HVOF sprey tabancasının kesiti gösterilmektedir.



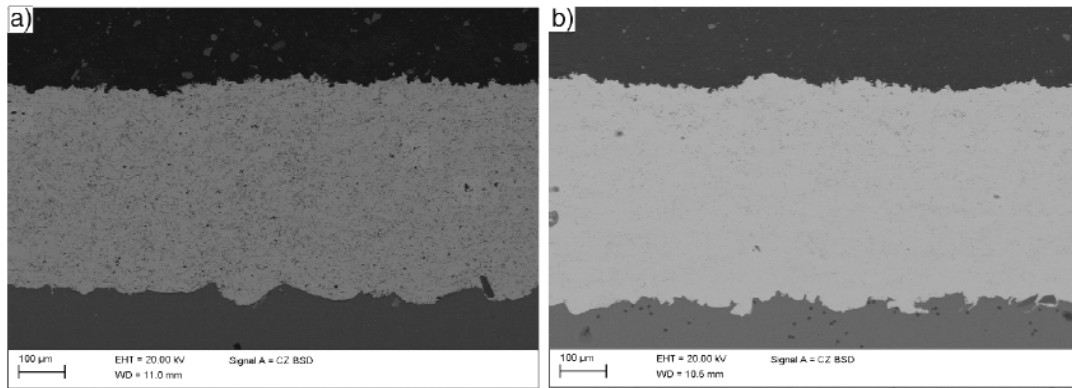
Şekil 2.3. HVOF sistemine ait kesit görüntüsü [28].

Yanma odasında basınç altında karışan oksijen ve yakıt gazları, yanarak genişler ve yüksek hızlarda nozuldan çıkarlar. Sonrasında taşıma gazı içinde parçacık beslemesi yanma gazlarına, paralel veya dikey olarak yapılır. Üretilen gaz akışının nozuldan çıkış hızı 1825 m/s gibi süpersonik hızlara kadar ulaşabilir [28]. Bu hız, ses üstü olduğu için, nozul önünde HVOF prosesine özel olarak görülen şok dalgaları gözlemlenir. Yüksek sıcaklığa sahip alev maruz kalan parçacıklar, termal enerji kazanırlar. Bu alevin akış hızı yüksek olduğu için kinetik enerjileri de kayda değer bir artışa uğrar. Sonuç olarak yüksek hızda ve erimiş veya yarı erimiş formdaki parçacık akışı elde edilir. Bu parçacıkların hem kinetik hem de termal enerjileri yüksek olduğu için kaplama oluşumu, hem splat oluşumuna hem de altlıkla temas esnasında parçacıkların plastik deformasyona uğramasına bağlıdır [39].

HVOF tekniğinde alevin sıcaklığı 3000-5500 K civarına kadar çıkabilmektedir [28,40]. APS kaplama prosesine kıyasla çok düşük işlem sıcaklığına sahip olduğu için, HVOF kaplamalarda sıcaklığa bağlı sorunlar (kaplama işlemine bağlı oksit oluşumu gibi) nispeten daha düşük orandadır.

APS prosesinden farklı olarak HVOF prosesinde kinetik ve termal enerji üretimi, oksijen yönünden zengin bir karışımın yanmasına bağlı olduğu için bu yöntem ile üretilen kaplamaların oksit içeriği ve kalitesi yanma gazlarının stokiometrik karışımına bağlıdır. Çünkü yanma sonucunda arta kalan oksijenin miktarı ve yanma sonucu elde edilen sıcaklık, oksit miktarına direkt olarak etki eden parametrelerdir [41].

Şekil 2.4'de, APS ve HVOF prosesleri ile üretilen CoNiCrAlY içerikli bağ kaplamaların mikroyapı görüntüleri verilmiştir [42]. Mikroyapılardan da anlaşılacağı gibi APS yöntemi ile üretilen kaplamalarda ki oksit miktarının gözle görülür oranda HVOF yöntemi ile üretilen kaplamalardan yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 2.4. CoNiCrAlY içerikli bağ kaplamaların mikroyapı görüntüsü; a. APS yöntemiyle üretilen bir kaplamanın mikroyapı görünümü, b. HVOF yöntemiyle üretilen bir kaplamanın mikroyapı görünümü [42].

HVOF tekniği ile ulaşılan gaz hızı diğer termal sprej yöntemlerine göre çok yüksek olduğu için, altlığa çarpan parçacıkların hızları da nispeten yüksek olur ve böylelikle tam olarak erimemiş parçacıklar plastik deformasyona uğrarlar [34]. Ayrıca yüksek hıza sahip parçacıklar, oksitlenmeye sebep olacak atmosfere daha kısa süre maruz kalmış olurlar. Bunların sonucu olarak da, düşük hız ve yüksek sıcaklığa sahip APS kaplamalara göre, daha az oksit ve poroziteye sahip, yapışma mukavemeti gelişmiş kaplamalar elde edilmektedir. HVOF prosesinde porozite yüzdeleri %1'in altına inebilmektedir [43-44]. Yapışma mukavemeti ise ASTM tarafından belirlenen yapıştırıcı reçinenin direnci olan 83 MPa'nın üzerine çıkabilmektedir [28].

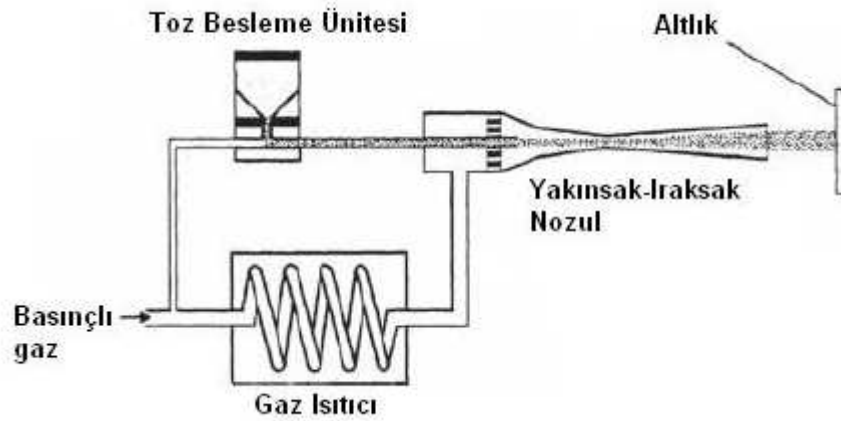
HVOF tekniği ile yoğun ve sert sermetler üretilebildiği gibi, bağ kaplama gibi alaşımların da kaplaması yapılabilmektedir. Fakat PS kaplamalara göre daha düşük sıcaklıklarda yapıldığı için malzeme yelpazesi nispeten daha küçük ve yüksek erime sıcaklığına sahip seramik kaplamalar için kullanımı çok uygun olmamaktadır[34].

2.1.3. Soğuk gaz dinamik sprej (CGDS) kaplamalar

CGDS tekniği ile kaplama üretiminde biriktirme işlemi, parçacıkların yüksek sıcaklıktan ziyade yüksek hıza sahip olması temeline dayanmaktadır. Bu sayede işlem sıcaklıkları diğer termal sprej yöntemlerine göre çok daha aşağlara çekilebilmektedir. Katı parçacıklar nispeten düşük sıcaklıklarda, sesüstü hıza sahip "inert" gaz akımı ile 300-1200 m/s aralığında yüksek hızlara ivmelendirilirler. Böylelikle biriktirme işlemi için gereken enerji, altlığa çarpan parçacıkların kinetik enerjisinden elde edilmiş olur [23,45].

HVOF işleminden farklı olarak bu teknikte, gaz sıcaklığı parçacıkların erimesine müsaade etmeyecek kadar düşük olmaktadır. Genellikle azot veya helyumdan oluşan taşıyıcı gazlar 700 C° gibi sıcaklıklara kadar bir ön ısıtmadan geçirilirler [28]. Bu ön ısıtmanın amacı, parçacıkların termal enerjisini artırmaktan ziyade gazların yüksek hızlara çıkarılmasını sağlamak ve dolaylı olarak parçacıkların kinetik enerjisini artırmaktır [34].

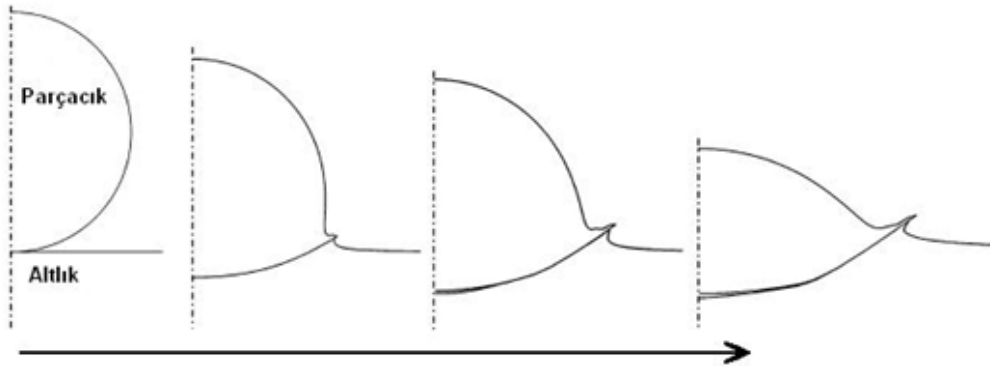
Bu amaçla, ısıtılan gaz yakınsak ve ıraksak nozula gönderilir. Özel tasarımı bu nozullar sayesinde gazla karışık parçacıklar sesüstü hızlara çıktığından HVOF prosesinde olduğu gibi şok dalgaları oluşurmazlar [46]. Taşıyıcı gaz ve parçacıklar, nozula dikey veya yatay olarak enjekte edilebilirler. Nozul içinde karışan gazlar aniden genleşir ve ivmelenirler. Bu sırada gaz sıcaklıkları parçacıklara ısı aktarımına fırsat kalmadan, sprej tabancası içinde ani genleşmeler nedeniyle hızla düşer. Böylelikle gazın termal enerjisinin kinetik enerjiye çevrilmesi ile ses üstü hızlara ulaşılmış olur [34,47]. CGDS sisteminin şematik gösterimi şekil 2.5'de verilmiştir.



Şekil 2.5. CGDS sisteminin şematik gösterimi [32].

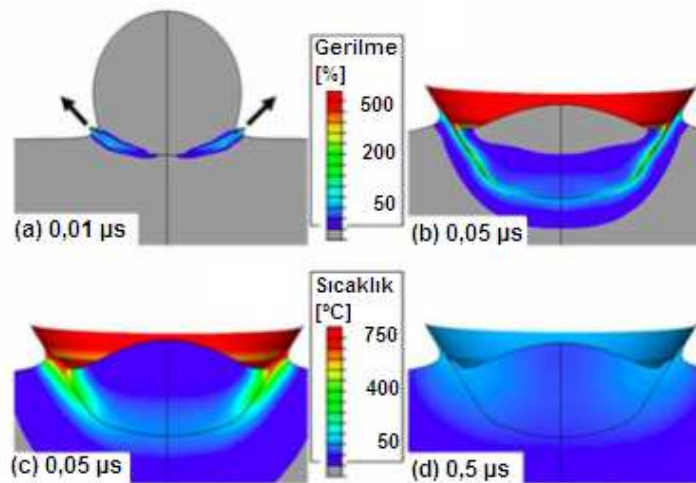
CGDS yönteminde, belirli bir kritik hızın altında kalan parçacıklar ya geri sekme yaparlar ya da altlık malzemesini erozyona uğrattırır. Kritik hız aşıldıktan sonra, hız artırıldıkça parçacıkların altlık üzerinde birikme oranları da artar [45]. CGDS kaplamalarda, parçacık ve altlık arasında atomik difüzyon gerçekleşmesi için yeterince zaman bulunmadığından, atomik difüzyon geçerli bir bağlanma mekanizması olarak gösterilmemektedir. Bir Al - Cu sisteminde, parçacık ve altlık arasında sıcaklığın en yüksek olduğu zaman olan 20 ns (nano saniyelik) aralıkta, atomların altlığın içinde 0.004 nm (nano metre) ile 0.1 nm mesafe kat ettiği belirtilmiştir [48].

Bazı araştırmalarda patlamalı kaynak mekanizmasıyla CGDS prosesinin bağlanma mekanizmasının benzer olduğu ileri sürülmüştür [49]. Patlamalı kaynakta iki metal tabakanın birbirine yüksek hızlarda çarpması ile lokal yumuşamalar oluşmakta ve sonuç olarak da katı halde metal jetler gözlemlenmektedir. Oluşan bu metal jetlerin, yüzeydeki oksitlerin temizlenmesine ve sonuç olarak da metaller arasında daha yakın ve temiz bir temas olmasına yol açtığı ve böylelikle metaller arası bağların daha kuvvetli olduğu kabul edilmektedir [34]. Bu argümanı desteklemek için Kee Hyun Kim ve arkadaşlarının çalışması örnek gösterilebilir [50]. CGDS prosesindeki metal jetlerin oluşumu şematik olarak Şekil 2.6'da gösterildiği gibidir.

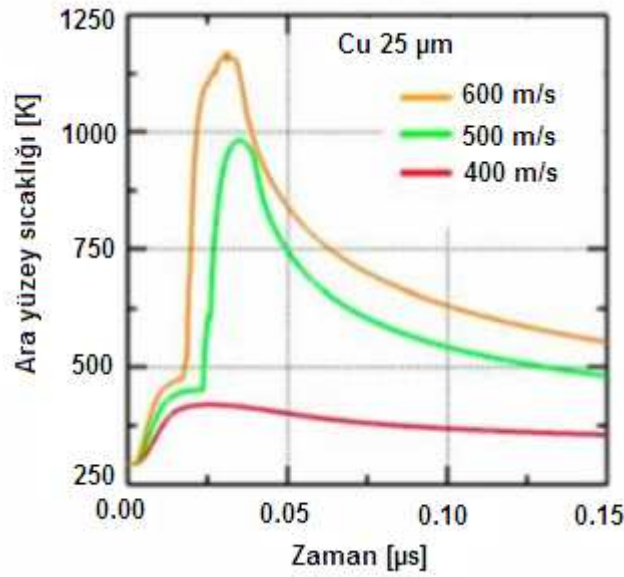


Şekil 2.6. Metal parçacıklarda jet oluşumunun şematik gösterimi [50].

Şekil 2.6'dan da anlaşılacağı gibi metallerin jet oluşumu sadece çarpan parçacıklarda değil, aynı zamanda parçacığın altılıkla temas ettiği noktada, altılık yüzeyinde de gözlemlenebilmektedir. Jet oluşumuyla yüzeyler oksitten arınmış olurlar. Yüksek hızlı parçacıktan gelen enerji sayesinde basınç artışı olur ve böylelikle metalurjik bağlar meydana gelir [51]. Schmidt ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada, parçacık ve altılık teması modellenerek bağlanma mekanizmalarına açıklık getirilmeye çalışılmıştır [52]. Bu modellemede, Cu üzerine bakır partiküller gönderilmiş ve partikül altılık ara yüzeyinde yüksek kinetik enerjiden kaynaklı lokal ısı artışları olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 2.7 ve 2.8'de 25 µm çapındaki bakır partikülleri ve partiküllerin farklı hızlar için elde edilen soğuma eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Bakır partiküllere ait sıcaklık ve gerilme değişimi (başlangıç sıcaklığı 20°C) [52].



Şekil 2.8. Bakır partiküllerin farklı hızlar için elde edilen soğuma eğrileri [52].

Bakırın erime sıcaklığının çok üzerine çıkılmasa dahi, ısı dağılımı şekilden de görüleceği üzere 50 ns gibi bir süreden daha fazla zaman almaktadır. Bu süre zarfında deformasyon gerçekleşmekte ancak ısı dağılımı tamamlanmamış olmaktadır. Bu durumda bağlanma mekanizmasının adiyabatik kayma kararsızlığına (adiabatic shear instability) bağlı olarak gerçekleştiği düşüncesi hakim olmaktadır [52].

CGDS prosesindeki plastik deformasyonun etkilediği bir diğer durumda, bazı kaplamalarda yukarı tabakalara çıkıldıkça gözlemlenen lameller arası boşluklarda ki artıştır. Bunun temel nedeninin alt tabakalardaki parçacıkların kendi enerjilerinin dışında arkalarından gelen parçacıklar tarafından da ezildikleri ve daha çok deformasyona uğramaları sonucu olduğu öne sürülmüştür [22]. Böylelikle alt tabakalarda lameller arası boşluk deformasyona bağlı olarak daha az, üst tabakalarda ise daha fazladır. Bu mekanizmanın şematik olarak gösterimi Şekil 2.9'da verilmiştir. CGDS'lerin bağlanma mekanizmaları üzerine birçok araştırma yapılmış olmasına rağmen net bir görüş birliğine varılamamıştır. Araştırmaların devam etmesine karşın çarpışma ve bağlanma süreci ve bazı malzeme özellikleri hakkında bilgi eksikliği, araştırmaları kısıtlamaktadır [34].



Şekil 2.9. CGDS prosesinde arkadan gelen parçacıkların neden olduğu deformasyon süreci [22].

CGDS prosesinin birikme mekanizmasının temelde parçacıkların plastik deformasyonuna dayanmasından ötürü, kaplama malzemesinin seçimi metaller ve alaşımlar gibi sünek malzemeler ile sınırlı kalmaktadır. Her ne kadar seramikler gibi gevrek malzemeler sünek bir metal matriks içinde olduklarında CGDS kaplamada kullanılabilirler de, bu durum gevrek malzemelerin tek başlarına biriktirilebilecekleri şeklinde yorumlanmamalıdır [53]. Gevrek malzemelerin yalnız başlarına biriktirilemeyeşleri, bağlanma mekanizmasının plastik deformasyona bağlı olduğu düşüncesini destekler yöndedir.

Plastik deformasyona uğrayan parçacıkların, bu deformasyon sırasında sertleşmeye uğramalarından dolayı, CGDS prosesi ile orjinal tozun mekanik özelliklerinden daha üstün özellikte kaplamalar üretmek mümkündür. CGDS yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen bir çalışmada, konvansiyonel tozla yapılmış kaplamanın sertliğinin kaplama tozunun sertliğinden daha yüksek olduğu görülmüş, bu durum deformasyon sertleşmesine bağlanmıştır [54]. Aslında bu durum, parçacıkların eritilmemesinin getirdiği avantajlardan biridir. Fakat CGDS prosesinin en önemli özelliklerinden birisi, sistemin düşük sıcaklıklarda çalıştığı ve parçacıklar inert gazlarla korunduğu takdirde, parçacıkların orjinal kompozisyon ve mikroyapı özelliklerinin korunması ve kaplamada çok düşük oksit oranlarına ulaşılabilmesidir.

CGDS yöntemi dışında, VPS ve LPPS gibi kaplamalarda oksit oranı CGDS yöntemindeki gibi düşük olsa da, bu tekniklerde parçacıklar eriyerek orjinal tozun mikroyapı özelliklerinden farklılık gösterdiği için CGDS yöntemi ile tam olarak aynı sonuçları göstermeyecekleri unutulmamalıdır [34]. Yukarıda belirtilen açıklamalara karşın, son dönemlerde TiO₂ gibi metal matris kullanılmadan, yalnız olarak seramik parçacıklar ile kaplamalar üzerine başarılı çalışmalar yapılması ilgi çekici özelliğindedir [55]. Seramik parçacıkların sünek altlıklar üzerine biriktirildiği çalışmalarda kayma kararsızlığı bağlanma mekanizması olarak öne çıksa da, seramik üzerine seramik ile yapılan çalışmalar henüz bu tarz kaplamalarda bağlanma mekanizmasına açıklık getirememişlerdir [55-56]. Ayrıca bu çalışmalar ile elde edilen seramik kaplamaların, sünek malzemelerle yapılan kaplamalar kadar başarılı ve kararlı olmadığı da belirtilmelidir.

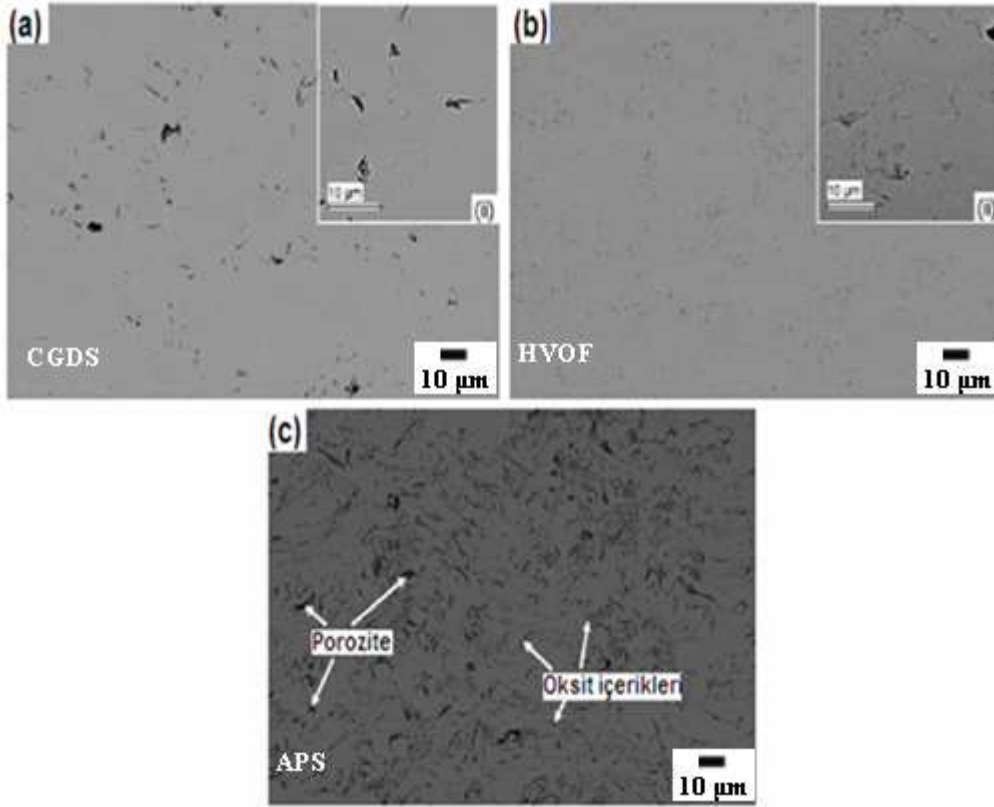
2.1.4. Termal sprej kaplama yöntemlerinin karşılaştırılması

Termal sprej kaplamaların jet sıcaklığı, parçacık hızı gibi işlem parametreleri ile yapışma mukavemeti, porozite miktarı ve oksit içeriği gibi kaplama özellikleri karşılaştırmalı olarak Tablo 2.2’de verilmektedir.

Tablo 2.2. APS, HVOF ve CGDS proseslerine ait işlem parametreleri ve kaplama özellikleri [23,28,32,34,51].

Özellikler	APS	CGDS	HVOF
Parçacık Sıcaklığı	3800 °C	Oda Sıcaklığı	3300 °C
Parçacık Hızı	200-800 m/s	300 – 1200 m/s	200 - 1000 m/s
Porozite	% 1-%40	(<%1) - %20	(<%1) - %5
Yapışma Mkv.m.	10-45 MPa	20-70 MPa	68 - >83 MPa
Oksit Miktarı	Yüksek ve iri yapıda	Çok düşük	Düşük ve dağınık yapıda

Richer ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada CoNiCrAlY içerikli, APS, HVOF ve CGDS prosesleri ile üretilen kaplamaların oksidasyon davranışları incelenmiştir [42]. Şekil 2.10'da her üç yöntemle üretilen kaplamalara ait mikroyapı resimleri gösterilmektedir.



Şekil 2.10 CoNiCrAlY içerikli bağ kaplamaların mikroyapı görüntüsü; a. CGDS yöntemiyle üretilen kaplamanın mikroyapı görünümü, b. HVOF yöntemiyle üretilen kaplamanın mikroyapı görünümü, c. APS yöntemiyle üretilen bir kaplamanın mikroyapı görünümü [42].

Şekil 2.10'dan da anlaşıldığı üzere APS tekniği ile üretilen kaplamalarda ki oksit miktarı, gözle görülür oranda HVOF ve CGDS yöntemi ile üretilen kaplamalardan daha yüksektir. Bu çalışmada kaplamaların üretim sonrası sahip oldukları porozite ve oksit oranları da Tablo 2.3'de verilmiştir. Sıcaklığa ve ortama bağlı olarak oksit ve inklüzyon miktarları değiştiği gibi yoğunluk ve porozite miktarı da değişmektedir. HVOF ve CGDS prosesleri gibi parçacıkların yüksek hızlara çıkarıldığı işlemlerde porozite miktarı düşük ve yoğunluk yüksek iken, APS prosesi gibi sıcaklığın yüksek fakat parçacık hızının düşük olduğu durumlar için tersi durum söz konusudur.

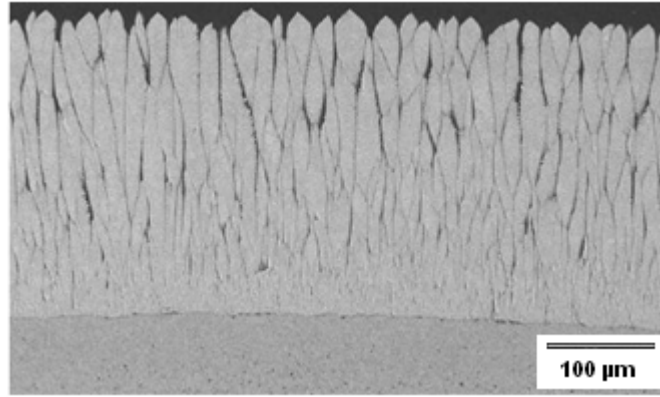
Tablo 2.3. APS, HVOF ve CGDS yöntemleri ile üretilen kaplamalara ait özellikler [42].

Malzeme	Kaplama porozite oranı (%)	Kaplama oksit içeriği (%)
CGDS kaplama	1.0 ± 0.3	0.10 ± 0.05
HVOF kaplama	0.5 ± 0.1	0.75 ± 0.23
APS kaplama	5.3 ± 0.5	3.82 ± 0.70

Ayrıca sıcaklığın düşük olduğu ve yapışmanın daha önce de belirtildiği gibi temel olarak plastik deformasyona bağlı olduğu CGDS yönteminde, kaplama ile parçacık arasındaki mikroyapı farkları deformasyona bağlı olarak değişmektedir [57]. Bu sebepten dolayı CGDS prosesi ile parçacığın orjinal özellikleri kaplamada nispeten daha fazla korunmuş olmaktadır [45]. CGDS ve HVOF prosesleri gibi düşük sıcaklıkta ve yüksek plastik deformasyona bağlı gerçekleştirilen teknikler, sertliği yüksek kaplamaların üretimine olanak sağlamaktadır. Bunun nedeni, bu tekniklerde erimemiş parçacıkların kullanılması ve deformasyon sertleşmesinin hıza bağlı olarak da artış göstermesidir [58-59].

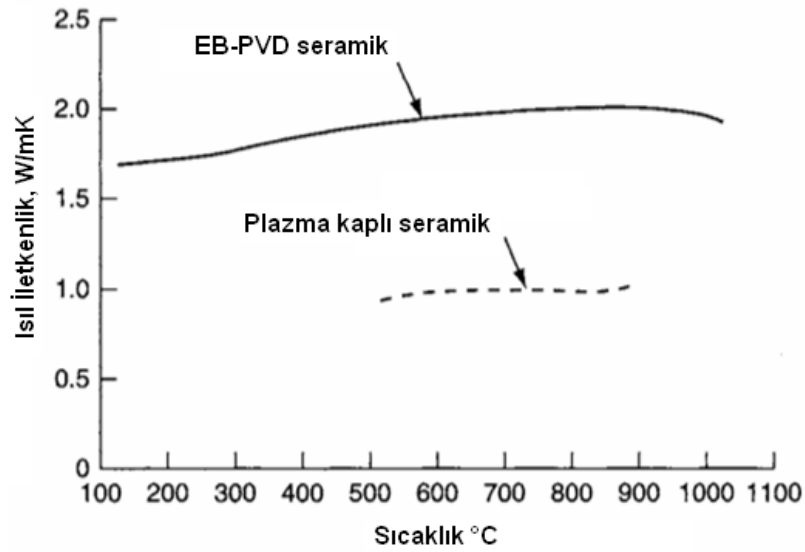
TBC'lerin üretiminde, gaz türbinlerinin uçak motoru uygulamalarında kullanılan ve termal sprey olmayan bir kaplama tipi de EB-PVD kaplamalardır. Bu kaplamaların termal sprey kaplamalardan farkı, kaplanacak malzemenin elektron demetleri kullanılarak eritilip buharlaştırılarak atomize edilmesidir. Böylece malzeme toprak halinde kaplamaya dönüşmek yerine, atom tabakaları halinde birikir. Bu yöntemle üretilen YSZ kaplamalar genellikle kolonsal olarak büyürler. EB-PVD yöntemi ile üretilmiş bir üst kaplamanın kesiti Şekil 2.11'de gösterilmektedir [29,60-61].

Termal sprey kaplamalarda poroziteler ısı akışına dik vaziyette buldukları için ısı iletimini daha iyi kesebilmektedirler. Dolayısıyla APS ile yapılan üst kaplamaların ısı iletkenliği EB-PVD ile yapılanlara göre nispeten daha düşüktür, çünkü kolonsal yapıda poroziteler ısı iletimine dik değildir [34,38]. Bu durum EB-PVD kaplamalar için dezavantaj gibi görünse de, bu kaplamaların kolonsal yapısı sayesinde yüksek sıcaklıklarda uzamalara daha dayanıklı bir üst kaplama elde edilebilmektedir [62].



Şekil 2.11. EB-PVD ile kaplanmış bir TBC'nin kolonsal yapısı [60].

İki proses arasındaki ısı iletkenlik değerlerindeki bu fark Şekil 2.12'de verilen grafikten net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 2.12. %8 YSZ içerikli EB-PVD kaplama ile aynı içeriğe sahip plazma sprej kaplamaların ısı iletkenlik farkları [29].

APS ve EB-PVD prosesleri ile üretilen üst kaplamalardaki ısı iletkenlik ve uzama toleransı farkının yanı sıra burada incelenmemiş aerodinamik özelliği etkileyen pürüzlülük, dışarıdan gelen cisimlere karşı erozyon dayanıklılığı gibi farklılıklar nedeniyle enerji üretimi yapılan türbinlerde APS kaplamalar kullanılırken, havacılıkta kullanılan gaz türbinlerinde ise EB-PVD üst kaplamalar tercih edilmektedir [38].

BÖLÜM 3. TERMAL BARIYER KAPLAMALAR VE HASAR MEKANİZMALARI

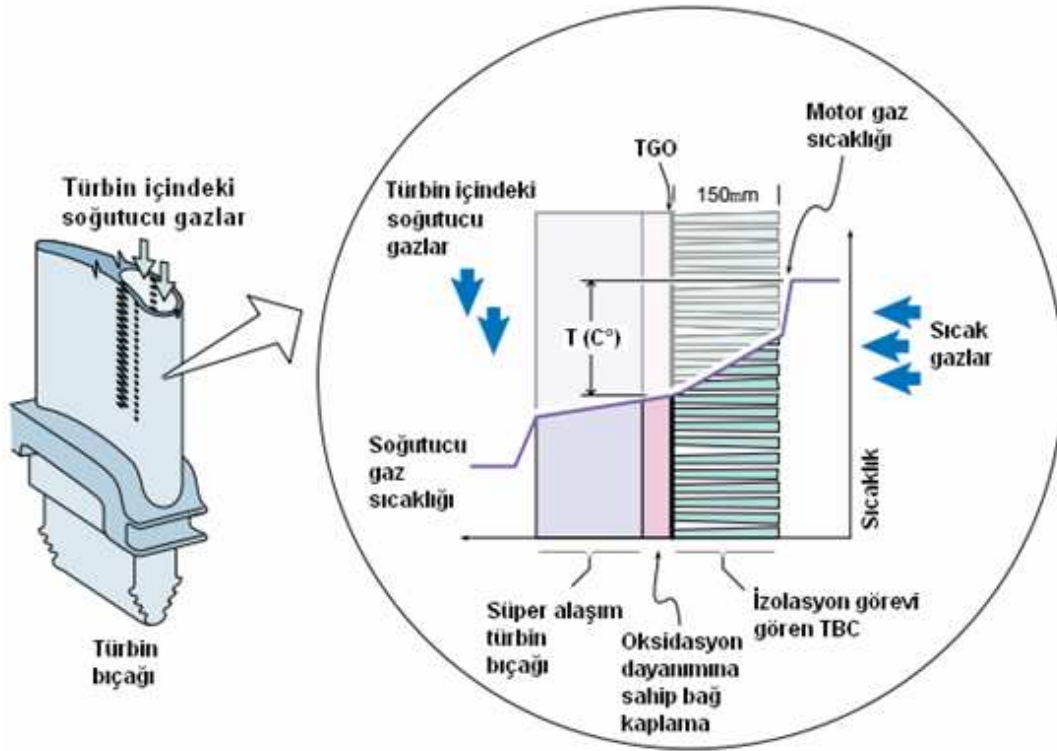
3.1. Termal Bariyer Kaplamalar (TBC)

3.1.1. TBC'lere genel bakış

Gaz türbin motorlarında, metalik komponentlerin yüksek sıcaklık ve ağır çevresel etkilerden ısı olarak korunması amacıyla kullanılan tipik bir TBC sistemi; yüksek sıcaklık dayanımına sahip süper alaşım bir altlık malzemedен, oksidasyon direncine sahip metalik bir bağ kaplamadan, % 6-8 Y_2O_3 ile stabilize edilmiş ZrO_2 içerikli seramik üst kaplamadan ve servis koşullarında bağ kaplama oksidasyonu sonucunda bağ ve seramik üst kaplama arasında oluşan TGO tabakasından meydana gelmektedir [21,60-61].

3.1.2. TBC sistemlerinin işlevi ve yapısı

TBC'lerin ana fonksiyonu; motor, yanma odası ya da türbin içindeki sıcak gazların ısı transferinde, kaplanmış yüzeye sahip alaşım komponentlerine düşük ısı iletkenlik sağlanmasını gerçekleştirmek ve parçaların yüzey sıcaklığının düşürülmesini sağlamaktır [29,63]. Bunun için kaplanan parçalar içerden soğutulurken, TBC üzerinden parçalara aktarılan ısının mümkün olduğunca düşük tutulması gerekmektedir. Ortalama 300 μm kalınlığında bir YSZ üst kaplama kullanılmasıyla, parçanın yüzeyi ve altlık arasında yaklaşık olarak 170 °C'ye kadar bir sıcaklık düşüşü sağlanabilmektedir [29,64-65]. Şekil 3.1'de türbin kanatçığına uygulanmış bir TBC sistemi ve ona ait sıcaklık gradyanı gösterilmektedir.

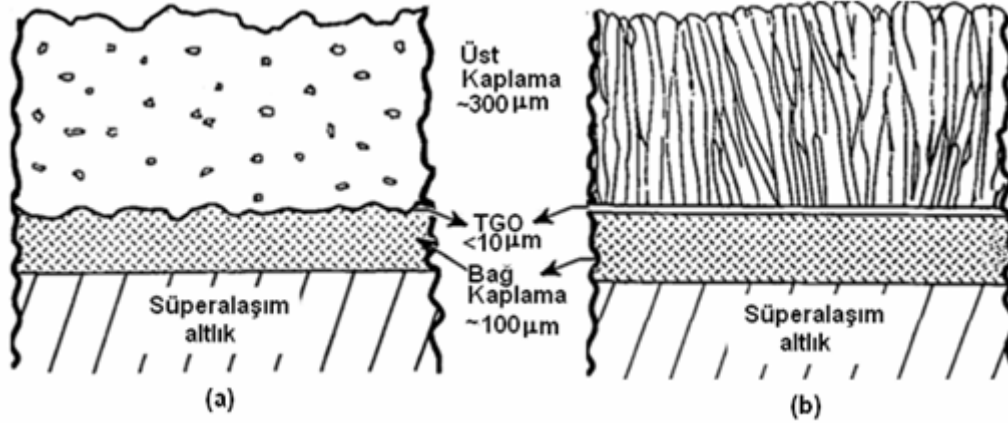


Şekil 3.1. Türbin kanatçığına uygulanmış, termal olarak izolasyon görevi gösteren bir TBC sisteminin tabakalı ve sıcaklık gradyanı olarak değişiminin gösterimi [65].

Gaz türbinlerinde TBC'lerin ısı yalıtım özelliğinden temel olarak iki farklı şekilde faydalanmak mümkündür. Türbinlerde ya çalışma sıcaklığı sabit tutularak parçaya ulaşan sıcaklığın düşürülmesi ve dolaylı olarak servis ömrünün artırılması sağlanır ya da parçanın kaplamasız halde hissettiği sıcaklıkla kaplamanın altında hissettiği sıcaklık aynı tutularak kaplamanın üzerindeki çalışma sıcaklığı artırılır ve böylelikle verim yükselmiş olur [64]. Konvansiyonel yöntemlerle iki farklı şekilde üretilen TBC sistemlerinin yapısı Şekil 3.2'de gösterilmektedir.

Arzu edilen sıcaklık düşüşünü gerçekleştirebilmek için en üstteki seramik tabakadan faydalanılmaktadır. Seramik tabakadan geçen ısı ne kadar düşük olursa, soğutma da o kadar etkili gerçekleşir ve malzemenin yüzey sıcaklığı o kadar düşük olur. Bu amacı gerçekleştirebilmek için üst tabaka mümkün olduğunca düşük ısı iletkenliğe sahip bir malzemeden seçilmelidir. Isı iletimini düşürmenin bir başka yolu da üst tabakanın kalınlığını artırmaktır.

Fakat bu durumda, kalınlıkla beraber parçanın ağırlığının da artacağı, kalıntı gerilmelerinde artış olacağı ve üst tabakadan ısı iletiminin azalması nedeniyle tabaka yüzeyinde sıcaklığın seramik malzemenin dayanımının üstüne çıkabileceği de göz önünde bulundurulmalıdır [29].

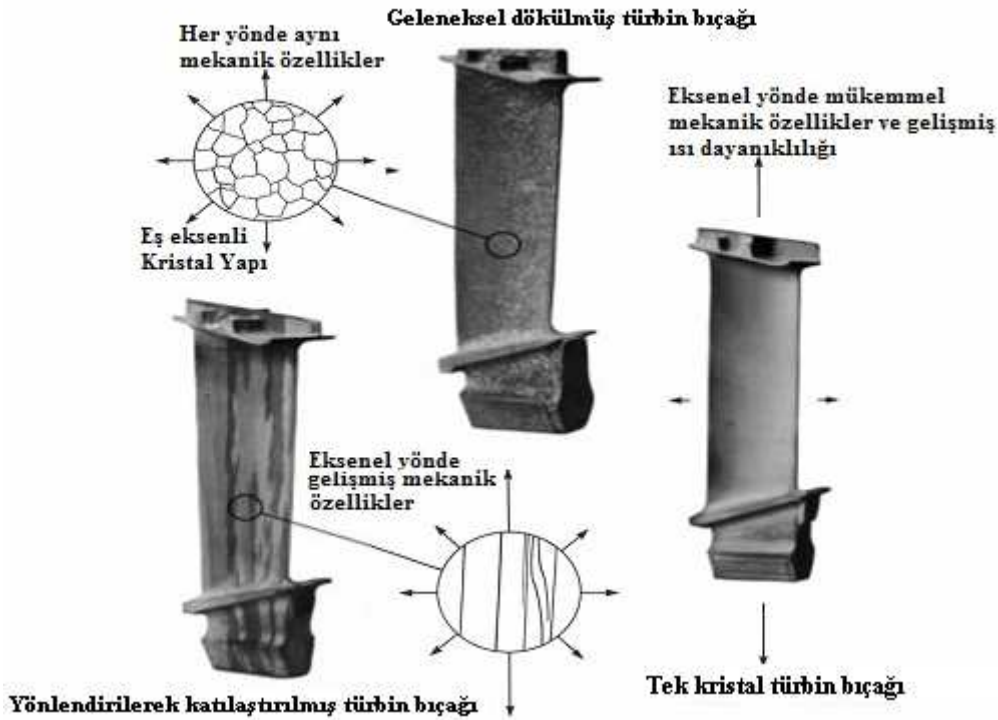


Şekil 3.2. Farklı yöntemlerle üretilen TBC yapıları; a. APS yöntemi ile üretilen TBC yapısı, b. EB-PVD yöntemi ile üretilen TBC yapısı [66].

TBC'lerin kullanılmasıyla elde edilen sıcaklık düşüşü birçok fayda sağlamaktadır. İlk olarak, parçaya iletilen ısının düşmesiyle beraber, önce de belirtildiği gibi çalışma sıcaklığı ve dolaylı olarak verim artırılabilir. Ya da parçanın üzerindeki sıcaklık düşürülerek parçayı oluşturan altlık malzemenin oda sıcaklığındaki özelliklerine daha yakın özellikler göstermesi sağlanır. Bunların yanında sürünmeden kaynaklanabilecek sorunlarda parçanın sıcaklığının düşüşüyle azalmış olur. Ayrıca TBC'ler vasıtasıyla, oksidasyon gibi kimyasal hasarlardan hem sıcaklık düşüşü, hem de uygun olarak seçilmiş bağ kaplamanın özellikleri de kullanılarak, oksitlenme oranında düşüş elde edilerek korunma sağlanması gerçekleştirilmiş olur [34, 67-68]. TBC'lerin bahsedilen işlevleri nasıl yerine getirdiği, TBC'yi oluşturan tabakaların malzeme seçimi ve yapılarının incelenmesi ile daha iyi anlaşılabilir. TBC'lerin genel yapısı; altlık tabakası, bağ ve üst kaplama tabakaları ve bağ kaplamanın oksitlenmesi sonucu oluşan TGO yapısı ve işlevine göre her tabaka yapısı aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

3.1.2.1. Altlık malzemeleri

Altlık tabakası aslında kaplama sistemi içinde hâlihazırda var olan ve kaplamanın üzerine yerleştirildiği ana malzemedir. Yani altlık tabakası korunması hedeflenen asıl unsurdur. Gaz türbinlerinde genel olarak Ni bazlı süper alaşımlar kullanılmaktadır. Bunun temel nedeni süper alaşımların 2000 °F (~1100 °C) gibi yüksek sıcaklıklarda da mukavemetlerini koruyabilmeleridir. Yine yüksek sıcaklıklarda sürünme dayanımını artırmak için altlık tabakası yönlendirilmiş taneler şeklinde veya tek kristal olarak üretilmektedir [29, 69-70]. Şekil 3.3'de farklı kristal yapısına sahip türbin bıçakları ve onlara ait özellikler gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Farklı kristal yapısına sahip türbin bıçakları [71].

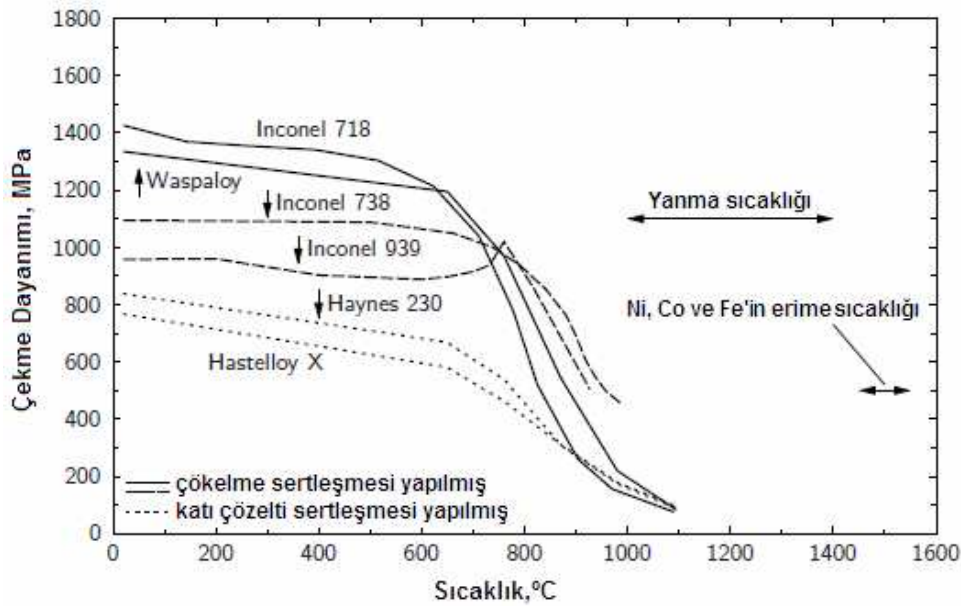
Türbin bıçaklarında kullanılan Ni esaslı süperalaşımlar yüzey merkezli kübik (YMK) yapıya sahip γ fazından oluşur. Gaz türbinlerinde kullanılan süper alaşımların güçlendirilmesi için çökeltme sertleştirilmesi uygulanarak γ' çökeltileri oluşturulur. Ni_3Al intermetalik γ' çökeltileri, aynı γ matrikste olduğu gibi YMK yapıya sahip ve matriks ile aralarında %1 gibi küçük kafes parametresi farkı bulunmaktadır.

Inconel 718 gibi Al içeriği düşük fakat Nb içeriği yüksek süper alaşımlarda ise hacim merkezli tetragonal γ'' (Ni_3Nb) çökeltiler oluşur. γ'' çökelti aslında yarı kararlı bir fazdır ve uzun süreli yaşlanma sonucunda ortorombik yapılu Ni_3Nb 'ye dönüşür ki bu çökeltiler γ'' 'ın aksine sertliği azaltmaktadır [72-73]. Tablo 3.1'de bu alaşıma ait genel bir kompozisyon verilmektedir.

Tablo 3.1. Inconel 718 süper alaşımının kimyasal bileşimi [73].

% Kimyasal Bileşim								
Cr	Ni	Nb	Mo	Ti	Al	Cu	C	Fe
19.0	52.5	5.1	3.0	0.9	0.5	0.15 maks	0.08 maks	balans

Her ne kadar süper alaşımların çalışma sıcaklıkları çok yüksek olsa da, günümüz gaz türbinlerinde çalışma sıcaklıklarını artırmak ve parçaların servis süresini uzatmak için kaplama tabakalarından faydalanılmaktadır. Şekil 3.4'den de görülebileceği üzere gaz türbinlerinin çalışma sıcaklıkları, süper alaşım parçalarda kullanılan ana elementlerin ergime sıcaklıklarına halihazırda çok yakındır. Gelecekte türbin giriş sıcaklıklarının daha da artırılması beklenmektedir ki bu durum TBC'lere olan ihtiyacı açıkça ortaya koymaktadır [74].



Şekil 3.4. Farklı süper alaşımların sıcaklığa bağlı olarak değişen çekme dayanımları [74].

3.1.2.2. Bağ kaplama

TBC sistemlerinde bağ kaplamanın iki temel görevi vardır. Bunlardan birincisi, seramik üst kaplama ile altlık arasında tutunmayı artırmaktır. İkinci görevi ise, üst tabakanın gözenekli yapısından dolayı gerçekleştirmediği alt tabakanın oksidasyon gibi kimyasal saldırılara karşı korunması görevidir [34,75].

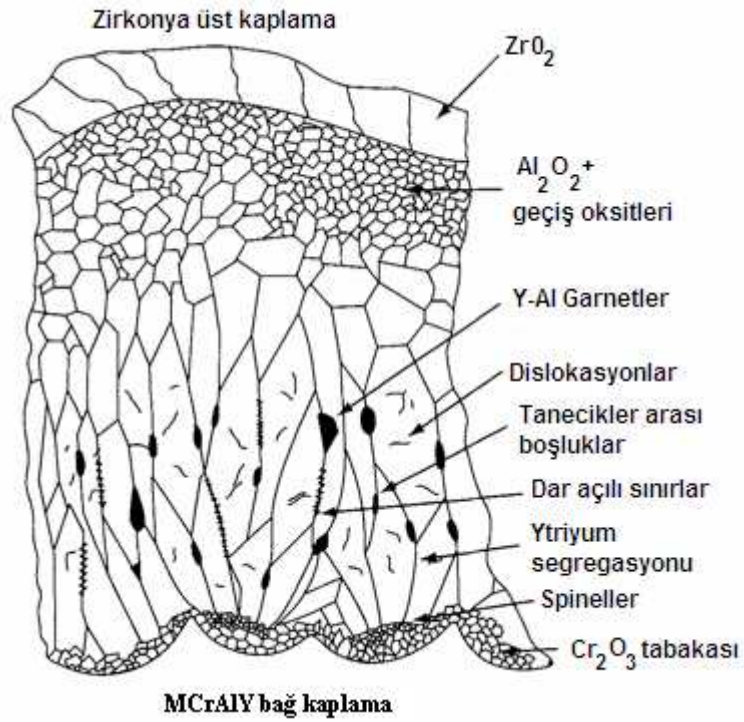
Bağ kaplamaların ilk işlevini sürdürebilmesi için, termal genleşme katsayısı uygun bir malzeme seçilmesi sağlanmalıdır [65]. Böylelikle üst kaplama ve altlık arasında ısınma soğuma esnasındaki genleşme nedeniyle oluşan gerilmeler minimuma indirilmiş olur. Bağ kaplamaların konvensiyonel olarak genleşme katsayısı yüksek metal alaşımlardan üretildiği ve üst kaplamanın da düşük katsayılı seramiklerden üretildiği düşünülürse, termal genleşme katsayısı yüksek olan bağ kaplamaya ait katsayının düşürülmesiyle yüzeyler arası gerilmelerin düşmesi beklenmektedir [76]. Inconel 617 altlık malzeme üzerine üretilen NiCoCrAlY bir bağ kaplama ve YSZ üst kaplamaya sahip, konvensiyonel bir TBC sisteminin farklı tabakalarında ısı iletkenlik ve genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. TBC'nin farklı tabakalarında ısı iletkenlik ve genleşme katsayısının sıcaklıkla değişimi [77].

Kaplama tabakası	T, °C	k, W/m.K	$\alpha \times 10^{-6}, ^\circ\text{C}^{-1}$
TBC	25	1.05	9.68
	400	
	800		9.88
	1000		10.34
TGO tabakası	25	25.2	5.1
	400	
	800	
	1000		9.80
Bağ kaplama	25	4.3
	400	6.4	12.5
	800	10.2	14.3
	1000	16.1	16.0
Altlık malzeme	25	11.5	12.6
	400	17.3	14.0
	800	23.8	15.4
	1000	16.3

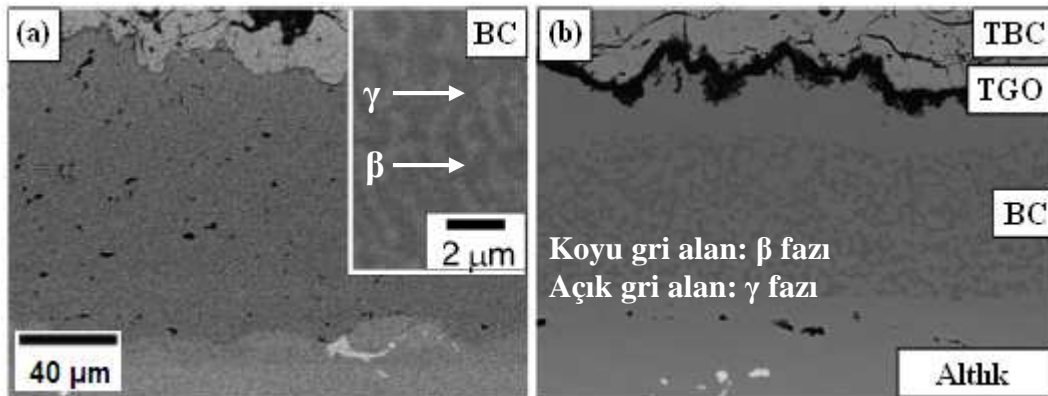
Üst kaplamaların gözenekli yapıları ve bu tabakada ki iyon difüzyonu, yüzeyde bulunan oksijenin alt tabakalara rahatça ulaşmasına olanak sağlamaktadır [78]. Bundan dolayı oksidasyon gibi kimyasal ataklara karşı altlığı korumak bağ kaplamanın görevidir. Bu işlevi yerine getirmek için bağ kaplama oksijenle temas eder ve üst kaplama ile ara yüzeyinde bir oksit tabakası oluşturur. TGO adı verilen bu tabaka 10 μm 'dan daha ince olmakla birlikte bağ kaplamanın yüzeyinde servis koşullarıyla beraber kendiliğinden oluşmaktadır [64]. Bu tabakanın yapısının ve içeriğinin kontrolü sayesinde kimyasal ataklara karşı koruma sağlanmış olur. Bu duruma genel bir örnek, TBC'ler de koruyucu TGO alümina yüzey tabakasının oluşması ve üniform özelliğinin korunarak, yüksek sıcaklıkta oksidasyon ve korozyona karşı korunma sağlanmasıdır [79]. TGO'nun istenilen koruyucu özelliğini yerine getirebilmesinin ne kadar önemli olduğu hasar mekanizmaları bölümünde açıklanmaktadır. Bu bölümde anlatılan mekanizmalardan yola çıkarak bir TGO tabakasından ana istenilen özellikler; yüzeyde homojen dağılmış, sürekli ve yoğun bir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tabakasından oluşmasıdır [42]. Böyle bir yapının içinde alümina dışında çeşitli spineller ve metalik oksitler bulunmaktadır. Fakat TGO'nun yapısında, zamanla $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dışında başka yapıların da oluşabildiği yapılan çalışmalarda gözlenmiştir [80]. MCrAlY bağ kaplama üzerinde oluşan TGO yapısı Şekil 3.5'de gösterilmektedir.

TGO'nun sürekli bir $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ yapısından oluşmasının istenilmesinin nedeni bu yapıdaki tabakanın oksijen geçirgenliğinin düşük olmasıdır [42,81]. Oksijen geçirgenliği düşük olan tabakanın büyüme hızı da yavaş olacağı için, hasar mekanizmalarının tetiklenmesi de ertelenmiş olur. Bağ kaplamalarda malzeme seçimi de bu yukarıda sayılan özellikleri elde etmek amacıyla uygun olarak tasarlanmıştır. Ni bazlı süper alaşım altlıkları korumak için, genleşme katsayısı istenen oranda olan ve istenilen TGO'yu oluşturabilecek nitelikte malzeme özelliğine sahip, Al yönünden zengin Ni alaşımlar kullanılmaktadır. Bu alaşımlara Al dışında oksidasyona karşı korumayı artıracak Cr'da eklenmektedir. Cr_2O_3 , bağ kaplama ara yüzeyinde oksijenin aktivitesini düşürerek, alaşım içerisine nüfuz etmesini engeller. Ayrıca Y elementinin eklentisi sayesinde, oksit tabakasının bağ kaplamaya yapışması da artış göstermektedir [5,82]. Konvansiyonel olarak TBC'ler de kullanılan bağ kaplama alaşımları MCrAlY kompozisyonundan oluşmaktadır [29].



Şekil 3.5. MCrAlY bağ kaplama ile zirkonya üst kaplama arasında oluşan TGO yapısı gösterimi [29].

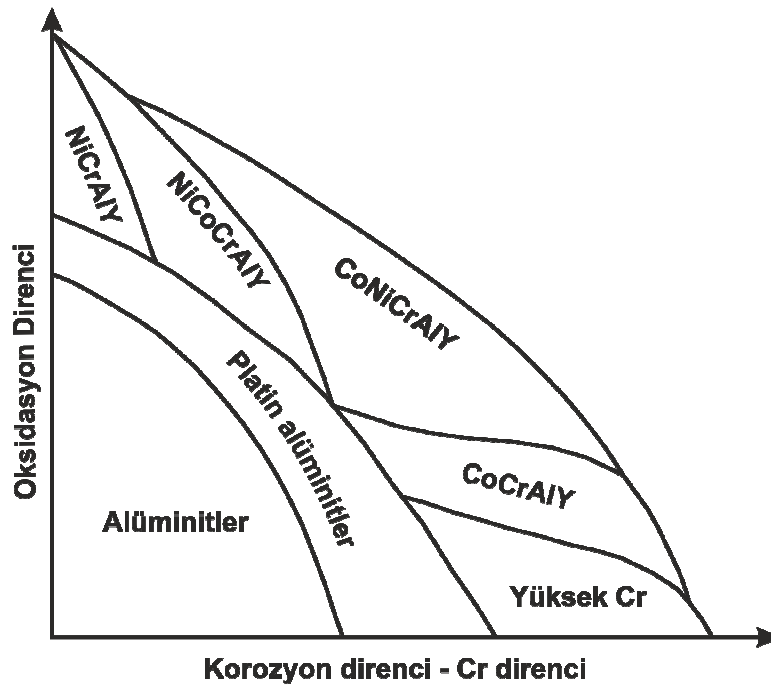
Bir MCrAlY bağ kaplamanın mikroyapısı Şekil 3.6'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6. NiCoCrAlY bağ kaplama yapılarının SEM görüntüleri; a. kaplama yapılmış hal ve büyütülmüş halde β ve γ -fazlarının gösterimi, b. 1423 K sıcaklıkta 10 saat oksidasyona tabi tutulduktan sonra oluşan mikroyapı [83].

Hasegawa ve arkadaşlarının NiCoCrAlY bağ kaplamaların oksidasyonu üzerine yapmış olduğu çalışmada, mikroyapılardan da görüldüğü gibi bağ kaplama üzerinde matriks ve çökelti olmak üzere iki faz bulunmaktadır [83].

Bu yapıdaki matriks, Ni/Co bazlı katı çözeltilisidir (" γ -fazı"). Çökelti olan faz ise Ni ve Al intermetalik bileşiği olan " β -NiAl" fazıdır. " β -fazı" Al açısından zengin bir faz olmakla birlikte servis esnasında bu fazın içindeki Al yüzeye doğru nüfuz ederek TGO'yu oluşturacak alümina tabakasının oluşmasını sağlamaktadır [42,81,83]. Bağ kaplama olarak MCrAlY yapısının kullanılmasının, alüminit kaplamalara kıyasla oksit ve korozyona karşı direnci nasıl değiştirdiği Şekil 3.7'de ki grafikten görülebilmektedir [34].

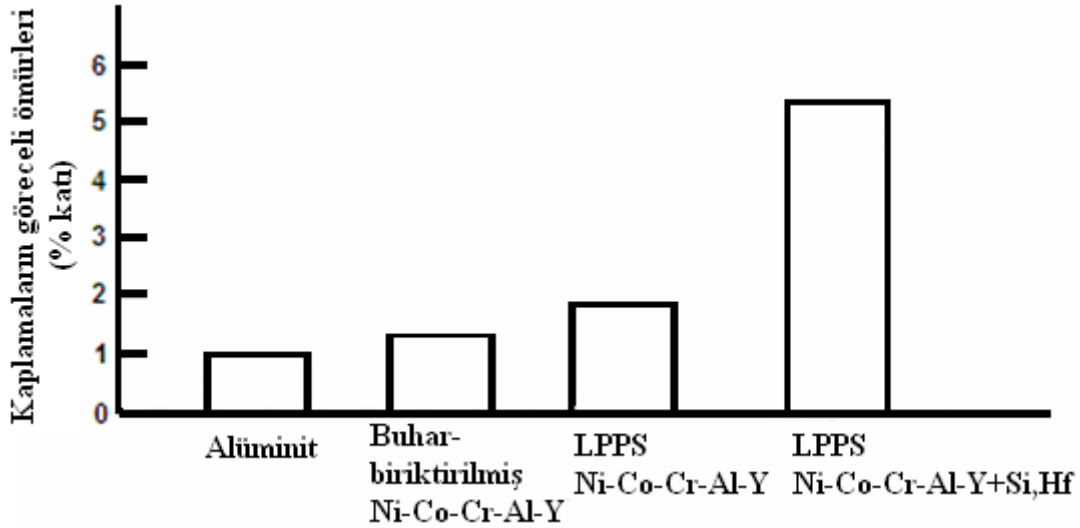


Şekil 3.7. Çeşitli bağ kaplama malzemeleri için oksidasyon ve korozyon dirençlerinin gösterimi [34].

Brülörlü termal şok testi kullanılarak difüzyon yollu alüminit kaplamalar ile MCrAlY bağ kaplamaların reaktif elementlerin etkisi ile oksidasyon ömürlerinin kıyaslanması sonucu bulunan göreceli ömür grafikleri Şekil 3.8'de gösterildiği gibidir [29].

Altığın alüminyum yüzdesini difüzyon yoluyla artırmak her ne kadar α -alümina oluşumunu tetiklese de TGO'nun yapışmasını artırmak, oksijen aktivitesini aşağıda tutmak, aşırı Al eklentisi nedeniyle sünekliği kaybetmemek, kükürt segregasyonu kaynaklı gevrekleşmeyi engellemek gibi amaçlarla Cr, Y ve Hf gibi elementlerinde Al'un yanında bağ kaplama alaşımı içerisinde bulunması gerekmektedir [15,29,70].

Buna benzer bir kompozisyon ayarlamasının difüzyon yoluyla yapılmasının ne kadar zor olduğu düşünüldüğünde, termal spreyci yöntemleri kullanılarak MCrAlY bağ kaplama üretilmesinin nedeni daha iyi anlaşılabilir.



Şekil 3.8. Bazı kaplamalara ait 1149 °C'de, brülörlü termal şok testi sonrası oksidasyon ömürlerinin karşılaştırılması [29].

3.1.2.3. Üst kaplama

Üst kaplama, gaz türbinindeki sıcak gazlarla temas eden ve dolayısıyla motorun çalışma sıcaklığına maruz kalan en üstteki tabakadır. Üst kaplamanın temel işlevi; altında kalan tabakalara termal yalıtımın sağlanmasıdır. Bu amaca ulaşabilmek için bir üst kaplamanın bazı temel özelliklere sahip olması gerekmektedir.

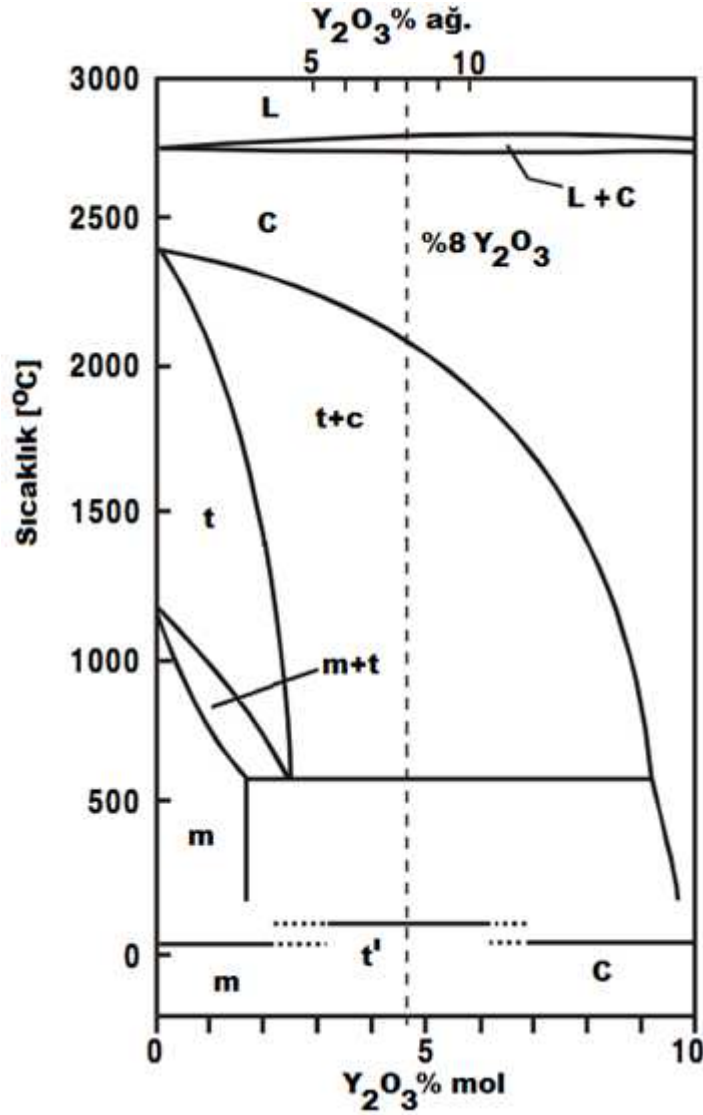
Bunlar;

1. Yüksek erime sıcaklığı; (sıcak gazlarla temas ettiğinde yapısını koruyabilmesi için),
2. Düşük termal iletkenlik; (termal yalıtım görevini yerine getirebilmek için),
3. Altında kalan süper alaşım katmanlarla uyum içerisinde olan termal genleşme katsayısı; (termal çevrimler esnasında tabakalar arası uyumsuzluğu engellemek için),

4. Oksidasyona ve korozyona karşı dayanıklılık; (servis ortamı yüksek sıcaklıkta oksijen ve başka kimyasal gazlar içerdiği için),
5. Uzama toleransı; (termal çevrimlerden ötürü termal şoklara dayanması için) [29,84-85].

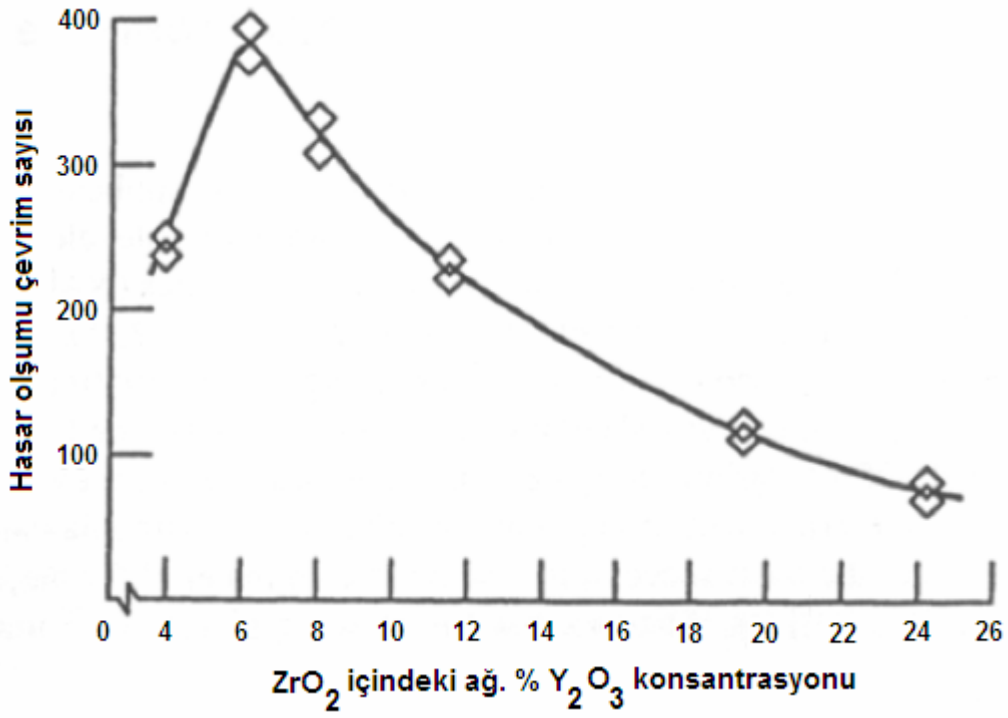
Yukarıdaki özelliklerin birçoğu seramik malzemelerin genel karakteristik özellikleridir. Üçüncü ve beşinci özelliği de içeren bir seramik malzeme, üst kaplama için uygun bir malzeme olacaktır. Üst kaplama temel olarak tetragonal yapıdaki zirkonyadan oluşmaktadır. Saf zirkonya 1170 °C'de faz dönüşümü geçirerek difüzyonsuz dönüşüm ile monoklinik faz oluşturur. Bu durum % 4 civarında hacim değişikliğine sebebiyet vermektedir [86]. Hacim değişikliği malzeme içinde gerilmelere neden olacağından dolayı istenmeyen bir durumdur. Dolayısıyla tetragonaldan monokliniğe dönüşümü baskılamak için zirkonyaya Y eklentisi yapılmıştır. Böylelikle zirkonyanın yarı kararlı tetragonal fazı oluşturularak, tetragonal faz düşük sıcaklıklarda da stabil hale gelmiştir. Bu yarı kararlı tetragonal faz, yüksek sıcaklıklarda monoklinik faza dönüşmez. Fakat yeterli zaman ve sıcaklık sağlanırsa kararlı tetragonal faza ve kübik faza dönüşür. Bu durum da oluşan kararlı tetragonal faz ise düşük sıcaklıklarda tekrar monoklinik faza dönüşebilmektedir [32,87].

Şekil 3.9'da verilen faz diyagramından da görüldüğü üzere, yüksek sıcaklıklarda 6.5-9.0 oranında % Y ilavesi ile monoklinik ve kübik karışık faz yerine, termal şoklara daha dayanıklı olan tetragonal yapı elde edilebilmektedir [67]. Y eklentisinin optimum olduğu durum, Şekil 3.10'da ki diyagramdan da görüldüğü gibi, yüksek sıcaklık dönüşüm testleri sonucunda %6-8 aralığındaki bir Y oranı olarak belirlenmiştir [88]. Bundan dolayı, genellikle üst kaplamalar için kullanılan YSZ'ler %8 Y₂O₃ içerikli olmaktadır.

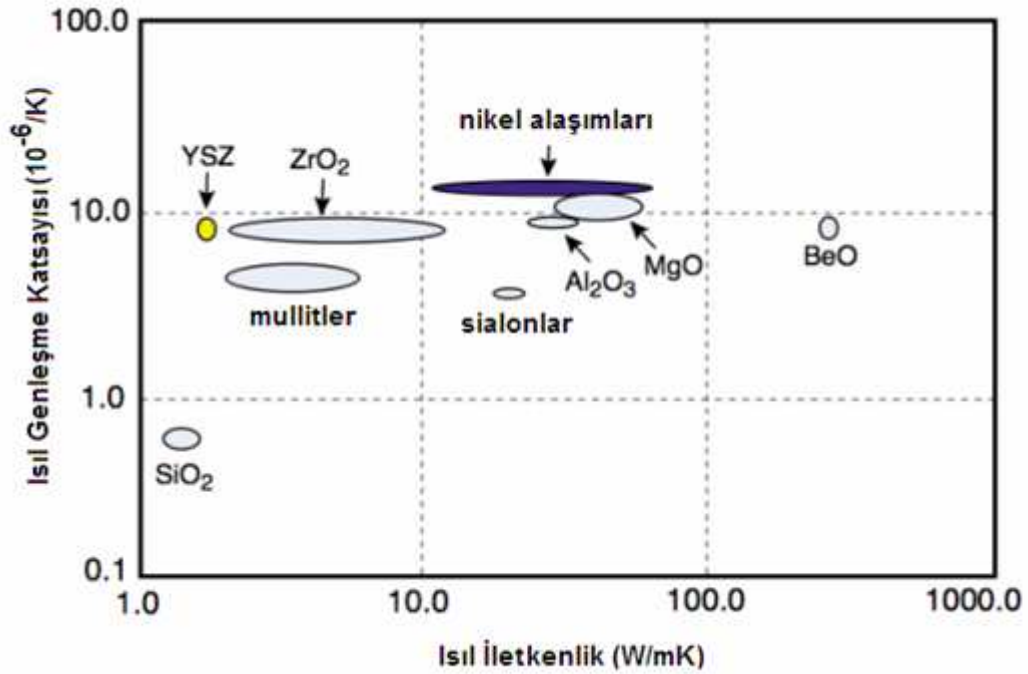


Şekil 3.9. ZrO_2 - Y_2O_3 faz diyagramına ait bir bölümün gösterimi [64].

YSZ'yi üst kaplama için uygun bir malzeme kılan asıl özelliği ise yüksek termal stabilitesinin yanı sıra, düşük termal iletkenlik ve yüksek termal genleşme katsayısına sahip olmasıdır. YSZ malzeme Al_2O_3 gibi polimorf özelliğinden dolayı yüksek sıcaklıklarda ısıl kararlılık sorunu olan seramiklerin aksine daha kararlı bir yapı sergilemektedir [89-90]. Şekil 3.11'de gösterildiği üzere YSZ'nin ısıl iletkenliği Al_2O_3 veya MgO gibi seramiklere oranla düşük iken, ısıl genleşme katsayısının düşük ısıl iletkenlik sahibi SiO_2 veya mullit gibi seramiklerden yüksek olduğu görülmektedir [65,89].



Şekil 3.10. YSZ üst kaplama için en uygun Y₂O₃ konsantrasyonunun gösterilmesi [88].



Şekil 3.11. Çeşitli malzemelerin ısıl genleşme katsayısı ile ısıl iletkenlik özelliklerinin gösterimi [65].

Şekil 3.11’de verilen şemaya göre Ni bazlı altlık alaşımların ısı genleşme katsayısı $14-16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ iken, YSZ’lerin ısı genleşme katsayısı $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ civarındadır. Gaz türbin motorlarında çalışma sıcaklıklarının $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ gibi yüksek sıcaklıklara çıktığı ve servis süresince termal çevrimlere maruz kaldığı düşünülürse, ısı genleşme katsayısındaki uyumsuzluğun hasara yol açabileceği ve üst kaplamanın katsayısının bağ kaplamaya yakın olmasının ne derece önemli olduğu kolayca anlaşılabilir [67,74]. Bu özellikleriyle üst kaplama, TBC sistemlerinin iki ana fonksiyonundan sadece birincisini, yani ısı yalıtımı sağlayabilmektedir. Bunun yanında korozyon veya oksidasyon gibi kimyasal saldırılara karşı üst kaplamanın koruması, bu tabakanın oksijen geçirgenliği yüksek olduğu için yetersiz kalmaktadır. Zirkonyadan oluşan üst kaplamanın oksijen geçirgenliğinin yüksek olmasının temel nedeni mikro çatlaklar ve porozite gibi nedenlerle gaz geçirgenliğinin yüksek olmasıdır. Ayrıca, iyonik difüzyon da oksijen geçirgenliğine katkı yapmaktadır [78,91]. Motorun yüksek çalışma sıcaklıkları da göz önüne alındığında, gözeneklerden sızan gazların sebep olacağı kimyasal hasar önemli boyutlara ulaşabilmektedir.

Biriktirme yöntemine göre uzama toleranslarında farklılıklar oluşmaktadır. Plazma sprey kaplamalar ile splatlar arası poroziteler ve çatlak benzeri boşluklar sayesinde tolerans sağlanırken, ikinci bir biriktirme yöntemi olan EB-PVD ile tolerans kolonsal büyüme ve kolonlar arası bağımsızlık sayesinde gerçekleşmektedir [15,88]. Bütün bu özellikler göz önüne alındığında YSZ malzemeler gaz türbin komponent ve süper alaşım parçaları için hem APS hem de EB-PVD yöntemleriyle TBC’lerin üst seramik kaplamalarının üretilmesinde kullanılmakta ve ideal bir üst kaplama malzemesi olarak öne çıkmaktadır [92].

3.2. TBC’lerin Hasar Mekanizmaları

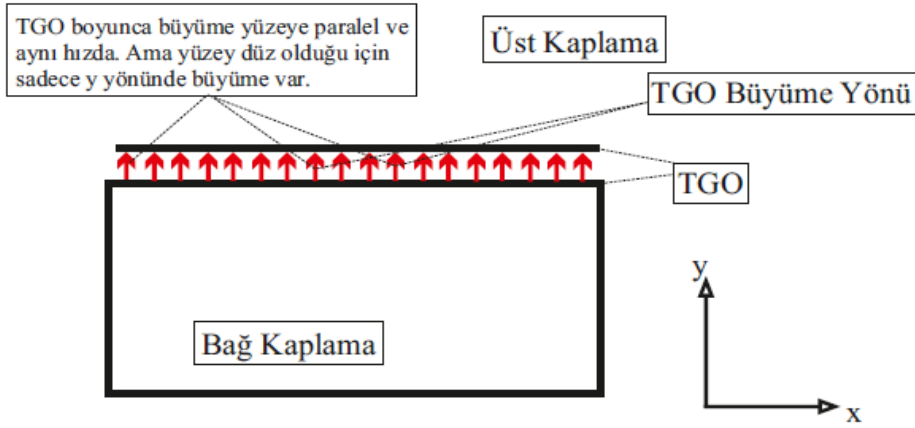
TBC sistemleri birçok sebepten dolayı hasara uğrayabilmekte ancak oluşan hasarlar genellikle bu hasar mekanizmalarının bir veya birkaçının kombinasyonları sonucu meydana gelmektedir. TBC’lerin ömürlerini sınırlayan başlıca hasar mekanizmaları; termo-mekanik hasarlar, kimyasal hasarlar, erozyon hasarları, bağ kaplamanın oksitlenmesi, üst kaplamanın sinterleşmesi, sıcak korozyon etkisi, CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) atağı ve diğer birçok hasar türünden etkilenmektedir.

TBC'ler de görülen hasar mekanizmalarının en baskın olanı TGO'ya bağlı olan oluşumlardan kaynaklanmaktadır. Bu mekanizmalar yüksek sıcaklık sonucunda üst tabakada oluşan mekanik özellik değişimleri, ısıl genleşme uyumsuzlukları, ısıl iletim katsayısı değişiklikleri ve motorun içindeki kimyasal etkileşimler ile birleşerek TBC'leri daha hızlı bir şekilde hasara uğratmaktadır [93-97]. Bağ kaplamanın oksidasyonu ve üst kaplamanın sinterleşmesine bağlı gerçekleşen ana hasar unsurları oksidasyon bölümünde ayrıntılı olarak incelenmektedir.

3.2.1. Termo-mekanik hasar

Termomekanik gerilmelerin oluşum mekanizması, TBC'nin maruz kaldığı ısıl duruma bağlı olarak değişim gösterir. Isıl durumlar izotermal ise mekanizma daha ziyade TGO'nun büyümesi ile alakalı olurken, termal çevrimlere maruz kalan TBC'lerde mekanizma TGO'nun soğuması esnasında büzülmesi ile ilgilidir. Bu iki durumun da etkili olabileceği, fakat birinin daha baskın olabileceği de ihmal edilmemelidir. Örneğin enerji üretimi amaçlı olarak karada kullanılan gaz türbinlerinde, uzun çalışma süreleri boyunca yüksek sıcaklıkta çalışan TBC'ler kullanılmaktadır. Bu durumda izotermal mekanizmalar etkili olmakta ve türbinler durduğunda soğumadan kaynaklı genleşme veya büzülme olayları devreye girmektedir. Sonuç olarak bu tip türbinlerde düşük sayıda ısıl çevrim ve uzun süreli izotermal ısıtma olmakta bunun sonucunda da, TGO ortalama 5-15 μm kalınlığına ulaştığında hasar oluşumu görülmektedir. Türbin parçalarında TGO kaynaklı ısıl genleşme uyumsuzluğu ve TGO büyümesi kaynaklı hasarlar etkilidir. Fakat ısıl çevrim sayısının baskın olduğu havacılıkta kullanılan türbinlerde ise izotermal ısıtma baskın değildir ve TGO ortalama 1-5 μm civarındayken hasar oluşmakta ve bu hasarın temel nedeni ısıl çevrimlerden kaynaklanmaktadır [15,62]. TGO'nun büyümesinin hasar mekanizmasındaki etkisi, BC/TBC ara yüzeyinin morfolojisine, diğer bir deyişle pürüzlülüğüne bağlıdır. Pürüzlülük ve amplitude/genlik boyu oranı arttıkça büyüme kaynaklı gerilmeler artış gösterir. Bağ kaplamanın oksitlenmesi ile meydana gelen TGO'nun büyümesine büyük bir hacimsel değişiklik eşlik eder. Bu hacimsel büyüme bağ ve üst kaplamalara etki eden gerilmelere neden olur.

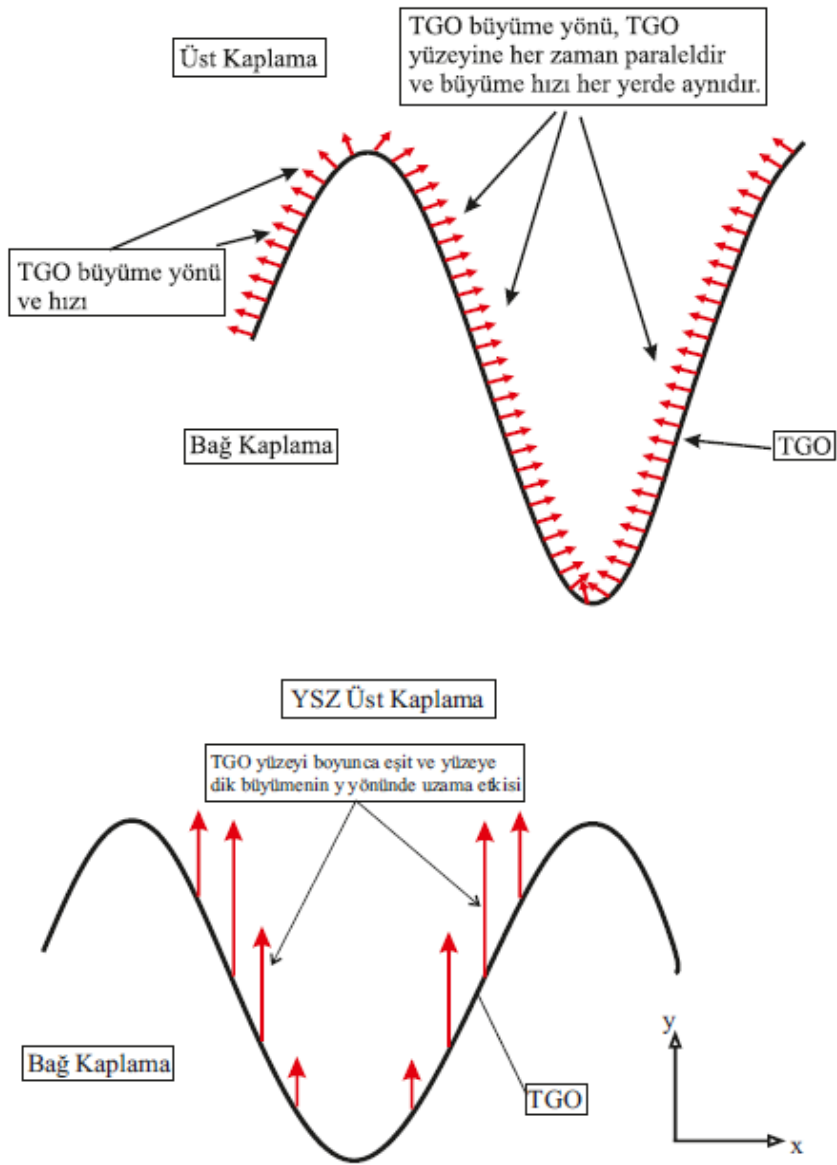
Eğer BC/TC ara yüzeyi tamamen düz olsaydı, izotermal oksidasyon ile TGO oluşumu ve büyümesi sırasında, üst kaplama ara yüzeyin her noktasında aynı yer değiştirmeyi hissederdi. Böylelikle üst kaplama tamamen yukarı kalkarken üzerinde hiç bir gerilme oluşmazdı [98].



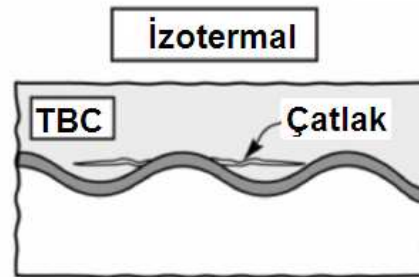
Şekil 3.12. Düz ara yüzeyli (TGO/BC) yapıda TGO büyümesi

Şekil 3.12’de TGO/BC yapısında TGO büyümesi yüzeye paralel olur ve büyüme oranı her yerde aynı olduğu için büyüme farkından doğan gerilmeler meydana gelmez. Fakat ara yüzey (özellikle APS kaplamalarda tutunmayı ve mekanik olarak kilitlenmeyi artırmak için) pürüzlü olduğu zaman, TGO yüzeye dik büyüdüğü için, dalgaların dip noktalarında ve üst noktalarında “y” yönünde maksimum ilerleme görülürken, dalgaların tepe ve dip noktalarının arasında (ara yüzey TGO büyüme bölgeleri) “y” yönünde minimum ilerleme olur [98].

Şekil 3.13’de TGO tabakası, BC/TGO ara yüzeyine dik büyüme yapar. Büyüme yönü ara yüzeydeki dalgalanmayla beraber değişir. Büyüme yönündeki geometrik uyumsuzluk nedeniyle, y yönünde yer değişim farkları sonucu gerilmeler oluşur. Bu “y” yönünde ilerleme farkları TGO kalınlaştıkça gerilmelere neden olur. Sonuç olarak bu gerilmeler artarak belirli bir noktaya ulaştığında, çatlaklar oluşum göstermektedir [98].



Şekil 3.13. TGO'nun, BC/TGO ara yüzeyine dik büyüme yapması [98].



Şekil 3.14. İzotermal büyüme sonucunda TGO'nun büyümesiyle oluşan çatlak oluşumu [15].

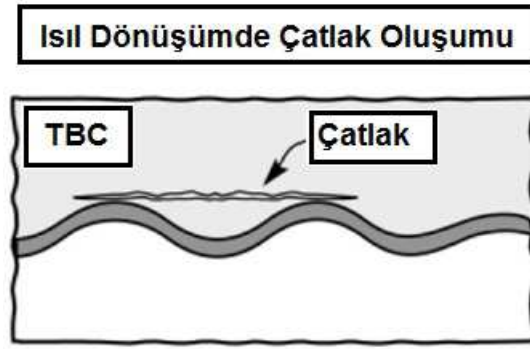
Şekil 3.14’de izotermal büyümede y yönünde uzama farkları sonucunda, bağ/üst kaplama ara yüzeyi TGO büyüme bölgelerinde gerilmeler oluşmakta ve çatlaklar bu bölgelerde başlamaktadır [98]. Fakat Evans’ın bu görüşünün aksine, Schlichting ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, bu tip çatlakların nedeninin TGO büyümesinde geometrik farklardan kaynaklanan uzama oranlarının etkili olmadığı, bu oranların çok düşük kaldığı ve yüksek sıcaklıklarda geniş çaplı bir rahatlama olduğu ve bu rahatlama sayesinde de büyüme kaynaklı gerilmelerin bu çatlaklara neden olamayacağı düşüncesi ortaya atılmıştır [99].

TGO’nun genişleme veya büzülmesinin hasar mekanizmasına etkisi ise temelde soğumadan kaynaklanan gerilmelerin salınımı için, gerilme giderimi yapmasından kaynaklanmaktadır. TGO'nun genişleme katsayısı $\sim 5.1-8.10^{-6}K^{-1}$ civarındadır [67,77]. Bu değer Şekil 3.15’de ki diğer katmanların katsayılarıyla kıyaslandığında çok düşük kalmaktadır. TGO, yüksek sıcaklıklardan düşerken basma gerilmelerini hissetmeye başlar ve bu gerilmelerin salınımı için uzama yapar. Bu uzama aşağıdaki şekilde olduğu gibi dalgalanmalara neden olmaktadır.



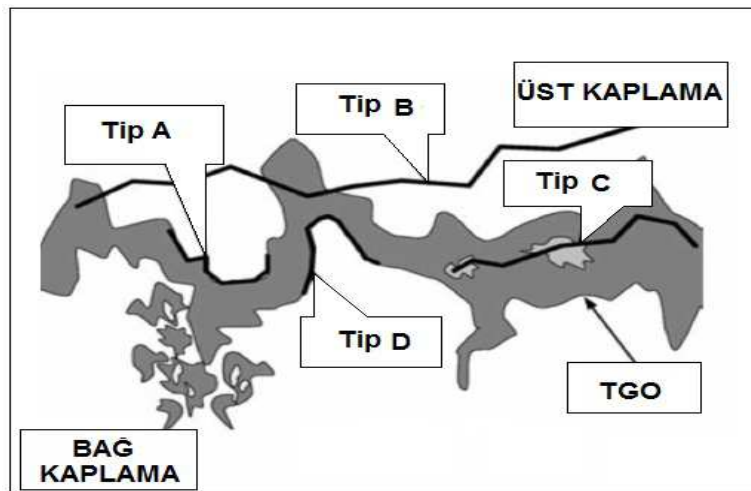
Şekil 3.15. TGO’da ki gerilme etkisiyle dalgalanma oluşumu [15].

Şekil 3.16’da gösterildiği üzere, ısıl genişleme katsayısı farkı nedeniyle TGO’da basma gerilmeleri oluşmakta ve bu gerilmeler TGO uzaması ve dolayısıyla dalgalanma ile birlikte gerilme rahatlama oluşurmaktadır. Bu dalgalanma sırasında, üst kaplama mekanik bir engel oluşturacağı için, TGO/TC ara yüzeyinin seviyesi değişmez ve dalgalanma sadece aşağıya doğru ilerler. Sonuçta dalgalanma (ratcheting) olarak adlandırılan mekanizma ile üst kaplamada çatlaklar oluşur [15,98].



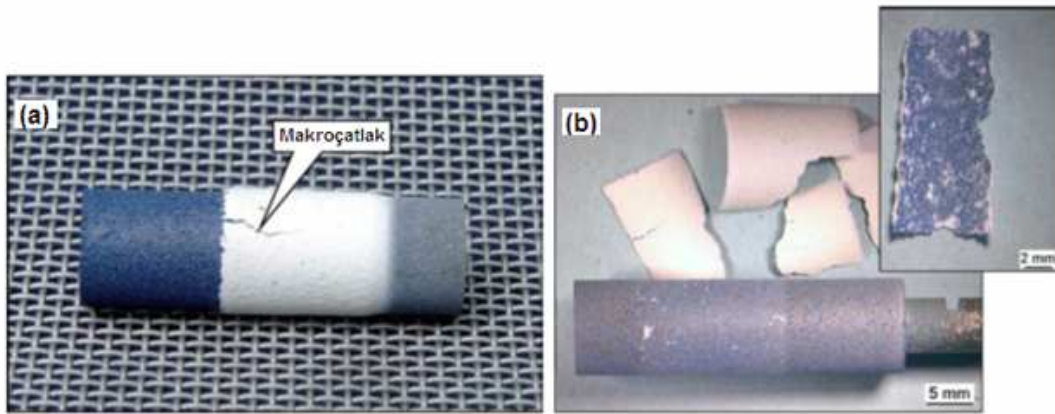
Şekil 3.16. Dalgalandırma mekanizması ile üst katmanda çatlak oluşumu [15].

Soğumadan kaynaklanan bir diğer hasar ise TGO ile BC ara yüzeyinde delaminasyon oluşmasıdır. Soğutma ve ısıtma çevrimi ile birlikte TGO içinde gerilme enerjisi birikimi, TGO/BC ara yüzeyinin dekohezyonu için gereken enerjiyi aştığı zaman iki tabaka arasında ayrılma gözlemlenir. Fakat bu ayrılma için gerekli olan enerji sadece TGO ve BC ara yüzey enerjisi değildir. Bu ara yüzey enerjisi 0.5 J/m^2 gibi küçük değerler civarındadır [100]. Fakat TGO ve BC arasında kırılma için, $5-50 \text{ J/m}^2$ gibi çok daha fazla enerji gerekmektedir. Soğuma hızının çok yüksek tutulduğu durumlarda sürünme için vakit kalmadığından, ayrılma enerjisinin de çok düşük olduğu gözlemlenmiştir [98-99]. TGO'nun büyümesi ve ısıl dönüşüm sırasında genişmesi ile temel olarak dört farklı çeşit çatlak hasarının oluştuğu ileri sürülmüştür. Bu çatlakların şematik gösterimi Şekil 3.17'de verilmektedir [101].



Şekil 3.17. İzotermal ve termal çevrim ile APS üst kaplamalı TBC'ler de oluşan çatlak tipleri [101].

A tipi çatlaklar, üst kaplama ile TGO arasında, D tipi çatlaklar bağ kaplama ile TGO arasında, C tipi çatlaklar TGO içerisinde ve B tipi çatlaklar üst kaplama ve TGO'da oluşur. B tipi çatlaklarda çatlak başlangıcının TGO tabakasındamı yoksa üst kaplamadamı olduğu net değildir [101]. Bu ve buna benzer çatlakların birleşmesi sonucunda, üst tabaka kalkarak Şekil 3.18'de gösterilen duruma benzer hasara neden olabilmektedir. APS kaplamaların termal çevrim sonrası, çatlakların birleşmesi sonucunda makro çatlak oluşumu ve 1100 °C'de izotermal oksidasyon sonrasında oluşan pullanarak dökülme hasarları Şekil 3.18'den görülebilmektedir. Buraya kadar anlatılanlar, düzgün ve homojen olarak büyüyen bir TGO tabakasına yöneliktir. Fakat TGO'da üst tabakanın gözeneklerinin homojen olarak dağılmamasından veya bağ kaplamadaki kimyasal yapının eşit olarak dağılmayışından kaynaklanan büyüme oranlarındaki değişikliklerde farklı mekanizmalar tetiklenmektedir. Büyümedeki bu eşitsizlikler, büyümenin hızlı olduğu lokal bölgelerde TGO'nun daha kalın olmasına yol açar. Oluşan oksit kusurları da gerilme konsantrasyon bölgelerinin oluşumuna ve termal çevrimle beraberinde dolaylı olarak çatlaklara yol açmaktadır. Çatlaklar zamanla birleşerek ayrılmalara ve pullanarak kalkmalara neden olmaktadır [15,62].



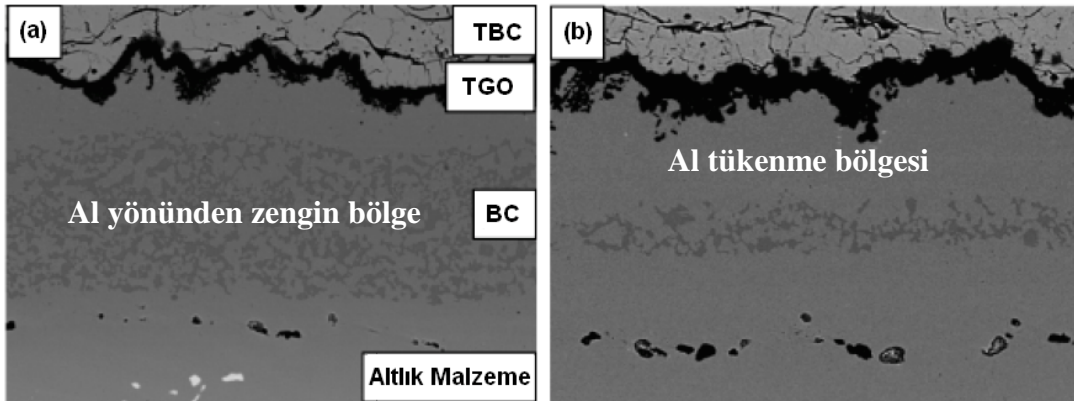
Şekil 3.18. Hasar oluşumları; a. çatlakların birleşmesi sonucunda makro çatlak oluşumu, b. pullanarak dökülme ile üst tabakanın ayrılması [101].

3.2.2. Kimyasal hasar

Kimyasal hasarın temel nedeni bağ kaplamanın oksitlenmesidir. Üst kaplamanın gözenekli yapısından ötürü içerideki bağ kaplamaya sızan oksijen, burada kaplamayı oluşturan metalle birleşerek oksit oluşturur.

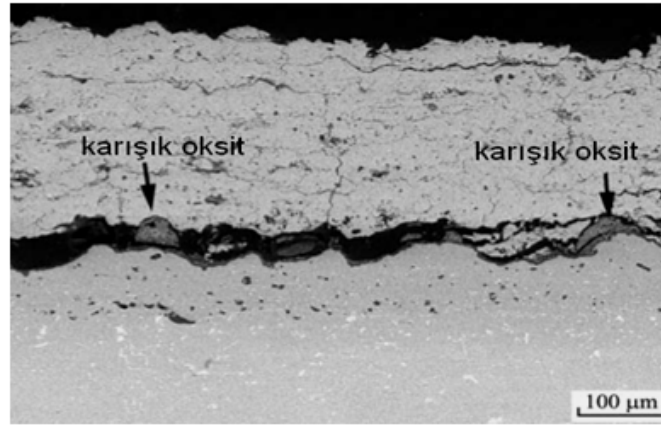
MCrAlY bağ kaplamalardaki Al, oksijene bağlanarak α -alümina ile TGO'yu oluşturur. Buradaki Al, β -çökeltilerden gelmektedir. β fazındaki Al, TGO'ya doğru difüze olarak oksitlenmektedir. Fakat belirli bir zaman sonunda Al yönünden zengin olan faz Al'ünü kaybetmeye başlar ve bu durum TGO yapısında farklı oksitlerin oluşmasının yolunu açar [15, 83,102-103].

Şekil 3.19'da VPS tekniğiyle üretilmiş bağ kaplamada 1150 °C sıcaklıkta gerçekleşen izotermal oksitlenme sonrasında, 10 ve 50 saatlik oksidasyon sonrasındaki Al yönünden oluşan fakir alanlar gösterilmektedir. Yüzeye yakın bölgede β fazı yok olunca, aşağıdaki bölgelerden Al'un difüze olması zorlaşır. Bu noktadan sonra Al yerine γ matriksindeki Ni veya Co gibi diğer metaller yüzeyde oksitlenmeye ve spinelleri oluşturmaya başlarlar [15,102]. Spineller genellikle lokal ve çok hızlı artan hacimsel değişikliklere neden oldukları ve gözenekli-kırılgan yapıya sahip oldukları için TGO'nun bütünlük yapısını tehlikeye atmaktadırlar [80].



Şekil 3.19. VPS tekniğiyle üretilmiş bağ kaplamada 1150 °C sıcaklıkta izotermal oksitlenme sonrasında Al yönünden fakir alanların oluşması; a. 10 saatlik oksidasyon sonrası, b. 50 saatlik oksidasyon sonrası [83].

Termal çevrim sonrasında, TBC bağ ve üst kaplama ara yüzey yapısındaki karışık oksitlerin oluşumu ve sonrasındaki çatlak oluşumu Şekil 3.20' de gösterilmektedir. Oluşan bu ikincil oksit ve spinellerin içerisinde bulunan kusurlar, çatlak oluşumuna yol açmakta ve bu çatlak yapıları da üst tabaka içine doğru büyüyerek hasar oluşumuna sebebiyet vermektedirler [103].

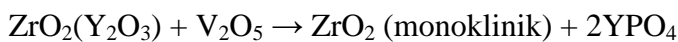


Şekil 3.20. Karışık oksitlerin etkisiyle hasar oluşumu [80].

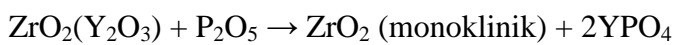
Sonuç olarak ister α -alüminanın dalgalı yapısı veya üniform olmayan büyümesinden, ister spinel veya karışık oksitlerin hızlı büyümesinden kaynaklansın, TGO yapısında istenmeyen çıkıntılar gerilmelere ve dolayısıyla çatlaklara neden olur. Kaplamada sadece düzlem içi gerilmeler olsaydı, yukarıdaki gibi çatlakların oluşması için itici güç olmayacağından dolayı malzeme hasara uğramazdı. Fakat kaplamanın ara yüzeyi pürüzsüz olmadığı için, ara yüzeye dik olan mikro gerilmeler oksit tabakasının çıkıntılarının ucunda oluşmakta ve dolayısıyla çatlakların oluşmasına ve ilerlemesine sebep olmaktadır [89].

3.2.3. Sıcak korozyon

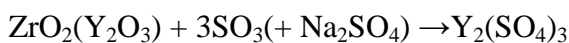
Üst kaplamadan kaynaklanan bir diğer hasar durumu ise sıcak korozyondur. Bu tip hasar erimiş tuzların üst tabakadaki mikro çatlaklar ve porozitelerden sızması sonucu gerçekleşir [104]. Servis koşullarında sodyum, vanadyum, kurşun gibi elementlerin YSZ üst kaplama tabakasının yapısını değiştirmesi ile oluşur. Üst tabakanın yapısının bozunması iki şekilde olmaktadır. Birinci durum Eşitlik 3.1 ve Eşitlik 3.5 arasında verilen benzer reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir [66,104].



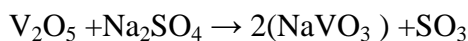
Eşitlik 3.1.



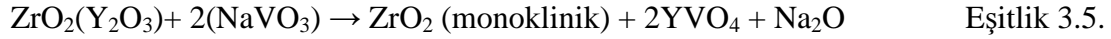
Eşitlik 3.2.



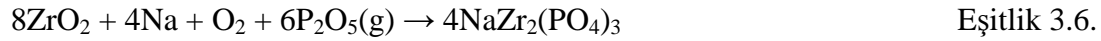
Eşitlik 3.3.



Eşitlik 3.4.



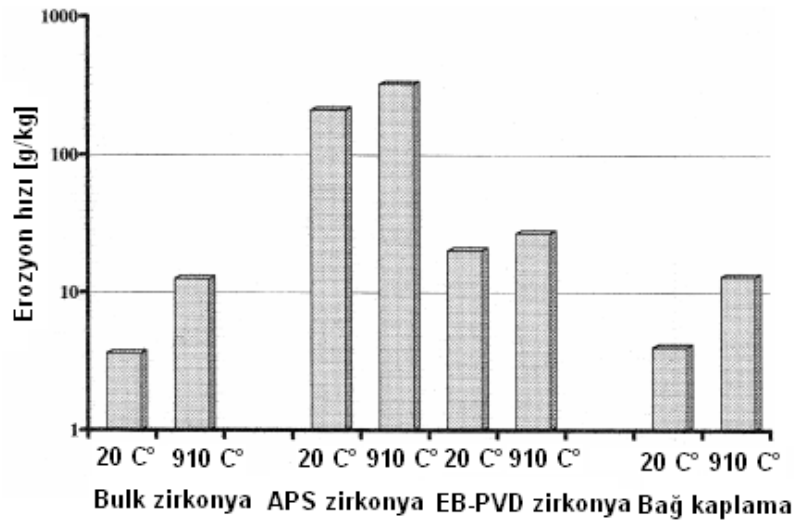
Yakıt kirliliğinden kaynaklanan sodyum, sülfür, fosfor, vanadyum gibi elementler yapıda var olduğunda Y_2O_3 fazı ile reaksiyona girer. Y_2O_3 fazının yokluğunda ise, tetragonal ZrO_2 fazının stabilizasyonu mümkün olmadığı için tetragonal-monoklinik faz dönüşümü gerçekleşir. Bu dönüşüm hacim değişikliğine sebep olarak üst tabakanın bütünlüğünü bozabilir [104]. İkinci durumda ise fosfor ve sodyumun yakıt kirliliğinden dolayı ortamda bulunması ve zirkonyayla reaksiyona girmesi sonucunda gerçekleşir. Bu durumda reaksiyonlar Eşitlik 3.6'da gösterildiği gibi meydana gelmektedir [66].



Kalitesiz yakıt kullanımı veya servis koşullarından kaynaklanan durumlar nedeniyle yukarıda verilen korozyon mekanizmalarının gerçekleşmesi, üst tabakanın bütünlüğünü bozarak hasara neden olmaktadır. Yapılan çalışmalarda YSZ'de hasara yatkın olan kısmın stabilazör olan Y olduğu belirtilmiştir [66,104].

3.2.4. Erozyon hasarı

TBC'ler, yanma hatlarındaki partiküllerin darbesine maruz kalarak yabancı nesne ve erozyon hasarına uğramaktadırlar. TBC'ler mikroyapılarının içermiş olduğu birçok mikro çatlak tipi yapı sebebiyle, tamamiyle yoğun bir seramik yapıya oranla erozyon hasarlarına karşı çok daha hassastırlar. Bulk seramik malzemelere oranla erozyon hızı TBC'lerde çok daha yüksek olmaktadır. Aynı zamanda TBC'lerin üretim yöntemleri de uçak ve endüstriyel gaz türbin motorlarındaki parçaların, örneğin yüksek basınç türbin bıçakları gibi yapılarında oluşan erozyon hasarlarının gelişimi açısından önem taşımaktadır. APS kaplamalı TBC'lerin erozyon direnci EB-PVD kaplamalara nazaran daha düşük olmaktadır [63,94,105-106]. APS-TBC ve EB-PVD-TBC sistemlerine ait, %8 YSZ içeren bulk zirkonya ve MCrAlY bağ kaplamalara ait oda sıcaklığı ve 910 °C sıcaklıkta Nicholls ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen erozyon hızları arasındaki karşılaştırmaya ait çalışma sonuçları Şekil 3.21'de gösterilmektedir [106].

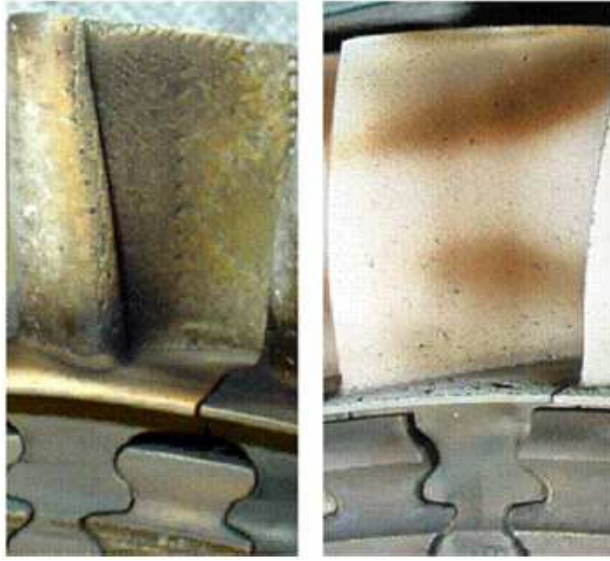


Şekil 3.21. Oda sıcaklığı ve 910 °C’de ki kaplamalara ait erozyon hızları [106].

Grafikten de anlaşılacağı üzere, EB-PVD TBC kaplamaların erozyon direnci APS TBC kaplamalara göre oldukça yüksektir. APS’li seramik kaplamalardaki uzama toleransı, içerdiği birçok mikroçatlak yapısı ve porozite içeriği sebebiyle EB-PVD sistemindeki kolonsal yapıdan çok daha farklı özelliktedir [106].

3.2.5. CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) etkisi

CMAS; toz, kaya v.b.içerikli partiküllerin bir çevresel birikme formu olup, bu tür partiküller türbinlerin sıcak bölge parçaları gibi uygulamalarda, servis esnasında sıklıkla TBC’ler de hasara sebebiyet vermektedir. 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. EB-PVD kaplamalar kolonsal mikroyapılarından dolayı CMAS atağına karşı daha savunmasızdırlar. Termal çevrimler sırasında bu faz ile YSZ arasında ısıl genişleme farkı sonucu ve uzama toleransının azalmasıyla çatlaklar oluşarak hasar gerçekleşir [94, 107-108]. Şekil 3.22’de gösterildiği gibi yanma gazlarının içinde bulunan CMAS toz parçacıkları uçak kanadı yüzeylerinde birikme oluşturarak, hasara sebebiyet vermektedir.



Şekil 3.22. CMAS toz parçacıklarının türbin uçak kanatlarında birikmesine ait görünüm; a. türbin uçak kanat basınç yüzeyleri, b. türbin uçak kanat ön kenarları [105].

BÖLÜM 4. TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN OKSİDASYON DAVRANIŞLARI

4.1. Termal Bariyer Kaplamaların Oksidasyon Davranışı

4.1.1. Oksidasyon mekanizması

TBC sisteminde kullanılan bağ kaplama, YSZ üst kaplama ve altlık arasında sadece adhezyon amaçlı olarak değil aynı zamanda oksidasyon dayanımı oluşturmak içinde tasarlanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda YSZ'nin oksijen geçirgenliğine sahip olması sebebiyle, bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde zamanla bir oksidasyon ürünü olan TGO tabakası oluşmakta, bu yapı BC/TBC adhezyonunda ve TBC'lerin performansında önemli bir rol oynamaktadır [109-111]. TGO tabakasının büyümesine sebebiyet veren bağ kaplama oksidasyonu TBC'lerin hasara uğramasındaki baskın faktörlerden birisidir. Oksidasyon ilerledikçe alüminyum elementleri bağ kaplamadan dışarıya doğru difüze olmakta ve alümina tabakasını oluşturmaktadır. Zamana bağlı olarak artan oksidasyon sonrası TGO'nun ana yapısı olan α - Al_2O_3 tabakası bağ kaplamadaki alüminyum içeriğinin tükenmesiyle üniform özelliğini kaybederek karışık oksitler oluşmaktadır. Bunun yanında TGO tabakasının büyümesi sonucu ısıl ve bölgesel gerilmeler meydana gelmekte ve sonuçta bağ/üst kaplama ara yüzeylerinde delaminasyon, kalkma/ayrılma hasarları meydana gelmektedir. TBC sistemlerinin davranışlarını tahmin edebilmek ve anlamak amaçlı, farklı çalışma şartlarında kullanımlarına yönelik birçok çalışma yapılmış olmasına karşın, bu konudaki genel görüş birliği TGO'nun adhezyonu ve büyüme oranının en önemli faktörler olduğu düşüncesidir [111-113].

4.1.1.1. Bağ kaplama oksidasyonu

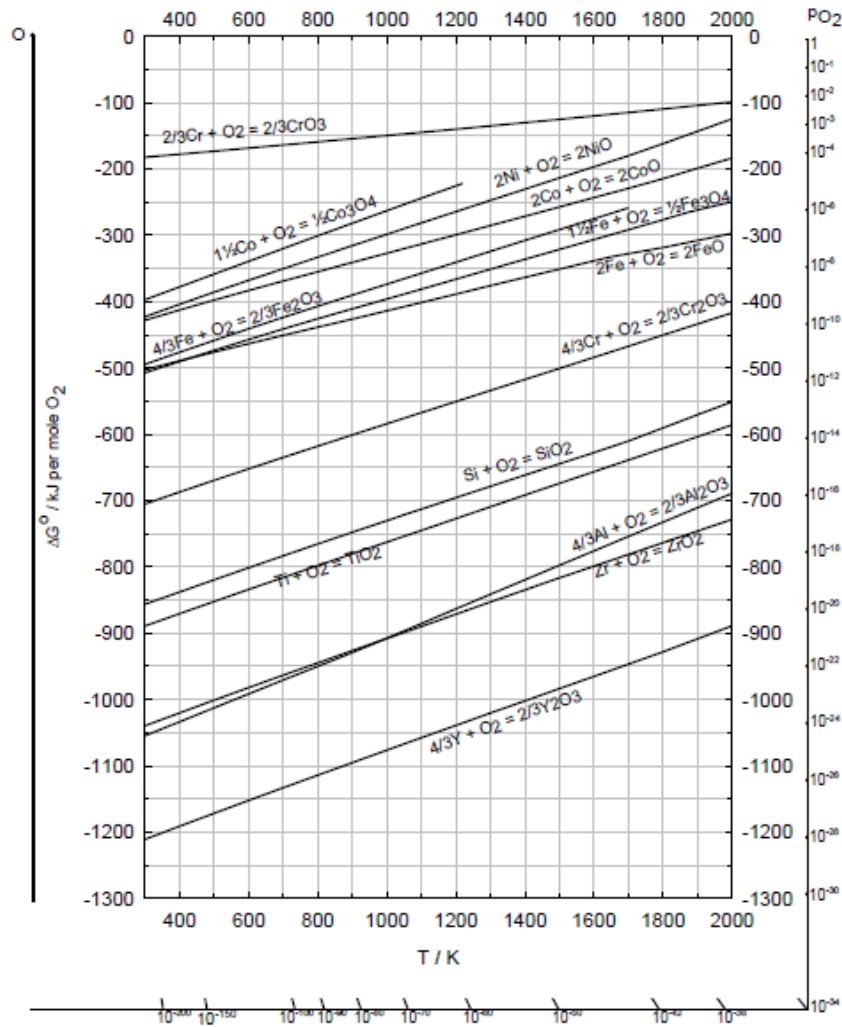
Konvansiyonel TBC'lerde bağ kaplamanın temel görevi, daha önce de belirtildiği üzere altlığın oksidasyona karşı korunmasını sağlamaktır. Bu korumayı sağlayabilmesi için bağ kaplamanın tercihen yavaş büyüyen bir oksit tabakayı oluşturması gerekmektedir. Bu oksit tabaka MCrAlY bağ kaplamalarda α -alümina yapısıdır [42]. Oksijen varlığından dolayı alümina (ya da TGO) tabakasının büyümesi çalışma sıcaklığı esnasında sürekli olarak devam eder. Fakat düşük yoğunluklu alümina oluşumu hacimsel genleşmeye neden olacağı için, alüminanın gelişimi kontrol altında tutulmalıdır. Bu hacim değişikliği 1 GPa'a kadar varan basma gerilmelerine neden olabilmektedir. Hacim değişikliğini durdurmak için TGO'nun α -alüminadan meydana gelmesi arzulanmaktadır. TGO geliştikçe bağ kaplamadaki Al miktarı düşer ve bağ kaplamadaki Al tükenmesi diğer oksitlerin (Ni ve Co, içeren spineller, Y_2O_3 ve $Y_3Al_5O_{12}$ gibi) oluşumuna neden olur. Oluşan spinel ve karışık oksit yapıları sahip oldukları düşük mekanik özellikler ve yeni oksijen yolları sağlayarak oksidasyonu hızlandırmalarından dolayı istenmemektedirler [94]. Tablo 4.1'de Ni, Cr ve Al'un oluşturduğu oksit tabakasının 800 °C sıcaklıkta, 1 Pa oksijen basıncı ve 100 saatlik oksidasyon sonrasında yapılan kalınlık ölçümleri verilmiştir.

Tablo 4.1. 100 saatlik oksitlenme sonucu Fe,Ni,Cr ve Al'un üzerinde oluşan oksit tabakası kalınlıkları [114].

Metal Oksit Kalınlıkları t=100 saat, $P_{O_2}=1$ atm, T=800 °C	
Metal	Kalınlık (mm)
Fe	1.1
Ni	0.01
Cr	0.003
Al	0.001

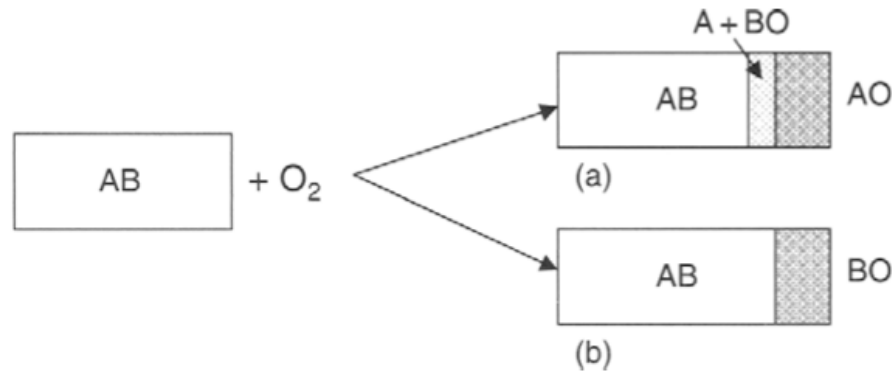
Tablo 4.1'den de görüldüğü üzere en yavaş ilerleyen oksit tabakası Al'a aittir. Dolayısıyla bağ kaplamanın kompozisyonu doğru ayarlanarak, tercihen Al'un oksitlenmesi sağlanabilirse, oksit tabakasının da yavaş büyümesi sağlanmış olur.

Oksitlenmede termodinamik yasa gereği, tercihen Al'un oksitlenmesini sağlamak için, alaşım içindeki Al'un oksijen ile reaksiyona girme durumundaki aktivasyon enerjisinin diğer elementlerden daha yüksek olması sağlanmalıdır. Şekil 4.1'de TBC'lerle ilgili bazı oksitlerin Ellingham diyagramındaki gösterimleri verilmektedir. Bağ kaplama olarak kullanılan NiCrAlY alaşımındaki temel alaşım elementleri olan Ni, Cr ve Al'un Ellingham diyagramındaki bağlı yerlerine bakılacak olursa, oksijen afinitesinin Al'da en yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum Al'un oksitlenmesinde Gibbs serbest enerjisinin Ni ve Cr'a oranla çok daha düşük olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 4.1. TBC'lerle ilgili bazı oksitlerin Ellingham diyagramındaki gösterimi [82].

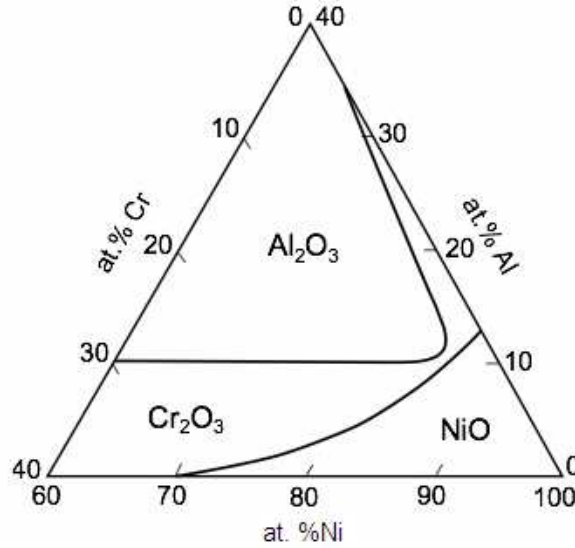
Dolayısıyla Al'un oluşturacağı oksitlerin Ni ve Cr'un oluşturacağı oksitlerle denge reaksiyonları düşünüldüğünde, alüminanın daha kararlı bir faz olarak kalacağı ortaya çıkmaktadır. Yani Al'un aktivasyon enerjisi, düşük Al oranlarında alaşımlama yapılsa dahi diğer elementlerden daha yüksek olacaktır. Al'un bu durumu, aynı zamanda NiCrAl alaşımının oksijenle temasında öncelikli olarak Al'un oksitleneceği anlamına gelmektedir. Bu durum, çok düşük oranda olsa dahi, belirli bir Al içeriğine kadar geçerlidir. Aslında bu anlatılan hal, ikili alaşımlarda daha kolay anlaşılabilir. Şekil 4.2'de biri diğerinden daha kararlı oksit oluşturan iki metalin alaşımında, oksijen afinitesi yüksek metalin yüzdesine göre yüzeyde oluşan sürekli oksit tabakasında hangi metal oksitin yer alacağını nasıl değişebildiği gösterilmektedir [29].



Şekil 4.2. İkili alaşım oksidasyonu; a. AO oksitinin oluşumu, b. BO oksitinin oluşumu [29].

Şekil 4.2'de A-B elementlerinden oluşan alaşımda, B daha stabil BO oksitini oluşturmaktadır. B konsantrasyonu kritik bir limitin altında ise AO sürekli oksit tabakasının altında dağılmış BO oluşur. Eğer B kritik limitin üstünde ise BO sürekli tabaka oluşturabilir. Yukarıda anlatılan durum ikili alaşımlar için geçerlidir. Fakat bağ kaplamada alümina oluşumu sadece Al oranına da bağlı değildir. Cr elementinin alümina oluşumuna etkisi olduğu bilinmektedir [114]. Ni-Cr-Al alaşımı içerisindeki alaşım elementlerinin miktarına göre ne tür oksit oluştuğunu daha iyi anlamak için oksit haritalarına bakmak faydalı olacaktır. Şekil 4.3'de 1000 °C sıcaklık için verilen bir üçlü faz diyagramında, alümina oluşturmak için Cr içermeyen bir alaşımda ağırlıkça %35'e yakın Al içeriğine ihtiyaç duyulacağı görülmektedir.

Fakat ağırlıkça %10 Cr ilave edildiği takdirde alümina oluşturmak için gereken Al miktarı ağırlıkça %10 civarına gerilemektedir [74].

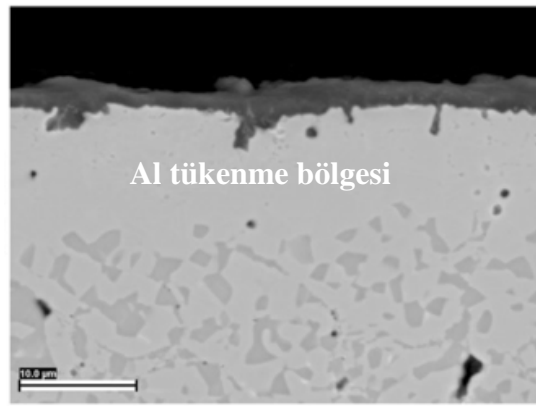


Şekil 4.3. 1000 °C sıcaklıktaki Ni-Cr-Al sistemlerine ait oksit haritası [74].

Teorik olarak, alaşımın oksijenle temas eden yüzeyinde Al miktarı yukarıda bahsedilen alt limit içerik miktarının altına düşmediği sürece, tercihen Al oksitlenecektir. Parabolik olarak kalınlaşan TGO'nun içeriğinin uzun süren oksidasyon süreçlerinde dahi alüminadan oluştuğu gözlemlenmiştir [115].

Burada bahsedilen yavaş gelişen alümina tabakası, α -alümina olmaktadır. Çünkü alüminanın yarı kararlı fazları da oksidasyonun başlarında ve özellikle düşük sıcaklıklarda oluşmaktadır [114-116], fakat bu yarı kararlı alüminalar [θ veya γ -alümina] çok hızlı büyüme gösterdiği için istenmemektedir [15,117-118]. α -alümina yüzeyde oluşsa dahi, yeterli süre oksidasyon yapılırsa Al dışında oksitlerin oluşumu kaçınılmazdır. Bunun nedeni alaşım/oksijen arayüzünde (BC/TGO ara yüzeyi) Al miktarının yukarıda belirtilene benzer şekilde alt limit içerik miktarının altına düşmesidir. Bu düşüşten dolayı diğer elementlerin aktivitesi yükselir ve alümina dışında oksitler oluşum gösterir [119].

Oksidasyonun başlarında yüzeyde Al oksitlendikten sonra, yüzeydeki Al miktarının düşmesi ile beraber bağ kaplamanın alt kısmında Al açısından zengin olan kısımlardan Al açısından fakirleşmiş yüzeye difüzyon yoluyla Al gönderilmektedir. Al yönünden zengin bölge ile kasıt β -NiAl çökeltilerinin bulunduğu bölgelerdir. Fakat uzun süren oksidasyon sonrasında yüzeye yakın kısımlarda Al miktarı azalmakta, β -NiAl çökeltileri γ -NiAl₃'e dönüşmekte ve difüzyon ile Al göçü için mesafe artmaktadır. Bu durumda Şekil 4.4'de görülen Al tükenme bölgeleri oluşmaktadır [120].



Şekil 4.4. Bağ kaplamanın 1000 °C'de 50 saat oksitlenmesi sonucu oluşan Al yönünden fakir bölge oluşumu [42].

Bu bölgelerin oluşması sonucunda Al yönünden zengin kısım ile fakir kısım arasındaki mesafe arttıkça Al göçü yavaşlamakta ve yüzeydeki Al miktarı alt limitin üzerinde tutulamamaktadır. Sonuç itibarıyla yüzeydeki Al miktarı düştükçe, Al'un aktivitesi de düşer ve farklı oksitler oluşmaya başlar [119,121]. Daha önce belirtildiği üzere Ni ve Cr'un oluşturduğu oksitlerin büyüme hızı daha yüksek olduğu için TGO alüminada olduğundan çok daha hızlı kalınlaşmaktadır [68,80]. Dolayısıyla, bu oksitlerin oluşmaması için, yüzeyin Al yönünden fakirleşmesi istenilmemektedir. Bu durumun tamamen engellenmesi mümkün değildir. Fakat yüzeyde Al yönünden fakirleşmeyi, bağ kaplama alaşımının kompozisyonunu değiştirmeden geciktirmek için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Kullanılan bir yöntem Al'un difüzyon yollarını artırmak için bağ kaplamanın tane boyutunu küçültmekten geçer. Bunu yapabilmek için bazı çalışmalarda küçük toz boyutları ile kaplama yapılmış ve küçük tane boyutlu mikro yapı elde edilmiştir [116,120].

Bağ kaplamada oksidasyon mekanizmasının nasıl ilerleyeceği, kaplama sonucu oluşan mikroyapı ile ilişkilidir. Yukarıda anlatılan bağ kaplama modifikasyonlarının dışında, kaplamanın üretim metoduna bağlı olarak değişen kaplama mikroyapısı da oksidasyon sürecinde etkilidir. Örneğin Chen ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, APS ve HVOF prosesleri ile biriktirilen kaplamaların oksidasyon mekanizmasındaki farklar gösterilmiştir. Bu çalışmada APS ile yapılan kaplamanın, proses sırasında oksitlenmeden dolayı Al içeriğinin HVOF'a kıyasla daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bu durumun sonucu olarak da APS kaplamada, karışık oksitlerden ve kararsız alümina tabakasından oluşan TGO en sonunda spinellere dönüşmüştür. HVOF kaplamada ise çok daha az karışık oksit gözlemlenmiş ve kararlı bir alümina tabakası oluşmuştur [68].

Bağ kaplamada α -alümina oluşumunu, kaplama içindeki Al difüzyonunu etkilemek dışında, değiştiren bir diğer unsur da yarı kararlı ve hızlı büyüyen alüminaların kararlı α fazına dönüşümünü hızlandırmaktır [114]. Yarı kararlı alüminalar hızlı büyüyerek tükenme bölgesi oluşumunu hızlandırdıkları için, bu fazların kararlı faza dönüşümü ne kadar erken olursa o kadar iyidir. Bu dönüşümü sağlamak için, kararlı faz için çekirdeklenme bölgeleri (α -alümina ve Cr_2O_3 gibi) oluşturmanın faydalı olduğu yapılan çalışmalarda ileri sürülmüştür [5,120,122-123]. Tüm bu açıklamalar göz önüne alındığında, spreylere kaplama ile üretilen bağ tabakanın oksitlenmesinin, sadece toz kompozisyonuna bağlı olmayıp, aynı zamanda kaplama prosesine, kaplama sonrasında üretilen tabakanın mikroyapısına, son kompozisyon bileşimine ve oksit miktarı gibi özelliklere de bağlı olarak değişim gösterdiği anlaşılabilmektedir.

4.1.1.2. Üst seramik kaplamanın sinterleşmesi

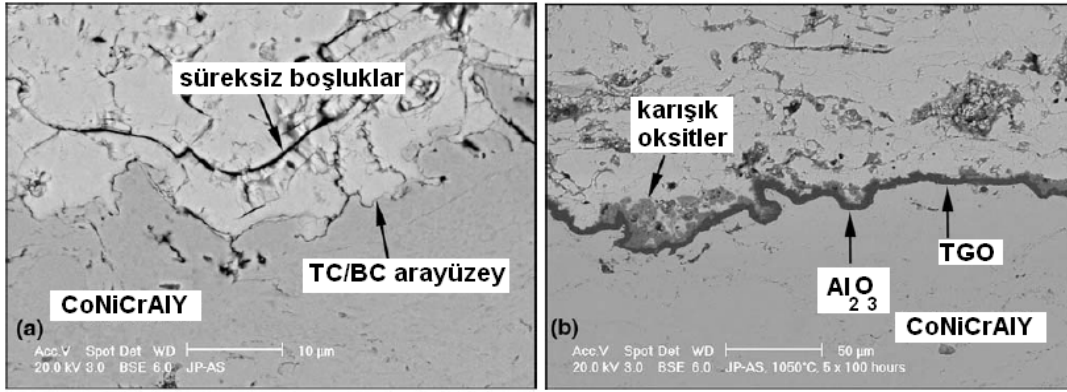
Plazma spreylere kaplama tekniğiyle üretilen TBC'ler, prosesin kendine özgü özellikleri sebebiyle, karışık fakat çok sayıda mikro ve makro çatlaklar içeren, poroziteli ve lamelli bir mikroyapı göstermektedir. TBC'lerin güvenilirlik açısından önemi servis koşulları esnasında ortaya çıkmakta, yüksek sıcaklığa maruz kalmaları sebebiyle de bu koşullar altında değişen özelliklerinin dikkatle ele alınması gerekmektedir.

Yükselen sıcaklıklardaki çalışma şartlarında zamanla sinterleşme etkisine bağlı olarak, çatlakların iyileşmesi ve tane irileşmesi gibi oluşumlar gözlenmektedir. Örneğin; normal bir çalışma sürecinde gaz türbinleri tekrarlı koşullar altında çalışmakta ve durmaktadır. Bu durum ısıl genleşme, sinterleşme ve yüksek sıcaklık sürünmesi gibi etkiler sebebiyle, türbin bıçakları üzerinde dahili gerilmeler oluşturarak güç uygulayıcı bir unsur olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu sebeple elastik modül değerlerinde oluşan değişimler ve çatlakların büyümesi veya kaybolması gibi etkilerin oluşması sonucunda TBC'lerin çalışma ömürleri önemli derecede etkilenmektedir [124-126].

TBC'lerin çalışma ömrünü sınırlayan diğer birçok hasar modu bulunmaktadır. Bunlardan birisi de yüksek sıcaklıklarda oluşan yoğunlaşma ve sinterleşme proseslerinin TBC'ler de yer alması sonucu seramik kaplama dayanımının olumsuz yönde etkilenmesidir. Yoğunlaşmaya bağlı oluşan iki etki mevcuttur. Bunlar; hataların hacimsel miktarlarındaki azalmanın dayanımı artırması ve bu sebeple seramik üst tabakadaki uyumluluğun azalarak TBC sistemindeki gerilme dağılımının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Diğer yandan da porozite azalmasına bağlı olarak ısıl iletkenlikte artış meydana gelmektedir. Artan sinterleşme etkisine bağlı olarak porozite oranı düşmekte, kaplamaların yoğunluğu artmakta ve basma gerilmelerinde artış meydana gelmektedir. Bu durum kaplama sisteminde hasar oluşumuna sebebiyet verici bir etmendir. APS prosesiyle üretilen YSZ kaplamalarda 900 °C' nin üzerinde mikro çatlak morfolojisinin değişmesi ve bu çatlakların iyileştirici etki göstermesi sonucunda kaplama dayanımı artmaktadır. Ancak bu etki YSZ tabakasının sinterleşmesi sonucunda, yüksek sıcaklık altında metal yüzey sıcaklığında yükselişe, sürünme mekanizmasının ve bağ kaplama oksidasyonunun artışıyla birlikte ısıl iletkenlik ve elastik modül değerlerinin artışı sonucunda hasar oluşumuna sebebiyet verecektir. Bunun sonucunda TGO ve üst kaplama arasındaki ara yüzeyde gerilme kaynaklı ayrılma/kalkma oluşabilecektir. Bu tür durumlar, TBC'ler için hasar unsuru olarak literatürde rapor edilmektedir [73,95,127-129].

4.1.1.3. Oksit tabakası kompozisyonu

Türbin kanatçıklarının olumsuz çevresel etkilerden korunması için üzerlerine oksitlenme direncine sahip bağ kaplama uygulanmaktadır [13]. Metalik bağ tabaka, seramik üst tabakanın altlığı yapışmasını sağlayan, oksidasyon ve korozyon direncine sahip bir bağ yapısı olarak kullanılmaktadır [73]. TBC sistemlerinde, bağ kaplama malzemesi olarak kullanılan MCrAlY malzemeler oksidasyon gibi hasara sebebiyet veren faktörler göz önüne alınarak geliştirilmiştir [130]. Bağ kaplama sistemlerinin oksidasyon direnci, esas olarak α -Al₂O₃ içerikli TGO olarak bilinen koruyucu bir oksit tabakası ile ilgilidir. Al₂O₃ yapısı, bağ ve üst kaplama ara yüzeyi boyunca uzanmakta ve metalik bağ ve seramik üst kaplama arasında bir kimyasal bağ oluşturmaktadır [73]. TGO tabakası, servis işlemleri esnasında kaçınılmaz olarak oluşum gösteren ve TBC'lerin ömürleri konusunda belirleyici öneme sahip bir faktördür. TGO oluşumu, bağ ve seramik üst kaplama arasında yüksek servis sıcaklıkları esnasında oksidasyon sebebiyle ortaya çıkmaktadır. TGO tabakasının düşük kalınlığa, üniform bir morfolojiye, düşük oksijen geçirgenliğine ve bağ kaplamaya iyi yapışma özelliğine sahip olması arzu edilmektedir [94]. Üst kaplamada var olan birbirine bağlı porozite ve çatlaklar oksijenin geçişine izin vererek, bağ kaplama yüzeyinin oksitlenmesine sebebiyet verir. Eğer üst kaplama yüzeyi tamamıyla yoğun olsaydı bile, YSZ üst kaplamadaki oksijenin aşırı derecedeki yüksek iyonik geçirgenliği, üst kaplamayı oksijen bakımında geçirgen hale getirirdi. TGO oluşumu kaçınılmaz olmasına rağmen, ideal bir bağ tabaka kaplamasında, α -Al₂O₃ içerikli, düşük büyüme hızına sahip hatasız bir oksidasyon tabakası oluşumu için uğraşılmaktadır [95]. α -Al₂O₃ düşük oksijen geçirgenliği ve bağ kaplamaya iyi bağlanması sebebiyle tercih edilen bir TGO formudur [94]. Bu şekildeki bir TGO tabakası düşük iyonik geçirgenliğe sahip olup, mükemmel bir difüzyon bariyeri görevi görmekle birlikte, bağ kaplama oksidasyonunu da geciktirici rol oynamaktadır [95]. Şekil 4.5' de HVOF kaplama işlemi ile üretilen CoNiCrAlY içerikli TBC'lere ait kaplama ve oksidasyon sonrası oluşan mikroyapılar gösterilmektedir. Oksidasyon işlemi sonrası bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde oluşan TGO yapısı ve ara yüzeyde oluşan karışık oksitler açık bir şekilde görülebilmektedir.



Şekil 4.5. TBC'lerin kaplama sonrası ve oksidasyon sonrası mikroyapıları; a. HVOF prosesi ile üretilen CoNiCrAlY bağ kaplamaya sahip TBC; b. HVOF prosesi ile üretilen CoNiCrAlY bağ kaplamaya sahip TBC'nin 100 saat oksidasyon sonrası mikroyapısı [131].

TBC sistemlerinin; altlık, bağ kaplama, TGO ve üst kaplama bileşenleri yapı olarak dinamik halde ve birbirleriyle etkileşim içindedirler [13]. Dayanım ve güvenilirlik özellikleri açısından bakıldığında önemli olan nokta, sistem dinamiğini karakterize ederek ana hasar mekanizmalarıyla arasında iyi bir ilişki kurabilmektir [132]. Ara yüzey Al₂O₃ tabakasının termo-mekanik olarak kararlılığı TBC sistemlerinin ömür limitlerini belirleyen bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır [73].

Isıtma ve soğutma çevrimleri esnasında üniform olmayan mekanik ve ısıl gerilmeler, TGO'da yüksek enerji yoğunluğuna sebebiyet verirler. TBC'lerin hasara uğramasına sebebiyet veren iki önemli gerilme durumu mevcuttur. Bunlar; ısıl çevrimler esnasında ısıl genişleme uyumsuzluğu sebebiyle oluşan basma gerilmesi ve TGO tabakasındaki yanal büyüme sonucu oluşan basma gerilmeleridir [94]. Servis koşulları altında, TGO'nun büyümesi TBC'lerin hasara uğramasından sorumlu kesin bir durum olarak görülmektedir. TGO'nun büyümesi sonucu oluşan bir hacimsel genişleme durumu sonrasında basma büyüme gerilmesi meydana gelmektedir. Soğumayla birlikte TGO ve bağ kaplama arasında ısıl genişleme uyumsuzluğu oluşmakta ve yüksek basma kalıntı gerilmesi TGO'da meydana gelmektedir. TGO'da ki geniş ölçekteki basma kalıntı gerilmesi, gerilme enerjisi oluşturmakta ve bu da tipik olarak TGO bölgesine yakın bir yüzeyde kaplamanın kalkarak hasara uğramasına yol açmaktadır [95]. Aynı şekilde artan oksidasyona bağlı olarak TGO tabakasının büyümesi istenmese de, altlık ve kaplama arasındaki oluşan gerilmeler sebebiyle TGO tabakası büyümeye devam etmektedir.

Bu olay, servis esnasında üst kaplamanın sinterleşmesi ile birleştiğinde TBC'ler de yukarıda belirtilenlere benzer şekilde, üst kaplamanın bağ kaplama yüzeyinden kalkarak hasara uğramasına sebebiyet vermektedir [130].

4.1.2. Oksidasyon kinetiği

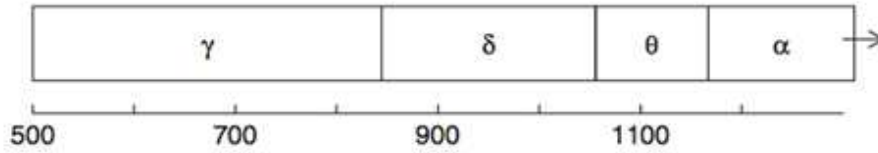
4.1.2.1. Geçici oksidasyon

MCrAlY içeriğe sahip alaşımların uzun süreli oksitlenme davranışları incelendiğinde, TGO tabakasına ait büyümenin parabolik ve kararlı durum (steady-state) büyümesine sahip olduğu birçok çalışmada gösterilmektedir [68,116,131]. Bu parabolik büyüme genel olarak TGO tabakasında bulunan anyon (oksijen) ve katyonların (Al-Cr v.b.) difüzyonuna bağlı olarak gelişim göstermektedir [117].

Ancak oksitlenmenin başında, üzeri temiz yani oksit bulunmayan alaşımın ilk oksitlenme süreci, bu ilk süreç sonunda biriken oksitler ve bu oksitlerin geçirdiği değişimler, sürecin devamında gelecek parabolik büyümenin nasıl olacağını etkilemektedir [114]. Dolayısıyla bu ilk sürecin iyi incelenmesi önem arz etmektedir. Geçiş oksitlenmesi süreci sırasında etkili olan mekanizmalar ve bu süreçte oluşan oksitlerin bazılarının etkisini sürecin sonunda kaybettiği ve bu sürecin devamında gelen büyüme sürecine oranla daha kısa sürdüğü düşünülürse geçici (transient) oksidasyon olarak adlandırılmasının uygun olduğu anlaşılabilir. Bu geçici süreçteki büyüme başlangıçta çok hızlı olur ve daha sonra parabolik bir dönüşüme yaklaşarak ilerleme gösterir [5]. Yüksek sıcaklıklarda Ni-Cr-Al alaşımlarının geçici oksitlenme davranışları incelendiğinde, ilk reaksiyonlarda karışık spinellerden ve izole NiO ve Cr₂O₃ tanelerinden oluşan bir oksit tabakası ortaya çıkmıştır.

Fakat spinellerin oluşum serbest enerjilerinin, Cr ve Al oksitlerinin oluşumundan yüksek olması sebebiyle, spineller alaşımla etkileşime girerek Cr₂O₃ ve Al₂O₃ oluşturmaktadırlar. Daha sonra Al-Cr₂O₃ arasında reaksiyon gerçekleşerek Al₂O₃ fazı oluşmuştur. Fakat bu oluşum, θ -Al₂O₃ veya γ gibi geçiş (transient) fazlardan oluşmaktadır [114]. Daha sonra geçiş alüminaları zamanla kararlı α -alüminaya dönüşmektedir [42,120,122].

Yukarıda belirtilen açıklamalar, Cr elementinin alaşımın oksitlenmesinde önemli rol oynadığı yönündedir. Bu durum, üçüncü element etkisi olarak adlandırılabilir. Cr elementinin oluşturduğu oksitlerin kararlılığı, alaşım içerisindeki Al ve Ni elementlerinin oluşturduğu oksitlerin kararlılığının arasında kalmaktadır. Cr_2O_3 oksitinin oksijen geçirgenliği çok düşük olduğu için, oksitlenmenin ilk başlarında oluşan Cr_2O_3 , oksit tabakası-alaşım yüzeyinde oksijenin aktivitesini düşürür ve böylelikle oksit büyümesini yavaşlatmış olur [29,114]. Cr_2O_3 oluşumunun geçiş aşamasındaki bir başka etkisi ise α -alümina oluşumundadır. Al'un oksitlenmesi ile oluşan Al_2O_3 tabakası, özellikle sıcaklık düşük ise (<1150 °C), yarı kararlı θ veya daha düşük sıcaklıklarda γ alümina şeklinde oluşabilir [42,133]. Şekil 4.6' da yarı kararlı alümina fazlarının dönüşüm sıcaklıklarının yaklaşık değerleri gösterilmektedir.



Şekil 4.6. Yarı kararlı alümina fazlarının dönüşüm sıcaklıklarının yaklaşık değerleri [114].

Bu yarı kararlı θ fazının monoklinik yapıda olması, hegzagonal oksijen ve oktahedral arayer alüminyum atomlarından oluşan α - Al_2O_3 'e göre daha gevşek paketli olması, yoğunluğunun %13 daha düşük olması ve morfolojisinin yoğun α - Al_2O_3 'e kıyasla iğnemsî yapıda olması gibi sebeplerden dolayı θ fazı daha hızlı büyüme göstermektedir [15,117-118]. θ fazının daha hızlı büyümesi, TGO tabakasının daha çabuk kalınlaşmasına sebep olur. Ayrıca θ fazının hızlı büyümesi alaşım içerisindeki Al'un daha hızlı tükenmesine sebebiyet vermektedir. Bu nedenlerle θ fazı ne kadar çabuk ve kolay bir şekilde α -alüminaya dönüşürse o kadar iyi olur. 1000 °C'nin üzerinde alüminanın geçiş oksitleri kararlı α yapısına dönerler [73]. θ - Al_2O_3 'den α - Al_2O_3 dönüşümünde yapı içerisinde dağılmış halde bulunan α - Al_2O_3 veya Cr_2O_3 gibi oksitlerin α -alüminanın çekirdeklenmesi için başlangıç noktaları oluşturdukları gözlenmiş ve bu durum dönüşümü kolaylaştırıcı yönde etki yapmıştır [5,120,122-123].

Yukarıda belirtilen açıklamalar ne kadar uygun yapıda olsa da, yine de difüzyona bağlı alümina büyümesinden önceki geçici kısımda, yüzeyde ilk alümina oluşumlarına ait mekanizmayı net bir şekilde ortaya koyan literatürde etkin çalışmaların olmadığı düşünülmektedir [15,114]. θ - Al_2O_3 fazı tam olarak oluşuktan sonra, içerisinde çekirdeklenen α - Al_2O_3 taneleri zamanla büyür ve θ - Al_2O_3 'ü tüketir. Sonunda bu taneler birbiri ile temas geçtiğinde büyüme tamamlanır ve yoğun bir α - Al_2O_3 tabakası oluşur [114]. Bu tabaka oluşurken %12-13'lük hacim değişikliğinden kaynaklı gerilmeler ve çatlaklar oluşabilir [115]. Zamanla dönüşüm tamamlanınca oksitlenme yavaşlar ve ara yüzeydeki yoğun oksit tabakasının geçirgenliğine bağlı olarak büyüme geçer.

4.1.2.2. Parabolik ve kararlı durum oksidasyon

Çatlak içermeyen ve altındaki alaşımla temas yüzeyini kaybetmemiş, dökülmeye uğrayana kadar oluşan bir oksit tabakasının büyüme hızı, tabakanın içinden geçen atomların difüzyon hızına bağlıdır. Difüzyon hızının kalınlığa bağlı olarak değiştiği, kalınlığın ise zamanla değiştiği düşünüldüğünde, kalınlık büyüme oranı ve zaman arasında Eşitlik 4.1'de verilen bağıntı bulunmaktadır. Bu formülde; h kalınlığı, k_p parabolik hız sabitini, t ise zamanı temsil etmekte ve $h^2 - t$ grafiği üzerindeki eğim parabolik hız sabitini vermektedir. Bu şekilde büyüyen bir oksit tabakasının kalınlaşması Eşitlik 4.1'de ki bağıntının integrali alınarak bulunan Eşitlik 4.2'de verilen bağıntı ile gösterilmektedir [29].

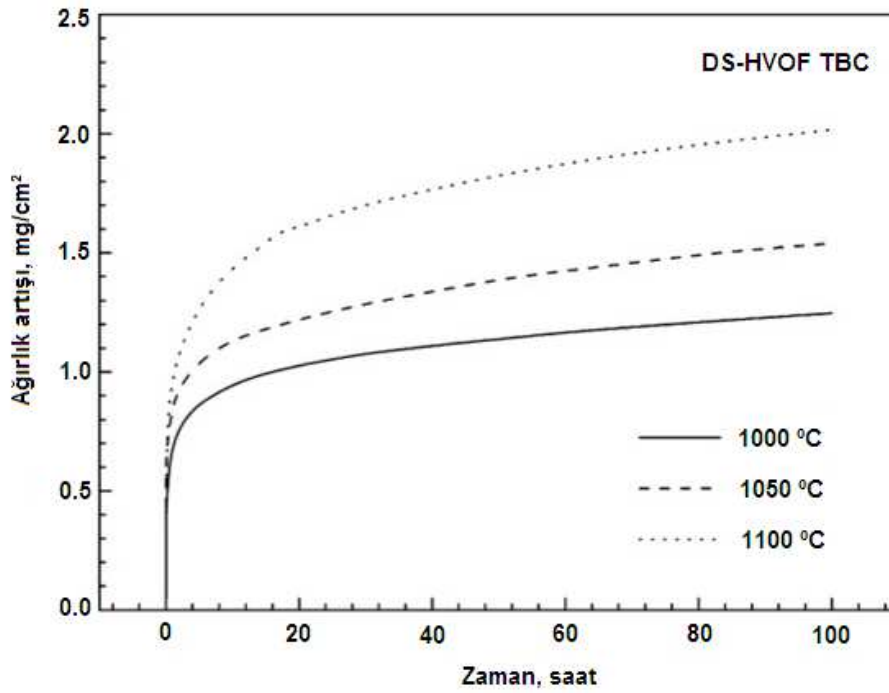
$$h = (k_p * t)^{1/2}$$

Eşitlik 4.1.

$$h^2 = k_p * t$$

Eşitlik 4.2.

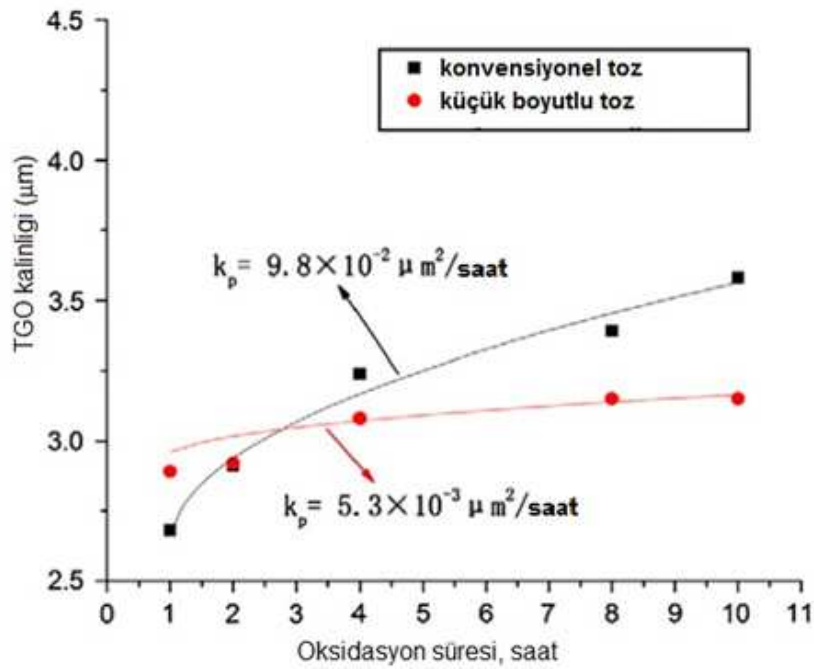
Elde edilen bu denklem, parabolik bir eğrinin denklemdir ve sürekli bir TGO tabakası için geçerli bir büyümeyi anlatmaktadır [15,134]. Yapılan birçok çalışmada, MCrAlY bağ kaplamanın TGO büyümesinin bu parabolik bağıntı ile gerçekleştiği termogravimetrik ölçümlerle ve TGO kalınlıkları ölçülerek gösterilmiştir [5,68,134]. Bu şekilde bir çalışmaya ait büyüme davranışı Şekil 4.7'de gösterilmektedir.



Şekil 4.7. Termogravimetrik analiz ile DS-HVOF bir TBC’de farklı sıcaklıklarda, geçiş, parabolik ve kararlı hal büyümesinin gösterimi [5].

TGO büyümesinde hangi fazın oluşacağı bağ kaplamanın mikroyapısı ile yakından ilişkilidir. Farklı fazların oluşum hızı da farklı olacağı için, TGO büyüme şekli de mikroyapı ile değişir. Aynı bağ kaplamanın farklı yöntemlerle uygulanması sonrasında farklı büyüme kinetiklerinin elde edilmesinin nedeni budur.

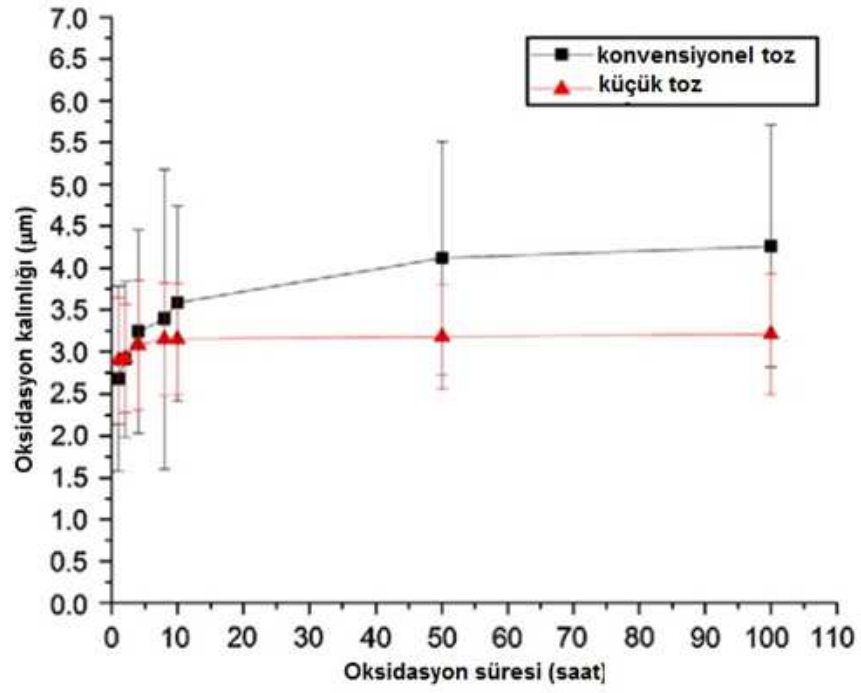
Bağ kaplama mikroyapısının TGO büyümesinde etkili olduğunun gösterildiği bir çalışmada, toz boyutları küçültülerek HVOF tekniği kullanılarak bağ kaplamalar üretilmiştir [116]. Küçük boyutta tozların kullanıldığı bu çalışmada, geçiş kısmında (ilk saat) toz boyutu küçük olan kaplamanın daha kalın TGO oluşturduğu gözlenmiştir. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da bu durum gösterilmektedir. Bunun nedeninin geçiş aşamasında, küçük tozlu kaplamada daha fazla hızlı büyüyen θ -Al₂O₃ tarzı geçiş alüminası oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Küçük toz boyutlu kaplamada Al difüzyonunun artması sonucunda θ -Al₂O₃ oluşumu için daha kolay Al sağlanacağı için bu düşüncenin doğru olduğu varsayılmaktadır.



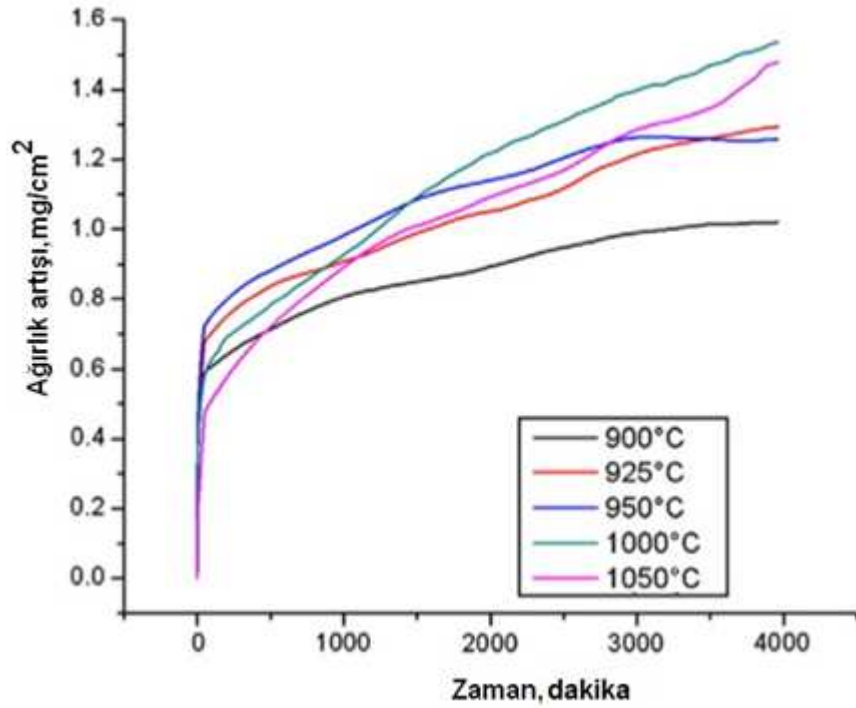
Şekil 4.8. Oksidasyona bağlı TGO kalınlığının konvensiyonel ve küçük boyutlu tozlardaki değişimi [116].

Küçük ve normal toz boyutlu HVOF kaplamalarda 1 saatlik oksitlenme sonrası ölçümde küçük toz boyutuna sahip kaplamada, daha fazla oksit birikmiştir. Fakat parabolik büyüme küçük toz boyutlu kaplamada daha yavaş gelişmiştir. Bu kaplamanın daha uzun süre oksitlenmesi sonucu parabolik ve kararlı hal büyümesinde, küçük boyutlu toz ile yapılan kaplamanın TGO kalınlığının diğer kaplamaya göre daha yavaş arttığı gözlemlenmiştir [116].

Bazı durumlarda, özellikle düşük sıcaklıklarda geçiş alüminaları daha uzun süre korunduğu için, parabolik büyüme kısmına α - Al_2O_3 dışında oksitler de dahil olabilir. Tam olarak α -alüminaya geçişi gerçekleşmemiş θ - Al_2O_3 , parabolik büyüme katsayısını artırarak daha hızlı büyümeye neden olur [115]. Şekil 4.10' da geçiş oksitlerinin dönüşüm geçirmesi ile parabolik büyüme katsayısındaki değişim ve ağırlık artışlarındaki yavaşlama görülmektedir [115].

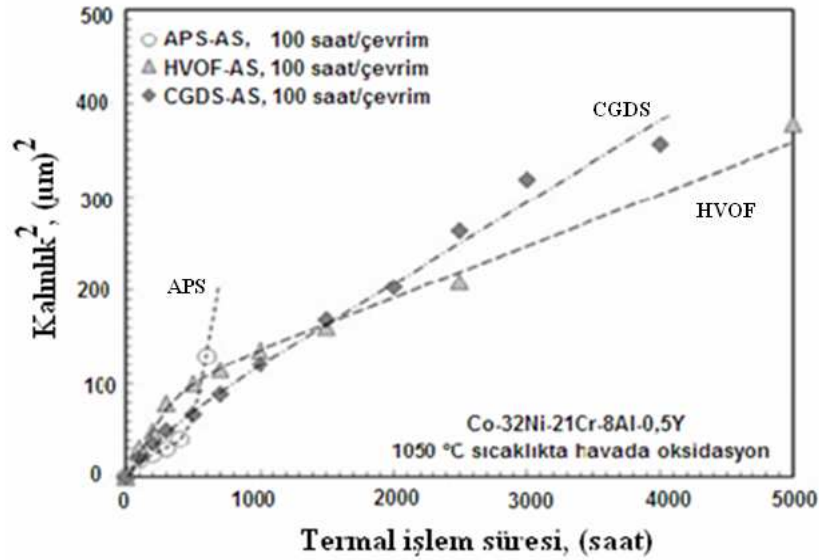


Şekil 4.9. Farklı toz boyutları ile elde edilen HVOF kaplamalarda farklı hızlardaki parabolik ve kararlı hal büyümesi [116].



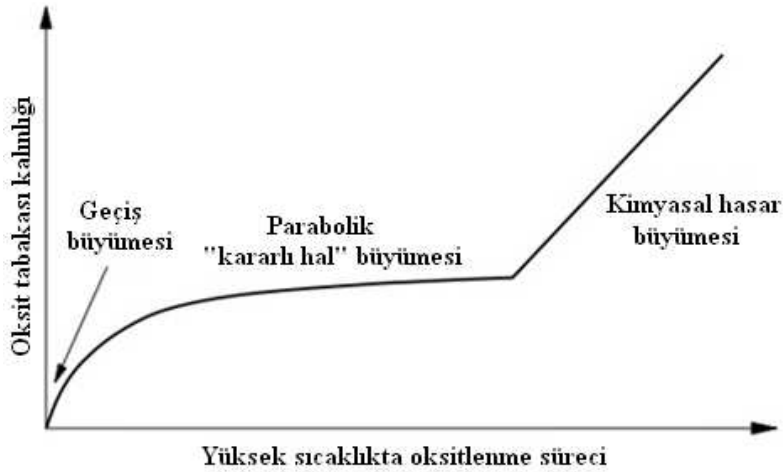
Şekil 4.10. Sıcaklık ve zamana bağlı olarak ağırlık artışlarındaki değişim [115].

APS, HVOF ve CGDS yöntemleri kullanılarak yapılan bir çalışmada, kaplama işlemiyle beraber oluşan oksit miktarları, bu oksitlenme sonucunda kaplamada kalan Al içeriği gibi nedenlerden dolayı, TGO büyümelerinin değiştiği gözlenmiştir [121]. Bu çalışmanın sonucunda HVOF ve CGDS kaplamalar parabolik ve kararlı durum büyüme şeklini korurken, APS ile yapılan kaplamanın üçüncü bir aşamaya geçtiği ve daha erken hasara uğradığı gözlemlenmiştir. Bu üçüncü aşama kararlı durum büyümeden çok daha hızlıdır. Bu aşamanın oluşmasının nedeni, kararlı durum büyümesinin bittiği noktada, kaplamanın yüzeyinde Al açısından fakir bölgelerin oluşması ve bu bölgelerde heterojen ve hızlı büyüyen oksitlerin oluşması şeklinde açıklanmıştır.



Şekil 4.11. Kaplama tipi ve termal işlem süresine bağlı kalınlık değişimleri [121].

Şekil 4.11'de üç farklı kaplama metodunun geçiş, parabolik ve kararlı durum büyümelerinin gösterimi verilmiştir. APS kaplamada, üçüncü aşama olan kimyasal hasar kaynaklı hızlı büyüme de görülmektedir [121]. Bu karışık oksitlerin oluştuğu üçüncü aşamaya kimyasal hasar aşaması da denilmektedir [74]. Şekil 4.12'den de görüleceği üzere bağ kaplamaların kinetik davranışı, grafik üzerinde incelendiğinde TGO büyümesine ilişkin üç farklı aşama görülmektedir.



Şekil 4.12. TGO büyümesinde etkili olan üç aşamanın kalınlık-zaman grafiği ile gösterimi [74].

Bu aşamalar; yüzeyin oksijenle ilk temasında geçici oksitlerin oluştuğu ve çok hızlı büyümenin olduğu “geçiş aşaması”, bağ kaplamanın üzerinin tek fazla kapanması sonucu oksitlenmenin bu faz içinden anyon ve katyon difüzyonuyla büyüdüğü parabolik ve kararlı durum aşaması ve bağ kaplamanın yüzeyinde Al miktarının azalmasıyla karışık oksit gibi hızlı büyüyen oksitlerin oluştuğu kimyasal hasar oluşumu aşamalarıdır.

4.1.3. MCrAlY bağ kaplamalar üzerine yapılan güncel çalışmalar

Seo ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada; CoNiCrAlY kaplamaların termal bozunma davranışlarını; oksijen içeriğinin değişimi, porozite, yüzey pürüzlülüğü ve oksidasyon davranışlarını dikkate alarak incelemişlerdir. Çalışma, kaplamaların izotermal olarak bozunmasının ısıya maruz bırakılma süresinden ve toz partiküllerinin dağılımından büyük ölçüde etkilendiğini ortaya koymuştur. Oksidasyonun ilk başlangıç aşamasında, oksijen içeriği, yüzey pürüzlülüğü, TGO katmanı gibi parametreler çok kararlı bir yapı oluşturmaya dönük etki göstermişlerdir. Toz tane boyutunun kaplama üzerindeki oksijen içeriğine etkisinin olduğu ve ısıtma işleminden sonra küçük ve büyük boyutlu tozlar kullanılarak üretilen kaplamaların oksijen içeriklerinde değişim olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak TGO kalınlığındaki büyüme oranı ve parabolik oksidasyon oran katsayısının, kaplamanın yüzey pürüzlülüğünden etkilendiği gözlemlenmiştir [135].

Saeidi ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; VPS ve HVOF yöntemleri kullanılarak CoNiCrAlY içerikli kaplamalar üretilmiştir. HVOF prosesi ile üretilen kaplamaların γ/β mikro yapısında olduğunu, VPS prosesi ile üretilen kaplamaların ise γ fazında olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca vakum altında 1100 °C' de 3 saatlik bir ısıl işlem prosesinin VPS yöntemi ile yapılan kaplamadaki tek faz yapıyı γ/β yapıya dönüştürdüğü ve HVOF kaplamasının γ/β mikro yapısını ise iri taneli hale getirdiği görülmüştür. Isıl işlemden geçirilmiş ve kaplama yapılmış her bir kaplamasının oksidasyonunu hava ortamında 1100 °C' de 100 saatlik bir süreçte gerçekleştirilerek parabolik hız sabiti olan (K_p) hem VPS hem de HVOF kaplamalar için belirlenmeye çalışılmıştır. Isıl işlem sonrasında K_p 'de gözlemlenen artışın, sinterleşme etkisiyle ısıl işlem esnasında kaplamadaki porozitenin azalmasına bağlı olarak kaynaklandığını yorumlamışlardır. VPS kaplamaya kıyasla HVOF kaplamalar için belirlenen daha düşük K_p değerlerinin, difüzyona karşı bariyer olarak hareket eden HVOF kaplamadaki oksit varlığına bağlamışlardır. Saeidi ve arkadaşları sprey kaplamasının oksidasyonu sonucunda, iç kısımda α -Al₂O₃ dış kısımda ise spinel yapıya sahip olan iki tabakalı oksit tabakası oluştuğunu görmüşlerdir. Isıl işlem uygulanmış numunelerin oksidasyonu sonucunda, α -Al₂O₃'den oluşan oksit tabakası görülmüştür. Ayrıca ısıl işlem süreci boyunca ince α -Al₂O₃ katmanının oluşumunun, devam eden oksidasyon boyunca spinel büyümesine ve çekirdeklenmeye engel olduğunu görmüşlerdir [136].

Richer ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; APS, HVOF ve CGDS yöntemleri kullanılarak üretilen CoNiCrAlY kaplamaların oksidasyon davranışları ve mikro yapı özellikleri incelenerek, proseslerin birbirleriyle karşılaştırılması yapılmıştır. Kaplama numunelerini izotermal şartlarda 1000 °C'de oksidasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Oksit tabaka bileşimlerini SEM, EDS ve XRD ile analiz etmişler, oksit büyüme oranlarını ise kütle kazanım ölçümü ile elde etmişlerdir. Sonuç olarak, APS kaplamaların yüksek oranda görülür kusurlar ve oksit içeriği sergilediğini, CGDS ve HVOF kaplamaların ise birbirine benzer mikro yapılar oluşturduğunu gözlemlemişlerdir. Oksidasyon çalışmaları, hem CGDS hem de HVOF kaplamalar için, düşük porozite ve oksit içeriğinin bir sonucu olarak düşük oksit büyüme oranlarını ortaya koymuştur.

100 saatlik oksidasyon sonrasında, CGDS ve HVOF kaplamalar üzerindeki oksit tabakasının hızlı büyüyen karışık oksit tabaka olmaksızın, esas olarak alüminadan oluştuğu gözlemlenmiştir. HVOF kaplamalarda ise Cr_2O_3 ve dağınık halde yerleşmiş NiO varlığı tespit edilmiştir. APS kaplamalarda ise beklenildiği gibi, oksidasyonun erken süreçlerinde karışık oksitlerin oluşmaya başladığını tespit etmişlerdir. Richer ve arkadaşları çalışmaların bir sonucu olarak, CGDS gibi düşük sıcaklık proses metodlarının kullanımının, bağ kaplamanın oksidasyona karşı özelliklerini geliştirebileceğini belirtmişlerdir [42].

Chen ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; CGDS yöntemi ile üretilmiş CoNiCrAlY bağ kaplamalı TBC'lerin oksidasyon davranışlarını APS ve HVOF yöntemleriyle üretilmiş CoNiCrAlY bağ kaplamalı TBC'ler ile karşılaştırmışlardır. Bu yöntemler ile üretilen bağ kaplamaların oksidasyon davranışlarını mikro yapısal gelişim, TGO büyüme kinetiği ve 1050 °C'de oksidasyon süresince çatlama davranışı açısından değerlendirmişlerdir. Çalışmalarında APS tekniğiyle üretilen CoNiCrAlY bağ kaplamanın TGO yapısının üç aşamalı büyüme davranışı sergilediğini buna karşılık HVOF ve CGDS yöntemlerinde ise TGO büyümesinin parabolik olarak gerçekleştiğini gözlemlemişlerdir. Çatlakların ağırlıklı olarak sürekli olmayan açık bir tarzda ilerlemiş ve BC/TC ara yüzeyine yakın olan seramik tabakada ilerlediğini tespit etmişlerdir. Diğer taraftan, üretilen üç tip CoNiCrAlY kaplamada da, TGO kalınlığı ile maksimum çatlak uzunluğu arasında kuvvetli bir ilişki olduğunu ve bu ilişkinin sprej yöntemiyle birlikte etkisinin daha da arttığını gözlemlemişlerdir. 1000 saatlik bir oksidasyon işlemine kadar CGDS yöntemi ile elde edilen CoNiCrAlY kaplamaların TGO büyüme ve çatlak ilerleme davranışının, HVOF yöntemi ile elde edilen CoNiCrAlY kaplamalara benzer olduğunu ve bu yöntemlerin APS yöntemine göre daha iyi sonuçlar verdiğini tespit etmişlerdir. Sonuç olarak, TBC kaplamaların kullanım ömürlerinin uzatılmasında CGDS tekniğinin kullanılmasının, TBC bağ kaplamaların üretilmesinde potansiyel bir avantaj oluşturduğunu belirtmişlerdir [137].

Takahiro ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; LPPS ve CGDS yöntemleri kullanılarak bağ kaplamaları üretilen ve APS ile YSZ içerikli üst kaplaması üretilen kaplamaların mekanik ve oksidasyon özellikleri artık gerilmeler de dahil olmak üzere termal çevrim testi ile incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. CGDS yöntemi ile üretilen CoNiCrAlY bağ kaplamasının gözenekliliğinin %4.2'den daha az olduğunu, kararlı oksit tabakası büyümesinden ve bu büyümedeki yapının yüksek yoğunluğundan dolayı nispeten daha az oksit tabakasının varlığını gözlemlemişlerdir. Bağ ve üst kaplama ara yüzey bölgelerindeki artık gerilme ölçümleri sonucunda her iki prosese ait oluşan artık gerilmelerin birbirinden farklı olduğunu gözlemlemişlerdir. Özellikle termal çevrim testinden sonra her iki yöntemde de oluşan artık gerilmelerin oksit oluşumundan dolayı basma gerilmesi olduğu, termal püskürtmeli kaplamaların soğuk spreylere göre daha fazla oksit tabakası içerdiklerini gözlemlemişlerdir. Termal püskürtmeli kaplamaların basma artık gerilmesinin soğuk püskürtmeli kaplamalarinkinden 40 MPa daha fazla olduğu sonucunu bulmuşlardır [138].

Soboyejo ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; iki farklı APS kaplamalı seramik TBC'lerin mikro yapısal ve yüksek sıcaklık izotermal oksidasyon davranışları incelenmiştir. Çalışmalarında iki farklı tip (standart ve dikey tip çatlaklı APS) TBC üretmişler ve oksidasyon testlerini 900, 1000, 1100 ve 1200 °C sıcaklıklarda izotermal şartlarda hava ortamında gerçekleştirmişlerdir. Her bir sıcaklıkta numuneleri 25, 50, 75 ve 100 saat bekletmişlerdir. TGO tabakasındaki büyümelerin değişimlerini zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçmüşlerdir. Bağ kaplamasının mikro yapı/difüzyon bölge değerlendirmesini ve TGO tabakalarını, standart ve dikey çatlaklı mikro yapıya sahip TBC'ler ile karşılaştırmışlardır. Çalışmalarından sonuç olarak, 900 °C ve 1100 °C arasında TGO büyüme kinetiğinin parabolik olduğunu bulmuşlardır. Ölçülen aktivasyon enerjilerinin Al₂O₃ deki oksijenin difüzyonu ile kontrol edilen yüzeyler arası büyüme kinetiğine uyduğu gösterilmiştir. Standart ve dikey çatlaklı yapıların oksidasyon davranışları arasındaki fark, zirkonya ve TGO tabakası içerisine oksijen girişi ile ilgili mikro yapı morfolojisinin ve gözenekliliğin etkilerine bağlanmıştır. 1200 °C'ye kadar standart ve dikey çatlaklı mikro yapıların izotermal oksidasyon direnci birbirine benzemektedir.

Bununla birlikte, dikey çatlaklı mikro yapıda genel olarak daha kalın bir TGO tabakası kalınlığı ve biraz daha hızlı oksidasyon oranlarının dikey çatlaklı mikro yapıların tane sınırlarından geçen oksijen ile ilişkilendirilmiştir. NiCoCrAlY–Hf’lu bağ kaplamaya sahip plazma sprey kaplı TBC (standart ve dikey çatlaklı) mikro yapısının 1000 °C’ye kadar kararlı olduğu görülmüştür [139].

BÖLÜM 5. TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN TERMAL ÇEVİRİM/ŞOK DAVRANIŞLARI

5.1. Termal Bariyer Kaplamaların Termal Çevrim/Şok Davranışı

TBC sistemlerindeki gelişim ve performans özellikleri, üretimlerinde kullanılan yöntemlerle yakından ilgilidir. PS ve EB-PVD yöntemleri TBC'ler de seramik üst kaplamanın üretiminde kullanılan ve havacılık endüstrisinde gaz türbin bıçak ve kanatçıklarına yaygın olarak uygulanan tekniklerdir. TBC'lerin ömrü ve mekanik özellikleri seramik üst kaplamanın mikro yapısı ile yakından ilişkilidir. Bu yöntemlerden PS yönteminin üretiminden kaynaklanan ve mikro yapıda ortaya çıkan karakteristik özellikler, TBC sistemlerinin termal çevrim/şok davranışı ve performansı üzerinde direkt olarak etkilidir. Bilindiği üzere, PS yöntemiyle üretilen kaplamaların mikro yapısında splatların varlığı ile birlikte lameller arası gözenekler, çatlaklar ve boşluklar bulunmaktadır [15,17,61,140].

PS tekniğiyle üretilen seramik kaplamaların porozite yüzdesi %3 ila 20 arasında değişmektedir. Yüksek porozite oranı kaplamalarda termal iletkenliği azaltıcı rol oynayarak, kaplamaya avantaj sağlamaktadır. YSZ kaplamada oluşan kalıntı gerilmeler, metal ve seramik arasındaki termal genleşme katsayısı uyumsuzluğundan kaynaklanmaktadır. Kaplamadaki porozite oranı arttıkça, kalıntı gerilme miktarında da azalma görülmektedir [141-143]. Oluşan tüm hasar mekanizmaları kaplamaların mikro yapısal özelliklerinden etkilenmektedir. Kaplamaların performansı üzerinde etkili olan bir diğer unsur ise mikro çatlak yoğunluğudur. Mikro çatlaklar PS seramik kaplamalarda erimiş splatların hızlı soğuması sonucunda oluşmaktadır. Kaplamadaki yatay çatlak oluşum yoğunluğu arttıkça kaplamanın termal çevrim/şok ömrü azalmaktadır.

Sonuç olarak, TBC sistemlerinde yer alan porozite, yatay ve dikey çatlaklar, elastik modül değişimi gibi özellikler termal çevrim ömrünü etkileyen anahtar parametrelerdir. Uygulamada bu parametrelerin optimum seviyelerde tutularak ve birbirleriyle ilişkilerinin iyi belirlenmesi TBC'lerin termal çevrimlere karşı dayanabilirliklerini korumaları açısından önem arz etmektedir[144].

TBC'lerde altlık yüzeyine dik olarak oluşan makro çatlaklar, segmentasyon çatlağı olarak isimlendirilmektedir. Segmentasyon çatlağına sahip kaplama yapıları, diğer kaplama yapılarına göre daha üstün özelliktedir. Segmentasyon çatlaklarının, altlık ve kaplama arasındaki termal genişlemeye bağlı olarak ortaya çıkan gerilmeleri tolere edici etkileri olduğu bilinmektedir. Bu çatlak yapıları, kaplamanın gerilme toleransını artırmakta ve dolayısıyla altlık ve kaplama arasında termal gerilmelere yol açan termo-mekaniksel özellik farklılıklarını önemli derecede azaltmaktadır. Segmentasyon çatlaklar; lazer ergitme işlemi gibi ikincil işlemlerle veya kaplamanın biriktirilmesi esnasında altlık üzerine yüksek ısı girişi ya da lameller arası kalınlığın yüksek olması gibi işlemler sonucunda oluşturulabilmektedir. Bundan dolayı segmentasyon çatlağına sahip TBC sistemleri, termal çevrim ömrünün artırılmasında, kullanımda gelecek vaat eden bir potansiyel sergilemektedir [145-146].

Türbin bıçağı ve kanatçıkları gibi havacılık komponentlerine APS tekniğı kullanılarak uygulanan seramik üst kaplamaların, parçaların kullanıldığı yüksek yükleme koşullarında kullanılabilmesi için yüksek termal şok direncine sahip olması gerekmektedir. APS kaplamalar, termal çevrim prosesleri esnasında oluşan gerilme enerjisi sebebiyle, sıklıkla kaplamanın yüzeyden ayrılarak kalkması sonucunda hasara uğramaktadır. Biriken gerilmenin azaltılabilmesi için getirilen yaklaşımlardan biri de poroziteli kaplamaların kullanılmasıdır ki bunun sebebi kaplamalardaki mikroçatlak ve porozite içeriğinin gerilmenin bir kısmını absorblayabilecek nitelikte olmasıdır. APS kaplamalardaki termal çevrim/şok testleri sonucu oluşan hasar mekanizmasının anlaşılabilmesi, gerilme seviyelerinin incelenmesi ile mümkündür. Yüksek sıcaklıklarda, APS kaplamalarda altlık ve seramik kaplama arasındaki termal genişleme katsayısı farklılıkları nedeniyle çekme gerilmeleri oluşmaktadır.

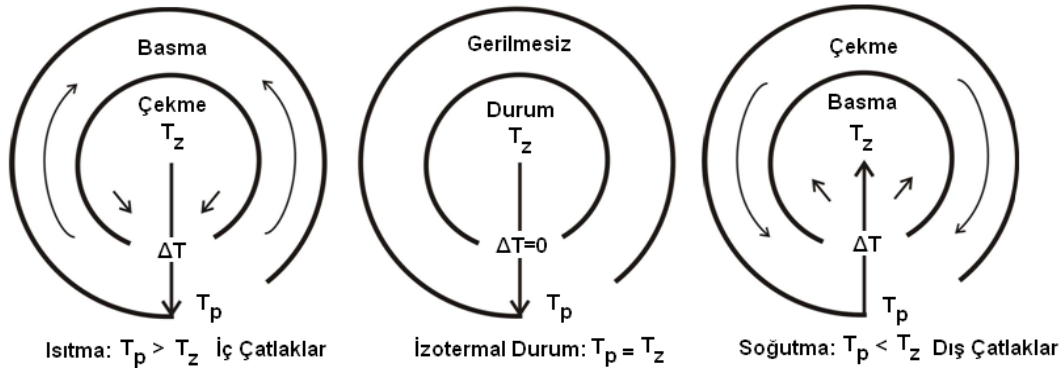
İzotermal ısıtma periyotları esnasında gerilme gevşemesi oluşacak ve bu etki servis sıcaklığından oda sıcaklığına doğru hızlı soğutma sonrasında basma gerilmesini doğuracaktır. Oluşan basma gerilmesi büyüklüğü, çatlakların büyümesine sebebiyet vererek kaplamada kısa çevrim ömrüne neden olmaktadır. Bunun yanında soğutma öncesindeki düşük çekme gerilmesi, düşük basma gerilmesi oluşumuna sebebiyet verecek ve böylece çatlakların büyümesi için gerekli olan itici güç azaltılmış olacaktır [147].

EB-PVD prosesi gaz türbin motor parçalarına seramik TBC'leri uygulamak amacıyla kullanılan, kaplanacak malzemenin ergitilmesi, vakum altında buharlaştırılması ve altlık malzeme üzerine biriktirilmesi ile gerçekleştirilen bir kaplama tekniğidir [61,141-143,148]. EB-PVD tekniğiyle üretilen kaplamalar uzama toleransı göstermekte olup dış yüzeyi ve BC/TC ara yüzeyi oldukça düzgündür. EB-PVD kaplamaların yüksek sıcaklık oksidasyon koşullarında çalışabilme ve uzama toleransından dolayı uçustaki çalışma koşullarına dayanımları oldukça yüksektir [65,140,149]. EB-PVD kaplamaların kolonsal mikro yapısı, termal şoklara ve mekanik gerilmelere karşı göze çarpan bir direnç sağlar. Bu da türbin bıçaklarının yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta kullanımına olanak verir. PS kaplamalar ise laminer mikro yapı gösterir. Bu da TBC' nin çalışma ömrünü etkileyen yüzeye paralel olan çatlaklara neden olur. PS ile üretilen kaplamalar oda sıcaklığında 0.8-1.0 W/mK ısı iletkenliğe sahiptir. Bu değerler termal iletkenliği 1.5-1.9 W/mK olan EB-PVD kaplamalardan oldukça düşüktür ki bunun anlamı kullanımda, APS kaplamaların çok daha üstün bir ısı koruma sağladığıdır [29,150-152]. Son yıllarda araştırmacılar tarafından TBC'lerin termal çevrimler altındaki davranışları üzerine, uzun ömürlülük ve dayanım odaklı birçok çalışma yapılmıştır [80,95,126-127,142,153].

5.1.1. Termal Şok Kavramı

Seramikler gibi kırılğan malzemelerin, termal şok dirençlerinin düşük olması bu malzemelerin en zayıf noktalarından birisidir. Termal şok; kırılma mukavemetine, elastik modüle, poisson oranına, ısı genleşme katsayısına ve ısı iletkenliğe bağlı olarak değişim göstermektedir [154].

Bu parametrelere bağlı olarak, su verilmiş ya da hızlıca ısıtılmış bir numunenin merkezi ve yüzeyi arasındaki sıcaklık farkı ile oluşan gerilmeler bulunabilmektedir. Termal şok koşulları altında oluşan gerilmeler ve değişimin verildiği durum Şekil 5.1’de gösterilmektedir. Burada, ΔT sıcaklık farkını, T_p numune yüzeyindeki sıcaklığı ve T_z ise numune merkezindeki sıcaklığı ifade etmektedir.



Şekil 5.1. Farklı termal şok koşulları altında gerilmelerin gelişiminin gösterimi [154].

Seramik malzemeler, yüksek ergime sıcaklığına sahip olmalarından dolayı birçok yüksek sıcaklık uygulamasında kullanım alanı bulmaktadır. Seramik kaplama malzemelerinin kullanıldığı TBC sistemlerinde kullanılacak malzemelerin termal şok hasarlarına karşı dayanım için tokluk, düşük termal iletkenlik, yüksek sıcaklıkta faz kararlılığı, yüksek termal genişleme katsayısı ve düşük elastik modül değeri gibi bazı temel özelliklere sahip olması gerekmektedir [155-156].

Servis koşulları altında TBC’ler için güvenilirlik özelliği çok büyük önem arz etmekte ancak yüksek sıcaklığa maruz kalmadan dolayı malzeme yapılarındaki birtakım özelliklerde değişimler görülmektedir. Örneğin gaz türbinleri, normal kullanım koşulları altında tekrarlı olarak çalışmakta ve durmaktadır. Bu durum termal genişleme, sinterleşme etkisi ve yüksek sıcaklık sürünmesi gibi bozunma mekanizmalarını beraberinde getirmektedir. Bundan dolayı türbin bıçak kaplamalarındaki iç gerilmeler tekrarlı olarak değişime uğramaktadır. Çatlakların kaybolması ya da büyümesi ile birlikte elastik modül değeri değişmekte ve bu durum servis şartlarında TBC’lerin ömrü üzerinde önemli bir etkiye sahip olmaktadır [124].

TBC sistemleri, düşük termal iletkenliğe sahip seramik kaplamalardan meydana gelmekte ve bu da onların ısı izolasyonu kaplaması olarak kullanılmalarına olanak sağlamaktadır. Servis koşullarında, gaz türbinlerinde yer alan kaplama yapılmış sıcak bölge bileşenleri, hızlı termal çevrim koşulları altında çalışmaları sonucunda termal gerilmelere maruz kalmakta ve bu durum çalışmalarını oldukça güçleştirmektedir. Bu nedenle TBC'ler de termal şok direnci, kaplamaların dayanımlarını koruyabilmeleri açısından büyük önem arz etmektedir [157-158].

TBC'ler maruz kaldıkları yüksek sıcaklık çevrim koşulları altında, kaplamaların kalkması ya da koparak ayrılması gibi oluşumlar sonucunda hasara uğramaktadır. TBC'ler de yer alan seramik bileşenlerin kullanım şartlarında ayrılmaya uğramasının servis esnasında oluşan gerilmelerden ve yukarıda belirtilen özelliklerden kaynaklanmasının yanında korozif ve erozif bozunma hasarlarından ve kaplama prosesinden kaynaklanan kalıntı gerilmelerden de etkilendiğine inanılmaktadır. Termal çevrime maruz kalan PS kaplamaların termal şok direncindeki artış, kullanımda oluşan kalıntı gerilmelerin kontrolü ve seramik yapının uzama toleransının artırılması sonucunda kazanılabilir. Kontrollü olarak oluşturulan porozite içeriği ile yapısal ve segmentasyon mikroçatlakları sayesinde termal çevrim esnasında iyi bir dayanım ortaya çıkarılabilmektedir [159].

Hasar oluşumları başlangıç şartlarında TBC'nin üretiminden kaynaklanabileceği gibi, servis koşullarında da meydana gelebilmektedir. Termal çevrim/şok testinde, yüksek sıcaklıkta maruz kalınan zamana bağlı olarak çatlak oluşumu er ya da geç meydana gelmektedir. TBC ve TGO tabakasında meydana gelen bu durumun oluşumuna sebebiyet veren en önemli unsurlar; TGO'nun büyümesi sonucunda oluşan gerilmeler, bağ kaplamadaki faz dönüşümleri, termal çevrim esnasında bağ kaplamasının deformasyonu ve TBC'nin sinterleşmesi durumlarıdır. Çatlak bir kez oluştuğu zaman ilerleyerek yayılır ve çatlakların birleşmesi sonucunda hasar oluşumu meydana gelir [160]. Altlık malzeme ve TBC arasında oluşan termal genişleme katsayısı uyumsuzluğu TBC'lerin termal çevrim/şok ömrü üzerinde önemli bir yer tutmaktadır. Süper alaşım altlık malzeme ve üst kaplama arasındaki bu uyumsuzluk miktarı, üst kaplamada maruz kalınan sıcaklıktan başlayarak soğutma esnasındaki depo edilen elastik uzama enerjisini etkilemektedir.

Yüksek miktardaki uzama enerjisi, kaplamanın erken çevrim sonucunda ayrılmasına/kalkmasına sebebiyet vermektedir. Uygulamada kullanılan süper alaşım altlık malzeme de TBC sisteminin çevrim ömrünü etkileyici bir etkiye sahiptir. Süper alaşımdan bağ kaplamaya doğru elementlerin difüzyonu gerçekleşebilmektedir. Altlık ve bağ kaplama arasındaki difüzyon etkisi TBC çevrim ömrünü, element özelliğine göre yükseltici ya da azaltıcı yönde etki yapabilmektedir. Örneğin, hafniyum elementinin altlıktan bağ kaplamaya difüze olması sonucunda, TGO'nun yapışması artırılabilir ve böylece TBC ömrü yükselme gösterir. Bunun aksi bir durum olarak tantalyum elementinin bağ kaplamaya difüzyonu sonucunda, TGO kompozisyonu etkilenecek alümina dışındaki diğer oksitler TGO'da oluşabilmekte bu da TBC ömrünü düşürücü yönde etki yapmaktadır [160].

Termal çevrim esnasında kaplamanın hızlı ısıtılarak soğutulmasının, oksit tabakası hasarını artırması kaçınılmazdır. MCrAlY kaplamaların termal çevrim/şok'a olan direnci, kaplama tabakalarının yapışmasına ve kaplama yüzeyinde oluşan koruyucu oksitin çeşidine bağlıdır. Termal şok sonrasında kaplamanın oksit esaslı olarak kalkarak hasara uğramasının üç temel nedeni vardır. Birincisi, oksit tabakasında büyüme kaynaklı gerilmeler nedeniyle oluşan ayrılma/kalkma ve dökülmelerdir. Bu durum numuneler yüksek sıcaklıkta uzun süre tutulduğu zaman önem kazanır. Diğer bir faktör, oksit tabakasındaki ısıl gradyan oluşumundan kaynaklanan termal uzamalardır. Isıl gradyan, yüksek hızda ısıtma ve soğutma sonucunda oluşmaktadır. Üçüncü faktör ise, oksit ve kaplama arasındaki ısıl genleşme katsayısı farkıdır. Hızlı soğutma sonucunda, altlık malzemesine kıyasla düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olan oksit tabakasında basma gerilmeleri oluşur. Hızlı ısıtmada ise, gerilme durumu değişir ve oksit tabakası üzerinde çekme gerilmeleri meydana gelir. Yüksek sıcaklıktan hızlı soğutmanın sonucunda ve kaplama/oksit ara yüzeyinde oluşan çekme gerilmeleri nedeniyle deformasyonlar meydana gelebilmektedir [161].

TBC'lerin üretiminde kullanılan PS ve EB-PVD yöntemlerinin her ikisi içinde, en modern üst kaplama malzemesini YSZ oluşturmakta ve 1200 °C sıcaklıklara kadar oldukça iyi bir performans özelliği göstermektedir. Artan uygulama sıcaklıklarında gaz türbin verimliliklerini artırmak amacıyla tasarlanan bu malzemeler, iki zararlı değişime uğramaktadır.

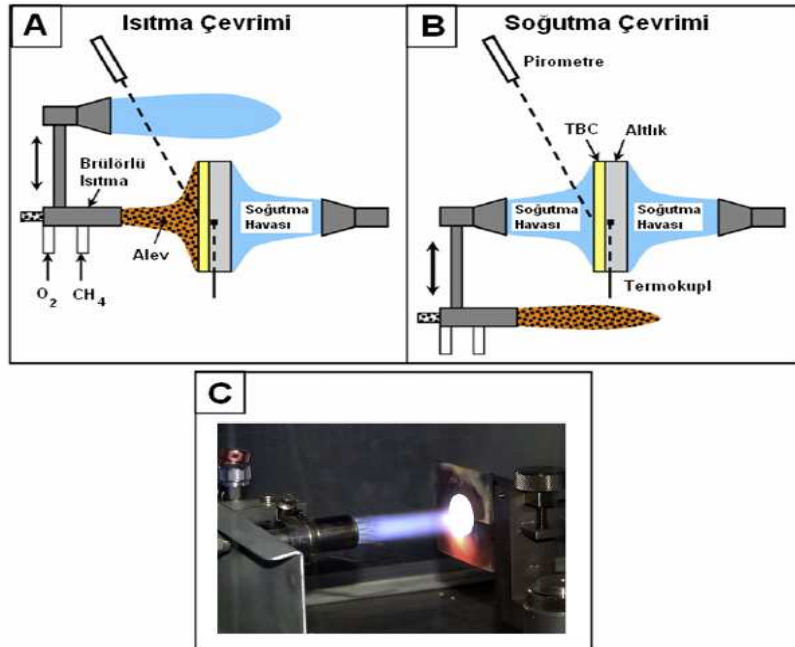
Sinterleşme etkisiyle mikroyapısal değişimler sonucunda artan elastik modül ile birlikte uzama toleransı da azalmaktadır. Artan gerilmelerin ortaya çıkmasıyla, termal çevrim yüklemeleri altında kaplama çevrim ömrü azalmaya başlayacaktır. İkinci değişim ise, biriktirme sonrası YSZ kaplamada mevcut olan değiştirilemez t'-tetragonal fazındaki bir faz değişimidir. Yüksek sıcaklıklarda, t'-tetragonal fazı, tetragonal ve kübik faza dönüşmektedir. Soğutma süresince tetragonal faz, hacim değişimi ve kaplamadaki yüksek hasar riski ile birlikte monoklinik faza dönüşecektir [162-163].

Mikro yapı özelliklerinin de kaplamaların termal çevrim/şok davranışları üzerinde önemli bir etkisi bulunmaktadır. Son yıllarda seramik üst kaplama üretiminde mikron ve nano boyuttaki tozların kullanımı, TBC'lerin yüksek sıcaklık termal çevrim özellikleri üzerindeki performansı konusunda yapılan çalışmalarla incelenmiştir. Çalışmalarda nano yapıya sahip YSZ tozunun kullanıldığı TBC sistemlerinin, konvansiyonel YSZ tozunun kullanıldığı sistemlere göre daha yüksek termal çevrim/şok performansı gösterdiği tespit edilmiştir. Bunun da kaplamaların yüksek porozite içeriğine, düşük termal iletkenlik katsayısına, faz stabilitesine ve daha sıkı paketlenmiş olmasına sahip olması sonucunda daha iyi bir termal izolasyon özelliği göstermesine bağlı olarak gerçekleştiği belirtilmiştir [164-166].

5.1.2 TBC'lere uygulanan termal çevrim/şok testleri

TBC'lerin gelişimini sağlamak ve kalite kontrol özelliklerinin incelenmesi amacıyla, havacılık ve endüstriyel gaz türbin üreticileri tarafından uygulamada çeşitli termal çevrim/şok testleri gerçekleştirilmektedir. TBC'ler türbin bıçak ve kanatçıkları gibi gaz türbin parçalarında sıklıkla ısı yüksek yüklemeler altında kullanılmaktadır. Buna rağmen bu konuda sonuçların karşılaştırılabilirliği açısından avantaj sağlayacak standart bir yöntem net olarak belirlenememiştir. Bu durumun sebebi, kullanım ve tüm yükleme şartlarının tamamıyla yansıtılabileceği bir test metodunun bulunmasının zorluğudur. Motorlardaki gerçek ısı koşulların yansıtılmasında motor üreticileri tarafından geliştirilen sistemleri günümüzde; brülör ısıtma termal şok test ünitesi (burner rig sistemi), jet motor termal şok test ünitesi (JETS), termal çevrim testlerinin gerçekleştirildiği fırın çevrim testleri oluşturmaktadır.

Brülörlü termal şok testiyle, seramiklerde oldukça yüksek sıcaklık gradyanları oluşturularak, seramik kaplamanın bütünlüğüne etkiyen gerilmeler meydana gelmektedir. Bu test sisteminde genel olarak dairesel numuneler kullanılmaktadır. Sistemin çalışması, propan ve oksijen gazlarının beraber kullanıldığı bir brülör aracılığıyla numunenin ısıtma işlemi sonrasında basınçlı hava ile soğutma işlemine dayanmaktadır. Brülör ısıtma termal şok test ünitesi pahalı bir sistem olması sebebiyle JETS testi yüksek sıcaklık gradyan testlerinin gerçekleştirilmesinde ona alternatif ve ekonomik bir yöntem olarak geliştirilmiştir. Brülör donanımının kullanıldığı JETS testi, TBC boyunca geniş bir ısıl gradyanı oluşturmakta ve ara yüzeyde termo-mekanik gerilmeler meydana getirmektedir. Havacılık uygulamalarında oldukça yaygın olarak kullanılan diğer bir yöntem olan fırın çevrim oksidasyon testlerinde (FCT)'dir. Fırın ortamında gerçekleştirilen bu test yönteminde, oksidasyon etkisi ve çevrimsel etkiler ile TGO büyümesine bağlı oluşan gerilmeler sonucunda bağ/seramik kaplama ara yüzeyinde gerilmeler oluşmaktadır [154,162,167-169]. Şekil 5.2' de brülör ısıtma termal şok ünitesindeki ısıtma ve soğutma çevrimleri ile termal şok test sisteminin kullanım esnasındaki ısıtma çevrimi görüntüsü gösterilmektedir.



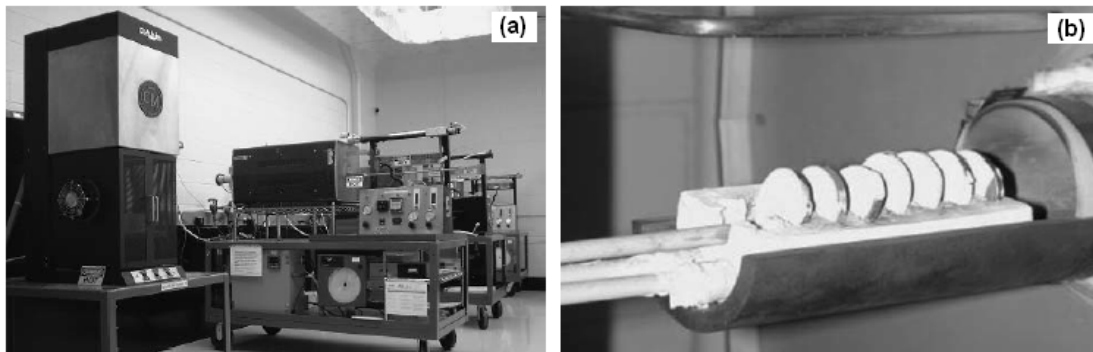
Şekil 5.2. Termal şok test cihazına ait görünüm; a. sistem ısıtma çevrimini gösteren şematik diyagram; b. sistem soğutma çevrimini gösteren şematik diyagram; c. termal çevrim/şok cihazındaki standart bir test numunesine ait ısıtma çevrimi görüntüsü [107,170].

Brülörlü termal şok test ünitesinde gerçekleştirilen deneylerde numunelerin kaplamaya sahip yüzeyleri ısıtılmakta, diğer yüzeyleri ise basınçlı hava ile soğutulmaktadır. Yanıcı ve yakıcı gazlar olarak oksijen/doğalgaz ve propan gazları kullanılmaktadır. Test sisteminde numune içinde bir sıcaklık gradyanı oluşturmak amaçlanmış ve genel olarak gaz türbin uygulamaları için bu tip sistemler optimize edilmiştir. Deneylerde kullanılan numuneler disk şeklinde ve 2.5-3.0 mm arasında değişen kalınlığa sahiptir. Deneyler sırasında numuneye ait yüzey sıcaklıkları pirometre aracılığı ile ölçülmektedir. Altlık malzemeye ait sıcaklık değişimleri numunenin iç merkezinden geçen termokupl vasıtası ile ölçülmekte ve altlık malzemeye ait yüzey sıcaklıkları 900 ila 1100 °C arasında, kaplanmış yüzey sıcaklığı ise tipik bir kaplanmış türbin komponentine uygun olarak 1200 ila 1500 °C sıcaklıklar arasında değişmektedir. Basınçlı hava akışı yardımı ile soğutma esnasında numune yüzey sıcaklıkları 60-80 saniye içerisinde 100 °C'nin altına inmektedir. Test numunesine uygulanan termal çevrim süreleri, literatürde genel kullanım olarak 5 dakikalık ısıtma ve 2 dakikalık soğutma rejim sürelerinde uygulanmaktadır. Kaplamalara ait termal çevrim ömrü ise numuneye uygulanan test sıcaklığı ve bekleme sürelerine bağlı olarak değişmektedir. Hasar kriteri olarak çalışmanın amaçları doğrultusunda kaplamanın dökülmesi ve görülür bir hasar oluşumuna bağlı olarak seçilmektedir. Genel olarak kaplamanın toplam yüzeysel alanına bağlı olarak %10-20 arasında değişen dökülme ve çatlaklar, hasar kriteri olarak kabul edilmektedir. Brülörlü termal şok test ünitesi yapısı PLC ile kontrol edilmekte ve tüm gaz akışları kontrollü olarak sağlanmaktadır. Bu sistemde test esnasında oluşan hasar mekanizmaları düşük sıcaklıklarda ağırlıklı olarak TGO büyümesine bağlı olarak, 1300 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise TBC'nin yüzeyinde ortaya çıkmaktadır [107,154,162-163,165-168, 170-171].

TBC'lerin termal çevrim/şok özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir diğer test yöntemi fırın çevrim oksidasyon testidir. Fırın çevrim testleri gerçek motor koşullarını iyi bir şekilde yansıtmaktadır. Çünkü bu proses TBC'lerde sadece çevrimsel gerilmeler oluşturmamakta aynı zamanda şiddetli oksidasyon sonucu bağ kaplamanın bozunmasına da sebebiyet vermektedir. Test koşullarında, TBC'lerin uzun süreli yüksek sıcaklıklara maruz kalması sonucunda bağ kaplamanın oksitlenmesi gerçekleşmektedir.

Bunun yanında bağ kaplamanın tamamıyla hasara uğraması, tükenmesi gibi tasarım limit ve performanslarını da ortaya çıkarmaktadır. Bu test sisteminde TBC numuneleri genel olarak 1000-1200 °C sıcaklık aralıklarında oksidasyona tabi tutularak sonrasında çevrimli süreçlerle oda sıcaklığına soğutulmaktadır. TBC'lerde meydana gelen ısıl değişim, ısıtma ve soğutma süreçleri esnasında oluşmaktadır. Isıtma işlemi fırın içerisinde, hava soğutması ise bir fan yada benzer ekipman ile gerçekleştirilmektedir. Havacılık motor parçaları için bir çevrim yaklaşık olarak 1 saatlik süreçte gerçekleşmekte ve bu sürenin 45-50 dakikalık bir periyodu yükselen sıcaklıklarda, kalan 10-15 dakikalık diğer periyot ise soğutma esnasında harcanmaktadır. Testler, 1080°C-1135°C ile oda sıcaklığı arasında değişen sıcaklık aralıklarında gerçekleşmektedir.

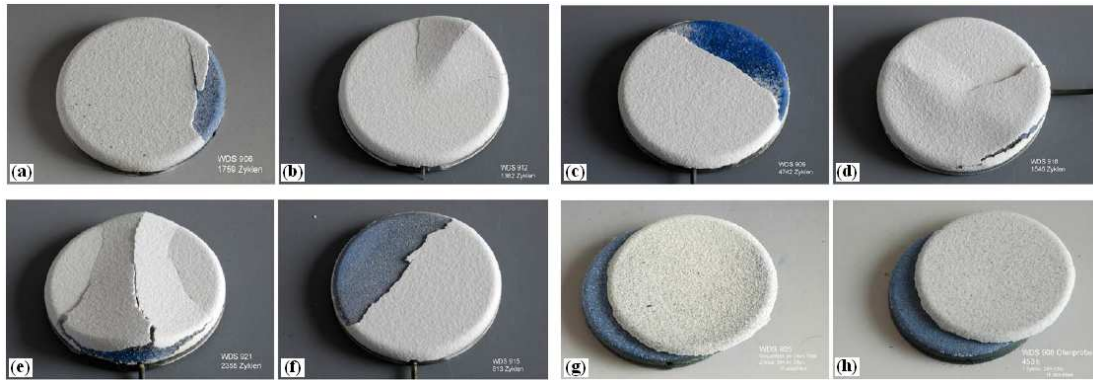
Endüstriyel gaz türbin uygulamalarında ise, yüksek sıcaklıklardaki kalma sürelerinin uzatılması amacıyla tipik olarak 24 saatlik çevrimler kullanılmakta ve bu çevrimlerin 23 saatlik bir periyodu yükselen sıcaklıklarda, kalan 1 saatlik periyodu ise soğutma esnasında olup testlerde kullanılan sıcaklık aralıkları 1080 °C-1135 °C ile oda sıcaklığı arasında olmaktadır. Testler esnasında kullanılan numune geometrisi, disk şeklinde ve 25.4 mm ölçüye sahip olmakta ve hasar kriterinde ise yüzeyden itibaren yaklaşık olarak %20'lik bir dökülme oranı esas alınmaktadır [167,172-174]. Şekil 5.3'de TBC sistemlerinin karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesinde kullanılan, FCT test düzeneği görülmektedir [167].



Şekil 5.3. Fırın çevrim test sistemi; a. TBC/bağ kaplama sistemleri için uygulanan fırın çevrim oksidasyon testi düzeneği, b. test sistemini gösterir numuneler ve numune tutucusu [167].

TBC sistemlerinde termal çevrim/şok testleri sonrasında numune yüzeylerinde hasar oluşum tipine göre değişen bozunmalar görülmektedir. Vaßen ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada VPS yöntemi ile üretilen NiCoCrAlY bağ ve APS yöntemi ile üretilen YSZ içerikli üst kaplamaya sahip TBC sistemleri termal çevrim testlerine tabi tutulmuştur. Çalışmada sırasıyla standart, yüksek mikro çatlak yoğunluğuna sahip, kalın ve düşük porozite içeriğine sahip, yüksek porozite içeriğine ve segmentasyon çatlaklarına sahip farklı TBC sistemleri brülörlü ısıtma termal şok ve fırın çevrim testlerine tabi tutularak incelenmiştir. Brülörlü termal şok testlerinde 5 dakika ısıtma ve 2 dakika soğutma rejimi kullanılmış ve numune yüzey sıcaklığı 1250°C’de tutulmuştur. Fırın çevrim testleri ise 24 saat fırın içi ısıtma, 1 saat fırın dışında oda sıcaklığına soğutma rejimi uygulanarak 1100°C’de gerçekleştirilmiştir.

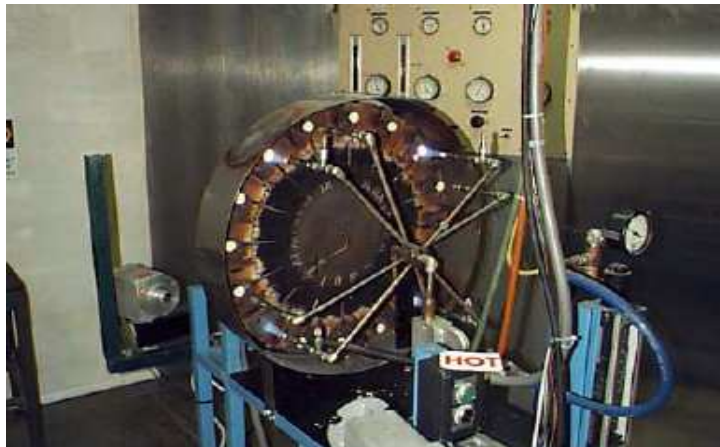
Çalışmalar sonucunda TBC sistemlerinin termal çevrim ömrünün; kaplama ara yüzeyinde oluşan ve artan TGO kalınlığından, kaplama yüzey sıcaklığının artmasından, sinterleşme etkisinden, oluşan gerilmelerin etkisiyle meydana gelen karışık oksit yapıları gibi nedenlerden dolayı olumsuz etkilenerek kaplamaların çevrim ömründe bu parametrelere bağlı olarak düşüş yaşandığı görülmüştür [14]. Yapılan testler sonucunda numune yüzeyinde oluşan değişimler Şekil 5.4’de gösterilmektedir.



Şekil 5.4. Farklı porozite, mikroçatlak ve kalınlıklarda üretilen TBC’lerin termal çevrim/şok ve fırın testi sonrası makro yapı görüntüleri; a-d. brülör termal şok test sonrası, g-h. fırın çevrim testi sonrası makroyapı görüntüleri [14].

Literatürde Anderson tarafından bu alanda yapılan başka bir fırın çevrim testi çalışmasında ise, bir izotermal oksidasyon fırını, bir dikey asansör üzerine yerleştirilmiş paslanmaz çelik numune tepsisi ve asansör indirildiğinde numunelerin şiddetli soğutulması için bir silindirik tüpten oluşan bir test düzeneği kullanılmıştır. Çalışmalarda CoNiCrAlY bağ ve YSZ ile CSZ (serya ile stabilize edilmiş zirkonya) üst kaplamalar kullanılmıştır. Her bir çevrim periyodu, fırın sıcaklığının 5 dakikalık bir süreçte yükseltilmesi, kararlı halde 45 dakika tutulması ve 10 dakikalık süreçte hava ile soğutulmasından oluşmaktadır. Testlerde, 1150°C kararlı hal sıcaklığı olarak seçilmiştir. CSZ kaplamalı TBC sistemin YSZ kaplamalı TBC sistemine göre daha yüksek termal şok direncine sahip olduğu belirtilmiştir. Motor üreticileri spesifikasyonlarına göre, (ASTM C385-58) standardı baz alınarak gerçekleştirilen bu çalışmada, minimum gerekli termal çevrim sayısının 250 olduğu belirtilmiştir [175].

Havacılık uygulamalarında TBC'lerin termal şok özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan bir diğer test metodu ise JETS yöntemidir. JETS testi, seramiğin kendisi üzerinde performans derecelendirme verisi sağlamak için oldukça uygundur. Bu test, bağ kaplamaya hasar vermemesi sebebiyle bağ kaplama kaynaklı hatalar arasında çok iyi ayırım yapmamaktadır. JETS testi seramik tabakadaki yüksek sıcaklık gradyanları sebebiyle seramik ara yüzeylerdeki zayıf noktaları açığa çıkarabilmektedir [167]. Şekil 5.5'de TBC sistemlerinin karakterizasyonlarının gerçekleştirilmesinde kullanılan, Indianapolis PST laboratuvarlarındaki JETS test düzeneği görülmektedir.

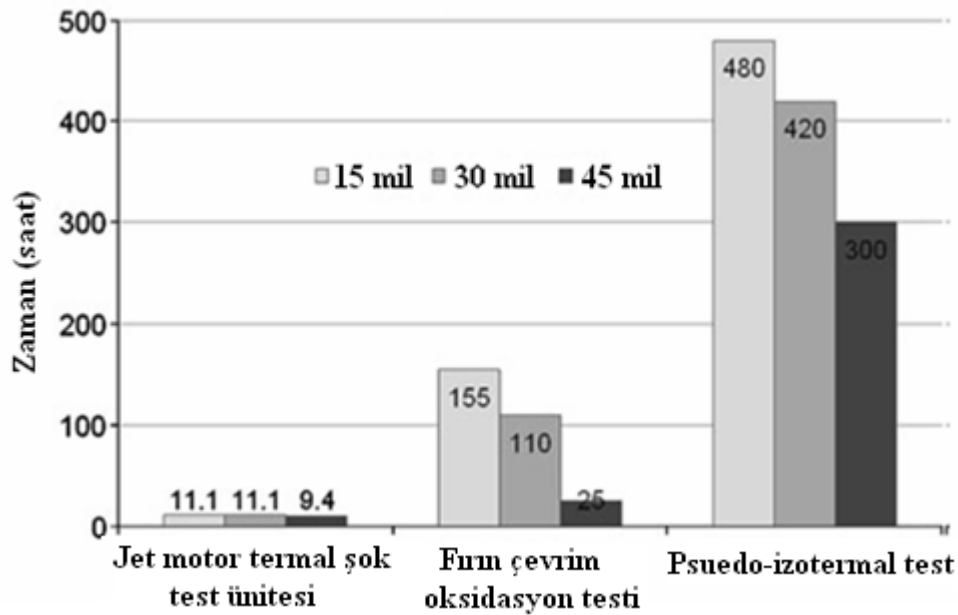


Şekil 5.5. Dört ısıtma ve soğutma istasyonuna sahip geniş JETS düzeneği [126].

JETS testi TBC üzerinde geniş bir sıcaklık gradyanı oluşturmakta, TBC'lerin yüzey sıcaklıkları 1400 °C'ye kadar ulaşabilmekte ve sinterleşme etkisi seramik üst kaplamada başlamaktadır. Bu testte ana gerilme, seramik ve bağ kaplama ara yüzeyi arasında termo-mekanik olarak oluşmaktadır. Seramik tabaka içindeki yüksek sıcaklık gradyanı oluşumu sebebiyle BC/TC ara yüzeyi çok az bir oranda oksitlenmektedir. Bu test kayda değer bir biçimde hızlı olarak tamamlanmakta ve ortalama sonuçlar 2 gün gibi kısa bir süreç zarfında elde edilebilmektedir. Diğer termal şok testlerine benzer şekilde bu testte de kullanılan numune geometrisi 25,4 mm çapına sahip dairesel numunelerdir. Isıtma başladıktan hemen sonra numuneler azot jeti tarafından soğutulmakta ve azot jeti parçaya soğutma esnasında maksimum erişilebilir sıcaklık gradyanını sağlamaktadır. Soğutma zamanı sonrasında numunenin kaplanmış yüzey sıcaklığı çevresi 200-300 °C aralığında değişmekte ve test esnasında, yüzey sıcaklığı her bir çevrim bittiği anda okunmaktadır. Bu testte, tipik bir çevrim süreci; 20 saniye süre ile ısıtma, 20 saniye süre ile azot gazı ile soğutma ve 40 saniye süre ile açık atmosferde bekletme süreçlerinden oluşmaktadır [126,167].

Yanar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, farklı termal çevrim testlerine tabi tutulan TBC'lerdeki çevrim döngüsünün hasar sürelerine olan etkisi incelenmiştir. Inconel 718 altlık malzeme üzerine, APS ve EB-PVD yöntemleri kullanılarak üretimleri gerçekleştirilen, kalınlıkları 350 µm ila 1000 µm arasında değişen NiCoCrAlY bağ ve YSZ üst kaplamaya sahip TBC'lerin termal çevrim/şok testlerinde çevrim döngüsünün (kısa süreli ısıtma/soğutma rejimleri) hasar oluşum süreçleri üzerindeki etkisi; izotermal test, fırın çevrim testi ve JETS çevrim testleri ile yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur. Her bir testte, ısıtma ve soğutma periyotları özdeştir. Böylelikle sıcaklık-zaman profilindeki tek fark 1373K sıcaklıktaki izotermal tutma süresi olmuştur. JETS, FCT ve psuedo-izotermal testleri kullanılarak gerçekleştirilen, sıcak zamanların (ısıtma süreçlerinin) birbirleriyle karşılaştırılması Şekil 5.6' da gösterilmektedir. Grafikten de gösterildiği üzere, hasar için gereken sıcak zaman; ısıtma ve soğutma periyotlarının sayısının düşürülmesiyle artmıştır.

Buna ilave olarak JETS testi, ki bu test en hızlı çevrim süreçlerine sahip (20 sn ısıtma, 20 sn soğutma ve 40 sn ortam soğutması) ve en kısa sürede oluşan hasar için gereken ısıtma sürecine sahip olması sebebiyle en erken hasar oluşumu hızlı ısıtma ve soğutmanın gerçekleştirildiği bu test sisteminde meydana gelmiştir. Hasar oluşumları JETS testini takiben FCT ve en son olarak da pseudo-izotermal testte meydana gelmiştir. JETS testinde TBC üzerinde bir ısıl gradyan oluşturulurken diğer iki testte bu durum geçerli değildir. Dolayısıyla burada termal çevrim döngüsünün yanında ısıl gradyan etkisi de başka bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Sonuç olarak yapılan test çalışmalarının kıyaslanması sonrasında elde edilen veriler, termal çevrim döngüsü etkisinin (ısıtma/soğutma rejimleri) TBC'lerin hasar oluşumu üzerindeki etkisini ortaya koyması ve yöntemlerin birbirlerine göre farklılığının gösterilmesi açısından önem arz etmektedir [160].



Şekil 5.6. Farklı YSZ-TBC kalınlığına sahip IN718-NiCoCrAlY, APS TBC sistemlerinin JETS, FCT ve pseudo-izotermal testlerinin maruz kalınan sıcak zaman (ısıtma) süreçleri yönünden karşılaştırılması (1 mil = 25.45 μ m) [160].

Literatürde TBC'lerin termal çevrim/şok davranışlarını belirleyebilmek amacıyla yapılan, farklı çevrim süreçlerinde (farklı ısıtma, soğutma-tutma süreleri), farklı ortamlar (hava, su) ve sistemler (brülörlü ısıtma, fırın çevrim testleri v.b.) kullanılarak gerçekleştirilen birçok çalışma bulunmaktadır.

Motorlardaki gerçek ısıl koşulların yansıtılarak gerek hasar mekanizmalarını anlamaya yönelik olarak, gerekse TGO büyüme davranışlarının incelenmesine yönelik yapılan çalışmalar ile araştırma ve geliştirme faaliyetleri bilimsel ve endüstriyel kurumlar tarafından devam ettirilmektedir.

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1. Amaç

Bu çalışmada Nikel esaslı süper alaşım olan Inconel 718 altlık üzerine, farklı termal sprey kaplama yöntemleri (APS, HVOF, CGDS) kullanılarak metalik bağ kaplama üretimi ve APS yöntemi ile seramik esaslı üst kaplamaların üretimi gerçekleştirilmiştir. CoNiCrAlY tozu kullanılarak üretimleri gerçekleştirilen bağ kaplamaların kalınlığı yaklaşık 100 µm, YSZ (ZrO₂+Y₂O₃) içerikli seramik üst kaplama kalınlığı ise yaklaşık 300 µm olarak belirlenmiştir. Üretimi gerçekleştirilen TBC'lerin farklı sıcaklık ve zaman şartlarında oksidasyon deneyleri yapılarak TGO oluşum yapısı ve büyüme davranışı incelenmiş ve literatürdeki çalışmalar dikkate alınarak karşılaştırmalı olarak açıklanmaya çalışılmıştır. Ayrıca TBC'lerin servis şartlarında termal çevrim/şok deneyleri yapılarak, oksidasyon çalışmalarına paralel olarak TGO oluşum ve büyüme davranışları incelenmiş ve mikro yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Kaplamaların üretimi, karakterizasyonu, oksidasyon ve termal çevrim/şok çalışmaları, Chemnitz Teknik Üniversitesi, Makina Mühendisliği Bölümünün, Malzeme Bilimi ve Yüzey İşlemleri Enstitüsü laboratuvarları, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Termal Sprey Kaplama ve Araştırma laboratuvarı, Bartın Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm laboratuvarları, Kayseri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm laboratuvarları ile Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezinde gerçekleştirilmiştir.

CGDS bağ kaplamaların üretilmesi ise, Japonya da bu konuda faaliyet gösteren Plasma Giken şirketinde gerçekleştirilmiştir. APS, HVOF ve CGDS proses kaplama parametrelerinin belirlenmesinin ardından, kaplama üniteleri olarak sırasıyla GTV Mbh Germany F6, GTV Mbh Germany K2 ve Plasma Giken Kogyo Co. Ltd Japan sprey sistemleri kullanılmıştır.

Farklı yöntemlerle bağ kaplama üretimleri yapılmış olan TBC'lerin, mikro yapı ve mekanik özellikleri incelenmiş ve birbirleriyle karşılaştırmaları yapılmıştır. 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda 8, 24, 50 ve 100 saat olarak gerçekleştirilen izotermal oksidasyon çalışmalarına paralel olarak termal çevrim/şok testleri 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. TGO yapısı ve büyüme davranışı, mekanik (yapışma mukavemeti, mikrosertlik ve nanoindentasyon testleri) ve yapısal karakterizasyon (Optik mikroskop, porozite ölçümleri, SEM, EDX-elementel analiz, XRD) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada izlenen yöntem ve proses kademeleri; toz malzemelerin mikroyapısal karakterizasyonu, TBC'lerin üretilmesi, yüzey pürüzlülüğü ölçümleri, TBC'lerin mikroyapısal karakterizasyonu, TBC'lerin mekanik özellikleri, TBC'lerin izotermal oksidasyon davranışları, TBC'lerin termal çevrim/şok davranışları, TBC'lerin XRD analizleri, TBC'lerin oksidasyon sonrası porozite içerikleri ve sinterleşme etkisi, TBC'lerin oksidasyon kinetiği çalışmaları, TBC'lerin nanoindentasyon ölçümleri ve tüm bu karakterizasyon sonuçlarının değerlendirilmesi ile sonuç ve öneriler adımlarından oluşmaktadır.

6.2. Toz ve Altık Malzemelerin Karakterizasyonu

DeneySEL çalışmalarda, altık malzeme olarak Ni esaslı bir süper alaşım olan Inconel 718 kullanılmıştır. Kaplamaların üretilmesinde kullanılan tozlar ise, bağ kaplamaların üretilmesinde CoNiCrAlY ve üst kaplamaların üretilmesinde kullanılan $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ içerikli toz malzemelerden oluşturmaktadır. Her iki toz malzemenin üretici firmaları ve firmaların vermiş olduğu partikül boyut aralıkları Tablo 6.1'de gösterilmektedir.

Tablo 6.1. Toz malzemelere ait özellikler

Toz kompozisyonu (% Ağ.)	Partikül boyut aralığı (μm)	Üretici firma
CoNiCrAlY	5-37	Sulzer Metco
YSZ, $\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$	-45+20	GTV

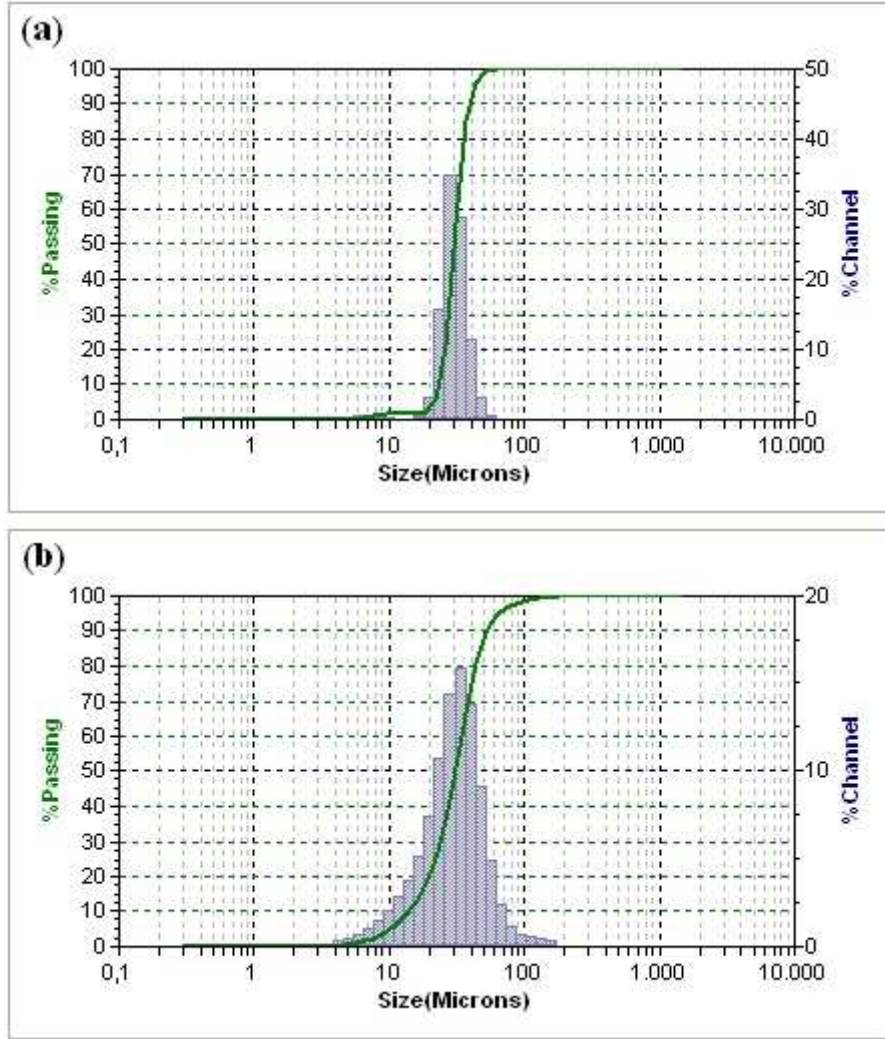
TBC sistemini oluşturan bağ ve üst kaplamalar ile servis koşulları altında oluşan TGO tabakasına ait fiziksel malzeme özellikleri Tablo 6.2’de belirtilmektedir.

Tablo 6.2. TBC sistemine ait malzeme özellikleri [15].

Kaplama yapıları	Young modülü, E_0 (GPa)	Termal genleşme katsayısı, α_0 (10^{-6}K^{-1})
TGO ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	350-400	8-9
Bağ kaplama (CoNiCrAlY)	200	13-16
Üst kaplama (YSZ)	0-100	11-13

6.2.1 Toz malzemelerin partikül boyutu dağılımı analizleri

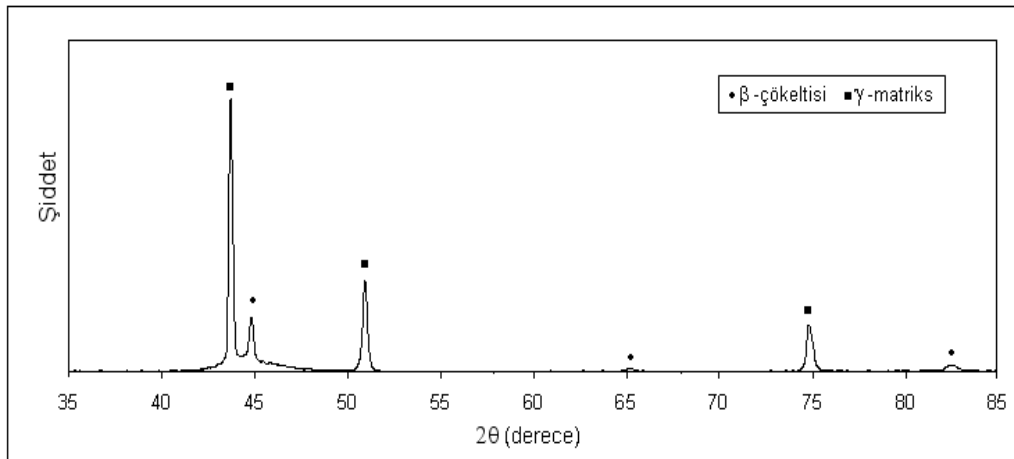
Kaplamalarda kullanılan toz malzemelerin lazer ile partikül boyut dağılımı analizleri Microtrack S3500 (ISO 13320- 1) marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bağ ve üst kaplamalarda kullanılan toz malzemelere ait partikül boyut dağılımı analiz grafikleri Şekil 6.1’de gösterilmektedir. CoNiCrAlY ve YSZ içerikli toz malzemelere ait ortalama toz boyut dağılımları (D_{50}) sırasıyla 30.76 μm ve 33.62 μm olarak ölçülmüştür.



Şekil 6.1. Toz malzemelerin partikül boyut dağılım analizleri; a. CoNiCrAlY, b. YSZ

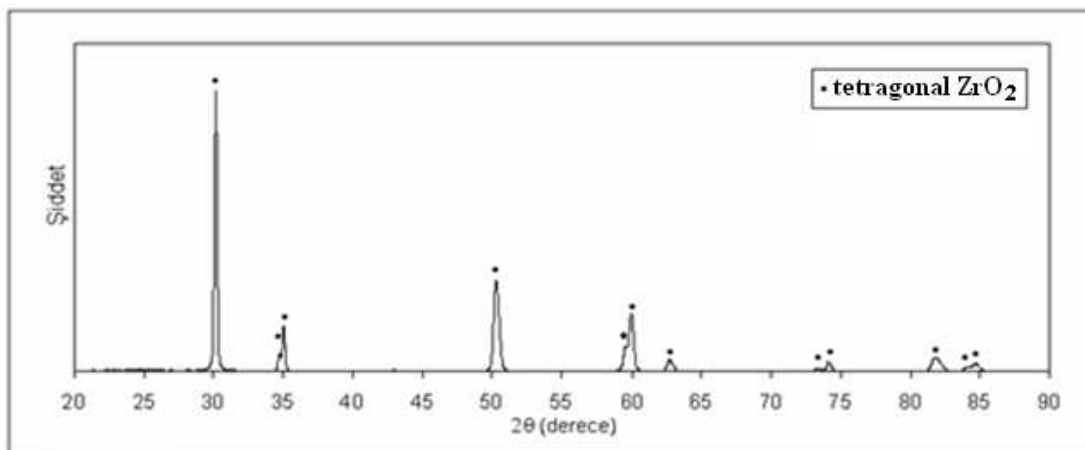
6.2.2. Toz malzemelerin XRD analizleri

Toz malzemelerin karakterizasyon işlemleri $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılarak Siemens D5000 marka XRD cihazında gerçekleştirilmiştir. Bağ ve üst kaplamaların üretilmesinde kullanılan CoNiCrAlY ve $\text{ZrO}_2\text{-8 \%Y}_2\text{O}_3$ tozlarına ait XRD pikleri Şekil 6.2 ve 6.3'de gösterilmektedir. Grafiklerden de görüldüğü gibi kaplama proseslerinde kullanılan tozlar herhangi bir oksit veya kirlilik içermemekte ve kaplama üretimi için istenilen özellikleri göstermektedir.



Şekil 6.2. CoNiCrAlY tozuna ait XRD paternleri

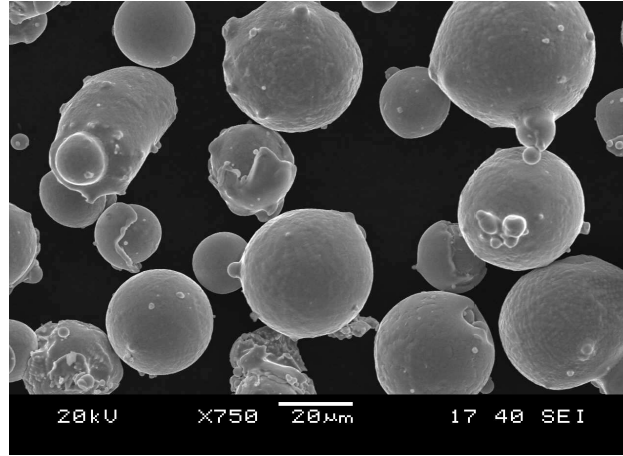
Bağ kaplamayı oluşturacak CoNiCrAlY tozu, Ni-Co esaslı γ -matriksinden ve NiAl β -çökeltilerinden oluşmaktadır. Grafikte elde edilen piklerden, bu fazlar açık bir şekilde gözlenmiştir. YMK γ -matriks (Co-Ni katı çözelti) fazına ait latis parametresi a: 3.58607 Å, 3 kuvvetli pik olarak (111), (200) ve (220) atomik düzlemlerinde ve 44.5°, 51.8° ve 76.3° 2θ açılarında elde edilmiştir. NiAl HMK β -fazına ait pikler ise daha düşük şiddette gözlenmiştir. Üst kaplama için kullanılan YSZ tozunun ise tamamen tetragonal fazdan meydana geldiği Şekil 6.3'deki XRD piklerinden anlaşılmaktadır.



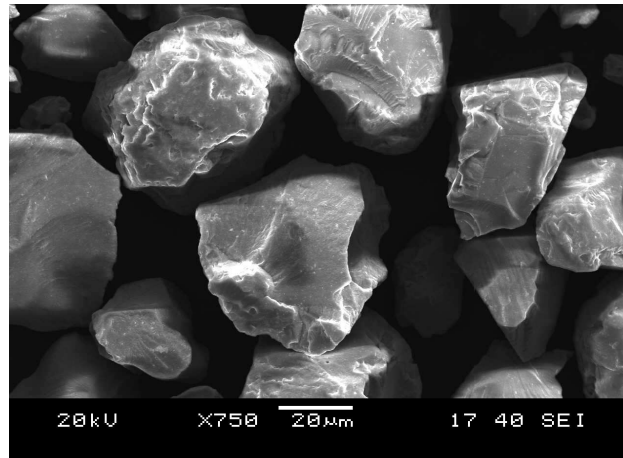
Şekil 6.3. ZrO₂-8%Y₂O₃ tozuna ait XRD paternleri

6.2.3. Toz malzemelerin mikroyapısal karakterizasyonu

Toz ve altlık malzemelerin karakterizasyonu LEO 1455VP marka SEM cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan bağ kaplama tabakasının üretiminde ticari CoNiCrAlY (Amdry 9951, Sulzer Metco) esaslı kaplama toz malzemesi, seramik üst kaplamaların üretiminde ise ticari YSZ (ZrO_2/Y_2O_3 , GTV) esaslı kaplama toz malzemesi kullanılmıştır. Şekil 6.4'den CoNiCrAlY tozlarının küresel morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Şekil 6.5'de YSZ kaplama tozuna ait toz morfolojisi gösterilmektedir. YSZ tozları ise düzlemsel yapıda ve oldukça düzgün yüzey yapısına sahiptir.



Şekil 6.4. CoNiCrAlY kaplama toz morfolojisine ait SEM mikroyapı resmi



Şekil 6.5. $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ kaplama toz morfolojisine ait SEM mikroyapı resmi

6.2.4. Altlık malzemenin kimyasal kompozisyonu

Deneysel çalışmalarda altlık malzeme olarak kullanılan Inconel 718, genel olarak yüksek korozyon direnci ve sürünme dayanımına sahip, havacılık ve uzay endüstrisinde yüksek sıcaklık uygulama alanlarında yaygın olarak kullanılan bir alaşımdır. Bu nedenle deneysel çalışmalarda altlık malzeme olarak Inconel 718 seçilmiştir.

Çalışmalarda kullanılacak numunelerin, termal çevrim/şok test ve yapışma mukavemet analizlerine uygun olabilmesi ve ilgili test cihazlarında kolaylıkla deneylerinin gerçekleştirilebilmesi amacıyla Inconel 718 malzeme önce tel erozyon yöntemiyle kesilmiş ve 1 inç çapında yuvarlak kesite sahip parçalar üretilerek oksidasyon deneylerinde kullanılacak numuneler hazır hale getirilmiştir. Numunelerin termal çevrim/şok deneylerinin yapılabilmesi için 1 inç çapa sahip, yuvarlak kesitli parçalar bilgisayar kontrollü bir CNC tezgahında işlenerek üzerlerine yivler açılmış ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere test numuneleri hazırlanmıştır. Inconel 718 malzemeye ait üreticinin vermiş olduğu nominal kimyasal bileşimleri % (ağırlıkça) Tablo 6.3’de gösterilmektedir.

Tablo 6.3. Inconel 718 altlık malzemenin kimyasal bileşimi (% ağırlıkça)

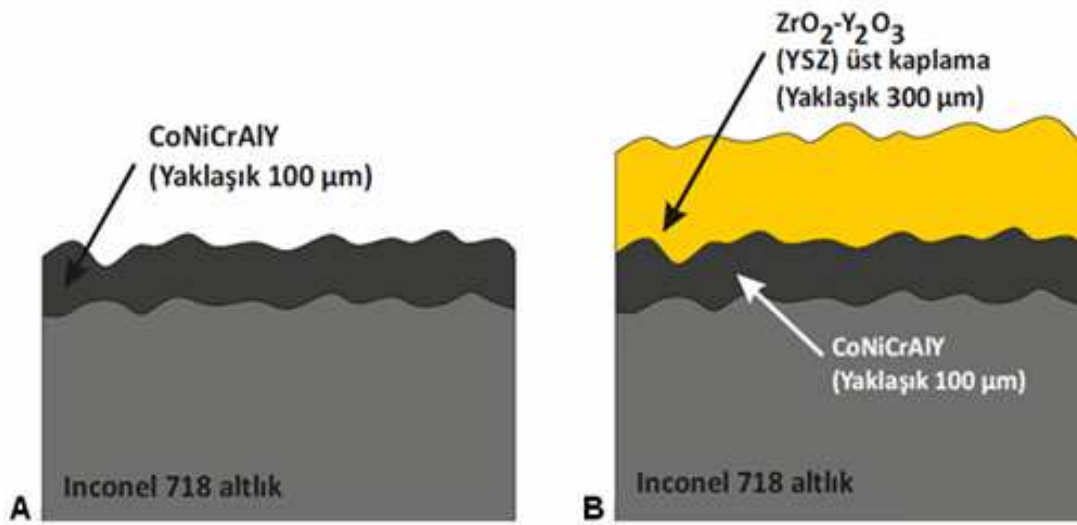
Elementler, % Kimyasal Bileşim								
Ni	Cr	Nb	Mo	Ti	Al	Co	Si	Cu
53.55	18.0	5.31	3.03	0.96	0.56	0.27	0.09	0.06
Mn	C	Ta	P	B	S	Fe		
0.06	0.03	0.01	0.007	0.004	0.001	Kalan		

6.3. Termal Bariyer Kaplamaların Üretilmesi

Inconel 718 süper alaşım altlıkların üzerine yapılan bağ kaplamaların üretilmesinde üç farklı yöntem kullanılmıştır. Kullanılan yöntemler; APS, HVOF, CGDS teknikleridir. Üst kaplamaların üretilmesinde ise sadece APS yöntemi kullanılmıştır.

Kaplama prosesleri öncesi deneysel çalışma numunelerine, yüzeylerin istenmeyen kalıntılardan (yağ, toz, kalıntı metal) temizlenerek belli bir pürüzlük değerine ulaşması ve kaplamanın yapışma mukavemetinin artmasının sağlanması amacıyla kumlama prosesi uygulanmıştır. Kumlama prosedürü olarak, yaklaşık 10 cm'lik mesafeden yüzeye 75°'lik açı yapacak şekilde altlık malzemeler için 2.5 bar, üst kaplama öncesi bağ kaplamalar için 1-1.5 bar değerindeki basınçlı hava yardımı ile Al_2O_3 tozları (60 mesh) püskürtülmüştür. Kaplama proseslerinin sağlıklı olarak yürütülebilmesi için, yüzey pürüzlülük ölçüm işlemi sonrasında ve kaplama proseslerinden önce numune yüzeyleri etil alkol içerisinde ultrasonik temizleme yöntemi ile temizlenerek kaplama proseslerine hazır hale getirilmiştir.

Kaplama prosesinde kullanılacak her bir numune grubundan referans numuneler alınarak, numunelerin belirli noktaları kalıcı kalem ile işaretleme yapıldıktan sonra yüzey kalınlıkları μm olarak ölçülmüş ve kaplama prosesindeki ortalama kalınlık değişimleri saptanmıştır. Kaplama sprej koşulları, literatürde yayınlanan bu alandaki çalışmalar incelenerek, sprej ekipmanı ve toz üreticisi tarafından sağlanan standart koşullar olarak belirtilen referanslar ve üniversite termal sprej araştırma grubunun bu alandaki deneyimleri dikkate alınarak belirlenmiştir. Kaplama sprej proseslerinde kullanılan numunelerin bağ ve üst kaplama tozu ve kalınlıkları yaklaşık olarak sırasıyla 100 μm kalınlığa sahip CoNiCrAlY içerikli bağ ve 300 μm kalınlığa sahip $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ seramik üst kaplamadan oluşmaktadır. Oksidasyon ve termal çevrim/şok deneylerinde kullanılan TBC'lerin altlık ve kaplama tabakalarına ait şematik gösterim ile bağ ve üst kaplamaların üretilmesinde kullanılan sprej tabancası ve toz özellikleri Şekil 6.6 ve Tablo 6.4' de verilmektedir.



Şekil 6.6. Oksidasyon ve termal şok çalışmalarında kullanılan TBC'lerin şematik gösterimi; a. Altlık ve bağ kaplamaya sahip olan kaplama sistemi, b. Altlık, bağ ve seramik üst kaplamaya sahip olan TBC sistemi [176].

Tablo 6.4. Bağ ve üst kaplamalara ait sprej tabancası ve toz özellikleri

Kaplama Türü	Sprej Tabancası		Toz malzeme özellikleri	
	Yöntem	Üretici	Toz üreticisi	Nominal partikül boyutu
Bağ kaplama	APS	F6-GTV Germany	CoNiCrAlY, Amdry 9951, (Sulzer Metco)	5-37 µm
	HVOF	K2-GTV Germany		
	CGDS	Plasma Giken PCS, Japan		
Üst kaplama	APS	F6-GTV Germany	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃ , 92/8, (GTV)	-45+20 µm

6.3.1. Bağ ve üst kaplamaların üretilmesine ait sprej parametreleri

APS, HVOF ve CGDS teknikleriyle üretilen bağ kaplamaların ve APS tekniğiyle üretilen üst seramik kaplamaların üretilmesinde kullanılan kaplama üretim parametreleri Tablo 6.5’de verilmiştir.

Tablo 6.5. Bağ ve üst kaplama üretiminde kullanılan proses parametreleri

APS-Bağ kaplama			
Ark akımı	Elektriksel güç	Argon akış oranı	Hidrojen akış oranı
600 A	40 kW	65 slpm	14 slpm
Toz besleme oranı	Kaplama mesafesi		
30 g/min	140 mm		
HVOF-Bağ kaplama			
Yanma gazları	Toz taşıyıcı gaz	Toz besleme oranı	Kaplama mesafesi
O ₂ (880 slpm) ve Kerosen (25 l/h)	Argon (15 slpm)	50 g/min	330 mm
Toz besleme gaz akışı			
12 slpm			
CGDS-Bağ kaplama			
Sprej basıncı	Gaz sıcaklığı	Çalışma gazı	Kaplama mesafesi
3 Mpa / 30 bar	600 °C	Helyum (1000 slpm)	15 mm
Tabanca hızı			
20 mm/sn			
APS-Üst kaplama			
Ark akımı	Ark voltajı	Elektriksel güç	Argon akış oranı
630 A	65 V	40 kW	44 slpm
Hidrojen akış oranı	Toz besleme oranı	Kaplama mesafesi	
13 slpm	25 g/min	90 mm	

6.4. Yüzey Pürüzlülüğü Ölçümleri

Kumlama sonrası altlık malzeme, bağ ve üst kaplamalara ait yapılan yüzey pürüzlülük ölçüm değerleri DIN EN ISO 3274 normuna göre, contact stylus instrument Hommelwerke marka cihaz kullanılarak, standart gereğince her bir numunenin üzerinde 5 ila 10 arasında değişen farklı noktalarından ölçüm yapılarak ortalama yüzey pürüzlük değerleri elde edilmiştir.

6.4.1. Altlık ve kaplamaların yüzey pürüzlülük ölçümleri

Tablo 6.6’da kumlama sonrası altlık malzeme, bağ ve üst kaplamalara ait ortalama yüzey pürüzlülük değerleri verilmektedir.

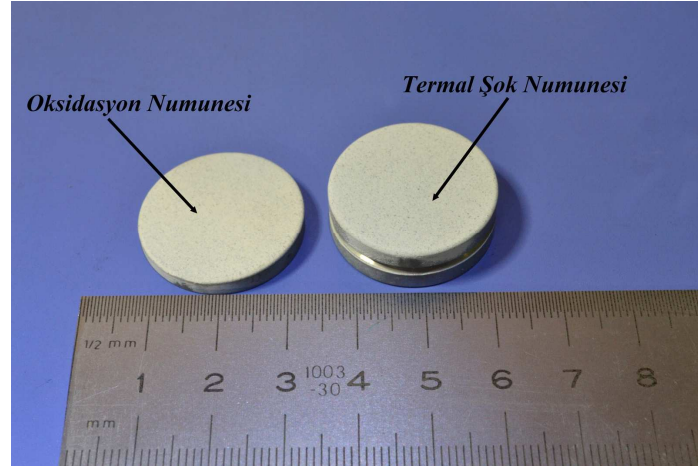
Tablo 6.6. Deneysel numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri

Malzeme ve Kaplamalar	R_a (μm)	R_z (μm)
Inconel 718 (Kumlama yapılmış)	5.38	33.26
APS- Bağ kaplama	7.34	48.32
APS-Üst kaplama	5.15	35.21
Inconel 718 (Kumlama yapılmış)	5.53	37.40
HVOF- Bağ kaplama	5.44	34.58
APS-Üst kaplama	4.96	34.53
Inconel 718 (Kumlama yapılmış)	3.28	22.25
CGDS - Bağ kaplama	9.22	62.63
APS-Üst kaplama	5.34	34.81

6.5. Termal Bariyer Kaplamaların Karakterizasyonu

Oksidasyon ve termal çevrim/şok deneylerinde kullanılan TBC numunelerine ait kaplama sonrası görüntüler Şekil 6.7’de gösterilmektedir. Bağ ve üst kaplamaları üretilen TBC numunelerinin mikroyapısal incelemelerine, numunelerin hassas kesme cihazında kesilmesi ile başlanmıştır.

Otomatik kesme makinesiyle kesilerek hazırlanan numuneler daha sonra iletken parçacıklar içeren fenolik bir toz (Polyfast) bileşik kullanılarak 180° sıcaklık ve 25 kN kuvvet altında sıcak preslenerek kalıplanmıştır. Oksidasyon sonrasında kullanılan deneysel çalışma numunelerinde ise, numune yüzeylerinin testler sonrası hassas olmaları sebebiyle soğuk kalıplama yöntemi uygulanmıştır. Kalıplanan numunelerin zımparalama ve parlatma işlemleri TegraForce-5 cihazında gerçekleştirilmiştir.

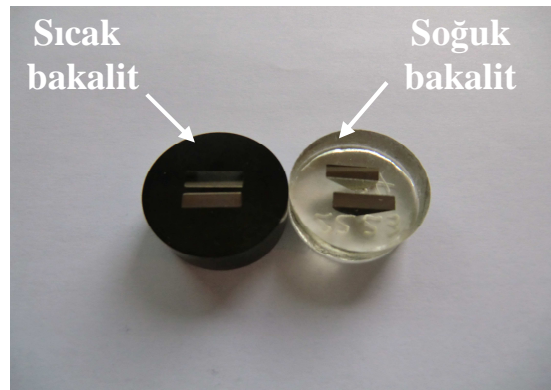


Şekil 6.7. Deneysel çalışmalarda kullanılan kaplanmış oksidasyon ve termal çevrim/şok test numuneleri (yiv açılmış)

SEM ile yapılacak incelemeler için ilk önce numuneler sırasıyla 120, 220, 600 ve 1200 (mesh) numaralı diskler ile zımparalanmış, daha sonra sırasıyla 6-3-1 µm boyutlarındaki elmas aşındırıcı içeren solüsyonlar ile parlatılmış ve numuneler mikroskop incelemeleri için hazır hale getirilmiştir. Metalografik numune hazırlama parametreleri Tablo 6.7'de, bakalite alınmış numuneler ise Şekil 6.8'de görülmektedir. SEM incelemesi öncesi numuneler, elektriksel iletkenlik sağlanması amacıyla karbonla kaplanmış ve fırın ortamında yaklaşık 100 °C sıcaklık ve 2-3 saatlik süre periyodunda tutularak, bünye içerisindeki fiziksel bağlı suyun gittiğinden emin olunarak SEM incelemeleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 6.7. Zımparalama ve parlatmada kullanılan parametreler

Zımparalama Aşaması				
Zımpara (mesh)	Basınç (N/mm ²)	Hız (rpm)	Süre (saniye)	Su kullanımı
120	20	300	180	+
220				
600				
1200				
Parlatma Aşaması				
Kumaş Türü	Elmas Boyutu	Basınç (N/mm ²)	Hız (rpm)	Su kullanımı
Pan	6 µm	20	200	-
Mol	3 µm			
Nap	1 µm			



Şekil 6.8. Mikroyapısal karakterizasyon çalışmalarında kullanılan, zımparalama ve parlatma işlemleri tamamlanmış olan sırasıyla; sıcak ve soğuk bakalite alınmış karakterizasyon numuneleri

Kaplamalara ait karakterizasyon işlemleri; CuK α radyasyonu kullanılarak Siemens D5000 ve Rigaku D/max-200/PC marka X ışını difraktometresi (XRD), JSM-6060 JROL, TESCAN ve LEO 440 markalarında taramalı elektron mikroskopları (SEM), Olympus GX51 marka optik mikroskop, Zeiss StereoV12 marka stereo mikroskop, Olympus a4i ve Lucia marka yazılıma sahip görüntü analiz programları, Future Tech FM-700 marka mikrosertlik cihazı ve Fischer-Cripps-IBIS marka nanoindentasyon sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

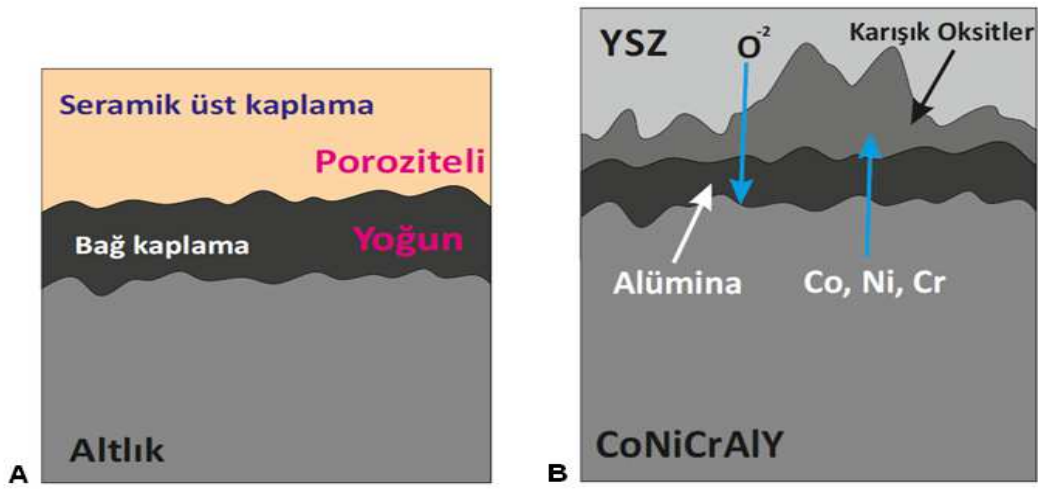
6.6. Termal Bariyer Kaplamaların Mekanik Özellikleri

Altlık malzeme ve kaplamalara ait mikrosertlik ölçümleri DIN EN ISO 4516 normuna göre Duramin marka test cihazında yapılmıştır. Ölçümler, Vickers batıcı uçla 15 saniye süre ile 100 g ağırlıkta gerçekleştirilmiştir. Farklı bağ kaplama prosesleriyle üretilen termal bariyer kaplamaların bağ/üst kaplama ara yüzey yapışma mukavemetleri DIN EN 582 normuna göre Heckert FP-100 test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapışma mukavemeti testlerinde 25x25x50 mm ölçülere sahip disk şeklindeki standart test numuneleri kullanılmıştır. Kaplama yapışma test numunesine karşılık olarak kaplama yapılmamış Al_2O_3 püskürtülerek kumlanmış yüzeye sahip aynı ölçüdeki test numunesi HTK ultra bond 100 marka bir yapıştırıcı ile uygun aparatlar içerisinde yapıştırılmıştır. Daha sonra Memmert marka bir etüv fırını içerisinde 150 °C sıcaklık ve 90 dakika süre ile yapışma mukavemeti test numuneleri bekletilmiştir. Fırından alınan numuneler Heckert FP-100 marka çekme test cihazında, 10 mm/dk hız aralığında her bir kaplama sistemi için en az 3 kez tekrarlanmak suretiyle kaplamaların yapışma mukavemeti belirlenmiştir.

APS, HVOF ve CGDS yöntemleri ile üretilen CoNiCrAlY bağ ve APS yöntemi ile üretilen YSZ üst kaplamaya sahip TBC'lerin elastik modül değerleri nanoindentasyon metoduyla belirlenmiştir. İndentasyon için Fischer-Cripps, IBIS marka nanoindentasyon cihazı ile standart elmas Berkovich uç kullanılmıştır. Nanoindentasyon testleri, numunelerin zımparalanmış ve parlatılmış kesitleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. Her bir tabakadan ara yüzeye paralel 10 adet indentasyon ölçümü yapılmıştır. İndentasyonlar arasında etkileşim olmaması için her bir ölçüm noktasından itibaren aralıklı olarak 25 μ m'lik boşluk bırakılmıştır. Kaplamalara Berkovich ucun batacağı noktalar optik mikroskopla belirlenmiş ve mümkün olduğunca tabakaların sınır noktalarından kaçınılmıştır. Ayrıca ucun batacağı noktaların belirgin şekilde görülen oksit ve porozitelere denk gelmemesine özen gösterilmiştir. Testlerde uygulanan maksimum yük 100 mN ve maksimum yükte tutma süresi 10 sn'dir. Kaplamaların elastik modül değerlerinin elde edilmesinde, her bir izin yükleme boşaltma eğrilerinden faydalanılmıştır.

6.7. Termal Bariyer Kaplamaların İzotermal Oksidasyon Davranışları

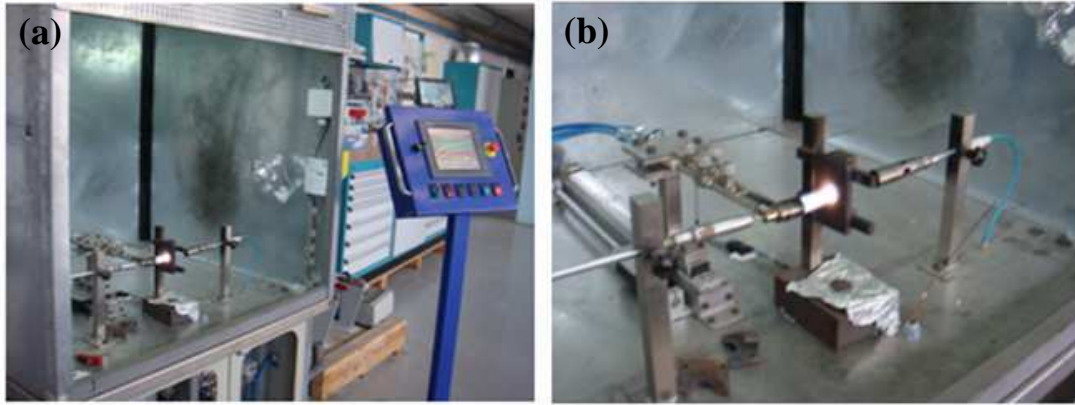
Üretilen kaplamaların izotermal oksidasyon davranışları Nabetherm marka yüksek sıcaklık fırınında 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda ve 8, 24, 50 ve 100 saatlik sürelerde atmosferik şartlarda gerçekleştirilmiştir. TBC kaplamaların oksidasyon testlerinde; oksidasyonun oluşumunu belirten şematik resim Şekil 6.9’da gösterilmektedir.



Şekil 6.9. Oksidasyon çalışmalarında kullanılan TBC'lerin oksidasyonuna ait şematik gösterim; a. Altlık, bağ ve üst kaplama yapısını gösterir TBC sistemi, b. Oksidasyon esnasında oksijen penetrasyonu ile oluşan alümina ve karışık oksitlerden oluşan TGO yapısını gösteren TBC sistemi [176].

6.8. Termal Bariyer Kaplamaların Termal Çevrim/Şok Davranışları

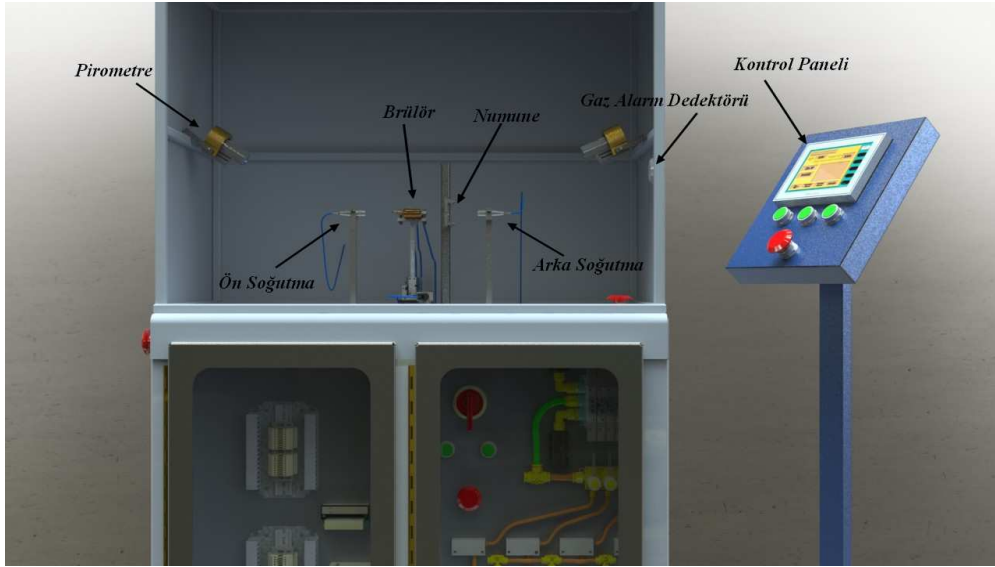
Inconel 718 altlık malzeme üzerine, farklı termal spreycaplama yöntemleri kullanılarak üretilen metalik bir bağ kaplama ve seramik üst kaplamaya sahip TBC sistemlerinin termal şok testleri, Sakarya Üniversitesi Termal Sprey Araştırma ve Uygulama merkezinde bulunan özel test düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan PLC kontrollü termal şok deney düzeneği Şekil 6.10’da verilmektedir.



Şekil 6.10. Deneysel çalışmalarda kullanılan termal şok test ünitesi ekipmanı; a. çalışma sisteminin görünümü, b. termal şok testi esnasındaki, ısıtma rejimine ait gösterim

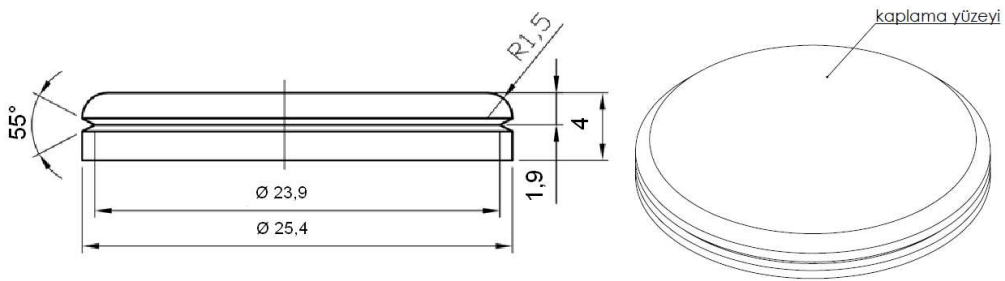
TBC'lerin termal çevrim/şok testleri sonrasında TGO oluşum ve büyüme davranışları incelenmiş ve yüksek sıcaklık fırın oksidasyon test sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Termal çevrim/şok testleri tam bir karşılaştırma yapılabilmesi ve TGO oluşum ve büyümesinin net bir şekilde ortaya koyulabilmesi amacıyla 1200 °C sıcaklıkta, oksidasyon testlerine eşit sürelerde gerçekleştirilmiştir. Farklı yöntemlerle üretilen TBC'lerin termal çevrim/şok deneyleri sonrası; mikroyapısal karakterizasyonları ve mekanik deneyleri yapılarak, özellikleri belirlenmiş ve birbirleriyle karşılaştırmaları yapılmıştır. TGO oluşum ve büyüme yapısı, karakterizasyon (SEM, EDX-elementel haritalama, stereo mikroskop, XRD, sertlik, nanoindentasyon) teknikleri ile incelenip açıklanmaya çalışılmıştır.

Dairesel geometrideki termal şok numuneleri, propan ve oksijenin beraber kullanıldığı bir brülör vasıtasıyla, periyodik olarak ısıtılıp sonrasında basınçlı hava ile soğutulmuştur. Numune yüzeyi brülör alevi tam numunenin ortasına gelecek şekilde merkezlenmiş ve numunenin çok hızlı bir şekilde ısıtılması sağlanmıştır. TBC kaplanmış numunenin yüzey ve altlık malzemesinin sıcaklığı, önden bir pirometre ve termal kamera yardımı ile ölçülmüştür. Deneysel çalışmalarda kullanılan termal şok deney düzeneğine ait ayrıntılı şematik gösterim Şekil 6.11'de verilmektedir.



Şekil 6.11. Termal şok test cihazı ekipmanına ait ayrıntılı şematik gösterim

Termal çevrim/şok testlerinde kullanılan numune geometrisi ve sırasıyla altlık malzeme, bağ ve üst kaplamaları yapılmış numunelere ait gösterimler Şekil 6.12 ve Şekil 6.13'de verilmektedir.



Şekil 6.12. Termal çevrim/şok çalışmalarında kullanılan numune geometrisi

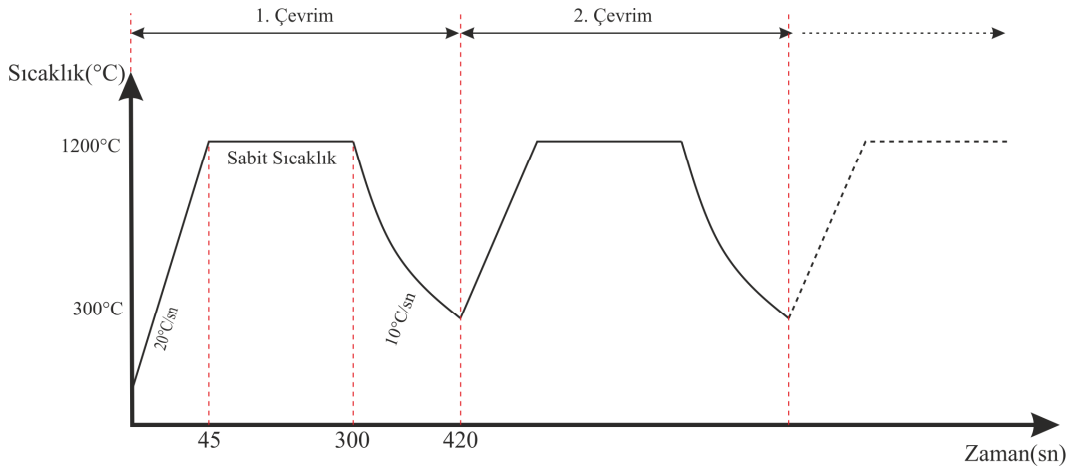


Şekil 6.13. Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin makroyapı görüntüleri; a. kaplama prosesi öncesi, b. bağ kaplama üretimi sonrası, c. üst kaplama üretimi sonrası

Özellikle havacılık gaz türbin motorlarındaki, türbin bıçakları gibi TBC uygulaması içeren sıcak bölge parçalarının gerçek servis koşullarını yansıtabilmek için yapılan termal çevrim/şok testleri, uygulama olarak 3 aşamalı şekilde gerçekleştirilmektedir. Birinci aşamada TBC uygulaması içeren parça, kaplama ön yüzeyinde hedeflenen sıcaklığa ulaşılan kadar ısıtılır. İkinci aşamada, ulaşılan hedef sıcaklıkta belirlenen süre zarfında bekleme yapılması sağlanır. Üçüncü ve son aşamada ise bekleme süresi sonrası numunenin sıkıştırılmış hava ile soğutulması, sıcaklığın düşürülmesi esas alınmaktadır. Termal çevrim/şok çalışmalarında, farklı termal spreyci kaplama yöntemleriyle üretilen TBC'lerin TGO oluşum ve büyüme davranışlarının izotermal oksidasyon testlerine paralel olarak götürülebilmesi ve iki proses arasında tam bir karşılaştırma yapılabilmesi için benzer şartların yansıtılması amaçlanmıştır. TBC'lerde sadece döngüsel gerilmeler oluşturmanın yanında aynı zamanda bağ kaplamanın oksidasyonu sonucunda oluşan TGO yapısı ve büyüme davranışlarının incelenmesi de hedeflenmiştir. Bu kapsamda, TBC deney numuneleri 100 saatlik süreç baz alınarak, kaplama ön yüzeyinde hedeflenen 1200°C'ye ulaşıldıktan sonra bu sıcaklıkta 3 farklı ısıtma ve sonrasında uygulanan soğutma rejimine tabi tutulmuştur. Isıtma/soğutma rejimleri yavaş, orta ve hızlı çevrim döngüleri seçilerek uygulanmıştır. TGO oluşumu, büyümesi ve seramik/bağ kaplama ara yüzeyinde gerilme oluşumu amacıyla 5 dakikalık ısıtma ve 2 dakikalık soğutma rejim sürelerinde, TBC kaplama sisteminde yavaş ısıtma rejimi uygulanmıştır. Yavaş ısıtma rejimi sonrasında 80 saniyelik ısıtma ve 80 saniyelik soğutma rejim sürelerinde TBC'ler üzerinde ısıl gradyan oluşum ve ısıtma çevrim döngülerinin frekansı artırılarak orta ısıtma rejimi uygulanmıştır.

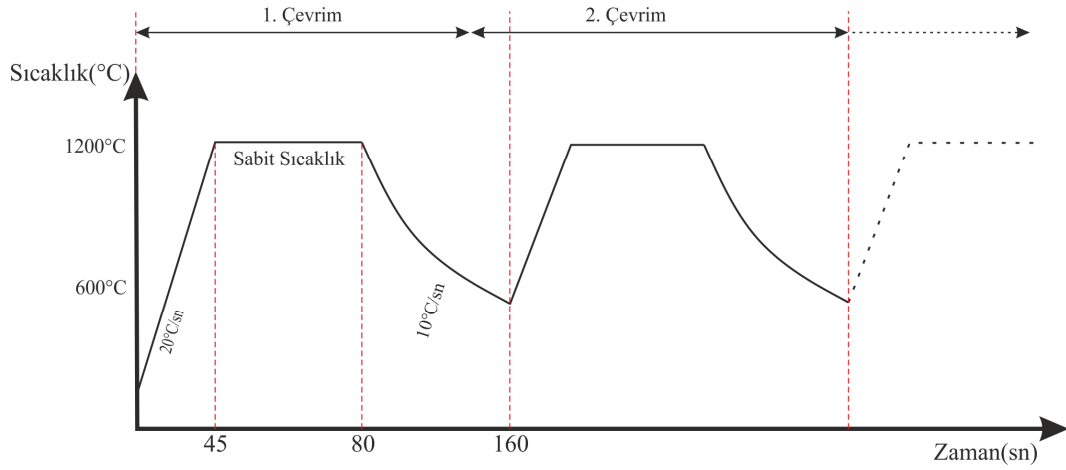
TBC'lere uygulanan son ısıtma/soğutma rejiminde ise ısıtma çevrim döngüleri artırılarak, JETS testi koşulları canlandırılmaya çalışılmıştır. Böylelikle TBC yüzeyleri boyunca geniş bir ısıl gradyanı oluşumu sağlanarak, ara yüzeyde termomekanik gerilmelerin meydana gelmesi amaçlanmıştır. Hızlı ısıtma/soğutma rejimi 45 saniyelik ısıtma ve 30 saniyelik soğutma rejim sürelerinde uygulanmıştır. Bu testte seramik tabaka içindeki yüksek sıcaklık gradyanı oluşumu sebebiyle, TBC/bağ kaplama ara yüzeyinde çok az bir oranda oksitlenme gerçekleşmektedir.

Literatürde yapılan bir çalışmada da ısıtma çevrim döngüsü ve oluşan sıcaklık gradyanı ile birlikte TBC'ler de artan oranda gerilmelerin oluşum gösterdiği ve bozunma oluşumlarının meydana geldiği rapor edilmiştir [160]. TBC sistemlerine uygulanan termal çevrim/şok testleri esnasındaki zamana bağlı sıcaklık değişimlerinin gösterimleri sırasıyla; Şekil 6.14, Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da verilmektedir.

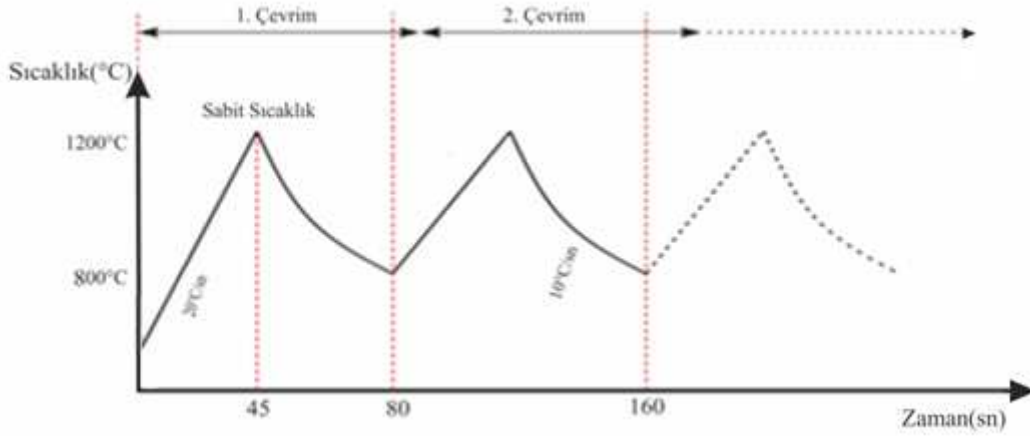


Şekil 6.14. Termal çevrim/şok testi esnasında kullanılan 1. rejim sıcaklık-zaman değişim grafiği

Isıtma ve soğutma rejimleri sırasıyla; 300/120 saniye, 80/80 saniye ve 45/35 saniyelik süreçlerden oluşmaktadır. Isıtma sırasında, test numunelerinin arka yüzeyi, numunenin üzerinde kontrollü bir sıcaklık gradyanı elde etmek amacıyla yüksek debide hava ile soğutulmuştur. Bu sayede, altlığın sıcaklığı uygulanan 3 farklı rejimde, ısıtma-soğutma döngüsüne bağlı şekilde sabitlenmiş olarak tutulmuştur. Isıtma işlemi bittikten sonra yakıcı gaz otomatik olarak kaplama yüzeyinden uzaklaştırılarak numune sıkıştırılmış havayla birlikte uygulanan rejime bağlı olarak, farklı süreçler boyunca her iki yönden soğutulularak bir çevrim tamamlanmıştır. Sonrasındaki çevrimlere, uygulanan ısıtma ve soğutma rejimlerine göre devam edilmiştir.



Şekil 6.15. Termal çevrim/şok testi esnasında kullanılan 2. rejim sıcaklık-zaman değişim grafiği



Şekil 6.16. Termal çevrim/şok testi esnasında kullanılan 3. rejim sıcaklık-zaman değişim grafiği

Üretilen kaplamaların termal çevrim/ şok deneylerinin uygulandığı ısıtma/soğutma rejim süreçleri Tablo 6.8'de verilmektedir. APS ve HVOF yöntemleri ile üretilmiş bağ kaplamalı TBC sistemleri yaklaşık olarak 5000 çevrim/100 saat'lik termal çevrim/şok testine tabi tutulmuştur. CGDS yöntemi ile üretilmiş bağ kaplamalı TBC sistemi ise yaklaşık olarak; 1350 çevrim/61 saat sonunda üst kaplamanın bağ kaplama yüzeyi üzerinden tamamiyle kalkması sonucunda hasara uğramasından dolayı son ısıtma/soğutma rejimine tabi tutulamamıştır.

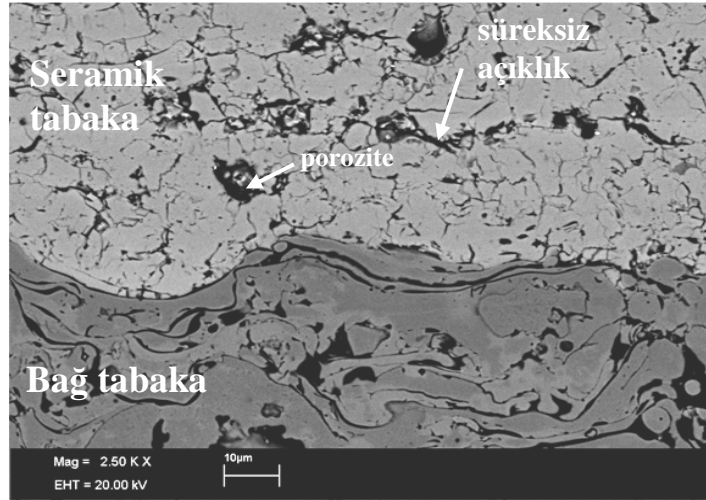
Tablo 6.8. TBC'lere uygulanan termal çevrim/şok rejim süreçleri

Sıcaklık/1200 °C	APS+APS	HVOF+APS	CGDS+APS
500 çevrim * 5 dk	2500 dk	2500 dk	2500 dk
1000 çevrim * 1.33 dk	1330 dk	1330 dk	850 çevrim/ 1130 dk
3500 çevrim * 0.75 dk	2625 dk	2175 dk	-
Toplam işlem süresi	100 saat	100 saat	61 saat

BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

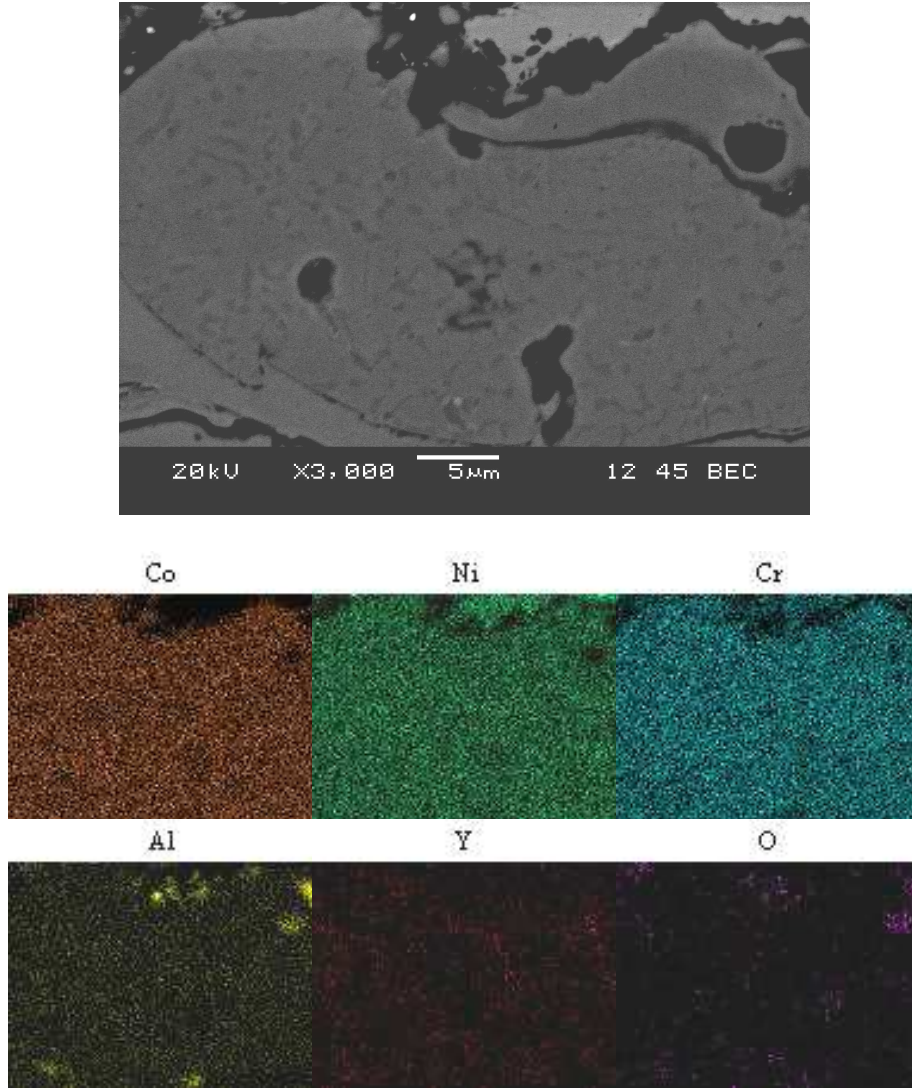
7.1. Termal Bariyer Kaplamaların Mikroyapısal Karakterizasyonu

Bağ ve üst kaplamaları APS tekniğiyle üretilen TBC'lere ait kaplama ara yüzey SEM görüntüsü Şekil 7.1'de verilmiştir. APS tekniğiyle üretilen TBC yapısı, şekilden de görüldüğü üzere proses üretim koşullarından kaynaklanan yüksek porozite içeriğine sahip olup, çatlak, oksit ve benzeri birçok hatalı oluşum yapısını da içerisinde barındırmaktadır.



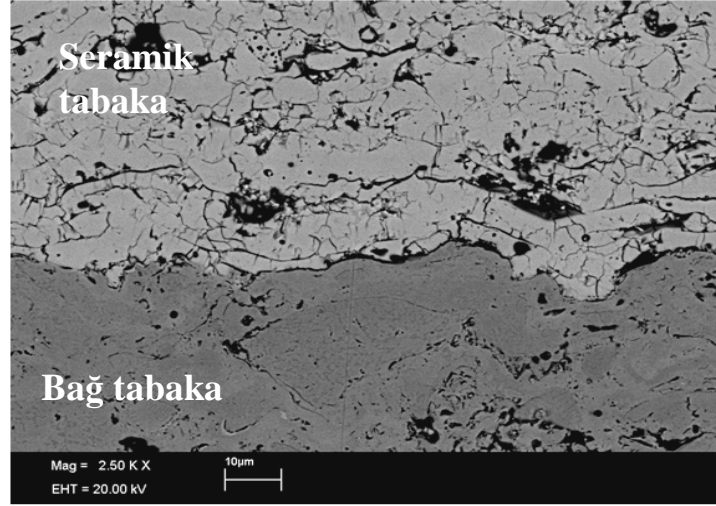
Şekil 7.1. APS tekniğiyle üretilen TBC'ye ait ara yüzey mikroyapısı

Şekilde porozite içeren alanlar koyu siyah renkte, oksit oluşum yapıları ise gri renk tonunda görülmektedir. Şekil 7.2'de APS bağ kaplama sistemine ait SEM mikroyapısı ve bu alandaki elementlerin dağılımı gösterilmiştir. Bağ kaplama mikroyapısında prosesin üretiminden kaynaklanan oksit içerikli yapı görülmektedir.

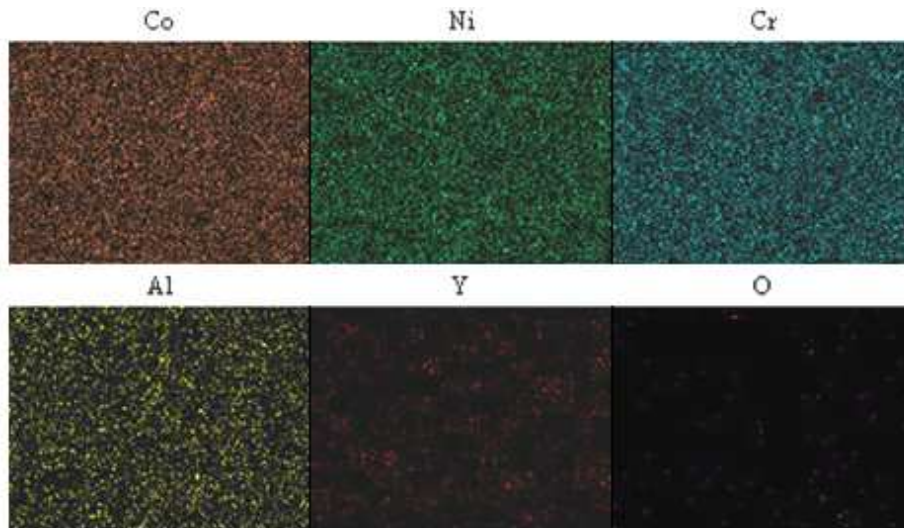
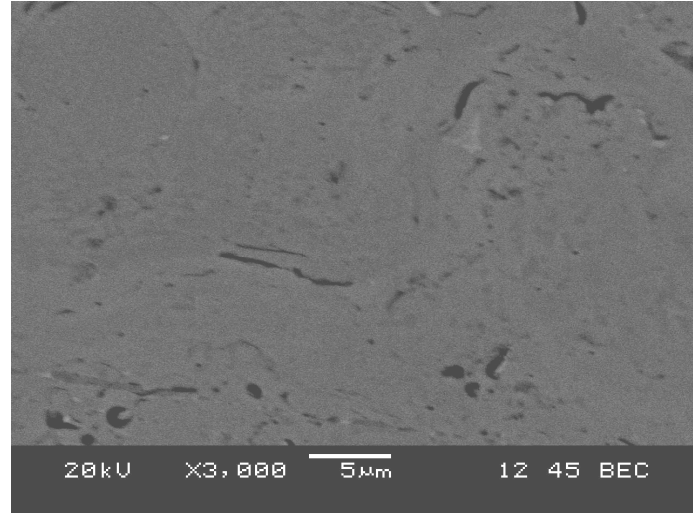


Şekil 7.2. APS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya ait elementel analiz görüntüsü

Bağ kaplaması HVOF ve üst kaplamaları APS tekniğiyle üretilen TBC'lere ait kaplama ara yüzey SEM görüntüsü Şekil 7.3'de verilmiştir. HVOF tekniğiyle üretilen bağ tabakası, tercih edilen bir kaplama yapısına sahiptir. Gözle görülür minimum oranda hata içeriğine (porozite) sahip olmakla birlikte, kaplama ara yüzeyi oldukça düz ve temizdir. APS tekniğiyle üretilen TBC yapısına göre çatlak ve diğer oluşum yapıları oldukça düşük düzeydedir. Şekil 7.4'de HVOF bağ kaplama sistemine ait SEM mikroyapısı ve bu alandaki elementlerin dağılımı gösterilmiştir. HVOF bağ kaplama yapısı yoğun içerikte olup, oksit ve porozite içeriği minimum düzeydedir.

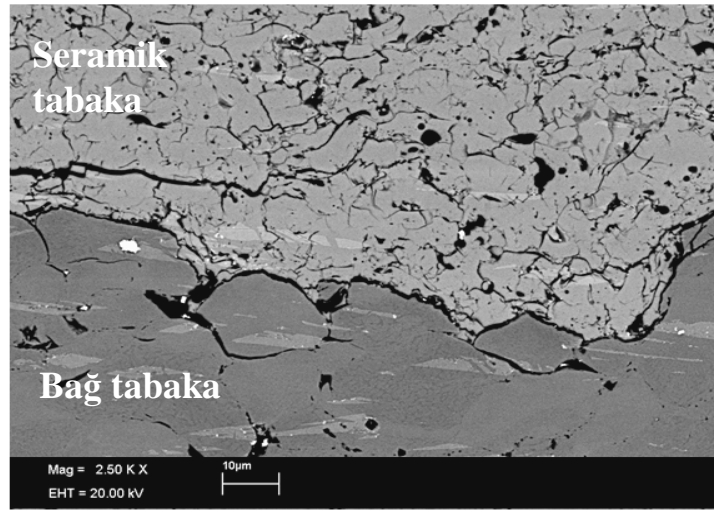


Şekil 7.3. HVOF tekniğiyle üretilen TBC'ye ait ara yüzey mikroyapısı



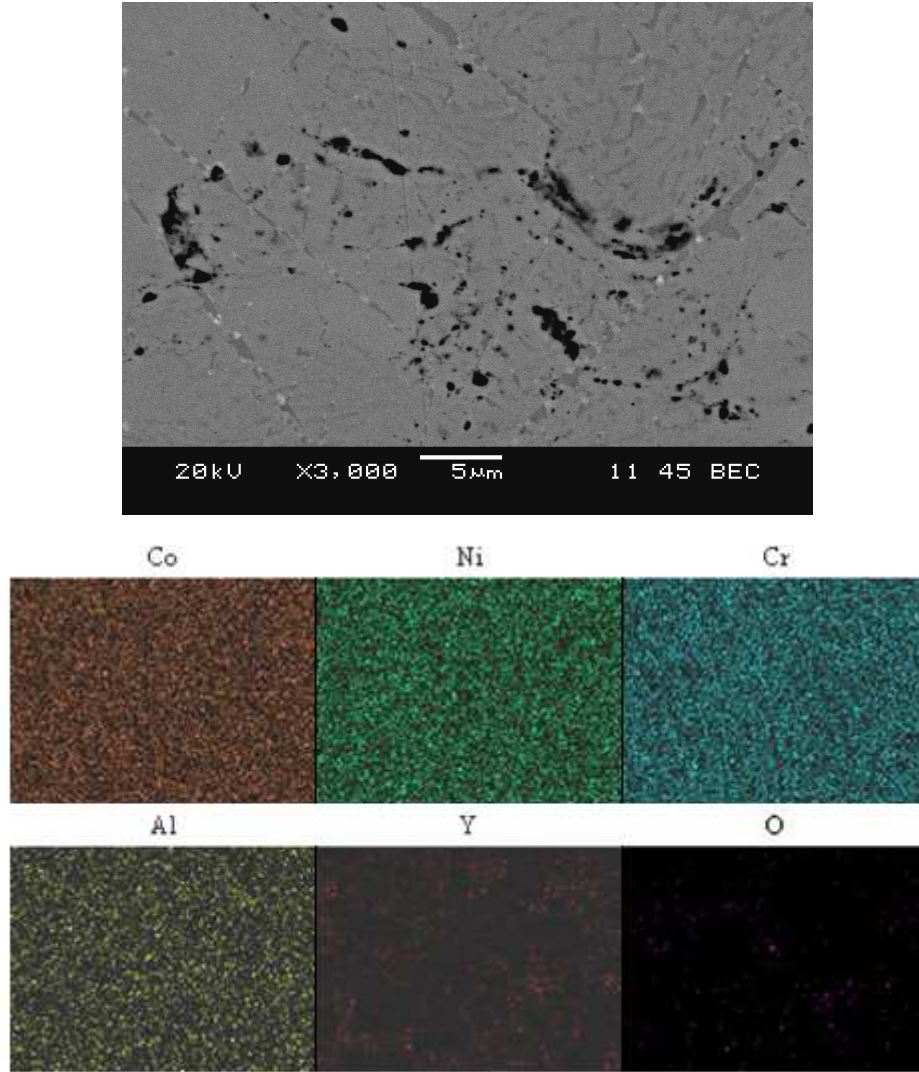
Şekil 7.4. HVOF tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya ait elementel analiz görüntüsü

Bağ kaplaması CGDS ve üst kaplamaları APS tekniğiyle üretilen TBC'lere ait kaplama ara yüzey SEM görüntüsü Şekil 7.5'de verilmiştir. CGDS tekniğiyle üretilen bağ tabakası yapısının, gözle görülür biçimde boşluk ve porozite içerdiği görülmektedir. Bağ kaplama yapısında bu boşluk ve gözeneklerin bulunması, biriktirme esnasında birbirine çarpan partiküllerin yetersiz bölgesel plastik deformasyona uğraması ve bu durumun iki bitişik partikül arasında küçük boşlukların oluşumuna sebep olmasından kaynaklanmaktadır. Benzer bir durum, CoNiCrAlY içerikli bağ kaplama üretiminde CGDS tekniğinin kullanıldığı bir çalışmada da gözlenmiştir [42].



Şekil 7.5. CGDS tekniğiyle üretilen TBC'ye ait ara yüzey mikroyapısı

Şekil 7.6'da CGDS bağ kaplama sistemine ait SEM mikroyapısı ve bu alandaki elementlerin dağılımı gösterilmiştir. Bağ kaplama yapısından kaplamanın yoğun ve düşük porozite içeriğine sahip olduğu görülmekte olup, aynı zamanda yapı içerisindeki Al elementinin üniform olarak dağıldığı görülmektedir. Tablo 7.1'de TBC sistemlerinin üretilmesinde kullanılan, farklı bağ kaplamalara ait Al konsantrasyonlarını elementel yüzde olarak gösteren, SEM/EDS yarı nicel analiz sonuçları verilmektedir.



Şekil 7.6. CGDS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya ait elementel analiz görüntüsü

Tablo 7.1. Bağ kaplamalardaki Al konsantrasyon içerikleri (%)

Kaplama Sistemi	Al konsantrasyonu (elementel %)
APS-CoNiCrAlY	8.02
HVOF-CoNiCrAlY	9.32
CGDS- CoNiCrAlY	8.80

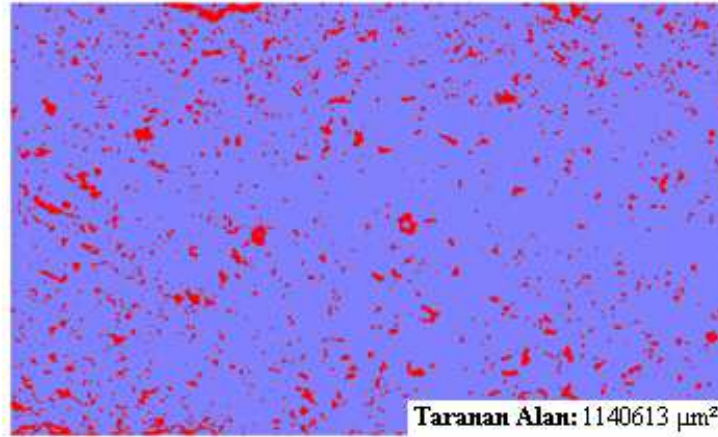
Tablo 7.1'den de görüldüğü üzere APS-CoNiCrAlY bağ kaplamaların Al konsantrasyonu HVOF ve CGDS yöntemleri ile üretilen bağ kaplamalara göre daha düşüktür.

APS tekniği kullanılarak üretilen kaplamalar, üretim prosesinden kaynaklanan porozite ve oksit içeriğine sahiptir. Bu durum atmosfere açık olarak gerçekleştirilen biriktirme koşullarından kaynaklanmaktadır. HVOF tekniğiyle üretilen kaplamalar ise yoğun ve üniform yapıları sebebiyle, tercih edilen bir kaplama yapısına sahiptir. CGDS tekniği kullanılarak üretilen kaplamalarda da HVOF kaplamalardaki gibi yoğun bir yapı bulunmaktadır. Çünkü bu yöntemde biriktirme toz partiküllerin erimesi şeklinde değil plastik deformasyonu ile gerçekleşmekte ve ayrıca işlemin düşük sıcaklıkta yapılması sonucunda APS kaplamalara göre daha düşük düzeyde oksit ve porozite içeriği elde edilmektedir.

Tüm bu belirtilen durumlar ve yukarıda verilen kaplamalara ait mikroyapı ve elementel analiz görüntüleri değerlendirildiğinde HVOF ve CGDS teknikleriyle üretilen bağ kaplama yapılarındaki Al konsantrasyonunun APS tekniğiyle üretilen kaplamalara oranla daha yüksek seviyede olmasının sebebi anlaşılmış olur. HVOF ve CGDS teknikleriyle üretilen kaplamaların BC/TC ara yüzeylerinde ki oksit içerikleri APS tekniğiyle üretilen TBC sistemindeki BC/TC ara yüzeyine oranla minimum seviyededir. (Bkz. Şekil 7.1-7.6) CGDS tekniğiyle üretilen TBC'lerin bağ kaplama yapısında, gözle görülür oranda porozite ve boşluk içerikleri bulunmaktadır. (Bkz. Şekil 7.5) Bağ kaplama yapısındaki bu boşluk ve gözenekler, biriktirme esnasında birbirine çarpan partiküllerin yeterli bölgesel plastik deformasyona uğramadığını ve bu durumun da iki bitişik partikül arasında küçük boşlukların oluşumuna sebep olmasından kaynaklandığını göstermektedir. Yukarıda özetlenen kaplama özelliklerine benzer oluşum yapıları, daha önce yapılan bazı diğer çalışmalarda da elde edilmiştir [42,121].

7.1.1. Kaplamaların porozite içerikleri

TBC'lerin bağ ve üst kaplamalarına ait porozite ölçümleri, her bir kaplama tabakasından 10 adet mikroyapı fotoğrafı alınarak, mikroyapılardaki matris ve porozite yapılarının, görüntü analiz programında tanımlanması sonucunda gerçekleştirilmiştir. Örnek bir porozite tayinini gösteren fotoğraf ile bağ ve üst kaplamalara ait porozite ölçüm sonuçları sırasıyla, Şekil 7.7 ve Tablo 7.2' de gösterilmektedir.



Şekil 7.7. Görüntü analizi ile porozite ölçümü gösterimi

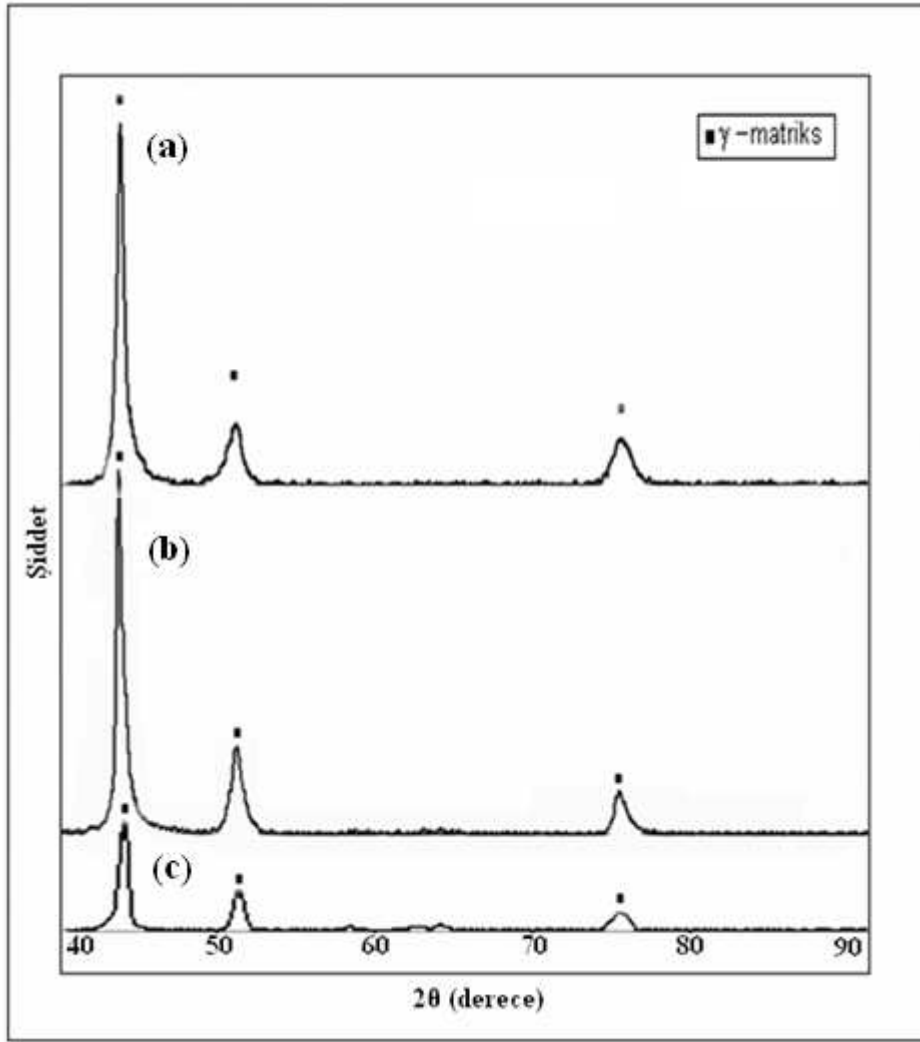
Tablo 7.2. APS, HVOF ve CGDS yöntemleri ile üretilen kaplamalara ait porozite ölçüm sonuçları

Malzeme	Bağ kaplama porozite oranı (%)	Üst kaplama porozite oranı (%)
APS-TBC	8.0 ± 2.0	7.0 ± 0.6
HVOF-TBC	0.8 ± 0.5	6.0 ± 0.7
CGDS-TBC	3.1 ± 1.0	5.3 ± 0.5

Tablo 7.2'den de görüldüğü üzere APS bağ kaplamalar, üretim yönteminden kaynaklanan tipik olarak yüksek porozite içeriğine sahiptir. HVOF bağ kaplamalar, üretim esnasında partiküllerin birbirlerine çok iyi bir şekilde bağlanmaları sebebiyle çok düşük oranda porozite içeriğine sahiptir. CGDS bağ kaplamalar ise yukarıda da belirtildiği üzere biriktirme esnasında birbirine çarpan partiküllerin yetersiz bölgesel plastik deformasyona uğraması ve bu durumun iki bitişik partikül arasında küçük boşluklar oluşumuna sebebiyet vermesi sonucu, belirli bir miktarda porozite içermektedir. Her üç farklı bağ kaplama yöntemiyle üretilen TBC'lere ait seramik üst kaplamalar, üretimlerinde kullanılan APS yönteminin tipik özelliği olarak, yapılarında %5-7 oranları arasında porozite ihtiva etmektedirler.

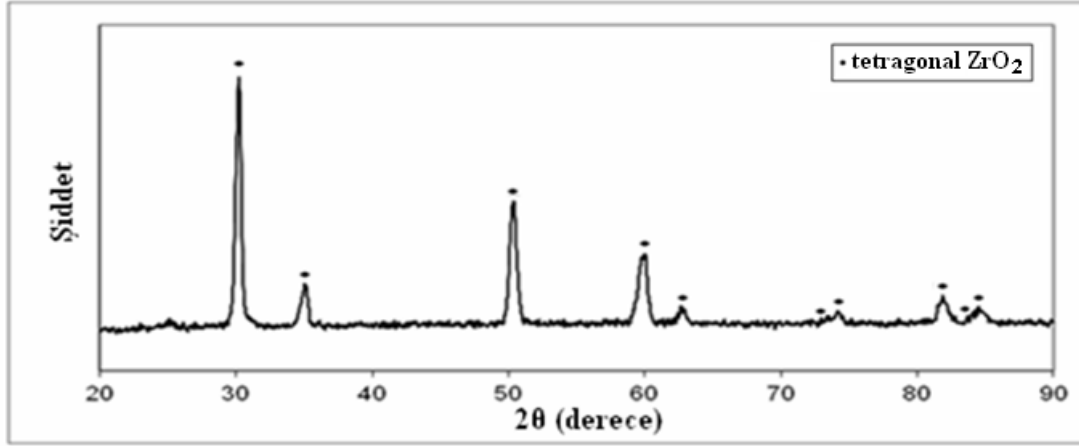
7.2. Bağ ve Üst Kaplamalara Ait XRD Analizleri

APS, HVOF ve CGDS bağ ve üst kaplamalara ait XRD paternleri Şekil 7.8 ve Şekil 7.9'da gösterilmektedir.



Şekil 7.8. CoNiCrAlY içerikli üretilen bağ kaplamalara ait XRD paternleri; a. CGDS, b. HVOF ve c. APS tekniği

Üç farklı yöntem ile üretilen CoNiCrAlY bağ kaplamasının XRD analizlerinde benzer görünüm elde edilmiştir. XRD analizlerinde bağ kaplama tabakasının γ matriks fazından oluştuğu belirlenmiş ve β çökeltilere ait herhangi bir pik her üç yöntem ile üretilen kaplamalarda gözlenmemiştir. YSZ üst kaplamanın XRD analizinde ise üst kaplama tabakasının ZrO_2 fazı içeren tetragonal fazdan oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 7.9).



Şekil 7.9. ZrO_2 -8% Y_2O_3 içerikli üst kaplamalara ait XRD paternleri

7.3. Kaplamaların Mekanik Özellikleri

7.3.1. Kaplamaların mikrosertlik ölçümleri

Altlık malzeme ve kaplamaların Duramin marka test cihazında Vickers uçla 15 saniye süre ile 100 g ağırlıkta ölçülen sertlik ölçüm sonuçları Tablo 7.3’de verilmektedir. Her bir kaplama tabakasından yüzeye paralel olarak ortalama 10 ölçüm yapılarak ve ölçümler arasında etkileşim olmaması için her bir ölçüm noktasından itibaren aralıklı olarak boşluk bırakılarak testler gerçekleştirilmiştir. Inconel 718 süper alaşım altlığa ait sertlik değeri mikrosertlik ölçümü sonucunda 517 ± 20 Hv aralığında bulunmuştur.

Tablo 7.3. APS, HVOF ve CGDS kaplamalara ait mikrosertlik ölçüm sonuçları

Malzeme	Bağ kaplama mikrosertlik (Hv)	Üst kaplama mikrosertlik (Hv)
APS kaplama	350 ± 25	708 ± 40
HVOF kaplama	477 ± 40	728 ± 35
CGDS kaplama	550 ± 60	717 ± 35

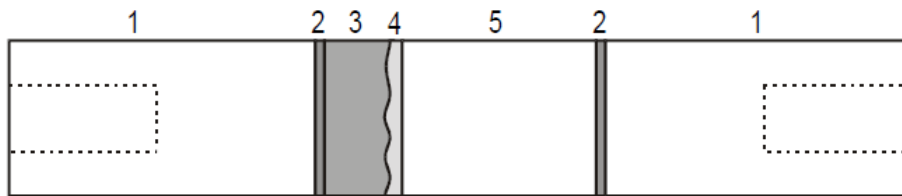
YSZ üst kaplamaların mikrosertlikleri beklendiği gibi birbirine yakın değerlerde elde edilmiştir.

Bu durum üst kaplamaların hepsinin APS yöntemiyle üretilmesinden kaynaklanmakta ve üst kaplama tabakaları çok kalın olduğu için, bağ kaplama çeşidi üst kaplamanın sertliğini değiştirecek bir farklılığa neden olmamaktadır.

CGDS ve HVOF teknikleri kullanılarak üretilen bağ kaplamaların, APS tekniği kullanılarak üretilen bağ kaplamaya oranla çok daha sert olduğu görülmektedir. HVOF ve özellikle CGDS kaplamaların birikmesi, parçacıkların yüksek kinetik enerjisi sonucunda plastik deformasyona uğramaları sonucu gerçekleşmektedir. Bu kaplamaların birikmesinde, APS'den farklı olarak, parçacıklar katı veya yarı katı haldedirler. Dolayısıyla bu kaplamaları oluşturan parçacıklar deformasyon esnasında sertleşmekte ve yoğun bir kaplama yapısı oluşturmaktadırlar [34]. Bunun sonucu olarak da APS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaların sertlik değerleri CGDS ve HVOF teknikleri kullanılarak üretilen bağ kaplamalardan daha düşük olarak elde edilmektedir.

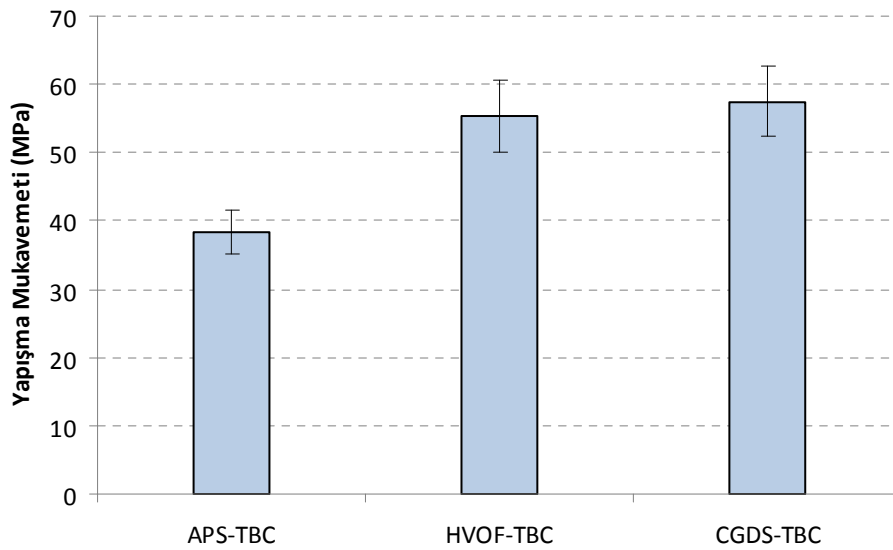
7.3.2. Kaplamaların yapışma mukavemeti ölçümleri

Kaplamaların yapışma mukavemetlerinin belirlenebilmesi amacıyla, çekme test cihazında gerçekleştirilen testler sonucunda kaplamalar farklı kopma bölgelerinden hasara uğrayabilmektedir. Kaplamalar, çelik bar ve üst kaplama arasındaki yapıştırıcının birleşme yüzeyinden kopabileceği gibi, bağ ve üst kaplama ara yüzeylerinden de kopabilmekte bazende bu iki durumun birleşiminden oluşan bir hasar durumu oluşabilmektedir. Hasar oluşum modlarının daha net anlaşılabilmesi amacıyla Şekil 7.10'da çekme test cihazında, yapışma mukavemeti testlerinin gerçekleştirildiği deney numunesi gösterilmektedir.



Şekil 7.10. Yapışma mukavemeti testlerinin gerçekleştirildiği deney numunesi; (1) çelik çubuklar, (2) yapıştırıcı, (3) üst kaplama, (4) bağ kaplama, (5) altlık malzeme [64].

Farklı bağ kaplama teknikleriyle üretilen TBC'lerin bağ/üst kaplama ara yüzey yapışma mukavemetleri DIN EN 582 normu kullanılarak, çekme test cihazında 10 mm/dk hız aralığında çekilerek ölçülmüştür. Her bir TBC sistemine ait yapışma mukavemeti testi, test sonuçlarının doğrulanabilir olması açısından üç kez tekrarlanmıştır. TBC sistemlerinin ortalama ve alt/üst limit ara yüzey yapışma mukavemet değerleri Şekil 7.11'de gösterilmektedir.

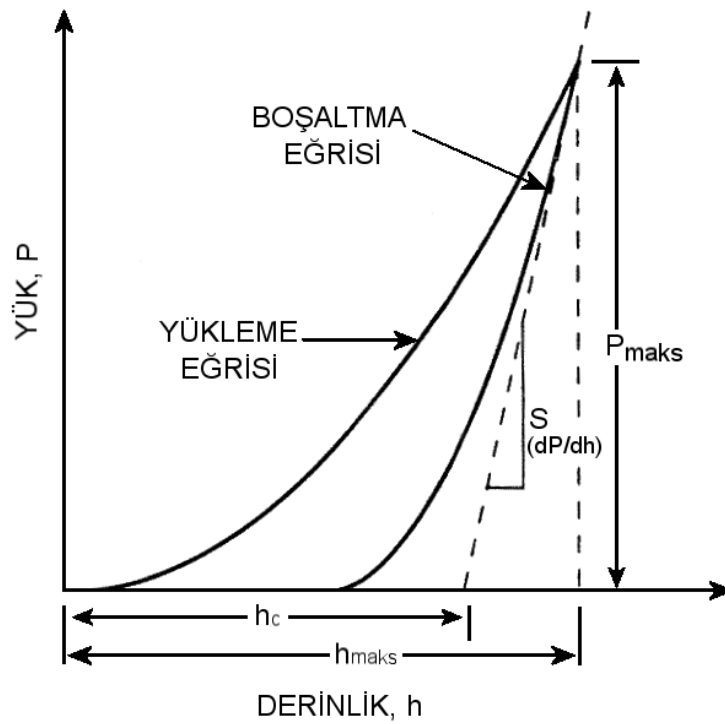


Şekil 7.11. Farklı bağ kaplama teknikleriyle üretilen TBC'lere ait yapışma mukavemeti değerleri

TBC'ler için elde edilen ortalama bağ ve üst kaplama ara yüzey yapışma mukavemet değerleri APS, HVOF ve CGDS yöntemleri için sırasıyla, 38 MPa, 55 MPa ve 58 MPa olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu değerler literatürle uyumludur [64,93]. HVOF-TBC ve CGDS-TBC sistemlerine ait yapışma mukavemeti değerleri birbirine çok yakındır ve her iki tip kaplama sisteminde de APS ile üretilenden daha yüksek yapışma mukavemet değerleri elde edilmiştir. Kaplama biriktirme proseslerinde, çarpma esnasındaki yüksek partikül hızı, düşük seviyedeki kalıntı ve basma gerilmeleri kaplamaların yüksek yapışma mukavemeti göstermelerinin temel nedenidir [70]. Bu durum, HVOF ve CGDS teknikleri ile üretilen kaplamalardaki elde edilen yüksek yapışma mukavemetinin sebebi olarak düşünülmektedir.

7.3.3. Kaplamaların nanoindentasyon ölçümleri

APS, HVOF ve CGDS yöntemleri ile üretilen CoNiCrAlY bağ kaplama ve APS yöntemi ile üretilen YSZ üst kaplamaya sahip TBC'lerin elastik modül değerleri nanoindentasyon metoduyla belirlenmiştir. Nanoindentasyon testleriyle malzemenin mekanik olarak karakteristik özellikleri belirlenmektedir. Testlerde uygulanan maksimum yük 100 mN'dur ve maksimum yükte tutma süresi 10 sn'dir. Kaplamalardan elastik modül değerlerinin elde edilmesinde, her bir izin yükleme boşaltma eğrilerinden faydalanılmıştır. Bu eğrilerin şematik gösterimi Şekil 7.12'de gösterildiği gibidir [70, 177].



Şekil 7.12. Nanoindentasyon ölçümlerinde elde edilen yükleme-boşaltma eğrileri [177].

Direngelik (stiffness) ve temas alanı kullanılarak malzeme ve ucun birleşik elastik modülü (E_r) Eşitlik 7.1'de ki formül kullanılarak hesaplanmıştır [178].

$$E_r = [(\pi^{0.5}) * S] / 2 * \beta * (A^{0.5})$$

Eşitlik 7.1

Bu formülde β katsayısı Berkovich uç için 1.034 alınmıştır [178]. S ise yukarıdaki şekilde gösterildiği gibi boşaltma eğrisinde maksimum yüke yakın noktadan alınan eğim (dP/dh) ile bulunan direngenliktir. A, ucun malzemeyle maksimum yükte teması sırasındaki iz alanıdır. Bu alan geometrisi bilinen bir uç için derinliğe bağlı bir fonksiyonla bulunur. Berkovich uç için bu fonksiyon Eşitlik 7.2’de verildiği gibi alınmıştır [177].

$$A=24.5 h_c^2 \quad \text{Eşitlik 7.2}$$

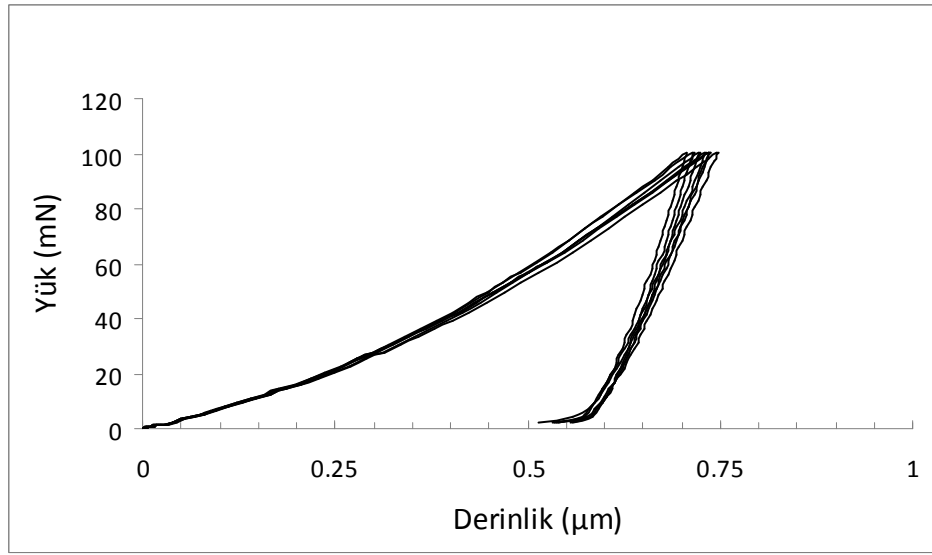
Bu formülde h_c ucun malzemeyle teması sırasındaki derinliktir. Bu derinlik yükleme eğrisinde görülen maksimum derinlik üzerinden hesaplanmıştır. Berkovich uç için bu değer Eşitlik 7.3’de ki formül kullanılarak belirlenmiştir [177].

$$h_c=h_{maks}-\varepsilon^*(P_{maks}/S) \quad \text{Eşitlik 7.3}$$

Bu formülde h_{maks} maksimum yükte cihazın ölçtüğü derinliktir. ε^* ise geometriye bağlı bir katsayıdır ve Berkovich için 0.75 alınmaktadır [179]. Poisson oranı bilinen numune ile poisson oranı ve elastik modülü bilinen ucun değerleri kullanılarak Eşitlik 7.4’de verilen formül ile numunenin elastik modülü bulunmaktadır [169].

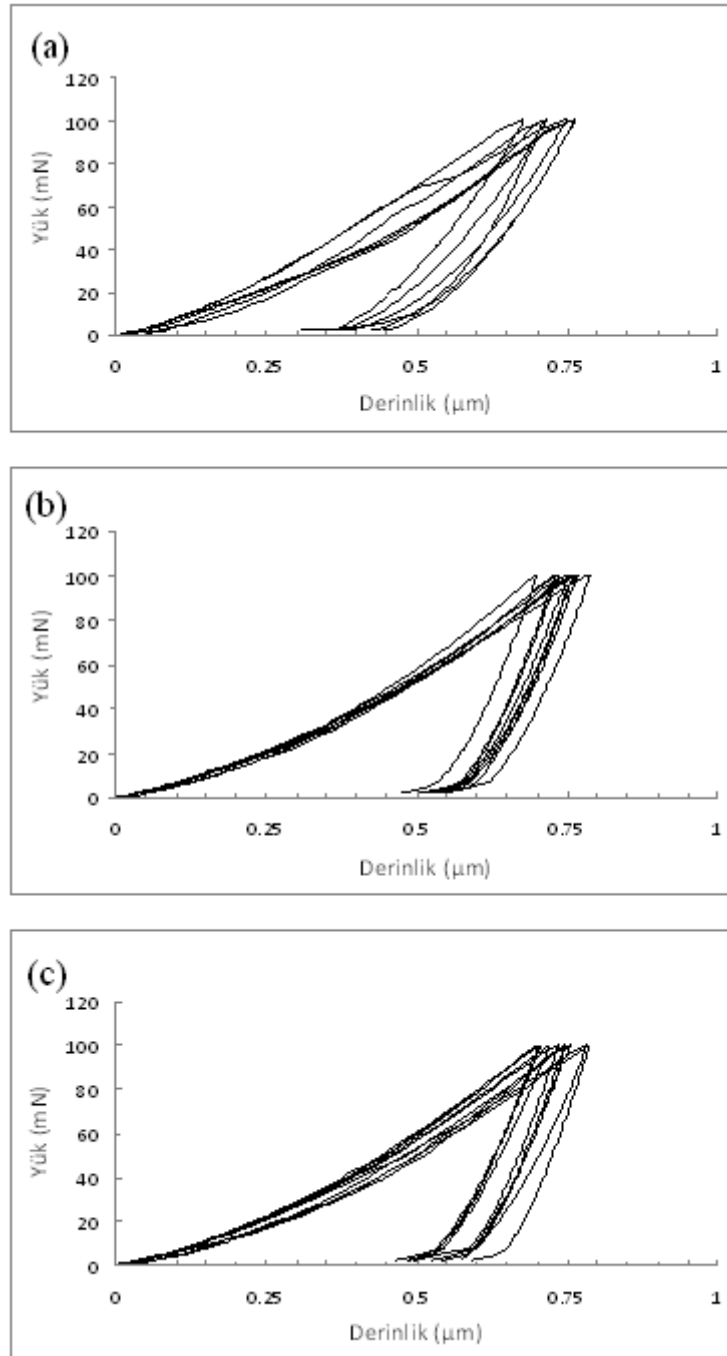
$$1/E_r=[(1-\nu_u^2)/E_u]+ [(1-\nu_n^2)/E_n] \quad \text{Eşitlik 7.4}$$

Eşitlik 7.4’de verilen formülde ν_u ve E_u ucun poisson oranı ve elastik modülü, ν_n ve E_n ise numunenin poisson oranı ve elastik modülüdür. Elmas ucun elastik modülü literatüre uyumlu olarak 1041 GPa, poisson oranı ise 0.07 alınmıştır [177]. Altlık ve bağ kaplamanın poisson oranı literatüre uygun olarak 0.32 alınırken, YSZ üst kaplama için poisson oranı 0.25 alınmıştır [180]. Üretimleri gerçekleştirilen TBC sistemlerine ait altlık malzeme, bağ ve üst kaplamalara ait nanoindentasyon ölçümlerine ilişkin yükleme-boşaltma eğrileri Şekil 7.13, Şekil 7.14 ve Şekil 7.15’de gösterilmektedir.



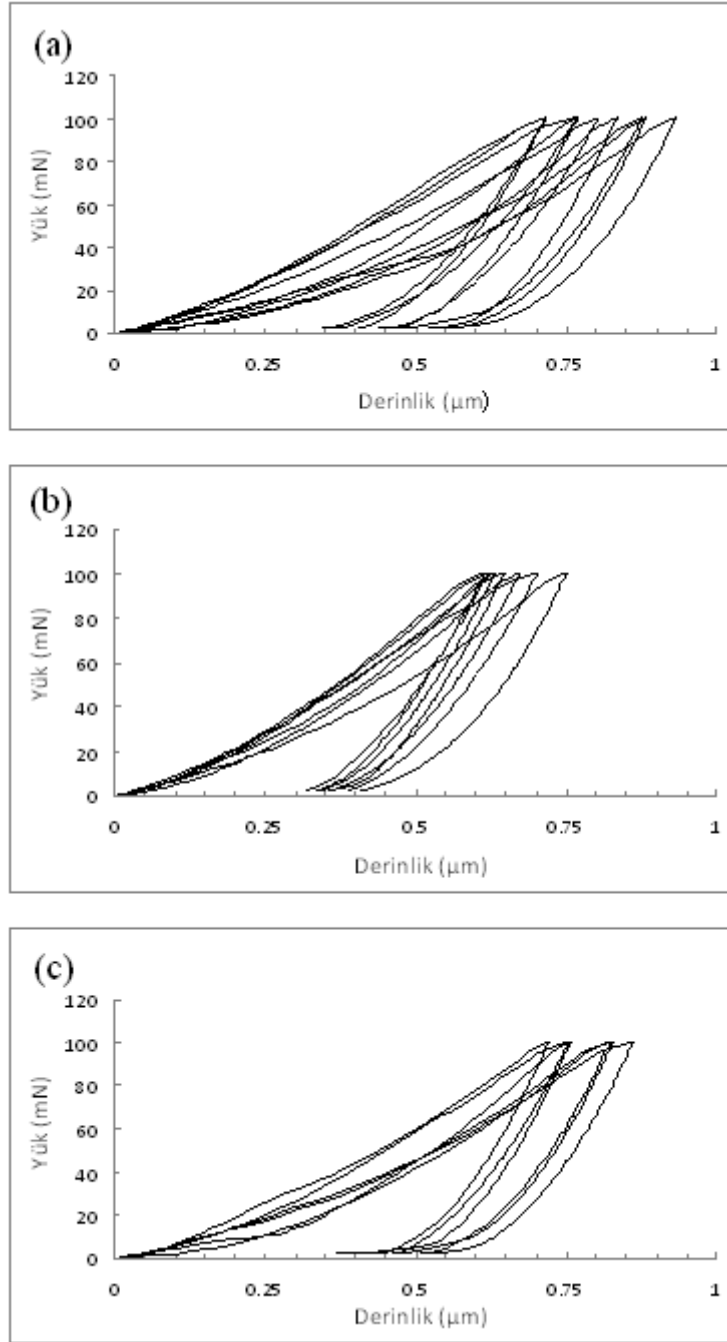
Şekil 7.13. Inconel 718 altlık malzemeye ait yükleme-boşaltma eğrisi

Şekil 7.13’de verilen altlık malzemeye ait yükleme boşaltma eğrilerinin neredeyse tamamen çakıştığı görülmektedir. Tek kristal yapıya sahip, porozite ve çatlak gibi kusurlar içermeyen numuneden beklendiği gibi bir sonuç elde edilmiştir. Şekil 7.14’de bağ kaplamalardan elde edilen yükleme-boşaltma eğrileri verilmektedir. Bağ kaplamalardan elde edilen eğrilerin altlık malzemeye kıyasla daha dağınık halde olduğu görülmektedir. APS bağ kaplama numunesinden elde edilen dağınık eğrilerin, HVOF ve CGDS bağ kaplama numunelerinde daha düzenli ve çakışan yapıda olduğu görülmektedir. Bu durumun APS bağ kaplamadaki porozite içeriğinin küçük ve üniform dağılmış olması ve daha fazla porozite gibi boşluklar içermesinden dolayı mukavemetinin bazı noktalarda düşmesi ile ilgili olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 7.14. Bağ kaplamalardan elde edilen yükleme-boşaltma eğrileri; a. APS bağ kaplama, b. HVOF bağ kaplama, c. CGDS bağ kaplama

Şekil 7.15’de verilen üst kaplamalardan elde edilen eğrilerde ise çok nadir çakışma gözlemlenmektedir. Bu durumun TBC’nin uzama toleransını artıran mikroçatlaklar, ve ısıl iletkenliğini düşüren splatlar arası boşluk ve porozitelerden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 7.15. Üst kaplamalardan elde edilen yükleme-boşaltma eğrileri; a. APS-TBC, b. HVOF-TBC, c. CGDS-TBC

Yükleme ve boşaltma eğrileri kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen elastik modül değerleri Tablo 7.4’de verilmiştir.

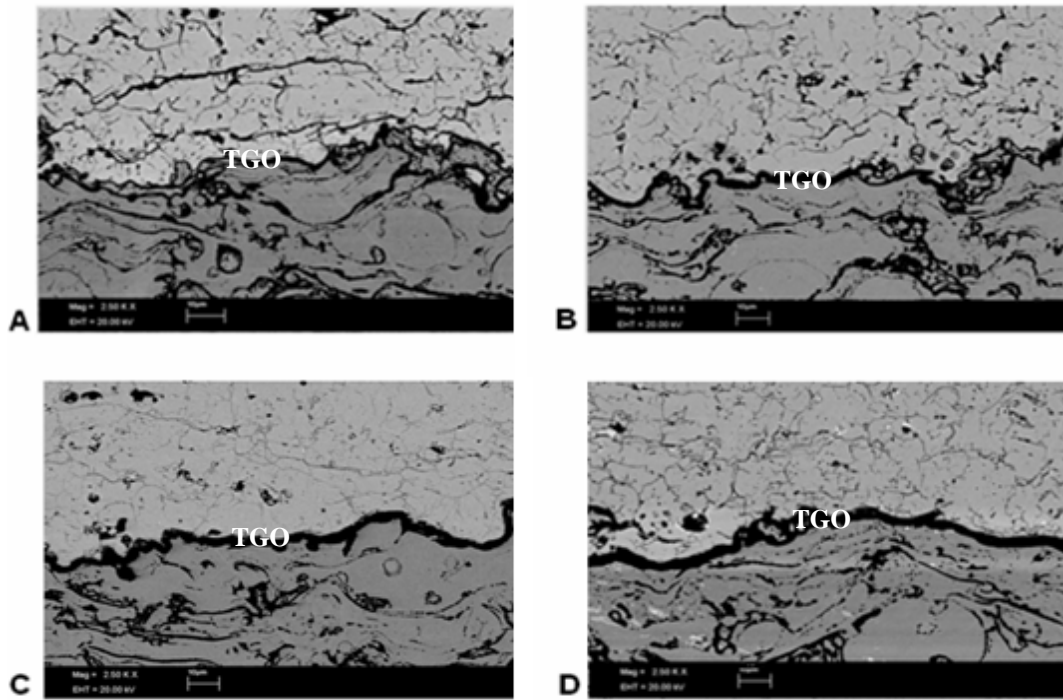
Tablo 7.4. Kaplamaların üretimi sonrasında altlık, bağ ve seramik üst kaplamalara ait bulunan elastik modül değerleri (E,GPa)

Kaplama Tabakaları	Deneysel Çalışmalarda Bulunan Elastik Modül Değerleri (GPa)		
	APS	HVOF	CGDS
Altlık Malzeme	209		
APS-YSZ Üst Kaplama	101±22	108±28	107±25
CoNiCrAlY Bağ Kaplama	111±16	167±11	156±13

7.4. Kaplamaların Oksidasyon Sonrası Mikroyapısal Değişimleri

7.4.1. APS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC'lerin değişen sıcaklık ve zamana bağlı mikroyapısal değişimleri

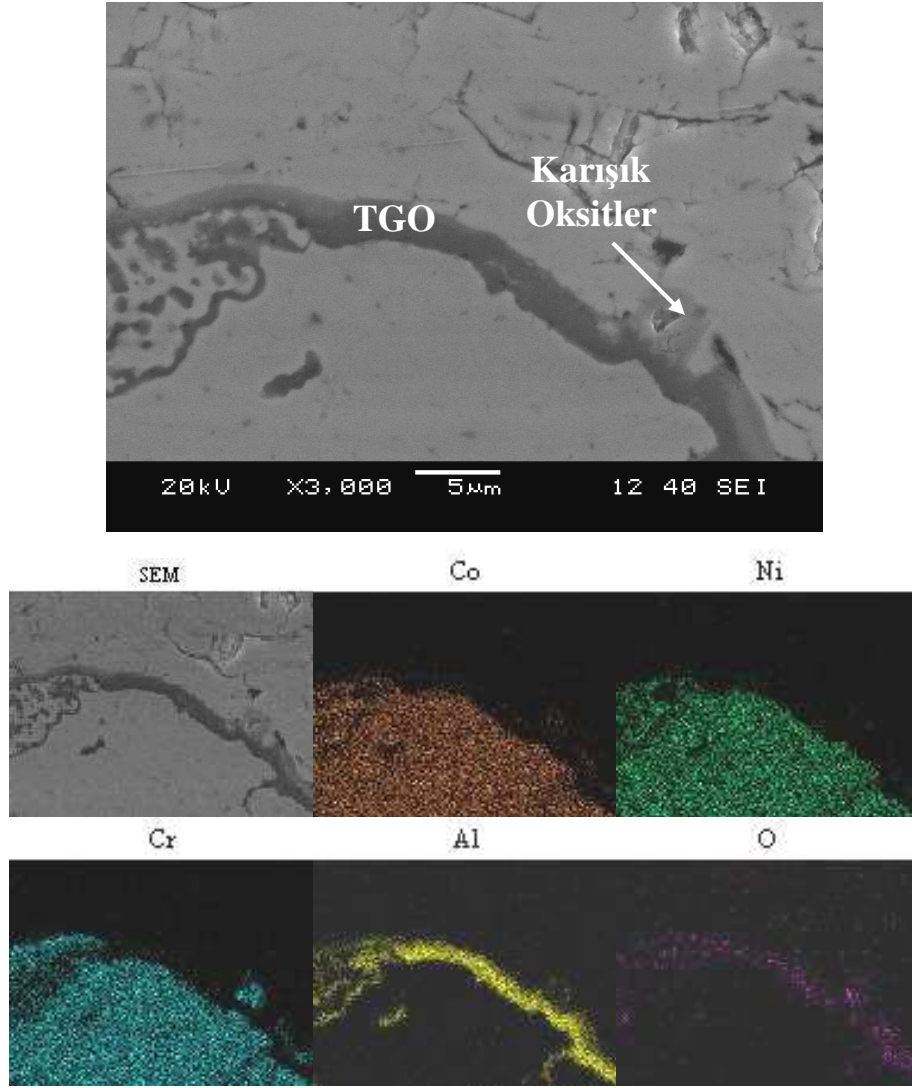
APS tekniğiyle üretilen CoNiCrAlY bağ ve YSZ üst kaplamalara ait 1000 °C sıcaklık ve 8, 24, 50 ve 100 saat olarak gerçekleştirilen oksidasyon sonrası yapılan mikroyapısal incelemeler Şekil 7.16'da gösterilmektedir. APS tekniğiyle üretilen TBC yapıları, PS kaplamaların tipik karakteristik özelliği olan lamelli yapıdadır. TGO oksit tabakası üst seramik kaplamadan oksijenin penetrasyonu sonucu bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde oluşmaktadır. TGO oksit yapısı tüm kaplama arayüzeylerinde net bir şekilde gözlenmiştir. TGO yapısının kalınlığı, artan zamana bağlı olarak artış göstermektedir. Seramik üst kaplama ve bağ kaplama ara yüzeyinde oksijen miktarı artmakta ve bileşimde bulunan Al ile birleşerek ara yüzeyde Al₂O₃ tabakası meydana gelmektedir. Artan zamana bağlı olarak ara yüzey Al konsantrasyonu azalmakta ve Al₂O₃ tabakası zamanla üniform özelliğini kaybetmektedir. 1000 °C sıcaklıkta, farklı zaman süreçlerinde APS TBC sistemlerinde gerçekleştirilen oksidasyon sonrasında, TGO yapısının ara yüzey boyunca uzanmakta olduğu ve genel olarak ilk 50 saat sonuna kadar Al₂O₃ formunun büyük bir yapısal değişikliğe uğramadığı ve daha kararlı bir formda olduğu görülmüştür. Ancak 1000 °C'de 100 saatlik oksidasyon sonrası TGO yapısının üniform özelliğini kaybederek ara yüzeyde Al₂O₃ tabakası dışındaki diğer karışık oksit yapılarında meydana geldiği gözlenmiştir (Şekil 7.16).



Şekil 7.16. APS CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1000 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat

Üst seramik kaplama yapısında çatlak ve süreksiz açıklıkların bulunduğu ancak bu yapıların zamana bağlı olarak ilerleyen süreçlerde sinterleşme etkisi sonucunda, seramik tabaka yüzeyindeki açık porozitelerin gözle görülür şekilde kapandığı açık bir şekilde mikroyapılardan görülmektedir (Şekil 7.16).

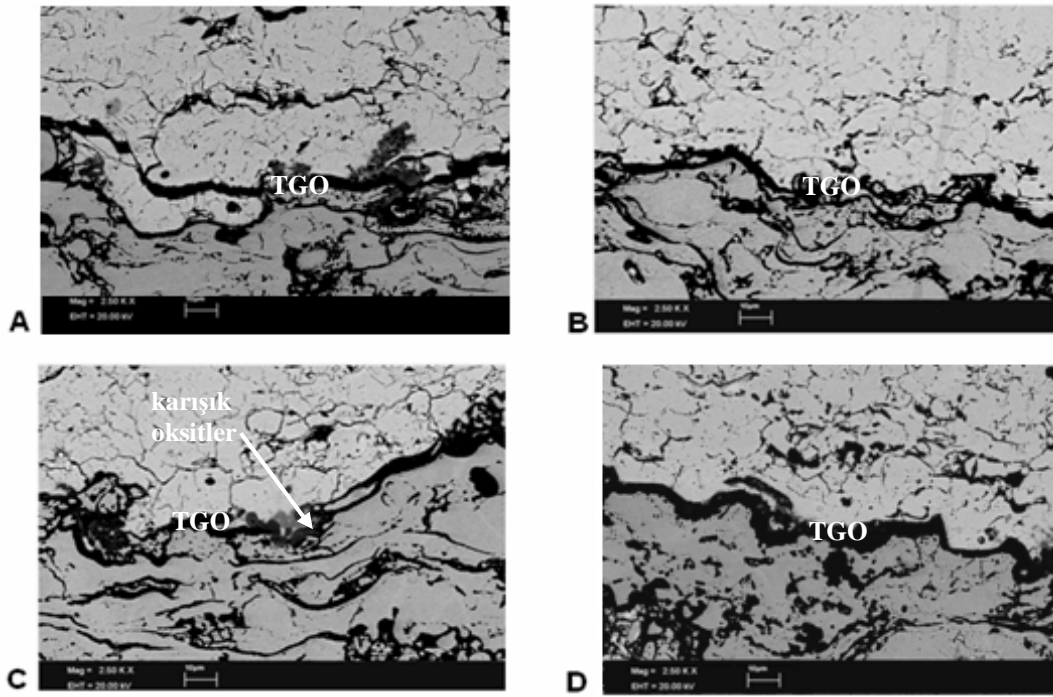
Şekil 7.17’de APS bağ kaplamaya sahip TBC sistemine ait 1000 °C, 100 saatlik oksidasyon sonrası ara yüzey SEM mikroyapısı ve bu alandaki elementlerin dağılımı gösterilmiştir. Mikroyapı ve elementel dağılımdan da açıkça görüleceği üzere bağ ve üst kaplama arasında oluşan TGO oksit yapısı başlıca Al ve O elementlerini içermekte ve Al_2O_3 formunda bulunmaktadır. Al_2O_3 tabakası dışındaki oksit tabakasındaki açık renkli diğer küçük alanlarda ise Cr_2O_3 ve spinel ((Co,Ni) Al_2O_4 , $NiCr_2O_4$, NiO v.b.) gibi karışık oksitler yer almaktadır. Kaplamalara yapılan EDS analizlerinde de, TGO bölgesindeki koyu siyah bölgelerde alüminyum ve oksijen içerikleri artan oranlarda yer almış, oksitlerin üniform özelliğini kaybettiği ve diğer oksit oluşumlarının yer aldığı, daha açık gri renkteki alanlarda ise Al içeriğinin azaldığı görülmüştür.



Şekil 7.17. APS bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1000 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü

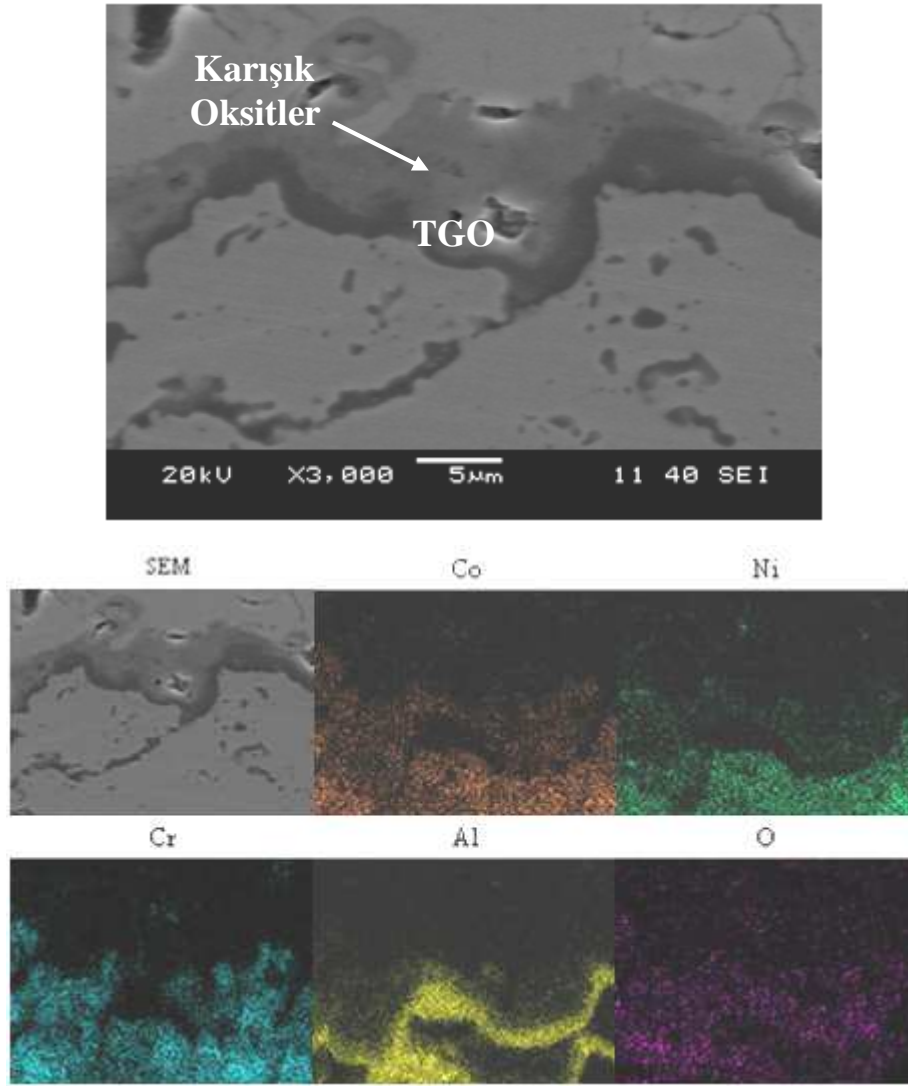
APS tekniğiyle üretilen CoNiCrAlY bağ ve YSZ üst kaplamalara ait 1100 °C sıcaklık ve 8, 24, 50 ve 100 saat olarak gerçekleştirilen oksidasyon sonrası yapılan mikroyapısal incelemeler ve APS bağ kaplamaya sahip TBC sistemine ait 1100 °C, 100 saatlik oksidasyon sonrası ara yüzey SEM mikroyapısı ve bu alandaki elementlerin dağılımı, sırasıyla Şekil 7.18 ve Şekil 7.19'da gösterilmiştir. 1100 °C'de 8 saatlik oksidasyon sonrası mikroyapıda oluşan ayrılma benzeri yapı, kaplamanın numune hazırlama aşamasındaki kesiminden kaynaklanmaktadır. 1100 °C'de oksidasyon sonrası oluşan TGO yapısının kalınlığı, artan zamana bağlı olarak artış göstermiştir.

Bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde oluşan Al_2O_3 içerikli TGO yapısı, üniform özelliğini $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ki oksidasyon sonrası oluşan yapıya göre daha erken zaman sürecinde kaybetmiştir. Şekil 7.18'den de görüleceği üzere açık gri renkli karışık oksit yapıları, 50 saatlik oksidasyon sürecinde mikroyapıda oluşum göstermişlerdir. TGO yapısının, $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki oksidasyon sonrası ara yüzey boyunca uzandığı ancak düzenli bir yapıda olmadığı görülmektedir (Şekil 7.18).



Şekil 7.18. APS CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait $1100\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat

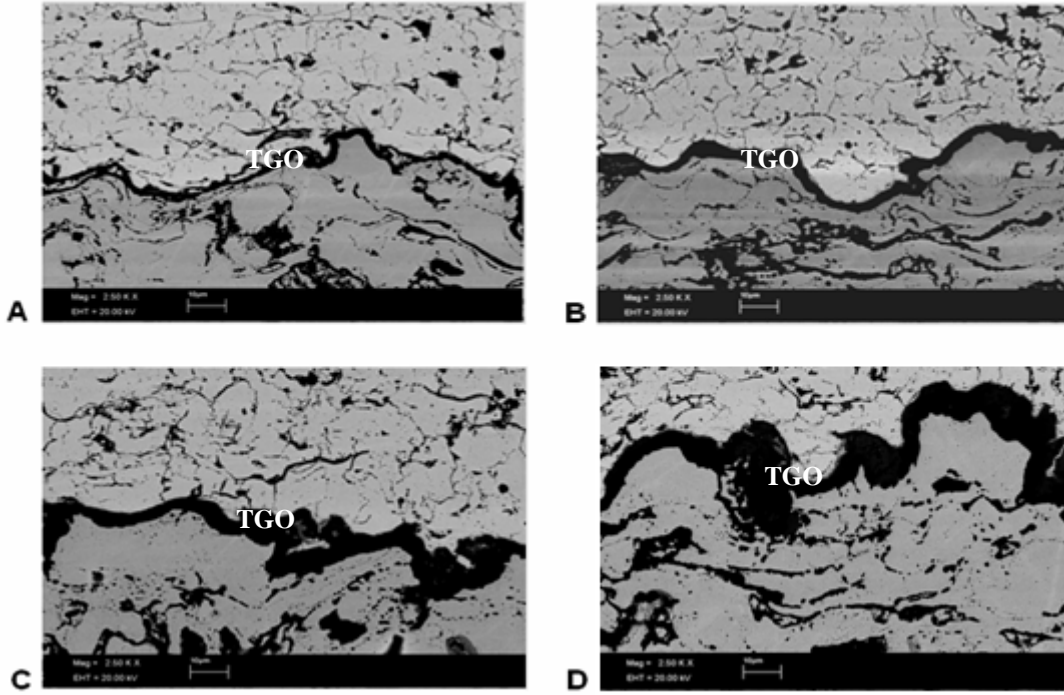
Şekil 7.19'da ki mikroyapı ve elementel dağılımdan da açıkça görüleceği üzere bağ ve üst kaplama arasında oluşan TGO oksit yapısı Al ve O elementlerini içermekte ve aynı zamanda ara yüzeyde karışık oksit formlarının da oluşum bulduğu açık bir şekilde görülmektedir. Al_2O_3 tabakası dışındaki açık gri renkli alanlarda karışık oksitler yer almaktadır. Bu bölgelerde Al_2O_3 tabakasının üniform özelliğini kaybettiği ve diğer oksit oluşumlarının ($(\text{Co,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$, NiCr_2O_4 , NiO v.b.) baskın özellikte yer aldığı görülmektedir.



Şekil 7.19. APS bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1100 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü

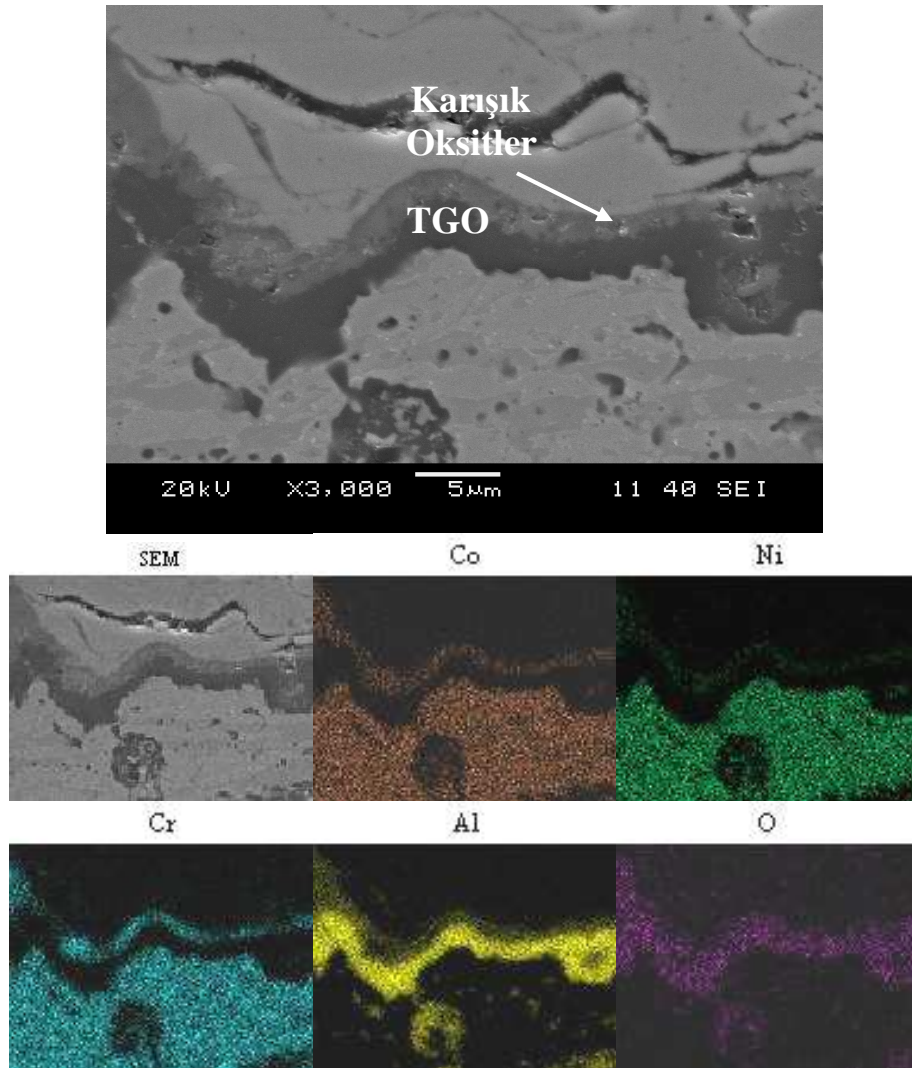
APS tekniğiyle üretilen CoNiCrAlY bağ ve YSZ üst kaplamalara ait 1200 °C sıcaklık ve 8, 24, 50 ve 100 saat olarak gerçekleştirilen oksidasyon sonrası yapılan mikroyapısal incelemeler ve APS bağ kaplamaya sahip TBC sistemine ait 1200 °C, 100 saatlik oksidasyon sonrası ara yüzey SEM mikroyapısı ve bu alandaki elementlerin dağılımı Şekil 7.20 ve Şekil 7.21'de gösterilmektedir. 1200 °C'de oksidasyon sonrası oluşan TGO yapısının kalınlığı, 1000 °C ve 1100 °C'de ki oksidasyon süreçlerine göre yükselen değerde bir artış göstermiş ve TGO yapısının Al_2O_3 içeriği üniform özelliğini kaybedip, karışık oksitlerin oluşması sonrasında oksitlerin birbiri üzerinde birleşme oluşumu yapıları ortaya çıkmıştır.

TGO yapısının gelişimi ara yüzey boyunca uzanmakta, ancak düzenli bir dağılım yapısında olmadığı görülmektedir. Bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde çatlakların ilerlediği, süreksiz açıklıklar mevcuttur.



Şekil 7.20. APS CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1200 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat

Şekil 7.21’de ki mikroyapı ve elementel dağılımdan da açıkça görüleceği üzere bağ ve üst kaplama arasında oluşan TGO oksit yapısı Al ve O elementlerini içermekte ve ayrıca ara yüzeyde karışık oksit yapılarının da oluşum bulduğu net bir şekilde görülmektedir. Al_2O_3 tabakası dışındaki açık gri renkli alanlarda (Co,Ni ve Cr içeren) karışık oksitlerin oluştuğu ve bu bölgelerde Al_2O_3 tabakasının üniform özelliğini kaybettiği görülmüştür. Ara yüzey bölgesinde sürekli olmayan çatlak yapıları, porozite ve çatlak benzeri oluşumlar yer almaktadır. Oksidasyon sonrası artan sıcaklık ve zamana bağlı olarak oluşan oksit yapıları, XRD analiz sonuçlarında belirtilmiştir.

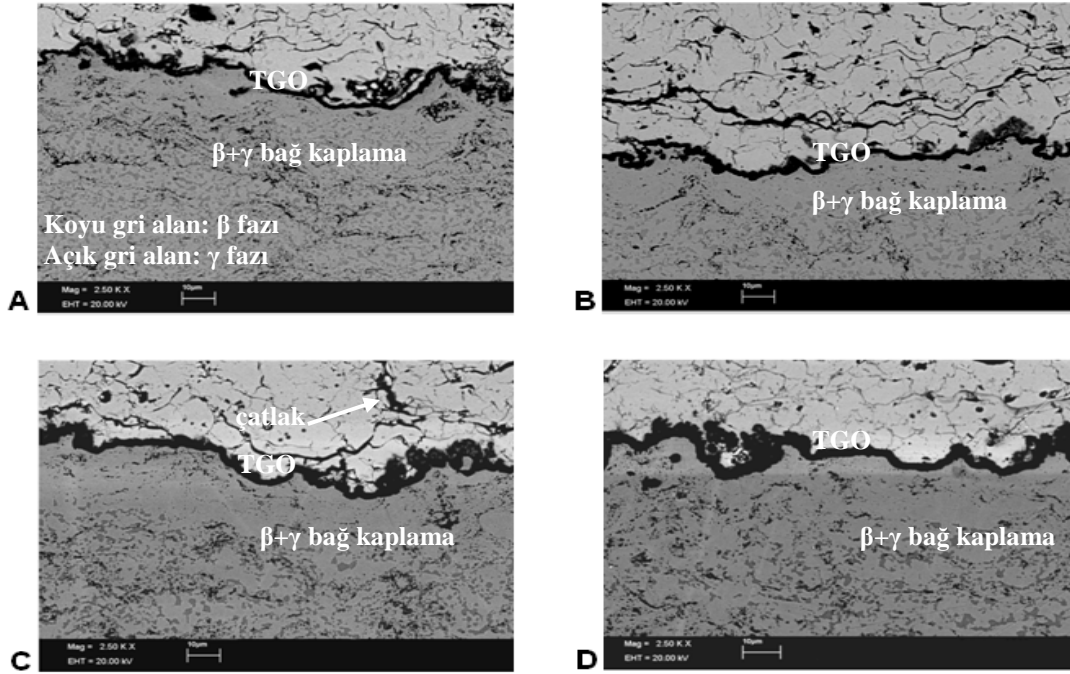


Şekil 7.21. APS bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1200 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü

7.4.2. HVOF tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC'lerin değişen sıcaklık ve zamana bağlı mikroyapısal değişimleri

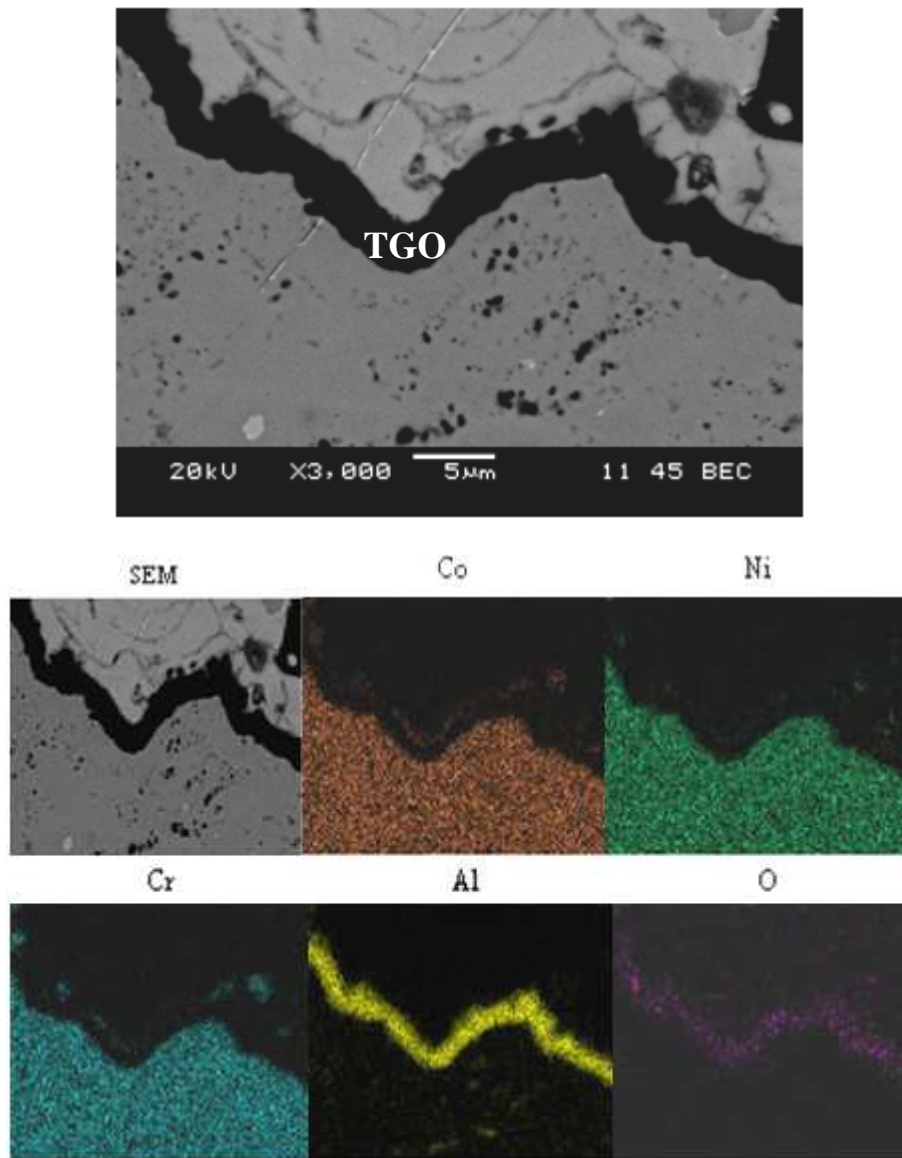
HVOF tekniğiyle üretilen CoNiCrAlY bağ tabakası, HMK yapılı β -(Co,Ni)Al çökelti ve YMK yapılı γ -matrix γ -(Ni,Co) matriks fazlarından oluşmaktadır. Al yönünden zengin β -çökeltisi yapısı oksidasyona bağlı oluşum göstererek, Al konsantrasyonunun zamana bağlı olarak azalması sonucu kaybolmaktadır. APS bağ kaplama yapısında ise hem üretim kaynaklı oksit içeriği hem de bağ kaplamanın düşük Al konsantrasyonu sebebiyle bu çökelti yapısı görülmemekte ve arayüzeyde artan oksidasyon şiddetiyle Al_2O_3 formu üniform özelliğini koruyamamaktadır.

HVOF tekniğiyle üretilen CoNiCrAlY bağ ve YSZ üst kaplamalara ait 1000 °C sıcaklık ve 8, 24, 50 ve 100 saat olarak gerçekleştirilen oksidasyon sonrası yapılan mikroyapısal incelemeler Şekil 7.22’de verilmiştir. Şekilden β -(Co,Ni)Al çökelti ile γ -(Ni,Co) matriks yapıları açık bir şekilde görülmektedir. HVOF tekniğiyle üretilen TBC’ler, APS tekniğiyle üretilen TBC’lerin bağ kaplama özelliklerine göre daha yoğun yapıdadır (Şekil 7.16 ve Şekil 7.22). 1000 °C sıcaklıkta farklı zaman süreçlerinde HVOF tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC sistemlerinde gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrasında, TGO yapısının ara yüzey boyunca uzanmakta olduğu ve genel olarak oksidasyonun ilk süreçlerinde Al_2O_3 formunun büyük bir yapısal değişikliğe uğramadığı ve daha kararlı bir yapıda olduğu görülmüştür (Şekil 7.22). Üst seramik kaplama yapısında da çatlak ve süreksiz açıklıkların bulunduğu ancak bu yapıların zamana bağlı olarak sinterleşme etkisi sonucunda, seramik tabaka yüzeyindeki açık porozitelerin gözle görülür şekilde kapandığı mikroyapılardan görülmektedir. Kaplama ara yüzey bölgesinde sürekli olmayan çatlak yapıları, porozite ve çatlak benzeri oluşumlar gözlenmiştir.



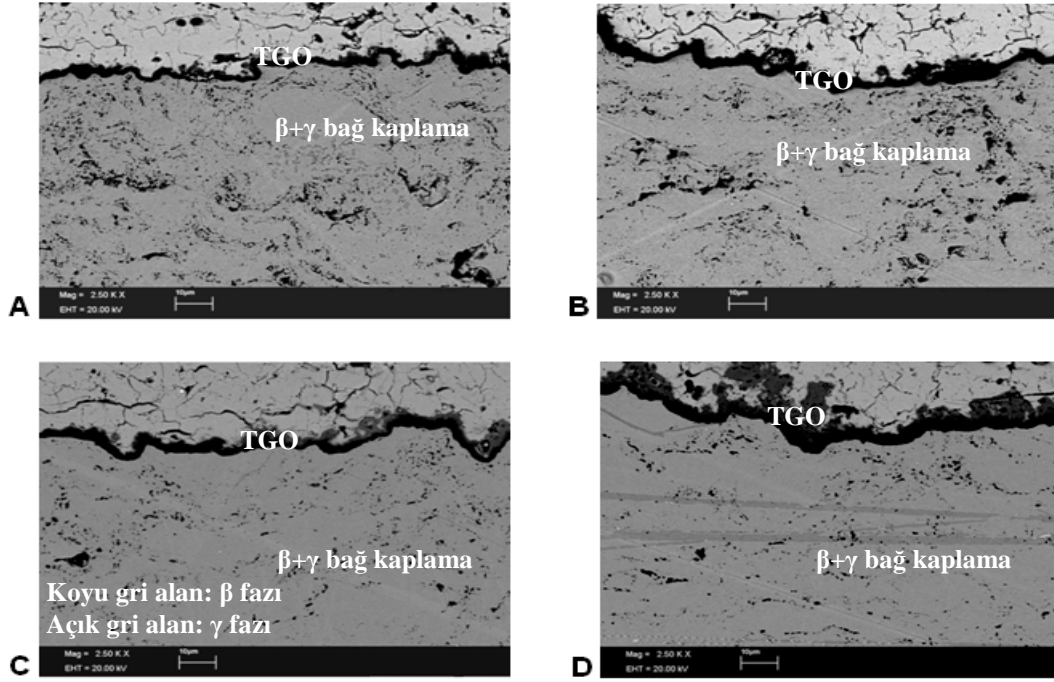
Şekil 7.22. HVOF CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1000 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat

HVOF bağ kaplamaya sahip TBC sistemine ait 1000 °C, 100 saatlik oksidasyon sonrası ara yüzey SEM mikroyapısı ve bu alandaki elementlerin dağılımı Şekil 7.23’de gösterilmiştir. Şekil 7.23’de ki mikroyapı ve elementel dağılımdan da açıkça görüleceği üzere bağ ve üst kaplama arasında oluşan TGO oksit yapısı Al ve O elementlerini içermektedir ve ayrıca ara yüzeyde karışık oksit yapılarında olduğu görülmektedir. TGO bölgesindeki Al ve O elementlerinin yoğunluğu yüksek olmakla birlikte, Al₂O₃ tabakası dışındaki açık gri renkli alanlarda karışık oksitler yer almaktadır.



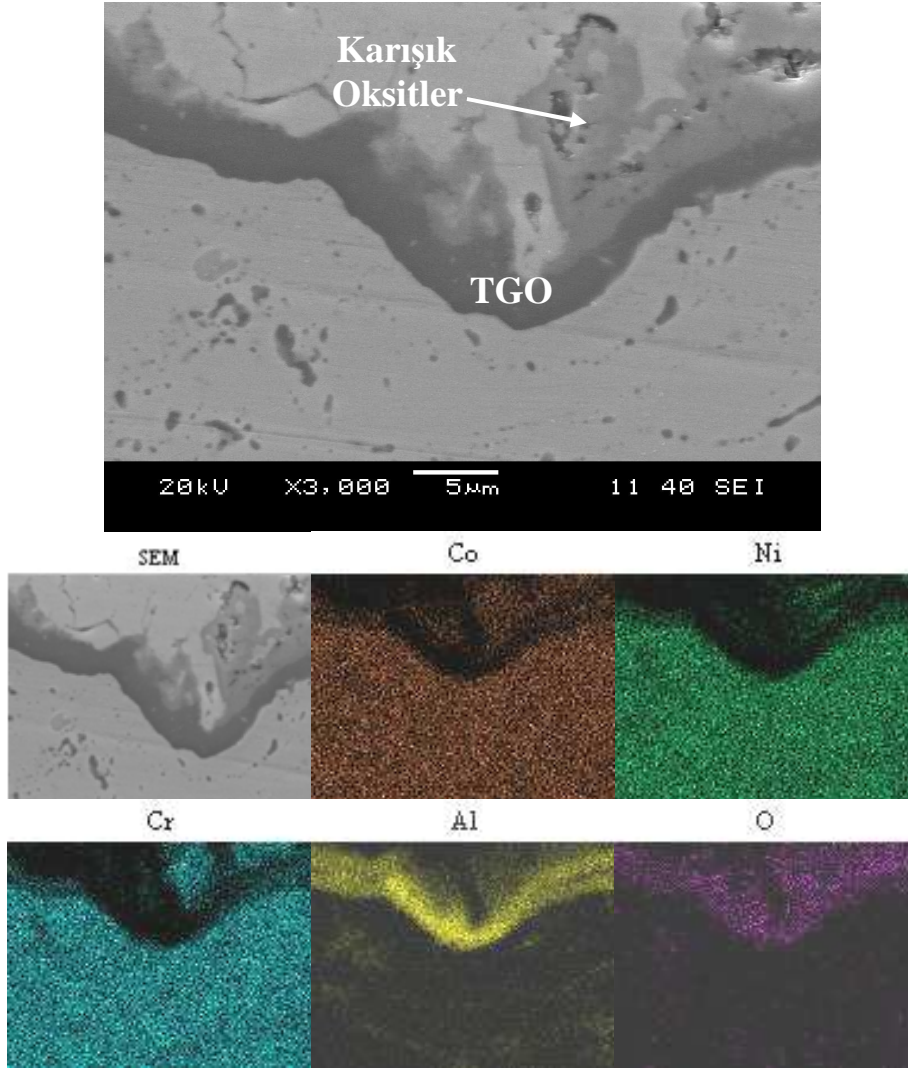
Şekil 7.23. HVOF bağ kaplamaya sahip TBC’lerin 1000 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü

HVOF tekniğiyle üretilen CoNiCrAlY bağ ve YSZ üst kaplamalara ait 1100 °C sıcaklık ve 8, 24, 50 ve 100 saat olarak gerçekleştirilen oksidasyon sonrası yapılan mikroyapısal incelemeler ve HVOF bağ kaplamaya sahip TBC sistemine ait 1100 °C sıcaklık ve 100 saatlik oksidasyon sonrası ara yüzey SEM mikroyapısı ve bu alandaki elementlerin dağılımı Şekil 7.24 ve Şekil 7.25’de gösterilmektedir.



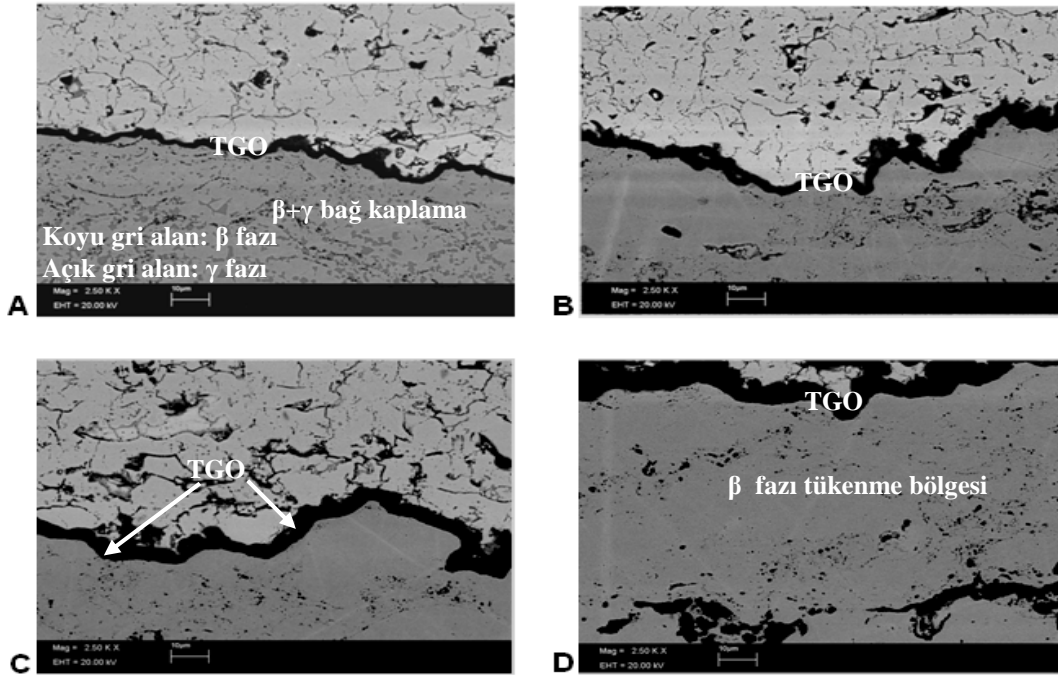
Şekil 7.24. HVOF CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1100 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat

1100 °C sıcaklıkta ve farklı zaman süreçlerinde HVOF tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC sistemlerinde gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrasında, TGO yapısının ara yüzey boyunca uzanmakta olduğu ve zaman artışına bağlı olarak büyüme gösterdiği görülmektedir. Genel olarak oksidasyonun ilk süreçlerinde Al_2O_3 formunun büyük bir yapısal değişikliğe uğramadığı ve daha kararlı bir yapıda olduğu ancak artan zamana bağlı olarak karışık oksit yapılarının (açık gri renkli) Al_2O_3 formu üzerinde oluştuğu görülmüştür.



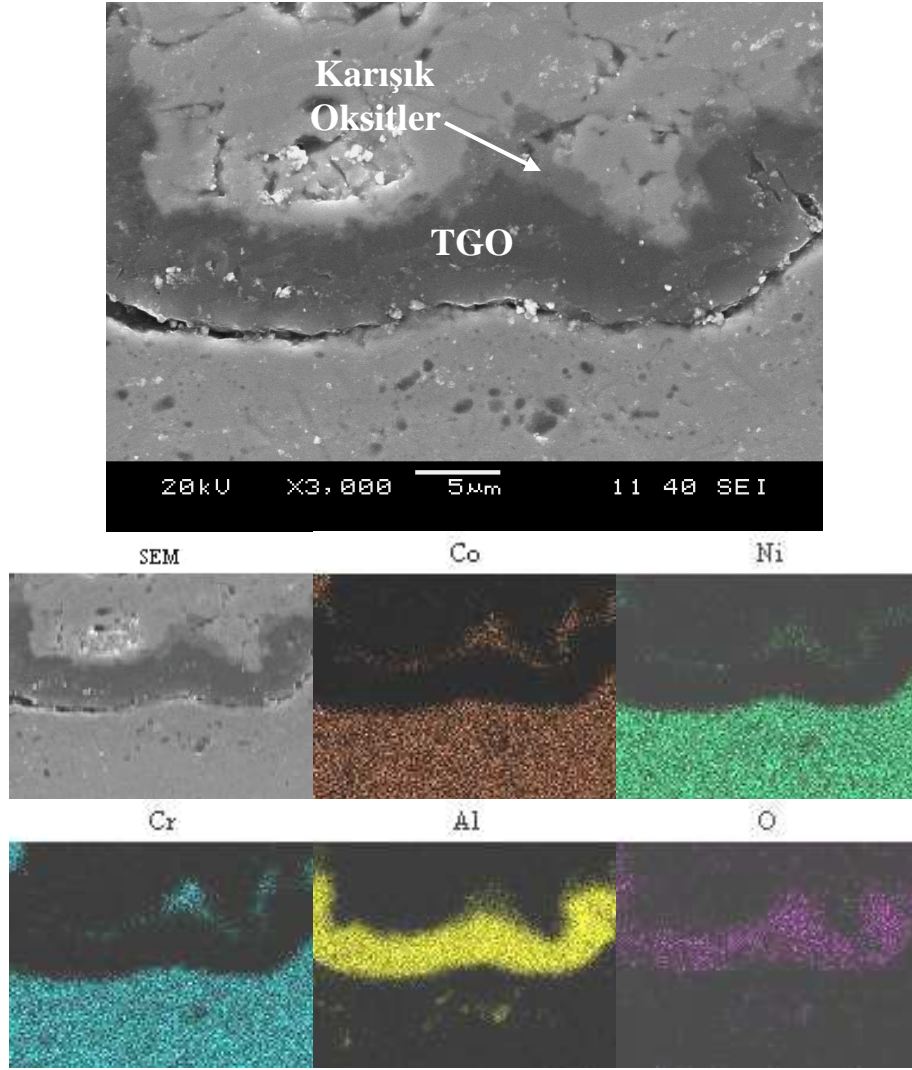
Şekil 7.25. HVOF bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1100 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü

Şekil 7.25'de ki mikroyapı ve elementel dağılımdan da açıkça görüleceği üzere bağ ve üst kaplama arasında oluşan TGO oksit yapısı başlıca Al ve O elementlerini içermekte ve aynı zamanda ara yüzeyde Co,Ni ve Cr içeren karışık oksit yapılarının da oluşum bulduğu açık olarak görülmektedir. TGO bölgesindeki Al ve O elementlerinin yoğunluğu yüksek olmakla birlikte, açık gri renkli alanlarda karışık oksitler yer aldığından Al_2O_3 miktarı azalmaktadır. 1200 °C sıcaklık ve 8, 24, 50 ve 100 saat olarak gerçekleştirilen oksidasyon sonrası yapılan mikroyapısal incelemeler ve 1200 °C sıcaklıktaki 100 saatlik oksidasyon sonrası ara yüzey SEM mikroyapısı ve bu alandaki elementlerin dağılımı Şekil 7.26 ve Şekil 7.27'de gösterilmektedir.



Şekil 7.26. HVOF CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1200 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat

1200 °C sıcaklıkta, HVOF tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC sistemlerinde farklı sürelerde gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrasında, TGO yapısının ara yüzey boyunca oluştuğu ve artan zamanla büyüme gösterdiği görülmektedir. TGO büyümesi, 1000 °C ve 1100 °C'ler deki oksidasyon süreçlerine göre daha yüksek değerlerdedir. Kaplamaların bağ ve üst kaplama ara yüzey bölgesinde, sürekli olmayan çatlak yapıları mevcuttur.

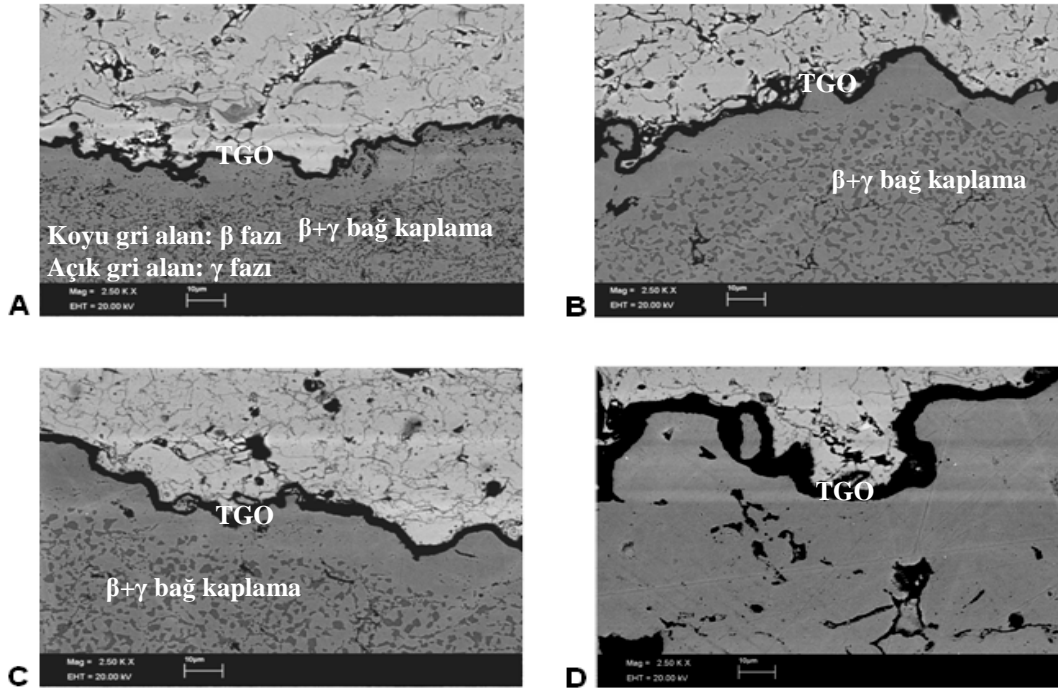


Şekil 7.27. HVOF bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1200 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü

Şekil 7.27'de ki mikroyapı ve elementel dağılım analizinden görüldüğü gibi bağ ve üst kaplama arasındaki TGO yapısı, Al ve O elementlerini içermekte ve aynı zamanda ara yüzeyde karışık oksit yapılarının (Co, Cr ve Ni oksitler) meydana geldiği görülmektedir. TGO bölgesindeki Al ve O elementlerinin yoğunluğu yüksek olmakla birlikte, Al_2O_3 tabakası dışındaki açık gri renkli alanlarda karışık oksitler yer almaktadır. Oksidasyon sonrası artan sıcaklık ve zamana bağlı olarak oluşan oksit yapıları, XRD analiz sonuçlarında belirtilmiştir.

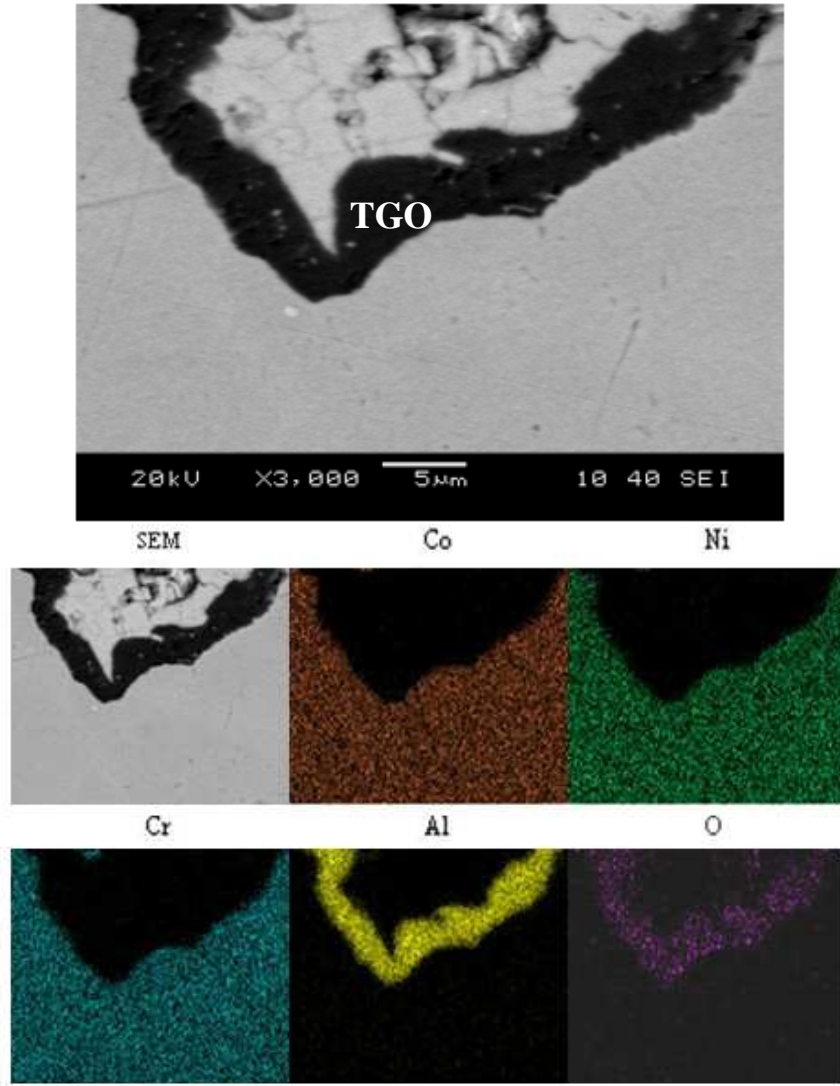
7.4.3. CGDS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC'lerin değişen sıcaklık ve zamana bağlı mikroyapısal değişimleri

CGDS tekniğiyle üretilen CoNiCrAlY bağ tabakası, HMK yapılı β -(Co,Ni)Al okelti ve YMK yapılı γ -matrix γ -(Ni,Co) matriks fazlarından oluşmaktadır. Al yönünden zengin β -okeltisi yapısı oksidasyona bağlı oluşum göstererek, Al konsantrasyonunun zamana bağlı olarak azalması sonucu kaybolmaktadır. Şekil 7.28'de β -(Co,Ni)Al okelti ve γ -(Ni,Co) matriks yapıları net bir Şekilde görülmektedir. CGDS tekniğiyle üretilen TBC'ler, HVOF tekniğiyle üretilen TBC'lerle benzer mikroyapıda ve APS tekniğiyle üretilen TBC'lere göre, bağ kaplama özellikleri yönüyle daha yoğun yapıdadır. 1000 C, 1100 C ve 1200 C sıcaklıklarda farklı zaman süreçlerinde gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrasında, TGO tabakası st seramik kaplamadan oksijenin penetrasyonu sonucu bağ ve st kaplama ara yüzeyinde oluşmuştur. CGDS tekniğiyle üretilen CoNiCrAlY bağ ve YSZ st kaplamalara ait 1000 C sıcaklık ve 8, 24, 50 ve 100 saat olarak gerçekleştirilen oksidasyon sonrası yapılan mikroyapısal incelemeler Şekil 7.28'de verilmiştir. Oluşan TGO yapısının kalınlığı, artan zamana bağlı olarak artış göstermiştir. Oksidasyon işlemi sonrasında seramik st kaplama ve bağ kaplama ara yüzeyinde oksijen konsantrasyonu artarak ara yüzeyde Al₂O₃ tabakası meydana gelmiştir. Artan zamana bağlı olarak ara yüzey Al konsantrasyonu azalmakta ve Al₂O₃ tabakası zamanla üniform özelliğini kaybetmektedir. 1000 C sıcaklıkta, farklı zaman süreçlerinde CGDS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC sistemlerinde gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrasında, TGO yapısının ara yüzey boyunca uzanmakta olduğu ve genel olarak oksidasyonun ilk süreçlerinde Al₂O₃ formunun büyük bir yapısal değişikliğe uğramadığı ve daha kararlı bir yapıda olduğu grlmştir. Üretim sonrasında st seramik kaplama yapısında da yer alan çatlak ve süreksiz açıklıkların zamana bağlı olarak sinterleşme etkisi sonucu seramik tabaka yüzeyindeki açık porozitelerin gözle görülür Şekilde kapandığı açık bir Şekilde mikroyapılardan görülmektedir (Şekil 7.28). CGDS bağ kaplamaya sahip TBC sistemine ait 1000 C, 100 saatlik oksidasyon sonrası ara yüzey SEM mikroyapısı ve bu alandaki elementlerin dağılımlı Şekil 7.29'da gösterilmiştir.



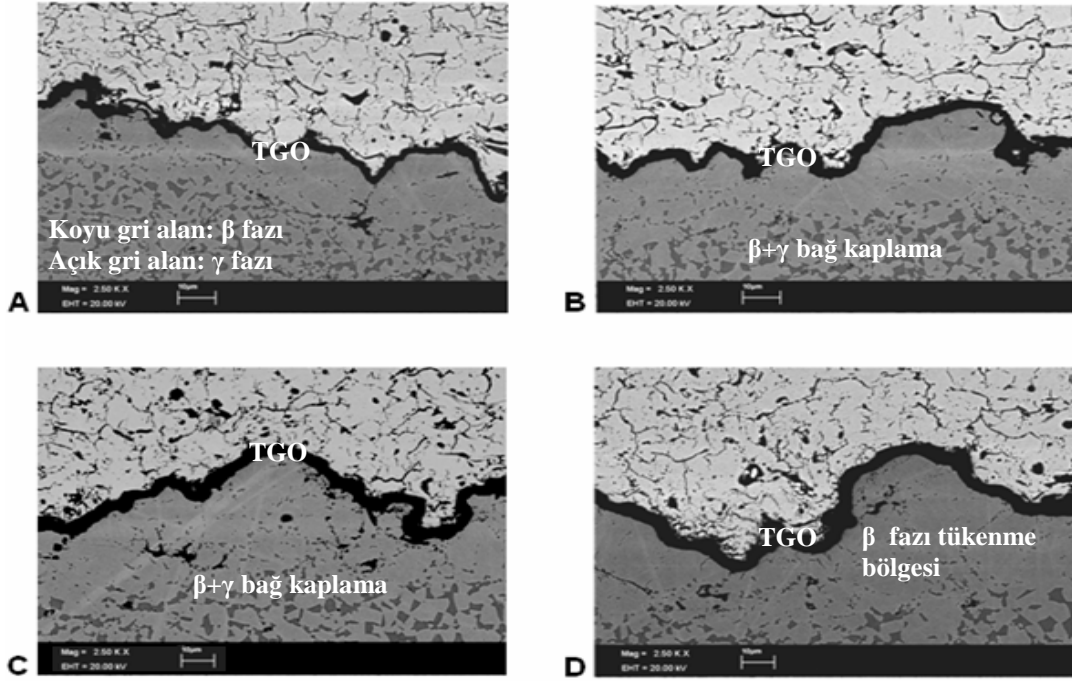
Şekil 7.28. CGDS CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1000 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat

Şekil 7.29'da ki mikroyapı ve elementel dağılımdan da açıkça görüleceği üzere bağ ve üst kaplama arasında oluşan TGO oksit yapısı Al ve O elementlerini içermektedir. Ayrıca, çok az oranda ara yüzeyde karışık oksit yapılarının da oluştuğu görülmektedir. Al yönünden zengin β -çökeltisi miktarı artan oksidasyona bağlı olarak oluşan Al_2O_3 nedeniyle azalma göstermiştir.



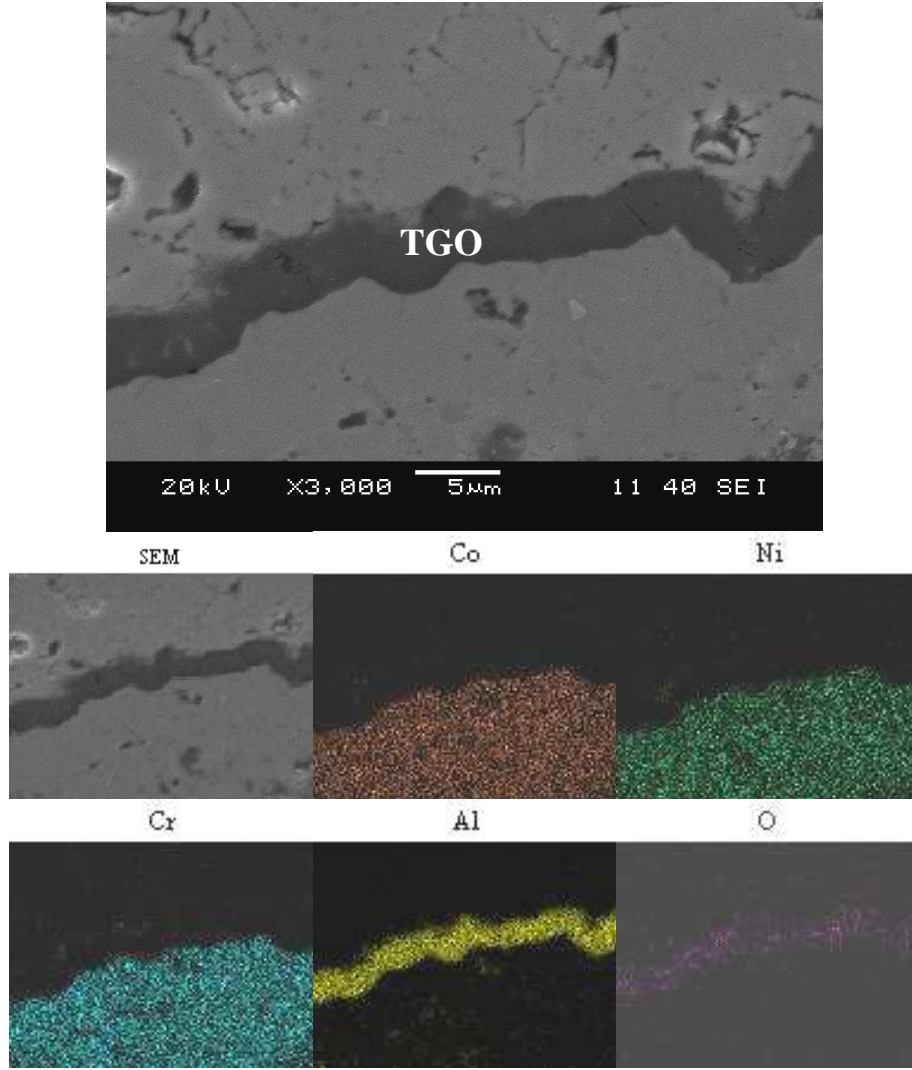
Şekil 7.29. CGDS bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1000 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü

CGDS bağ kaplamaya sahip TBC sistemine ait 1100 °C sıcaklık ve 8, 24, 50 ve 100 saat olarak gerçekleştirilen oksidasyon sonrası yapılan mikroyapısal incelemeler ve 1100 °C sıcaklıktaki 100 saatlik oksidasyon sonrası ara yüzey SEM mikroyapısı ve bu alandaki elementlerin dağılımı Şekil 7.30 ve Şekil 7.31'de verilmiştir.



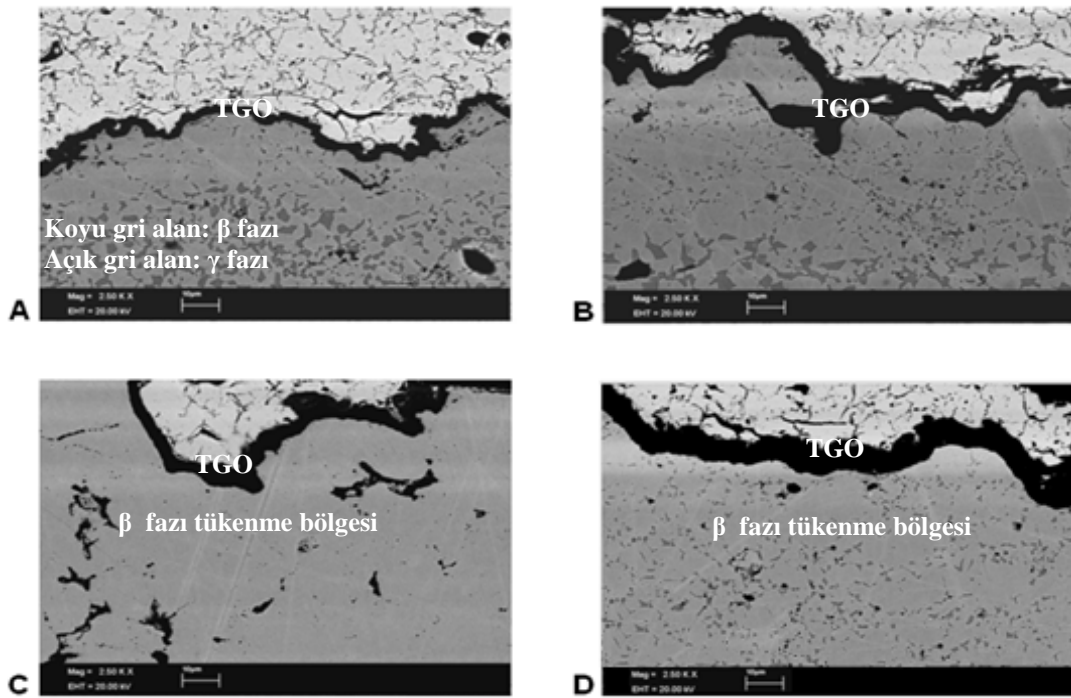
Şekil 7.30. CGDS CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1100 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat

1100 °C sıcaklıkta, farklı zaman süreçlerinde CGDS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC sistemlerinde gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrasında, TGO yapısının ara yüzeyde oluştuğu ve artan zamana bağlı olarak büyüme gösterdiği görülmektedir. Genel olarak oksidasyonun ilk süreçlerinde Al_2O_3 formunun büyük bir yapısal değişikliğe uğramadığı ve daha kararlı bir yapıda olduğu ancak artan zaman bağlı olarak az oranda karışık oksit yapılarının (açık gri renkli) Al_2O_3 formu üzerinde oluştuğu görülmüştür. CoNiCrAlY bağ tabakası β -(Co,Ni)Al çökelti ve γ -(Ni,Co) matriks yapısından oluşmaktadır. Al yönünden zengin β -çökeltisi yapısı oksidasyonun ilk aşamalarında belirgin bir şekilde ortaya çıkmakta, fakat artan oksidasyon süresi sonucunda Al miktarındaki azalma ile birlikte β -çökeltileri azalmakta ve β -fazı tükenme bölgeleri oluşmaktadır. 1100 °C'de özellikle 50 saatlik oksidasyon sonrasında β -çökeltilerinin TGO yüzeyinden itibaren azaldığı ve tükenme bölgelerinin oluştuğu görülmüştür (Şekil 7.30).



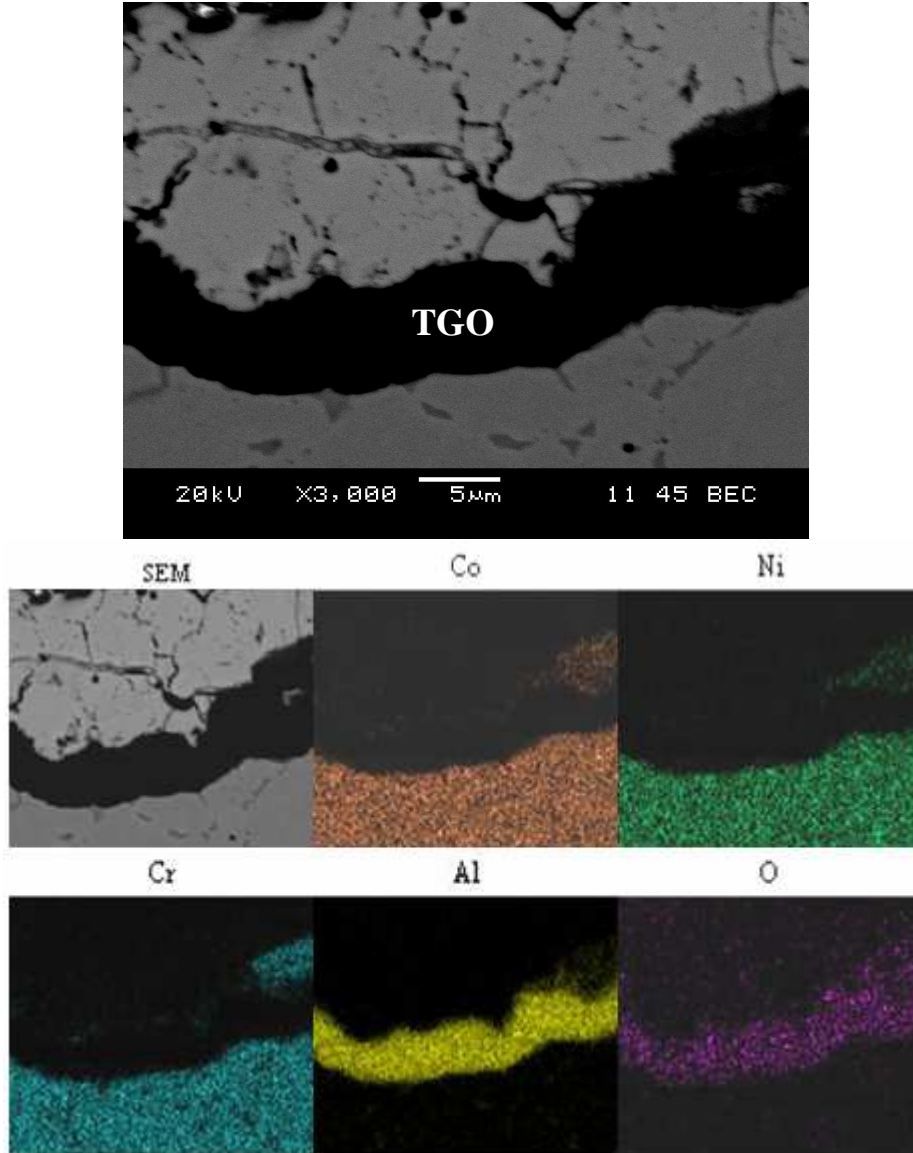
Şekil 7.31. CGDS bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1100 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü

Şekil 7.31'de ki mikroyapı ve elementel dağılımdan da açıkça görüleceği üzere bağ ve üst kaplama arasında oluşan TGO yapısı genellikle Al_2O_3 ve az oranda karışık oksit yapılarından meydana gelmektedir. 1200 °C sıcaklık ve 8, 24, 50 ve 100 saat olarak gerçekleştirilen oksidasyon sonrası yapılan mikroyapısal incelemeler ve 1200 °C'de 100 saatlik oksidasyon sonrası ara yüzey SEM mikroyapısı ve bu alandaki elementlerin dağılımı Şekil 7.32 ve Şekil 7.33'de verilmiştir.



Şekil 7.32. CGDS CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1200 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat, c. 50 saat ve d. 100 saat

1200 °C sıcaklıkta, farklı zaman süreçlerinde CGDS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC sistemlerinde oksidasyon testleri sonrasında, TGO yapısının ara yüzeyde oluştuğu ve artan zamana bağlı olarak büyüme gösterdiği görülmektedir. TGO büyümesi, 1000 °C ve 1100 °C'ler deki oksidasyon süreçlerine göre daha yüksek değerlerdedir. β -(Co,Ni)Al çökelti ve γ -(Ni,Co) matriks yapısından oluşan CoNiCrAlY bağ tabakası üzerindeki, β -çökeltisi formu zamana bağlı olarak azalma göstermiştir. Oluşan tükenme bölgelerinin TGO yüzeyinden itibaren bağ kaplamaya olan uzaklığı 1000 °C ve 1100 °C'lerdekine oranla daha yüksektir. Çünkü 1200 °C sıcaklıktaki oksidasyonda Al difüzyonu daha fazla olduğundan Al yönünden zengin β -çökeltisi miktarı daha hızlı azalmaktadır (Şekil 7.32).



Şekil 7.33. CGDS bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1200 °C sıcaklıktaki, 100 saat oksidasyon sonrası elementel analiz görüntüsü

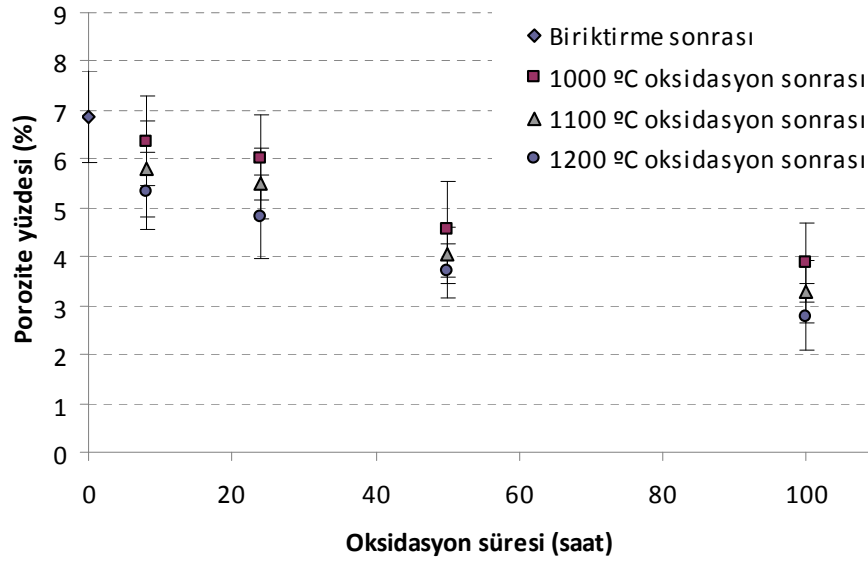
Şekil 7.33'de ki mikroyapı ve elementel dağılımdan da açıkça görüleceği üzere bağ ve üst kaplama arasında oluşan TGO yapısı Al_2O_3 ve karışık oksit yapılarından oluşmaktadır. TGO bölgesindeki Al ve O elementlerinin yoğunluğu yüksek olmakla birlikte, Al_2O_3 tabakası dışındaki açık gri renkli alanlarda karışık oksitlerin (Co, Cr ve Ni oksitler) yer aldığı deneysel analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır. Oksidasyon sonrası artan sıcaklık ve zamana bağlı olarak oluşan oksit yapıları, XRD analiz sonuçlarında belirtilmiştir.

7.5. Kaplamaların Oksidasyon Sonrası Porozite İçerikleri Ve Sinterleşme Etkisi

1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrası, seramik üst kaplama yapılarındaki sinterleşme etkisinin gözlemlenebilmesi amacıyla TBC'lere ait matris ve porozite yapılarının görüntü analiz programında tanımlanması sonrasında porozite içerikleri tespit edilmiştir. 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklardaki 8, 24, 50 ve 100 saatlik oksidasyon testleri sonrasında APS, HVOF ve CGDS teknikleriyle üretimleri gerçekleştirilen TBC'lerin seramik üst kaplamalarına ait porozite ölçüm sonuçları sıralı olarak Tablo 7.5'de ve Şekil 7.34'de verilmiştir.

Tablo 7.5. APS, HVOF ve CGDS teknikleriyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda ve 8, 24, 50 ve 100 saatlik oksidasyon testleri sonrası elde edilen üst kaplama % porozite değerleri

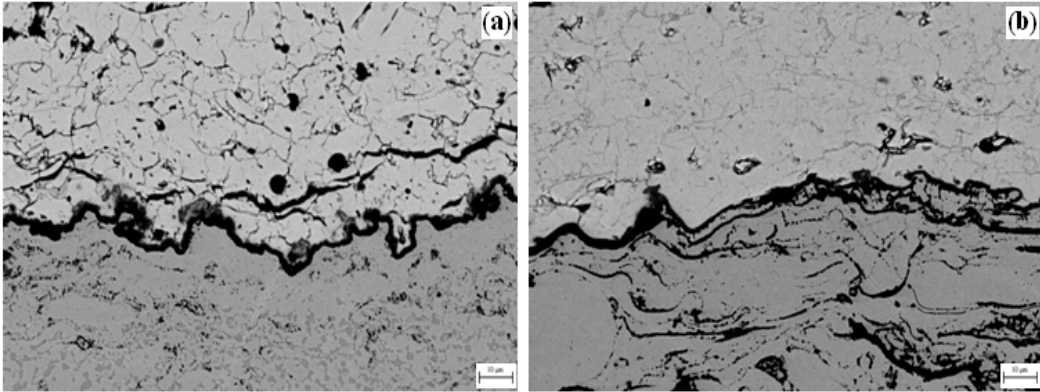
Süre (saat)	1000 °C'deki Oksidasyon sonrası	1100 °C'deki Oksidasyon sonrası	1200 °C'deki Oksidasyon sonrası
8	5.3-7.4	5.1-7.1	4.4-6.0
24	5.0-6.7	4.4-5.7	3.7-4.8
50	3.6-5.0	3.4-4.8	3.3-4.3
100	2.8-4.4	2.6-4.1	2.5-3.6



Şekil 7.34. TBC'lerin üretim sonrası, 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklardaki oksidasyon testleri sonrası porozite yüzdelerindeki değişim

APS tekniğiyle üretilen seramik üst kaplamalar, üretim sonrasında yapılarında ortalama %5-7 oranları arasında porozite içermekteyken, gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrasında yapılarındaki porozite içeriğinin, artan sıcaklık ve zamana bağlı olarak azaldığı belirlenmiştir. 1000 °C ve 1100 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrası ölçülen porozite içerikleri birbirine yakınken, artan oksidasyon şiddetine bağlı olarak 1200 °C sıcaklıktaki porozite içeriğinin çok daha düşük olduğu belirlenmiştir (Şekil 7.34). Artan oksidasyona bağlı olarak oluşan bu etki mikroyapılar üzerinde de değişime sebebiyet vermektedir.

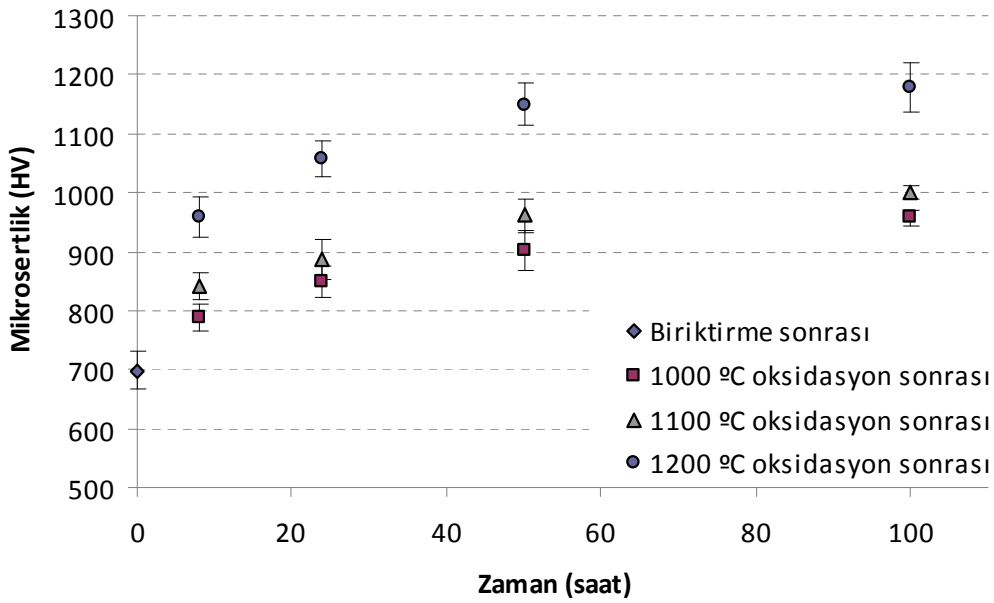
Şekil 7.35’de 1000 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen, 24 ve 100 saatlik oksidasyon testleri sonrasındaki mikroyapılar gösterilmektedir. Üst kaplamadaki sinterleşme etkisi sonucunda seramik üst tabaka yüzeyindeki açık porozitelerin gözle görülür bir biçimde kapandığı ve içerdiği çatlak yapısında da iyileşmeler olduğu görülmektedir (Şekil 7.35).



Şekil 7.35. APS-TBC sistemine ait 1000 °C sıcaklıkta 24 ve 100 saatlik oksidasyon sonrası bağ/üst kaplama ara yüzey mikroyapıları; a. 24 saatlik oksidasyon sonrası APS-TBC mikroyapısı, b. 100 saatlik oksidasyon sonrası APS-TBC mikroyapısı

APS, HVOF ve CGDS bağ kaplama yöntemleriyle üretilen TBC’lerin oksidasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak değişen seramik üst kaplamalara ait sertlik değerleri Şekil 7.36’da verilmektedir. Oksidasyon sonrasında, sinterleşme etkisi sonucunda üst seramik kaplamalardaki sertlik değerleri artan sıcaklık ve zamana bağlı olarak artış göstermiştir.

Bu durum kaplamadaki porozite miktarının azalması ve seramik üst kaplamanın artan yoğunluğuna bağlı olarak gerçekleşmektedir. Sinterleşme etkisi sonucunda kaplamanın sertlik değerlerinin artmasıyla beraber kaplama daha rijit hale gelmekte ve deformasyon kabiliyeti de azalmaktadır. Bu durumun TBC'lerin hasara uğramasında önemli bir etken olduğu bilinmektedir. Üst kaplamaların tamamı APS yöntemi ile üretildiği için, sertlik değerleri belirlenirken bağ tabaka üretim yöntemi esas alınarak bir ayırım ve değerlendirme yapılmamıştır.

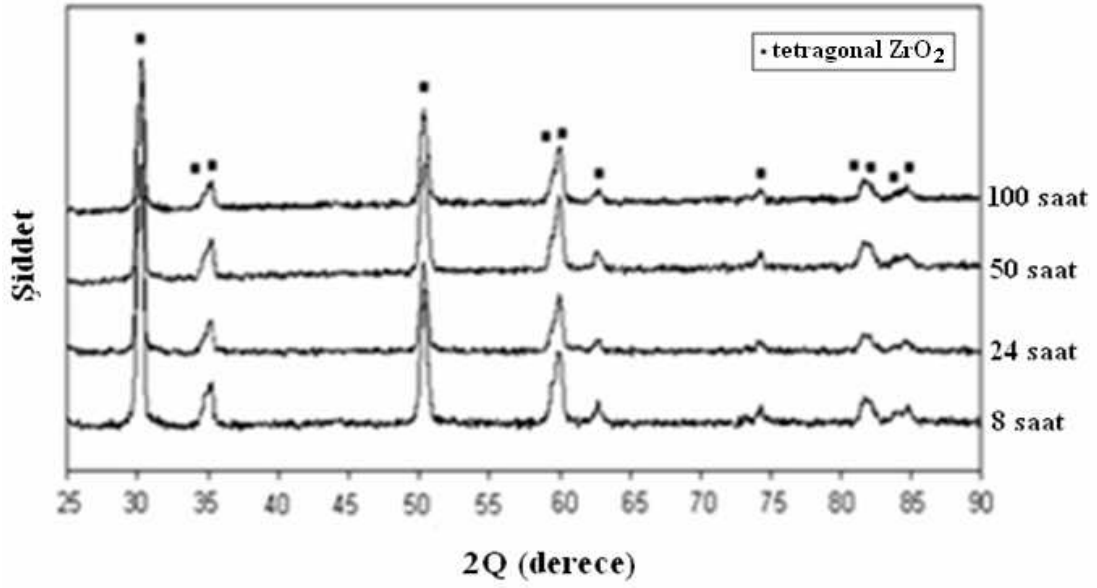


Şekil 7.36. TBC sistemlerindeki seramik üst kaplamaların mikrosertlik değerlerinin oksidasyon sıcaklığı ve zamana göre değişimi

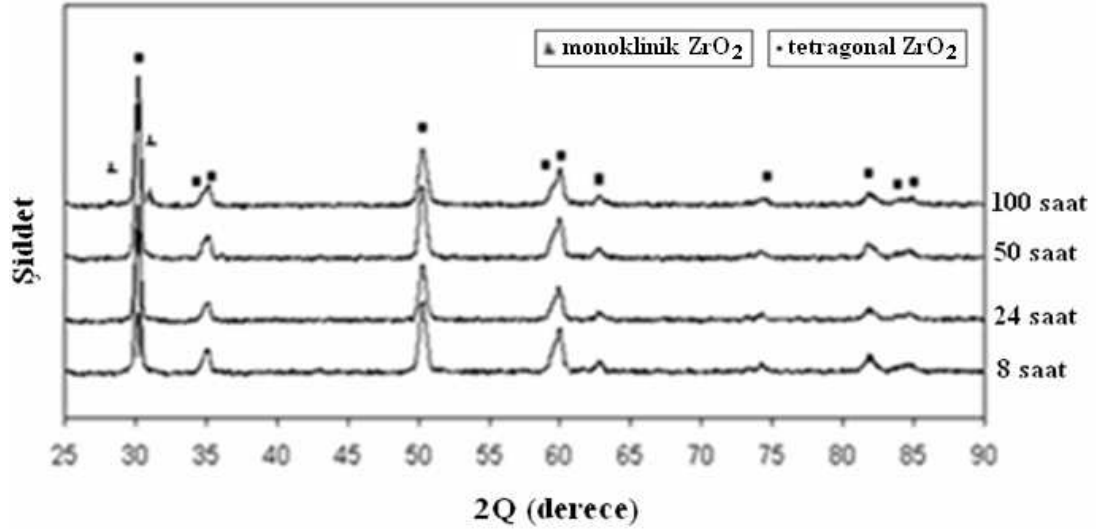
Şekil 7.34'de gösterilen TBC'lerin porozite yüzdelerindeki değişim miktarı ve Şekil 7.35'de verilen APS-TBC sistemine ait 1000 °C sıcaklıkta 24 ve 100 saatlik oksidasyon sonrası bağ/üst kaplama ara yüzey mikroyapılarından da mikrosertlik artışının sebebinin porozite miktarının azalması ve yapının yoğunluğunun artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Guo ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada bu durumu destekler sonuçlar bulunmuştur [181].

7.6. Kaplamaların oksidasyon sonrası XRD analizleri

Oksidasyon sonrasında kaplama yapılarında meydana gelen oksit fazlarının (sıcaklık ve zamana bağlı olarak) incelenmesi XRD yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yüksek kaplama kalınlığı ve poroziteye sahip üst kaplama yapısı, X-ışınlarının penetrasyon derinliğini düşük seviyelere indirmektedir. X-ışını cihazlarının enerjisi penetrasyona yeterli gelmediği için de X-ışınları ara yüzeye ulaşmamış ve ara yüzeyde oluşan oksit tabakasından veri alınamamıştır. Alınan veriler sadece YSZ üst seramik kaplama yapısına ait olmaktadır. 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda 8, 24, 50 ve 100 saatlik oksidasyon süreçlerine tabi tutulan APS, HVOF ve CGDS bağ kaplamaya sahip TBC numunelerinden elde edilen XRD analiz sonuçları Şekil 7.37 ve 7.38’de verilmiştir. 1000 °C ve 1100 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen XRD analizlerinden, tüm zaman süreçleri için birbirinin benzeri sonuçlar içeren tetragonal faz yapısı tespit edilmiştir (Şekil 7.37). Bundan dolayı bu analizlere ait tüm TBC sistemlerini içeren, oksidasyon sonrası elde edilen XRD analiz sonuçları Şekil 7.37’de birlikte gösterilmektedir. 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen XRD analizlerinden ise kaplama üst yapısında, artan sıcaklık etkisi sonucunda faz dönüşümü gerçekleştiği görülmüş ve tetragonal fazların yanında monoklinik faz yapısı da tespit edilmiştir (Şekil 7.38). TBC sistemlerine uygulanan XRD analizlerinin ardından, farklı yöntemlerle üretilen bağ kaplama yapılarının 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda, 100 saatlik oksidasyon testleri sonrasında XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu testlerin gerçekleştirilmesinin amacı, bağ kaplama üzerinde oluşan TGO yapısındaki fazları belirlemek ve kullanılan yöntemlerin oksidasyon sonrası kaplama yapısı üzerindeki oksit fazlarının oluşumuna etkisinin tesbit edilmesidir.



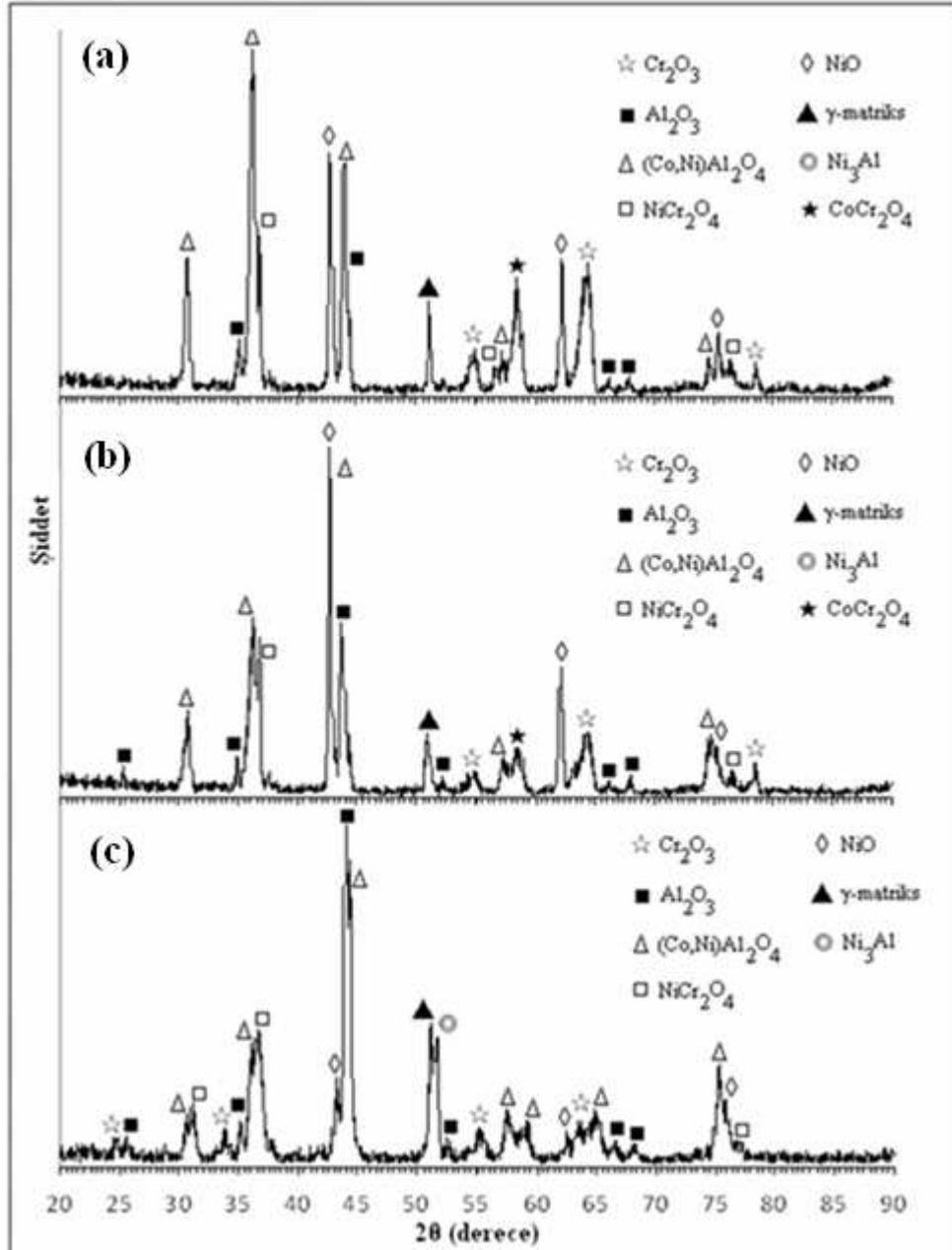
Şekil 7.37. APS, HVOF ve CGDS teknikleriyle üretilen TBC'lere ait 1000 °C ve 1100 °C sıcaklıklardaki 8,24,50 ve 100 saatlik oksidasyon sonrası XRD paternleri



Şekil 7.38. APS, HVOF ve CGDS teknikleriyle üretilen TBC'lere ait 1200 °C sıcaklıktaki 8,24,50 ve 100 saatlik oksidasyon sonrası XRD paternleri

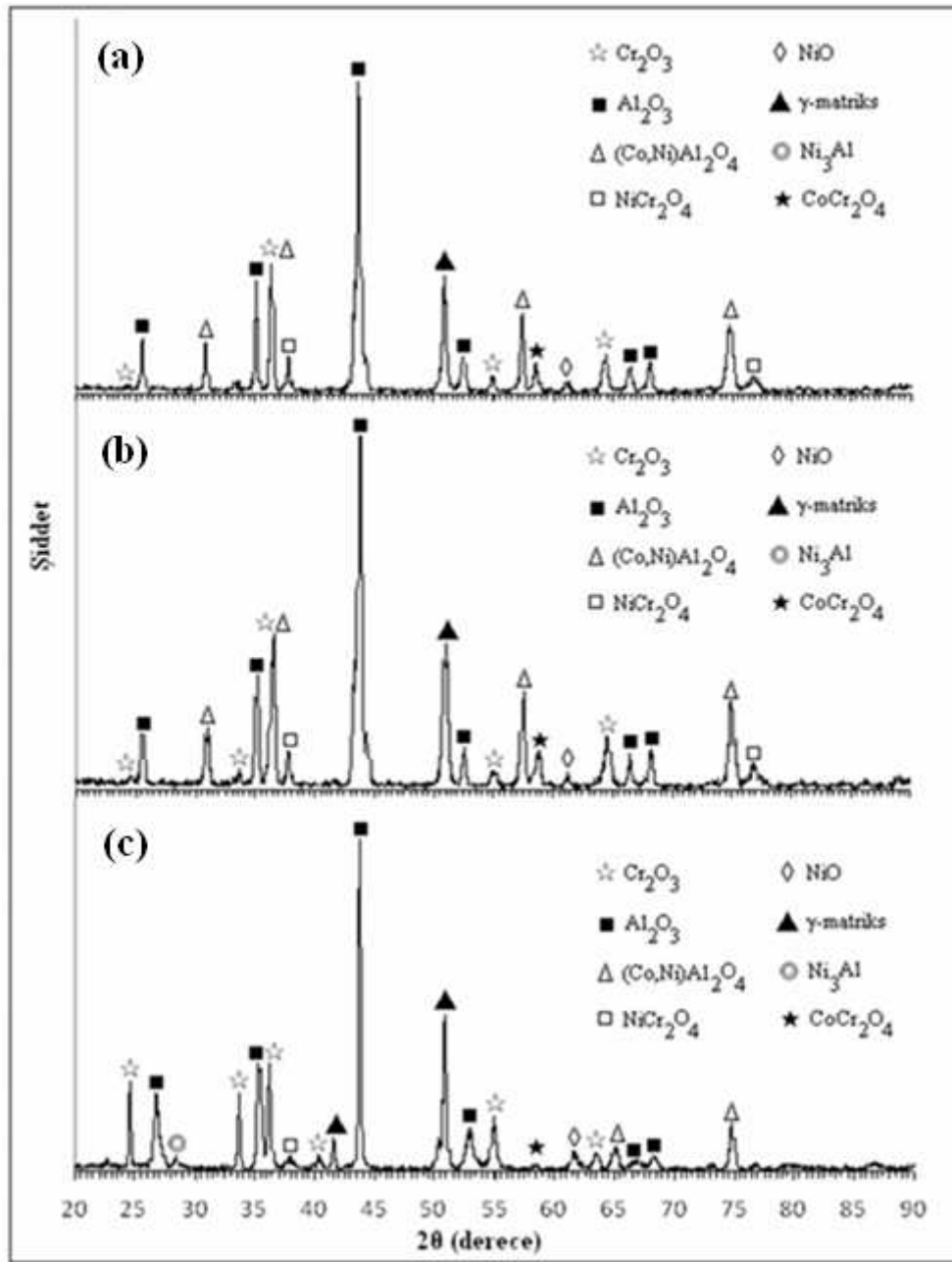
1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda 100 saatlik oksidasyona tabi tutulmuş, APS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaların XRD analiz sonuçları Şekil 7.39'da gösterilmektedir. APS tekniği ile üretilen kaplamaların XRD analiz sonuçları incelendiğinde; 1000 °C'de oluşan spinel yapısı oluşumları 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklara oranla daha düşük seviyededir.

Al_2O_3 piki 1000 °C'de diğer sıcaklıklara nazaran çok net bir şekilde görülmektedir ve şiddetide daha fazladır. Artan sıcaklığa bağlı olarak 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda spinel oluşumu ($(\text{Ni},\text{Co})\text{Al}_2\text{O}_4$) 1000 °C'ye oranla artış göstermiştir. Bunun nedeni Al içeriğinin yükselen sıcaklıklarda (1100 °C ve 1200 °C) daha hızlı tükenmeye uğramasından kaynaklanmaktadır.



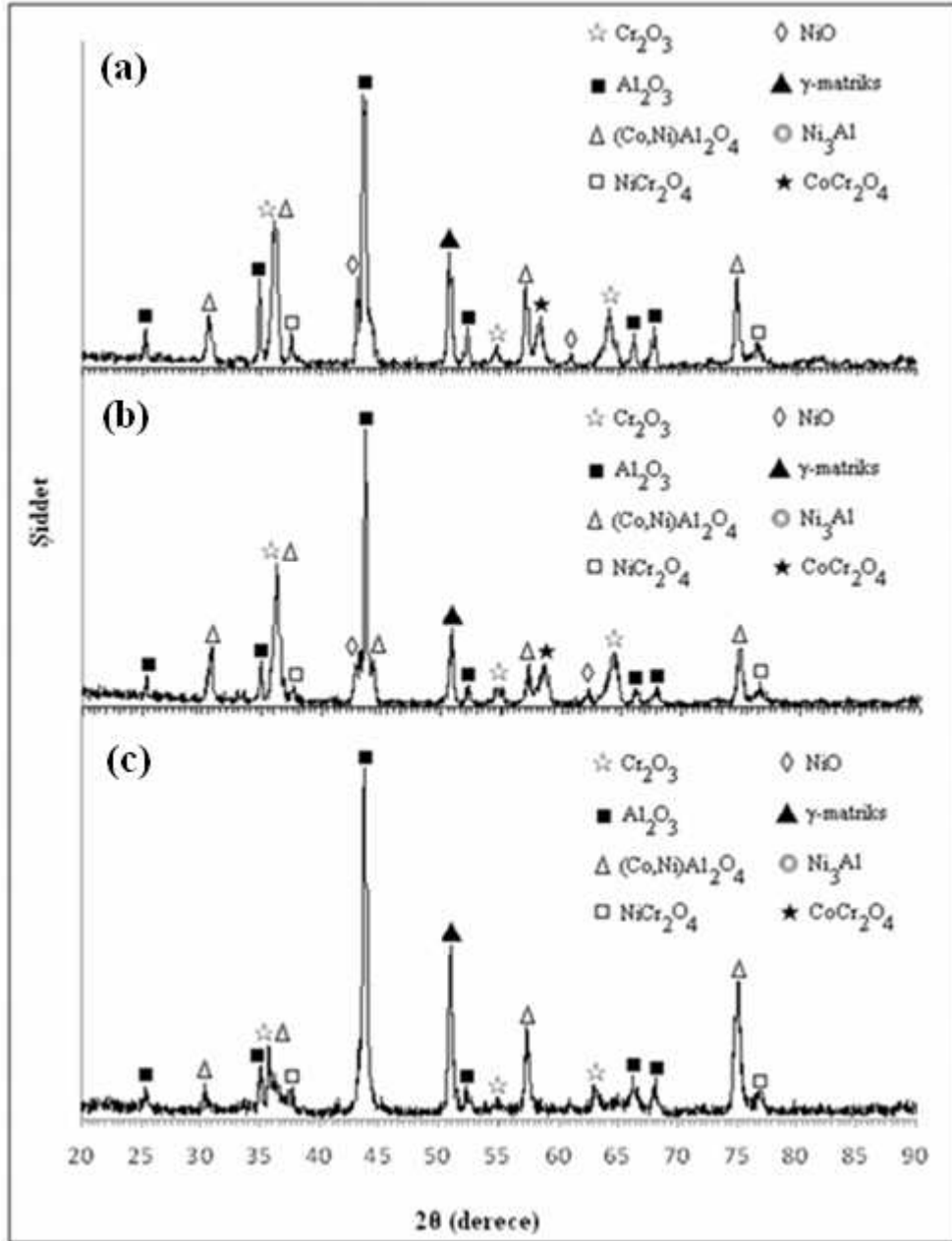
Şekil 7.39. APS kaplama prosesi ile üretilen bağ kaplamalara ait 100 saat oksidasyon sonrası XRD paternleri; a. 1200 °C, b. 1100 °C, c. 1000 °C

HVOF tekniğiyle üretilen bağ kaplamaların XRD analiz sonuçları Şekil 7.40'da verilmiştir. HVOF tekniğiyle üretilen kaplamaların XRD analiz sonuçları incelendiğinde; Al_2O_3 fazının tüm sıcaklıklarda stabil halde kaplama yapısında yer aldığı görülmektedir. 1000 °C'de Cr_2O_3 fazı seviyesi 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklara oranla daha yüksek seviyededir. 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda kaplama yapısındaki spinel yapısı oluşumu hız kazanmıştır.



Şekil 7.40. HVOF kaplama prosesi ile üretilen bağ kaplamalara ait 100 saat oksidasyon sonrası XRD paternleri; a. 1200 °C, b. 1100 °C, c. 1000 °C

CGDS tekniğiyle üretilen kaplamaların XRD analiz sonuçları Şekil 7.41'de gösterilmektedir.



Şekil 7.41. CGDS kaplama prosesi ile üretilen bağ kaplamalara ait 100 saat oksidasyon sonrası XRD paternleri; a. 1200 °C, b. 1100 °C, c. 1000 °C

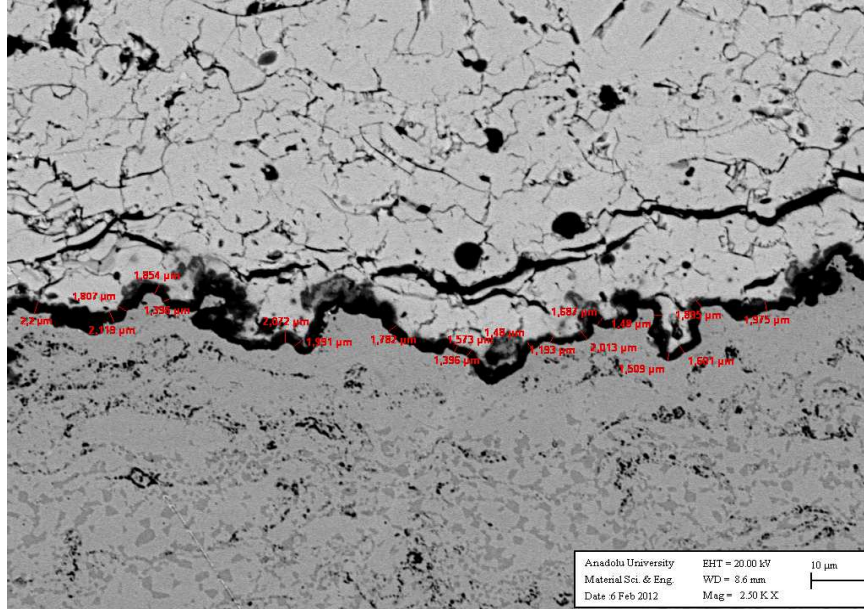
CGDS tekniğiyle üretilen kaplamaların XRD analiz sonuçları incelendiğinde; Al_2O_3 fazının tüm sıcaklıklarda stabil halde kaplama yapısında yer aldığı görülmektedir.

Artan oksidasyon sıcaklığına bağlı olarak 1100 °C ve 1200 °C'lerde NiO ve spinel faz yapılarının bağ kaplama yapısında oluştuğu görülmüştür. 1000 °C'ye oranla 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda spinel yapısının oluşumu hız kazanmıştır. Yapılan analizlerde APS, HVOF ve CGDS teknikleriyle üretilen bağ kaplamaların XRD analiz sonuçlarından, oluşan oksidasyon sonrası yapıların genel olarak γ -matriks, $\text{Ni}_3\text{Al}(\gamma')$, Cr_2O_3 , Al_2O_3 , $(\text{Co,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$, NiCr_2O_4 ve NiO fazlarından oluştuğu tespit edilmiştir. APS bağ kaplamalardaki karışık oksit yapılarının, HVOF ve CGDS bağ kaplamalara oranla çok daha fazla oluşum gösterdiği görülmüştür. Artan oksidasyon sıcaklığına bağlı olarak belirtilen karışık oksit faz yapıları oluşumunun hız kazandığı görülmüştür. Literatürde daha önce yapılan çalışmalarda da bu tip karışık oksit yapılarının hızlı hacimsel büyümeye sebebiyet vererek kaplamalarda bölgesel gerilmeler oluşturdukları ve bu durum sonucunda da seramik tabakanın kalkarak, ayrılmasının gerçekleştiği rapor edilmiştir [80,104].

7.7. Kaplamaların Oksidasyon Kinetiği Çalışmaları

Farklı bağ kaplama teknikleriyle üretilen TBC'lerin, farklı sıcaklık ve zaman süreçlerinde gerçekleştirilen oksidasyon çalışmaları sonucunda TGO kalınlık değerleri elde edilmiştir. 2500 büyütmede çekilen, SEM mikroyapı görüntüleri üzerinden ölçümü gerçekleştirilen TGO tabakası kalınlık hesaplarında, numune başına dört mikroyapı resmi üzerinden ölçüm yapılmış ve her mikroyapı başında ortalama 10 ila 20 arasında değişen ölçümler alınmıştır. Yapılan tüm ölçümler, TGO tabakasının sürekli olduğu ve bütünlüğünü koruduğu alanlar üzerinden gerçekleştirilmiştir. Bağ/üst kaplama ara yüzeyine paralel olarak uzanan TGO tabakasının, büyüme yönünden yani bağ kaplama yüzeyine dik noktadan ölçümler gerçekleştirilmiştir. TGO tabakasının üniform yapı içerisinde bütünlüğünü kaybettiği, üzerinde bölgesel ve hızlı olarak büyüyen spinel, kromat gibi karışık oksit bölümleri tepecik halinde oluştuysa ölçümlere dahil edilmemiştir. Aynı şekilde, özellikle APS kaplamalarda, ölçüm alınamayacak kadar süresiz büyümüş oksit tabakaları da ölçümlere dahil edilmemiştir. Ölçüm metodunu temsil eden bir mikroyapı fotoğrafı ölçüm yapılan alanlarla beraber Şekil 7.42'de gösterilmektedir.

TBC sistemlerinin 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda 8, 24, 50 ve 100 saatlik oksidasyon testleri sonrasında bulunan TGO tabakası kalınlıkları Tablo 7.6'da verilmektedir. TBC'lerin, oksidasyon süreçleri sonrasında oluşan TGO tabakasına ait kalınlık-zaman değişim grafikleri Şekil 7.43, Şekil 7.44 ve Şekil 7.45'de verilmiştir.

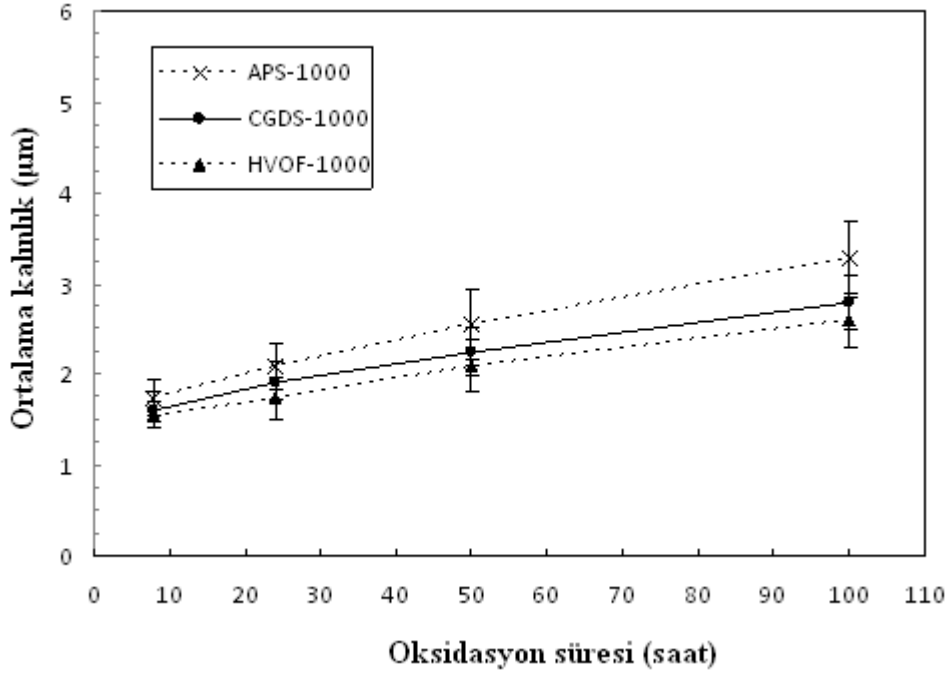


Şekil 7.42. TBC sistemlerine ait oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık ölçümlerini gösteren mikroyapı resmi

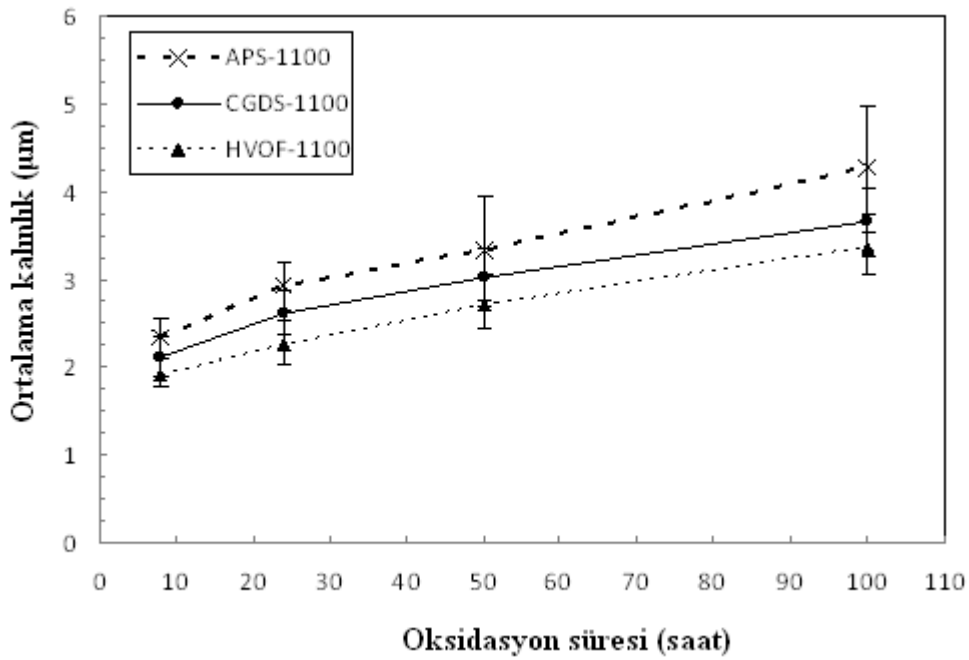
Tablo 7.6. TBC'lerin 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda ve 8, 24, 50 ve 100 saatlik oksidasyon testleri sonrası elde edilen TGO tabakası kalınlık değerleri (µm)

Süre (saat)	APS-1000 °C	CGDS-1000 °C	HVOF-1000 °C
8	1,73	1,61	1,55
24	2,08	1,91	1,73
50	2,55	2,24	2,09
100	3,28	2,79	2,59
	APS-1100 °C	CGDS-1100 °C	HVOF-1100 °C
8	2,34	2,11	1,91
24	2,92	2,62	2,26
50	3,35	3,02	2,71
100	4,27	3,66	3,37
	APS-1200 °C	CGDS-1200 °C	HVOF-1200 °C
8	2,68	2,41	2,16
24	3,23	3,01	2,72
50	3,89	3,62	3,28
100	5,07	4,58	4,31

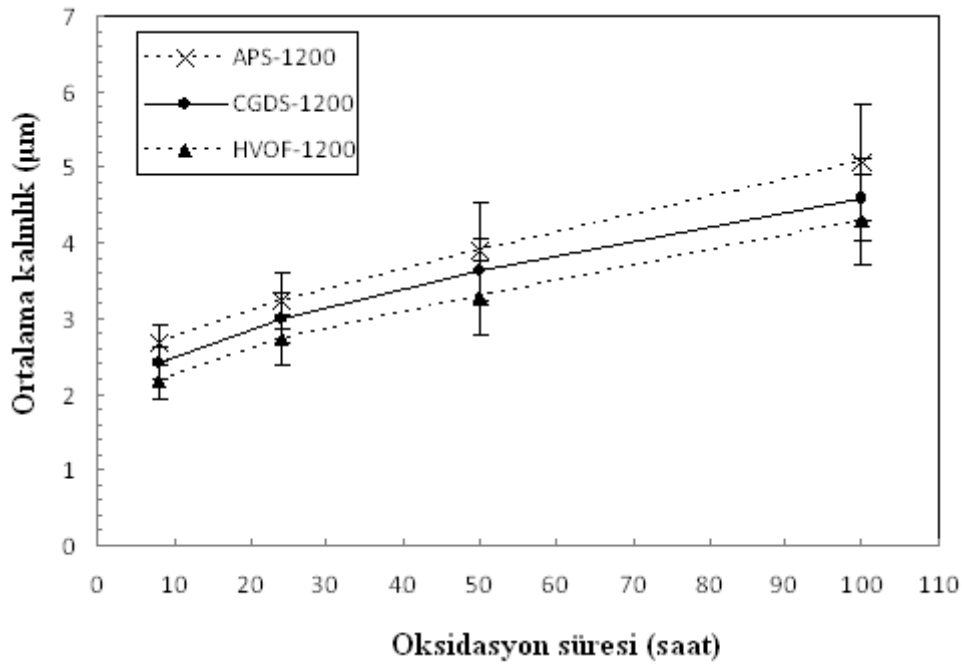
TBC'lere ait TGO tabakası kalınlık değişimlerinin her bir yöntem için ayrı ayrı grafikleri Ek A1, Ek A2 ve Ek A3'de verilmiştir.



Şekil 7.43. TBC'lerin 1000 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık değişimleri



Şekil 7.44. TBC'lerin 1100 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık değişimleri



Şekil 7.45. TBC'lerin 1200 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık değişimleri

TGO tabakasına ait gelişim parabolik olduğu zaman, Eşitlik 4.2 de verilen formülasyonun türevi zamana göre alındığında Eşitlik 7.5'de belirtilen formülü takip etmektedir [29].

$$k_p = d(h^2)/dt$$

Eşitlik 7.5

Bu formülde; h TGO kalınlığını, k_p parabolik hız sabitini, t ise zamanı temsil etmektedir. Yani, $(h^2 - t)$ grafiği üzerindeki eğim parabolik hız sabitini vermektedir. Tablo 7.7'de bu yöntemle 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklarda test edilen TBC sistemlerine ait, TGO kalınlıkları için elde edilen hız sabitleri verilmektedir.

Tablo 7.7. Kaplama metodu ve sıcaklığa göre elde edilen hız sabiti değerleri

Hız Sabiti, k_p ($\mu\text{m}^2/\text{saat}$)			
Sıcaklık	HVOF-TBC	CGDS-TBC	APS-TBC
1000°C	0,0476	0,0555	0,0844
1100°C	0,0836	0,0938	0,1344
1200°C	0,1491	0,1624	0,2004

Tablo 7.7’de verilen k_p katsayısı sıcaklık ve aktivasyon enerjisine bağılı olarak bir Arrhenius denklemi ile ifade edilebilir [29]. Buna göre k_p katsayısının denklemi Eşitlik 7.6’da gösterilmektedir.

$$k_p = k_0 * \exp (-Q/RT) \quad \text{Eşitlik 7.6}$$

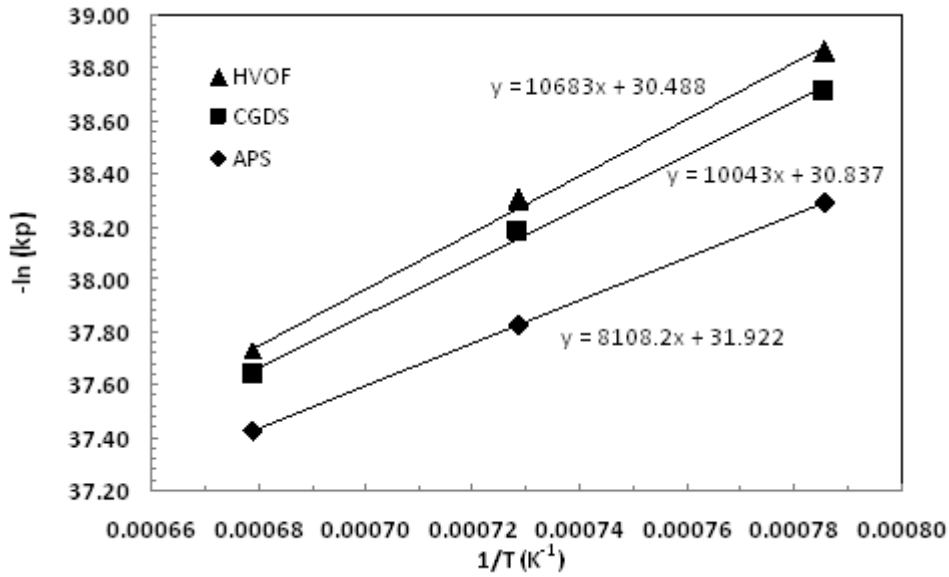
k_0 değeri kalınlaşma için sıcaklıktan bağımsız bir sabit iken, Q parametresi TGO büyümesinde etkin olan mekanizmanın aktivasyon enerjisini göstermekte, R gaz sabitini ifade etmekte, T ise sıcaklığı göstermektedir. Yukarıdaki denklemin doğal logaritması alındığında Eşitlik 7.7’de verilen denklem elde edilmiş olur [29].

$$-\ln(k_p) = -\ln(k_0) * (Q/RT) \quad \text{Eşitlik 7.7}$$

Bu denkleme göre TGO tabakası için $-\ln(k_p) - (1/T)$ grafiği çizildiğinde, grafik üzerinde lineer doğrular elde edilir ve bunların denklemleri Eşitlik 7.8’de ki denklem ile tanımlanır.

$$y=mx+c \quad \text{Eşitlik 7.8}$$

Burada y değeri “ $-\ln(k_p)$ ” olurken, m yani eğim “ Q/R ” olur. Yani oluşan doğruların eğimi olan “ Q/R ”, gaz sabiti olan “R” ile çarpılırsa TGO oluşumunda etkili olan mekanizmanın aktivasyon enerjisi elde edilir. Yukarıda belirtilen yaklaşıma göre TBC sistemlerinde, bağ kaplamalar üzerinde oluşan TGO’ların “ $-\ln(k_p)$ ” – “ $(1/T)$ ” grafikleri ve oluşan doğruların eğimleri Şekil 7.46’da verilmektedir. Şekil 7.46’da verilen grafikteki dikkat çekilmesi gereken bir durum, grafik çizilirken kullanılan k_p değerlerinin aktivasyon enerjisini joule cinsinden bulmakta kolaylık sağlaması amacıyla $\mu\text{m}^2/\text{saat}$ olarak değil m^2/saniye birimiyle alınmış olduğudur. Grafik üzerindeki çizgilerin eğimleri kullanılarak ve gaz sabiti “ $8,314 \text{ j/mol.K}$ ” alınarak belirlenen aktivasyon enerjisi değerleri her üç yöntem ile üretilen kaplama için Tablo 7.8’de verilmektedir.



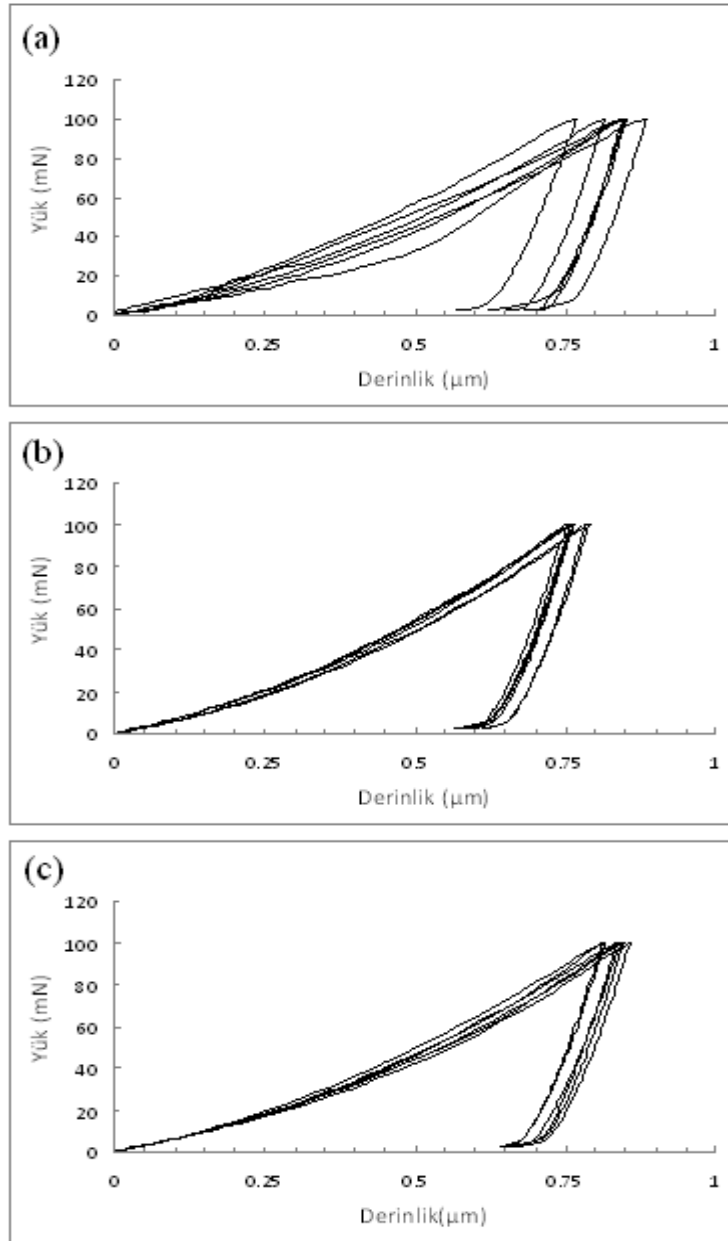
Şekil 7.46. APS, HVOF ve CGDS TBC sistemleri için TGO'ya bağlı elde edilen $-\ln(k_p) - (1/T)$ grafiği

Tablo 7.8. TBC sistemlerinin hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri

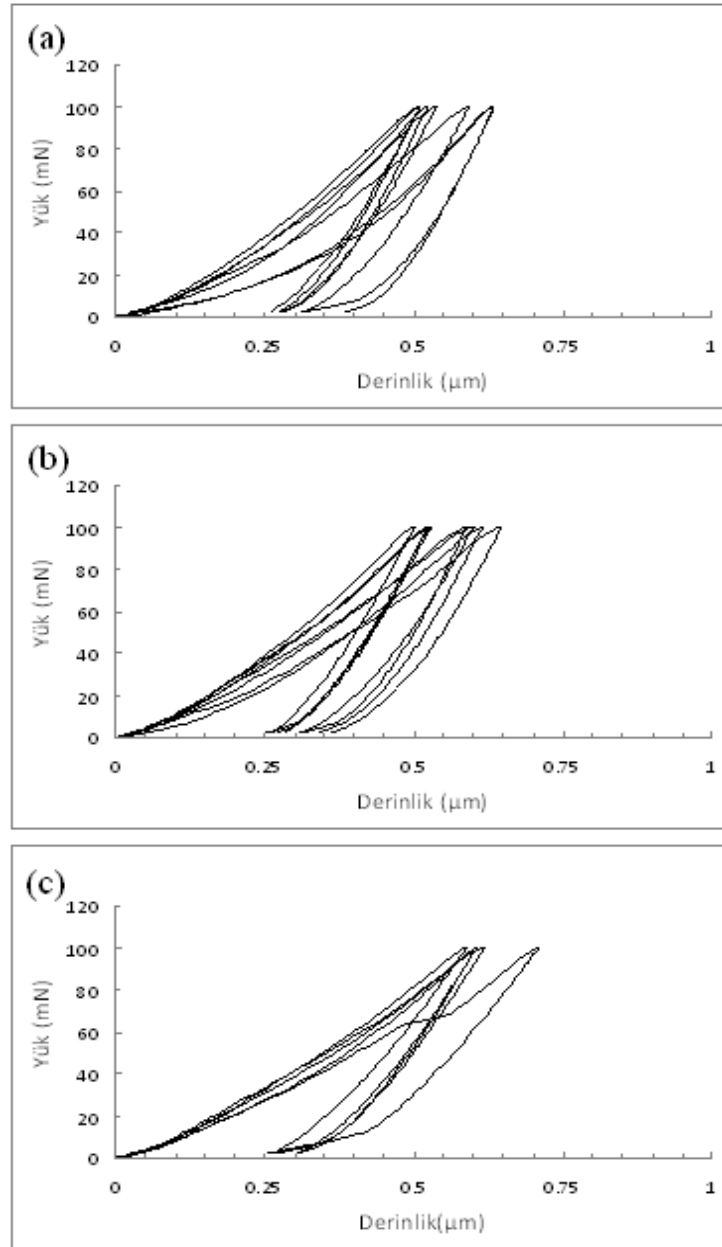
Kaplama Sistemi	HVOF-TBC	CGDS-TBC	APS-TBC
Aktivasyon Enerjisi, (Q, kJ/mol)	88.8	83.4	67.4

7.8. Kaplamaların Oksidasyon Sonrası Nanoindentasyon Ölçümleri

APS, HVOF ve CGDS yöntemleri ile üretilen CoNiCrAlY bağ kaplama ve APS yöntemi ile üretilen YSZ üst kaplamaya sahip TBC'lerin 1200 °C sıcaklık ve 100 saatlik oksidasyon süresi sonucunda elde edilen bağ ve üst kaplamalarına ait nanoindentasyon ölçümleri sonrası elastik modül değerlerinin belirlenmesinde kullanılan yükleme-boşaltma eğrileri Şekil 7.47 ve Şekil 7.48'de gösterilmektedir. Testlerde uygulanan maksimum yük 100 mN'dur ve yükte tutma süresi 10 sn'dir. Bu grafikler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen elastik modül değerleri Tablo 7.9'da verilmiştir.



Şekil 7.47. 1200 °C sıcaklıkta, 100 saat oksidasyon testi sonrasında bağ kaplamalardan elde edilen yükleme-boşaltma eğrileri; a. APS bağ kaplama, b. HVOF bağ kaplama, c. CGDS bağ kaplama



Şekil 7.48. 1200 °C sıcaklıkta, 100 saat oksidasyon testi sonrasında üst kaplamalardan elde edilen yükleme-boşaltma eğrileri; a. APS-TBC, b. HVOF-TBC, c. CGDS-TBC

Tablo 7.9. Oksidasyon testleri sonrasında bulunan bağ ve seramik üst kaplamalara ait elastik modül değerleri (E,GPa)

Kaplama Tabakaları	Deneysel Çalışmalarda Bulunan Elastik Modül Değerleri (GPa)		
	APS	HVOF	CGDS
APS-YSZ Üst Kaplama	176	182	152
CoNiCrAlY Bağ Kaplama	165	196	171

7.9. TBC'lerin Termal Çevrim/Şok Davranışları

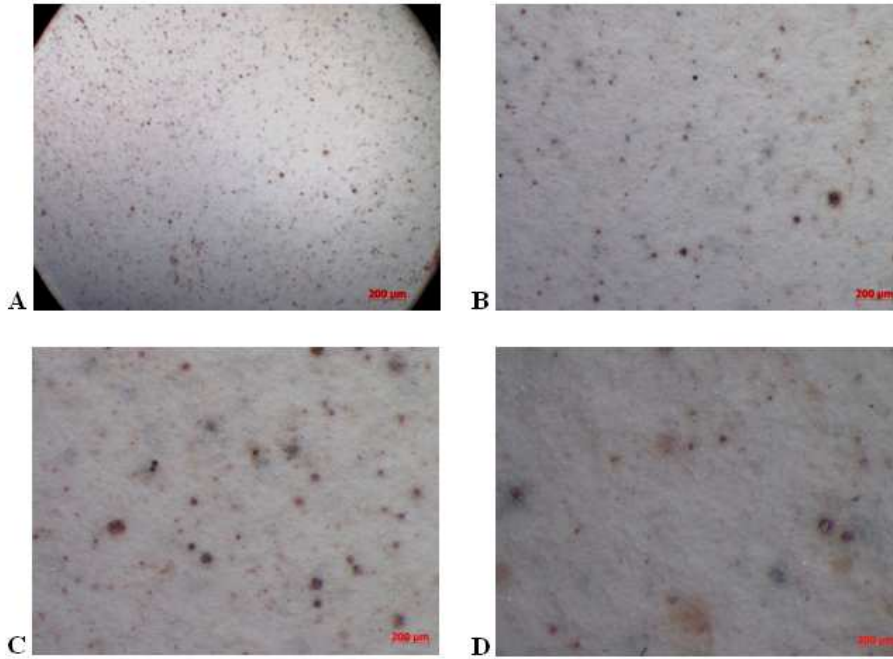
7.9.1. APS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC'lerin termal çevrim/şok özellikleri

Farklı yöntemler ile üretilen TBC'lerin termal çevrim/şok testi, TGO oluşum ve büyüme davranışlarını incelemek amacıyla oksidasyon testlerine paralel olarak 1200°C sıcaklıkta, ortalama 100 saatlik termal çevrim süresinde gerçekleştirilmiştir. Termal çevrim/şok testi sonrası kaplamanın mikroyapısal ve mekanik deneyleri yapılarak özellikleri belirlenmiş, aynı sıcaklık ve zaman süreli yüksek sıcaklık oksidasyon fırın testleri ile karşılaştırması yapılmıştır. TGO formu ve yapısı, karakterizasyon (SEM, EDX-elementel analiz, stereo mikroskop, XRD, sertlik, nanoindentasyon) teknikleri ile incelenmiş ve literatür ile karşılaştırılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Termal çevrim/şok testine tabi tutulan numunenin ortalama 5000 çevrim/100 saat sonrası makro üst yüzey görüntüleri değişik büyütmelemlerde incelenmiş ve testler sonrasında numunede herhangi bir ayrılma, kalkma veya dökülme şeklinde bir kusur ya da hasar saptanmamıştır. Termal çevrim/şok testine tabi tutulan APS yöntemi ile üretilen numunenin 5000 çevrim sonrası makroyapı fotoğrafı Şekil 7.49'da gösterilmektedir. Makroyapı fotoğrafından da görüleceği üzere numune yüzeyinde ve kaplamanın altlıkla birleşim noktalarında herhangi bir çatlama ya da dökülme meydana gelmemiştir.



Şekil 7.49. APS tekniğiyle üretilen TBC'lerin termal çevrim/şok testi, 5000 çevrim/100 saat sonrasındaki makroyapı fotoğrafı

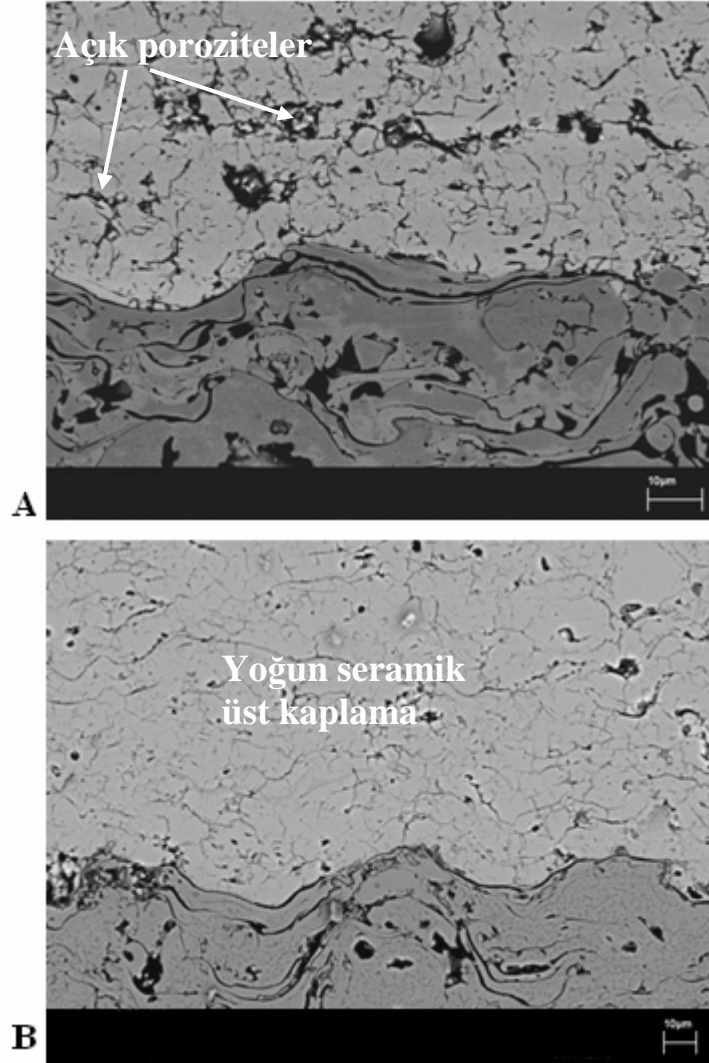
APS bağ kaplamaya sahip TBC numunesinin 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok testi sonrası stereo mikroskop üst yüzey makro görüntüsü Şekil 7.50'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, numune yüzeyinde termal çevrim/şok öncesindeki yapıya göre, gözle görülebilir bir çatlak oluşumu olmamakla birlikte sadece renk değişimi gözlenmiştir.



Şekil 7.50. APS tekniğiyle üretilen TBC'lerin 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çevrim/şok testi, 5000 çevrim/100 saat sonrası stereo mikroskop makro üst yüzey görüntüleri; sırasıyla a. 8X, b. 25X, c. 50X ve d. 100X

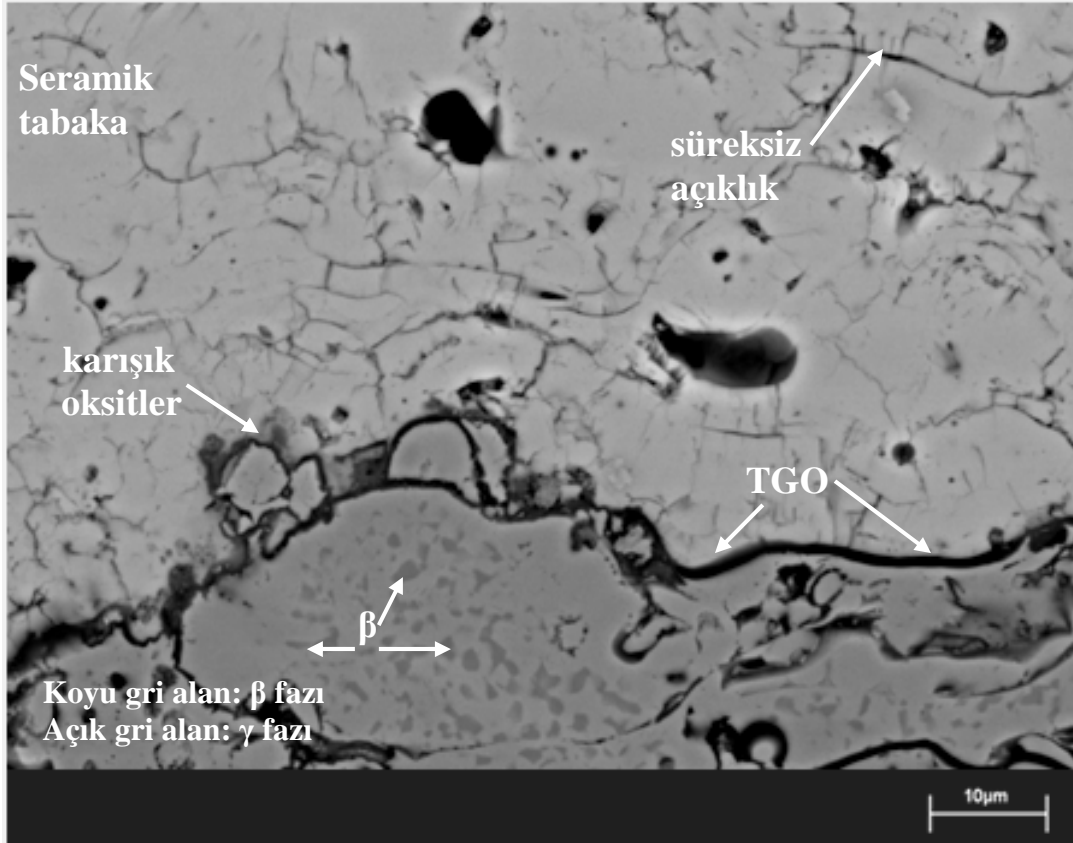
Bağ ve üst kaplamaları APS tekniğiyle üretilen TBC sistemine ait SEM mikroyapı resimleri Şekil 7.51 ve Şekil 7.52'de gösterilmektedir. APS tekniğiyle üretilen TBC yapısı, şekilden de görüldüğü üzere çatlak ve benzeri birçok hatalı oluşum yapısını da içerisinde barındırmaktadır. Ortalama 100 saatlik termal çevrim/şok süresi sonrası bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde TGO yapısının oluştuğu görülmektedir. Şekil 7.50'den görüldüğü gibi APS CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesinde kaplama üretimi sonrası seramik üst tabaka mikroyapısı porozite ve çatlak benzeri sürekli olmayan yapılar içermektedir. Mikroyapılarda, porozite içeren alanlar koyu siyah renkte, oksit oluşum yapıları ise daha açık renk (gri renk) tonunda görülmektedir.

Üst kaplamadaki sinterleşme etkisi sonucunda; seramik tabaka yüzeyinde açık porozitelerin gözle görülür şekilde kapandığı, porozite oranının düştüğü ve aynı zamanda seramik tabakanın içerdiği çatlak yapısında da iyileşme olduğu görülmektedir (Şekil 7.51 b).



Şekil 7.51. APS-CoNiCrAlY bağ ve APS-YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait ara yüzey görüntüleri; a. kaplama üretimi sonrası mikroyapısı, b. 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok testi sonrası mikroyapısı

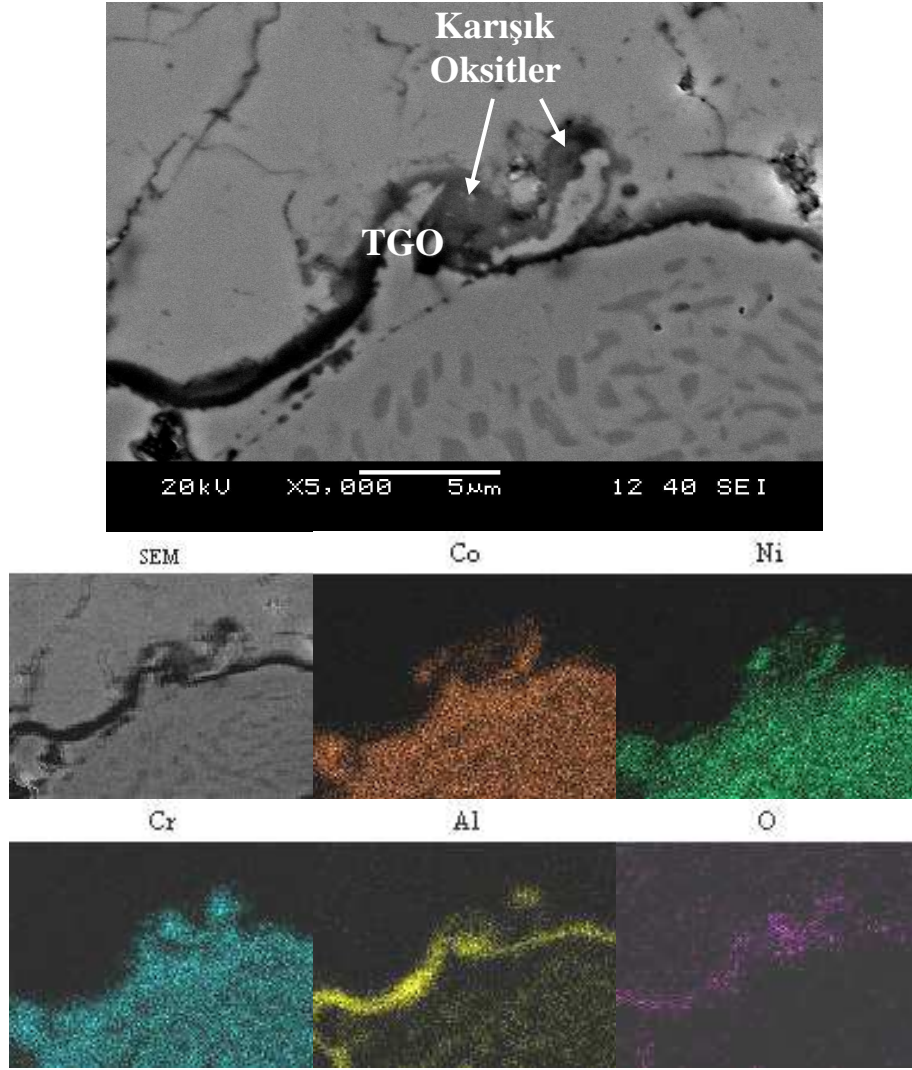
Yapılan porozite analiz ölçümlerinden üst seramik kaplama yapısında ortalama %6 olarak yer alan porozite içeriğinin, termal çevrim/şok testleri sonrasında ortalama % 4.1 değerine azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 7.52. APS-CoNiCrAlY bağ ve APS-YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok sonrası mikroyapısı

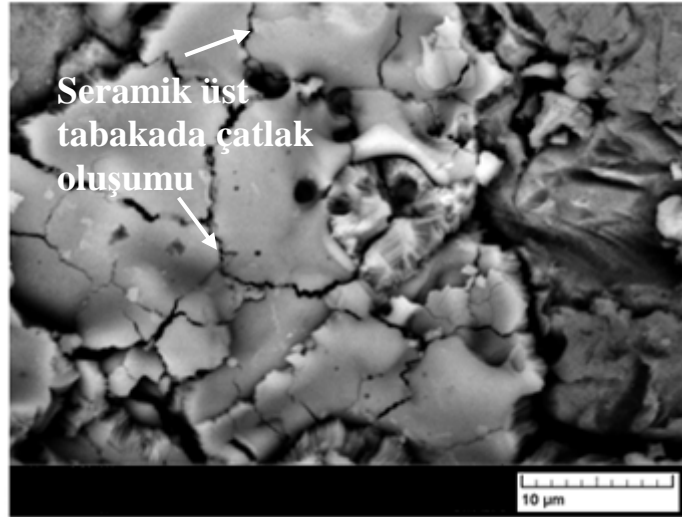
Şekilden görüldüğü gibi, CoNiCrAlY içerikli bağ ve YSZ içerikli üst kaplama ara yüzeyinde TGO yapısı oluşmuştur. TGO yapısı ara yüzey boyunca uzanmakta ve genel olarak Al_2O_3 formunda bulunmaktadır. CoNiCrAlY bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde bulunan Al_2O_3 tabakası kararlı ve genel olarak üniform yapıdadır. Üst seramik kaplama yapısında çatlak ve süreksiz açıklıklar bulunmakta, çatlak ilerlemesi de bu süreksiz boşluklara bağlı olarak gelişmektedir.

Şekil 7.53'de APS bağ kaplamaya sahip TBC sistemine ait, termal çevrim/şok sonrası ara yüzey SEM mikroyapısı ve bu alandaki elementlerin dağılımı gösterilmektedir. Şekil 7.53'de ki mikroyapı ve elementel dağılımdan da açıkça görüleceği üzere bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde oluşan TGO yapısı Al ve oksijen elementlerini içermekte ve Al_2O_3 formunda bulunmaktadır. Al_2O_3 tabakası dışındaki TGO tabakasındaki açık renkli diğer küçük alanlarda ise karışık oksitler yer almaktadır.



Şekil 7.53. APS bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1200 °C sıcaklıktaki 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok sonrası ara yüzey SEM mikroyapısı ve elementel analiz görüntüsü

Kaplamalara yapılan EDS analizlerinde de, TGO bölgesindeki koyu siyah bölgelerde alüminyum ve oksijen içerikleri artan oranlarda yer almış, oksitlerin üniform özelliğini kaybettiği ve diğer oksit oluşumlarının yer aldığı daha açık renkteki alanlarda ise Al içeriğinin azaldığı görülmüştür. TGO bölgesindeki oksit oluşumu, reaksiyonlarda Al'un yüksek afiniteye sahip olarak oksijen ile reaksiyona girmesi, oksijenin bağ kaplamaya penetrasyonu ve Al'un da bağ kaplamadan difüzyonu sonucunda Al_2O_3 yapısının oluşumuyla gerçekleşmektedir. Termal çevrim/şok testi sonrası numunenin üst yüzey mikroyapısı resmi Şekil 7.54'de verilmektedir.



Şekil 7.54. APS-CoNiCrAlY bağ ve APS-YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesinin 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok testi sonrası üst yüzey SEM mikroyapısı

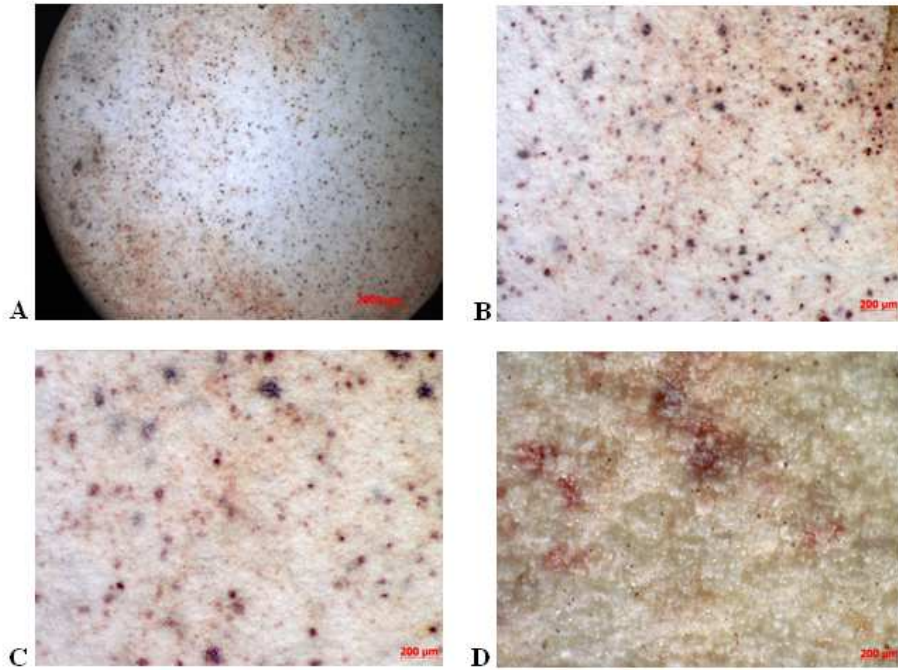
Şekil 7.54’de ki üst yüzey SEM mikroyapısında, termal çevrim/şok sonrasında maruz kalınan yüksek sıcaklıktaki ısıtma ve soğutma rejimleri sonucunda, gerilmeler etkisiyle (çekme/büzülme) oluşan kılcal ve mikroçatlaklı yapı görülmektedir. Mikroyapı, üst yüzey özellikleri bakımından heterojen özelliktedir.

7.9.2. HVOF tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC’lerin termal çevrim/şok özellikleri

Termal çevrim/şok testine tabi tutulan numunenin 5000 çevrim sonrası makroyapı fotoğrafı Şekil 7.55’de gösterilmektedir. Makroyapı fotoğrafından da görüleceği üzere numune yüzeyinde ve kaplamanın altlıkla birleşim noktalarında herhangi bir çatlama ya da dökülme meydana gelmemiştir. Termal çevrim/şok testine tabi tutulan HVOF bağ kaplamalı TBC numunesinin 5000 çevrim sonrası stereo mikroskopta değişik büyütmelemlerde alınan makro üst yüzey görüntüleri Şekil 7.56’da gösterilmektedir. Numunenin 5000 çevrim sonrasındaki üst yüzey analizinde, herhangi bir ayrılma, kalkma veya dökülme şeklinde bir kusur ya da hasar görülmemiştir. Numune yüzeyinde termal çevrim/şok öncesindeki yapıya göre, gözle görülebilir bir çatlak oluşumu olmamakla birlikte sadece renk değişimi gözlenmiştir. Kaplama üst yüzeyinde sıcaklık ve çevrim süresinin etkisi ile birlikte belirgin bir renk değişimi olduğu ve beyaz kaplama üst yüzeyinin kırmızılaştığı gözlenmiştir.

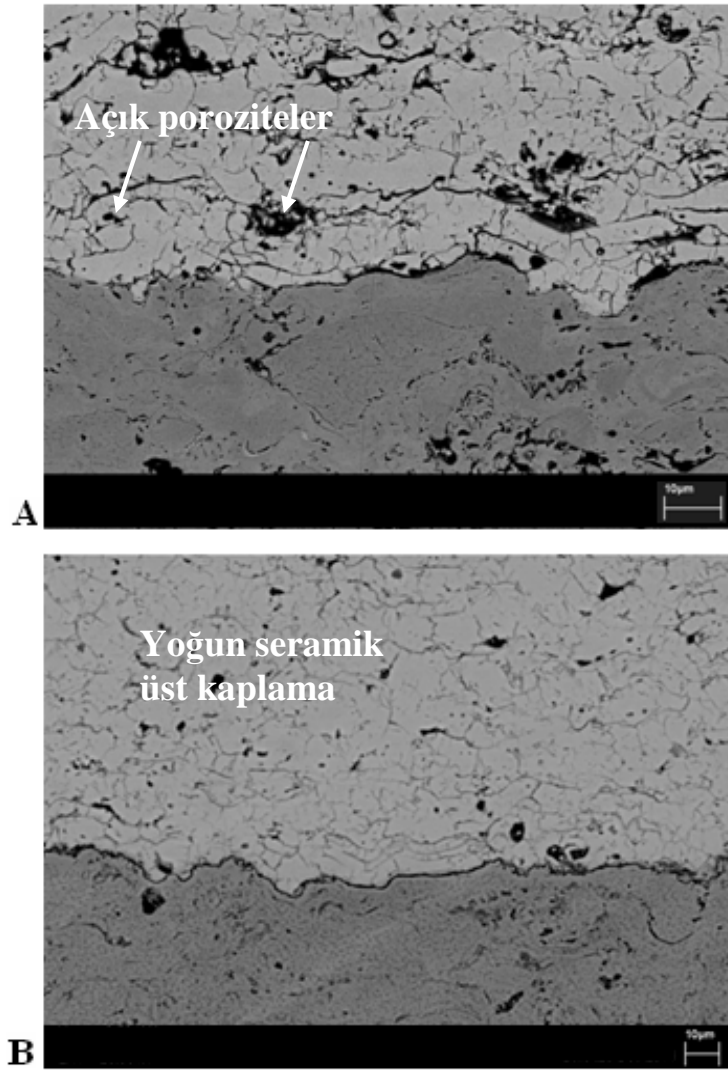


Şekil 7.55. HVOF tekniğiyle üretilen TBC'lerin termal çevrim/şok testi, 5000 çevrim/100 saat sonrasındaki makroyapı fotoğrafı



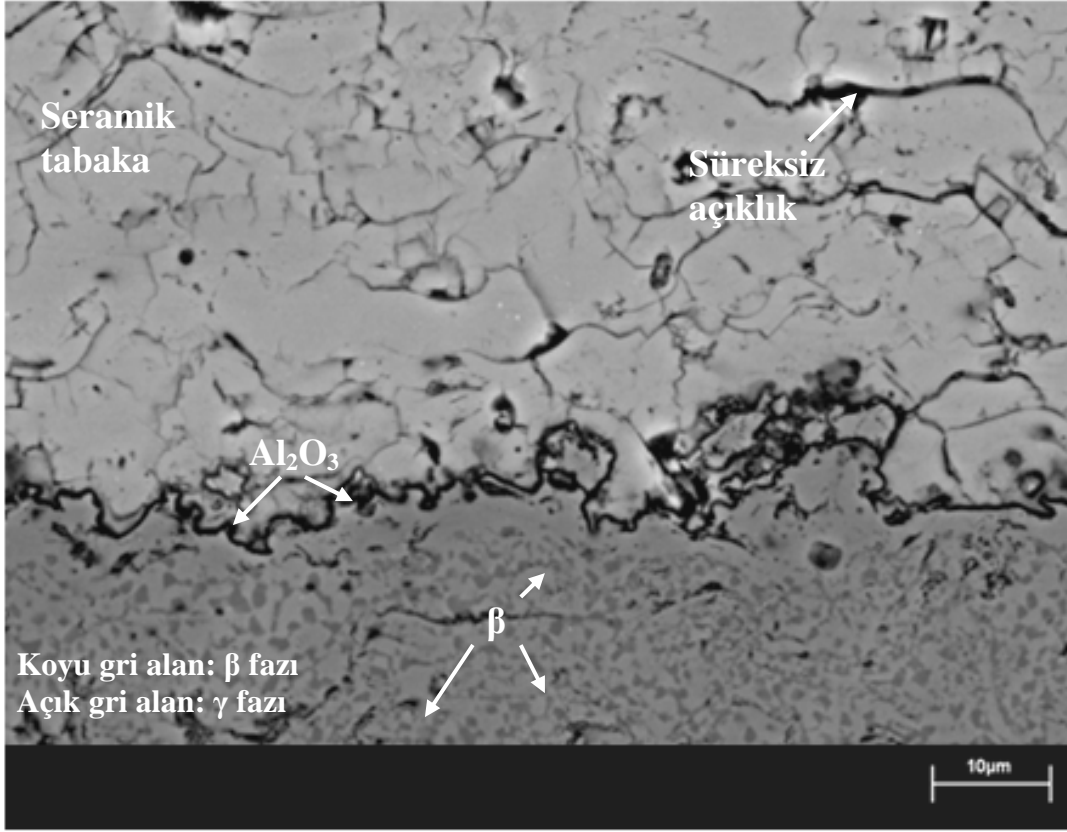
Şekil 7.56. HVOF tekniğiyle üretilen TBC'lerin 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok testi, 5000 çevrim sonrası stereo mikroskop makro üst yüzey görüntüleri; sırasıyla a. 8X, b. 25X, c. 50X ve d. 100X

Şekil 7.57'de HVOF CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait kaplama sonrası ve termal çevrim/şok testi sonrası bağ ve üst kaplama ara yüzey mikroyapıları verilmektedir. Seramik üst tabaka kaplama sonrası, porozite ve çatlak benzeri sürekli olmayan yapılar içermektedir. Mikroyapılarda, porozite içeren alanlar koyu siyah renkte, oksit oluşum yapıları ise daha açık renk (gri renk) tonunda görülmektedir.



Şekil 7.57. HVOF-CoNiCrAlY bağ ve APS-YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait ara yüzey görüntüleri; a. kaplama üretimi sonrası mikroyapısı, b. 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok testi sonrası mikroyapısı

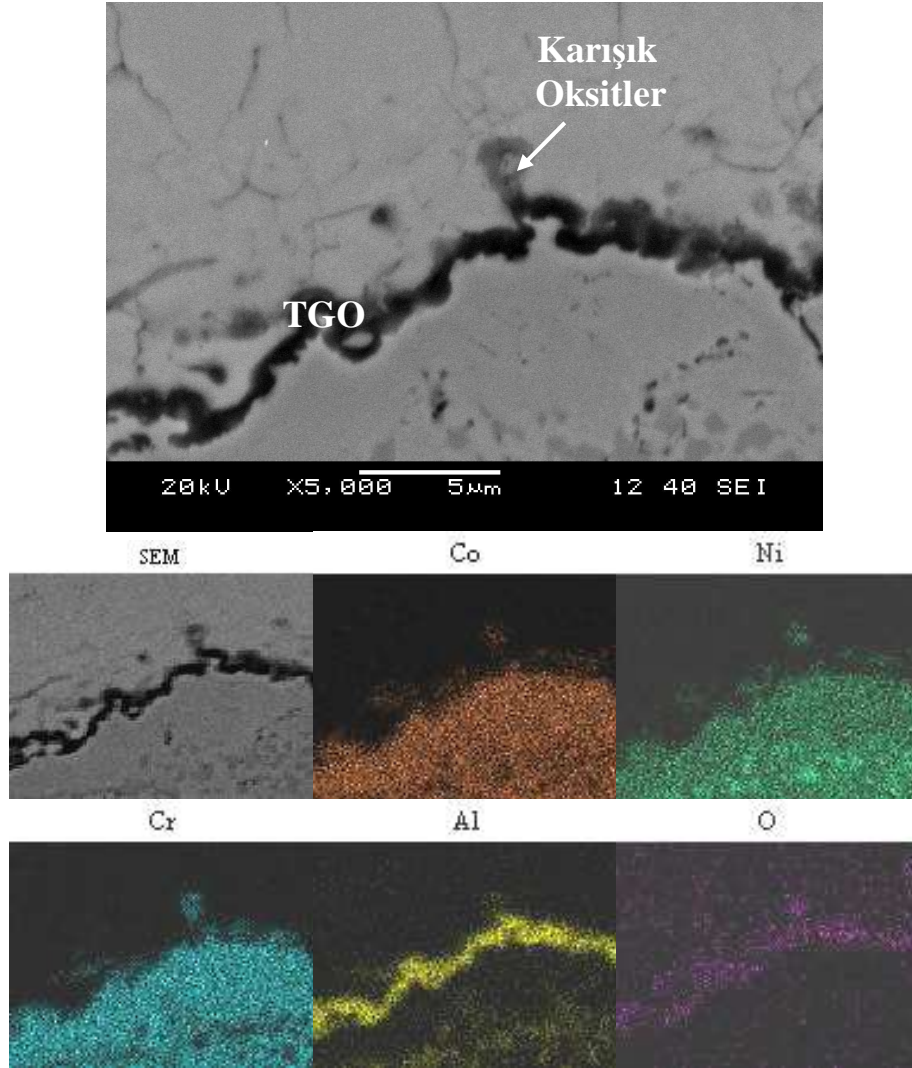
Üst kaplamadaki sinterleşme etkisi sonucunda; seramik tabaka yüzeyinde açık porozitelerin önemli oranda kapandığı, seramik tabakanın içerdiği çatlak yapısında da iyileşme olduğu görülmektedir. Yapılan porozite analiz ölçümlerinden üst seramik kaplama yapısında ortalama %6 olarak yer alan porozite içeriğinin termal çevrim/şok testleri sonrasında ortalama % 4.5'e düştüğü belirlenmiştir. Şekil 7.58'de HVOF CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait bağ/üst kaplama ara yüzey mikroyapısı görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde TGO yapısı oluşmuştur. Oluşan TGO yapısı bağ/üst kaplama ara yüzeyi boyunca yer almakta ve genel olarak Al_2O_3 formunda bulunmaktadır.



Şekil 7.58. HVOF CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok sonrası mikroyapısı

CoNiCrAlY bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde bulunan Al_2O_3 tabakası kararlı formda ve genel olarak üniform yapıdadır. Üst seramik kaplama yapısında çatlak ve süreksiz açıklıklar bulunmakta, çatlak ilerlemesinin de bu süreksiz boşluklara bağlı olarak geliştiği bilinmektedir. Şekil 7.59'da HVOF bağ kaplamaya sahip TBC sistemine ait, termal çevrim/şok sonrası ara yüzey SEM mikroyapısı ve bu alandaki elementlerin dağılımı gösterilmektedir.

Şekil 7.59'da HVOF bağ kaplamaya sahip TBC sistemine ait, termal çevrim/şok sonrası ara yüzey SEM mikroyapısı ve bu alandaki elementlerin dağılımı verilmiştir. Mikroyapı ve elementel dağılımdan görüldüğü gibi bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde oluşan TGO yapısı alüminyum ve oksijen elementlerini içermekte ve Al_2O_3 formunda bulunmaktadır. TGO tabakasındaki açık renkli diğer küçük alanlarda ise az oranda karışık oksitler yer almaktadır.



Şekil 7.59. HVOF bağ kaplamaya sahip TBC'lerin 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok sonrası ara yüzey SEM mikroyapısı ve elementel analiz görüntüsü

Kaplamalara yapılan EDS analizlerinde de, TGO bölgesindeki koyu siyah bölgelerde alüminyum ve oksijen içerikleri artan oranlarda yer almış, oksitlerin üniform özelliğini kaybettiği ve diğer oksit oluşumlarının yer aldığı daha açık renkteki alanlarda ise Al içeriğinin azaldığı görülmüştür.

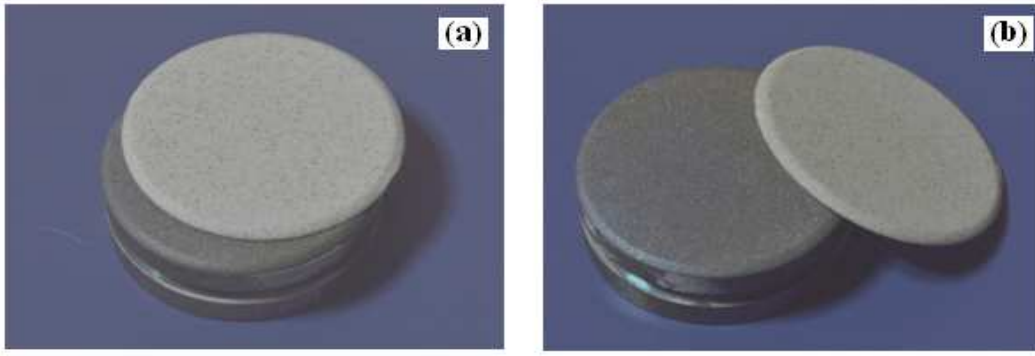
Termal çevrim/şok testi sonrası numunenin üst yüzey mikroyapısı resmi Şekil 7.60'da verilmektedir. Şekil 7.60'da ki üst yüzey SEM mikroyapısında, termal çevrim/şok sonrasında maruz kalınan yüksek sıcaklıktaki ısıtma ve soğutma rejimleri sonucunda oluşan iç gerilmelerin neden olduğu mikroçatlaklı yapı görülmektedir.



Şekil 7.60. HVOF-CoNiCrAlY bağ ve APS-YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesinin 5000 çevrim/100 saat termal çevrim/şok testi sonrası üst yüzey SEM mikroyapısı

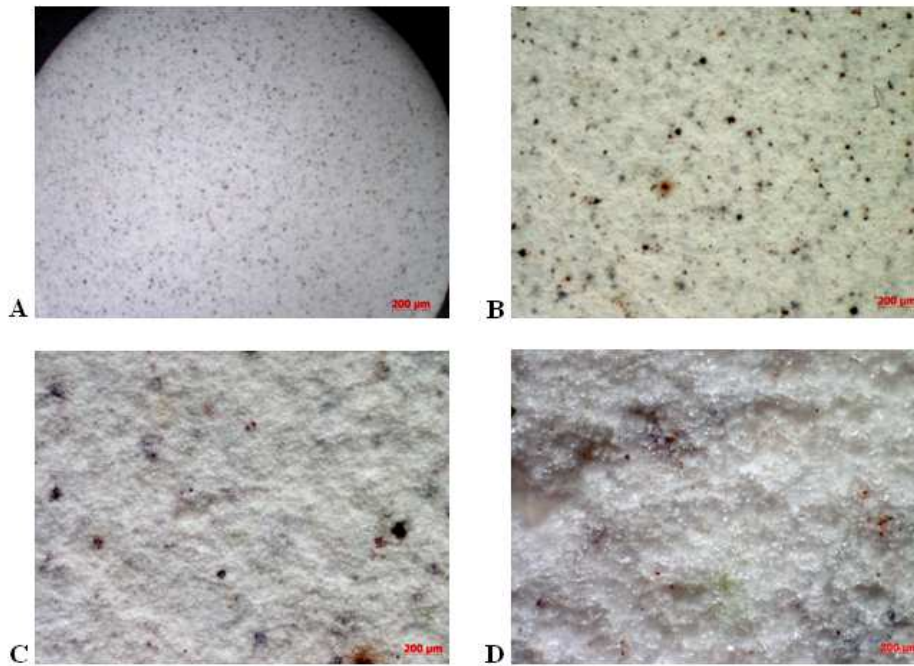
7.9.3. CGDS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC'lerin termal çevrim/şok özellikleri

Termal çevrim/şok testinde 1350 çevrim sonrası hasara uğrayan CGDS ile üretilen kaplamanın makro üst yüzey görüntüleri Şekil 7.61'de gösterilmektedir. Makroyapı fotoğrafından da görüleceği üzere numunede, 1350 çevrim/61 saat sonunda kaplamanın bağ kaplama yüzeyi üzerinden tamamiyle kalkması sonucunda hasar oluşumu meydana gelmiştir. Bundan dolayı numune APS ve HVOF bağ kaplamaya sahip TBC sistemlerinde olduğu gibi son ısıtma/soğutma rejimine tabi tutulamamıştır. CGDS bağ kaplamaya sahip TBC'lere ait termal çevrim/şok testi, TGO oluşum ve büyüme davranışlarını incelemek amacıyla oksidasyon testlerine paralel olarak 1200°C sıcaklıkta, ortalama 100 saatlik termal çevrim süresinde gerçekleştirilmesi planlanmıştır. Ancak belirlenen ısıtma-soğutma rejimleri sonrasında, numune 1350 çevrim/61 saat sonrası TBC kaplamanın bağ kaplama yüzeyinden kalkarak hasara uğramasından dolayı oksidasyon sonuçları ile karşılaştırma yapılamamıştır.



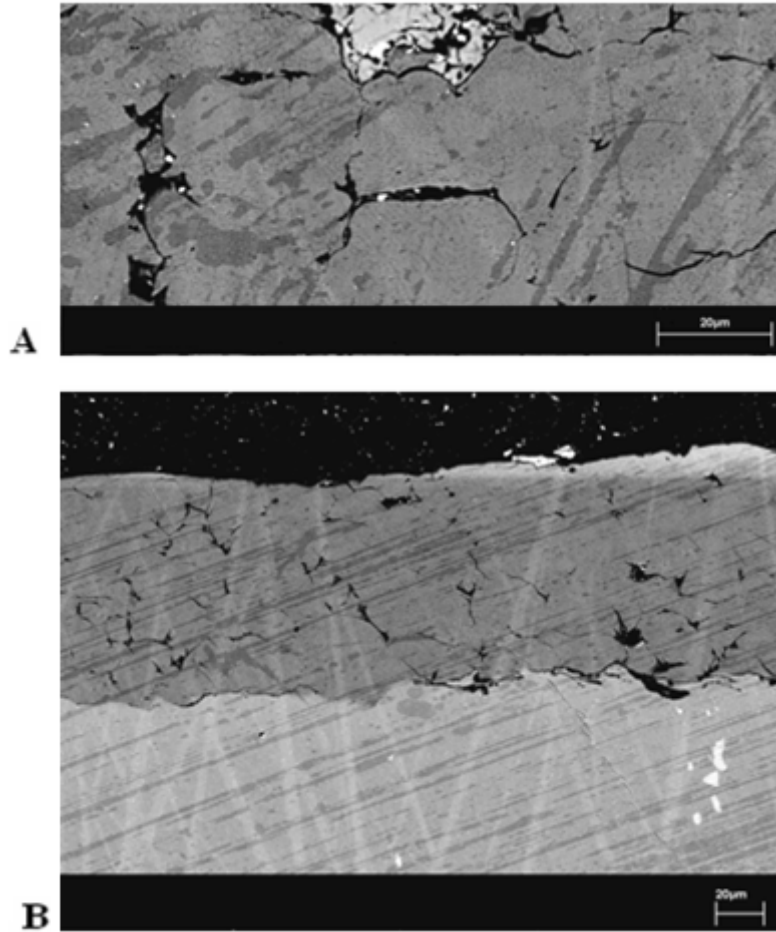
Şekil 7.61. CGDS tekniğiyle üretilen TBC'lerin termal çevrim/şok testi, 1350 çevrim/61 saat sonrasındaki makroyapı fotoğrafları; a. altlık ve kaplama tabakalarının gösterimi, b. seramik üst kaplama tabakasının ayrılarak gösterimi

Termal çevrim/şok testi sonrasında numunedeki hasar oluşumu; herhangi bir ayrılma, kalkma veya dökülme şeklinde meydana gelmeden direkt bağ kaplama yüzeyinden kaplamanın atması şeklinde gerçekleşmiştir. Termal çevrim/şok testine tabi tutulan numunenin 1350 çevrim sonrası stereo mikroskopta değişik büyütmelerde alınan makro üst yüzey görüntüleri Şekil 7.62'de gösterilmektedir.



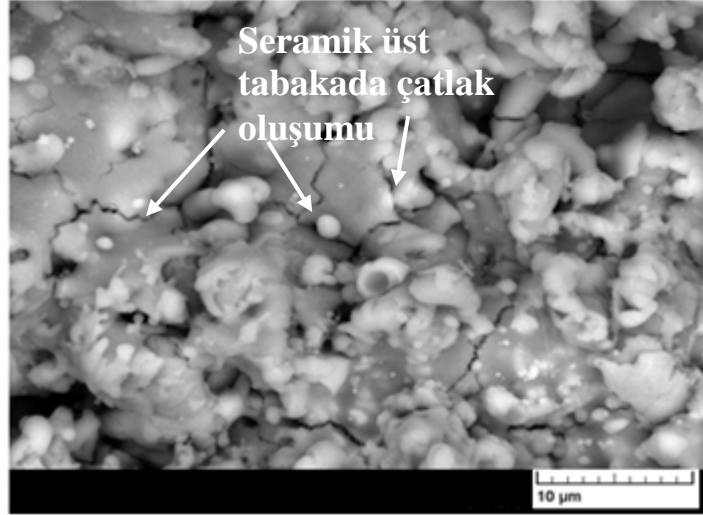
Şekil 7.62. CGDS tekniğiyle üretilen TBC'lerin 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çevrim/şok testi, 1350 çevrim/61 saat sonrası stereo mikroskop makro üst yüzey görüntüleri; sırasıyla a. 8X, b. 25X, c. 50X ve d. 100X

Numunenin üst yüzeyinde 1350 çevrim sonrasında termal çevrim/şok öncesindeki yapıya göre herhangi bir bir çatlak oluşumu görülmemiştir. Bağ ve üst kaplamaları CGDS tekniğiyle üretilen TBC sistemine ait SEM mikroyapı resimleri Şekil 7.63'de gösterilmektedir.



Şekil 7.63. CGDS-CoNiCrAlY bağ ve APS-YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesine ait 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen 1350 çevrim/61 saat termal çevrim/şok sonrası mikroyapı görüntüleri; a. bağ/üst kaplama ara yüzey mikroyapı görüntüsü, b. altlık, bağ ve yüzeyde kalan üst kaplama sistemine ait mikroyapı

Termal çevrim/şok testi sonrası numunenin üst yüzey mikroyapı resmi Şekil 7.64'de verilmektedir. Şekil 7.64'de ki üst yüzey SEM mikroyapısında, termal çevrim/şok sonrasında maruz kalınan yüksek sıcaklıktaki ısıtma ve soğutma rejimleri sonucunda gerilmeler etkisiyle(çekme/büzülme) oluşan, mikroçatlak yapısı görülmektedir.



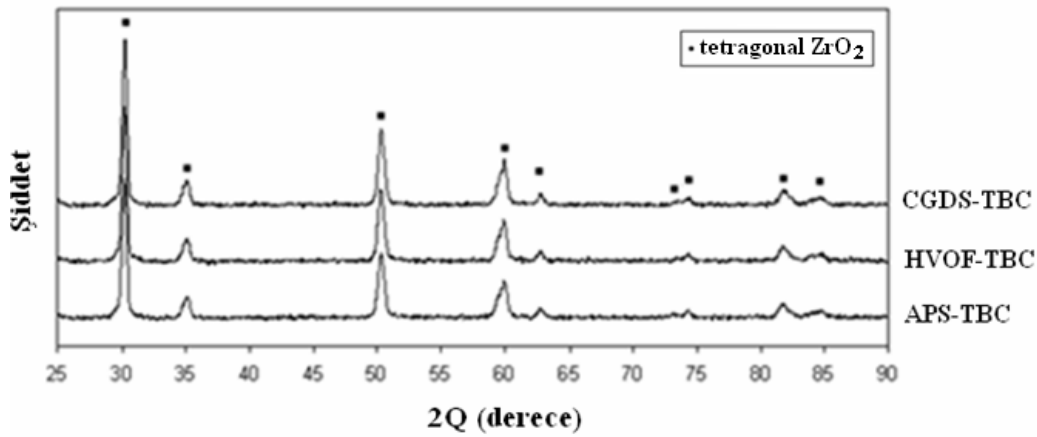
Şekil 7.64. CGDS-CoNiCrAlY bağ ve APS-YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunesinin 1350 çevrim/61 saat termal şok testi sonrası üst yüzey SEM mikroyapısı

Termal/çevrim şok testi gerçekleştirilen CGDS bağ kaplamaya sahip TBC numunesindeki TGO büyümesi, numunenin erken çevrim sonucu hasara uğramasından dolayı APS ve HVOF bağ kaplamaya sahip TBC sistemlerine göre daha düşük düzeyde kalmıştır. Numunenin mikroyapı incelemesinde, bağ/seramik kaplama arayüzüne ait yüzeyde kalan küçük alandan alınan TGO ölçümleri, kaplama hasarının TGO büyümesine bağlı olarak oluşmadığını gösterir niteliktedir. Çünkü hasar oluşumunun meydana gelebilmesi için gerekli TGO büyümesi ve diğer oksit yapılarının oluşumu bu alanda görülmemektedir. CGDS bağ kaplamaya sahip TBC numunesinde oluşan hasar yapısının oluşumundaki itici gücün, bağ kaplama üretimi sonrasında yapıda yer alan bölgesel büyük boşluklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum deformasyona bağlı kaplama üretimi esnasında, yüzeye yakın kısımda bulunan ve kaplamada son yüzeyde biriken parçacıkların arkasından gelen parçaların daha az plastik deformasyona uğramaları sonucunda oluşmaktadır. Yetersiz plastik deformasyon sonucu biriktirme esnasında gerçekleşen bu durum benzer bir çalışmada da gözlenmiştir [42]. Bunun sonucunda da en son yüzeyde biriken parçacıkların yapışmaları daha gevşek olmakta ve splatlar arası boşluk içeren daha geniş bölgeler oluşmaktadır. Termal çevrimler esnasında kaplamada ısıtma ve soğutma çevrimleri nedeniyle ısıl gerilmeler oluştuğu bilinmektedir.

Üretim sırasında oluşan bu boşluk yapılarının, gerilme konsantrasyonuna neden olması dolayısıyla bağ kaplamanın arayüzeye yakın olan bölgelerinin zayıf ve gerilmelere karşı hassas olması nedeniyle hasarın bu bölgelerde oluştuğu düşünülmektedir.

7.9.4. Kaplamaların termal çevrim/şok sonrası XRD analizleri

APS, HVOF ve CGDS teknikleri ile üretilen bağ ve APS tekniği ile üretilen üst kaplamaya sahip TBC'lere ait XRD paternleri Şekil 7.65'de gösterilmektedir. XRD analizleri ile TBC'lerin çeşitli ısıtma ve soğutma çevrim rejimleri sonucunda, kaplama yüzeylerinde oluşan fazların incelenmesi amaçlanmıştır. Yapılan analizler sonucunda, grafiklerden de bariz bir şekilde anlaşılacağı üzere, termal çevrim/şok sonrası tüm kaplama numunelerinden birbirinin benzeri sonuçlar elde edilmiştir. Bunun nedeni yüksek kalınlık ve poroziteye sahip üst kaplamanın X-ışınlarının penetrasyon derinliğini çok düşük seviyelere indirmesidir. X-ışını cihazlarının enerjisi penetrasyona yeterli gelmediği için, X-ışınları ara yüzeye ulaşamamış ve ara yüzeyde oluşan oksit tabakasından veri alınamamıştır. Alınan veriler sadece YSZ üst kaplama tabakasından alınmış ve grafikler de bu durumu tartışmaya yer bırakmayacak şekilde sergilemektedir. Şekilden de görüldüğü gibi TBC sistemlerinin termal çevrim/şok üst kaplama yapısı tetragonal ZrO_2 fazını içermektedir. Oksidasyon testlerine benzer şekilde 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çevrim/şok testlerinde, oksidasyon testlerinde aynı sıcaklıkta görülen monoklinik fazın görülmeişinin sebebi, hem ısıtma çevrimleri esnasında numunenin hızlı soğutulması hem de termal çevrim testlerinde aynı sıcaklık etkisinin kaplama yüzeyinde elde edilememesidir.

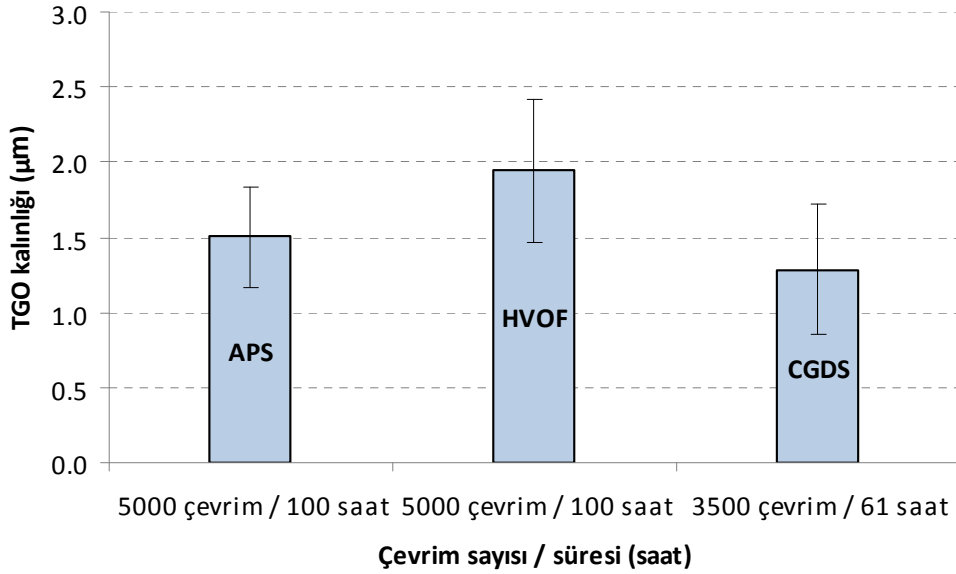


Şekil 7.65. APS, HVOF ve CGDS tekniği ile üretilen bağ ve APS tekniği ile üretilen üst kaplamaya sahip TBC'lerin termal çevrim/şok sonrası XRD paternleri

7.9.5. Kaplamaların termal çevrim/şok sonrası TGO büyüme davranışı

Farklı bağ kaplama yöntemleriyle üretimleri gerçekleştirilen TBC numunelerinin termal çevrim/şok testleri sonucunda mikroyapısal karakterizasyonları yapılmış ve TGO oluşum ve büyüme davranışları incelenmiştir. CGDS bağ kaplamaya sahip TBC sistemi testler esnasında seramik tabakanın bağ kaplama yüzeyi üzerinden tamamiyle kalkarak ayrılması sonucunda hasara uğramıştır. Dolayısıyla bu sisteme ait TGO oluşum ve büyüme davranışı oksidasyon testlerine paralel olarak 100 saatlik çevrim süresinde incelenememiş, sadece 61 saatlik çevrim süreci değerlendirilmiştir. TBC sistemlerinin bağ ve üst kaplama ara yüzeylerinde, 1200 °C sıcaklıkta farklı ısıtma/soğutma rejimlerinde gerçekleştirilen deneyler sonucunda, TGO yapısının kaplama ara yüzeyinde oluştuğu görülmüştür. Oluşan TGO yapısı bağ ve üst kaplama ara yüzeyleri boyunca uzanmakta ve temel yapı olarak Al_2O_3 (koyu siyah renkli) formundan oluşmaktadır. Şekil 7.52 ve Şekil 7.58'de gösterilen mikroyapı resimlerinden APS ve HVOF yöntemleriyle üretilen TBC'lerdeki termal çevrim/şok testleri sonrası oluşan TGO yapısı, bağ/üst kaplama ara yüzeyinde net bir şekilde görülebilmektedir. Her iki TBC sisteminde oluşan TGO yapısı, izotermal fırın oksidasyon testlerindeki gibi test koşulları termal çevrim/şok testlerinde oluşmadığından dolayı daha ince ve homojen özelliktedir. Buradaki homojenlik, TGO kalınlığındaki standart değişimin izotermal oksidasyon testleri sonucu oluşan TGO büyüme yapısına göre çok düşük oranda olmasından kaynaklanmaktadır.

Test koşulları arasındaki farklılık ise termal çevrim/şok testleri sonucunda kaplama sisteminde oluşan sıcaklık gradyanı ve kaplama ara yüzey sıcaklığının daha düşük olması gibi koşullardan kaynaklanmaktadır. Şekil 7.66'da TBC sistemlerine ait termal çevrim/şok sonrası ortalama TGO kalınlık değişimleri ve alt/üst limit değerleri verilmektedir.



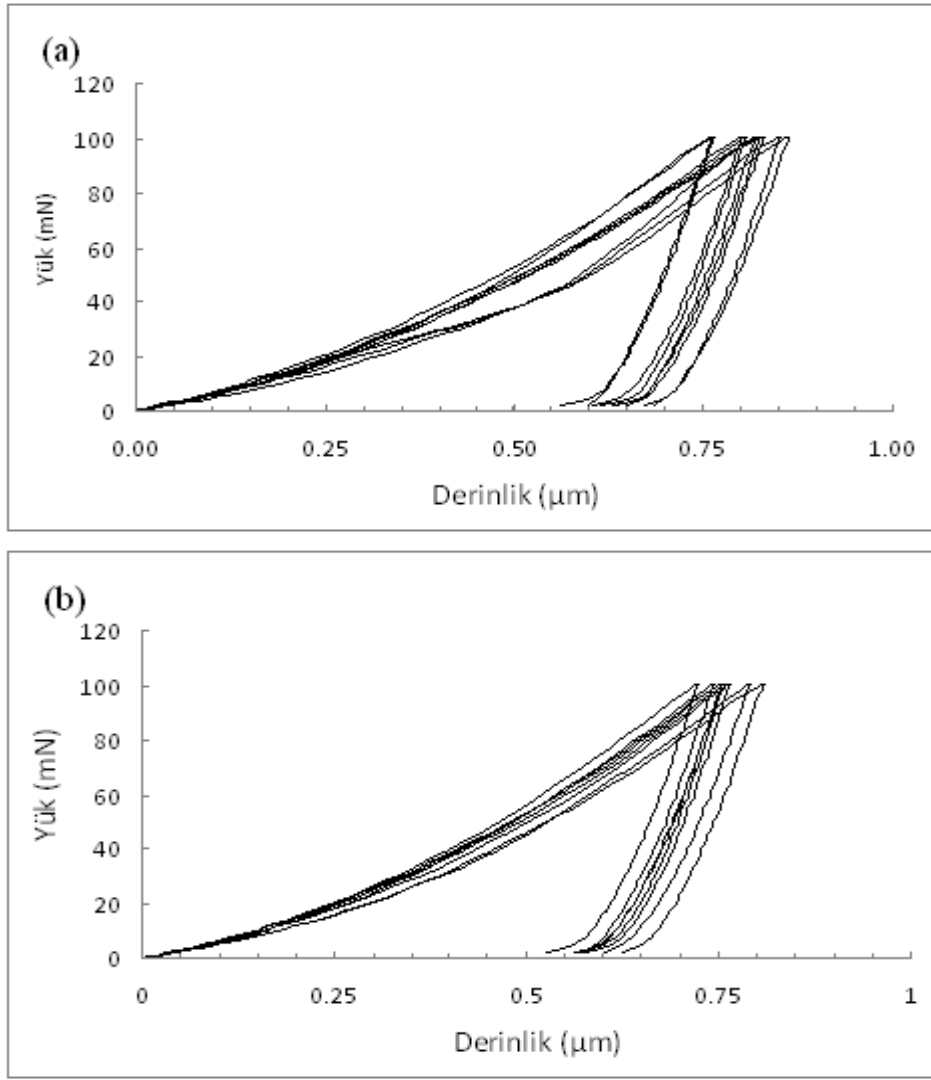
Şekil 7.66. TBC sistemlerine ait termal çevrim/şok sonrası TGO kalınlığındaki değişim

Şekil 7.66'dan da görüldüğü üzere 1200 °C sıcaklıkta, ortalama 100 saatlik termal çevrim sonrasında APS tekniğiyle bağ kaplaması üretilen TBC'ye ait TGO büyümesi HVOF sistemiyle üretilen TBC sistemine oranla daha düşük miktardadır. CGDS bağ kaplamaya sahip TBC sistemi ise 3500 çevrim/61 saat sonunda hasara uğramıştır. Bu süreç sonrasında bağ kaplama yüzeyi üzerinden ayrılmayan temas noktalarından yapılan ölçümler sonucunda ortalama TGO kalınlığı 1.271 µm civarındadır. Termal çevrim/şok testleri sonrasında oluşan TGO tabakası, yüksek sıcaklık periyotları esnasında üst katmandan oksijenin geçişi sonucunda meydana gelmiştir. Burada oksijenin geçişi iki farklı temel mekanizmadan etkilenmektedir. Bu mekanizmalar, oksijen iyonlarının difüzyonu ve az ya da çok miktardaki açık ve birbirine bağlı porozitelerin, çevresel etkiler sonrasında oksijen geçişine izin vermesi sonucu meydana gelmektedir. Karger ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada bu durum açıklanmaktadır [147].

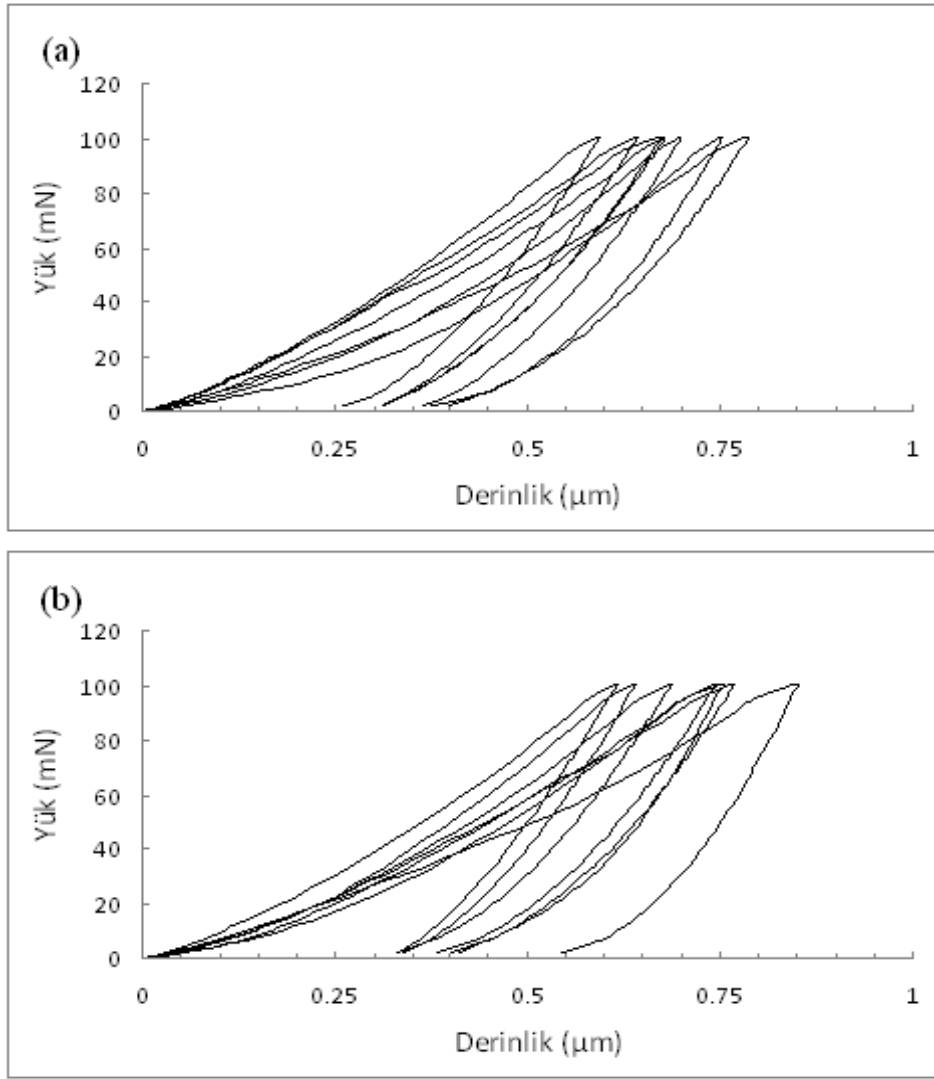
Her üç TBC sistemine ait termal çevrim/şok performansları TGO büyüme davranışları yönünden değerlendirildiğinde, APS'li TBC sisteminde daha düşük miktarda büyüme gerçekleştiği görülmüştür.

7.9.6. Kaplamaların termal çevrim/şok sonrası nanoindentasyon ölçümleri

APS ve HVOF yöntemleri ile üretilen TBC kaplamaların, 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen termal çevrim/şok testleri sonrasında nanoindentasyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Nanoindentasyon ölçümlerine ilişkin kaplamaların elastik modül değerlerinin elde edilmesinde kullanılan yükleme-boşaltma eğrileri Şekil 7.67 ve Şekil 7.68'de gösterilmektedir. Testlerde uygulanan maksimum yük 100 mN'dur ve maksimum yükte tutma süresi 10 sn'dir. CGDS yöntemiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC sisteminin 61 saatlik termal çevrim/şok süreci sonunda hasara uğramasından dolayı bu sisteme ait yükleme-boşaltma eğrileri elde edilememiştir. Bu grafikler kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen elastik modül değerleri Tablo 7.10'da verilmiştir.



Şekil 7.67. 1200 °C sıcaklıkta, 100 saat termal çevrim/şok testi sonrası bağ kaplamalardan elde edilen yükleme-boşaltma eğrileri; a. APS bağ kaplama, b. HVOF bağ kaplama



Şekil 7.68. 1200 °C sıcaklıkta, 100 saat termal çevrim/şok testi sonrası üst kaplamalardan elde edilen yükleme-boşaltma eğrileri; a. APS-TBC, b. HVOF-TBC

Tablo 7.10. Termal çevrim/şok testleri sonrası bağ ve seramik üst kaplamalara ait bulunan elastik modül değerleri (E,GPa)

Kaplama Tabakaları	Deneysel Çalışmalarda Bulunan Elastik Modül Değerleri (GPa)		
	APS	HVOF	CGDS
APS-YSZ Üst Kaplama	118	119	---
CoNiCrAlY Bağ Kaplama	161	184	---

7.10. TBC'lerin Oksidasyon ve Termal Çevrim/Şok Testleri Sonrası Mikroyapısal Değişim, TGO Oluşum ve Büyüme Davranışlarının İrdelenmesi

Bağ kaplamaların üretimlerinde kullanılan APS, HVOF ve CGDS teknikleri, TBC sistemlerinin doğrudan oksidasyon ve termal çevrim/şok özellikleri üzerinde etkilidir. Her bir proses, kaplama mikroyapısı üzerinde farklı karakteristik özelliklere (porozite içeriği, Al içeriği, yoğun kaplama yapısı) sahiptir. Bundan dolayı kullanılan yöntemlerin, TBC'lerin oksidasyon ve termal çevrim/şok koşulları altındaki TGO oluşum ve büyüme davranışları ile TBC sistem performanslarını birinci derecede etkilediği görülmüştür.

HVOF ve CGDS bağ kaplamalara sahip TBC'lerin APS bağ kaplamaya sahip TBC sistemine göre benzer ve üniform mikroyapılara sahip olduğu görülmüştür. CGDS tekniğiyle üretilen TBC'ler, HVOF tekniğiyle üretilen TBC'lerle benzer mikroyapıda ve APS tekniğiyle üretilen TBC'lere göre bağ kaplama özellikleri yönüyle daha yoğun yapıdadır. Richer ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada da, HVOF ve CGDS kaplamaların benzer ve yoğun bir mikroyapıda olduğu, APS kaplamaların ise karışık oksit v.b. oluşumları içeren mikroyapı yönüyle diğer kaplamalardan farklı özellikte olduğu rapor edilmiştir [42].

TBC sistemlerinde TGO tabakasının artan oksidasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak üst seramik kaplamadan oksijenin penetrasyonu sonucunda bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde oluştuğu görülmüştür. Literatürde yer alan benzer çalışmalarda da bu durum rapor edilmiştir [11,80,131,173]. Her üç TBC sisteminde de oluşan TGO yapısının kalınlığı, artan sıcaklık ve zamana bağlı olarak artış göstermiştir. Oksidasyona bağlı olarak, bağ ve seramik üst kaplama ara yüzeyinde oksijen ve alüminyum konsantrasyonu artarak ara yüzeyde Al_2O_3 tabakası meydana gelmiştir. Artan zamana bağlı olarak ara yüzey Al konsantrasyonunun azalmasıyla Al_2O_3 tabakası üniform özelliğini kaybetmektedir. SEM/EDS analizleri sonucunda, TBC sistemlerinin mikroyapı ve elementel analiz dağılımından, TGO yapısının oksidasyonun ilk süreçlerinde başlıca Al ve O elementlerinden oluşarak Al_2O_3 formunda bulunduğu görülmüştür.

Ancak artan oksidasyon şiddetine bağlı olarak TGO yapısının üniform özelliğinin kaybolduğu ve ara yüzeyde Al_2O_3 tabakası dışındaki diğer karışık oksit (Cr_2O_3 , $(Co,Ni)Al_2O_4$, $NiCr_2O_4$ ve NiO) oluşumlarının da yer aldığı görülmüştür. (Bkz. Şekil 7.20, 7.26, 7.32) Kaplamalara yapılan EDS analizlerinde de, TGO bölgesindeki koyu siyah bölgelerde alüminyum ve oksijen içerikleri artan oranlarda yer alırken, TGO tabakasının üniform özelliğini kaybettiği ve diğer oksit oluşumlarının yer aldığı daha açık gri renkteki alanlarda ise Al içeriğinin azaldığı görülmüştür. Oksidasyonun ilk süreçlerinde ise karışık oksit oluşumlarının APS bağ kaplamaya sahip TBC sisteminde diğer TBC sistemlerine göre daha erken süreçte bağ/üst kaplama ara yüzeyinde olduğu tespit edilmiştir. HVOF ve CGDS bağ kaplamalara sahip TBC'ler de $CoNiCrAlY$ bağ tabakasının β -(Co,Ni)Al çökelti ve γ -(Ni,Co) matriks yapısından olduğu görülmüştür. Bu durum her iki TBC sisteminin de Al yönünden yeterince zengin olduğunu göstermektedir ve benzer bir durum yapılan bir çalışmada belirtilmiştir [42].

Al yönünden zengin β -çökeltisi oksidasyona bağlı oluşum göstermiş ve Al konsantrasyonunun zamana bağlı olarak azalması sonucu kaybolmuştur. β -(Co,Ni)Al çökelti ve γ -(Ni,Co) matriks yapısından oluşan $CoNiCrAlY$ bağ tabakası üzerindeki β -çökeltisi formunun zamana bağlı azalma göstermesi sonucunda, β tükenme bölgeleri olarak tanımlanan alanlar oluşmuştur. Oluşan tükenme bölgelerinin TGO yüzeyinden itibaren üst kaplama arayüzeyine olan uzaklığı artan oksidasyona bağlı olarak artmaktadır. Bu durum Al yönünden zengin β -çökeltisindeki Al konsantrasyonunun artan oksidasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak daha hızlı azaldığını göstermektedir. Al miktarının azalmasıyla birlikte β -NiAl çökeltilerinin dönüşümü ve sonucunda oluşan Al tükenme bölgeleri yapılan farklı çalışmalarda da gösterilmiştir [42, 119-121]

TBC'lerin SEM mikroyapı analizleri incelendiğinde, 8 ve 24 saatlik oksidasyon süreçleri sonrasında HVOF ve CGDS kaplamalarda Al içeriği açısından zengin β fazı görülürken, APS kaplamalarda ise bu fazlar gözlemlenememektedir ki bu durumda Al içeriğinin düşük olduğunun bir göstergesi olarak kabul edilmiştir. (Bkz. Şekil 7.16, 7.22, 7.28)

Al içeriğinin düşük olması sonucunda, APS kaplamalarda oksidasyonun ilk süreçlerinde alümina yapısının bütünlüğü bozularak Cr_2O_3 ve NiO gibi hızlı büyüyen karışık oksit yapıları oluşmaktadır. Bu durumun sebebi literatürde Chen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da [183] belirtildiğine benzer şekilde, kaplama üretimi esnasındaki oksitleyici atmosferden dolayı APS tekniğiyle üretilen kaplamalardaki Al konsantrasyonun daha düşük düzeyde kalmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumda bağ kaplama bileşimi Ni-Cr-Al alaşım sisteminin Şekil 4.3’de gösterilen oksit haritasında, alümina bölgesinin dışında kalan bölgeye düşmektedir. Bunun sonucunda, alümina tabakasına ait oluşumunun zorlaşması nedeniyle hızlı büyüyen karışık oksitlerin oluşumu APS prosesinde daha kolay hale gelmektedir. Deneysel çalışmalarda 1000 °C, 1100 °C ve 1200°C sıcaklıklarda 8 saatlik oksidasyona tabi tutulmuş APS tekniğiyle üretilen TBC numunelerinin SEM mikroyapılarının incelenmesi sonucunda, bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde oluşan TGO tabakasında alümina dışında diğer oksit fazlarının da gözlemlenmesi bu düşüncüyü doğrular yöndedir. (Bkz. Şekil 7.16-7.32)

Oksidasyonun ilerleyen süreçlerinde ise, Al içeriğinin APS tekniğiyle üretilen kaplamalarda düşük olması ve biriktirme işlemi esnasında oluşan başlangıç oksit oluşumları yüzünden Al’un bağ ve üst kaplama ara yüzeyine difüzyonu iyice yavaşlamaktadır. Bu nedenden dolayı, sınırlı alümina yapısı ve dışındaki oksitlerden oluşan TGO yapısının daha hızlı büyüdüğü düşünülmektedir. Bu durum literatürde yapılan çalışmalarda da rapor edilmiştir [68,80, 119,121]. Oksidasyon çalışmalarında 100 saatlik oksidasyon deneyi uygulanan kaplama numuneleri incelendiğinde, APS tekniğiyle üretilen TBC’lerin SEM mikroyapıları HVOF ve CGDS teknikleriyle üretilen TBC’ler ile karşılaştırıldığında, APS-TBC sisteminde alümina yapısı dışında yoğun bir karışık oksit tabakası gözlenirken HVOF ve CGDS tekniğiyle üretilen TBC’ler de ise TGO’nun ağırlıklı olarak alümina yapısından oluştuğu görülmüştür. Bu durum, APS-TBC sistemine ait hesaplanan k_p değerlerinin, HVOF ve CGDS TBC sistemlerine ait hesaplanan k_p değerlerinden neden daha yüksek olduğunu göstermesi açısından önemlidir. Çünkü karşılaştırılan k_p değerlerindeki farklılaşma, APS-TBC’lerde ki TGO yapısına ait kalınlaşma mekanizmasının HVOF ve CGDS TBC sistemlerindeki farklı olarak alümina esaslı büyümeye dayalı olmadığını destekler yöndedir.

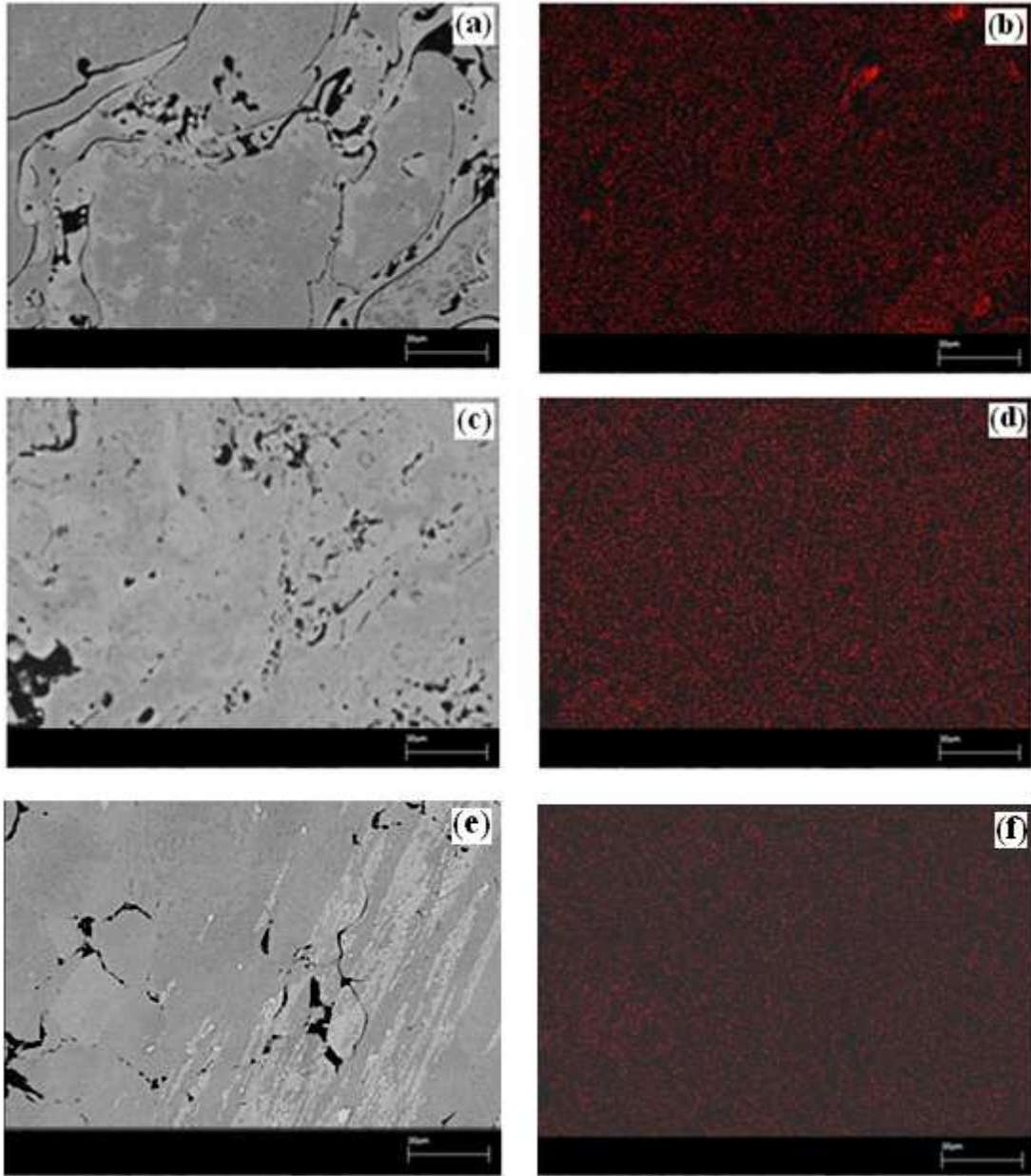
Ayrıca APS-TBC sisteminin aktivasyon enerjisinin CGDS ve HVOF-TBC sistemlerine kıyasla çok daha düşük olduğu görülmektedir ki, bu durum TGO tabakasına ait kalınlaşma mekanizmasındaki farklılığı açıklamaktadır. (Bkz. Tablo 7.7)

TBC'lerin, Şekil 7.43, Şekil 7.44 ve Şekil 7.45'de gösterilen oksidasyon deneyleri sonrasında oluşan TGO tabakasının kalınlık değişim ve zaman grafikleri incelendiğinde; CGDS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC sisteminin, HVOF tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC sisteminden daha kalın bir TGO tabakası kalınlığına sahip olduğu görülmektedir. HVOF kaplamalarda proses kaynaklı oksitler bulunurken, CGDS kaplamalar ise neredeyse tamamen oksitten yoksundur. Dolayısıyla Al'un yüzeye difüzyonu CGDS kaplamalarda daha kolay olmakta ve bu durum CGDS kaplamalarda hızlı büyüyen NiO gibi fazlar yerine yavaş büyüyen alümina tabakası oluşumunu kolaylaştırmaktadır. TBC sistemlerinin bağ kaplama Al konsantrasyonları ve mikroyapıları incelendiğinde, HVOF TBC sisteminin sırasıyla CGDS ve APS TBC sistemlerinden daha yüksek Al içeriğine sahip olduğu görülmüştür. (Bkz. Tablo 7.1 ve Şekil 7.69)

Bundan dolayı HVOF kaplama prosesi kullanılarak üretilen TBC yapısına ait TGO büyümesi diğer TBC sistemlerinden daha düşük düzeydedir. Bu durum dikkat çekici olmakla birlikte, bu çalışmadakine benzer bir durum Richer ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada da gözlemlenmiştir [42]. Richer ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, HVOF kaplamalarda proses kaynaklı oksitlerin, Al difüzyonunu yavaşlatması nedeniyle TGO'nun daha yavaş büyümesine sebebiyet verdiğini açıklamışlardır. HVOF tekniğiyle üretilen kaplamalardaki proses kaynaklı oksit içeriğinin Al'un difüzyonunu azalttığı yapılan diğer çalışmalarda da vurgulanmıştır [70,182]. TGO tabakasına ait büyüme-zaman grafiği incelendiğinde dikkat çeken bir başka durum ise standart sapma farkıdır. Özellikle APS tekniğiyle üretilen kaplamaların standart sapmasının diğer kaplamalara oranla çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Benzer durum yapılan farklı çalışmalarda rapor edilmiştir [184-185].

Bu durumun nedeninin, APS tekniğiyle üretilen kaplamalardaki kimyasal bileşimin oksidasyon başlangıcında eşit dağılmamış olmasıyla ve devam eden oksidasyon sürecinde Al'un tükenmesi sonucunda hızlı büyüyen oksitlerin oluşumuyla alakalı olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer bir yaklaşım literatürde Chen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ifade edilmiştir [184].

Şekil 7.69'da APS, HVOF ve CGDS yöntemleriyle üretilen bağ kaplamaların Al miktarının SEM/EDS elementel analiz haritalama görüntüleri verilmektedir. Şekilde, HVOF ve CGDS tekniğiyle üretilen kaplamalardaki Al'un çok daha üniform dağıldığı görülürken, APS tekniğiyle üretilen kaplamalarda ise Al'un yoğun ve fakir olarak bulunduğu alanlar fark edilebilmektedir. Şekil 7.69'da verilen SEM/EDS elementel analiz haritalama görüntüleri ve literatür çalışmaları dikkate alındığında, Al içeriği ve yapıdaki dağılışı, porozite yüzdesi ile proses üretiminden kaynaklanan oksit oluşumunun TGO tabakasının APS'li TBC sisteminde, HVOF ve CGDS'li TBC sistemlerine göre daha yüksek kalınlığa ulaşmasının bir sebebi olarak gösterilmektedir [68]. Tüm bu değişimler APS-TBC sisteminde oksidasyon sonrasında erken süreçte Al yönünden fakir bölgeler oluşmasına ve buna bağlı olarak TGO tabakasının daha kısa sürede üniform yapısının bozularak, karışık oksit yapılarının (Cr_2O_3 , $(Co,Ni)Al_2O_4$, $NiCr_2O_4$ ve NiO) oluşumuna sebebiyet verdiğini gösterir niteliktedir. Bağ kaplama yapılarındaki yüksek porozite içeriği, kaplama sisteminde oksijen geçişi için bir yerel ağ oluşumu sağlamaktadır. Bu yerel ağ oluşumundan oksijenin penetrasyonu daha hızlı bir şekilde gerçekleşerek, bunun sonucunda da TGO oluşumu ve kalınlık değişimi HVOF ve CGDS prosesleriyle karşılaştırıldığında farklılaşmakta ve artış göstermektedir. Bunun sonucu olarak da TGO tabakasının bütünlüğünün bozulmasıyla, APS bağ kaplamaya sahip TBC sistemindeki TGO tabakası kalınlığı daha yüksek oranda olmaktadır.



Şekil 7.69. APS, HVOF ve CGDS bağ kaplamalara ait mikroyapı ve Al analiz haritası görüntüleri; a. APS bağ kaplama mikroyapısı, b. APS bağ kaplamaya ait Al element analizi, c. HVOF bağ kaplama mikroyapısı, d. HVOF bağ kaplamaya ait Al element analizi, e. CGDS bağ kaplama mikroyapısı, f. CGDS bağ kaplamaya ait Al element analizi

APS, HVOF ve CGDS teknikleriyle bağ kaplamaları üretilen TBC'lerin yapısı, uygulanan oksidasyon işlem parametrelerinden (sıcaklık ve zaman) önemli ölçüde etkilenmektedir. TBC sistemlerine ait üst seramik kaplama yapısı incelendiğinde, genel olarak çatlak ve süreksiz açıklıklar içerisinde bulunmaktadır.

Artan oksidasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak TBC'ler de sinterleşme etkisi sonucunda mikroyapısal değişimler meydana gelmiştir. Bu değişimler her üç tip TBC sistemi içinde porozite durumları göz önüne alınarak incelendiğinde; oksidasyon süresi ve sıcaklık arttıkça seramik üst kaplamalardaki açık porozitelerin gözle görülür şekilde kapandığı ve mikroyapılardaki porozite oranlarının azaldığı ve ayrıca kaplamadaki çatlak yapılarında iyileşme olduğu gözlenmiştir. (Bkz. Şekil 7.35) Yapılan farklı çalışmalarda da porozite ve çatlak yapılarında sinterleşme etkisiyle benzer yapısal değişimlerin meydana geldiği belirtilmiştir [125,130,136]

CGDS ve HVOF teknikleriyle üretilen TBC'lerin kp değerleri ve aktivasyon enerjileri mukayese edildiğinde; değerlerin birbirine yakın olduğu fakat HVOF tekniğiyle üretilen TBC'lerin biraz daha yüksek aktivasyon enerjisine ve daha düşük kp değerine sahip olduğu görülmektedir. Aktivasyon enerjisi ve kp değerlerinden yola çıkılarak TGO büyümesindeki ara yüzey mikroyapısal oluşumları da dikkate alındığında her iki kaplama sisteminde de benzer TGO büyüme mekanizmasının etkin olduğu söylenebilmektedir. Hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin literatürde Mercier ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bulunan 77.98 kJ/mol aktivasyon enerjisine benzer olduğu görülmektedir [115]. Aynı zamanda bu iki sistemin SEM ve XRD analizleri incelendiğinde, TGO'nun Mercier ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmadaki gibi yavaş büyüyen ve alümina yapısı yönünden baskın bir özellikte olduğu görülmektedir. CGDS ve HVOF-TBC sistemlerinin TGO kalınlıklarının birbirlerine yakın ancak HVOF tekniğiyle üretilen TBC yapısının daha ince bir TGO kalınlığına sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, her iki sistemin aktivasyon enerjileri, kp değerleri, SEM mikroyapı ve XRD faz analiz incelemeleri karşılaştırıldığında, TGO tabakası kalınlık artışının alümina tabakasının büyümesiyle meydana geldiği sonucu çıkarılabilmektedir.

Farklı bağ kaplama yöntemleri ile üretilen TBC'lerin oksidasyon testlerine paralel olarak 1200 °C sıcaklıkta ve ortalama 100 saatlik termal çevrim süresine göre gerçekleştirilen termal çevrim/şok testleri sonrasında, TGO oluşum ve büyüme davranışları incelenerek oksidasyon testleriyle karşılaştırılması yapılmıştır.

Yapılan testlerle TBC'lerde sadece döngüsel gerilmeler oluşturmanın dışında bağ kaplamasının oksidasyonu sonucunda oluşan TGO yapısı ve büyüme davranışlarının incelenmesi de hedeflenmiştir. Çalışmalarda üç farklı ısıtma-soğutma rejimi esas alınmıştır. Birinci aşamada; yavaş çevrimle birlikte TBC sisteminde TGO yapısının oluşumu sağlanmış ve daha sonra yapılan orta ve hızlı çevrimlerle ise TGO tabakası üzerindeki termo-mekanik gerilmelerin artırılması hedeflenmiştir. Gerçekleştirilen testler sonucunda, APS-TBC ve HVOF-TBC numunelerinin oksidasyon testlerine paralel olarak 100 saatlik termal çevrim/şok rejimleri tamamlanırken, CGDS-TBC sistemi 61 saatlik termal çevrim/şok süreci sonrasında üst kaplamasının bağ kaplama yüzeyinden ayrılması sonrasında hasara uğramıştır. APS-TBC ve HVOF-TBC numunelerinde ise kaplama yüzeylerinde herhangi bir ayrılma yada dökülme şeklinde bir hasar oluşmamıştır. TBC sistemlerinin termal çevrim/şok testleri sonrasında, mikroyapısal incelemeler gerçekleştirilerek bağ ve seramik üst kaplama ara yüzeyinde oluşan değişimler gözlemlenmiştir. Gerçekleştirilen termal çevrim/şok süreci sonrasında, TBC sistemlerine ait kaplamaların ara yüzey bölgeleri boyunca TGO yapısının oluştuğu tespit edilmiştir. (Bkz. Şekil 7.52, 7.58) APS ve HVOF bağ kaplamalara sahip TBC sistemlerinde termal çevrim/şok testleri sonrası gerçekleştirilen bağ ve üst kaplama ara yüzey SEM elementel dağılım analizinden, oluşan TGO oksit yapısının başlıca olarak Al ve oksijen elementlerini içermekte olduğu görülmüştür. Oluşan TGO yapısı genel olarak Al_2O_3 formunda ve üniform yapıdadır. (Bkz. Şekil 7.53, 7.59) Al_2O_3 tabakası dışındaki oksit tabakasındaki açık renkli diğer küçük alanlarda ise karışık oksit yapılarının (Cr_2O_3 , $(Co,Ni)Al_2O_4$, $NiCr_2O_4$ ve NiO) oluştuğu belirlenmiştir.

APS ve HVOF-TBC sistemlerinde başlangıç seramik üst kaplama mikroyapılarının porozite ve çatlak benzeri sürekli olmayan oluşumlar içerdiği görülmüştür. Termal çevrim/şok testleri sonrasında üst kaplamadaki sinterleşme etkisi sonucunda, seramik tabaka yüzeyindeki açık porozitelerin mikroyapılardan gözle görülür bir şekilde kapanarak porozite oranlarının azaldığı ve aynı zamanda seramik tabakanın içerdiği çatlak yapısında da iyileşme olduğu gözlenmiştir. (Bkz. Şekil 7.51, 7.57)

APS, HVOF ve CGDS TBC sistemlerinin stereo üst yüzey fotoğrafları incelendiğinde, numune yüzeyinde herhangi bir çatlama görülmezken SEM ile yapılan detaylı incelemeler sonucunda her üç TBC sisteminde de seramik üst kaplama içerisinde çatlak oluşumları olduğu tespit edilmiştir. CGDS bağ kaplamaya sahip TBC sistemi termal çevrim/şok testleri sonrasında hasara uğramış ve oluşan hasar herhangi bir ayrılma, kalkma veya dökülme şeklinde değil doğrudan üst kaplamanın bağ kaplama yüzeyinden atması şeklinde gerçekleşmiştir.

Termal çevrim/şok testleri esnasında, hasar oluşumunun sebeplerinden biri de TGO yapısıdır. Yapılan çalışmalarda, oksit tabakasındaki büyüme ile oluşan gerilmelerin arttığı ve hasara uğrama ihtimalinin yükseldiği belirtilmiştir [15,186]. Deneysel çalışmalarda termal/çevrim şok testi gerçekleştirilen CGDS-TBC numunesindeki hasarın oluşumunda TGO büyümesinin rolü çok azdır. Çünkü APS ve HVOF-TBC numunelerinin TGO kalınlıkları, hasara uğrayan CGDS bağ kaplamaya sahip numunedeki TGO kalınlığından çok daha fazladır. Ayrıca, literatürde termal çevrim/şok testlerinde TGO tabakasına bağlı gerçekleşen hasar için verilen kritik kalınlık çok daha yüksek düzeydedir [15,62]. Buna ilave olarak daha kalın TGO yapısına sahip izotermal oksidasyon numunelerinde oluşan TGO büyümesi kaynaklı gerilmelerin büyüklüğünün daha fazla olduğu ve süreç sonrasında bu numunelerde hasar oluşmadığı gözlemlendiğinden dolayı, TGO'ya bağlı büyüme etkisinin CGDS-TBC numunesindeki hasarı daha az etkiler nitelikte olduğu söylenebilir. Belirtilen durumların yanında, oluşan TGO yapısında ısıl çevrimlerin etkisiyle genleşme veya büzüşmeler meydana gelmektedir. Bunların hasar mekanizmasına etkisi literatürde TGO'nun yüksek sıcaklıklardan soğuma esnasında bası gerilmelerini hissetmeye başladığı ve bu gerilmelerin salınımı için uzama yaptığı şeklinde açıklanmıştır. Isıl genleşme katsayısı farkı nedeniyle TGO'da bası gerilmeleri oluşur ve bu gerilmeler TGO uzaması ve dolayısıyla dalgalanma ile gerilme rahatlaması oluşumuna sebebiyet vermektedir. Bu dalgalanma sırasında, üst kaplama mekanik bir engel oluşturacağı için, TGO/TC ara yüzeyinin seviyesinin değişmediği ve dalgalanın sadece aşağı doğru ilerleme gösterdiği yapılan çalışmalarda belirtilmiştir [15,98].

CGDS-TBC numunesinde hasara sebebiyete verebilecek literatürde belirtilen bir diğer durum ise, bağ kaplamanın yüksek yüzey pürüzlülüğü değerinden dolayı termal çevrim/şok esnasında ısı etkileşimler sonucunda büyüme kaynaklı gerilmelerde oluşan artışlardır. Bunun sonucunda bağ ve üst kaplamalara etki eden gerilmelerde artış göstermektedir [98]. Termal çevrim/şok sırasında yüzey pürüzlülüğünden dolayı kalınlık boyunca ara yüzeye yakın alanlarda basma ve çekme gerilmeleri olduğu gibi, ara yüzeyi kesen orta kısım boyunca oluşan kayma gerilmelerinin varlığı da yapılan bir çalışmada gösterilmiştir [188]. Bu gibi gerilmelerin yüzey pürüzlülüğündeki değişmelere bağlı olarak farklılık gösterdiği bilinmektedir [189-190]. Pürüzlülük arttıkça büyüme kaynaklı gerilmelerin de artış gösterdiği literatürde belirtilmiştir [98]. Yukarıda belirtilen açıklamalar dikkate alındığında hasar oluşumundaki itici gücün, termal çevrimler esnasındaki kaplamada oluşan ısı ve kalıntı gerilmelere (ısıtma ve soğutma çevrimleri sonucunda oluşan çekme, basma ve kalıntı gerilmeleri) bağlı olarak gerilme konsantrasyonu oluşumu, altlıkla ısı uyumsuzlukların oluşması ve ara yüzey yapışma kuvvetinin azalmasına bağlı olduğu söylenebilir. Ara yüzeydeki uyuşmazlıkların ısıtma ve soğuma sırasında kalıntı gerilmelerin oluşumuna neden olarak hasarı tetiklediği de literatürde belirtilmektedir [15]. CGDS-TBC numunesinde de termal çevrim/şok testi sonucu oluşan hasarın soğutma çevrimi sırasında olduğu göz önüne alındığında yukarıda açıklaması yapılan tüm faktörlerin ve CGDS-TBC numunesindeki yüksek ara yüzey pürüzlülüğünün hasar oluşumunda etken olduğu düşünülmektedir.

Hasarın oluşumunda etken olabilecek bir diğer durum ise, termal çevrim/şok testlerindeki soğuma aşamasından kaynaklanan TGO ile BC ara yüzeyindeki delaminasyon oluşumudur. Bu durum literatürde, soğutma ve ısıtma döngüsü ile birlikte TGO içindeki gerilme enerjisi birikiminin, TGO/BC ara yüzeyinin kohezyonu için gereken enerjiyi aştığı zaman iki tabaka arasında ayrılma olacağı şeklinde belirtilmiştir. Ayrıca bu ayrılma için gerekli olan enerjinin sadece TGO ile BC ara yüzey enerjisi olmadığı ve bu ara yüzey enerjisinin 0.5 J/m^2 gibi küçük değerler civarında olduğu belirtilmiştir. Bunun yanında TGO ve BC arasında kırılma için $5-50 \text{ J/m}^2$ gibi çok daha fazla enerji gerektiği ve soğuma hızının çok yüksek tutulduğu durumlarda sürünme için vakit kalmadığından, ayrılma enerjisinin de çok düşük olduğu literatürde belirtilmiştir [98-100].

CGDS-TBC numunesinde oluşan hasarın gerek ısı çevrimler gerekse pürüzlülük etkisi sonucu oluşan durumlar göz önüne alındığında, literatürde yukarıda verilen açıklamalara bağlı olarak kaplama tabakaları arasındaki kohezyonun azalarak delaminasyonun oluşumuna sebebiyet vermesi sonucu gerçekleşebileceği de düşünülmesi gereken diğer bir faktördür.

CGDS-TBC numunesinde bağ kaplama yapısından üst tabakalara çıkıldıkça lameller arası boşluklarda artış görülmektedir. Bunun temel nedeni alt tabakalardaki parçacıkların kendi enerjilerinin dışında arkalarından gelen parçacıklar tarafından da ezilerek daha çok deformasyona uğramalarıdır. Böylelikle alt tabakalarda lameller arası boşluk deformasyona bağlı olarak daha az, üst tabakalarda ise daha fazladır. Bunun sonucunda en son yüzeyde biriken parçacıkların yapışmaları daha gevşek olmakta ve splatlar arası boşluk içeren geniş bölgeler oluşmaktadır. Bu durum literatürde Fauchais ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da belirtilmektedir [22]. CGDS-TBC numunesinde de mevcut olan bu durumun, ısı çevrimler sonucunda ara yüzeyde oluşan gerilme değişimlerine (çekme, basma) karşı da hassas bir unsur oluşturduğu ve bağ kaplamanın arayüze yakın olan bölgelerinin zayıf adhezyona sahip olduğu düşünülmektedir. Ara yüzeydeki ısı değişimlerle (ısıtma-soğutma) birlikte oluşan kalıntı gerilmeler de zayıf bağlanmış olan yapıyı etkilemektedir. Kaplamada, termal çevrim/şok sonrasında daha önce belirtilen gerilmelere karşı en hassas olan kısım da bu bölgelerdir. Termal çevrim/şok testi sonrasında seramik üst yüzeyin bağ kaplama yüzeyi üzerinden kopması bu noktalarda gerçekleşmiş ve SEM mikroyapı fotoğrafında da görüldüğü gibi sadece çok küçük bir üst kaplama yapısının yapışık kaldığı bir kopma yüzeyi oluşmuştur. Dolayısıyla CGDS-TBC numunesinde hasar oluşumunun, yukarıda belirtilen açıklamalara bağlı olarak gerçekleştiği düşünülmesi gereken bir durumdur. APS ve HVOF-TBC sistemlerinin daha yüksek kalınlıktaki TGO yapısına rağmen daha uzun süre hasara uğramadıkları göz önüne alındığında, CGDS bağ kaplamaya sahip TBC numunesinin termal çevrim/şok hasarında TGO büyümesinin rolünün çok az olduğu söylenebilir. CGDS-TBC numunesindeki bu derece makroskopik bir kopmanın başka bir nedeninin üst kaplamanın sinterleşmesi sonucu bükülme (buckling) ile kopması olacağı düşünülebilir.

Termal çevrim/şok testi sonucunda benzer bir şekilde makroskopik kopmanın görüldüğü bir çalışmada, üst kaplamada oluşan sinterleşmenin kaplamada bükülmeye neden olabileceği düşüncesi ileri sürülmüştür [187]. Fakat bu çalışmadan farklı olarak, bu tezde tartışılan CGDS-TBC numunesine brülör testi ile termal çevrim/şok yapıldığı (yani ısıtma ve soğutma rejim test şartlarının farklı olduğu) göz ardı edilse dahi, bahsedilen çalışmada kopan üst kaplamadaki gibi gözle görülür bir bükülme CGDS-TBC numunesinin üst kaplamasında görülmemiştir. Çünkü CGDS-TBC numunesinden daha uzun süre teste devam eden APS ve HVOF-TBC numunelerinin üst kaplamalarının SEM mikroyapıları incelendiğinde, ciddi miktarda bir sinterleşmenin söz konusu olmadığı ve dolayısıyla CGDS-TBC numunesinde oluşan hasarın da sinterleşme kaynaklı hasardan meydana gelmediği görülebilmektedir.

Hızlı ısıtma ve soğutma çevrimlerinin TBC'lerin termal çevrim/şok özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Testler esnasındaki ısıl gradyan oluşumunun yanında bu durum da diğer bir hasar faktörü olarak karşımıza çıkmaktadır. Yanar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma, termal çevrim döngüsü etkisinin (uzun ve kısa ısıtma/soğutma rejimleri) TBC'lerin hasar oluşumu üzerindeki etkisini ortaya koyması ve test yöntemlerinin birbirlerine göre farklılığını göstermesi açısından önem arz etmektedir [160]. Ancak deneysel çalışmalarda tüm TBC sistemlerine bu çevrimlerin uygulandığı ve de APS ve HVOF-TBC sistemlerinin hasara uğramadığı dikkate alındığında, bu durumun CGDS-TBC numunesinde tek etken olarak hasara sebebiyet verdiği söylenemesede, yukarıda belirtilen diğer faktörlerle birlikte hasar oluşumunda pay sahibi olabileceği düşünülmektedir.

Termal çevrim/şok numunelerine ait SEM ara yüzey mikroyapıları izotermal oksidasyon test sonuçları ile karşılaştırıldığından oldukça ilginç sonuçlar ortaya çıkmıştır. (Bkz. Şekil 7.52, 7.58) Öncelikle TBC'lerin TGO morfolojilerinde izotermal oksidasyondan çok farklı bir yapı gözlemlenmiştir. HVOF kaplamalarda izotermal oksidasyonda olduğu gibi üniform ve sürekli bir yapı gözlemlenirken, APS kaplamalarda ise izotermal oksidasyon TGO morfolojisinden farklı olarak çok daha üniform ve sürekli bir TGO yapısının oluştuğu gözlemlenmiştir.

Bunun yanında her iki tip teste tabi tutulan (izotermal ve termal çevrim/şok) kaplama sistemleri için geçerli olan başka bir durum ise, termal çevrim/şok ile oluşan TGO tabakası kalınlığının izotermal oksidasyon ile oluşan TGO tabakasının kalınlığından daha düşük olmasıdır. Bu durumun iki sebebi olduğu düşünülmektedir. Birinci neden, izotermal oksidasyon sırasında numunenin tamamının aynı sıcaklığa ulaşması yani sıcaklık gradyanının oluşmamasıdır. İkinci faktör ise, termal çevrim/şok testinde üst kaplamanın yüzeyi yüksek sıcaklığa sahip brülör alevine maruz kaldığı sırada, TBC sistemi kompresördeki basınçlı hava yardımıyla numune arka yüzeyinden soğutulmakta ve bağ ve üst kaplama arasında TGO oluşumunun gerçekleşeceği ara yüzey bölgesi, üst kaplamadan daha düşük bir sıcaklığa maruz kalmaktadır. Bunun sonucunda da termal çevrim/şok testleri sonrasında oluşan TGO tabakası kalınlığı oksidasyon testlerine oranla daha düşük olmaktadır. Buna benzer sonuçlar Chen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da ifade edilmiştir. Chen ve arkadaşları, 930 °C sıcaklıktaki TGO tabakasının kalınlaşma hızının 1200 °C sıcaklıktaki TGO tabakasının kalınlaşma hızına göre yaklaşık olarak yirmide bir seviyesinde olduğunu göstermişlerdir. Bu durum ise sıcaklık farkının TGO büyüme davranışında ne kadar etkili olduğunu gösteren önemli bir sonuçtur [184]. Yapılan çalışmada açıklanan bu ısınma mekanizması, TGO'nun özellikle APS kaplamalardaki izotermal teste kıyasla çok daha düzgün ve alümina esaslı oluşumunu açıklamak için her ne kadar uygun olsa da, bu sonuca sebebiyet veren ikinci bir olasılık da söz konusudur. İkinci neden ise brülör termal çevrim/şok testi sırasında bağ kaplama yüzeyine ulaşan oksijen miktarının daha az olmasıdır. Zira TGO oluşumu için gereken oksijen bağ kaplama yüzeyine, üst kaplamadan geçerek ulaşmaktadır. Brülör termal çevrim/şok testinde üst kaplama yüzeyi, oksijenin propanla yakılma sonucu oluşan ve doğal olarak oksijen yönünden fakir alev maruz kalmaktadır. Bu duruma bağlı olarak üst kaplama yüzeyinde oksijen konsantrasyonu az olduğundan, bağ kaplama yüzeyine ulaşan oksijenin de düşük olduğu düşünülmekte ve böylece bağ kaplama oksidasyonu oluşumu minimum düzeyde gerçekleşmektedir. TGO tabakası oluşumu için gereken oksijen miktarı azaldığında, TGO tabakası kalınlığı da daha yavaş bir artış göstermekte ve dolaylı olarak da ihtiyaç duyulan Al miktarı azalmaktadır. Buna bağlı olarak yüzeyde Al tüketimi de yavaş olduğu için, bağ kaplamanın içinde dağılmış olarak bulunan Al'un yüzeye yayılması için zaman kalmakta ve yüzey izotermal oksidasyona göre Al yönünden zenginleşmektedir.

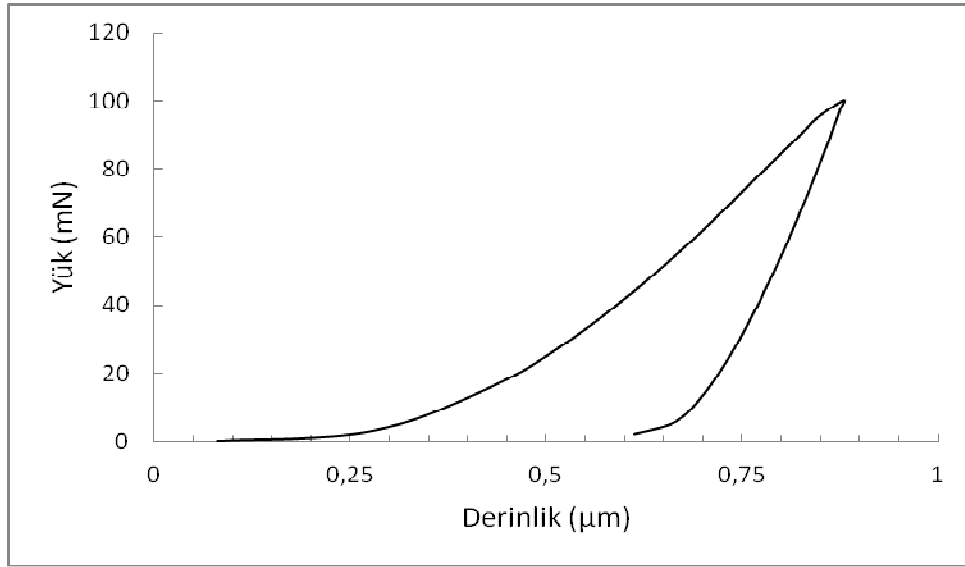
Sonuç olarak Al'un daha homojen dağılması sayesinde TGO yapısı baskın olarak alüminadan oluşmaktadır. APS-TBC'lerin termal çevrim/şok sonucu oluşan yapısının SEM mikroyapıları incelendiğinde, izotermal test sonucunda görülemeyen β alümina fazının varlığı gözlemlenmektedir. (Bkz. Şekil 7.52) Bu durum Al elementine yüzeyde ihtiyacın azalması ve Al'un kaplama içinde dağılmaya fırsat bulabilmesinin bir göstergesi olarak yorumlanabilir. Brülör termal çevrim/şok testinde karşılaşılan bu durum düşük oksijen basıncında izotermal olarak oksitlenen kaplamaların durumuna benzetilebilir. Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, düşük oksijen basıncında oksitlenen bir APS kaplamanın TGO yapısını, açık havada oksitlenen bir APS kaplamanın TGO yapısı ile kıyaslamış ve sonuçta karışık oksitlerin oluşumunun düşük oksijen basıncında oksitlenen APS kaplamada daha sınırlı düzeyde kaldığını göstermişlerdir [183]. Belirtilen bu durumda, yukarıda verilen açıklamaları doğrular nitelikte olması açısından önem arz etmektedir.

Termal çevrim/şok sonrası APS-TBC'lerde ki TGO tabakasına ait büyümenin CGDS ve HVOF teknikleriyle üretilen TBC'lerde ki TGO tabakasına kıyasla daha ince olmasının nedeni ise kaplama yapısında bulunan Al içeriğine bağlanmaktadır. APS-TBC sisteminde TGO/bağ kaplama ara yüzeyinde oluşan Al miktarı düşük olacağı için, TGO'dan geçip ara yüzeye ulaşan oksijenin Al ile birleşerek TGO'ya dahil olma hızı yavaştır. CGDS ve HVOF tekniğiyle üretilen kaplamalarda ise Al miktarı daha fazla olduğu için TGO'dan geçerek ara yüzeye ulaşan oksijen daha hızlı bir şekilde TGO'ya dahil olmakta ve sonuç olarak TGO nispeten daha hızlı büyüme göstermektedir.

7.11. TBC'lerin Oksidasyon ve Termal Çevrim/Şok Testleri Sonrası Mekanik Özelliklerinin İrdelenmesi

TBC sistemlerinin 1200 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen oksidasyon ve termal çevrim/şok testleri sonrasında bağ ve üst kaplamalara uygulanan nanoindentasyon testleri sonrası elde edilen sonuçlar genel olarak olumludur. Ancak testlerden elde edilen sonuçlardan bazılarında derinlik beklendiği gibi sıfırdan (yani yüzeyden) başlamamaktadır. Bu duruma yol açan nedenin, parlatmaya rağmen yüzeyde kalan pürüzlülükler veya yüzeyin altında bulunan boşluklar olduğu ya da cihazın numune yüzeyindeki tam noktayı saptayamamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu durumu gösteren temsili bir izin yükleme-boşaltma eğrisi Şekil 7.70'de verildiği gibidir. Veri dağılımını etkilememesi açısından buna benzer izler tercihen ihmal edilmiş ve hesaplamalara katılmamıştır. Altlık malzeme üzerinden yapılan nanonindentasyon ölçüm sonuçlarından elastik modül değeri 209 GPa olarak bulunmuştur. Bulunan değer Inconel 718 için literatürde verilen elastik modül değerleri (200-208 GPa) ile uyumludur ve bu durum yapılan indentasyonların da doğruluğunun bir göstergesidir [191-192].



Şekil 7.70. APS tekniğiyle üretilmiş üst kaplamanın izotermal oksidasyon sonrası, derinliği yüzeyden başlamayan indentasyon ve yükleme-boşaltma eğrisinin eldesi

Yükleme boşaltma eğrilerine bakıldığında, altlık ve bağ kaplamaların çoğunda farklı izlere ait derinliklerin birbirine çok yakın olduğu ve eğrilerin çakıştığı gözlemlenmektedir. Ancak üst seramik kaplamaların iz derinliklerinde bariz farklılıklar gözlemlenmektedir. Bu durumun üst kaplamanın mikroçatlak ve splatlar arası boşluk yönünden yoğun olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bağ kaplamada ise bu tür kusurlar daha az olduğu için nispeten üniform bir yapı vardır. Bu duruma bağlı olarak da, yükleme ve boşaltma eğrilerinin birbirine yakın olduğu gözlemlenmiştir. Altlıktan alınan indentasyonların eğrileri ise hiçbir porozite içermeyen yapısından dolayı birbirlerinin neredeyse üzerinde çıkmıştır.

Çeşitli CoNiCrAlY bağ ve YSZ üst kaplamalar için literatürde bulunan elastik modül değerlerine ait sonuçlar ve deneysel çalışmalar sonrasında elde edilen sonuçlar Tablo 7.11 ve Tablo 7.12’de özetlenmiştir.

Tablo 7.11. Literatürde yer alan CoNiCrAlY bağ ve YSZ seramik üst kaplamalara ait elastik modül değerleri (E,GPa) [102,169,193-197].

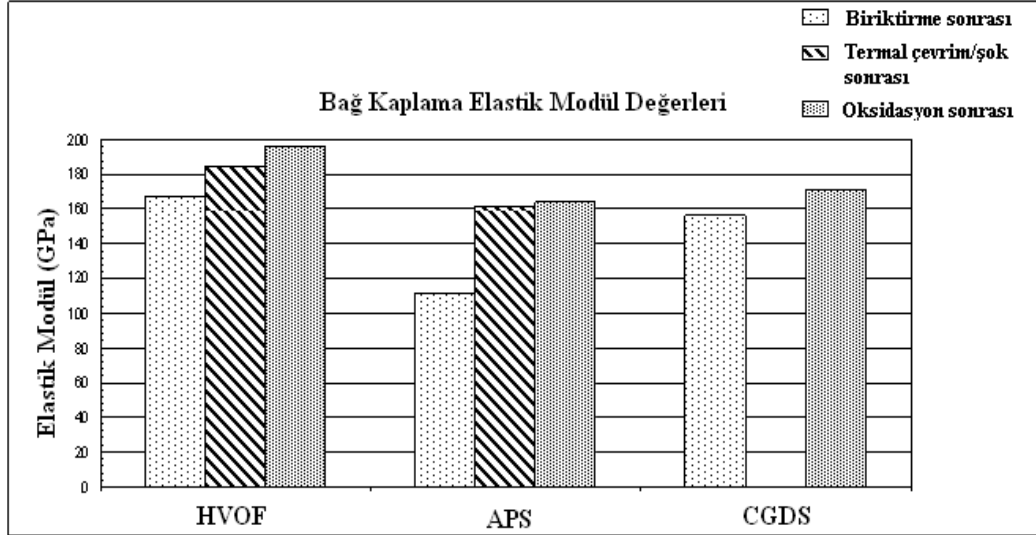
Kaplama Tabakaları	Literatürde Verilen Elastik Modül Değerleri (GPa)		
	VPS	APS	HVOF
APS Üst Kaplama (Üretim sonrası)	50, 80-90, 94±32, ~100, 144±5		
Bağ Kaplama (Üretim sonrası)	167±45	73, 90±35, 99±33	155±21, 150-200
APS Üst Kaplama (Isıl işlem sonrası)	177, 98, 120-130		
Bağ Kaplama (Isıl işlem sonrası)		164	200

Tablo 7.12. Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen CoNiCrAlY bağ ve YSZ seramik üst kaplamalara ait elastik modül değerleri (E,GPa)

Kaplama Tabakaları	Deneysel Çalışmalarda Bulunan Elastik Modül Değerleri (GPa)		
	APS	HVOF	CGDS
APS Üst Kaplama (Üretim sonrası)	101±22	108±28	107±25
Bağ Kaplama (Üretim sonrası)	111±16	167±11	156±13
APS Üst Kaplama (İzotermal oksidasyon sonrası)	176	182	152
Bağ Kaplama (İzotermal oksidasyon sonrası)	165	196	171
APS Üst Kaplama (Termal çevrim/şok sonrası)	118	119	---
Bağ Kaplama (Termal çevrim/şok sonrası)	161	184	---

Tablo 7.11 ve Tablo 7.12’de verilen elastik modül sonuçları değerlendirildiğinde, APS ve HVOF teknikleri ile üretimi yapılmış bağ kaplama numunelerine ait test sonuçlarının literatürle uyumlu olduğu görülmektedir. Üst kaplamalar ise literatürde bulunan sonuçlara benzer özellikte ancak bazı farklılıklar bulunmaktadır. Bu durumun sebebinin her ne kadar eğme testi gibi genel elastik modülü ölçen testlere kıyasla daha az etkilense de nanoindentasyon metodunda da, mikro çatlak, porozite ve splat arası boşluklar gibi nedenlerden dolayı kaplamanın elastik modülünde bölgesel olarak değişimler meydana gelmektedir. Yine de üst kaplamada nanoindentasyon ile yapılan ölçümlerin, bulk elastik modüle (200 GPa) eğme test ölçümlerine kıyasla çok daha yakın olduğu vurgulanmalıdır [169]. Çünkü bulk numuneler kaplama numunelerine göre, porozite içermemekte ve dolayısıyla içinde fazla çatlak oluşumu bulunmamaktadır. Sonuç itibarı ile E_{bulk} her zaman $E_{kaplamadan}$ daha yukarıdadır. Çünkü E_{bulk} hatalar açısından kusursuza yakın olmaktadır. Nanoindentasyon testi de kusurlardan eğme testine kıyasla daha az etkilendiği için elastik modül bulk hale daha yakın olarak elde edilir. Kaplama sonrası numunelerin elastik modül değerleri kıyaslandığında HVOF ve CGDS bağ kaplamaların birbirine çok yakın olduğu, fakat APS bağ kaplamanın elastik modül değerinin daha düşük kaldığı gözlemlenmektedir. Kaplamalarda porozitenin elastik modüle olumsuz etki ettiği literatürde yapılan çalışmalarda da belirtilmiştir [70,193]. Poroziteler direngenliği düşürerek elastik modül değerini aşağıya çekmektedir. Deneysel çalışmalarda elde edilen elastik modül değerleri arasındaki farkın temel nedeninin, kaplamaların içerdiği porozite oranlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışmadaki HVOF bağ kaplama yapısı, CGDS ve APS kaplamalara kıyasla çok daha düşük porozite oranına sahiptir. Dolayısıyla en yüksek elastik modül değeri de HVOF bağ kaplamalardan elde edilmiştir. APS bağ kaplama ise en fazla porozite içeriğine sahip olan kaplama olarak en düşük elastik modül değerine sahiptir. CGDS bağ kaplamalardaki porozite oranının HVOF’tan yüksek olmasına karşın HVOF’a yakın sayılabilecek elastik modül değerine sahip olmasının nedeninin, CGDS yöntemiyle üretilen bağ kaplamalardaki porozitelerin büyük boyutlu, aralarındaki mesafenin uzak olması ve genel itibarıyla yoğun bir kaplama yapısına sahip olmalarıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Yani CGDS bağ kaplamalardaki porozitelerin boyutları büyük ve alan olarak bölgesel noktalarda yoğunlaştığından kaplamada poroziteden yoksun olan alanlar çok daha fazladır.

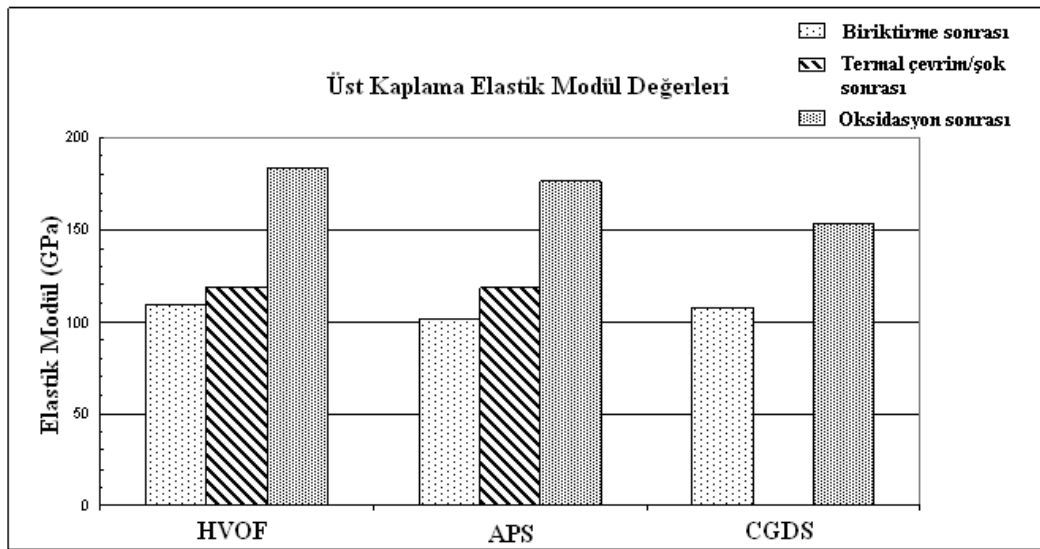
Dolayısıyla indentasyon ucunun batırıldığı alanlarda porozitenin direngenliği etkileme oranı ve ihtimali CGDS kaplamalarda APS kaplamalara kıyasla daha düşük olmaktadır. Kaplamalar arasındaki elastik modül farkı, izotermal oksidasyon ve termal çevrim/şok sonrasında değişmektedir. Üç kaplamanın da elastik modülleri, kaplanmış haldeki değerlerden yüksektir. Isıl etkiler sonucunda, bağ kaplama elastik modül değerlerindeki artış yapılan birçok çalışmada gözlemlenmiştir [70,180,198]. APS bağ kaplamaların elastik modül değerinin, izotermal oksidasyon sonrasında HVOF bağ kaplamalara yaklaştığı görülebilmektedir. APS bağ kaplamaların elastik modül değerlerinde oksidasyon işlemiyle beraber artış nedeninin yüksek sıcaklıkla beraber porozitedeki düşüştürten kaynaklandığı düşünülmektedir. Bağ kaplamalara ait kaplama, oksidasyon ve termal çevrim/şok deneyi sonrası elastik modül değişimlerini gösteren grafik Şekil 7.71’de verilmektedir. HVOF bağ kaplamalarda porozite miktarı az olduğu için elastik modül değerindeki değişimin APS kaplamalara kıyasla daha düşük olması yukarıda belirtilen yaklaşımı doğrular niteliktedir.



Şekil 7.71. Kaplama işlemi, oksidasyon ve termal çevrim/şok sonrası elde edilen bağ kaplamalara ait elastik modül değişimleri

CGDS bağ kaplamalarda ise numunenin kesit yapısına ait mikroyapılar incelendiğinde, yüksek miktardaki porozite içeriği görülmektedir.

Fakat oksidasyon işlemi sonrasında CGDS bağ kaplamalardan alınan mikroyapılarda porozitelerin şekil ve boyutlarında önemli bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun sonucunda da CGDS bağ kaplamaların elastik modül değerlerindeki artış APS kaplamalara kıyasla çok azdır. APS ve CGDS bağ kaplamalarda oksidasyon işlemiyle beraber porozite değişimindeki farkın temel nedeninin, CGDS bağ kaplamalardaki porozitelerin çok daha büyük olması, tane (ya da splat) sınırları boyunca yayılmamış bir morfolojiye sahip olmaları ve genel olarak yapının poroziteden yoksun olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. APS bağ kaplamaların poroziteleri ise splat sınırlarında yayılmış ve daha küçük yapıda poroziteler olduğu için artan oksidasyon süreciyle beraber küçülme göstermiştir. Üst kaplamalara ait kaplama, oksidasyon ve termal çevrim/şok sonrası elastik modül değişimlerini gösteren grafik Şekil 7.72’de verilmektedir.



Şekil 7.72. Kaplama işlemi, oksidasyon ve termal çevrim/şok sonrası elde edilen üst kaplamalara ait elastik modül değişimleri

Üst kaplamaların elastik modül değerleri kıyaslandığında ise izotermal oksidasyon sonrasında elastik modül değerinin önemli oranda arttığı görülmektedir. Bu durum yüksek sıcaklıkla birlikte sinterleşme etkisi sonucunda porozite, mikroçatlak ve splatlar arası boşluklar gibi elastik modülü düşüren etmenlerin azalmasından kaynaklanmaktadır.

Benzer şekilde sinterleşmenin etkisi, APS ile üretilen YSZ kaplamaların elastik modülünü bulmak için yapılan diğer indentasyon çalışmalarında da gözlemlenmiştir [124,195]. Fakat termal çevrim/şok sonrası elastik modüldeki artış izotermal oksidasyonda olduğu kadar etkin değildir. Bu durumun, termal çevrim/şok esnasında ısınma ile sinterleşme etkisinin oluşmasına rağmen hızlı soğuma nedeniyle mikroçatlakların tekrar oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca brülör termal çevrim/şok testinde sıcaklığın üst kaplamanın yüzeyinden geldiği düşünüldüğünde, sıcaklık gradyanına bağlı olarak üst kaplamanın orta kısımlarında hissedilen sıcaklık, yüzeydeki 1200 °C'lik sıcaklıktan çok daha düşük olmaktadır. Daha önce de belirtildiği üzere indentasyonlar kaplamanın orta kısımlarına yakın bölgede gerçekleştirildiği için bu kısımlarda oluşan sinterleşmenin, izotermal numunelerde gerçekleşenden daha düşük olması beklenmektedir. Dolayısıyla bu durum elastik modül yükselişinin göreceli olarak daha düşük kalmasını açıklar niteliktedir. Diğer bir ifade ile, oksidasyon testleri sonucunda üst kaplamaların maruz kaldığı sıcaklık etkisi, termal çevrim/şok testlerine kıyasla daha yüksektir. Buna bağlı olarak da oksidasyon sonrasında üst kaplamalardaki mevcut bulunan açık porozitelerin kapanması ve çatlak yapısının iyileşmesi çok daha yüksek oranda olmakta ve bu da elastik modül değerini arttırmaktadır.

BÖLÜM 8. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1. Genel Sonuçlar

Nikel esaslı süper alaşım olan Inconel 718 altlık üzerine, farklı termal sprey kaplama yöntemleri (APS, HVOF, CGDS) kullanılarak metalik bağ kaplama (CoNiCrAlY) ve APS yöntemi kullanılarak seramik esaslı YSZ ($ZrO_2+Y_2O_3$) üst kaplamaya sahip TBC sistemleri üretilmiştir. Bağ tabakasının alternatif yöntemlerle üretilebilirliği araştırılmış ve bunun üretilen TBC'lerin yüksek sıcaklık oksidasyonu ile termal çevrim/şok ömrüne olan etkisi, TGO oluşum ve büyüme davranışları incelenerek açıklanmaya çalışılmıştır.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmaların genel sonuçları aşağıda maddeler halinde özetlemiştir:

1. APS, HVOF ve CGDS yöntemleriyle CoNiCrAlY bağ kaplamaların ve APS tekniğiyle bağ kaplamalar üzerine seramik üst kaplamaların üretimi Inconel 718 altlık malzeme üzerine başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.
2. TBC sistemlerinin oksidasyon ve termal çevrim/şok testleri sonrasındaki mikroyapısal incelemeler sonucunda, üst seramik kaplama yapılarında sıcaklık ve zamana bağlı olarak sinterleşme etkisi ile mikroyapılardan açık porozitelerin gözle görülür şekilde kapandığı ve çatlak yapılarında iyileşme olduğu gözlemlenmiştir. Mikroyapısal incelemeleri gerçekleştirilen bağ kaplama yapılarında ise, oksidasyonun başlangıç süreçlerinde HVOF ve CGDS sistemleriyle üretilen bağ kaplamalarda Al yönünden zengin β -(Co,Ni)Al çökelteleri gözlenirken, bağ kaplamadaki Al konsantrasyonunun artan oksidasyon etkisi sonucu azalmasından dolayı β çökeltisi yapılarının tükenme gösterdiği görülmüştür.

Oluşan tükenme bölgelerinin TGO tabakası yüzeyinden itibaren bağ kaplamaya olan uzaklığı, artan oksidasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak artış göstermiştir. APS tekniğiyle üretilen bağ kaplamalarda ise bu çökeltiler hiç gözlenmemiştir. Termal çevrim/şok testleri sonrasında bağ kaplamalarda ise β -(Co,Ni)Al çökeltileri, izotermal oksidasyon testleri sonrasındaki durumun aksine, APS ve HVOF teknikleriyle üretilen kaplamalarda oksidasyona maruz kalınan sürenin sonuna kadar varlığını korumuştur.

3. 1200 °C sıcaklıkta izotermal oksidasyon testlerine eşit sürede (100 saat) gerçekleştirilen termal çevrim/şok testleri sonrasında, APS ve HVOF bağ kaplamaya sahip TBC sistemleri belirlenen süreye karşılık gelen çevrim ömrünü tamamlarken, CGDS-TBC sistemi ise bağ kaplama yüzey pürüzlülüğü ve mikroyapısal özelliklerine bağlı olarak 3500 çevrim/61 saat sonrasında üst kaplamanın bağ kaplama yüzeyinden kalkması sonucu hasara uğramıştır.

4. APS, HVOF ve CGDS-TBC sistemlerinin oksit fazlarının tespiti için yapılan oksidasyon testleri sonrası XRD analizlerinde, 1000 °C ve 1100 °C sıcaklıklarda tüm üst kaplamalardan birbirine benzer şekilde tetragonal ZrO_2 faz yapısına ait pikler tespit edilmiştir. 1200 °C sıcaklıktaki oksidasyon testleri sonrasında ise, üst kaplama yapısında tetragonal ve monoklinik ZrO_2 fazları gözlenmiştir. TBC sistemlerinin 1200 °C sıcaklıktaki termal çevrim/şok testleri sonrasında ise, üst kaplama yapısında tetragonal ZrO_2 faz yapısı gözlenmiştir. Oksidasyon testlerinden farklı olarak gerçekleşen bu durum, hızlı soğuma etkisiyle martensitik dönüşümün geciktirilmesi ve monoklinik fazın bastırılmasından kaynaklanmaktadır.

5. TGO tabakasında oluşan oksit faz yapılarındaki farklılığı görebilmek amacıyla üst seramik kaplamalar yapılmadan APS, HVOF ve CGDS teknikleriyle üretilen bağ kaplamaların oksidasyon sonrası XRD analizlerinde, Al_2O_3 yapısı dışındaki Cr_2O_3 , (Co,Ni) Al_2O_4 , $NiCr_2O_4$ ve NiO gibi birçok karışık oksit faz yapısı her üç tip kaplama yapısında da tespit edilmiştir. APS bağ kaplamalardaki karışık oksit yapılarının, HVOF ve CGDS bağ kaplamalara oranla çok daha fazla oluşum gösterdiği görülmüştür. Artan oksidasyon sıcaklığına bağlı olarak belirtilen karışık oksit faz yapısı oluşumlarının hız kazandığı tespit edilmiştir.

6. Oksidasyonun ilk süreçlerinde, TGO tabakasının Al_2O_3 formunda ve üniform yapıda bulunduğu görülmüştür. Artan oksidasyon testleri sonrasında ise, kaplama yapısındaki Al'un tükenmeye başlaması ve oksijenin kaplama yapısındaki diğer bileşenlerle reaksiyonu sonucunda (Co,Ni,Cr) ve NiO gibi karışık oksit yapılarına ait fazlar TBC sistemlerinde oluşmuştur. Ancak APS-TBC sisteminde HVOF ve CGDS-TBC sistemlerine göre, zamanla bu yapının bütünlüğünün daha erken süreçte bozularak karışık oksit yapılarının oluştuğu belirlenmiştir. HVOF ve CGDS bağ kaplamaya sahip TBC sistemlerinin benzer yapıdaki özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir.

7. Artan oksidasyon sıcaklığı ve zamanına bağlı olarak TGO tabakasının kalınlığı artmıştır. TBC'ler deki termal çevrim/şok testleri sonrası oluşan TGO yapısının, izotermal oksidasyon testleri sonucu oluşan TGO yapısına kıyasla çok daha ince ve üniform kalınlıkta olduğu tespit edilmiştir. TBC'lerin bağ kaplamalarının üretimlerinde kullanılan kaplama tekniğinin, kaplamanın doğrudan oksidasyon ve termal çevrim/şok testleri sonrasındaki TGO oluşum ve büyüme davranışları üzerinde etkili olduğu görülmüştür.

8. TBC sistemlerinin, izotermal oksidasyon testleri sonrasında yapılan oksidasyon kinetiği çalışmalarında, uygulanan tüm sıcaklık ve zaman süreçleri için TGO kalınlıkları ölçülmüş ve uygulanan sıcaklıklara göre TGO yapılarına ait büyüme katsayıları bulunmuştur. Elde edilen katsayıların sıcaklıkla birlikte değişimi üzerinden kaplama tipine göre TGO tabakalarının gelişimi için gerekli aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Testler sonrasında, TGO yapısı kalınlığının sıcaklığa bağlı olarak artış gösterdiği gözlenmiştir. Kaplamaların nihai TGO kalınlıklarının büyükten küçüğe sıralaması APS, CGDS ve HVOF teknikleriyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC sistemleri şeklindedir. HVOF ve CGDS teknikleriyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC sistemleri için bulunan aktivasyon enerjisi değerlerinin birbirine yakın olduğu, APS tekniğiyle üretilen bağ kaplamaya sahip TBC sisteminin ise daha düşük bir aktivasyon enerjisi değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

9. TBC sistemlerine oksidasyon ve termal çevrim/şok testleri sonrasında uygulanan nanoindentasyon çalışmalarında, üst kaplamalarda yüksek sıcaklıkta ki sinterleşme etkisinden dolayı elastik modül değerlerinin yükseldiği gözlemlenmiştir. İzotermal oksidasyona maruz bırakılan numunelerin elastik modül değerlerinin termal çevrim/şoka maruz bırakılan numunelerden daha yüksek oranda arttığı tespit edilmiştir. Bağ kaplamalarda ise kaplamaların üretim sonrası elastik modül değerlerinin porozite içeriğine göre değiştiği gözlenmiştir. Porozite miktarı en az olan HVOF tekniğiyle üretilen kaplamaların elastik modül değerleri en yüksek olurken, en yüksek porozite içeriğine sahip APS tekniğiyle üretilen kaplamalarda ise elastik modül değerinin en düşük değerde olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada kullanılan farklı TBC sistemlerinin izotermal oksidasyon ve termal çevrim/şok testleri sonrası TGO oluşum ve büyüme davranışları hakkında elde edilen sonuçlar, literatürde bu alanda yapılan çalışmaların da dikkate alınması sonucunda ilgili alanda kullanılabilecek faydalı bir veri kaynağı oluşturmaktadır. Dolayısıyla bu tez çalışmasının sonraki çalışmalar için bir referans niteliği taşıyacağı düşünülmektedir.

8.2. Öneriler

Bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında gelecek çalışmalar için öneriler aşağıda maddeler halinde sunulmuştur:

1. Bağ kaplamaların üretiminde kullanılan MCrAlY toz partikül boyut aralığı değişiminin, kaplamaların üretimindeki splatlerin oluşumu ve yapışması üzerindeki etkisi ve kaplamaların porozite oran ve içeriği üzerindeki etkisinin belirlenmesi, TBC'lerin TGO oluşum ve büyüme davranışları üzerindeki etkisi ve dolaylı olarak TBC'lerin oksidasyon ve termal çevrim/şok davranışları üzerindeki etkisinin belirlenerek, optimum toz boyut aralığının saptanması,

2. TBC sistemlerinde yer alan bağ kaplama tabakasının üretiminde farklı yüzey pürüzlülük değerlerinin gerek kaplamaların ara yüzey yapışma mukavemetleri üzerindeki etkisi gerekse TBC sistemlerinin oksidasyon ve termal çevrim/şok davranışları esnasında TGO oluşum ve büyüme davranışları üzerindeki etkisinin saptanması,

3. TBC'lerin termal çevrim/şok testlerinin gerçekleştirilmesinde uygulanan yöntemde kullanılan sistem özelliklerinin geliştirilerek, gerçek gaz türbin çalışma koşullarına yakın hale getirilmesi düşünülebilir. Bu amaçla servis koşullarında YSZ üst seramik tabakanın yapısını bozarak hasar oluşumuna sebebiyet veren ve aynı zamanda yakıt kirliliğinden kaynaklanan sodyum (Na), fosfor (P), vanadyum (V), kurşun (Pb) gibi elementlerin de bu test sırasında etkisinin incelenmesi amacıyla sıcak korozyon ortamının oluşturularak gerek TBC'lerin termal çevrim/şok davranışları üzerindeki gerekse TGO oluşum ve büyüme davranışları üzerindeki etkisinin saptanması,

4. TBC sistemlerinin oksidasyon ve termal çevrim/şok testleri sonrası TGO oluşum ve büyüme davranışlarının incelenmesinde kullanılan CoNiCrAlY içerikli bağ kaplama tabakasının içeriğinin CoCrAlY, NiCrAlY ve NiCoCrAlY gibi farklı bağ kaplama bileşimlerinde üretilerek, bağ kaplama kimyasal kompozisyon etkisinin TBC'lerin oksidasyon ve termal çevrim/şok davranışları üzerindeki etkisinin incelenmesi,

5. TBC'lerin yükselen sıcaklıklarla birlikte ısıl özelliklerinin hangi oranda değiştiği ve bu durumun TBC'lerin hasar oluşum yapıları üzerindeki etkisinin görülüp yorumlanabilmesi amacıyla TBC sistemlerinin ısıl iletkenlik ve ısıl genleşme katsayısı gibi özelliklerinin oda sıcaklığından itibaren servis test sıcaklıklarına kadar nasıl değiştiğinin saptanması gelecek çalışmalarda düşünülebilir.

KAYNAKLAR

- [1] MOBARRA R., JAFARI A.H., KARAMINEZHAAD M., Hot corrosion behavior of MCrAlY coatings on In 738LC, *Surface and Coatings Technology*, 201, 2202–2207, 2006.
- [2] NIJDAM T.J., SLOOF W.G., Combined pre-annealing and pre-oxidation treatment for the processing of thermal barrier coatings on NiCoCrAlY coatings, *Surface and Coatings Technology*, 201, 3894–3900, 2006.
- [3] LI Y., LI C.J., ZHANG Q., XING K., YANG G.J., Effect of surface morphology of MCrAlY bond coats on isothermal oxidation behavior, *International Thermal Spray Conference, ITSC 2010, DVS-ASM, Raffles City, Singapore*, 491-497, 2010.
- [4] XIE D., XIONG Y., WANG F., Effect of an enamel coating on the oxidation and hot corrosion behavior of an HVOF sprayed CoNiCrAlY coatings, *Oxidation of Metals*, 59, 503-516, 2003.
- [5] YUAN F.H., CHEN Z.X., HUANG Z.W., WANG Z.G., ZHU S.J., Oxidation behavior of thermal barrier coatings with HVOF and detonation sprayed NiCrAlY bond coats, *Corrosion Science*, 50, 1608–1617, 2008.
- [6] SCHLOESSER J., BÄKER M., ROSLER J., Thermal barrier coatings for rocket engines, *International Thermal Spray Conference, ITSC 2011, DVS, Hamburg, September 27-29, 952-955, Germany*, 2011.
- [7] LAMPKE T., EL-MAHALLAWY N., GRUND T., EL-ARABY I., KARAOGLANLI A.C., Effect of bond coat material and heat treatment on adhesion strength and characteristics of Thermal Barrier Coating system with CGDS, HVOF and APS techniques, *International Thermal Spray Conference, ITSC 2011, DVS, Hamburg, 956-959, Germany, September 27-29, 2011*.
- [8] ARAI M., SUIDZU T., Development of porous ceramic coating for high-efficiency cooling system, *International Thermal Spray Conference, ITSC 2011, DVS, Hamburg, 960-965, September 27-29, 2011*.

- [9] TAKAHASHI S., HIRANO N., KOJIMA Y., HARADA Y., KAWASAKI A., ONO F., Thermal shock resistance of plasma-sprayed Thermal Barrier Coatings, International Thermal Spray Conference, ITSC 2011, DVS, Hamburg, 1025-1029, September 27-29, 2011.
- [10] LI C.J., LI Y., YANG G.J., LI C.X., A novel plasma-sprayed durable thermal barrier coating with the well-bonded YSZ interlayer between porous YSZ and bond coat, Journal of Thermal Spray Technology Volume 21 (3-4), 383-390, 2012.
- [11] KARAOGLANLI A.C., LAMPKE, T., GRUND T., AK AZEM F., OZDEMIR I., TURK A., USTEL F., Study of oxidation behavior of TBCs with APS and HVOF CoNiCrAlY bond coatings, International Thermal Spray Conference, ITSC 2011, DVS, Hamburg, 943-947, September 27-29, 2011.
- [12] HETMANCZYK M., SWADZBA L., MENDALA B., Advanced materials and protective coatings in aero-engines application, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 24, 372-381, 2007.
- [13] DALKILIÇ, S., Bir Termal Bariyer Kaplama Sisteminin Yorulma Davranışının İncelenmesi, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mart 2007.
- [14] VABEN R., GIESEN S., STOVER D., Lifetime of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Comparison of Numerical and Experimental Results, Journal of Thermal Spray Technology Volume 18(5-6), 835-845, 2009.
- [15] EVANS A.G., MUMMA D.R., HUTCHINSON J.W., MEIERC G.H., PETTIT F.S., Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, Progress in Materials Science, 46 (5), 505-553, 2001.
- [16] SCRIVANI A., RIZZI G., BERNDT C.C., Enhanced thick thermal barrier coatings that exhibit varying porosity, Materials Science and Engineering A-structural materials properties microstructure and processing, 476 (1-2), 1-7, 2008.
- [17] SRIDHARANA S., XIEA L., JORDAN E. H., GELLA M., MURPHY K.S., Damage evolution in an electron beam physical vapor deposited thermal barrier coating as a function of cycle temperature and time, Materials Science and Engineering A, 393 (1-2), 51-62, 2005.
- [18] LIMA C.R.C., GUILMANY J.M., Adhesion Improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF Thermally Sprayed Bond Coats, Surface and Coatings Technology, 201, 4694-4701, 2007.

- [19] DOSTA S., CINCA N., GARCIA J., SALITO A., GUILMANY J.M., Cold spray Perspectives in medical Engineering, proceedings of 8. kolloquium HVOF spraying conference, 5-6 November, Erding Germany, 151-156, 2009.
- [20] ZHANG Q., LI C.J., LI C.X., YANG G.J., LUI S.C., Study of oxidation behavior of nanostructured NiCrAlY bond coatings deposited by cold spraying, *Surface and Coatings Technology*, 202, 3378-3384, 2008.
- [21] NIJDAM T.J., SLOOF W.G., Combined Pre-annealing and Pre-oxidation Treatment for the Processing of Thermal Barrier Coatings on NiCoCrAlY Bond Coatings, *Surface and Coatings Technology*, 201, 3894-3900, 2006.
- [22] FAUCHAIS P., MONTAVON G., Thermal and cold spray recent developments, *Key Engineering Materials*, 384,1-59, 2008.
- [23] IRISSOU E., LEGOUX J.G., RYABININ A.N., JODOIN B., MOREAU C., Review on Cold Spray Process and Technology: Part I-Intellectual Property, *Journal of Thermal Spray Technology*, 17(4), 495-516, 2008.
- [24] FAUCHAIS P., MONTAVON G., BERTRAND G., From Powders to thermally Sprayed Coatings, 19(1-2), 56-80, 2010.
- [25] BALA. N., SINGH. H., PRAKASH. S., High-Temperature Oxidation Studies of Cold-Sprayed Ni-20Cr and Ni-50Cr Coatings on SAE 213-T22 Boiler Steel, *Applied Surface Science* 255, 6862-69, 2009.
- [26] CHAMPAGNE V. K., Introduction, The cold spray materials deposition process, *Fundamentals and applications*, ed: Champagne, V. K., Woodhead Publishing Limited and CRC Press LLC, England, 1-7, 327-350, 2007.
- [27] KARTHIKEYAN J., Development of Oxidation Resistant Coatings on GRCop-84 Substrates by Cold Spray Process, ASB Industries, Inc., Barberton, GLTRS (Glenn Technical Reports Server), Ohio 44203, NASA-CR 2007-214706; May, 4-5, 2007.
- [28] DAVIS J.R., Revised by D. E.Crawmer, Thermal Spray Processes, *Handbook of Thermal Spray Technology*, ISBN 0-87170-795-0, ASM International, 54-76, 2004.
- [29] BOSE S., High Temperature Coatings, Butterworth-Heinemann, Elsevier, ISBN-13:978-0-7506-8252-7, 73-96, 2007.
- [30] MARTIN P.M., *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, Elsevier, 1-32, ISBN-13: 978-0-8155-2031-3, 2009.

- [31] CLARKE D., "Materials Selection Guidelines for Low Thermal Conductivity Thermal Barrier Coatings, Surface and Coatings Technology 163/164, 67-74, 2003.
- [32] PAWLOWSKI L., The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, John Wiley & Sons, 2nd Edition, 67-165, 2008.
- [33] HEIMANN R.B., Plasma-Spray Coating, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 17-25., 1996.
- [34] PATRICK R., Development of Conventional and Nanocrystalline Bond Coats by Cold Gas Dynamic Spraying for Aerospace Thermal Barrier Coatings, PhD Theses, University of Ottawas, Ottawa Ontario Canada, 1-227, July 19, 2010.
- [35] SAMPATH S., HERMAN H., Rapid Solidification and Microstructure Development during Plasma Spray Deposition, Journal of Thermal Spray Technology, Vol: 5, 445-456, 1996.
- [36] SCRIVANI A., BARDI U., CARRAFIELLO L., LAVACCHI A., NICCOLAI F., RIZZI G., A comparative Study of High Velocity Oxygen Fuel, Vacuum Plasma Spray, and Axial Plasma Spray for the Deposition of CoNiCrAlY Bond Coat Alloy, Journal of Thermal Spray Technology, Vol: 12, 504-507, 2003.
- [37] SCRIVANI A., RIZZI G., BARDI U., GIOLLI C., MIRANDA M. M., CIATTINI S., FOSSATI A., BORGIOLI F., Thermal Fatigue Behavior of Thick and Porous Thermal Barrier Coatings Systems, Journal of Thermal Spray Technology, Vol: 16, 816-821, 2007.
- [38] GOLOSNY I.O., CIPITRIA A., CLYNE T.W., Heat Transfer Through Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings in Gas Turbines: A Review of Recent Work, Journal of Thermal Spray Technology, Vol : 18, 809-821, 2009.
- [39] KAMNIS S., GU S., Study of In-Flight and Impact Dynamics of Nonspherical Particles from HVOF Guns, Journal of Thermal Spray Technology, Vol: 19, 31-41, 2010.
- [40] VARACALLE D.J., ORTIZ M.G., MILLER C.S., STEEPER T.J., ROTOLICO A.H., NERZ J., RIGGS W.L., HVOF Combustion Spraying of Inconel Powder, Journal of Thermal Spray Technology, Vol.: 2, 151-159, 1993.
- [41] YANG Y.M., LIAO H., CODDET C., Simulation and Application of a HVOF Process for MCrAlY Thermal Spraying, Journal of Thermal Spray Technology, Vol: 11, 36-43, 2001.

- [42] RICHER P., YANDOUZI M., BEAUVAIS L., JODOIN B., Oxidation behaviour of CoNiCrAlY bond coats produced by plasma, HVOF and cold gas dynamic spraying, *Surface and Coatings Technology* 204, 3962–3974, 2010.
- [43] LIMA R.S., MARPLE B.R., Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol: 16, 40-63, 2007.
- [44] STOKES J., The Theory and Application of the HVOF Thermal Spray Process, Dublin City University, Dublin, Ireland, ISBN 1-87232-753-2, 1-204, 2008.
- [45] PAPYRIN A., KOSAREV V., KLINKOV S., ALKHIMOV A., FOMIN V.M., Cold Spray Technology, Elsevier Science, ISBN-13: 978-0-08-045155-8, 04 October, 2007.
- [46] JODOIN B., Cold Spray Nozzle Mach Number Limitation, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol: 11, 496-507, 2001.
- [47] GARTNER F., SOTLTENHOFF T., SCHMIDT T., KREYE H., The Cold Spray Process and Its Potential for Industrial Applications, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol: 15, 223-232, 2006.
- [48] AJDELSZTAJN L., JODOIN B., KIM G.E., SCHOENUNG J.M., Cold Spray Deposition of Nanocrystalline Aluminum Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol: 36A, 657-666, 2005.
- [49] DYKHUIZEN R.C., SMITH M.F., GILMORE D.L., NEISER R.A., X. JIANG, S. SAMPATH, Impact of High Velocity Cold Spray Particles, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 8, 559-564, 1999.
- [50] KIM K.H., WATANABE M., KURODA S., Jetting-Out Phenomenon Associated with Bonding of Warm-Sprayed Titanium particles onto Steel Substrate, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol: 18, 490-499, 2009.
- [51] HUSSAIN T., MCCARTNEY D.G., SHIPWAY P.H., ZHANG D., Bonding Mechanisms in Cold Spraying: The Contributions of Metallurgical and Mechanical Components, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol: 18, 364-379, 2008.
- [52] SCHMIDT T., ASSADI H., GARTNER F., RICHTER H., STOLTENHOFF T., KREYE H., KLASSEN T., From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol: 18, 794-808, 2009.

- [53] KITAMURA J., SATO K., AOKI I., SAKAKI K., TAKAHATA M., SHIMIZU Y., Mechanical Properties of WC/Co coatings prepared by cold spraying, International Thermal Spray Conference, Thermal Spray Crossing Borders, Maastricht - The Netherlands, June 2-4, 1246-1250, 2008.
- [54] JODOIN B., AJDELSZTAJN L., SANNSOUCY E., ZUNIGA A., RICHER P., LAVERNIA E.J., Effect of Particle Size, Morphology and Hardness on Cold Gas Dynamic Sprayed Aluminium Alloy Coatings, Surface and Coatings Technology, Vol: 201, 3422-3429, 2006.
- [55] GUTZMANN H., FREESE S., GARTNER F., KLASSEN T., Hamburg, Cold Gas Spraying of Ceramics Using the Example of Titanium Dioxide, International Thermal Spray Conference, Hamburg, September 27-29, 391-396, Germany, 2011.
- [56] KLIEMANN J.O., GUTZMANN H., GARTNER F., HUBNER H., BORCHERS C., KLASSEN T., Formation of Cold-Sprayed Ceramic Titanium Dioxide Layers on Metal Surfaces, Journal of Thermal Spray Technology, Vol: 20, 292-298, 2011.
- [57] AJDELSZTAJN L., ZUNIGA A., JODOIN B., LAVERNIA E.J., Cold-Spray Processing of a Nanocrystalline Al-Cu-Mg-Fe-Ni Alloy with Sc, Journal of Thermal Spray Technology, Vol: 15, 184-190, 2006.
- [58] CALLA E., MCCARNEY D.G., SHIPWAY P.H., Deposition of Copper by CGDS: An Investigation of Dependence of Microstructure and Properties of the Deposits on The Spraying Conditions, Thermal Spray 2004: Advances in Technology and Application, May 10-12, 2004 (Osaka, Japan), ASM International, 352-357, 2004.
- [59] TOTEMEIER T.C., WRIGHT R.N., SWANK W.D., Microstructure and stresses in high-velocity oxyfuel sprayed iron aluminide coatings, Journal of Thermal Spray Technology, Vol: 11, 400-408, 2002.
- [60] FEUERSTEIN A., KNAPP J., TAYLOR T., ASHARY V, BOLCAVAGE A., HITCHMAN N., Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EB-PVD: A Review, Journal of Thermal Spray Technology, Vol: 17, 199-213, 2008.
- [61] LIMARGA A.M., CLARKE D.R., Characterization of Electron Beam Physical Vapor Deposited Thermal Barrier Coatings Using Diffuse Optical Reflectance, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 6 [3], 400-409, 2009.
- [62] WRIGHT P.K., EVANS A.G., Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 4, 255-265, 1999.

- [63] CLARKE D.R., LEVI C.G., Materials design for the next generation thermal barrier coating, Annual Review of Materials Research 33, 383-417, 2003.
- [64] KOOLLOOS M.F.J., Behaviour of low porosity microcracked thermal barrier coatings under Thermal Loading, PHd. Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, NLR, Nedherland, March, 1-168, 2001.
- [65] HASS D.D., Thermal Barrier Coatings via Directed Vapor Deposition, Department of Materials Science and Engineering, Vol. PhD. Charlottesville, VA: University of Virginia, 1-256, 2001.
- [66] JONES R.L, Some aspects of the hot corrosion of thermal barrier coatings, J Therm Spray Technol, 6 (1) , 77–84, 1997.
- [67] ASM Handbook: Volume 5: Surface Engineering (ASM Handbook), ISBN-13: 978-0871703842, December 1, 1994.
- [68] CHEN W.R., WU X., MARPLE B.R., NAGY D.R., PATNAIK P.C., TGO growth behaviour in TBCs with APS and HVOF bond coats, Surface and Coatings Technology, 202, 2677-2683, 2008.
- [69] DONACHIE M.J., DONACHIE S.J., Superalloys, A Technical Guide, Second Edition, ASM International, ISBN: 0-87170-749-7, 2002.
- [70] SAEIDI S., Microstructure, Oxidation & Mechanical Properties of As-sprayed and Annealed HVOF & VPS CoNiCrAlY Coatings, PhD Thesis, University of Nottingham, 1-259, December 2010.
- [71] SOARES C., Gas Turbines-A handbok of Air, Land and Sea Applications, Butterworth-Heinemann, Elsevier, ISBN:978-0-7506-7969-5, 2008.
- [72] Asm Handbook: Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials (Asm Handbook), ISBN-13: 978-0871703781, November 1, 1990.
- [73] ROBERTS T., The Structure and Stability of High Temperature Intermetallic Phases for Application within Coating Systems, PhD Thesis, Cranfield University, November 2009, 1-224, 2009.
- [74] ERIKSSON R., PhD thesis, High-temperature degradation of plasma sprayed thermal barrier coating systems, Linköping University, April 2011, ISBN 978-91-7393-165-6, Linköping Sweden,1-109, April 25 2011.

- [75] YOSHIBA M., ABE K., ARANAMI T., HARADA Y., High-Temperature Oxidation and Hot Corrosion Behavior of Two Kinds of Thermal Barrier Coating Systems for Advanced Gas Turbines, *J. Thermal Spray Technol.*, Vol 5 (No. 3), 259-268, 1996.
- [76] TAYLOR T.A., WALSH P.N., Thermal expansion of MCrAlY alloys, *Surface and Coatings Technology* 177-178, 24-31, 2004.
- [77] FAR M.R., ABSI J., MARIAUX G., SHAHIDI S., Effect of residual stresses and prediction of possible failure mechanisms on thermal barrier coatings system by finite element method, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 19, Number 5, 1054-1061, 2010.
- [78] FOX A.C., CLYNE T.W., Oxygen Transport by Gas Permeation through the Zirconia Layer in Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Surface and Coatings Technology*, 184, 311-321, 2004.
- [79] TAYLOR M.P., An oxidation study of an MCrAlY overlay coating, *Materials at High Temperatures*, Volume 22, Numbers 3-4 (4), 433-436, 2005.
- [80] LI Y., LI C.J., ZHANG Q., YANG G.J., LI C.X., Influence of TGO composition on the thermal shock lifetime of thermal barrier coatings with cold-sprayed MCrAlY bond coat, *Journal of Thermal Spray Technology*, 19 (1-2), 168-177, 2010.
- [81] TANG F., AJDELSZTAJN L., KIM G.E., PROVENZANO V., SCHOENUNG J.M., Effects of Surface Oxidation during HVOF Processing on the Primary Stage Oxidation of a CoNiCrAlY Coating, *Surface and Coatings Technology*, 185, 228-233, 2004.
- [82] JACKSON R.D., PhD Thesis, The Effect of Bond Coat Oxidation on the Microstructure and Endurance of Two Thermal Barrier Coating Systems, School of Metallurgy and Materials, College of Engineering and Physical Sciences, University of Birmingham, 1-193, September 2009.
- [83] HASEGAWA M., KAGAWA Y., Microstructural and Mechanical Properties Changes of a NiCoCrAlY Bond Coat with Heat Exposure Time in Air Plasma-Sprayed Y_2O_3 - ZrO_2 TBC Systems, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 3 (4), 293-301, 2006.
- [84] KOOLLOOS M.F.J., HOUBEN J.M., Behavior of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings during Thermal Cycling and the Effect of a Preoxidized NiCrAlY Bond Coat, *Journal of Thermal Spray Technology* Volume 9(1), 49-58, 2000.
- [85] CAO X.Q., VASSEN R., STOEVEER D., Ceramic materials for thermal barrier coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 1-10, 2004.

- [86] VANVALZAH J.R., EATON H.E., Cooling Rate Effects on the Tetragonal to Monoclinic Phase Transformation in Aged Plasma-Sprayed Yttria Partially Stabilized Zirconia, *Surface and Coatings Technology*, Vol 46, 289-300, 1991.
- [87] BALLARD J.D., DAVENPORT J., LEWIS C., NELSON W., DOREMUS R.H., SCHADLER L.S., Phase Stability of Thermal Barrier Coatings Made From 8 wt.% Yttria Stabilized Zirconia: A Technical Note, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 12(1), 34-37, 2003.
- [88] MILLER R.A., Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines: History and Directions, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 6(1), 35-42, 1997.
- [89] CLYNE T.W., GILL S.C., Residual Stresses in Thermal Spray Coatings and their Effect on Interfacial Adhesion- A Review of Recent Work, *J. Thermal Spray Technol.*, Vol:5, 401-418, 1996.
- [90] CHRASKA P., DUBSKY J., NEUFUSS K., PISACKA J., Alumina-Base Plasma-Sprayed Materials Part I: Phase Stability of Alumina and Alumina-Chromia, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol:6 (3), 320-326, 1997.
- [91] SAREMI M., AFRASIABI A., KOBAYASHI A., Microstructural analysis of YSZ and YSZ/Al₂O₃ plasma sprayed thermal barrier coatings after high temperature oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 202, 3233–3238, 2008.
- [92] LEVI C.G., Emerging materials and processes for thermal barrier systems, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8, 77–91 2004.
- [93] VERBEEK A.T.J., PhD Thesis, Plasma sprayed thermal barrier coatings: Production, characterization and testing, Technische Universiteit Eindhoven, 1-254, 15 September, 1992.
- [94] AYGUN A., Novel Thermal Barrier Coatings(TBCs) that are resistant to high temperature attack by CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) glassy deposits, PhD thesis, The Ohio State University, 1-176, 2008.
- [95] LIU J., Master of Science Thesis, Effects of bond coat surface preparation on thermal cycling lifetime and failure characteristic of thermal barrier coatings, Department of Mechanical, Materials, and Aerospace Engineering, University of Central Florida, Summer Term, 1-128, 2004.

- [96] EVANS A.G., FLECK N.A., FAULHABER S., VERMAAK N., MALONEY M., DAROLI R., Scaling laws governing the erosion and impact resistance of thermal barrier coatings, *Wear*, 260, 886–894, 2006.
- [97] WELLMAN R.G., NICHOLLS J.R., Erosion, corrosion and erosion–corrosion of EB PVD thermal barrier coatings, *Tribology International*, 41 (7), 657-662, 2008.
- [98] EVANS H.E., Oxidation failure of TBC systems: An assesment of mechanisms, *Surface and Coatings Technology*, 206, 1512-1521, 2011.
- [99] SCHLICHTING K.W., PADTURE N.P., JORDAN E.H., GELL M., Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Material Science and Engineering A*, 342 1-2, 120-130, 2003.
- [100] CARLING K.M., CARTER E.A., Effects of segregating elements on the adhesive strength and structure of the α -Alumina/ β -NiAl interface, *Acta Materialia* 55 9, 2791-2803, 2007.
- [101] ECHSLER H., SHEMET V., SCHUTZE M., SINGHEISER L., QUADAKKERS W.J., Cracking in and around the thermally grown oxide in thermal barrier coatings: A comparison of isothermal and cyclic oxidation; *Journal of Material Science*, 41, 1047-1058, 2006.
- [102] JANG H.J, PARK D.H., JUNG Y.G., JANG J.C., CHOI S.C., PAIK U., Mechanical characterization and thermal behavior of HVOF-sprayed bond coat in thermal barrier coatings (TBCs), *Surface and Coatings Technology*, 200, 4355-4362, 2006.
- [103] KOOMPARKPING T., DAMRONGRAT S., NIRANATLUMPONG P., Al-rich precipitation in CoNiCrAlY Bondcoat at high temperature, *Journal of Thermal Spray Technology*, 14, 264-267, 2004.
- [104] SAREMI M., AFRASIABI A., KOBAYASHI A., Bond coat oxidation and hot corrosion behavior of plasma sprayed YSZ coating on Ni superalloy; *Transactions of JWRI*, Vol:36 (1), 41-45, 2007.
- [105] STRANGMAN T., RAYBOULD D., JAMEEL A., 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.
- [106] NICHOLLS J.R., DEAKINAND M.J., RICKERBY D.S., A Comparison between the erosion behaviour of thermal spray and electron physical beam vapour deposition thermal barrier coatings, *Wear*, 233-235, 352-361, 1999.

- [107] STEINKE T., SEBOLD D., MACK D.E., VABEN R., STOVER 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.
- [108] LI L., HITCHMAN N., KNAPP J., Failure of Thermal Barrier Coatings Subjected to CMAS Attack, *Journal of Thermal Spray Technology*, 19 (1-2), 148-155, 2010.
- [109] ZHANG D.B., GONG S.K., XU H.B., Effects of pre-oxide layer thickness on thermal cyclic behavior of thermal barrier coatings, *Key Engineering Materials*, Vol: 336-338, 1746-1749, 2007.
- [110] KHALID A., GASEM Z.M., Effect of Vanadium Contaminated Fuel on Bond Coat and Bond Coat/Top Coat Interface of Thermal Barrier Coatings, *Applied Mechanics and Materials*, Vol:110-116, 886-891, 2012.
- [111] SPITSBERG I., MORE K., Effect of thermally grown oxide (TGO) microstructure on the durability of TBCs with PtNiAl diffusion bond coats, *Materials Science and Engineering A*, 417, 322–333, 2006.
- [112] WANG X., MEI J., XIAO P., Non-destructive evaluation of thermal barrier using impedance spectroscopy, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol: 21 (7), 855-859, 2001.
- [113] YAMANO H., TANI K., HARADA Y., TERATAN T., Oxidation Control with Chromate Pretreatment of MCrAlY Unmelted Particle and Bond Coat in Thermal Barrier Systems, *Journal of Thermal Spray Technology* Vol: 17 (2), 275-283, 2008.
- [114] YOUNG D., High temperature oxidation and corrosion of metals, Elsevier Corrosion Series, ISBN 978-0-08-044587-8, 2008.
- [115] MERCIER D., KAPLIN C., GOODALL G., KIM G., BROCHU M., Parameters influencing the oxidation behavior of cryomilled CoNiCrAlY, *Surface and Coatings Technology*, 205, 2546-2553, 2010.
- [116] MA K., SCHOENUNG J.M., Isothermal oxidation behavior of cryomilled NiCrAlY bond coat: Homogeneity and growth rate of TGO, *Surface and Coatings Technology*, 205, 5178-5185, 2011.
- [117] PUETZ P., HUANG X., YANG Q., TANG Z., Transient Oxide Formation on APS NiCrAlY After Oxidation Heat Treatment, *Journal of Thermal Spray Technology*, 20 (3), 621-629, 2011.

- [118] LI Y., LI C.J., ZHANG Q., XING L.K., YANG G.J., Effect of Chemical Compositions and Surface Morphologies of MCrAlY Coating on Its Isothermal Oxidation Behavior, *Journal of Thermal Spray Technology*, 20, 121-131, 2010.
- [119] AJDELSZTAJN L., PICAS J.A., KIM G.E., BASTIAN F.L., SCHOENUNG J., PROVENZANO V., Oxidation behavior of HVOF sprayed nanocrystalline NiCrAlY powder, *Materials Science and Engineering A338*, 33-43, 2002.
- [120] AJDELSZTAJN L., TANG F., KIM G.E., PROVENZANO V., SCHOENUNG J.M., Synthesis and Oxidation Behavior of Nanocrystalline MCrAlY Bond Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 14, 23-30, 2003.
- [121] CHEN W.R., IRISSOU E., WU X., LEGOUX J.G., MARPLE B.R., The Oxidation Behavior of TBC with Cold Spray CoNiCrAlY Bond Coat, *Journal of Thermal Spray Technology*, 20, 132-138, 2010.
- [122] TOMA D., BRANDL W., KOSTER U., Studies on the transient stage of oxidation of VPS and HVOF sprayed MCrAlY coatings, *Surface and Coatings Technology*, 8-15, 120-121, 1999.
- [123] KLUMPES R., MAREE C.H.M., SCHRAMM E., de Wit J.H.W., The influence of chromium on the oxidation of B-NiAl at 1000 °C, *Materials and Corrosion*, 47 (11), 619-624, 1996.
- [124] SIEBERT B., FUNKE C., VAßEN R., STOVER D., Changes in porosity and Young's Modulus due to sintering of plasma sprayed thermal barrier coatings, *Journal of Materials Processing Technology*, 92-93, 217-223, 1999.
- [125] CHOI S.R., ZHU D., MILLER R.A., Effect of sintering on mechanical properties of plasma-sprayed zirconia-based thermal barrier coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88-10, 2859–2867, 2005.
- [126] HELMINIAK M.A., Factors Affecting The Lifetime Of Thick Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings, University of Pittsburgh, March 18, 1-140, 2010.
- [127] POSTOLENKO V., Failure Mechanisms of Thermal Barrier Coatings for High Temperature Gas Turbine Components under Cyclic Thermal Loading, PhD Thesis, Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch -Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 1-122, November, 2008.

- [128] TSIPAS S.A., GOLOSNOY I.O., DAMANI R., CLYNE T.W., The Effect of a High Thermal Gradient on Sintering and Stiffening in the Top Coat of a Thermal Barrier Coating System, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol: 13 (3), 370-376, 2004.
- [129] HU L., WANG C.A., HU Z., LU S., SUN C., HUAN Y., Porous yttria-stabilized zirconia ceramics with ultra-low thermal conductivity. Part II: temperature dependence of thermophysical properties, *J Mater Sci*, 46, 623–628, 2011.
- [130] WANG S.Y.J., Master of Applied Science, Thermal Conductivity and Sintering Characteristics of Plasma Sprayed Dysprosium-Yttria-Zirconia Thermal Barrier Coatings, The University of British Columbia (Vancouver), Materials Engineering, 1-104, April 7, 2009.
- [131] CHEN W.R., ARCHER R., HUANG X., MARPLE B.R., TGO Growth and Crack Propagation in a Thermal Barrier Coating, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol: 17(5-6), 858-864, 2008.
- [132] RABIEI A., EVANS A.G., Failure Mechanisms Associated with the Thermally Grown Oxide in Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Acta mater.* 48, 3963–3976, 2000.
- [133] SANTOS P.S., SANTOS H.S., TOLEDO S.P., Standard Transition Aluminas Electron Microscopy Studies, *Material Research*, 3 (4), 104-112, 2000.
- [134] MADHWAL M., JORDAN E.H., GELL M., Failure mechanisms of dense vertically-cracked thermal barrier coatings, *Materials Science and Engineering A*, 384, 151-161, 2004.
- [135] SEO D., OGAWA K., TANNO M., SHOJI T., MURATA S., Influence of heat exposure time on isothermal degradation of plasma sprayed CoNiCrAlY coatings, *Surface and Coatings Technology* 201, 7952–7960, 2007.
- [136] SAEIDI S., VOISEY K.T., MCCARTNEY D.G., The Effect of Heat Treatment on the Oxidation Behavior of HVOF and VPS CoNiCrAlY Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 18(2), 209, 2009.
- [137] CHEN W.R., IRISSOU E., LEGOUX J.G., WU X., MARPLE B.R., A preliminary study of the oxidation behavior of TBC with cold spray CoNiCrAlY bond coat, *Proceedings of International Thermal Spray Conference, Thermal Spray: Global Solutions for Future Application*, Raffles City Convention Centre, Singapore, May 3-5, 425-430, 2010.

- [138] NIKI T., OGAWA K., SHOJI T., Mechanical and High Temperature Oxidation Properties of Cold Sprayed CoNiCrAlY Coatings for Thermal Barrier Coating, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol:2 (6), 739-747, 2008.
- [139] SOBOYEJOA W.O., MENSAHB P., DIWANB R., CROWEA J., AKWABOAB S., High temperature oxidation interfacial growth kinetics in YSZ thermal barrier coatings with bond coatings of NiCoCrAlY with 0.25% Hf, *Materials Science and Engineering A*, 528 2223–2230, 2011.
- [140] BERNIER J., Master Thesis, “Evolution and Characterization of Partially Stabilized Zirconia (7wt% Y_2O_3), Thermal Barrier Coatings Deposited by Electron Beam Physical Vapor Deposition”, Worcester Polytechnic Institute, 1-105, May 18, 2001.
- [141] ERK K.A., DESCHASEAUX C., TRICE R.W., Grain-Boundary Grooving of Plasma-Sprayed Ytria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings, *J. American Ceram. Soc.*, 89 (5), 1673–1678, 2006.
- [142] HAYNES J.A., FERBER M.K., PORTE W.D., Thermal Cycling Behavior of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings with Various MCrAlX Bond Coats, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol: 9(1), 38-48, 2000.
- [143] POLAT A., SARIKAYA O., ÇELİK E., Effects of porosity on thermal loadings of functionally graded Y_2O_3 -ZrO₂/NiCoCrAlY coatings, *Materials and Design*, 23, 641–644, 2002.
- [144] VAßEN R., TRAEGER F., STOVER D., Correlation Between Spraying Conditions and Microcrack Density and Their Influence on Thermal Cycling Life of Thermal Barrier Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol: 13(3), 396-404, 2004.
- [145] GUO H.B., VAßEN R., STOVER D., Atmospheric plasma sprayed thick thermal barrier coatings with high segmentation crack density, *Surface and Coatings Technology* 186, 353-363, 2004.
- [146] GUO H., MURAKAMI H., KURODA S., Thermal Cycling Behavior of Plasma Sprayed Segmented Thermal Barrier Coatings, *Materials Transactions*, Vol: 47 (2), 306-309, 2006
- [147] KARGER M., VAßEN R., STOVER D., Atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings with high segmentation crack densities: Spraying process, microstructure and thermal cycling behavior, *Surface and Coatings Technology*, 206, 16-23, 2011.
- [148] SUZUKI K., SHOBU T., TANAKA K., Residual Stresses of EB-PVD thermal barrier coatings exposed to high temperature, *International Centre for Diffraction Data*, ISSN 1097-0002, 537-544, 2009.

- [149] KUMAR S., COCKS A.C.F., Sintering and mud cracking in EB-PVD thermal barrier coatings, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol:60 (4), 723-749, 2012.
- [150] GUO H., GONG S., KHOR K.A., XU H., Effect of thermal exposure on the microstructure and properties of EB-PVD gradient thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 168, 23–29, 2003.
- [151] ANDERSON P.S., WANG X., XIAO P., Impedance spectroscopy study of plasma sprayed and EB-PVD thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 185-1, 106-119, 2004.
- [152] NICHOLLS J.R., LAWSON K.J., JOHNSTONE A., RICKERBY D.S., Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs, *Surface and Coatings Technology* 151-152, 383-391, 2002.
- [153] MUMM D.R., WATANABE M., EVANS A.G., PFAENDTNER J.A., The influence of test method on failure mechanisms and durability of a thermal barrier system, *Acta Materialia* 52, 1123–1131, 2004.
- [154] KARA,İ, E., TBK Kaplamaların Termal Şok Özelliklerinin İncelenmesi, Yük. Lisans Tezi, SAÜ. Müh. Fak. Metalürji ve Malzeme Müh. Böl., 1-124, 2008.
- [155] HAN J.C., WANG B.L., Thermal shock resistance of ceramics with temperature-dependent material properties at elevated temperature, *Acta Materialia* 59, 1373-1382, 2011.
- [156] GIROLAMA G.D., MARRA F., BLASI C., SERRA E., VALENTE T., Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of plasma sprayed nanostructured zirconia coatings, *Ceramics International* 37, 2711-2717, 2011.
- [157] YANAR N.M., PhD thesis, The failure of thermal barrier coatings at elevated temperatures, University of Pittsburgh, 1-301, 2004.
- [158] LI M., SUN X., HU W., GUAN H., Thermal shock behavior of EB-PVD thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology* 201, 7387–7391, 2007.
- [159] KHAN A.N., LU J., Behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings, subject to intense thermal cycling, *Surface and Coatings Technology* 166, 37–43, 2003.
- [160] YANAR N.M., HELMINIAK M., MEIER G.H., PETTIT F.S., Comparison of the Failures during Cyclic Oxidation of Yttria-Stabilized (7 to 8 Weight Percent) Zirconia Thermal Barrier Coatings Fabricated via Electron Beam Physical Vapor Deposition and Air Plasma Spray, *Metallurgical and Materials Transactions A* Vol:42A, 905-921, 2011.

- [161] MOHAMMADI M., JAVADPOUR S., KOBAYASHI A., JAHROMI S.A.J., SHIRVANI K., Thermal shock properties and microstructure investigation of LVPS and HVOF-CoNiCrAlYSi coatings on the IN738LC superalloy, *Vacuum*, doi:10.1016/j.vacuum.2012.02.003, 1-6, 2012.
- [162] VAßEN R., CERNUSCHI F., RIZZI G., SCRIVANI A., MARKOCSAN N., OSTERGEN L., KLOOSTERMAN A., MEVREL R., FEIST J., NICHOLLS J., Recent Activities in the Field of Thermal Barrier Coatings Including Burner Rig Testing in the European Union, *Advanced Engineering Materials*, 10 (10), 1-15, 2008.
- [163] BRAUE W., MECHNICH P., Recession of an EB-PVD YSZ Coated Turbine Blade by CaSO₄ and Fe, Ti-Rich CMAS-Type Deposits, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (12), 4483–4489, 2011.
- [164] LIU C.B., ZHANG Z.M., JIANG X.L., LIU M., ZHU Z.H., Comparison of thermal shock behaviors between plasma-sprayed nanostructured and conventional zirconia thermal barrier coatings, *Transactions Of Nonferrous Metals Society Of China*, 19 (1), 99-107, 2009.
- [165] TONG C., JI-JIE W., REN-GUO G., LI-QING C., GUMMING Q., Microstructures and Properties of Thermal Barrier Coatings Plasma-Sprayed by Nanostructured Zirconia, *Journal of Iron and Steel Research, International*, Vol:12 (5), 116-120, 2007.
- [166] WU J., GUO H.B., ZHOU L., WANG L., GONG S.K., Microstructure and Thermal Properties of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings from Nanostructured YSZ, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol:19 (6), 1186-1194, 2010.
- [167] BOLCAVAGE A., FEUERSTEIN A., FOSTER J., MOORE P., Thermal Shock Testing of Thermal Barrier Coating/Bondcoat Systems, *Journal of Materials Engineering and Performance* Volume 13(4), 389-397, 2004.
- [168] TRAEGER F., VAßEN. R., RAUWALD K.H., STOVER D., Thermal Cycling Setup for Testing Thermal Barrier Coatings, *Advanced Engineering Materials*, Vol 5,(No. 6), 429-432, 2003.
- [169] THOMPSON J.A., CLYNE T.W., The Effect Of Heat Treatment On The Stiffness Of Zirconia Top Coats in Plasma Sprayed Zirconia Top Coats in Plasma-Sprayed TBCs, *Acta mater.* 49, 1565-1575, 2001.
- [170] DREXLER J.M., AYGUN A., LI D., VAßEN R., STEINKE T., PADTURE N.P., Thermal-gradient testing of thermal barrier coatings under simultaneous attack by molten glassy deposits and its mitigation, *Surface and Coatings Technology* 204, 2683–2688, 2010.

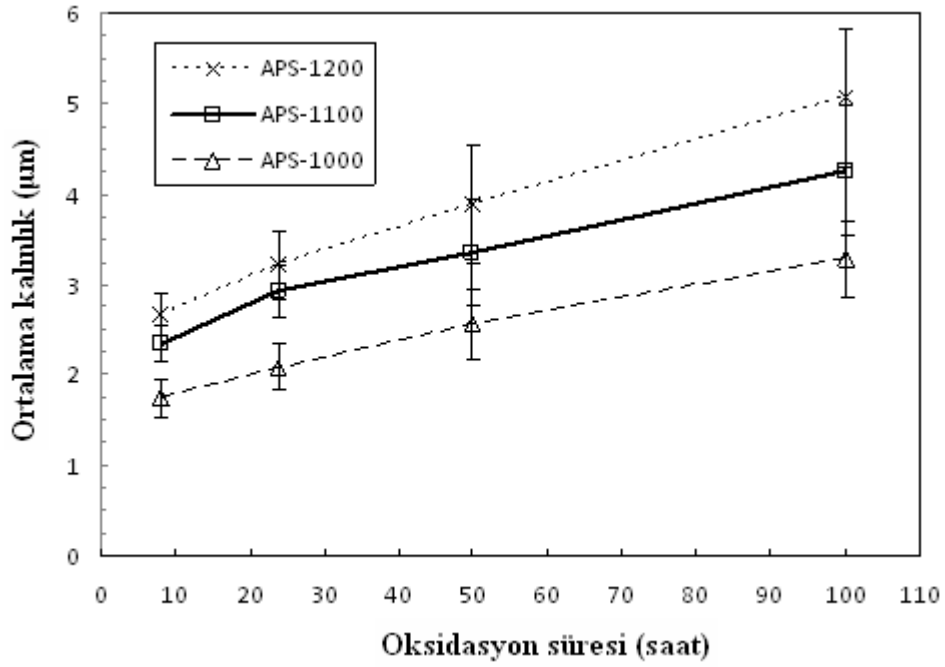
- [171] MA W., DONG H., GUO H., GONG S., ZHENG X., Thermal cycling behavior of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/8\text{YSZ}$ double-ceramic-layer thermal barrier coatings prepared by atmospheric plasma spraying, *Surface and Coatings Technology* 204, 3366–3370, 2010.
- [172] SPITSBERG I.T., MUMM D.R., EVANS A.G., On the failure mechanisms of thermal barrier coatings with diffusion aluminide bond coating, *Materials Science and Engineering: A*, Vol:394 (1-2), 176-191, 2005.
- [173] TOLPYGO V.K., CLARKE D.R., Morphological evolution of thermal barrier coatings induced by cyclic oxidation, *Surface and Coatings Technology* 163-164, 81–86, 2003.
- [174] RUUD J.A., BARTZ A., BOROM M.P., JOHNSON C.A., Strength Degradation and Failure Mechanisms of Electron-Beam Physical-Vapor-Deposited Thermal Barrier Coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (7), 1545–52, 2001.
- [175] ANDERSON A., An Investigation Of the Thermal Shock Behavior Of Thermal Barrier Coatings, *International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)*, ISSN: 0975-5462, Vol: 3 (11), 8154-8158, 2011.
- [176] OGAWA K., Study of safety and reliability for state of the art gas turbines, *Sunum Notları, Fracture and reliability research institute, Tohoku University*, 1-353, 2010.
- [177] OLIVER W.C., PHARR G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*, 7(6), 1564-1583, 1992.
- [178] VECCHIONE N., WASMER K., BALINT D.S., NIKBIN K., Characterization of EB-PVD yttrium-stabilised zirconia by nanoindentation, *Surface and Coatings Technology* 203, 1743–1747, 2009.
- [179] YAN J., KARLSSON A.M., CHEN X., Determining plastic properties of a material with residual stress by using conical indentation, *International Journal of Solids and Structures*, 44, 3720–3737, 2007.
- [180] ZOTOV N., BARTSCH M., EGGELER G., Thermal barrier coating systems-analysis of nanoindentation curves, *Surface and Coatings Technology*, 203, 2064–2072, 2009.
- [181] GUO H., BI S., GONG S., XU H., Microstructure Investigation On Gradient Porous Thermal Barrier Coating Prepared By EB-PVD, *Scripta mater.* 44, 683– 687, 2001.

- [182] BRANDL W., TOMA D., KRUGER J., GRABKE H.J., MATTHAUS G., The oxidation behaviour of HVOF thermal-sprayed MCrAlY coatings, *Surface and Coatings Technology*, 93-95, 21-26 1997.
- [183] CHEN W.R., WU X., MARPLE B.R., LIMA R.S., PATNAIK P.C., Pre-oxidation and TGO growth behaviour of an air-plasma-sprayed thermal barrier coating, *Surface and Coatings Technology* 202, 3787–3796, 2008.
- [184] CHEN W.R., WU X., MARPLE B.R., PATNAIK P.C., Oxidation and crack nucleation/growth in an air-plasma-sprayed thermal barrier coating with NiCrAlY bond coat, *Surface and Coatings Technology* 197, 109 - 115, 2005.
- [185] CHEN W.R., WU X., MARPLE B.R., PATNAIK P.C., The growth and influence of thermally grown oxide in a thermal barrier coating, *Surface and Coatings Technology*, 201, 1074–1079, 2006.
- [186] VAßEN R., STOVER D., Influence of Microstructure on the Thermal Cycling Performance of Thermal Barrier Coatings, *International Thermal Spray Conference, ITSC 2007, ASM, Beijing, May 14-16, 417-422, Republic of China, 2007.*
- [187] ZHANG Q., LI C-J., LI Y., ZHANG S-L., WANG X-R., YANG G-J., LI C-X., Thermal Failure of Nanostructured Thermal Barrier Coatings with Cold-Sprayed Nanostructured NiCrAlY Bond Coat, *Journal of Thermal Spray Technology*, 17, 5-6, 838-845, 2008.
- [188] ALI M.Y., NUSIER S.Q., NEWAZ G.M., Mechanics of damage initiation and growth in a TBC/superalloy system, *International Journal Of Solids and Structures*, 38, 3329-3340, 2001.
- [189] PINDER M-J., ABOUDI J., ARNOLD S.M., The effect of interface roughness and oxide film thickness on the inelastic response of thermal barrier coatings to thermal cycling, *Materials Science and Engineering A*, 284, 158–175, 2000.
- [190] AHRENS M., VAßEN R., STOVER D., Stress distributions in plasma-sprayed thermal barrier coatings as a function of interface roughness and oxide scale thickness, *Surface and Coatings Technology*, 161, 26–35, 2002.
- [191] PREUSS M., WITHERS P.J., BAXTER G.J., A comparison of inertia friction welds in three nickel base superalloys, *Materials Science and Engineering A*, 437, 38–45, 2006.
- [192] ZHANG X.C., XU B.S., WANG H.D., WU Y.X., An analytical model for predicting thermal residual stresses in multilayer coating systems, *Thin Solid Films*, 488 (1–2), 274–282, 2005.

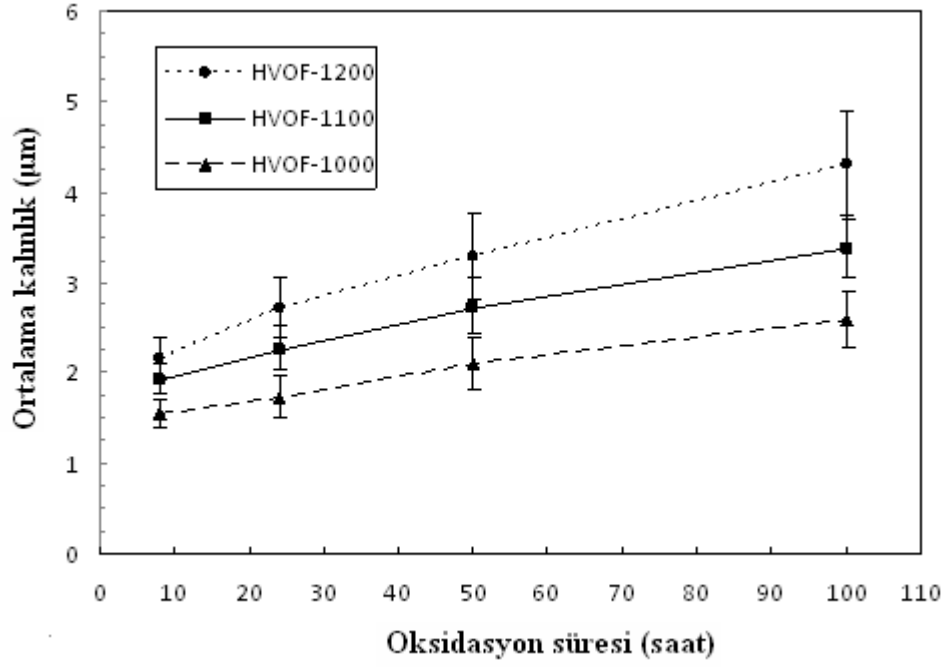
- [193] KWON J.Y., LEE J.H., JUNG Y.G., PAIK U., Paik, Effect of bond coat nature and thickness on mechanical characteristic and contact damage of zirconia-based thermal barrier coatings, *Surface and Coatings Technology*, 201, 3483–3490, 2006.
- [194] MARGADANTA N., NEUENSCHWANDERB J., STAUSSA S., KAPS H., KULKARNI A., MATEJICEKE J., ROSSLER G., Impact of probing volume from different mechanical measurement methods on elastic properties of thermally sprayed Ni-based coatings on a mesoscopic scale, *Surface and Coatings Technology*, 200, 2805 – 2820, 2006.
- [195] CHEN Q., MAO W.G., ZHOU Y.C., LU C., Effect of Young's modulus evolution on residual stress measurement of thermal barrier coatings by X-ray diffraction, *Applied Surface Science*, 256, 7311-7315, 2010.
- [196] KEYVANI A., SAREMI M., HEYDARZADEH M.S., An investigation on oxidation, hot corrosion and mechanical properties of plasma-sprayed conventional and nanostructured YSZ coatings, *Surface and Coatings Technology*, 206, 208-216, 2011.
- [197] SIEBERT B., FUNKE C., VAßEN R., STOVER D., Changes in porosity and Young's Modulus due to sintering of plasma sprayed thermal barrier coatings, *Journal of Materials Processing Technology*, 92-93, 217-223, 1999.
- [198] GIROLAMO D.G., ALFANO M., PAGNOTTA L., TAURINO A., ZEKONYTE J., WOOD R.J.K., On the Early Stage Isothermal Oxidation of APS CoNiCrAlY Coatings, *Journal of Materials Engineering and Performance*, DOI: 10.1007/s11665-011-0115-x, 2012.

EKLER

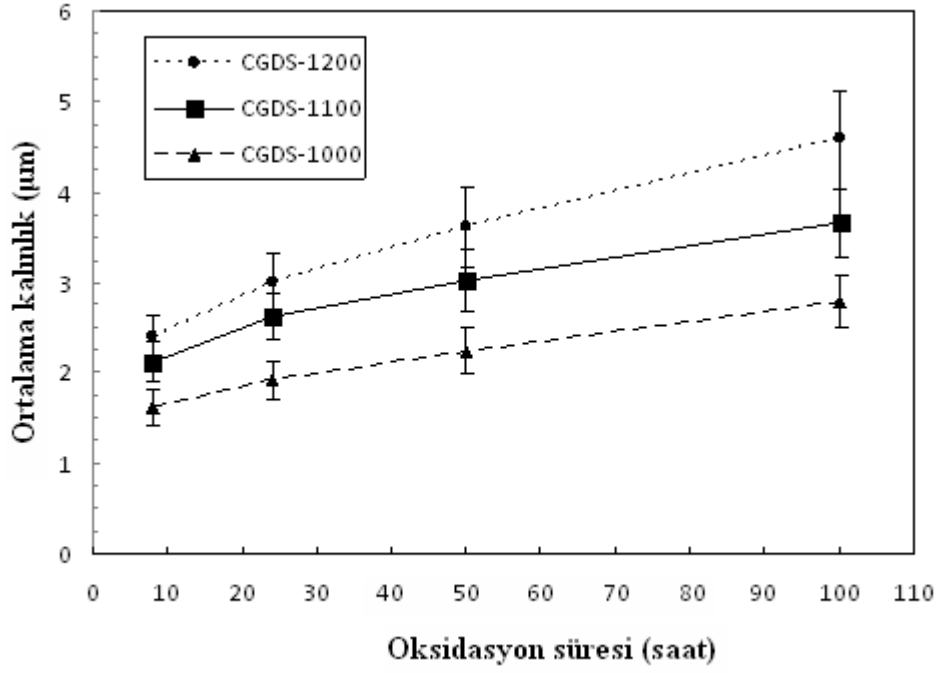
Ek A1. APS tekniği ile üretilen TBC'lerin 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklardaki, 8,24,50 ve 100 saatlik oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık değişimleri



Ek A2. HVOF tekniği ile üretilen TBC'lerin 1000 °C, 1100 °C ve 1200 °C sıcaklıklardaki, 8,24,50 ve 100 saatlik oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık değişimleri



Ek A3. CGDS tekniği ile üretilen TBC'lerin 1000 C, 1100 C ve 1200 C sıcaklıklardaki, 8,24,50 ve 100 saatlik oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık değişimleri



ÖZGEÇMİŞ

Abdullah Cahit KARAOĞLANLI 29/08/1982 tarihinde Eskişehir’de doğdu. 1999 yılında Mat-Fkb Özel Gelişim Lisesi’nden mezun oldu. 2001-2006 yılları arasında Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ve Endüstri Mühendisliği Bölümlerinde lisans eğitimini tamamlamıştır. Ardından 2005-2008 yılları arasında Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans eğitimini tamamlayarak, Yüksek Mühendis ünvanını almaya hak kazanmıştır. 2008-2012 yılları arasında ise Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde başladığı doktora çalışmalarına “Termal Bariyer Kaplamalarda Bağ Tabakasının Farklı Yöntemlerle Üretilmesi ve Özdehliklere Etkisi” konusunda devam etmiştir. 2007-2008 yılları arasında Eskişehir Köse Kardeşler Makine Sanayi Ticaret A.Ş.’de sırasıyla Ar-Ge Mühendisi ve Ar-Ge Yöneticisi olarak, 2008-2009 yılları arasındada Rayulaş Raylı Ulaşım Demiryolu Araçları Makina Sanayi ve Ticaret A.Ş.’de Ar-Ge Müdürü olarak görev yapmıştır. 2009 yılı Eylül ayından itibaren, Bartın Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başlayan Karaoğlanlı halen bu görevine devam etmektedir.

Termal sprey kaplama prosesleri ile kaplama üretimi ve karakterizasyonu konularında çalışmalarını sürdürmekte olup, yurt içi ve yurt dışı bilimsel dergilerde yayınlanmış, ulusal ve uluslararası kongrelerde sunulmuş bildiri ve SCI kapsamında taranan dergilerde basılı makaleleri bulunmaktadır.