

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

**ÇEVRESEL BARIYER KAPLAMALARIN ÜRETİMİ  
VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Met. Malz. Müh. Garip ERDOĞAN**

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.**

**Tez Danışmanı : Doç. Dr. Fatih ÜSTEL**

**Temmuz 2009**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

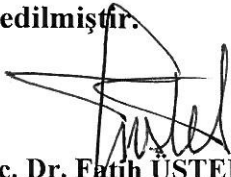
## ÇEVRESEL BARİYER KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

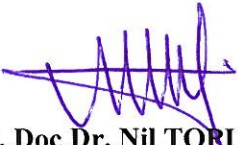
YÜKSEK LİSANS TEZİ


Met.Malz. Müh. Garip ERDOĞAN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Bu tez 15 / 07 /2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Doç. Dr. Fatih ÜSTEL.  
Jüri Başkanı

  
Yard. Doç Dr. Nil TORLAN  
Üye

  
Doç. Dr. Ramazan YILMAZ  
Üye

## TEŞEKKÜR

Çalışmamın titizlikle yönetilmesi ve sonuçlandırılmasında hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan değerli hocam Doç.Dr. Fatih ÜSTEL'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Deneylemin yapılmasında ve sonuçlarının yorumlanmasında bana her koşulda yardımcı olan çalışma arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Özellikle bana her zaman her konuda yardımcı olan ve hayat boyu en büyük desteği benden hiç esirgemeyen aileme en içten minnettarlık duygularımı sunarım.

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 107M059 proje numarası ile desteklenen Çevresel Bariyer Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu adlı proje kapsamında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Garip ERDOĞAN

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY .....	xiii

### BÖLÜM 1.

GİRİŞ .....	1
-------------	---

### BÖLÜM 2.

TERMAL BARİYER KAPLAMALAR .....	4
2.1. Termal Bariyer Kaplama Bileşenleri .....	6
2.1.1. Üst kaplama .....	6
2.1.2. Bağ tabaka .....	11
2.2. Termal Bariyer Kaplamalarda Hasar .....	13
2.2.1. Türbinlerde kullanım .....	13
2.2.2. Termal bariyer kaplama malzemesi hasarları .....	15
2.2.3. Gaz türbini hasarları .....	18

### BÖLÜM 3.

ÇEVRESEL BARİYER KAPLAMALAR .....	21
3.1. Yapı Elemanlarının Su Buharı Etkileşimi .....	24
3.1.2. Silisyum karbürün su buharı ile etkileşimi .....	24
3.1.2. Kaplamaların su buharında davranışı .....	28
3.2. Çevresel Bariyer Kaplamaların Gelişimi .....	29
3.3. Çevresel Bariyer Kaplamalarda Beklenen Özellikler .....	31
3.4. Günümüzde Kullanılan Çevresel Bariyer Kaplamalar .....	31
3.4.1. Mullit kaplamalar .....	32
3.4.2. Mullit / Zirkonya ÇBK .....	33
3.4.4. Kalsiyum alümina silikat (CAS).....	35
3.4.5. Yttrium silikat.....	36
3.4.6. Baryum stronsiyum alümina silikat.....	37
3.4.7. Nadir toprak elementleri çalışmaları .....	38
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	39
4.1. Kaplama İçin Kullanılan Tozlar .....	39
4.2. Kaplama Altlık Malzemesi .....	40
4.3. Plazma Kaplama Prosedürü .....	41
4.4. Faz Analizleri ve XRD .....	43
4.5. Mikroyapı İncelemeleri.....	43
4.5.1. Optik mikroskop incelemeleri .....	43
4.5.2. Stereo mikroskop incelemesi .....	43
4.5.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS analizleri .....	43
4.7. Performans Testleri.....	44
4.7.1 Termal şok testleri .....	44
4.7.2. Su buharı altında fırın testleri .....	45

4.7. Mikro Sertlik Ölçümleri .....	46
BÖLÜM 5.	
DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ .....	47
5.1. Kaplama İşleminde Kullanılan Tozların Karakterizasyonu.....	47
5.1. Kaplamaların Karakterizasyonu .....	49
5.2.1. Kaplamaların SEM analizleri .....	49
5.2.2. Kaplamaların XRD analizleri .....	50
5.2.3. Kaplamaların termal analizleri .....	52
5.3. Performans Testleri.....	53
5.3.1. Termal şok testleri .....	53
5.3.2. Su buharı testleri .....	59
5.4. Su Buharı Sonrası SEM İncelemeleri .....	70
5.5. Mikro-Sertlik Ölçümleri .....	72
5.6. Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi .....	73
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	76
6.1. Sonuçlar.....	76
6.2. Öneriler .....	77
KAYNAKLAR .....	78

## **SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ**

APS: Atmosferik Plazma Sprey

ÇBK: Çevresel Bariyer Kaplamalar

EBC: Environmental Barrier Coatings

EDS: Energy Dispersive Spectroscopy

SEM: Taramalı Elektron Mikroskobu

TBK: Termal Bariyer Kaplamalar

TGK: Termal Genleşme Katsayısı

YSZ: Yitriya Stabilize Zirkonya

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1	Süper alaşım üzerine yapılmış tipik bir termal bariyer kaplama mikroyapısı.....	4
Şekil 2.2	Termal Bariyer kaplamalardan göstermesi beklenen özellikler...	5
Şekil 2.3	Değişen sıcaklığa bağlı refrakter malzemelerin ısı iletim katsayıları.....	7
Şekil 2.4	Düşük ısı iletim katsayılı malzemelerin ısı iletkenliklerini karşılaştırılması.....	8
Şekil 2.5	Zirkonyanın kristolografik oluşumu.....	9
Şekil 2.6	MCrAlY mikro yapısının şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.7	Farklı bölümleri gösterilen bir jet motorunun farklı bölümleri.....	14
Şekil 2.8	Deniz itici gücü için bir gaz türbini.....	15
Şekil 2.9	Korozyon direnci ile oksidasyon direnci ilişkin uygun değer kaplama bileşenler.....	19
Şekil 3.1	Motorlarda yanma sıcaklığının altlık malzemesi ile yıllara göre değişimi.....	21
Şekil 3.2	Roketler için geleceğin malzemesi olarak görülen HfC kaplama malzemelerinde en yüksek ergime sıcaklığına sahiptir.....	22
Şekil 3.3	NASA tarafından yanma odası için geliştirilen soğutmasız C/SiC kompozit malzeme.....	22
Şekil 3.4	Silisyum karbürün zamana bağlı oksit kalınlığındaki artışı.....	25
Şekil 3.5	Bazı metallerin parabolik reaksiyon katsayılarının sıcaklığa bağlı grafikleri.....	25
Şekil 3.6	SiO <sub>2</sub> üzerinde buhar ürünleri 0,9 bar O <sub>2</sub> /0,1 bar H <sub>2</sub> O.....	27
Şekil 3.7	Mülit bazlı Çevresel Bariyer Kaplamaların gelişimi.....	31
Şekil 3.8	ÇBK'nın sağlaması gereken özellikler ve bölgeler.....	31



Şekil 3.9	Yüksek basınç altında mullitde meydana gelen silisyum resesyonu .....	33
Şekil 3.10	Zirkonya üst katman kaplamasının üretim sonrası ve termal çevrim sonucunda ortaya çıkan mikroyapıları.....	34
Şekil 3.11	Bir CAS/Mullit kaplamanın görüntüsü.....	36
Şekil 3.12	Silisyum karbür üzerine yapılmış bir mullit/yttriyum silikat kaplamasını kesit görüntüsü.....	37
Şekil 3.13	BSAS kaplamanın kesit görüntüsü ve çalışma sırasında ortaya çıkan camsı oluşumlar.....	39
Şekil 4.1	Kullanılan Tozların boyut-dağılım analiz sonuçları a)mullit b) zirkon.....	40
Şekil 4.2	Mullit ile yüzeyi kaplanan altlık malzemeleri a) Paslanmaz çelik b) C/C kompozit.....	41
Şekil 4.3	Kaplama üretim sistemi.....	42
Şekil 4.4	Termal şok test düzeneği.....	44
Şekil 4.5	Termal şok sırasında meydana gelen sıcaklık - zaman grafiği....	45
Şekil 4.6	Su buharı test düzeneği.....	45
Şekil 5.1	Mullit ve Zirkon tozlarını elektron mikroskonu görüntüsü ve EDS analizleri.....	47
Şekil 5.2	Mullit Tozunun XRD paterni M: Mullit.....	48
Şekil 5.3	Zirkon tozunun XRD paterni Z: Zirkon.....	48
Şekil 5.4	C/C Kompoziti ve paslanmaz çelik üzerine mullit kaplaması ve EDS analizi.....	49
Şekil 5.5	Paslanmaz çelik üzerine uygulanmış $ZrSiO_4$ kaplamasının mikroyapısı ve EDX analizi.....	50
Şekil 5.6	Kaplama sonrası mullitin XRD paterni, M : Mullit, S : Silika, A : Alümina.....	51
Şekil 5.7	Zirkonun kaplama sonrası XRD paterni Z: Zirkonya, ZS: Zirkon, S: Silika.....	51
Şekil 5.8	Mullit Kaplamanın DTA eğrisi.....	52
Şekil 5.9	Zirkon kaplamanın Termal analiz eğrisi.....	53

Şekil 5.10	Beşinci çevrim sonrası hasara uğrayan kaplama makro görüntüsü a,b) üst yüzeyden görünüm c) altlığın üst yüzey görüntüsü d) kaplamanın iç yüzey görüntüsü.....	54
Şekil 5.11	Altıncı çevrim sonrası oluşan hasarın makro görüntüleri a,b) üst yüzey c) üst yüzey merkez.....	55
Şekil 5.12	Doksanbeşinci çevrim sonrası oluşan hasarın makro görüntüleri	55
Şekil 5.13	Beşinci çevrimde çatlayan mullit kaplı numunenin makro resimleri.....	56
Şekil 5.14	Yetmişinci çevrim sonrası mullit kaplamanın makro görüntüleri	57
Şekil 5.15	C/C üstüne Triplex ile kaplanmış mullitin termal şok testi sırasında ki görüntü.....	58
Şekil 5.16	Kırkbeş çevrim sonrası Triplex mullit kaplamanın görüntüsü...	58
Şekil 5.17	On ikinci çevrimde hasara uğrayan triplex ile mullit kaplamalı numunenin görüntüsü.....	59
Şekil 5.18	Kırkbeşinci çevrimde hasara uğrayan mullit kaplamanın a) çevrim öncesi b) çevrim sonrası görüntüleri.....	59
Şekil 5.19	1.4 ml su buharı akışına maruz bırakılan numunelerden 3MB tabancası ile biriktirilen zirkon için makro görüntü.....	60
Şekil 5.20	Beş saat fırın sonrası 3MB mullit kaplamanın makro görüntüsü	60
Şekil 5.21	Elli saat sonrası 3MB zirkon kaplamanın makro görüntüsü.....	61
Şekil 5.22	Yüz saat sonrası 3MB zirkon kaplamanın makrogörüntüsü.....	61
Şekil 5.23	Yüz saat sonrası 3MB mullit kaplamanın makro görüntüsü.....	62
Şekil 5.24	Fırın testleri öncesi 3MB zirkon kaplamanın kesitten alınan 5x ve 20x büyütmede mikroyapı görüntüsü.....	62
Şekil 5.25	Elli saat sonrası zirkon için kesit mikro yapıları.....	63
Şekil 5.26	3MB ile biriktirilen mullit kaplamaların ilk durum kesit mikroyapıları 5x ve 20x.....	63
Şekil 5.27	Elli saat sonrası 3MB mullit kaplamanın kesitten 5x ve 20x büyütmede mikroyapısı.....	64
Şekil 5.28	C/C üzerine 3MB mullit kaplamanın ilk durum 5x kesit mikroyapısı.....	64

Şekil 5.29	3MB ile C/C+SiC üzerine mullit kaplamanın 5 saat fırın sonrası görüntüsü (5x).....	65
Şekil 5.30	C/C+SiC üzerine mullit kaplamanın 50 saat fırın sonrası görüntüsü (5x).....	65
Şekil 5.31	3MB ile biriktirilen zirkon (sağ) ve mullitin (sol) 100 saat sonrası makro görüntüsü.....	66
Şekil 5.32	Yüz saat sonrası mullit (sol) ve zirkon (sağ) kaplamanın kesit makro görüntüsü.....	66
Şekil 5.33	3MB ile C/C+SiC üzerine biriktirilen zirkon kaplamanın ilk kesit mikro yapı görüntüsü.....	66
Şekil 5.34	Elli saat sonrası 3MB zirkon kaplamanın 20x büyütmeye kesit mikroyapı görüntüsü.....	67
Şekil 5.35	Triplex ile C/C üzerine biriktirilen mullit kaplamanın 50 saat sonra makro görüntüsü.....	67
Şekil 5.36	Triplex ile C/C üzerine biriktirilen mullit kaplamanın 100 saat sonra makro görüntüsü.....	68
Şekil 5.37	Triplex ile biriktirilen mullit kaplamanın 5 x kesit görüntüsü....	68
Şekil 5.38	Beş saat sonrası triplex mullit kaplamanın kesit görüntüsü (5x)...	69
Şekil 5.39	Triplex mullit kaplamanın 50 saat sonrası kesit görüntüsü (5x)...	69
Şekil 5.40	F4 Zirkon kaplamanın 50 saat sonrası kesit yüzey görüntüsü (5x)	69
Şekil 5.41	C/C+SiC üzerine 3MB Zirkon kaplamanın ilk hal kesit SEM görüntüsü.....	70
Şekil 5.42	C/C+SiC üzerine 3MB Zirkon kaplamanın 5 saat su buharı testi sonrası kesit SEM görüntüsü.....	70
Şekil 5.43	Beş saat test sonrası C/C+ SiC 3MB zirkon kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve çizgi analizi.....	71
Şekil 5.44	C/C+SiC üzerine 3MB mullit kaplamanın 5 saat test sonrası kesit SEM görüntüsü ve çizgi analizi grafiği.....	71
Şekil 5.45	Kaplamaların sertlik değerleri grafiği a) Zirkon kaplamalar için b) Mullit kaplamalar.....	72

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. ÇBK olarak kullanılan nadir toprak elementleri ve termal genişleme katsayıları .....	38
Tablo 4.1. Kaplama üretim parametreleri .....	42

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Çevresel bariyer kaplamalar, termal bariyer kaplamalar

Silisyum esaslı seramikler yeni nesil gaz türbinlerinin yüksek sıcaklık yapısal elamanlarında kullanılmaya en önde aday gösterilen malzemelerdir. Bu tür seramikler su buharı altında koruyucu silika tabakasının buharlaşarak altlıktan uzaklaşması ve seramik malzemenin çabuk bozulmaktadır. Bu nedenle silisyum esaslı seramiklerin gaz türbinlerinde kullanılmasının gerçekleştirilmesi su buharı etkisinden korumaya yönelik kaplamaların gelişimine bağlıdır. Daha önceki kaplama araştırmalarından edilen tecrübe daha karmaşık yapıları çevresel bariyer kaplama malzemeleri geliştirilmesine katkı sağlamaktadır.

Bu çalışmada silisyum esaslı seramik malzemeler için uygun kaplama olan mullit ve zirkon kaplamalar üretilmiştir. Kaplamalarda altlık olarak paslanmaz çelik, C/C kompozit ve C/C+SiC kompozit malzeme kullanılmıştır. Kaplamaların mikroyapı incelemeleri optik ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Kaplamalara termal şok ve su buharı dayanım testleri uygulanmıştır. Bu testler sonucunda çevrim sayısı ve test süresi artıkça çatlak yoğunluğunun arttığı gözlenmiştir.

# **PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ENVIRONMENTAL BARRIER COATINGS**

## **SUMMARY**

Key Words: Thermal Spray, Thermal Barrier Coating, Environmental Barrier Coating

Si based ceramic materials come into prominence as a candidate materials using in new generation gas turbines as a liner materials because of their high temperature properties. One of the disadvantages of using Si based ceramic materials is vaporization of protective SiO<sub>2</sub> under water vapour containing atmosphere at high temperatures. At this stand point protecting of Si based ceramic materials from water vapour at high temperature is related for using these type materials in gas turbines. Currently plasma sprayed environmental barrier coatings are promising approach to use this kind of materials. Knowledge of other coating system such as thermal barrier coatings has big effect to development of environmental barrier coatings

In this study, zircon sand and mullite coatings that is suitable for silicon based ceramic materials were deposited onto stainless steel, C/C composite and C/C+SiC composite materials. Optical, Scanning Electron Microscopy (SEM) studies were carried out. Thermal shock and water vapour tests were also performed. The study shows that crack concentrations were increased with increasing of cycling number and test durations.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Sürekli büyüme eğiliminde olan teknolojinin bütün sahalarda hızla gelişmesi sonucu makine yapı elamanları ve malzemeleri, artan karmaşık talep profillerini karşılamak zorunda kalmaktadır. Metallerin arzu edilen özellikleri sağlayamadığı noktalarda (yüksek sıcaklık, korozyon, aşınma, vs.) yeni malzeme grupları devreye girmektedir. Plastikler, süper alaşımlar, ileri teknoloji seramikleri ve kompozitler bu malzeme gruplarına örnek olarak verilebilir. Bu nedenle metal malzeme yüzeyine; oksit, karbür, nitrür, borür veya sermetler şeklinde farklı yüzey kaplama teknikleri (PVD, CVD, Isıl püskürtme vb.) ile uygulanır.

Enerji ve hammadde kaynaklarının hızla azalması, aşınma ve korozyonun sebep olduğu ekonomik kayıplar gibi etkenler, yüzey kaplama tekniklerine daha fazla ilgi ve eğilim gösterilmesine sebep olmuştur [1].

Yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi özelliklerinin çevresel etkilere karşı korunabilmesi için yüzeylerinin koruyucu bir tabaka ile kaplanması en sık başvurulan çözümlerden birisidir. Metalik malzeme yüzeylerinin seramiklerle kaplanması beş farklı şekilde yapılabilir: çamursu kaplama (hot dipping), yüzey oksidasyonu, kimyasal buhar biriktirme (CVD), fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve plazma püskürtme kaplama yöntemi. Kırılma tokluğu haricinde diğer özellikleri genellikle metallerle göre daha iyi olan seramikler, ana malzemeyi (substrate) korozyona, yüksek sıcaklık oksidasyonuna ve aşınmaya karşı korumak amacıyla uygulanmaktadır [2]. Bu şekilde metal malzemelerle seramik malzemelerin özelliklerinin bir kombinasyonu gerçekleşmektedir. Bu kombinasyonun sonucu üretilen malzemeler, günümüzde; türbinlerde, nükleer reaktörlerde, uzay araçlarında ve uçak parçalarında, erozyon, korozyon ve aşınma dayanımını gerektiren makina elemanlarında, otomobil endüstrisinde vb. alanlarda kullanılmaktadır.

İlk püskürtme kaplama işlemi 1910 yılında İsviçre'de Max Ulric SHOOP tarafından bulunmuştur. Önceleri seramikler gibi metaller püskürtülerek kullanılmıştır. Bu yöntemde ergiyik halde ki metal güçlü bir hava akımı vasıtası ile püskürtülmesi sağlanıyordu. İlk 20 yıl Zn püskürtmesi ticari önem kazanmıştır. 30'lu yıllarda Amerika'da sert metallerin makine parçaları üzerine püskürtülmesi uygulanmıştır. Daha sonraki 20 yılda ise Zn ve Al aşınmaya karşı kullanılmıştır. 1950'lerden sonra yeni metal ve alaşımlar geliştirilerek sert yüzeyler elde edilmiş, daha sonraları sert yüzeyli ve koruyucu seramikler devreye girmiştir [3].

Özellikle son 40 yılda havacılık ve uzay teknolojisi alanındaki gelişmeler (yüksek verimli türbinler, süpersonik uçaklar, roketler, vb.) ve metallerin ağır çalışma şartları altında özelliklerinin yetersiz kalmaya başlaması kaplama teknikleri üzerine yoğun araştırmalar yapılmasını sağlamıştır.

Metaller üzerine uygulanan kaplamalar, iki temel yönetime göre yapılmaktadır. Bunlardan birincisi, kaplama ile metal arasında bir difüzyon bağı oluşturarak, ikincisi ise herhangi bir difüzyon bağı olmaksızın metal-kaplama arasındaki mekanik yapışma ile bağlanmasıdır [3].

Diğer kaplama sistemlerinde de olduğu gibi plazma püskürtme kaplama teknolojisinde ana düşünce; pahalı olmayan ana malzeme üzerine ince ve koruyucu değeri yüksek olan bir tabaka meydana getirmektir. Proses; bilinen herhangi bir malzeme tozunun ergime sıcaklığı üzerindeki gaz plazması içerisinde eritilmesi ve kaplanacak yüzeye çok hızlı bir şekilde püskürtülmesi ile gerçekleştirilir. Bu teknoloji, aşınma ve ısı etkisiyle bölgesel olarak deforme olmuş alanların tamiratına da imkân sağlamaktadır [4].

Termal bariyer kaplamalar gaz türbinlerinde metalik bileşeni, yüksek sıcaklardan yalıtım için çoklukla kullanılan yapılardır. TBK'lar (Termal Bariyer Kaplamalar) türbin malzemelerinin dayanıklılığı ve verimliliği için kritik malzemelerdir. Gaz türbinlerinde verim maksimum sıcaklığa bağlı olarak türbin rotorlarının sürekli çalışması ile sağlanır. Türbinlerde sınırlamalar türbin bileşenin büyük oranda mekanik özellikleri ve kısımlarda sürünme direncine bağlı olmaktadır. Süper



alaşımalarının kompozisyonların gelişmesi, yönlü katılaştırılmış türbin bıçakları ve tek kristal bıçaklar, türbin bileşenlerinin sınırlarını genişletmişlerdir [5].

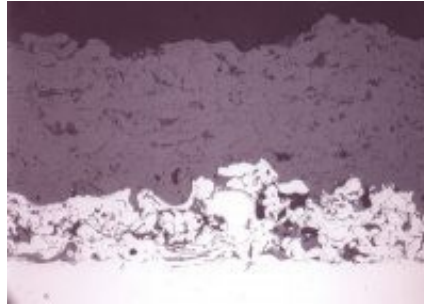
Seramik türbin bileşenleri geliştirilmiş olmasına rağmen termal şok, gevrek kırılma özellikleri nedeni ile aşırı kullanım şartlarında avantaj sağlamamışlardır. Yine de eğer ince bir seramik tabakası türbin bileşeni üzerine kaplanırsa motor sıcaklığı, türbin metalinin sıcaklığı artmadan, 50-200°C arasında artırılabilir. Bu seramik tabaka termal bariyer kaplama olarak davranmaktadır. Bu durumda motorun verimliliği %6 – 12 arası artırılabilir. Bu durumda yılda 250.000\$ büyük hava araçlarının yakıt ücretleri tasarruf yapılabilir [5].

Askeri uzay araçlarının türbinlerinde sıcaklıklar 1600°C yi aşan ve ticari uçakları için 1500°C yi aşan değerlere ulaşmaktadır. TBK'lar hala en etkili termal yalıtım yaklaşımıdır ve gelişimi kısmen kararlaştırılmış zirkonya( tipik olarak 7-8 YSZ) merkezli olmuştur. Tüm bu avantajlarının yanı sıra TBK'lar kendi sıcaklık limitlerine yaklaşmaktadırlar [6]. TBK'lar bölüm 2 de daha detaylı incelenmiştir.

Uzay araçlarında, havacılıkta motor verimliliğinin artırılabilmesi ve gaz emisyonların azaltılması için verimliliğin artması gerekmektedir [6]. Türbin bileşenlerinde kullanılan metal yerine yüksek yanma sıcaklığı sağlayan kompozit malzemeler kullanılmaya başlanmıştır [7]. Ne yazık ki bu gelişmeye paralel olarak Si esaslı kompozitlerin ( $Si_3N_4$ , SiC) çevresel etkiler altında korozyona uğradıkları görülmüş ve korozyon direncini ve termal direnç sağlamak amacı ile ÇBK kaplamalar yaklaşımı geliştirilmiştir. ÇBK'lar Bölüm 3'te daha detaylı incelenmiştir. Çalışma dahilinde literatürde sıklıkla çalışılan mullit ve zirkon kaplamaların termal şok ve su buharı dayanımları incelenmiştir.

## BÖLÜM 2. TERMAL BARIYER KAPLAMALAR

Türbinlerin verimliliklerini artırmak için çalışma sıcaklıkları olabildiğince yüksek olması gerekmektedir. Yaklaşık 20 yıl içerisinde çalışma yanmalı sistemlerin yanma sıcaklığında acımasız artış, alaşım dizaynı, mikro yapı sonrasında tek kristal yapı ve hava ile harici soğutma ile başarıldı. Çalışma sıcaklığında ileri seviyede ki artışlar ise gaz türbinlerinin yüksek sıcaklık bileşenlerine termal bariyer kaplama biriktirilmesi ile sağlanmıştır [1]. Termal bariyer kaplamalar, metali çok yüksek sıcaklıklarda gaz ortamında koruyan karmaşık, çok fonksiyonlu ince film (genellikle 100 µm ile 2 mm arası) refrakter malzemeleridir (Şekil 2.1) Gerçekte, çoğu gaz türbinlerin sıcak kesimlerinde kaplamalar metalik malzemeleri erime sıcaklıkları üzerinde kullanılabilmelerini sağlamışlardır.

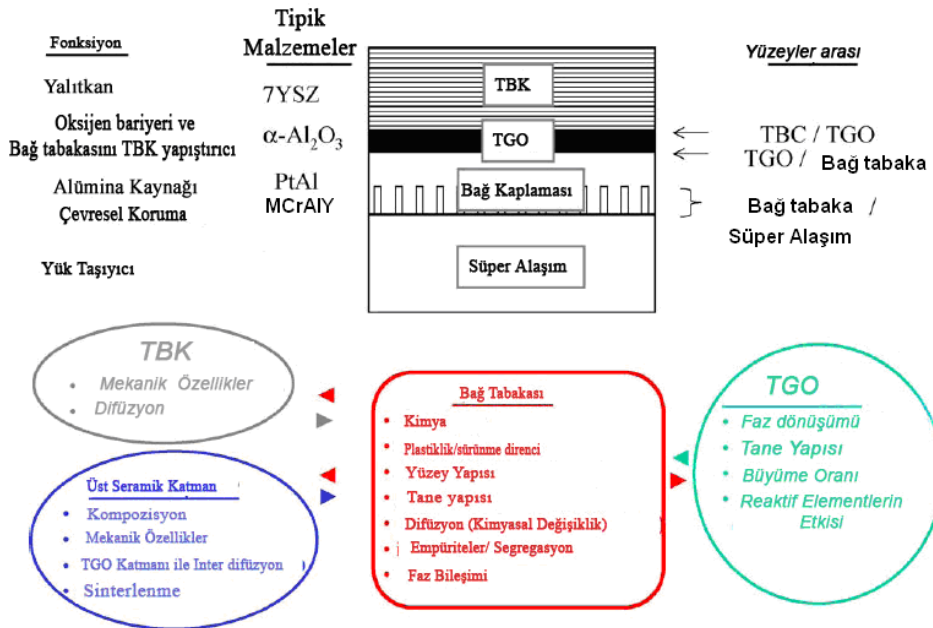


Şekil 2.1 Süper alaşım üzerine yapılmış tipik bir termal bariyer kaplama mikroyapısı

Isıl iletimde % 50 ye varan azalmayla metal tabaka sıcaklığında 55° C düşüş olacaktır. Bu sıcaklık değeri pek büyük bir değer gibi görünmeyebilir ancak 20 yıllık süre içerisinde yüksek sıcaklık yetenekli tek kristal Ni bazlı alaşımların gelişimleri ile iyi bir yanıt vermektedir.

Günümüzün termal bariyer kaplama malzemesi seçimi yarı kararlı tetragonal yapıya sahip olan yitriya ile stabilize edilmiş zirkonyadır.

Termal bariyer kaplamaların birincil görevi ısı engel görevi yapmak iken, termo - mekanik olarak çok saldırgan olan ortamlarda kullanıyor olması, farklı birkaç özelliklere daha sahip olmaları gerekliliğini doğurmaktadır, termal bariyer kaplamalardan beklenen özellikler Şekil 2.2’de verilmiştir. . Özellikle, termal genişleme ve büzülme ile doğan gerilime karşı koyabilmeleridir. Kaplamalar mutlaka hasar almadan gerinimlere dayanabilmelidir. Bu gerinme uyumu tipik olarak, mikro yapıdaki porozitenin ortaklığı ile ilişkilidir. Birçok kristalografik dönüşüm gerinim uyumunu azaltacak hacim değişimi ile beraber gelmektedir. Pratikte TBK çatlamalara ve kırılmalara karşı yüksek direnç gerektiren erozyona da karşı koyabilmelidir. Oksijeni havadan karşılayan motorlar için yüksek sıcaklıklarda oksitleyici atmosferde termal bariyer kaplamalar daha fazla dayanmalıdır. Bu ihtiyacı karşılamak için refrakter oksitler araştırmalarının ve yeni alternatif arayışlarında odak noktası haline gelmişlerdir. Başka bir olasılık, bağ tabakasının oksidasyonu ile oluşan oksit tabakasının termodinamik olarak uyum sağlamasıdır. Ni esaslı alaşımların gaz türbinlerinde kullanılması sürünme davranışlarının yanı sıra oksitleyici atmosferde kendiliğinden büyüyen bir pasivasyon sağlayan bir oksit tabakası oluşturma yeteneğine sahip olmalarıdır. İç tarafta  $Al_2O_3$  ile uyumlu bir tabaka ve dışta yüksek sıcaklığa dayanıklı üst katma sahip iki katmanlı yapı düşünülmesine rağmen TBK’lar için bu durum yeni bir kısıtlama getirir. TBK’lar çok fonksiyonu malzemelerin çok iyi örnekleridir [8].



Şekil 2.2 Termal Bariyer kaplamalardan göstermesi beklenen özellikler [9]

## 2.1. Termal Bariyer Kaplama Bileşenleri

Termal bariyer kaplamalar ince (300-1500 $\mu$ m) seramik bir yalıtım tabakası (üst kaplama) ve seramik ile zemin arasındaki metalik bir iç tabakadan (bağ tabaka) oluşur. Parçalar dâhili olarak soğutulduğunda üst kaplama, seramik tabakanın iç ve dış yüzeyleri arasında 50–150°C'lik bir sıcaklık gradyanı oluşturulur. Son derece düşük ısı iletkenliğinden dolayı zirkonya ( $ZrO_2$ ) normalde yalıtım tabakası, yani üst kaplama için ana malzeme olarak kullanılır. Bağ tabaka genelde bir MCrAlY tabakasından oluşur. Bağ tabaka kendinden sonra yapılacak kaplamaların bağlılığını arttırmak ve üst kaplamanın performansını iyileştirmek için yapılan kaplamalardır. Bir termal bariyer kaplama sisteminde bağ tabakanın temel rolü, metal zemin ile seramik üst kaplama arasında iyi bir yapışma sağlamak ve alttaki zemin alaşımına iyi bir oksidasyon koruması sağlamaktır [10].

### 2.1.1. Üst kaplama

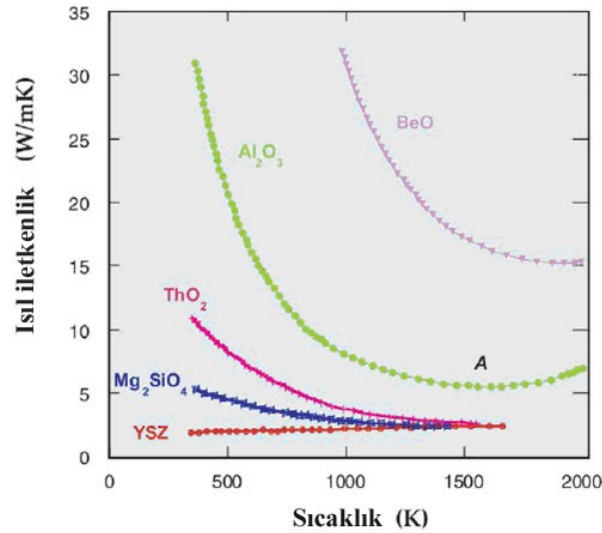
Üst tabakanın amacı en genel olarak metal altlığı yüksek sıcaklık etkilerinden korumaktır. Bu etkiler korozyon, oksidasyon ve erozyondur. Ayrıca ısınma ve soğuma sıralarında ise üst tabaka termal genişleme katsayısının altlık ile uyumuna bağlı olarak mekanik yüklere maruz kalmaktadır. Bu yüklerin etkisini de başarılı bir şekilde karşılaması beklenmektedir. Aynı zaman da kaplama tabakasını koruma yapacağı sıcaklıklarda kimyasal olarak kararlı olması beklenmektedir. Bu sıcaklıklara çıkarken herhangi bir kimyasal yada fiziksel dönüşüm yapmaması da iyi bir üst tabaka için gerekli ölçütlerden birisidir.

Seramik kaplamanın ilk termal çevrimde pek fazla ömrü yoktur, termal genişlemenin altlık termal genişlemesine yakın olması önemlidir. Bu amaçla Yitriya ( $Y_2O_3$ ) ilavesi ile kararlı hale getirilmiş zirkonya ( $ZrO_2$ ) geniş çapta kullanılır. %5–15 Yitriyanın zirkonya içine ilavesi  $ZrO_2$  allotropik dönüşümlerinin en yüksek sıcaklık formuna tersinir olmayan reaksiyonlar neticisinde kararlı kalmasını sağlar ve servis sıcaklığı sırasında faz geçişinden kaçınılmış olur.

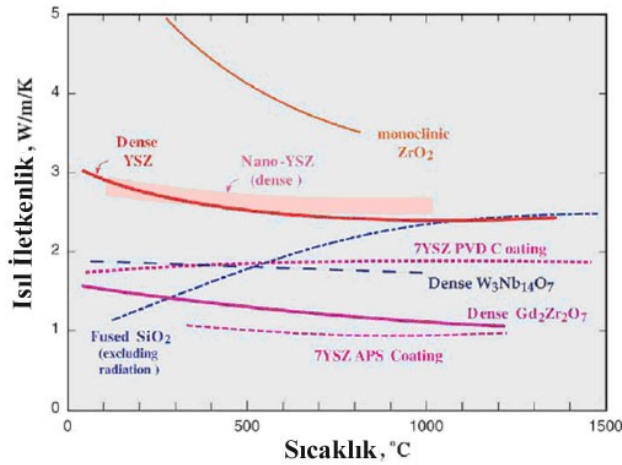
### 2.1.1.1. Üst tabaka olarak kısmen stabilize edilmiş zirkonya

Üst tabaka olarak genelde, diğer seramiklere göre termal genişleme katsayısı daha yüksek olan  $ZrO_2$  kullanılır. Poroz bir yapıya sahip olan  $ZrO_2$  refrakterlik özelliği sağlar ve poroz kısmının varlığı termal şok kırılmasını azaltır. Çünkü porozite artışı elastisite modülünü düşürür [11].

Seramik esaslı zirkonyum dioksit ( $ZrO_2$ );  $11-13 \times 10^{-6} K^{-1}$  ısıl yayılma katsayısı ve tam yoğun bir materyal için  $1000^\circ C$ 'de yaklaşık  $2,3 W/(m.K)$  ısı iletim katsayısı ile her iki gereksinimi de karşılamaktadır. Bu özellikler ortaya konan gözeneklilik tarafından daha fazla indirgenebilmektedir Şekil 2.3 ve Şekil 2.4 değişik malzemelerin değişen sıcaklıklar altında gösterdikleri termal genişleme katsayıları yer almaktadır.



Şekil 2.3 Değişen sıcaklığa bağlı refrakter malzemelerin ısı iletim katsayıları [8]



Şekil 2.4 Düşük ısı iletim katsayılı malzemelerin ısı iletkenliklerini karşılaştırılması [8]

### 2.1.1.2. Zirkonyanın genel özellikleri

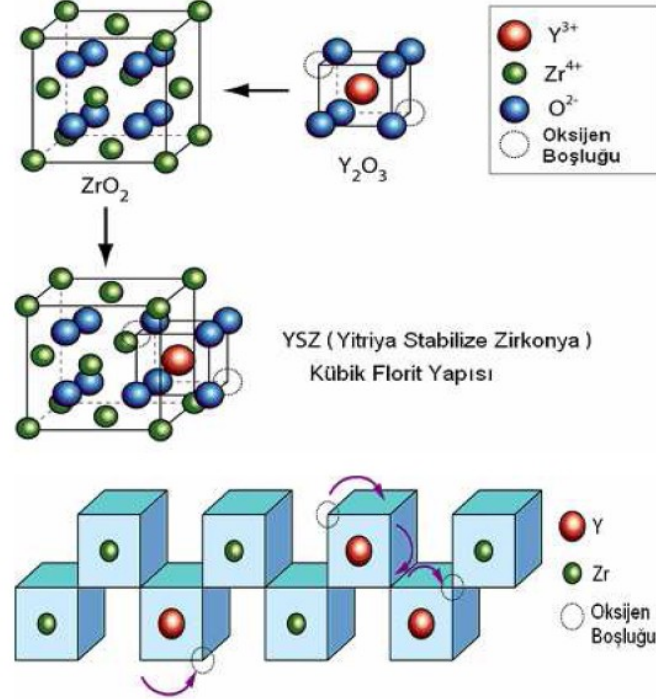
Termal bariyer kaplama uygulamalarında sıkça kullanılan ZrO<sub>2</sub>'nin genel özellikleri şu şekilde sıralanabilir [11]:

1. Ergime sıcaklığının yüksek olması (2700°C)
2. Asidik kimyasal maddelere karşı direncinin yüksek olması,
3. Düşük termal genişleme katsayısına sahip olması yani termal şoka dayanıklı olması,
4. Korozyon, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı olması,
5. Yüksek kırılma indisi ve yüksek kırılma tokluğuna sahip olması,
6. Yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahip olmasıdır.

### 2.1.1.3. Kristal yapı ve kısmen stabilize zirkonya

Zirkonya saf formda yüksek ergime sıcaklığına sahip olup, düşük ısı iletkenlik gösterir. Saf zirkonya polimorfik yapısından dolayı uygulamalarda sınırlıdır. Oda sıcaklığında monoklinik yapıda olup yaklaşık 1000 °C' de daha yoğun tetragonal faz formuna değişim gösterir. Bu durum hacimde büyük bir değişiklik oluşturup aşırı çatlaklıklara sebebiyet verir. Bu sebepten dolayı, zirkonyum dioksit düşük bir ısı sok

direncine sahiptir. Bir miktar oksit ilavesiyle ( $Y_2O_3$ ) dengeli kübik bir faz yapısı oluşur ve böylelikle bir oksijen boşluğu oluşumu Şekil 2.5'te görülmektedir. [12].



Şekil 2. 5 Zirkonyanın kristolografik oluşumu

Yüksek sıcaklıklarda kullanılan zirkonyanın faz dönüşümleri nedeni ile zarara uğramaması amacıyla stabilizörler yardımıyla tamamen veya kısmen stabilize etme işlemi uygulanmaktadır. Bu işlem yapının genellikle kübik olmak üzere tek fazdan oluşması sağlanır. Stabilize edici olarak  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $CeO_2$ ,  $Y_2O_3$  gibi oksitler kullanılmaktadır [12].

$CaO$ ,  $MgO$  ve  $Y_2O_3$  gibi oksitlerin zirkonyayı kübik formda stabilize edici olarak kullanılmasının sebebi, bu tür oksitlerin kübik kristal yapısına sahip olması ve katyon yarıçaplarının zirkonyaninkine yakın olmasıdır. Kısmen stabilize edilmiş zirkonyanın termal şok direnci, tamamen stabilize edilmiş (kübik) ve saf (monoklinik) zirkonyaninkinden daha iyidir. Bunun nedeni, kısmen stabilize edilmiş zirkonyanın lineer termal genişleme katsayısının saf veya tamamen stabilize edilmiş zirkonyaninkinden düşük olmasıdır [12].

Sekil 2.5' te verilen  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  sisteminde görüleceği gibi % 2,5 mole kadar  $Y_2O_3$  tetragonal çözelti alınabilir. Ötektoid sıcaklıkta bu düşer. Dolayısı ile tam olarak stabilize edilmiş zirkonya üretmek mümkün olur. Faz diyagramında da görüldüğü gibi, kısmen stabilize zirkonya üretimini sağlayan geniş bir kübik + tetragonal faz alanı mevcuttur [12].

Yitriyum oksit ile kısmen kararlı hale getirilmiş zirkonyum oksit (YKSZ) kaplamalar, dönen türbin parçaları üzerinde bu güne kadar en dayanıklı kaplama olma özelliğine sahiptirler. İyi bir kimyasal kararlılığa, yüksek bir ergime noktasına, süper alarım altlığına yakın yüksek bir termal genleşme katsayısına, düşük bir ısı iletkenliğe ve iyi bir erozyon direncine sahip olması YYSZ'yi günümüzde en yaygın kullanılan termal bariyer kaplama malzemesi yapmıştır.

Termal şok hasarından korunmak amacıyla termal bariyer kaplamaların ömrünü arttırmada kullanılan stabilizörler için  $Y_2O_3$  en etkin karaktere sahip olanıdır.

Yitriya ile stabilize edilmiş zirkonya kaplamasındaki birkaç porozite kaplamanın termal şok direncini arttırması bakımından avantajlı sayılırken, alttaki bağ tabakaya oksijen girişini sağladığı da bilinmektedir. Gerçekten zirkonya yüksek oksijen difüzyonu gösterdiği için, yitriya ile stabilize edilmiş zirkonyanın latisi içinden ve de birbirine bağlı porların kafesi içinden iyonik nakliyesi ile bağ tabakaya oksijen geçişi olmaktadır. Bununla birlikte, oksitleyici / korozif akışkanların zararlı girişinin porlarla sağlandığı ve dengenin poroz kaplamanın genleşme toleranslarını geliştirilmesiyle başarılacağı açıktır [12]. %6-8  $Y_2O_3$  içeren zirkonya alaşımlarının en dayanıklı termal bariyer kaplamalar oldukları görülmektedir.  $ZrO_2$  -  $CeO_2$  alaşımları ise alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Ancak Brandon ve Taylor tarafından yapılan çalışmalarda, %25  $CeO_2$  'den daha az  $CeO_2$  içeren alaşımlarda önemli oranlarda monoklinik bileşimin olduğu tespit edilmiştir ve bu da termal genleşme testlerinde zararlı etkilere yol açmıştır [12].

$CeO_2$  ve  $Y_2O_3$  ile stabilize edilmiş zirkonya da, stabilize etme mekanizması oksijen boşluğu konsantrasyonu tarafından etkilenir. Serya ile stabilize edilmiş zirkonyanın püskürtülmesi esnasında  $CeO_2$ ,  $Ce_2O_3$ 'ü indirgeme eğilimi gösterir ve püskürtme



işleminde sonra yapıda bir miktar oksit kalır. Oksijen boşluklarının konsantrasyonu püskürtme esnasındaki yüzeyin soğutulmasına bağlıdır. Soğutma veriminin artırılması yoğunlaşma süresince yüzey sıcaklığının azalmasına ve bundan dolayı püskürtmeden sonra  $Ce_2O_3$  konsantrasyonunun daha yüksek çıkmasına neden olur. Oksijen boşluklarının varlığı yüksek sıcaklık fazlarının (kübik+tetragonal) stabilleşmesi eğilimine yol açarak yarı kararlı faz kompozisyonunu oluşturur. Stokiyometrik dengeye, atmosfere açık ortamda ve düşük sıcaklıkta tavlama ile ulaşılır ve böylece tamamıyla oksitlenme oluşur. Bu değişimle ilgili en önemli etki makroskobik hacim değişimidir ve kaplamanın kararlılığına ve mekanik özelliklerine etki eder [12]. Diğer taraftan MgO ve CaO ile stabilleştirilmiş zirkonya kaplamalarda, yüksek sıcaklık nedeniyle stabilleştiricilerin buharlaşması kaplamanın kararlılığını bozmakta ve bu da ayrı bir hasar mekanizması olarak karşımıza çıkmaktadır [12].

### 2.1.2. Bağ tabaka

Kaplama ile altlık malzeme arasındaki bağlanma genellikle zayıftır ve pek çok değişkene bağlıdır. Gerçekten, kaplamalarda en çok rastlanılan hata da bağlanma hatalarıdır. Bu amaca yönelik olarak pek çok bağ tabaka malzemesi geliştirilmekte ve kullanılmaktadır. Bağ tabaka, altlık malzemeye ana kaplamadan önce püskürtülen ince bir tabaka kaplamasıdır. Amaç daha iyi dayanım ve kaplamanın altlık malzemeye daha güvenli bir şekilde kaplanmasını sağlamaktır [14]. Bağ tabaka işlemi uygulanmadan önce altlık malzemenin temizlenmesi ve püskürtme işleminden önce kumlama ile yüzeyin pürüzlendirilmesi daha iyi bir mekanik bağlanma sağlar. Ancak malzeme yüzeyi arzu edilen pürüzlülüğü sağlamayacak özelliklere sahipse, kendiliğinden bağlanan bağ tabaka kullanımı uygun olur. Bu işlem için de nikel-aluminyum yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [14].

Bağ tabaka kullanımının bir diğer sebebi de, kaplama sisteminin kimyasal özelliklerini geliştirmektir. Paslanmaz çelik gibi bazı altlık malzemeler, yüzey pürüzlendirme işlemi esnasında korozyona dirençli koruma tabakaları kaybedebilirler. Bu tür malzemeler üzerine direkt olarak oksitli bir seramik

kaplamanın uygulanması, kaplama boyunca altlık malzemeyi paslandırabilir. Nikel-Krom gibi bir ara kaplamanın kullanılması bu istenmeyen durumu engeller [14].

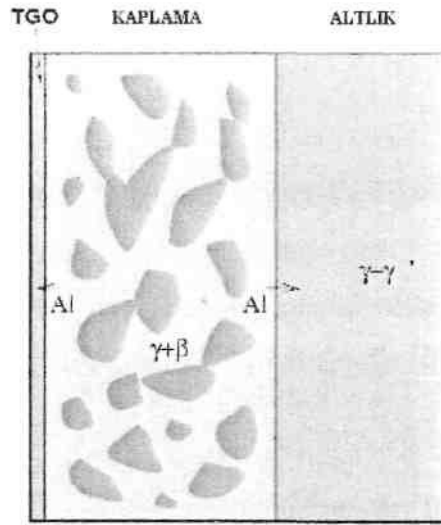
%12  $Y_2O_3$  içeren zirkonyanın, NiCrAlY bağlayıcı katman üzerine uygulanmasının uçak türbinleri için yararlı olduğu tespit edilmiştir. Bağlayıcı katmanın bileşiminde nadir toprak elementlerinin bulunması, aluminyumoksit koruyucu filminin parçalanmasını önlemektedir. Termal Bariyer Kaplamaların ömrü ara kaplamanın sıcaklık oksidasyon direncinin artırılması ile artırılabilir. Böylelikle kritik sıcaklık arttırılmış olmaktadır [14].

### 2.1.2.1. MCrAlY

Difüzyon kaplamalara karşıt olarak üst tabaka kaplamalar; altlık alaşımlardan daha bağımsız olmaktadır. Tipik MCrAlY bağ tabakalar ( $M=Fe,Co$  yada  $Ni$ ); dolgudaki her bir element aktivitesinin gerekli kompozit kaplama elde etmek için daha dikkatli bir şekilde kontrol edilmek zorunda olunacağından, kullanım için oldukça zor olan bir dolgu sementasyonu gibi kaplama metodları anlamına gelen en az dört elementi içermektedir Şekil 2.6 de tipik bir bağ tabaksı mikro yapısı görülmektedir.

Bundan dolayı; atmosferik plazma spreyi (APS), düşük basınç plazma spreyi (LPPS) yâda elektron hüzmesi fiziksel buhar birikimi gibi alternatif metotlar tercih edilmektedir. Birikim; interdifüzyon sağlamak ve bundan dolayı yapışmayı geliştirmek için vakumda yüksek sıcaklık ısıtma işlemi ile takip edilmektedir

MCrAlY kaplamalar tipik olarak iki evre mikroyapısı  $\beta+\gamma$  sergilemektedir,  $\gamma$  'nin bulunması; bu sebeple ısıtma yorulma direncini geliştiren kaplamaların sünekliğini arttırmaktadır. ( $\beta$ -NiAl kaplamalar için, yüksek sıcaklıkta, Al'nin hem TGO'ya hem de interdifüzyon ile altlığa yayılması söz konusudur. Al miktarı azaldığından,  $\beta$  evresi çözülmeye eğilim göstermektedir. Bu sebepten dolayı, genellikle alüminyum haznesi olarak tarif edilmekte ve  $\beta$  difüzyonuna göre sık sık kaplama ömrü ölçülmektedir [14]



Şekil 2. 6 MCrAlY mikro yapısının şematik gösterimi [14]

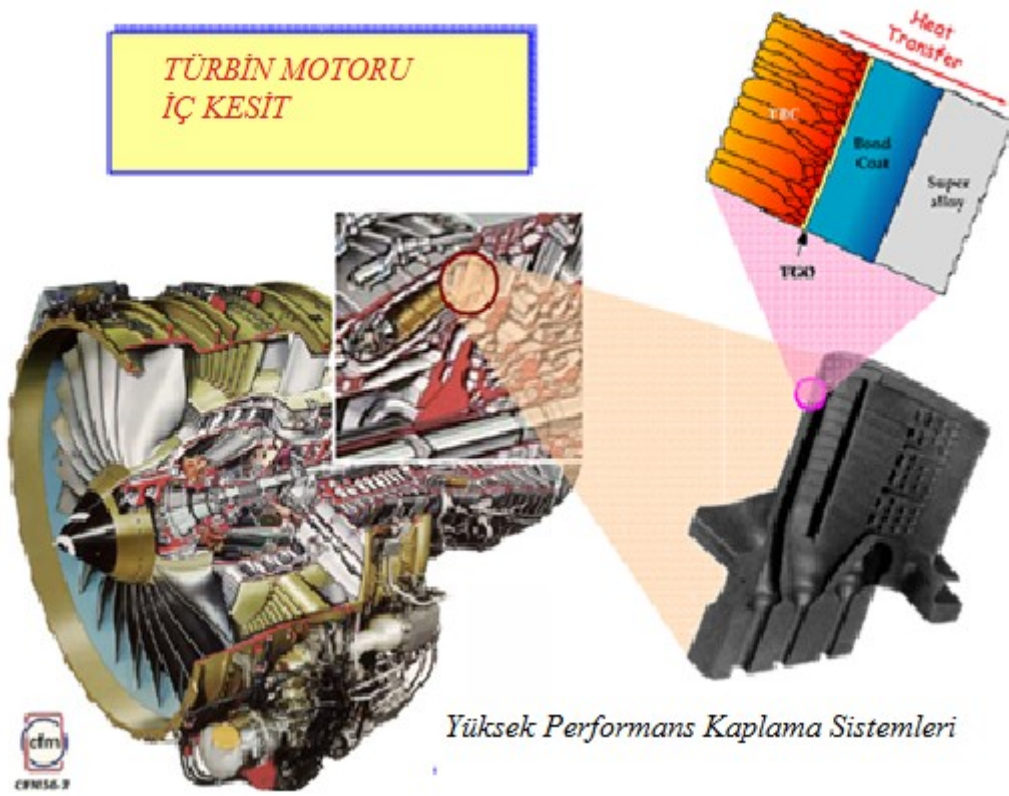
## 2.2. Termal Bariyer Kaplamalarda Hasar

Gaz türbinleri ve dizel motorlarında sıcak yapı elemanları önemli derecede termal, mekanik ve kimyasal etkilere karşı karşıya kalmaktadır. Termal etkilerle oksitlenme ve termal şok, mekanik etkilerle aşınma ve erozyon, kimyasal etkilerle de kimyasal yanma gazlarındaki safsızlık elementleri yapı elemanlarının ömrünü azaltmaktadır [11].

Eriyen tuz tabakalarından dolayı oluşan korozyon, kaplamanın sinterlenmesi sırasında çekilmeler, faz dönüşümü sırasında oluşan gerilmeler, bağ tabakasının oksidasyonundan dolayı oksit oluşumu ve büyümesi, PSZ seramik ile MCrAlY arasında termal genleşme katsayısındaki ve elastik modülündeki uyumsuzluk termal bariyer kaplamaların tahribatında önemli rol oynayan faktörlerdir. Gerçek tahribat genellikle bağ tabakasına yakın seramik tabaka içinde görülür [11].

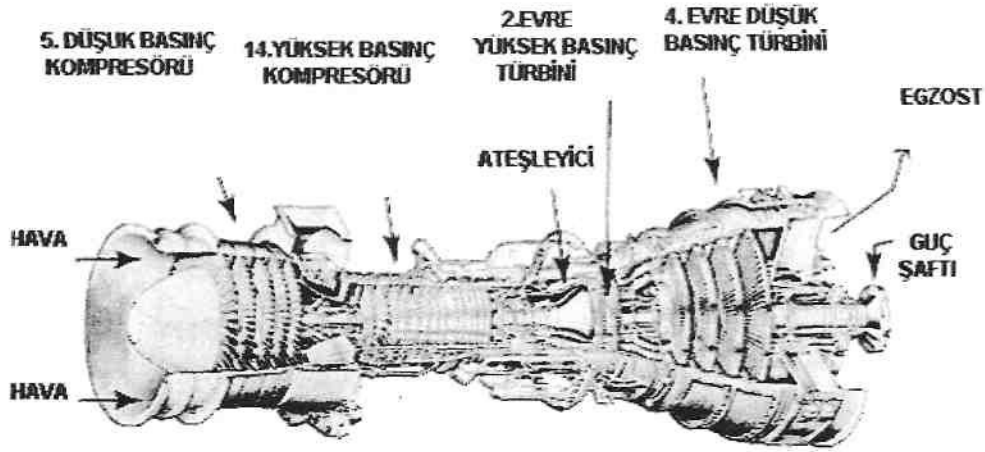
### 2.2.1. Türbinlerde kullanım

Kaplamaların kullanımı ve rolünü tartışmak için, ilk önce bir jet motoruna bakmak (Şekil 2.7) ve materyal parçalarında meydana gelen farklı problemlerin var olduğunu bilmek gerekmektedir



Şekil 2.7 Farklı bölümleri gösterilen bir jet motorunun farklı bölümleri

Güç üretim endüstrisinde kullanılan gaz türbinleri gibi karada çalışan gaz türbinleri prensip olarak birbirine çok benzer fakat, kara-esaslı gaz türbinleri daha büyük olmakta ve motordaki son türbin kanat sıraları olan aktüel türbin; motorun geri kalan kısımları ile bağlantılı değildir. Fakat bir jeneratör döndürme mekanizmasını işletmektedir. Bununla birlikte; bazı durumlarda, bir ikincisi güç jeneratörüne ya da güç şaftına (deniz motoru) bağlanıyorken, ilk türbin kompresör mekanizmasını çalıştırmaktadır



Şekil 2. 8 Deniz itici gücü için bir gaz türbini, iki evre türbini ile ilk türbinin çalışmasıyla, ikincisi güç tedarik etmektedir [11]

## 2.2.2. Termal bariyer kaplama malzemesi hasarları

Altlık malzemesinin daha uzun süreyle kullanılabilmesi için uygulanan ısı kaplamalar buldukları ortam ile etkileşimi sonucu ya da altlık- kaplama uyuşmazlığı sonucunda uzun veya kısa süreli hasara uğrayabilir. Hasarlar mekanik, termal, korozyon olacağı gibi altlık ile kaplama malzemeleri arasındaki termal genişleme farklılığı, termal şok gibi nedenlerle de olabilmektedir.

### 2.2.2.1. Altlık ile Üst kaplama arasındaki termal genişleme katsayısındaki uyumsuzluk

Yüksek sıcaklıklarda çalışan roket nozulları ve gaz türbinlerinin yanma odalarında kullanılan seramik kaplamaların gösterdiği termal genişleme davranışları, bu tip uygulamalarda, kaplamalardan beklenen performansın elde edilmesinde bilinmesi gereken en temel özelliktir [11].

Bu tür kaplamalarda metalin seramiğe yapışması son derece önemlidir. Termal yüklemeler altında gerilmeler oluşur ve bu gerilmeler yapışmayı azaltır. İyi bir yapışma sağlamak için atomik boyutta bağlanma, latis uyumu ve termal genişleme katsayısı ile elastisite modülünü kapsayan fiziksel özelliklerdeki uyum son derece önemlidir. Atomik boyutta sıkı bir bağlanma gerçekleştirilirse bile termal genişleme

katsayısında bir uyumsuzluk varsa malzeme kolayca kırılır. Termal genleşme katsayısındaki uyumsuzluk püskürtme sırasında kalıntı gerilmelere sebep olarak kalmaz, termal yüklemeler altında daha büyük gerilmelere neden olur [11]. Genellikle metal altlığın termal genleşme katsayısı, seramik kaplamanın genleşme katsayısından daha büyüktür. Termal genleşme katsayıları arasındaki fark ne kadar küçükse, kaplama-altlık uyumu o derece iyi olmaktadır. Kaplama-altlık sistemi düşünüldüğünde, termal genleşme davranışı açısından iki durum söz konusu olabilir [11]. İlk durumda, kaplama-altlığa oranla daha fazla genleşeceğinden çekme yükleri altında kalacak ve eğilecektir. Bu ise kaplamada çatlak oluşumuna neden olur. Altlık malzemesinin termal genleşme katsayısının daha büyük olması durumunda ise, altlık malzemeye termal olarak uyum sağlayamayan seramik kaplamanın kırılma eğilimi artar [11]. Kaplamaların kullanım potansiyelini azaltan bu tip termal uyumsuzluklar, bağ tabaka uygulanması ile giderilebilir.

#### **2.2.2.2. Termal gerilmeler**

Pek çok termal bariyer uygulamada veya diğer kaplama uygulamalarında parçalar termal yüklere maruz kalırlar. Termal yüklenmeler altında gerilmeler oluşur ve bu gerilmeler yapışmayı azaltır. Termal yüklenme altındaki gerilim derecesi bir termal bariyer uygulaması için çeşitli faktörlere saptanır. Bunlar;

- a-Termal bariyer kaplama malzemesinin elastisitesi,
- b-Kaplama kalınlığı,
- c-Termal bariyer kaplama malzemesinin termal iletkenliği
- d-Kaplama altlık arasındaki sıcaklık farkı
- e-Kaplama altlık arasındaki termal genleşme katsayısı arasındaki fark

#### **2.2.2.3. Kalıntı gerilmeler**

Termal gerilmelerin yanı sıra bir de kalıntı gerilmeler vardır. Kalıntı gerilmeler, üretim boyunca hızlı katılaşma veya termal genleşme katsayısındaki farklılıktan dolayı oluşur. Kalıntı gerilmeler altlık sıcaklığından etkilenir. Daha yüksek sıcaklık daha büyük kalıntı sıkıştırma gerilmesi demektir. Kaplama kalınlığındaki sıcaklık

farkı, yüzey soğutmadan çok fazla etkilenmez. Bağ tabakasının mevcudiyeti, altlık ara yüzeyinde sürekli olmayan gerilmeleri azaltmasına rağmen zirkonya kaplamalarda kalıntı gerilmeler üzerine etkisi önemli değildir [11].

Kalıntı gerilmeleri de elimine etmenin yolu çok tabakalı yapı kullanmaktır. Çok tabakalı yapıda, yalıtıcı görevi gören en üst tabaka, oda sıcaklığında kalıntı gerilmeleri azaltır. Ayrıca geçici gerilmelerin de azalmasını sağlar [11]. Gerilmeleri azaltmak için mümkün olduğu kadar çok tabakalı fakat mümkün olduğu kadar ince kaplamalar kullanılmalıdır [11].

#### **2.2.2.4. Termal şok hasarı**

Yüksek sıcaklıklarda kimyasal ve mekanik denge, seramiklerin temel avantajları arasındadır. Parçaların yüksek sıcaklıkta kullanımı, yüksek termal gerilmelere sebep olan hızlı soğutma ve ısıtma gerektirir. Dolayısıyla bu sıcaklıklarda malzeme ciddi sorunlarla karşı karşıyadır [11]. Seramiklerin termal şok davranışının açıklanabilmesi için, malzemelerin kırılma mekaniği, visko-elastik davranışı ve termofizik gibi parametreler hakkında bilgiye ihtiyaç vardır. Ayrıca parça şekli, termal ve mekanik özellikleri de son derece önemlidir [11]. Bir cisme su verildiğinde sadece yüzeyi soğuyacak, iç kısmı ise sıcak kalacaktır. Bu yüzden, termal genişmeden dolayı yüzey tabakasının çekilmesi, daha sıcak olan iç parça tarafından önlenir. Böylece çekme gerilmesine maruz kalan parçada çatlak oluşur. Malzemenin çatlak ucundaki kritik gerilme yoğunluk faktörü yeteri kadar büyükse, önceden mevcut çatlaklar veya kusurlar aşılır ve çatlak ilerlemesi görülür. Ayrıca sınır çatlağı merkez çatlağından önce tahrip olacaktır. Hızlı ısıtma durumunda ise TBC numunesinin yüzeyi basma gerilmesinin etkisi altındadır ve plastik deformasyona uğrar [11]. Gerilmelerden dolayı oluşan mikro çatlaklar, tetragonaldan monokliniğe dönüşüm esnasında zirkonyada oluşan çatlaklarla beraber malzemenin tahribatına neden olur[11]. Oluşan bu tür çatlaklar numune yüzeyine dik ve ayrılmaya sebep olan çatlaklar özellikle plazma sprey kaplamalarda oldukça sık görülür. Tabaka kalınlığının artmasıyla, yüzey sıcaklığı artar. Isı akışındaki artışla çatlayan alan da artar ve sonuçta dikey çatlaklar kaplama merkezine doğru ilerler [11]. Kritik yüzey sıcaklığı numunedan ve

ısıtma hallerinden bağımsızdır.  $ZrO_2$  1300°C kadar yüksek sıcaklıklarda termal stabildir ve üniform halinde kırılmaz [11].

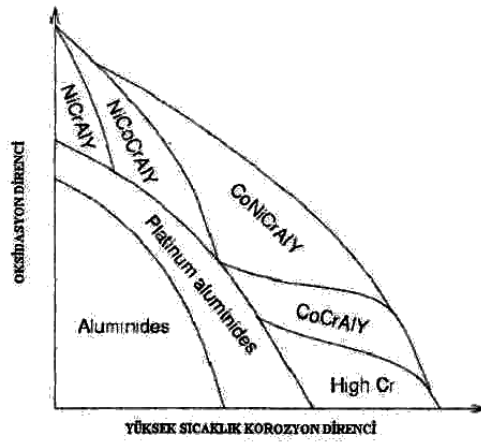
### 2.2.3. Gaz türbini hasarları

Tek kristal türbin kanatları için süper alaşımların son üretimi; görece olarak, yüksek-sıcaklık mekanik özellikleri arttıran Ta, W yada Re gibi yüksek refrakter elementleri yüzdesini içermektedir. Bununla birlikte; Cr ve Al sarfiyatı da yapılmaktadır. Türbin kanatlarının çalıştırıldığı yerlerde verilen birçok çevresel koşullar, daha fazla bozulma problemlerinde dahi oksitlenme direnci için faydalı olan elementlerin taşınmasını mecbur kılmaktadır.

Uygun oksitlenme korozyon direnci eksikliğini hafifletmek için, harici bir kaplama türbin kanadına uygulanmaktadır. Bunun amacı; bir oksit tabakası oluşumuna izin vermektir. Mümkün oksitlerin tümü içerisinde,  $\alpha-Al_2O_3$  mükemmel bir koruma ve çok düşük oluşum oranı sunmaktadır. (Bazı nadir durumlarda, Cr oksitleri tercih edilmektedir). Bundan dolayı, kaplama bileşimi  $\alpha-Al_2O_3$  oluşumunu sağlayacak biçimde dikkatli bir şekilde seçilmelidir. Bir jet motorunun yüksek-basınç türbininin insan yapısı bileşenleri en ağır çevre koşulları tarafından etki altında kalmaktadır.

Günün jet motorları işletme sıcaklıkları ile birlikte, ısı bariyer kaplama hataları pervane kanadının erimesiyle sonuçlanmaktadır. Fakat, bu felaket getiren hataları ulaşılmaksızın bile, türbin kanatları; çevre sıcaklığı korozyonundan kaynaklanan hızlı oksitlenmeye uğramaktadır. Kaplamalar; Şekil 2.9'da gösterildiği gibi, bu bileşenlerin sıcaklığa bağlı oksitlenme korozyonu direncini makul derecelerde artırabilmektedir.





Şekil 2. 9 Korozyon direnci ile oksidasyon direnci ilişkin uygun değer kaplama bileşenleri

Oksitlenme; sıcak gazlardaki oksidan bulunması durumunda kaplamalar (ya da var olma durumunda, temel alaşımlar) arasındaki reaksiyondur. Yüksek sıcaklık korozyonu; buhar safhasından tortu halinde depolanan asit ve bazlarla yüzeyin reaksiyona girmesiyle meydana gelmektedir. Oksitlenme ve yüksek sıcaklık korozyonuna ek olarak; kaplamalar, bir sonrası ile termodinamik denge içerisinde olmadığından dolayı, altlık alaşımları ile difüzyon boyunca geliştirilip değiştirilecektir. Bunun ilgi konusu sadece, altlığın dikkatlice tasarlanmış mekanik özelliklerinin modifiye edilebileceği değil, aynı zamanda da altlık için Al kaybının kaplama oksitlenme ömrünü azaltması olmaktadır.

### 2.2.3.1. Türbin kanatçıklarında termal yorgunluk

Uçak motorlarında gaz sıcaklıklarının yüksek olması bunun yanında yüksek soğutmalı türbin kanatçıklarının bulunması kanatçıklar üzerindeki termal gerilmeleri artırır. Kanatçıklardaki termal yorgunluk çatlakları bilinen en genel hatalardır.

Türbin kanatçıkları üzerinde oluşan bu çatlaklar ikiye ayrılır [15].

1. Altlıktan oluşan çatlaklar
2. Kaplama içersinde oluşan hatalar

Bu tip çatlaktaki görünüşünde ve mikro yapılarındaki farklar şunlardır;

- a) Birinci tip çatlaklar genelde çok az görülürler.
- b) İkinci tip çatlaklar servis ömrünün birinci saati içerside kanatçık Yüzeyinde görülebilirler.
- c) İkinci tip çatlaklar bütün kanatçık yüzeyini sararlar.
- d) Çatlaktaki ilerleme derinliği genellikle kaplama kalınlığı ile sınırlıdır. Bu noktadan sonra çatlak ilerlemez veya çok düşük bir hızla ilerlemeye devam eder. Bu çatlakların yayılma yoğunlukları çok yüksektir.

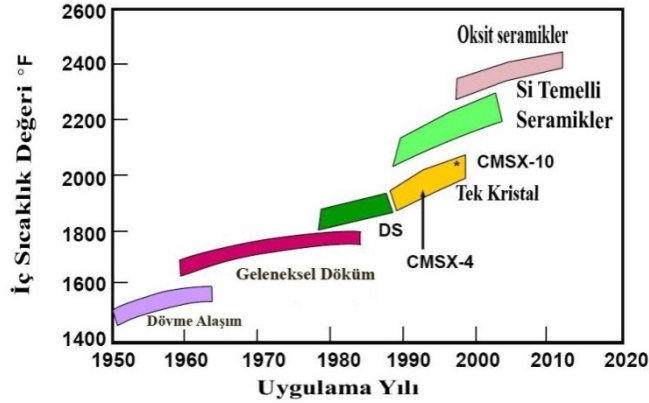
Çatlakların yayılması yüzeyde parçalanana bir görüntü oluşturur. Bu parçalanma olayı aşağıdaki nedenlerden dolayı oluşur; kanatçığın bir yandan iyi soğutulması öte yandan yüksek sıcaklığa maruz kalması [15].

- a) Geçici olarak motorun çalışma hızının artması.
- b) Saniyede 100°C den fazla değişikliklerin olduğu keskin sıcaklık değişimlerinin olması
- c) Kaplama ve süper alaşımın termal genişleme katsayılarının farklı olması.
- d) Maksimum gerilimin olduğu yerlerde kaplanmanın yetersiz sünekliliği.

Parçalanma olayı kaplama süper alaşım sistemin termal gerilim ve streslere maruz kalmasından dolayı ortaya çıkar. Kanatçığın yüzeyi yüklenen basınç ikinci tip termal yorgunluk çatlaklarına neden olur ve kaplama kalınlığının ötesine geçemez [15]. Parçalanma olayını ortadan kaldırmanın ideal yolu kanatçık kaplaması üzerindeki gerilimleri mümkün olduğunca azaltmaktır. Termal genişleme katsayıları birbirlerini yakın olması bu problemleri ortadan kaldırabilir. Kanatçığı dizayn eden kişi kaplama ömrünü hesaplarken termal yorgunluk çatlaklarından dolayı oluşan parçalanmaları da göz önünde bulundurarak en iyi kaplamayı seçmelidir [15].

### BÖLÜM 3. ÇEVRESEL BARIYER KAPLAMALAR

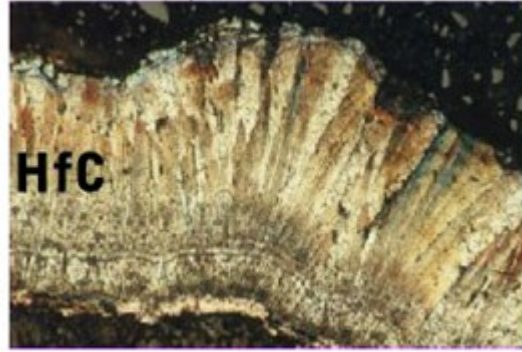
Önümüzdeki on yıl içerisinde ABD de elektrik kullanımda 80 GW artış öngörülmektedir [16]. Bu artan talebin büyük bir kısmı, daha iyi verimlilik ve çevre dostu operasyon için yüksek sıcaklıklarda çalışan gaz türbinleri ile karşılanacaktır. Günümüzün termal bariyer kaplamaları ile birlikte çalışan süper alaşımlar kendi sınırlarına doğru ilerlemektedir. Daha yüksek çalışma sıcaklıklarını karşılayacak yeni nesil gaz türbinlerinin sıcak kesimlerine Si esaslı SiC ve Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> seramikleri alacaktır. Zaten seramik Si esaslı seramikler mikro türbinlerde enerji üretimde başarı ile kullanılmaktadır. Gövde (altlık) malzemesinin değişimine bağlı olarak yapıların ısı dayanımlarının zamanla artışı Şekil 3.1 de görülebilir.



Şekil 3. 1 Motorlarda yanma sıcaklığının altlık malzemesi ile yıllara göre değişimi

Günümüzün en iyisi sıvı yakıtlı uzay araçlarının yanma odaları çok farklı şartlar altında kalmaktadır. Ayrıca yanma odası sıcaklığı 3600 °C sıcaklığı aşmaktadır. Bu sıcaklıklarda yapıyı korumak için birden fazla kaplama katmanı kullanılmaktadır ve altlık malzemesi olarak renyum metali kullanılmaktadır. Söz konusu bu uygulama için üst katman kaplaması ergime sıcaklığı 3890 °C olan HfC tercih edilmektedir. Şekil 3.2 HfC kaplaması görülmektedir. Daha düşük sıcaklık altında yanma gazlarının reaktif etkileri ile yanma odası içerisini beyazlanma denilen yüzeyi pürüzlü bir hal almaktadır. Bu şekilde yanma odasını iç yüzeyi tozumsu ve ince

dilimler halinde korozyona uğrar ve iç yüzey parlatılmamışsa bu korozyon daha kötüleşir.



Şekil 3. 2 Roketler için geleceğin malzemesi olarak görülen HfC kaplama malzemelerinde en yüksek ergime sıcaklığına sahiptir.[17]

Uzay araçlarının yanma odalarını hasardan korumak için özel kaplamalar kullanılır ancak bu kaplamaların da kendi hasarları vardır. Kaplamalar ısıtıldığı zaman hacim genişmesi meydana getirirler ve roket ateşlendiği zaman farklı genişleme gösterirler. Buna bağlı olarak kaplamanın ayrılması ve ince dilimler halinde dökülmesi ortaya çıkar. Kaplama bir problemi çözerken diğerini getirmektedir ve düzenli bakım şarttır [18]. Uzay araçlarında geçerli olarak hala süper alaşımlar kullanılmaktadır ancak artan yanma sıcaklığı isteğine ve seramik malzemelerin metallere göre daha hafif olmaları nedeni ile kompozit malzemelerin bu alanda kullanılma denemeleri sürmektedir. Şekil 3.3'te bir roket yanma odası için denenen ve başarı ile sonuçlanan C/SiC sıvı infiltrasyon kompozit silindirleri görülmektedir [19].



Şekil 3. 3 NASA tarafından yanma odası için geliştirilen soğutmasız C/SiC kompozit malzeme [19]

Yeni nesil uzay araçlarında yapılan denemelerde bilgisayarlarla ve tüneller ile yapılan denemelerde uzay aracının geri dönüş sırasında burun kısmının sıcaklığı

20.000° C ısı akımına maruz kaldığı ancak kontrollü ısı dağıtan malzemeler ile bu sıcaklığın 1.700°C kaldığı bildirilmiştir [20]. Bu yeni nesil araçların iniş sırasında hız ise 30.000 km/h hıza ulaştığı söylenmektedir ki günümüz uzay araçlarının 30 katı büyüklükte bir hızdır. Günümüz fiber destekli C kompozitleri 1.700 °C dayanabilmektedir yinede yeni nesil uzay araçları yüzeylerinde 2.220 °C sıcaklık oluşacak şekilde dizayn edilmektedirler.[20]

Artan sıcaklıklar ve uzay araçlarının hafif tasarlanması isteği ile C/C-SiC kompozitler en ideal davranışı göstermektedirler [20]. Yukarıda da bahsedildiği gibi kompozit malzemelerinin kullanım alanları ve çalışma sıcaklıklarının artması ile SiC ve Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sıcaklığa maruz kaldıklarında yüzeylerinde koruyucu SiO<sub>2</sub> tabakası meydana getirirler.

Ne yazık ki gaz türbini ortamında kullanıldıklarında bu malzemelerin kullanımı sınırlayacak bazı temel faktörler vardır. Na, Va ve S elementlerinin varlığı gaz türbini ortamında korozif özellik taşıyacak koruyucu silika tabakası ile reaksiyona girecek Na<sub>2</sub>O, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>2</sub>, ve SO<sub>3</sub> gazlarını oluşturarak düşük ergime dereceli silikatlar meydana getirirler. Bu silikatların oluşumu birkaç ağır boşluk hatalarını doğurur ki malzeme kaybı ve porozite de artış meydana gelir [21].

Yüksek basınçlı su buharının yüksek hızlı yanma gazlarında varlığı koruyucu silika tabakasını Si-O-H yapısı oluşturarak buharlaştırır. Bu bozulma reaksiyonları; aşağıda 3.1 – 3.10 numaralı denklemlere göre gerçekleşmektedir [21].

Oksidasyon Reaksiyonları:



Ayrışma Reaksiyonları



Koruyucu oksit tabakasının kaybolması tekrar silika yapısı oluşumuna sebep verir ancak yapı tekrar bozulur. Bu kendini tekrarlayan oksitlenme ve buharlaşma çevrimleri Si esaslı seramiğin yüzeyinde çekilmelerle meydana gelir. Bu hasar ve sıcak korozyonu engellemek için çevresel bariyer kaplamalar: environmental barrier coatings( ÇBKlar, EBCs) kaplama yaklaşımları geliştirilmiştir.

### 3.1. Yapı Elemanlarının Su Buharı Etkileşimi

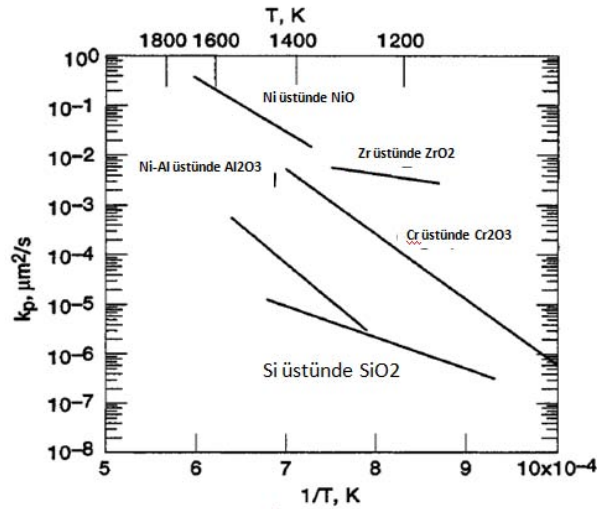
#### 3.1.2. Silisyum karbürün su buharı ile etkileşimi

Silisyum karbür oksitlenmesi ile silisyum karbürü koruyucu yoğun ve pasivasyon sağlayan silisyum oksit tabakası oluşmaktadır [22]. Oksitlenmenin devamı için oksijen mutlaka oksit tabakası kalınlığı boyunca SiC/SiO<sub>2</sub> arayüzeyine difüze olmalıdır. Bazı karbon içeren ürünler bu tabaka boyunca dışarı doğru atılmalıdır. [23]. Reaksiyon kinetiği oksit kalınlığı takip edilerek ölçülebilir. Bu durum optik tekniklerle yapılan ölçümler yada termogravimetrik yöntemi ile yapılan ölçümler dikkate alınarak yapılabilir. Şekil 3.4 tipik bir TGA SiC kalınlık değişiminin saf oksijen altındaki durumunu gösterir eğrisidir. Bu sabit oranın birkaç araştırmacı tarafından oksijenin kısmı basıncı ile değiştiği bulunmuştur [23]. Grafiğin parabolik olduğuna ve kalınlığın artması ile reaksiyon hızının azaldığına dikkat edilmelidir.



Şekil 3.4 Silisyum karbürün zamana bağlı oksit kalınlığındaki artışı [23]

Şekil 3.5 dikkate alındığında Si oksitlenmesi SiC oksitlenmesi ile birbirine yakın oranlardadır. Sadece SiO<sub>2</sub> büyümesi diğer metallere göre en yavaş değil aynı zamanda da en düşük aktivasyon enerjisine sahiptir. Bu yüzden saf oksijende de SiO<sub>2</sub> dikkate değer bir şekilde koruyucu oksit tabakası oluşturur.



Şekil 3.5 Bazı metallerin parabolik reaksiyon katsayılarının sıcaklığa bağlı grafikleri [23]

Güncel araştırmalar ilgi alanları olarak SiO<sub>(g)</sub> oluşumuna Su buharı etkilerine, safsızlıklar nedeni ile oksidasyon oranının artışı ve erimiş tuzlar oksit cürufaları ile silika tabakasının erimesi üzerinedir. Her bir durum temel olarak irdelenecektir.

## 1. SiO<sub>(g)</sub> oluşumu

Silisyum dioksit (SiO<sub>2</sub>) yüksek kararlılıkta buhar alt okside sahip olmasından ötürü eşsiz bir oksitlenmeye karşı koruyucudur. SiO<sub>2</sub> iki değişik şekilde oksitlenebilir. Birincisi klasik aktif oksijen ile oksijenin kısmı basıncının düşük olduğu ortamlarda koruyucu oksit film formu oluşturmak içindir [23]. Bu yüzden oksijen doğrudan SiC ile reaksiyona girer ve aktif oksitlenme reaksiyonu ortaya çıkarır.

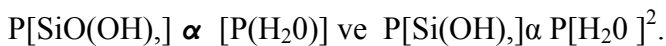


Wagner [24] bu şartları, aktif –pasif oksijen geçiş basıncı temelinde türetmiştir. Bu yaklaşımlar ile SiC üzerine de değerlendirilmektedir. Pasif-aktif geçiş basıncının tespiti SiO<sub>2</sub>'in dekompozisyonundan yapılır.

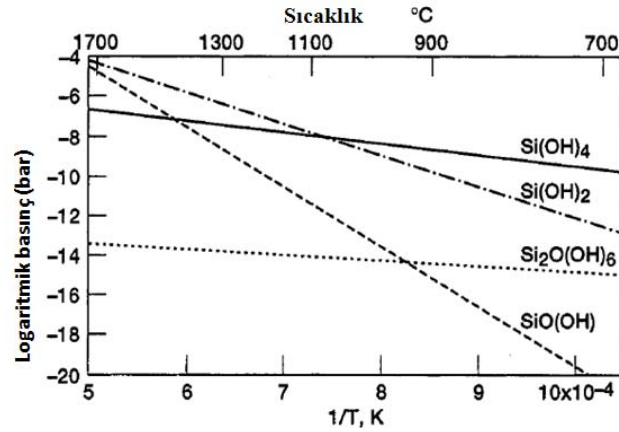
SiO(g) için ikinci mekanizma karalı bir SiO<sub>2</sub> tabaksı oluşumudur. Ancak bu tabaka kolayca redükleyici gazlar tarafından indirgenir. (H<sub>2</sub> ve CO) Hidrokarbon içerikli yakıtlarının CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O oluşturduğu ortamlarda da aynı zamanda CO ve H<sub>2</sub> bulunabilir.

## 2. Su buharı etkileri

Genelde yanma ortamlarında %10 su buharı bulunur. Bu da 1 bar yanma prosesinde 0,1 bar su buharı olduğunu gösterir. Daha yüksek basınçlarda oransal olarak daha yüksek su buharı basıncı anlamına gelmektedir. Silisyum oksidin su buharı altında buharlaştığı iyi araştırılmış bir konudur [23]. Bu olayların tümü SiC içinde geçerlidir. Yine de SiC için büyük sorun yanma ortamında Si-O-H oluşturması ve bu ürünün buharlaşmasıdır. Si(OH)<sub>4</sub> (g) üzerinde ölçülmüş termodinamik datalar mevcuttur [23]. Şekil 3.6 temel buhar numunelerinin SiO<sub>2</sub> üzerinde 1 bar H<sub>2</sub>O altında yapılan ölçümleri göstermektedir. Diğer bir önemli mevzu ise basınç talebidir. Bu yüzden basınç arttıkça numune türü daha bir önem arz etmektedir. Basınç gereksinimi aşağıdaki reaksiyondan ile tanımlanmaktadır.







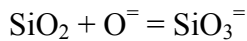
Şekil 3. 6 SiO<sub>2</sub> üzerinde buhar ürünleri 0,9 bar O<sub>2</sub>/0,1 bar H<sub>2</sub>O

### 3. Oksitlenme oranlarında artış

Silika tabakası düşük seviye safsızlıklara diğer oksitlere nazaran daha hassas görünmektedirler. Herhangi bir uygulamada, düşük miktarda metalik safsızlıkların gaz akışı içerisinde bulunması genellikle olasıdır ve çoğunlukla alkali metallere aittir. Düşük miktardaki Na ve K elementleri SiO<sub>2</sub> oluşumunu bir yada daha fazla katı şekilde artırmaktadır [23]. Alkali metallere nazaran silika yapılarını genişletmesi ve açması önemli bir araştırma konusudur.

### 4. Erimiş tuz ve curüf altında SiO<sub>2</sub> ergimesi

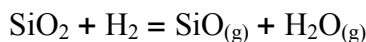
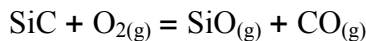
Silika güçlü bir asidik oksittir ve kolaylıkla bazik tuzlarda ki anyonları yada cüruftaki anyonları kabul edebilir. [23] Aşağıda ki reaksiyon neticesinde SiO<sub>2</sub> daha düşük sıcaklıklarda ergime gösterebilmektedir.



Bu reaksiyon neticesinde koruyucu silisyum oksit tabakası akışkan bir silikat halini alır.

Özetle SiC aşağıda ki reaksiyonlar sonucunda bozunmaktadır.

#### 1. SiO(g) oluşumu

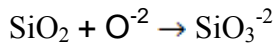


2. Buhar akısına bağılı olarak kayıp



3. Oksitlenmenin safsızlıklar nedeni ile artışı

4. Erimiş tuzlar ve cüruf etkileşimi neticesinde



### 3.1.2. Kaplamaların su buharında davranışı

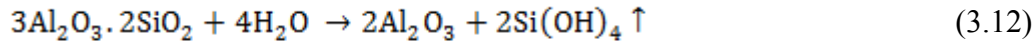
Yukarıdaki gözlemler neticesinde silika kayıpları kaplama uygulamaları ile giderilebilir. Kaplamalar uzun zamandır geleneksel süper alaşımların direncini korozif gazlara karşı artırmaktadır. Refrakter oksit kaplama, SiC esaslı kompozit üzerine arzu edilen mekanik özellikleri sağlama koşulu ile uygulanabilir. Mullit bu pozisyonda termal genişleme katsayısı (TGK) uyumu ile en göze çarpan malzemelerden birisidir [23]. Kaplamalar üzerine yapılan son çalışmalar atlığın korunmasının saf silikaya nazaran Na<sub>2</sub>O ortamında ergime ile bozunmasının önüne geçilebildiğini göstermektedir [23]. Bu durum yüksek ergime dereceli sodyum – alumina-silikat bileşiklerinin ortamda varlığından ötürü olmaktadır. Yine de mullit içerisinde ki silikanın aktivitesi üstteki reaksiyonlardan etkilenmesi önleyecek mertebelerde değildir. Diğer refrakter oksitler daha etkili olabilirler bu durum sonraki çalışmalar için daha sonraki araştırmalar için önemli bir konudur [23].

Yüksek sürünme direnci iyi termal şok davranışı ve oksitlenme kararlılığı nedeni ile mullit yüksek sıcaklık uygulamaları için mükemmel bir malzemedir. [25] Ancak, diğer bir çok silikat seramikleri gibi sıcak buhar korozyonuna duyarlıdır. Bu durum mullitin yanma ortamında kullanımını sınırlamaktadır. Mullitin kristal yapısı silimanitin (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>) modifiye edilmiş kusur hali olarak tanımlanabilir. Silimanit köşe-paylaşımli alüminyum-oksijen oktehdral zincirlerinin çapraz bağlar ile SiO<sub>4</sub> ve AlO<sub>4</sub> tetrahedra çiftlerinden oluşur. Mullitte AlO<sub>4</sub>-SiO<sub>4</sub> dizisi neredeyse tamamen

gelişigüzelemdir [26]. Bazı yapısal oksijen boşlukları mevcuttur. Mullitin kompozisyonu  $Al_2^{VI}(Al_{2+2x}^{VI}Si_{2-2x})O_{10-x}$  x'in 0,18 ile 0,88 aralığında değiştiği aralıktadır. [27].

Seçkin araştırmalar [28 ,29] göstermiştir ki mullit sıcak gaz korozyonuna buhar akış hızı düşük olması durumunda gayet kararlıdır. Ancak bozunmalar su buharı zengin akışkanların hızlı olduğunda yer almaktadır.

Mullitin su buharı altında bozunması takip eden reaksiyon ile meydana gelmektedir.



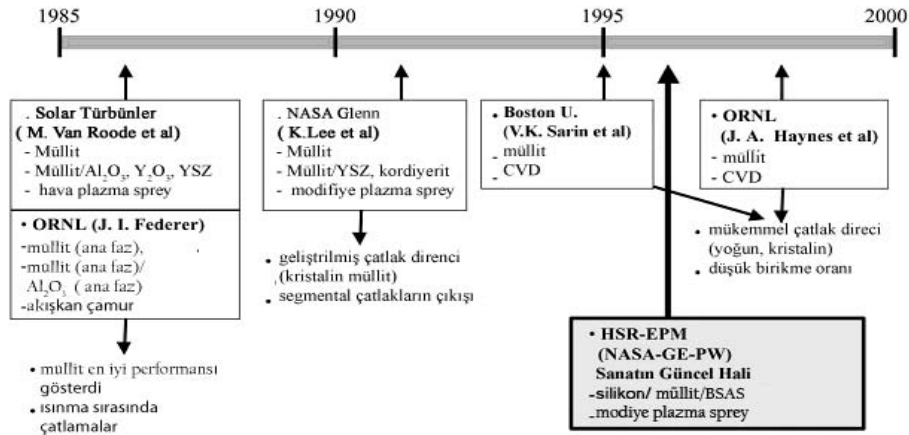
Sonuç olarak yeterli sıcaklıklarda gözenekli  $\alpha$ -Alumina tabakası mullitin yüzeyinde ortaya çıkmaktadır [28 ,29].

### 3.2. Çevresel Bariyer Kaplamaların Gelişimi

C/C ve Si esaslı seramiklerin yanma gazları ortamında yukarıda açıklanan hasar ve sıcak korozyonu engellemek için çevresel bariyer kaplamalar (environmental barrier coatings (ÇBKlar, EBCs)) gereklidir. Müllit ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) silikon esaslı seramikler için mükemmel korozyon direnci, sürünme direnci yüksek sıcaklık mukavemeti ve en önemlisi SiC ile termal genleşme katsayısının uyumlu olması özelliklerinden ötürü potansiyel kaplama malzemesi olarak ilgi çekici konuma gelmişlerdir [30–33]. Mülliti seramiğin üzerine homojen mikro yapı, kristalin, çatlaksız ve gözeneksiz biriktirmek için bazı teknikler araştırılmaktadır. Plazma sprey ile biriktirilmiş müllit kaplamalar monolitik SiC ve SiC/SiC kompozitleri üzerine sıcak korozyon koruyucu olarak biriktirilmişlerdir [33]. Geleneksel plazma sprey ile yapılan kaplamalarda büyük bir kısım amorf faz oluştuğu gözlemlenmiştir. 1100 °C de yapılan ısıtma ile bu fazlar kristalize olurlar ancak dönüşüm sırasında hacimsel büzölmeler ile ayrılmalar ve aşırı çatlaklar ortaya çıkmaktadır. Bu problem altlığın ısıtılması ile amorf fazların oluşmasını elimine ederek çözülmüşse de hala yeni malzeme arayışları devam etmektedir[33]. Günümüzün çevresel bariyer kaplamaları plazma sprey tekniği ile

biriktirilmektedir ve müllit yapısı içeren çok katmanlı çok fazlı yapılar ile ve düşük silika aktiviteli baryum alüminyum stronsiyum silikat alüminyum yapılarını içeren sistemlerdir [33].

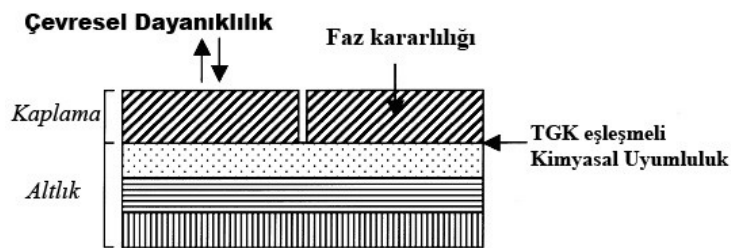
Müllit ve müllit/refrakter oksit ( $ZrO_2 - Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ , vb.) ile çift katmanlı yapılar SiC ve  $Si_3N_4$  çevresel etkilerden korumak amacı ile ilk olarak 1980 yılında kaplama malzemesi olarak silisyum esaslı seramiklerin üstüne biriktirilmişlerdir. 90lı yılların başlarında kristalin müllit kaplama çatlak direncini önemli ölçüde artırılarak tekrar kaplama olarak biriktirilmişlerdir. Daha sonraları su buharına karşı dirençlerinin artırılması için yitriya stabilize edilmiş zirkonya ile kristalin müllit kaplama ilk nesil çevresel bariyer kaplama olarak denemiştir. Yitriya katkılı zirkonya mantıklı bir seçim olarak göze çarpmıştır çünkü metal altlıklar üzerinde gayet verimli olarak kullanılmaktaydılar. İlk nesil ÇBK lar yaklaşık  $1300^{\circ}C$  de yüz saatlik çalışma şartları altında koruma sağlamıştır ancak su buharı Si esaslı althğa nüfuz etmekte ve kaplama ayrılmasına yol açmıştır. İkinci nesil ÇBKlar NASA High Speed Research Propulsion Materials programı dâhilinde geliştirilmiştir [33]. Yeni nesil ÇBKlar silikon bağ tabakası müllit yâda müllit+BSAS orta tabakası ve BSAS üst tabaka olacak biçimde üç katmandan oluşmaktadır. Çevresel bariyer kaplamaların yıllara göre değişimi Şekil 3.7'de verilmiştir. Tüm katmanlar modifiye plazma sprey metodu ile oluşturulmuşlardır [33]. SiC/SiC seramik matrisli kompozit malzemeye bu çevresel bariyer kaplama katmanları uygulanmalarının ardından yaklaşık  $1250^{\circ}C$  de 24000 saat hiçbir hasara uğramadan kullanılmıştır. ÇBK araştırmaları hala NASA Glenn araştırma merkezinde devam etmektedir ve araştırmalarının hedefi ise  $1482^{\circ}C$  ( $2700^{\circ}F$ ) yüzey sıcaklığında 1000 saat aşacak dayanımla  $167^{\circ}C$  düşüş sağlayacak kaplama geliştirmektir.



Şekil 3.7 Müllit bazlı Çevresel Bariyer Kaplamaların gelişimi [33]

### 3.3. Çevresel Bariyer Kaplamalarda Beklenen Özellikler

Kaplama malzemesi seçiminde dikkat edilmesi gereken hususlar Şekil 3.8'de şematik olarak gösterilmiştir. Kaplama malzemesinde dikkat edilmesi gereken ilk husus kaplama saldırgan çevre şartlarına karşı dayanıklılığıdır ve düşük oksijen geçirgenliği olmalıdır. İkinci olarak altlık ile termal genleşme katsayısı benzer olmalıdır. Üçüncü olarak ısınma şartları altında kaplama fazı kararlı kalmalıdır. Faz dönüşümleri tipik olarak hacim değişimleri ile beraber gelir ve kaplama dağılmasına sebep açar. Dördüncü olarak kaplama malzemesi altlık ile kaplama bozulmasına sebep olacak şekilde kimyasal reaksiyona girmemelidir.



Şekil 3. 8 ÇBK'nın sağlaması gereken özellikler ve bölgeler [33]

### 3.4. Günümüzde Kullanılan Çevresel Bariyer Kaplamalar

Karbon fiberleri ile güçlendirilmiş silisyum karbür kompozitleri, hafif yapılı bileşenler olarak yüksek sıcaklıklarda kullanımları için ümit verici malzeme oldukları için yüksek sıcaklıkta çalışan motorların yapı bileşenleri olarak

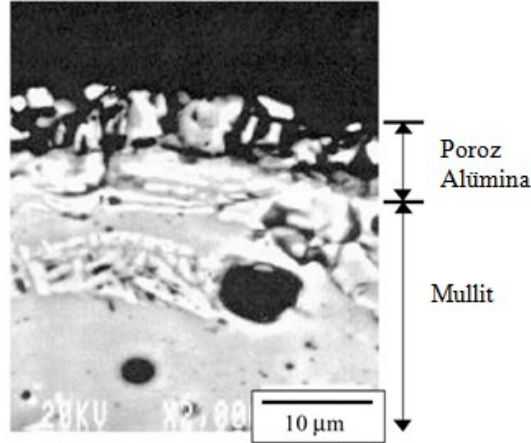
değerlendirilmesi için göz önüne alınılmaktadırlar. Üstelik bu malzemeler SiC den daha düşük kırılma kırılma göstermektedirler. C/SiC kompozitleri üzerine birçok iyileştirme/geliştirme bulunmuştur ancak tüm karbon esaslı seramiklerde olduğu gibi bu kompozitlerde 400°C gibi sıcaklıklarda önemli bozulmalar ortaya koymaktadır. Oksijenin çatlaklardan difüze olduğu yerlerde eş şekilli oksidasyon 800°C altlarında başlar. Eş şekilli olmayan oksidasyon koruyucu silika tabakasının 800° ile 1000°C arasında SiC üzerinde oluşması ile başlar. Yüzey oksitlenme sıcaklığı 1100°C yukarılarındadır [34]. C/SiC kompozitleri su buharının bulunduğu ortamlarda çok hassastırlar. Böylesi ortamlarda SiC den oksitlenerek oluşan silika tabakası su buharı tarafından bozulmaya uğrar ve kararsız bir durum ortaya çıkarır. Yüksek sıcaklık uygulamaları için, su buharı C/SiC kompozit malzemesi için agresif bir hal alır. Koruyucu bir tabaka daha doğru bir tabirle çevresel bariyer kaplamalar zorunlu hale gelmektedir. Hâlâ çevresel bariyer kaplamalar birden çok katmanlar halinde üretilmektedir. Tekil bir tabaka gerekli tüm ihtiyaçları karşılayamamaktadır. Bu tür sistemlerde ihtiyaç duyulan özellikler erozyondan korunma, oksijen bariyeri, su buharı bariyeri şeklindedir. Ayrıca kaplama mutlaka spesifik mekanik ve kimyasal özellikler göstermelidirler ki koruyucu tabaka olarak görev yapabilsinler. Çevresel bariyer kaplama olarak üretilecek bir kaplama malzemesi mutlaka termal genişleme katsayısı temelinde altlık ile uyumlu olmalıdır. Bir uyumsuzluk olması durumunda söz konusu malzeme iç gerilmelere sebep vererek çatlamlara açmaktadır. Özellikle C/SiC-ÇBK sisteminde herhangi potansiyel bir çatlak oksijen geçişinde öncülük edecektir ki bundan kesinlikle kaçınılmalıdır. Çevresel bariyer kaplamalarda kullanılmak üzere uygun malzeme arayışlarında mullit literatürde çok baskın bir yere sahiptir [33, 35, 36].

### 3.4.1. Mullit kaplamalar

Su buharında mullit esaslı kaplama sistemlerinde kararlılık için anahtar durumlar,

- a) Mullitin kalınlık boyuna çatlakları ve çatlak yoğunları
- b) Mullit ve Silisyum esaslı altlıklar arasında ki zayıf bağlanma;
- c) Yüzey kirliliği konularını içerir [37].

Mullit kalınlığı boyunca çatlakların oluşumunun tabaka içerisinde meydana gelen gerilimlerden ortaya çıktığı düşünülmektedir [37]. Boyuna çatlaklar su buharının altlığı oksitlemesi için uygun yollar sağlarlar. Su buharı içeren atmosferde yüksek basınç altında mullitte meydana gelen silisyum resesyonu Şekil 3.9'da verilmektedir.



Şekil 3. 9 Yüksek basınç altında mullitte meydana gelen silisyum resesyonu

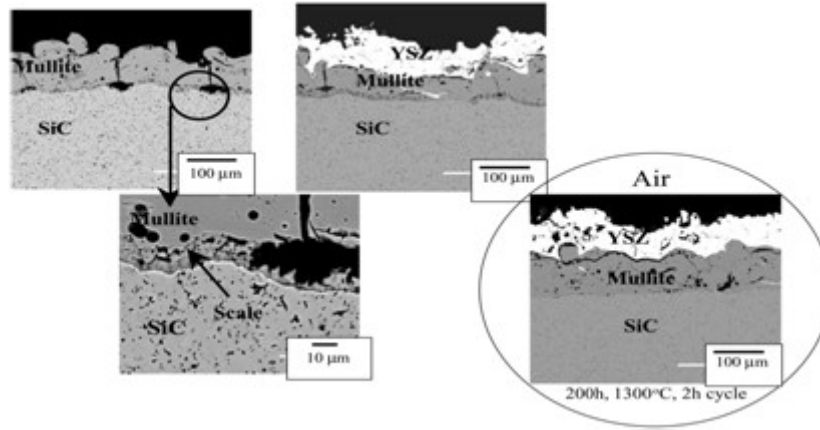
İkinci bir fazın varlığı, kalıntı amorf mullit ve alümina gibi, mullit içerisinde hacimsel büzülmeler meydana getirir ki bu durumda da kaplama içerisinde stres oluşumuna sebep verir. Birtakım difüzyon deneylerine bağlı olarak denilebilir ki Mullit SiC ile iyi bir kimyasal bağ oluşumu sağlamaz [33]. Bu yüzden mullit /SiC bağlanması temelde mekanik bağlanma ile gerçekleşir. Yüzeydeki kirlilik kaplamanın fiziksel olarak kalkmasına ve dayanımını düşürebilmektedir. Özellikle silika oluşumuna silika tabakasının yavaş büyümesi viskozitesini ve porozitesini etkilemektedir [38]. Mullitin çatlak direnci kaplamanın fiziksel özelliklerini geliştirerek ya da, çatlakları tıkayacak çatlak dirençli overlay kaplama ile geliştirmesi mümkündür [37].

### 3.4.2. Mullit / Zirkonya ÇBK

YSZ overlay kaplama mullitteki çatlakları doldurma hususunda başarısız olmuşlardır. Yapılan çalışmalara dair kaplama kesit mikroyapısı şekil 3.10'da verilmektedir. Termal çevrimler sırasında YSZ kaplaması da termal genleşme katsayısının uyumsuzluğu neticesinde çatlaklar oluşturur. Bu üst katmanın oksijen geçirgenlik değeri çok önemli bir özellik değildir zira bu vazife alt taraftaki mullit

tarafından yerine getirilebilir. Ancak erozyon koruması ile su buharı bariyeri ve termal stres oluşumunu engellemek için termal genişleme katsayısı farklılıklarından kaçınmak için en uygun üst katman malzemesi yitrium silikat ile baryum alüminyum silikattır [33, 39, 40]. Bu her iki malzemede termal genişleme katsayısı ile ilgili istenmeyen karakteristik özelliklere sahiptirler. (termal genişleme katsayısındaki anizotropi/farklı fazlarda farklı termal genişleme katsayısı). Bu durum ise mikroçatlak oluşturmaya eğilim göstermelerine sebep olmaktadır.

Mullit yeterli termal çevrim davranışı gösterdiğinden ve literatürde ÇBK malzemesi olarak araştırmalarda iyi bir avantaja sahiptir. Şimdiki çalışmada ilk katman olarak tercih edilmiştir. Çatlaksız mullitin nasıl püskürtüleceğine dair birkaç patent bulunmaktadır [31]. Atmosferik plazma sprej ile altlığın ısıtılması bu işlemlerin temelinde yatmaktadır.



Şekil 3. 10 Zirkonya üst katman kaplamasının üretim sonrası ve termal çevrim sonucunda ortaya çıkan mikroyapıları

### 3.4.3. Zirkon ( $ZrSiO_4$ )

Tüm silikat gruplarından sadece  $ZrSiO_4$  ün yada doğal zirkon kumunun püskürtüldüğü sıklıkla rapor edilmiştir. Zirkon düşük termal genişleme katsayısı ve ( $4.99 \times 10^{-6}$ , 300-1700 K) ve yüksek termal iletim katsayısına sahiptir. ( $3.46 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , 365–1810 K). Kısmen düşük sıcaklıklarda kimyasal olarak çok karardır. Konsantre hidroflorik asit haricinde zirkon diğer asitler tarafından yıkıma uğramaz. Ancak artan sıcaklıklarda bazik malzemeler tarafından yıkıma uğrarlar. Zirkon kesin

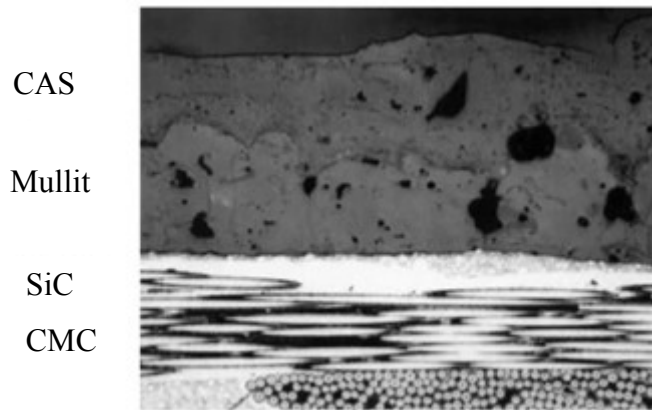


bir erime noktasına sahip değildir çünkü bu sıcaklığa gelmeden bileşenlerine ayrılır. Termal bozulma 1676°C ortaya çıkmaktadır. Hatta bu bozulma saflığa bağlı olarak 1225°C de ortaya çıkabilmektedir. Plazma sprey süresince, zirkon anlık olarak bozulur ve kaplama kristalin  $ZrO_2$  ve amorf  $SiO_2$  den oluşmaktadır. Dizel motorlarında termal bariyer kaplama olarak zirkon kullanıldığında ayrılmış  $SiO_2$ ,  $SiO$  ve  $Si(OH)_2$  buharlaşmasından ötürü problemlere sebep olabilmektedir [41].

Isıl bariyer etkisi kaplamadaki  $ZrO_2$  fazından kaynaklandığı düşünülmektedir [42]. Bazı diğer silikatlara nazaran gayet ucuzdurlar ve potansiyel termal bariyer kaplama için uygundurlar. Garnet almanitler  $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$  ve garnet pyrope  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ , garnet andradit-grossular  $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ , bazalt (cam) bu silikatlara örnek verilebilir. Oksit kompozit kaplamalar  $2CaO.SiO_2$  10 dan 30 ağırlık% ve  $CaO.ZrO_2$ - ileri derece termal şok direnci ve sıcak korozyon direnci göstermektedirler [43].

#### 3.4.4. Kalsiyum alümina silikat (CAS)

Kalsiyum alümina silikat sistemi, ağırlıkça % 40  $Al_2O_3$ , % 36  $SiO_2$ , ve %24  $CaO$  kimyasalı baz alınarak araştırılmaktadır.  $CaO$  sitokiometrik olmayan kalsiyum aluminasilikat (ns-CAS) olarak refere edilebilir. anortite kıyasla daha az silika içeren bir yapıdır. Bu bileşim anortitin buhar içinde ki dayanaksızlığı göz önüne alınarak tercih edilmişlerdir. Şekil 3.11. kalsiyum alümina silikat ve mullit kaplamanın görüntüsünü vermektedir.



Şekil 3. 11 Bir CAS/Mullit kaplamanın görüntüsü

### 3.4.5. Yttrium silikat

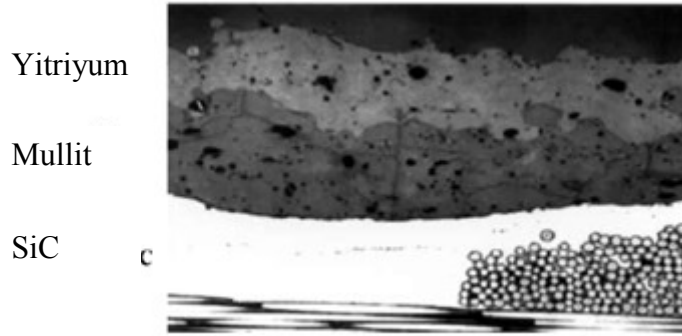
Son zamanlarda deneysel çalışmalar,  $Y_2SiO_7$ ,  $Y_2SiO_5$ , ayrıca  $Lu_2Si_2O_7$  siisyum esaslı seramikler için çevresel bariyer kaplama katmanı olabilecekleri kanıtlanmıştır [8 ,44, 45].

$Y_2SiO_5$  önemli bir lazer kristalidir ve 1963den beri kimyasal yöntemlerle sentezlenmektedir [47]. En önemli araştırma aktiviteleri nadir toprak elementleri ( $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ , etc.) ile dop edilmiş mavi fosfor olarak kullanılan  $Y_2SiO_5$  kristaline yada doyuralabilir “Q-Switch lazer”i olarak  $Cr^{+4}$  dop edilmiş  $Y_2SiO_5$  üzerine ilişkilendirilmiştir [46].  $SiO_2$ - $Y_2O_3$ - $Si_3N_4$  faz diyagramında önemli bir faz olarak sıklıkla sinterlenmiş  $Si_3N_4$  ile  $Y_2O_3$  yada  $Y_2O_3+SiO_2$  tane sınırlarında sintere yardımcı çökelti fazı olarak tanımlanır ve  $Y_2SiO_5$ ,  $Si_3N_4$ 'ün yüksek sıcaklık özelliklerini iyileştirdiği onaylanmıştır [47].  $Y_2SiO_5$  ergime noktası  $1950^{\circ}C$ 'ye kadar potansiyel yüksek sıcaklık uygulamalarında yapı elemanı olarak kullanılabilir olduğunu garanti etmektedir. Ancak dop edilmiş  $Y_2SiO_5$  in spektropik çalışmalar temel olarak kristalin kendi özellikleri üzerinde gerçekleştirilmektedir.

$Y_2SiO_5$  geniş çaplı bir dikat çekmektedir ve büyük sayıda ki çalışmaları da kaplama uygulamaları üzerine yoğunlaşmıştır [48]. İlk olarak  $Y_2SiO_5$  düşük oksijen geçirgenliğine geniş sıcaklık skalasında sahiptir. Ogura [49] ve arkadaşları tarafından bildirildiği üzere oksijen geçirme sabiti  $1700^{\circ}C$  de  $10^{-10}kg/(ms)$  olduğu bildirilmiştir. İkinci olarak termal genişleme katsayısı ile silisyum esaslı seramikler ve C/C kompozitleri gibi oksit olmayan seramikler ile gayet iyi uyuşmaktadır. Özellikle  $Y_2Si_2O_7$  ile birleşim karışımı bu değerleri daha iyi vermektedir [49].

Yitriyum silikat sistemi farklı birkaç yitriya-silika birleşiminden oluşur. Termal genişleme silika oluşumuna duyarlıdır. Yüksek silika içeriği düşük genişleme sonucu verir. Yttrium silikat bileşiğinin gaz davranışı 250 termal çevrim ve 500 saat  $1200^{\circ}C$  maruz kalma süresi altında SiC e göre daha kararlı sonuçlar vermiştir. Şekil 3.12'de

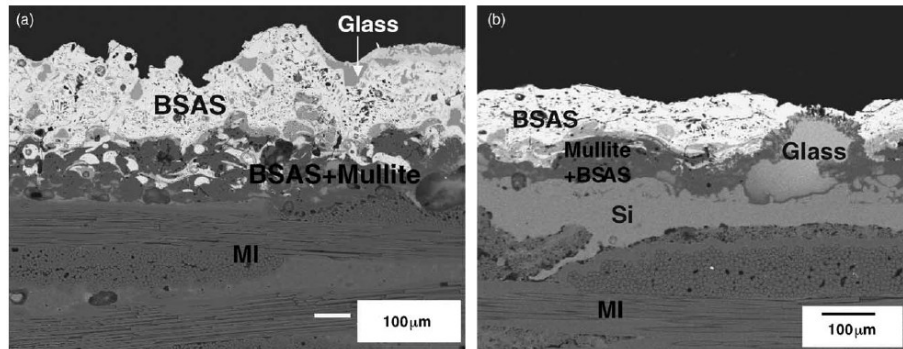
kesit görüntüsü verilen bu sistemin SiC üzerine termal sprej metodu ile korumayı sağlamak amacı ile yapılmıştır [50].



Şekil 3.12 Silisyum karbür üzerine yapılmış bir mullit/yttriyum silikat kaplamasını kesit görüntüsü

### 3.4.6. Baryum stronsiyum alümina silikat

Baryum Stronsiyum Alümina silikat sistemi (BSAS) yüksek sıcaklık ve 1150°C monoklinik faza dönüşen hegzagonal faz göstermektedir. Hexacelsian fazın termal genişleme katsayısı yaklaşık olarak 1200°C civarlarında 8–9 ppm/°C dir. Celsius fazı ise oda sıcaklığından 1200°C civarlarına kadar 5.4 ppm/°C civarlarındadır. BSAS bileşiğinin kimyasal kompozisyonu  $0.75\text{BaO}.0.25\text{SrO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$  olması gerekir BSAS üst katmanın bir silisyum bağ tabaksı üzerine kaplaması Şekil 5.9’da görülmektedir. BSAS sistemlerinin diğer bir dayanıklılık konusu ise BSAS ile silika arasında Si bağ tabaksında oksidasyon ile kimyasal reaksiyon meydana getirmesidir. BSAS – Silika reaksiyonu ile meydana gelen düşük ergime noktalı cam ÇBK’da bozulma ve erken servis dışı kalmasına sebep olmaktadır [51].



Şekil 3.13 BSAS kaplamanın kesit görüntüsü ve çalışma sırasında ortaya çıkan camsı oluşumlar

### 3.4.7. Nadir toprak elementleri çalışmaları

NASA tarafından yapılan çalışmalar BSAS sisteminde üst katman BSAS yerini alacak yeni bir bileşen aramaya yönelmiştir ve bazı nadir toprak elementleri düşük termal genişleme katsayılı nedeni ile ilgi çekici ÇBK olarak kullanım potansiyellerinin araştırılmasına sevk etmiştir. Tablo 3. 1 bu araştırmalar ile nadir toprak elementlerinden düşük termal genişleme katsayısına sahip elementleri listelemektedir. Y, Tm, Er, Ho, elementlerinin disilikatları birkaç polimorfik yapıya sahip iken  $\text{Lu}_2\text{SiO}_7$  bileşiği polimorfu yoktur. Polimorfu olan ve termal genişleme katsayısı yüksek olan elementler kaplama malzemesi olarak arzulanan malzemeler değildir. Lee ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptıkları çalışmada [33] Nadir toprak elementlerinin ( $\text{Yb}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Sc}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$ ) kaplamalarının BSAS sisteminden daha iyi olduklarını göstermişlerdir.

Tablo 3.1 ÇBK olarak kullanımı ön görülen nadir toprak elementlerinin TGK'ları

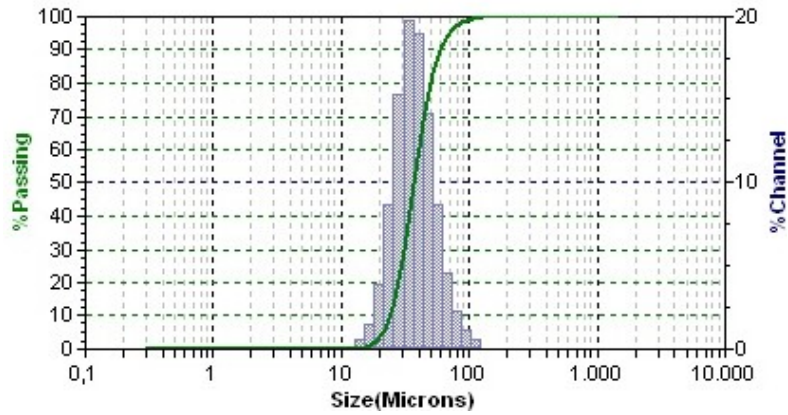
Malzeme	Ortalama TGK ( $\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$ )
$\text{Y}_2\text{SiO}_5$	5-6
$\text{Er}_2\text{SiO}_5$	5-7
$\text{Yb}_2\text{SiO}_5$	3.5-4.5
$\text{Lu}_2\text{SiO}_5$	TBDa
$\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{Sc}_2\text{O}_3$	5-6
$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	TBDa
Mullit	5-6
BSAS (monoklinik celsian)	4-5
BSAS (hexagonal celsian)	7-8
Si	3.5-4.5
SiC, SiC/SiC	4.5-5.5
$\text{Si}_3\text{N}_4$	3-4

## **BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

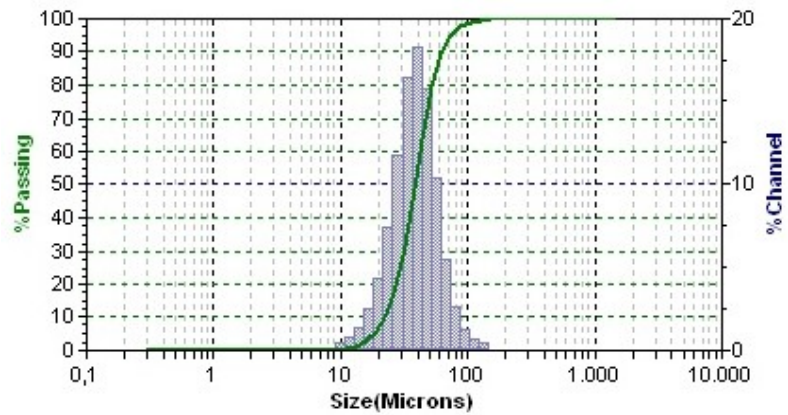
Bu çalışma içerisinde iki değişik kaplama tozu üç değişik altlık ve üç değişik kaplama sistemi kullanılmıştır. Değişik altlıklar ve sistemlerin kullanması çevresel bariyer kaplamaların üretim koşullarının iyileştirilmesi amaçlanırken değişik kaplama tozu kullanılması ile de literatürde sıklıkla çalışılan iki kaplamanın incelenmesi amaçlanmıştır. Kaplama tozları için mullit ve zirkon ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  ve  $ZrSiO_4$ ), altlık malzemesi olarak paslanmaz çelik, karbon/karbon + SiC ve karbon/karbon kompoziti kullanılmıştır. Kaplama sistemi olarak 80 kW gücünde MultiCoat sisteminde bulunan Triplex Pro 200 ve F4 Torch ile robot kullanılarak Manuel sistem olan ve 3MB tabancası bulunduran 40 kW gücüne sahip diğer sistem kullanılmıştır.

### **4.1. Kaplama İçin Kullanılan Tozlar**

Çevresel bariyer kaplamaların üretiminde iki farklı toz mullit ve zirkon ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  ve  $ZrSiO_4$ ) kullanılmıştır. Toz üreticisi firmanın katalog bilgilerine göre tozların boyut dağılım aralığı  $-45+20 \mu m$ 'dir. Kaplama uygulamalarında kullanılan tozlara tane boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Tozların boyut değişimleri Şekil 4.1'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Toz boyut dağılımı kaplama tozlarının homojen ergitilmesi açısından önemlidir. Toz boyutunda, ortalama tane boyutu ( $d_{50}$ ) değeri mullit için  $37,10 \mu m$ , zirkon için ise ( $d_{50}$ )  $38,74 \mu m$  olarak ölçülmüştür. Tozlar kaplama prosesinde ergitmeye ve kaplamaya elverişlidir.



(a) Mullit

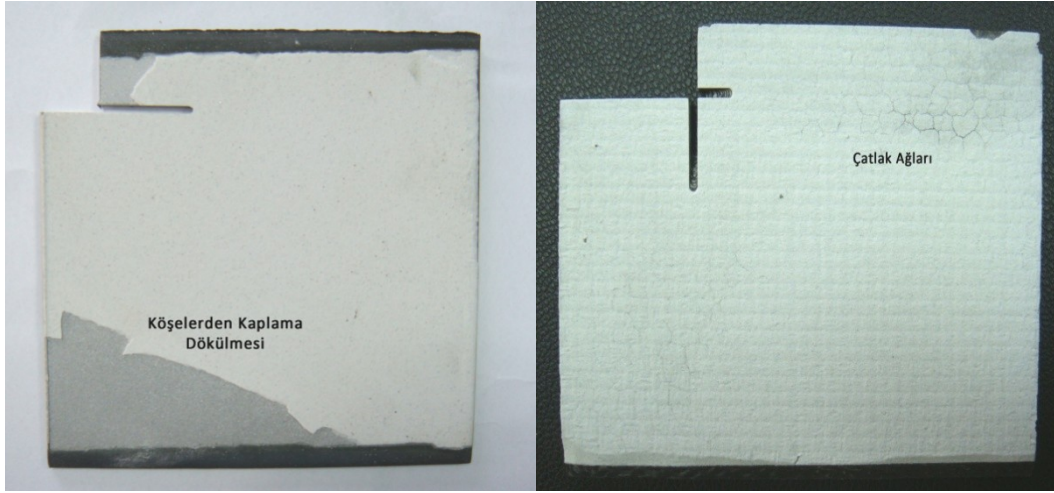


(b) Zirkon

Şekil 4.1 Kullanılan Tozların boyut-dağılım analiz sonuçları a)mullit b) zirkon

#### 4.2. Kaplama Altlık Malzemesi

Çalışmanın planlamasına uygun olarak öncelikle paslanmaz çelik esaslı altlık (SS) üzerine yapılan mullit ve zirkon kaplamalarının üretimi gerçekleştirilmiştir. Triplex ve F4 tabancası ile biriktirilme sağlanmasına rağmen altlığın ısınması sonucu kaplamalar prostenen hemen sonra küçük parçalar halinde kendiliğinden ayrılmıştır. 3MB ile yapılan kaplamada ise böyle bir sorunla karşılaşılmamıştır. Altlık olarak C/C kompozitinin seçimiyle kaplama altlık yüzeyinde daha iyi bir yapışma elde edilmiştir. Kaplama uygulamasında çelik altlık kumlanmış, C/C ise herhangi bir ön işleme tabi tutulmamıştır. Kaplama uygulaması, oda sıcaklığında olup kaplanmış numunelerin makro görüntüsü Şekil 4.2'de verilmiştir. Kaplama sonrası herhangi bir yüzey sonlama işlemi (zımparalama, parlatma, tıkama) uygulanmamış olup numuneler doğrudan karakterizasyon işlemlerinde kullanılmıştır.



Şekil 4.2 Mullit ile yüzeyi kaplanan altlık malzemeleri a) Paslanmaz çelik b) C/C kompoziti

### 4.3. Plazma Kaplama Prosedürü

Kaplamaların üretilmesinde Multicoat kaplama ünitesinde (Şekil 4.3) bulunan Triplex PRO 200 ve F4 Torch kaplama tabancaları kullanılmıştır. Söz konusu üniteye kaplama tabancasında 80 kW'lık güçle plazma üretmek mümkün olup, beslenen plazma gaz (Ar) debisi dakikada 200 normal litredir (NLPM). Üretimde kullanılan tabanca Triplex Pro 200 model olup tabancanın manipülasyonu robot kullanılarak sağlanmıştır. Numune yüzeylerinde X ve Y eksenlerinde tarama yapılarak kaplamalar üretilmiştir. Kaplama kalınlık dağılımı, söz konusu sistem yardımıyla homojen olarak elde edilmiştir. 3MB ile üretim manuel olduğundan homojen kaplama kalınlığı kısmen sağlanmıştır.



Şekil 4.3 Kaplama üretim sistemi

Bir diğer kıyas için manuel 3MB tabancası kullanılmıştır. Bu sistem 40 kW gücündedir. Sistem parametreleri Tablo 4.1 de verildiği gibidir.

Tablo 4.1 Kaplama üretim parametreleri

Parametreler	MCrAlY	Mullit	ZrSiO <sub>4</sub>
Akım (A)	550	520	650
Voltaj (V)	104	99.6	100
Helyum (NLPM)	10	4	15
Ar (NLPM)	50	50	80
Ar Taşıyıcı (NLPM)	7	2,5	3
Toz Besleme (g/dk)	50	40	50
Mikser Hızı (%)	25	30	30
Robot İlerleme Hızı (mm/s)	500	500	500
Hava Jetleri (bar)	2	3	3
Ön Isıtma	Yok	Yok	Yok
Altık Sıcaklığı (°C)	25-150	25-150	25-150
Paso Sayısı	2	10	10

Paslanmaz çelikler için kaplama yapılmadan önce kumlama yapılmıştır. Kumlama işleminden önce termal genleşme katsayılarının uyumsuzluğunu gidermek için bağ tabakası kaplandıktan sonra mullit ve zirkon kaplamaları üretilmiştir. Diğer altlıklar için kumlama yada herhangi bir bağ tabakası kullanılamamıştır çünkü termal genleşme katsayıları seramik esaslı altlıklar ile uyumludur. Bu şartlar altında üretilen kaplamalar, üretim sırasında kaplama püskürtülmesi durduruldu ve kaplama



kalınlıkları ultrasonic kalınlık ölçme cihazı ile ölçüldü ve ortalama 300 µm kalınlık olacak şekilde kaplama işlemi tamamlandı. Ölçüm sırasında 300 µm daha az kalınlık tespit edildiğinde kaplama kalınlığı tamamlanması için kaplamaya devam edilmiştir.

#### **4.4. Faz Analizleri ve XRD**

Kaplamaların X-ışını difraksiyonunda 25 keV ve Cu K $\alpha$  radyasyonu ( $\lambda$ :1.54Å) kullanılmıştır. Dedektörün tarama hızı 1°/dk olarak seçilmiş ve 10 ila 90° arasında numune yüzeyi taranmıştır.

#### **4.5. Mikroyapı İncelemeleri**

##### **4.5.1. Optik mikroskop incelemeleri**

Kaplanan numuneler mikroyapı incelemeleri için metalografik işlemlere tabi tutulmuştur. Çelik altlık üzerine yapılan kaplamalar sıcak sistem ile bakalit kalıba alınmıştır. Ancak C/C kompoziti yoğun boşluklar ve porozite içeriklerinden ötürü sıcak ve basınçlı sistemde kalıplama anında hasara uğramaması için reçine ile kalıplanmıştır. Kalıplanan numuneler 220-1200 numaralı SiC aşındırıcı ile su altında zımparalanmıştır. Bu işlemden sonra numuneler 1mm'lik elmas pasta kullanılarak mikro keçe kumaş üzerinde parlatıldı. Daha sonra su ile yıkanan numuneler yüzeyleri alkolle temizlenmiştir. Optik Zeiss Axio Imager optik mikroskop kullanılmıştır.

##### **4.5.2. Stereo mikroskop incelemesi**

Performans testleri sonrasında numunelerde meydana gelen hasarların incelemelerinde ZEISS marka SteREO Discovery model stereo mikroskop kullanılmıştır.

##### **4.5.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDS analizleri**

Kaplanan numunelerin SEM mikroyapı çalışmaları JEOL J5M-6060LV marka SEM mikroskobunda gerçekleştirilmiştir. EDS (energy dispersive spectroscopy) analizleri numunelerin kaplama bölgelerinde noktasal olarak lineer element analizleri ise çizgi boyunca gerçekleştirilmiştir.

#### 4.6. Termal Analiz

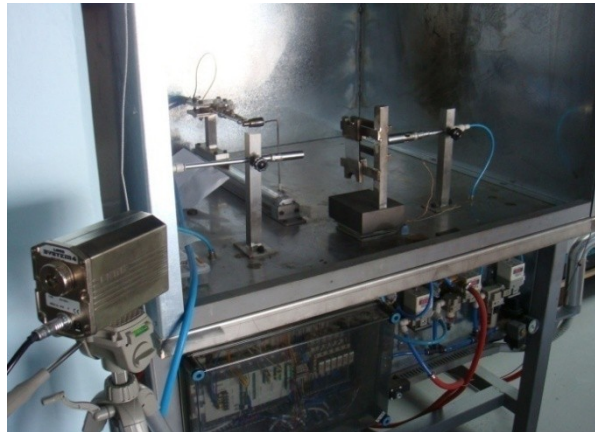
Kaplamalarda üretim sırasında oluşan parçalanmalar ve hızlı soğuma neticesinde ortaya çıkan amorf fazların varlığının tespiti için Universal V4.2E TA Instruments termal analiz cihazı kullanılarak  $5^{\circ}\text{C} / \text{dk}$  ısıtma hızında argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

#### 4.7. Performans Testleri

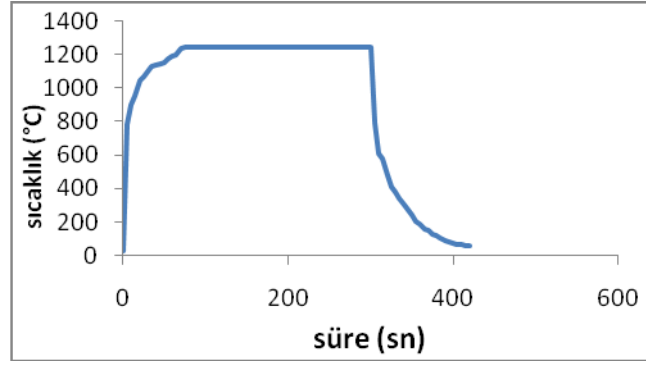
Üretilen kaplamaların performans testleri gerçekleştirilmiştir. Söz konusu bu testler SAU-TESLAB'DA yer alan cihazlar ile gerçekleştirilmiştir. Numunelere termal şok su buharı altında fırın testleri gerçekleştirilmiştir. Ancak kimi numuneler deney sırasında aşırı hasarlar göstermişlerdir ve ileri karakterizasyonlar bunlara uygulanamamıştır.

##### 4.7.1 Termal şok testleri

Üretilen kaplamalar, kullanım alanları için en büyük önemi sağlayan termal şok özelliklerini test etmek için üniversitemiz bünyesinde bulunan şekil 4.4'te görülen şok test düzeneği ile 5 dakika brülör ile ısıtma ve 2 dakika basınçlı hava ile soğutma ile gerçekleştirilmiştir. Numunede meydana gelen ısınma ve soğuma süreleri ve oluşan sıcaklık değerleri LAND marka pirometre ile numunenin orta noktasına odaklanarak gerçekleştirilmiştir. Deney anında ki sıcaklık değerleri 10sn de bir gözlemlenerek belirlenmiştir ve Şekil 4.5'deki grafikte belirtildiği gibi bir çevrim elde edilmiştir.



Şekil 4. 4 Termal şok test düzeneği



Şekil 4. 5 Termal şok sırasında meydana gelen sıcaklık - zaman grafiği

#### 4.7.2. Su buharı altında fırın testleri

Çevresel bariyer kaplamalar için ilk sırada önem arz eden su buharı altında dayanıklılık ve kararlılık testler 1300°C de 1.4 ml/dk su buharı akışı altında 5-50-100 saatler için gerçekleştirilmiştir. Ancak bazı aksaklıklardan ötürü sadece 5 ve 50 saat için numeler SEM ile karakterize edilebilmişlerdir. Daha önceden oluşacak reaksiyonlardan kaçmak için fırın 1300 ulaştığında su buharı verilmiştir. Su buharı kaynağı olarak fırın dışında bulunan bir ısıtıcı ile suyun kaynama ile buharlaşması sağlanmıştır. Bu buhar ise hortum kanalı ile sızdırmazlık elemanları ile beraber fırına verilmiştir. Deney düzeneği Şekil 4.6'da görülmektedir.



Şekil 4. 6 Su buharı test düzeneği

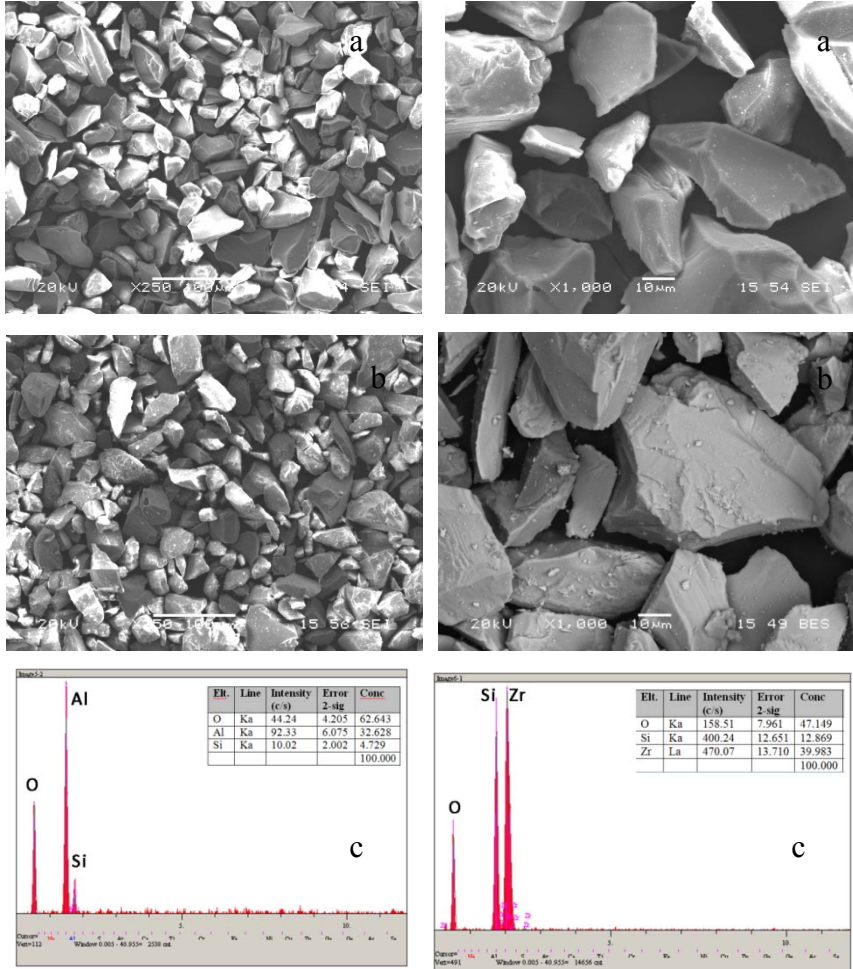
#### **4.7. Mikro Sertlik Ölçümleri**

Kaplamaların fırın testleri sonrası kesitten mikrosertlik değerleri Struers Duramin A300 cihazı ile ölçülmüştür. ASM 1134 standardına göre alınan sertlik ölçümlerinde çatlaklar ortaya çıktığından ötürü ASM 334 standardına 100 gramda gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri her numune için on ölçüm alınmış en yüksek ve en düşük değerler çıkartıldıktan sonra 8 ölçümün ortalaması alınmıştır.

## BÖLÜM 5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

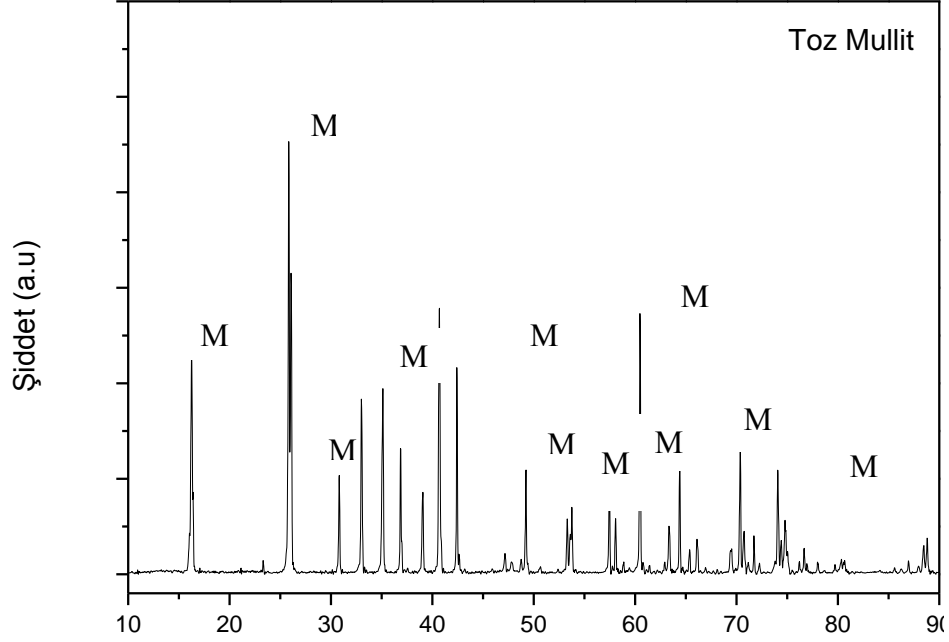
### 5.1. Kaplama İşleminde Kullanılan Tozların Karakterizasyonu

Şekil 5.1’de ise kaplama uygulamalarında kullanılan tozların elektron mikroskobu resimleri görülmektedir. Her iki toz türü keskin kenar ve köşeli bir morfolojiye sahiptir. Bu morfoloji, tozların ergitme+kırma yöntemine göre üretildiğini göstermektedir (Şekil. Tozların EDS analizlerinde mullit tozu için Al, O ve Si, zirkon tozu içinse Si, O ve Zr elementleri tespit edilmiştir (Şekil 5.1 c).



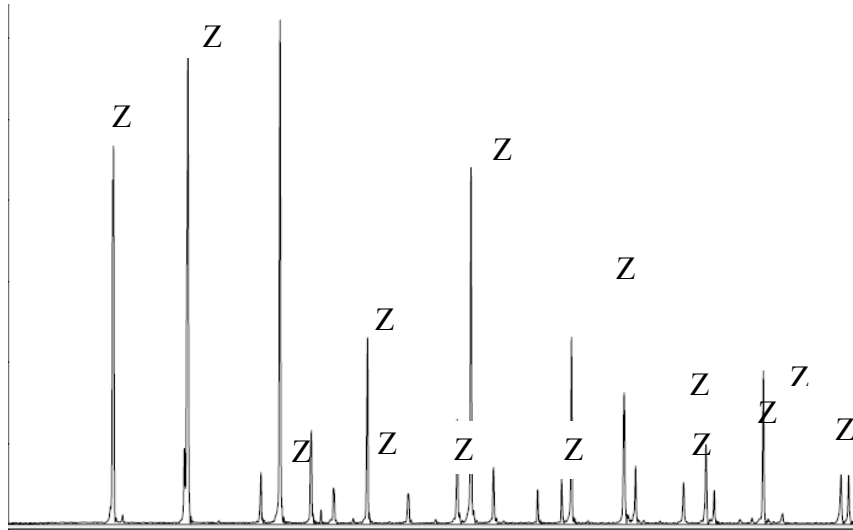
Şekil 5. 1 Mullit ve Zirkon tozlarını elektron a) Mullit tozlarının iki farklı büyümedeki SEM görüntüsü b)  $ZrSiO_4$  tozlarının iki farklı büyümedeki SEM görüntüsü c) EDS analizleri

Kaplama prosesi öncesi tozlara XRD analizi yapılmıştır. Analiz neticesinde tozların tamamen kristalin olduğu gözlenmiştir. Mullit için elde edilen XRD paterni grafik Şekil 5.2’de verilmektedir.



Şekil 5.2 Mullit Tozunun XRD paterni M: Mullit

Aynı işlem toz zirkon için de gerçekleştirilmiştir. Toz zirkonun XRD paterni Şekil 5.3’te verildiği gibidir.

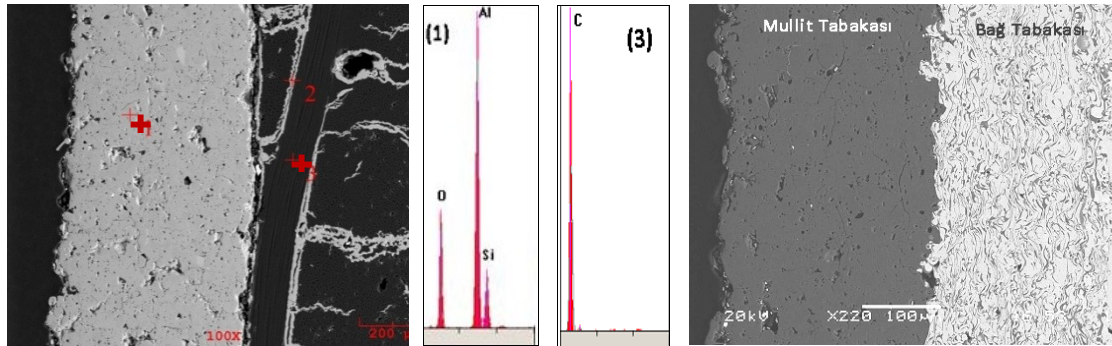


Şekil 5.3 Zirkon tozunun XRD paterni Z: Zirkon

## 5.1. Kaplamaların Karakterizasyonu

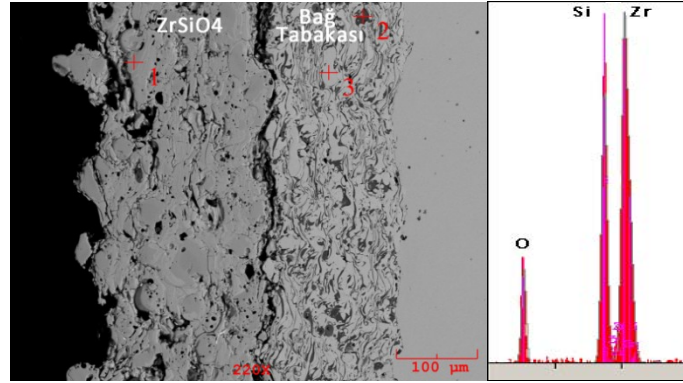
### 5.2.1. Kaplamaların SEM analizleri

Mullit tabakasının karbon kompoziti (C/C) ve NiCrAlY bağ tabakası uygulanmış paslanmaz çelik üzerine iyi bir adhezyonla tutunduğu görülmektedir. Kaplamanın EDX analizinde Al, Si ve oksijen elementleri, altlığın analizinde ise karbon dedekte edilmiştir. Kaplamanın kesitinde görülen küçük çukurcuklar porozite varlığını göstermektedir. Şekil 5.4'te mullit kaplamanın çeşitli altlıklar üzerinde SEM resimleri verilmiştir.



Şekil 5. 4 C/C Kompoziti ve paslanmaz çelik üzerine mullit kaplaması ve EDS analizi

Paslanmaz çelik altlık üzerine kaplanan  $ZrSiO_4$  kaplamasının elektron mikroskobu resminden kaplama tabakasının bağ tabakası (NiCrAlY) yüzeyinden ayrıldığı görülmüştür (Şekil 5.5).  $ZrSiO_4$  kaplaması heterojen bir karaktere sahiptir. Mikroyapı görüntüsünden kaplama tozlarının iyi bir şekilde erginmediği anlaşılmaktadır. Kaplamanın yüzey kalitesi oldukça düşük olup, kaplama üst yüzeyinde tam erginmeden kalan yarı ergimiş tozlar görülmektedir. Bağ tabakası ve paslanmaz çelik altlık yüzeyine tutunmada herhangi bir sorun görülmemektedir. Tabakanın EDX analizinde Zr, Si ve oksijen elementleri dedekte edilmiştir.



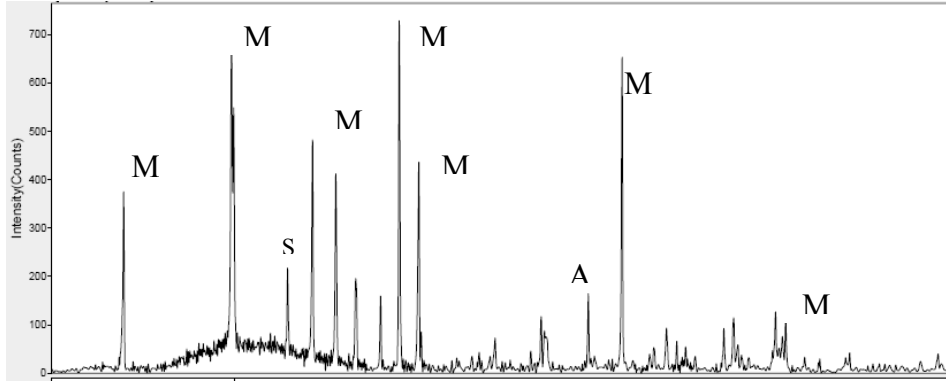
Şekil 5.5 Paslanmaz çelik üzerine uygulanmış ZrSiO<sub>4</sub> kaplamasının mikroyapısı ve EDX analizi

### 5.2.2. Kaplamaların XRD analizleri

Üretilen mullit kaplamasının üretiminde kullanılan tozların X-ışını difraksiyonu Şekil 4.3'te verilmiştir. Kaplamaların başlangıç malzemesi olarak kullanılan tozların tamamen kristalin ve mullit faz yapısı gösterdiği X-ışını difraksiyonu ile belirlenmiştir. Mullit tozundan üretilen kaplamanın faz analizinde mullitin fazının diğer türevlerinin pikleri görülmüştür. Ayrıca tamamen kristalin tozlardan üretilen kaplama amorf mullit fazı da içermektedir (Şekil 4.9). Bu durum, plazma spreyle üretilen kaplamaların çok ani soğuma hızının ( $10^6$  K/sn) bir sonucudur. Plazma spreyle üretilen kaplamaların karakteristik davranışı olarak meydana gelen çok hızlı soğuma sonucu atomların düzene girmesi için yeterli süre olmadığından camsı özellikte, düzensiz rastgele katılaşma sonucu, yapısı amorfudur.

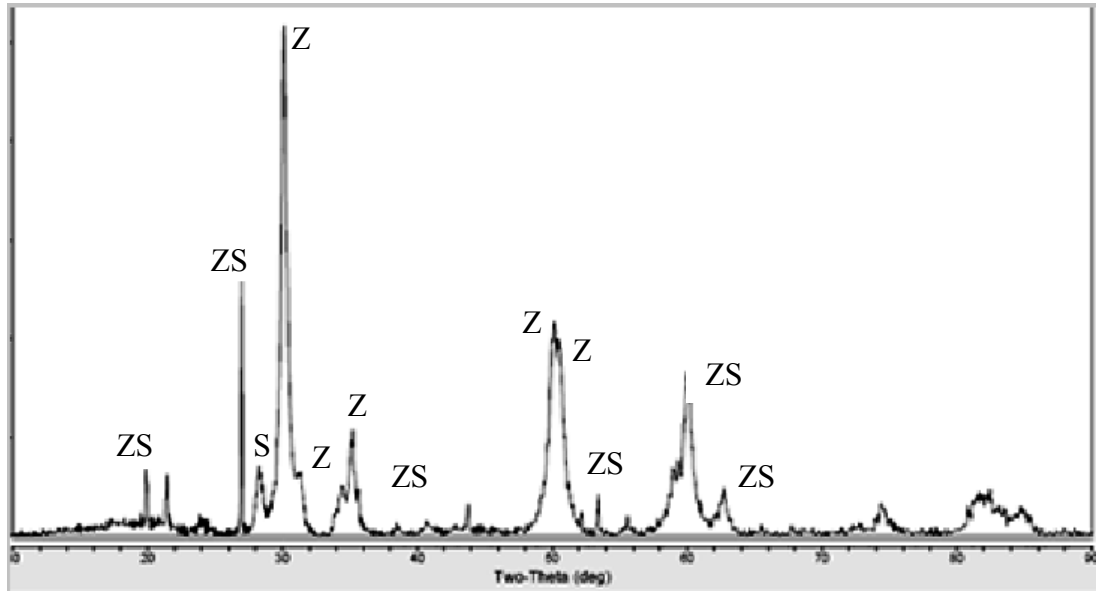
ZrSiO<sub>4</sub> X-ışını difraksiyonu Şekil 5.7'de görülmektedir. Kaplamalarda kullanılan toz zirkonun (ZrSiO<sub>4</sub>), %100 kristalin yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Üretilen kaplamaların faz analizinde ZrSiO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub> fazları bulunmuştur (Şekil 5.7).





Şekil 5.6 Kaplama sonrası mullitin XRD paterni, M : Mullit, S : Silika, A : Alümina

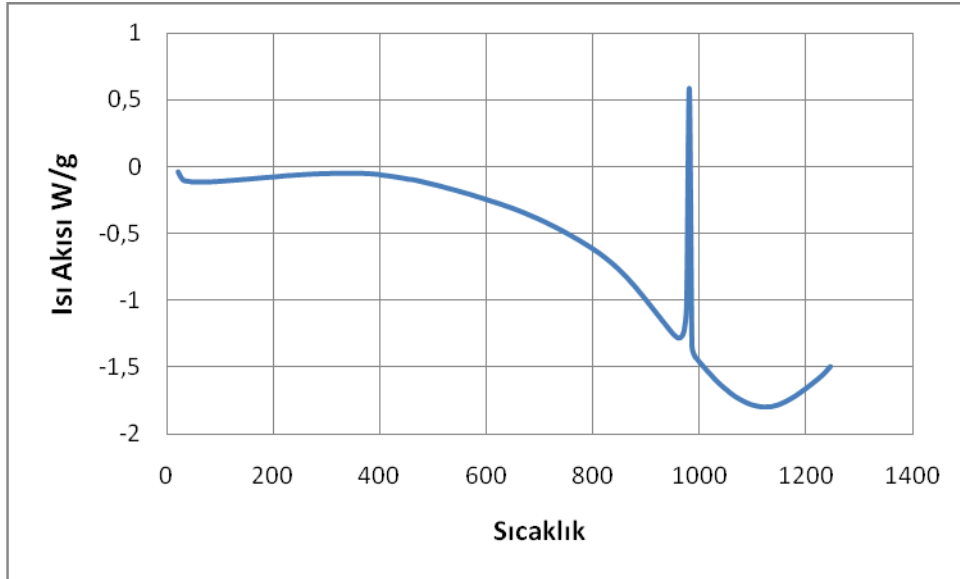
Zirkon  $ZrO_2-SiO_2$  diyagramında bulunan tek zirkonyum silikattır ve ortam sıcaklığından zirkonun  $ZrO_2$  ve  $SiO_2$ 'ye ayrıştığı  $1676^\circ C$ 'ye kadar iyi kimyasal kararlılığa sahiptir. Bu kararlılık malzemeye iyi bir korozyon direnci vermektedir. Düşük termal genleşme katsayısı termal şoklara çok dirençli olmasını sağlamaktadır Zirkon, Bölüm 3'te belirtildiği gibi  $1676^\circ C$ 'de  $ZrO_2$  ve  $SiO_2$  fazlarına ayrışabilmesine rağmen; XRD analiz sonucuna göre plazma kaplama prosesinde ulaşılan yüksek sıcaklıklara çıkmasına rağmen uzun sürmeye reaksiyon süreleri nedeni ile zirkonun tamamen parçalanmadığı tespit edilmiştir. Kaplamanın  $2\theta = 15-20^\circ$  arasında amorf yapısını çağrıştırmasına rağmen; difraksiyonda çok belirgin bir amorf faz varlığı görülmemiştir.



Şekil 5.7 Zirkonun kaplama sonrası XRD paterni Z: Zirkonya, ZS: Zirkon, S: Silika

### 5.2.3. Kaplamaların termal analizleri

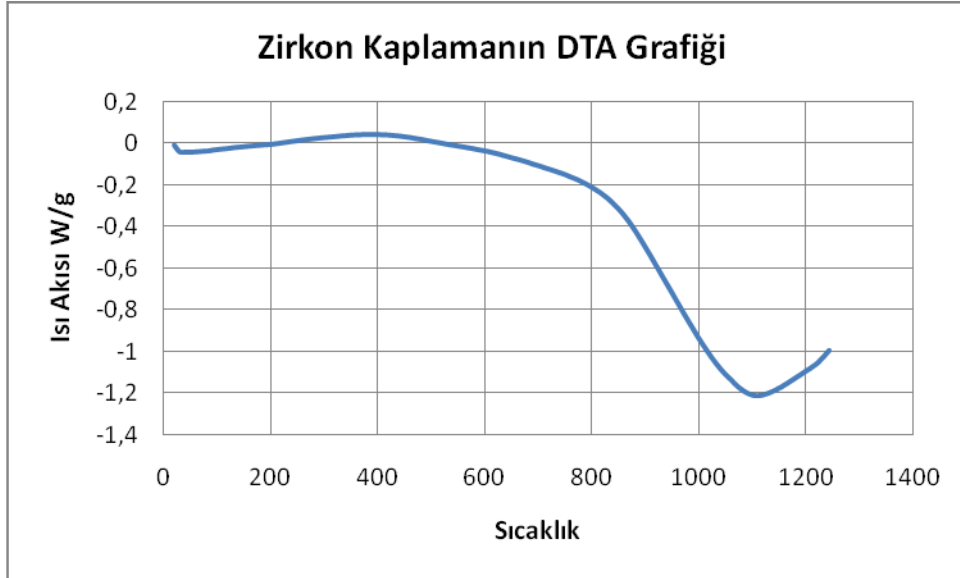
Kaplamalarda görülen bu amorf-kristalin faz dönümü sırasında yaklaşık %3.5 oranında hacimsel bir genişleme söz konusudur. Bu durum kaplama bünyesinde çatlak oluşumunu teşvik ettiğinden arzu edilmeyen bir durumdur. Mullit kaplama için elde edilen DTA eğrisi Şekil 5.8’de verilmektedir.



Şekil 5.8 Mullit Kaplamanın DTA eğrisi

Zirkon tozunun ve kaplamasının Şekil 5.7’de gösterilen XRD grafiğinde eser miktarda bir amorf faz varlığından şüphelenilmektedir. Bu durumun açıklığa kavuşması amacıyla yapılan DTA analizleri Şekil 5.9’da verilmiştir. Toz ve kaplamaların DTA analizinde %0.3 gibi bir ağırlık azalması gözlenmiştir. Bu durum tozların ve kaplamaların analiz öncesinde bekletilmesi nedeniyle nem almış olması olabilir.

Gerek toz ve gerekse kaplanmış durumdaki  $ZrSiO_4$  malzemesinin analizinde herhangi bir faz dönüşümü tespit edilmemiştir. Bu durum plazma spreyle üretilmiş kaplamaların kristalin bir faz yapısına sahip olduğunu göstermiştir. XRD analizlerinde elde edilen kristalin faz yapıları DTA ile desteklenmiş, toz ve kaplamada herhangi bir amorf yapı görülmemiştir.



Şekil 5.9 Zirkon kaplamanın Termal analiz eğrisi

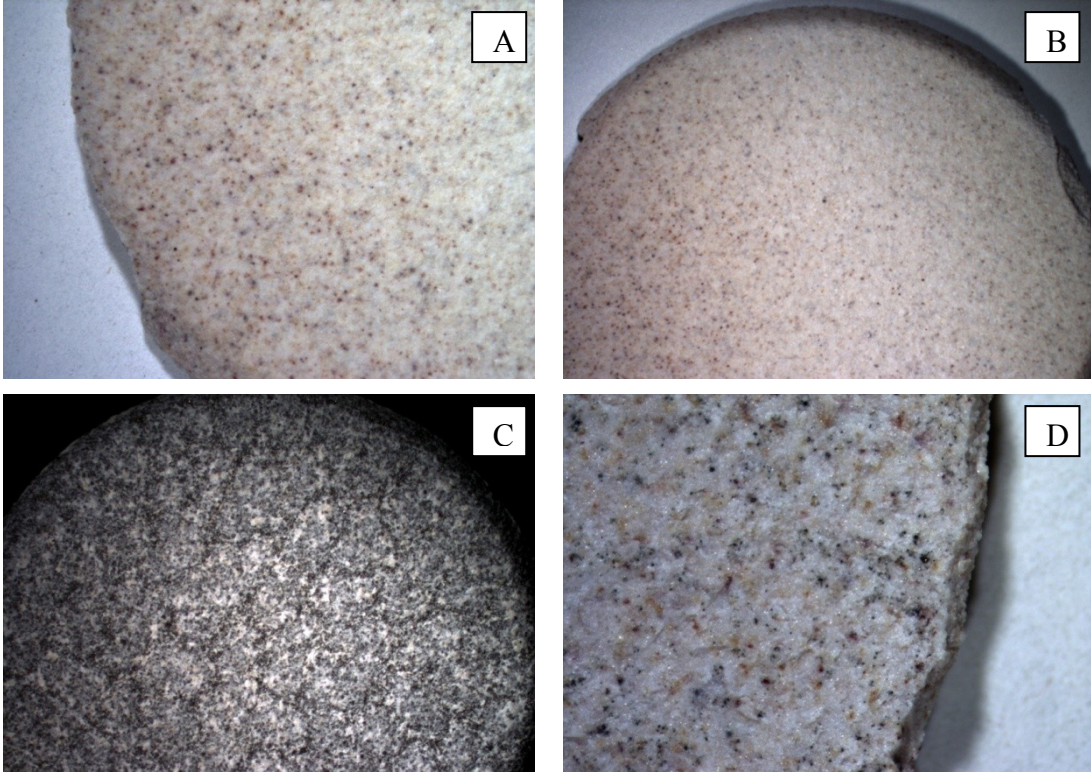
### 5.3. Performans Testleri

#### 5.3.1. Termal şok testleri

##### 5.3.1.1. Paslanmaz çelik sonuçları

1 inç çapında üretilen altlıklar üzerine yapılan kaplamalara uygulanan termal şok testi sonrası farklı sonuçlar vermişlerdir. Termal şok ile ortaya çıkan sorunların çoğunluğu kaplama sırasında ortaya çıkan hatadan kaynaklanmaktadır.

Zirkon için yapılan termal şok testlerinde aynı şartlarda F4 ile üretilen kaplamalar 5, 6, 45, 90 ve 95 çevrim sonunda hasar ortaya çıkarmışlardır. Hasarların tümü kaplama ile bağ tabakası ara yüzeyinde ortaya çıkmıştır. Kaplamaların hasar sonrası stereo mikroskop ile makro görüntüleri alınmıştır. Şekil 5.10'da çevrim sonrası hasar görülmektedir.



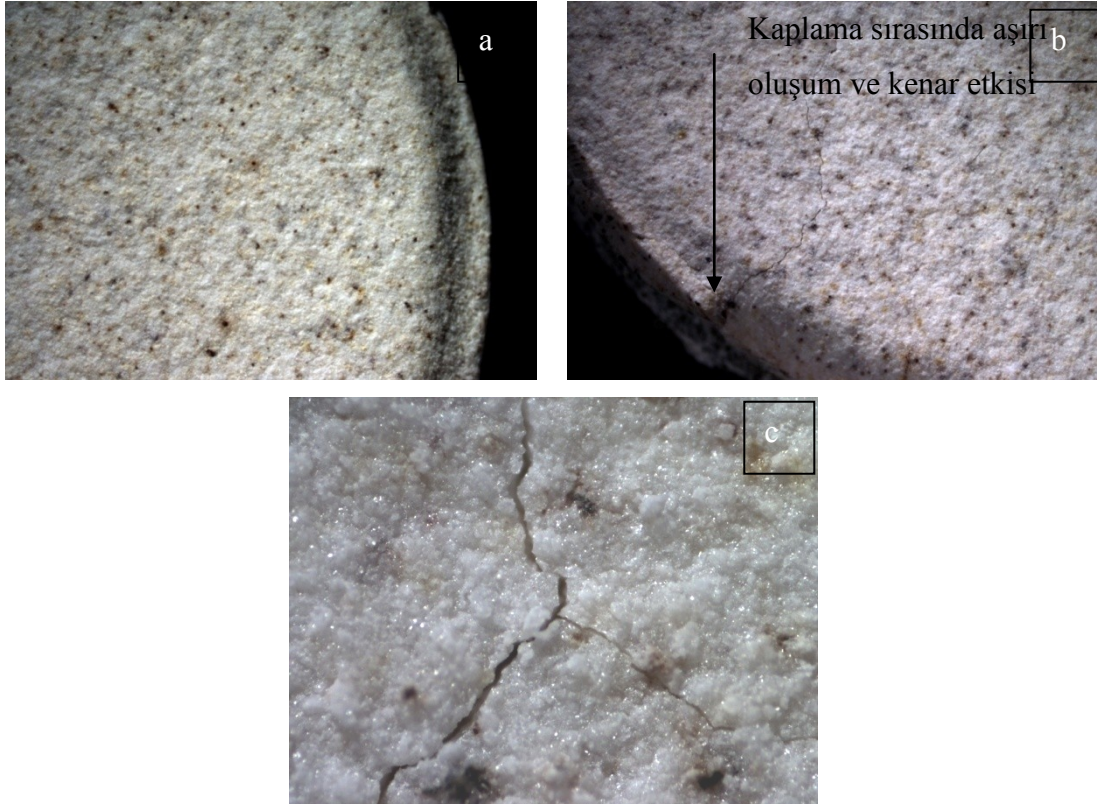
Şekil 5.10 Beşinci çevrim sonrası hasara uğrayan kaplama makro görüntüsü a,b) üst yüzeyden görünüm c) altlığın üst yüzey görüntüsü d) kaplamanın iç yüzey görüntüsü

Zirkon kaplama tamamen ara yüzeyden ayrılmıştır. Ara yüzeyde yapışmanın iyi olmadığı gözlenmektedir. Kaplamanın kendisinde herhangi bir çatlak oluşumu gözlenmemiştir.

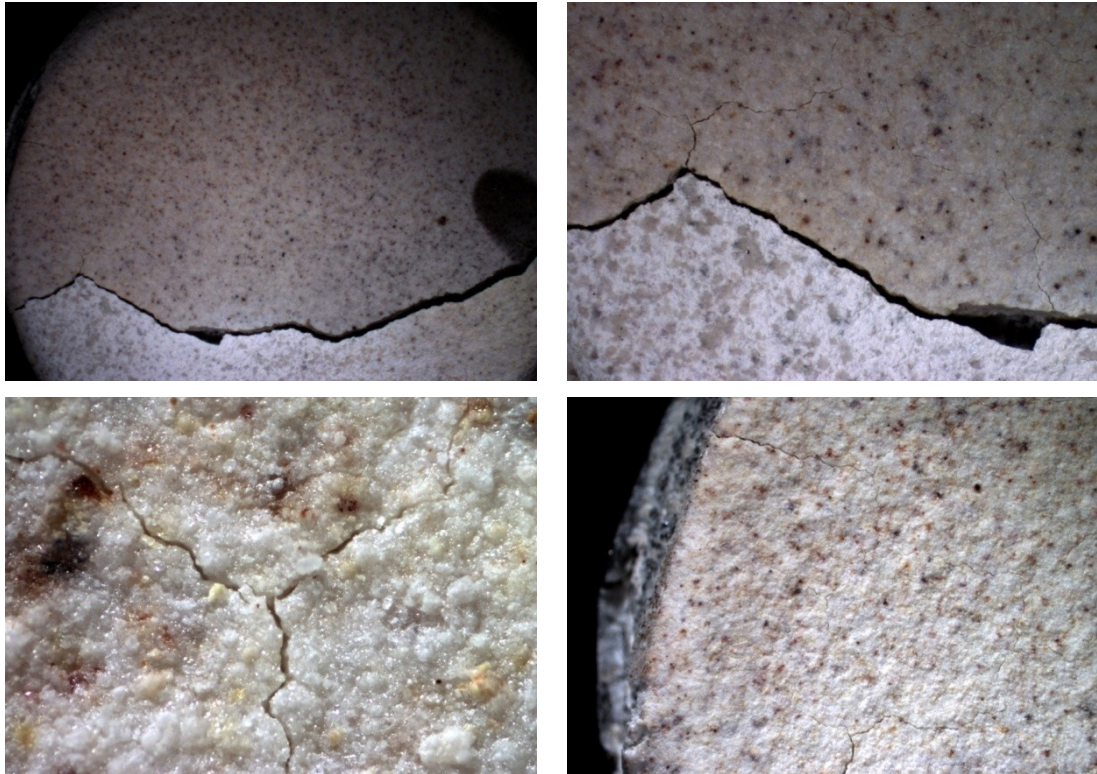
Altıncı çevrim sonunda hasar uğrayan zirkon kaplamada meydana gelen hasarın stereo mikroskop görüntüleri Şekil 5.11’de verilmektedir.

Altıncı çevrim sonrası oraya çıkan hasar da aynı şekilde ara yüzeyden tamamen ayrılma ile ortaya çıkmıştır. Ancak bu sefer kaplama da çatlak oluşumları mevcuttur. Ayrıca kaplama sırasında numune tutucudan kaynaklanan build-up ( aşırı oluşum) gözlenmektedir. Bu hata aynı zamanda çatlak başlangıcına neden olmuştur.





Şekil 5.11 Altıncı çevrim sonrası oluşan hasarın makro görüntüleri a,b) üst yüzey c) üst yüzey merkez  
Doksan beşinci çevrimde hasara uğrayan zirkon kaplama için makro görüntüler Şekil 5.12’de verilmektedir.

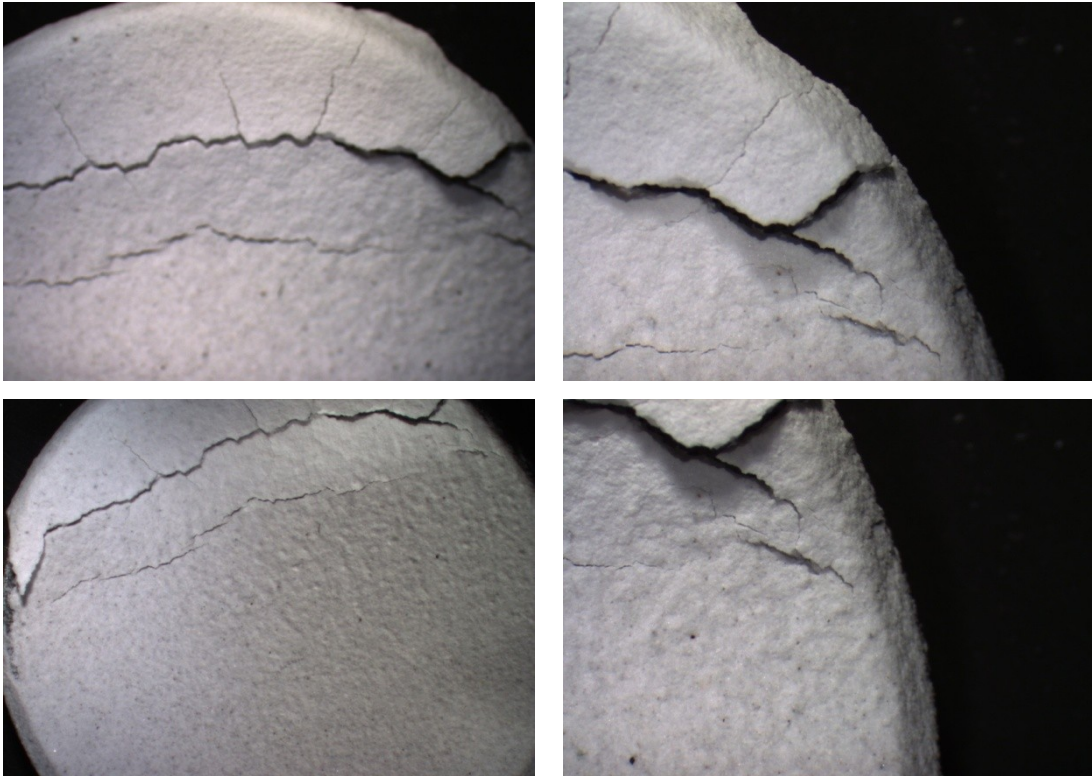


Şekil 5.12 Doksanbeşinci çevrim sonrası oluşan hasarın makro görüntüleri

Kaplamada üretimden kaynaklanan herhangi bir hasar gözlenmemektedir. 95 çevrim sonrası kaplama yine altlık ara yüzeyinden ayrılmıştır. Ancak bu sefer kaplamada gözle görülebilen çatlak ağları mevcut iken kaplama bu ağların birleşmesi ile ikiye parçalanmıştır.

Triplex tabanca ile kaplanan mullit için yapılan test sonuçları da kaplama sırasında kaynaklanan hatalara bağlı olarak değişik sonuçlar ortaya çıkarmışlardır. Beşinci çevrimde çatlaklar geliştiren mullit kaplamasının çatlak başlangıcı kaplama kalınlığının başladığı yerde olmuştur. Kaplamada kalınlık homojen olmaması ile beraber çevrim sayısı çok düşük kalmıştır. Beşinci çevrimde çatlayan mullit kaplı numunenin makro resimleri Şekil 5.13'te verilmektedir.

Beşinci çevrimde hasara uğrayan numune kaplama kalınlığının homojen olmayan kısmında dahası kaplamanın daha kalın olduğu kısımda ortaya çıkmıştır. Kaplama altlık ara yüzeyinden ayrılmamış ancak yoğun çatlaklar oluşturmuştur. Kaplama kalınlığının daha az olan kısmında çatlak oluşumu gözlenmemiştir.

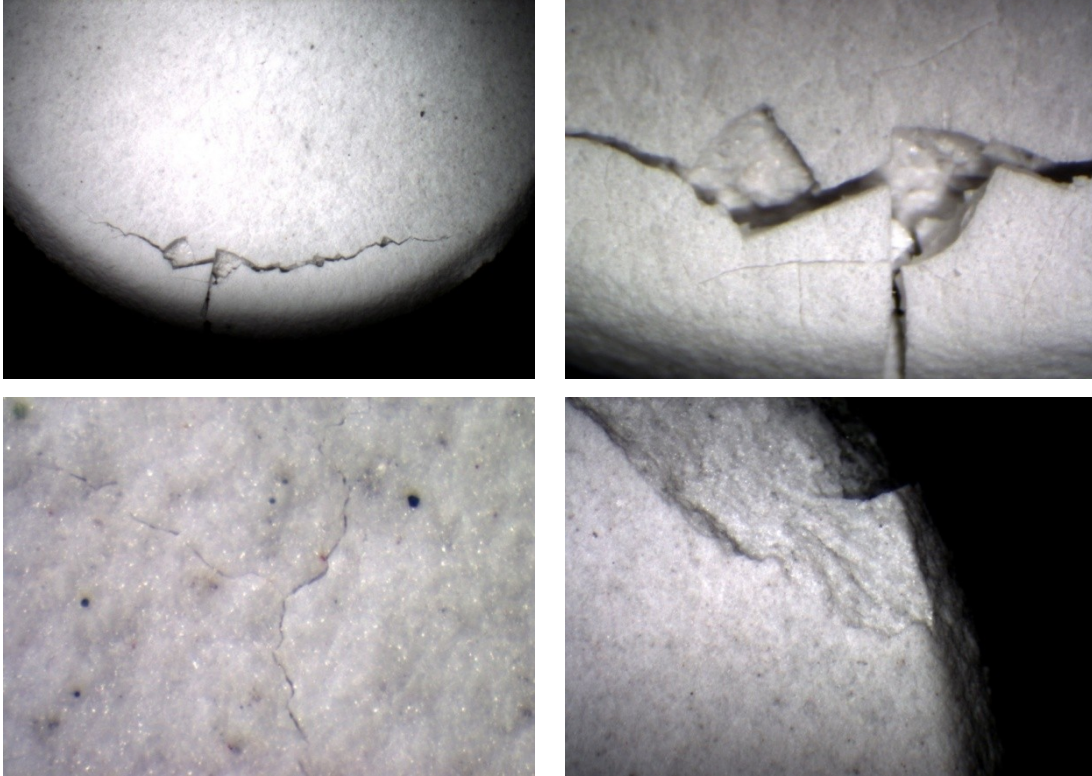


Şekil 5.13 Beşinci çevrimde çatlayan mullit kaplı numunenin makro resimleri



Kaplama kalınlığı homojen olan mullit kaplama için yapılan termal çevrim yetmişinci çevrimde hasar ortaya çıkarmıştır. Söz konusu numunenin makro görüntüleri Şekil 5.14’te verilmektedir.

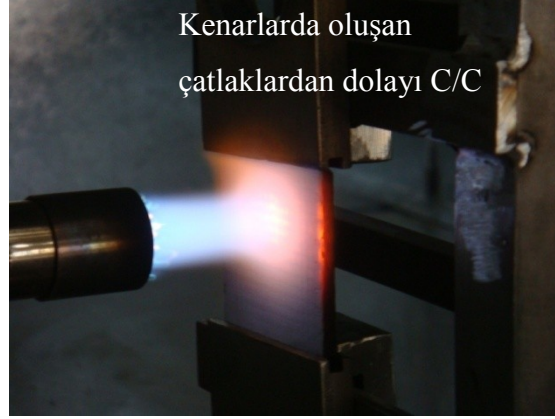
Kaplama meydana gelen hasar kenar etkisinden kaynaklanmaktadır. Kaplamanın ayrılması arayüzeyden değil kaplamanın kendi içerisinde meydana gelmiştir. Bu durum mikroyapı çalışmalarında porozitelerin sinterleşmesi sonucu olduğunu göstermiştir.



Şekil 5.14 Yetmişinci çevrim sonrası mullit kaplamanın makro görüntüleri

### 5.3.1.2. C/C Kompozit altlık

C/C kompoziti üzerine yine aynı şekilde triplex ile mullit ve F4 ile zirkon biriktirilmiştir. Zirkon kaplamada yoğun çatlaklar meydana gelmiştir. Bu nedenle termal şok testlerine ilave edilmemiştir. Kırk beşinci çevrimde dökülen kaplama için test anını gösterir resim Şekil 5.15’de verilmektedir. Kaplamanın hasarlı görüntüsü Şekil 5.16’da verilmektedir.



Şekil 5.15 C/C üstüne Triplex ile kaplanmış mullitin termal şok testi sırasında ki görüntü

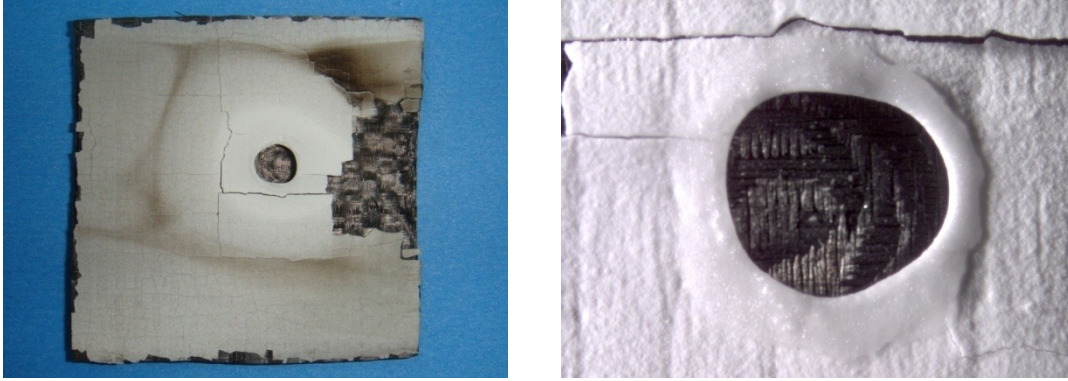


Şekil 5. 16 Kırkbeş çevrim sonrası Triplex mullit kaplamanın görüntüsü

Kompozit malzemenin yanmaya başlaması ile hasar ortaya çıkmıştır. Kaplamada çok yoğun çatlak ağları mevcuttur. Kaplamanın üretimi sırasında amorf fazların oluşması Bölüm 3’te anlatıldığı üzere kuvvetle ihtimaldir. Amorf fazların varlığının sebep verdiği kristalizasyon ve hacimsel dönüşümler kaplamada meydana getirdiği stres üzere kaplamada çatlak ağları bariz bir şekilde oluşmuştur. Amorf fazların durumu ile ilgili çalışmalar ilerleyen kısımlarda aktarılacaktır.

On ikinci çevrimde hasara uğrayan triplex ile mullit kaplamalı numunenin görüntüsü Şekil 5.17’de verilmektedir.





Şekil 5.17 On ikinci çevrimde hasara uğrayan triplex ile mullit kaplamalı numunenin görüntüsü

On ikinci çevrimde hasar altlık tarafından ısı transferi çeliğe göre zayıf olduğundan ötürü kaplamada ergime meydana gelmiştir.

C/C üzerine triplex ile yapılan ve 45 çevrim sonunda hasara uğrayan kaplamanın ilk mikro yapısı ve çevrim sonrası mikroyapıları Şekil 5.18’de verilmektedir. Kaplama da porozite varlıkları termal sprey kaplamaların bir karakteristiğidir. Bu kaplamada çatlaklar gözlenmemekle beraber termal çevrim sonrası kesit görüntüsünde porozitenin sinterleşmesi ile kaplamada yoğunlaşmalar gözlenmektedir. Ayrıca çevrim sonrası kaplamada yoğun çatlak oluşumları mevcuttur.



Şekil 5. 18 Kırkbeşinci çevrimde hasara uğrayan mullit kaplamanın a) çevrim öncesi b) çevrim sonrası görüntüleri

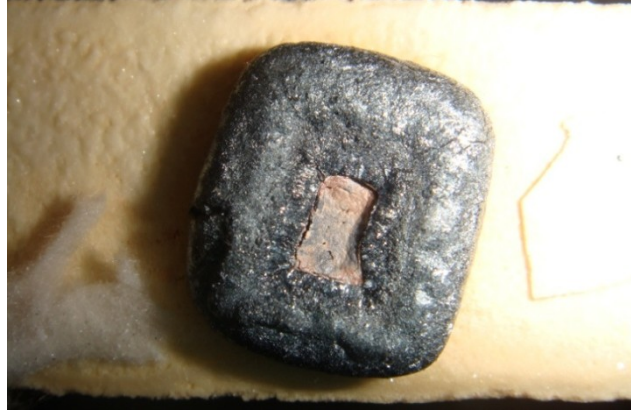
### 5.3.2. Su buharı testleri

Su buharı testleri 5-50-100 saatler için gerçekleştirilmiştir. Bu testler sonrası kaplamaların makro yapısı mikro yapısı incelenmiştir ve olası silika kayıplarının analizi için SEM kullanılmıştır. Su buharı testlerine C/C fiber kompozit, paslanmaz

çelik ve C/C fiber kompozit üzerine silisyum karbür takviyeli altlıklar kullanılmıştır ve zirkon ile mullit kaplamalar biriktirilmiştir.

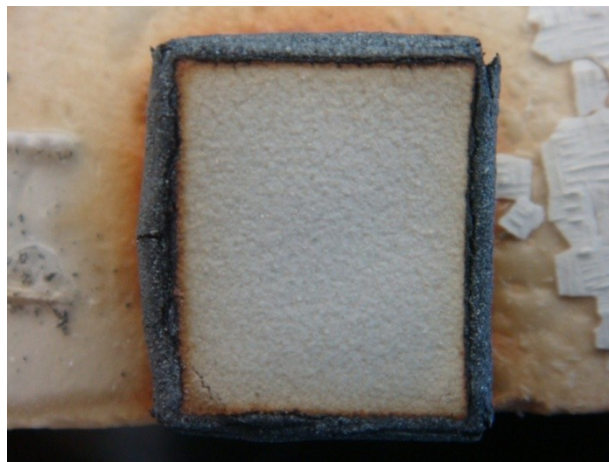
### 5.3.2.1. Çelik altlık için sonuçlar

5 saat boyunca 1300°C de 1.4 ml su buharı akışına maruz bırakılan numunelerden 3MB tabancası ile biriktirilen zirkon için makro görüntü Şekil 5.19'da verilmektedir.



Şekil 5.19 1.4 ml su buharı akışına maruz bırakılan numunelerden 3MB tabancası ile biriktirilen zirkon için makro görüntü

5 saat boyunca su buharına maruz kalan kaplama altlık tamamen oksitlenmiştir. Aynı şekilde 5 saat su buharına bırakılan ve Şekil 5.20'de görüntüsü verilen 3MB ile biriktirilen mullit kaplamada aynı durum gözlenmemiştir. Aynı durum değişik saatler içinde gözlenmiştir.



Şekil 5. 20 Beş saat fırın sonrası 3MB mullit kaplamasının makro görüntüsü

Aynı numuneler için 50 saat için yapılan test sonuçlarında zirkon kaplamanın makro görüntüsü Şekil 5.21’de verilmektedir. Aynı şekilde zirkon kaplama çok yoğun çatlak ağları oluşturmuştur. Bu çatlaklar arasında oksit tabakası büyüdüğü gözlemlenmiştir. Diğer bir durum ise kaplamada bağ tabakası dahi tamamen oksitlenmesine karşın mullit kaplama da mevcut değildir. Mullit kaplamada bağ tabakası hala varlığını sürdürürken altlık da bükülmeler meydana gelmiştir.



Şekil 5.21 Elli saat sonrası 3MB zirkon kaplamanın makro görüntüsü

100 saat sonrası zirkon kaplama elli saat sonucuna benzer şekilde yoğun çatlaklar ortaya çıkarmıştır. Yine aynı şekilde çatlaklar arasında oksit büyümeleri gözlemlenmiştir. Bu durum için makro görüntü Şekil 5.22’de verilmektedir.



Şekil 5.22 Yüz saat sonrası 3MB zirkon kaplamanın makro görüntüsü

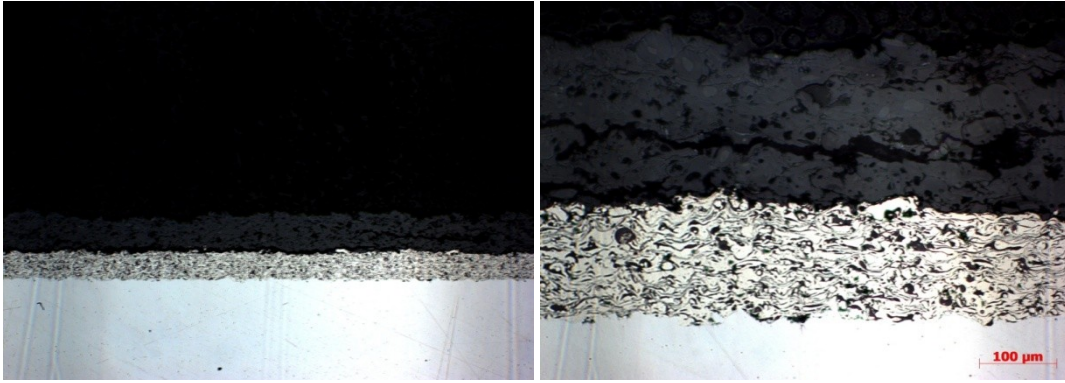


100 saat sonrası mullit kaplamada çatlaklar oluşmasına rağmen oksit büyümesi gözlenmemektedir. Bu durum için makro görüntüsü Şekil 5.23’de verilmektedir.



Şekil 5. 23 Yüz saat sonrası 3MB mullit kaplamanın makro görüntüsü

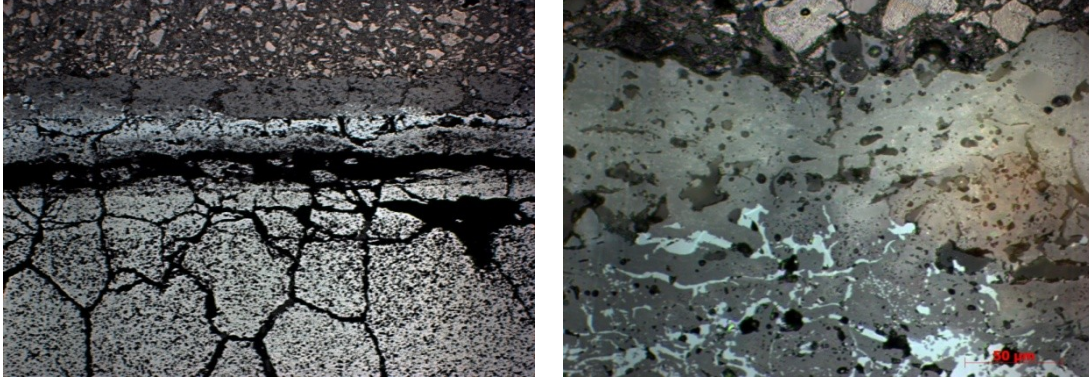
Fırın testleri öncesi zirkon için kesitten alınan 5x ve 20x büyütmede mikroyapı görüntüsü Şekil 5.24’te verilmektedir. 5 saat sonrası numuneden görüntü alınamamıştır çünkü tamamen oksit büyümesi ortaya çıkarmıştır.



Şekil 5. 24 Fırın testleri öncesi 3MB zirkon kaplamanın kesitten alınan 5x ve 20x büyütmede mikroyapı görüntüsü

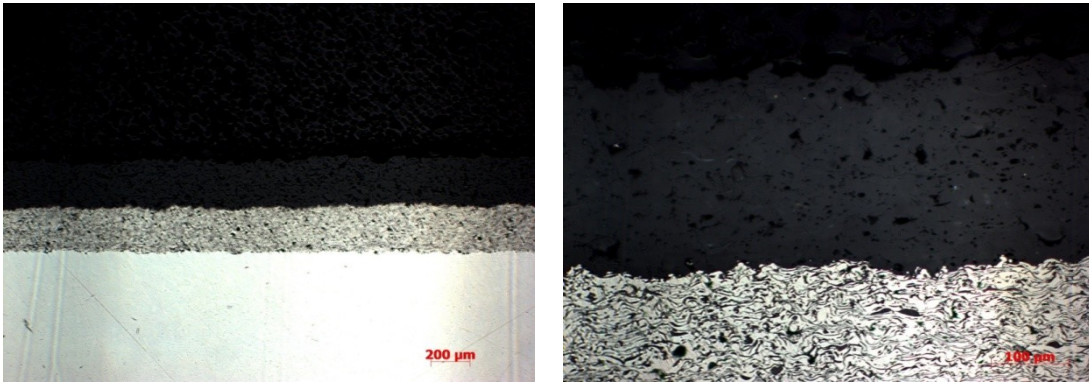
Kaplamanın ilk hali dikkate alındığında bağ tabaka ile ara yüzeyde iyi yapışma göstermemektedir. Ayrıca kaplama kendi içerisinde de çatlaklar barındırmaktadır. Bu durum zirkon ile altlık arasında termal genleşme katsayısının uyumsuzluğunun neden olduğu düşünülmektedir.

50 saat sonrası 3MB zirkon kaplamalar için kesit mikro yapıları ise Şekil 5.25'te verilmektedir. 50 saatlik test sonucunda dikkat edilmesi gereken durum kaplamada herhangi bir bağ tabakasını kalmayıdır. Altlık tamamen oksitlenmiştir ve bağ tabakası da oksitlenmekten korunamamıştır.



Şekil 5.25 Elli saat sonrası zirkon için kesit mikro yapıları

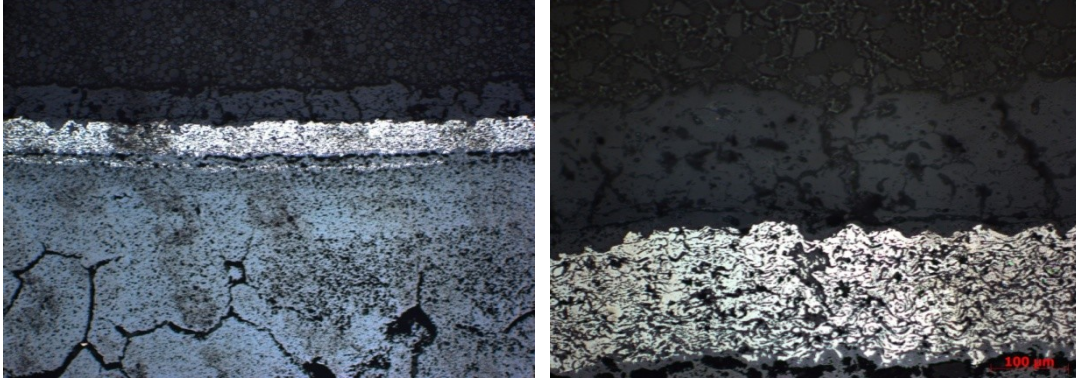
Şekil 5.26'da verilen 3MB mullit kaplamaların ilk durumları göz önüne alındıklarında kaplamanın bağ tabakası arayüzeyinde yapışmanın gayet iyi olduğu gözlenmektedir. Ayrıca kaplama içerisinde çatlak oluşumları mevcut değildir.



Şekil 5.26 3MB ile biriktirilen mullit kaplamaların ilk durum kesit mikroyapıları 5x ve 20x

50 saat sonrası mullit kaplama zirkon için gözlenen durum oluşmamıştır. Paslanmaz çelik altlık tamamen oksitlenmesine karşın bağ tabakasında bu durum gözlenmemiştir. Ancak mullit kaplamada 50 saat sonrası için altlıkta ki bükülme 5x büyütmede rahatça görülebilmektedir. Elli saat sonrası 3MB mullit kaplamanın kesit mikro yapılarının 5x ve 20x büyütmesi Şekil 5.27'de verilmektedir.





Şekil 5.27 Elli saat sonrası 3MB mullit kaplamanın kesitten 5x ve 20x büyütmede mikroyapısı

Şekil 5.27’de değişik büyütmede elli saat test sonrası mikroyapıları verilen mullit kaplama da çatlak oluşumları gözlenmektedir. Bu çatlak oluşumları porozitelerin sinterleşmesi sonucu ortaya çıkardığı büzülmeden ileri geldiği düşünülmektedir.

### 5.3.2.2. C/C kompozit altlık

C/C kompoziti için su buharı testleri değişik tabancalar üzerine çalışılmıştır. Mullit kaplamalar 3MB ve Triplex kullanılarak aynı şekilde zirkon kaplama için de 3MB ve F4 tabancaları kullanılarak yapılmıştır. 3MB ile C/C+SiC üzerine yapılan kaplamanın ilk mikroyapı görüntüsü Şekil 5.28’de verilmektedir.



Şekil 5.28 C/C üzerine 3MB mullit kaplamanın ilk durum 5x kesit mikroyapısı

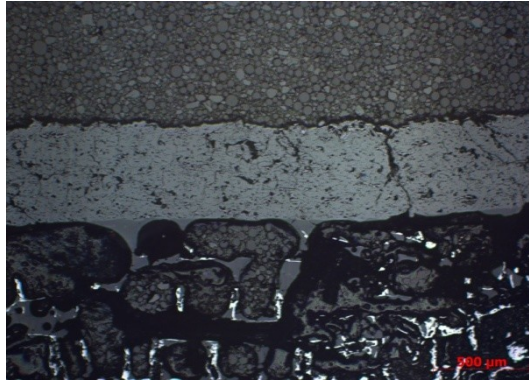
Şekil 5.28’de verilen kesit görüntüsü dikkate alındığında kaplamada yoğun porozite oluşumları mevcuttur. 5 saat boyunca bu kaplama su buharına maruz bırakıldıktan sonra elde edilen kesit yapısının 5x büyütmesi Şekil 5.29’da verilmektedir. İki durum

da göz önüne alındığında porozitelerin sinterleşmesinin neticesinde kaplamada enine çatlak görünmektedir.



Şekil 5.29 3MB ile C/C+SiC üzerine mullit kaplamanın 5 saat fırın sonrası görüntüsü (5x)

Aynı numune su buharına elli saat maruz bırakıldığında yapıda meydana gelen değişim Şekil 5.30'da verilmektedir.

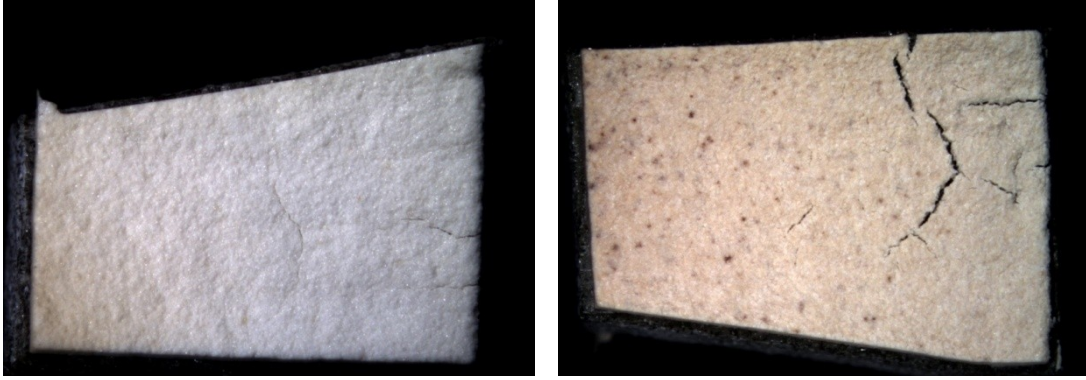


Şekil 5.30 C/C+SiC üzerine mullit kaplamanın 50 saat fırın sonrası görüntüsü (5x)

Elli saat sonrası numune de herhangi enine çatlak gözlenmemiştir. Altlığın SiC geride kalmış ve karbon tamamen yanmasına rağmen kaplama hala arayüzeyde iyi bağlı görünmektedir.

C/C+SiC üzerine 3MB tabancası ile yapılan mullit kaplama 100 saat sonrasında makro görüntüleri alınmıştır. Yüz saat sonrası elde edilen görüntü Şekil 5.31'de verilmektedir. Aynı malzemenin diğer yüzeyine yapılan zirkon kaplama da durum daha değişiktir ve yüz saat sonrası zirkonda mullite göre daha büyük çatlaklar ortaya çıkmıştır (Şekil 5.31). Şekil 5.32'de verilen üst yüzey makro görüntüye anlaşılacağı

üzere zirkon kaplama ara yüzeyde ayrılma göstermesine rağmen mullit kaplama altlığı hala bağlı görünmektedir.



Şekil 5.31 3MB ile biriktirilen zirkon (sağ) ve mullitin (sol) 100 saat sonrası makro görüntüsü



Şekil 5.32 Yüz saat sonrası mullit (sol) ve zirkon (sağ) kaplamanın kesit makro görüntüsü

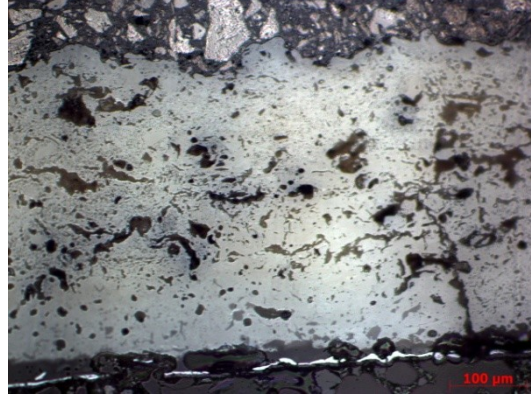
C/C+SiC üzerine 3MB ile biriktirilen zirkon kaplamanın ilk durumunu gösterir kesit görüntüsü Şekil 5.33’de verilmektedir.



Şekil 5.33 3MB ile C/C+SiC üzerine biriktirilen zirkon kaplamanın ilk kesit mikro yapı görüntüsü

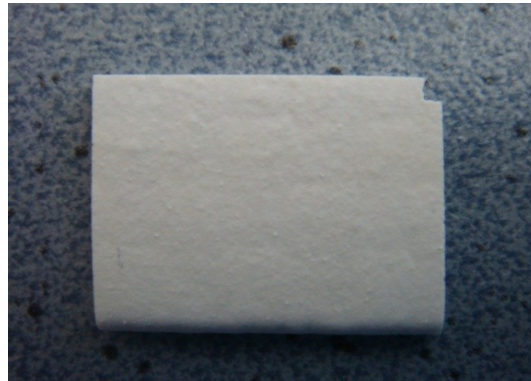


Kaplama ilk halinde dahi ara yüzeye iyi yapışmadığı gözlenmektedir. Aynı kaplamanın elli saat fırında su buharına maruz bırakılması sonrası 20x büyütmede görüntüsü dikkate alındığında mullite kıyasla porozitelerin sinterleşmesi altlık ara yüzeye yakın bir bölgede ortaya çıkmıştır. (Şekil 5.34)



Şekil 5.34 Elli saat sonrası 3MB zirkon kaplamanın 20x büyütmede kesit mikroyapı görüntüsü

Karbon/Karbon üzerine Triplex Pro 200 ile biriktirilen mullit kaplamalar aynı şartlarda teste tabi tutulmuştur. Bu kaplamanın 50 saat sonra altlığı tamamen yanmış ve sadece kaplama kalmıştır. Bu kaplamanın makro görüntüsü Şekil 5.35’de verilmektedir.



Şekil 5.35 Triplex ile C/C üzerine biriktirilen mullit kaplamanın 50 saat sonra makro görüntüsü

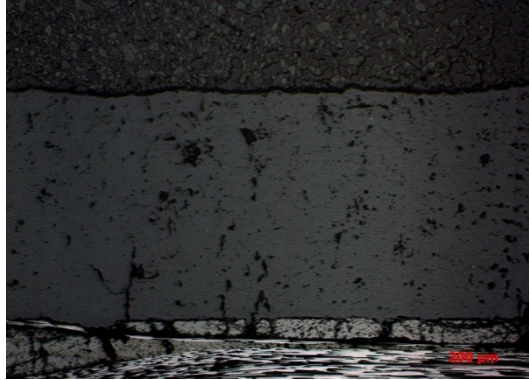
Aynı numunenin yüz saat sonra makro görüntüsü Şekil 5.36’da verilmektedir. Kaplamada herhangi bir hasar gözlenmemektedir. Önemli sonuçlardan biri de altlığın yanması ile beraber kaplama da herhangi bir hasar gözlenmemesidir. Çünkü SiC takviyeli altlıkta yanma tam olarak meydana gelmemiş ve mullitte ufak çatlaklar

oluşmuştur. Bu durumun varlığı kaplama sırasında altlık ile kaplama arasında stres meydana getirdiği görüşünü ortaya koymaktadır.



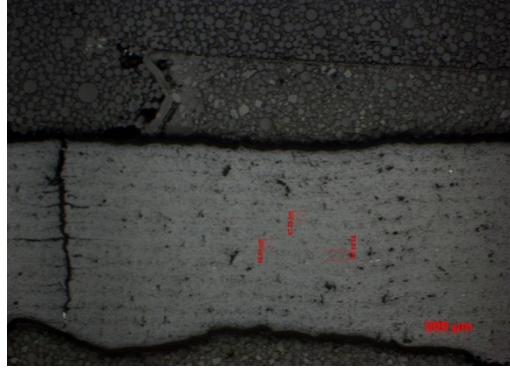
Şekil 5.36 Triplex ile C/C üzerine biriktirilen mullit kaplamanın 100 saat sonra makro görüntüsü

Triplex Pro 200 ile yapılan mullit kaplamada elde edilen sonuçlar benzer görünmektedir. Bu kaplamanın biriktirildiği halinin kesit mikroyapısı Şekil 5.37’de verilmektedir.



Şekil 5.37 Triplex ile biriktirilen mullit kaplamanın 5 x kesit görüntüsü

Triplex ile yapılan kaplamanın 5 saat sonra ki durumun kesit yapısı Şekil 5.38’de verilmektedir. Porozitelerin sinterleşmesi diğer numunelere benzer şekilde çatlaklar ortaya çıkarmıştır.



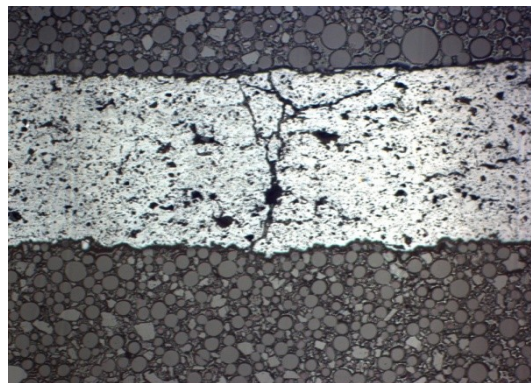
Şekil 5. 38 Beş saat sonrası triplex mullit kaplamanın kesit görüntüsü (5x)

Triplex ile üretilen kaplamanın elli saat sonra kesit görüntüsü Şekil 39'da verilmektedir.



Şekil 5.39 Triplex mullit kaplamanın 50 saat sonrası kesit görüntüsü (5x)

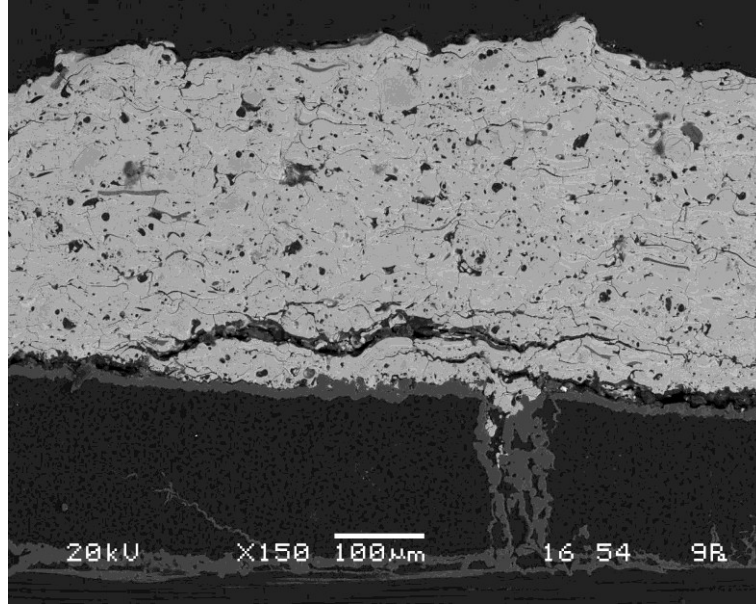
Kaplamanın elli saat sonrası su buharı testinden sonra Şekil 5.40'da verilen kesit görüntüsü dikkate alındığında mullit kaplamaya göre bariz bir sinterleşme ortaya koymadığı görülmektedir.



Şekil 5. 40 F4 Zirkon kaplamanın 50 saat sonrası kesit yüzey görüntüsü (5x)

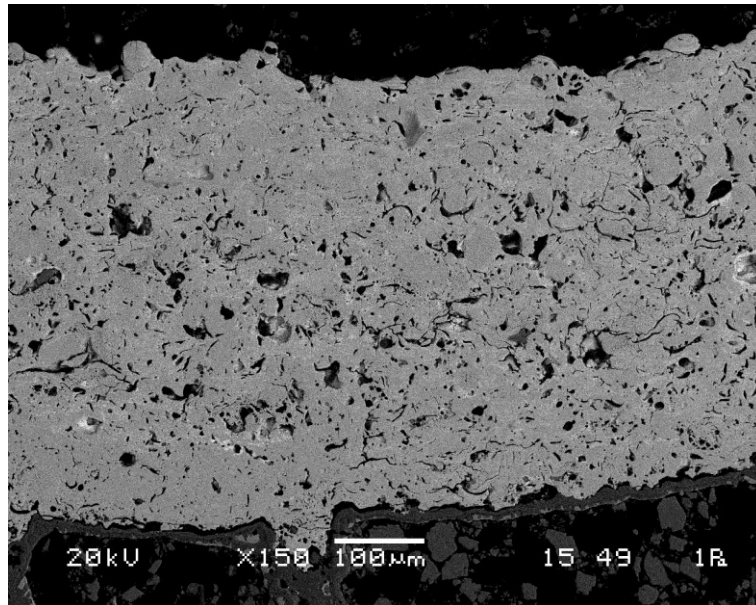
#### 5.4. Su Buharı Sonrası SEM İncelemeleri

Su buharı testleri sonrası kaplamalarda herhangi bir silika kaybı olup olmadığını anlamak için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. 3MB ile yapılan zirkon kaplamanın ilk SEM görüntüsü Şekil 5.41’de verilmektedir.



Şekil 5.41 C/C+SiC üzerine 3MB Zirkon kaplamanın ilk hal kesit SEM görüntüsü

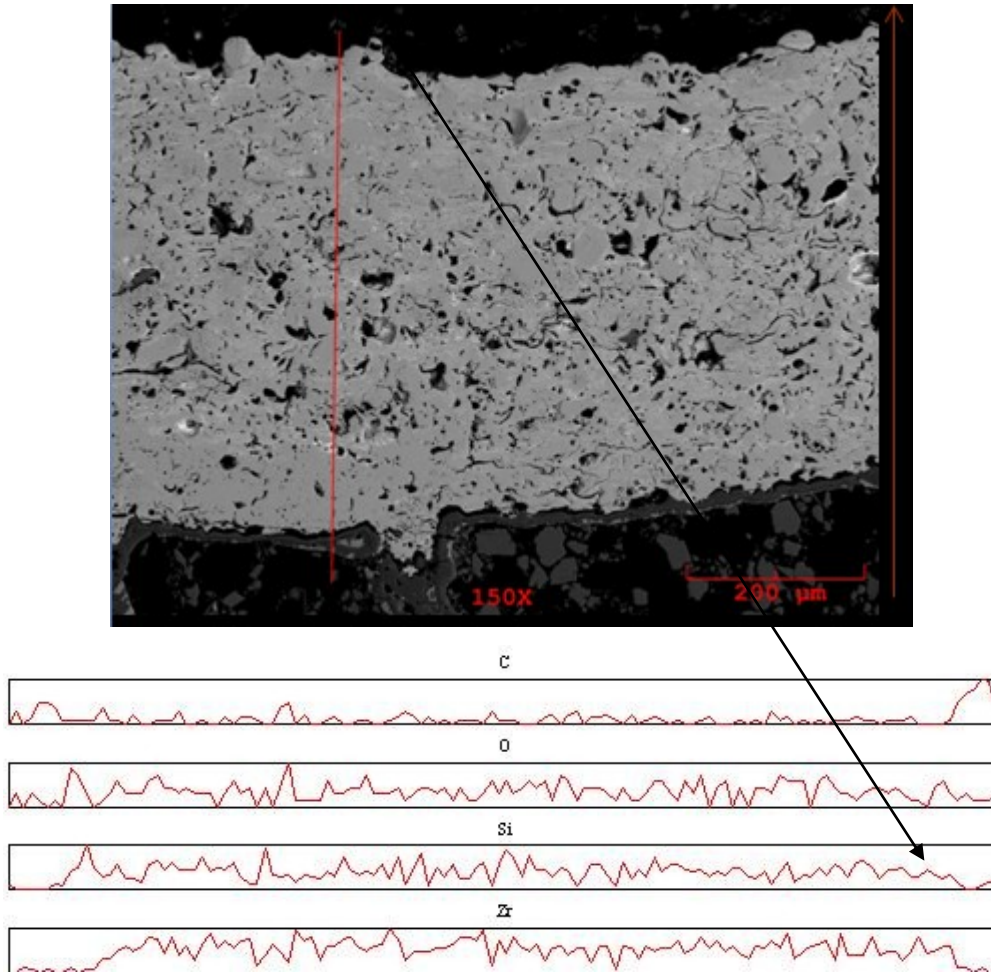
Kaplamanın beş saat sonrası görüntüsü Şekil 5.42’de verilmektedir.



Şekil 5.42 C/C+SiC üzerine 3MB Zirkon kaplamanın 5 saat su buharı testi sonrası kesit SEM görüntüsü

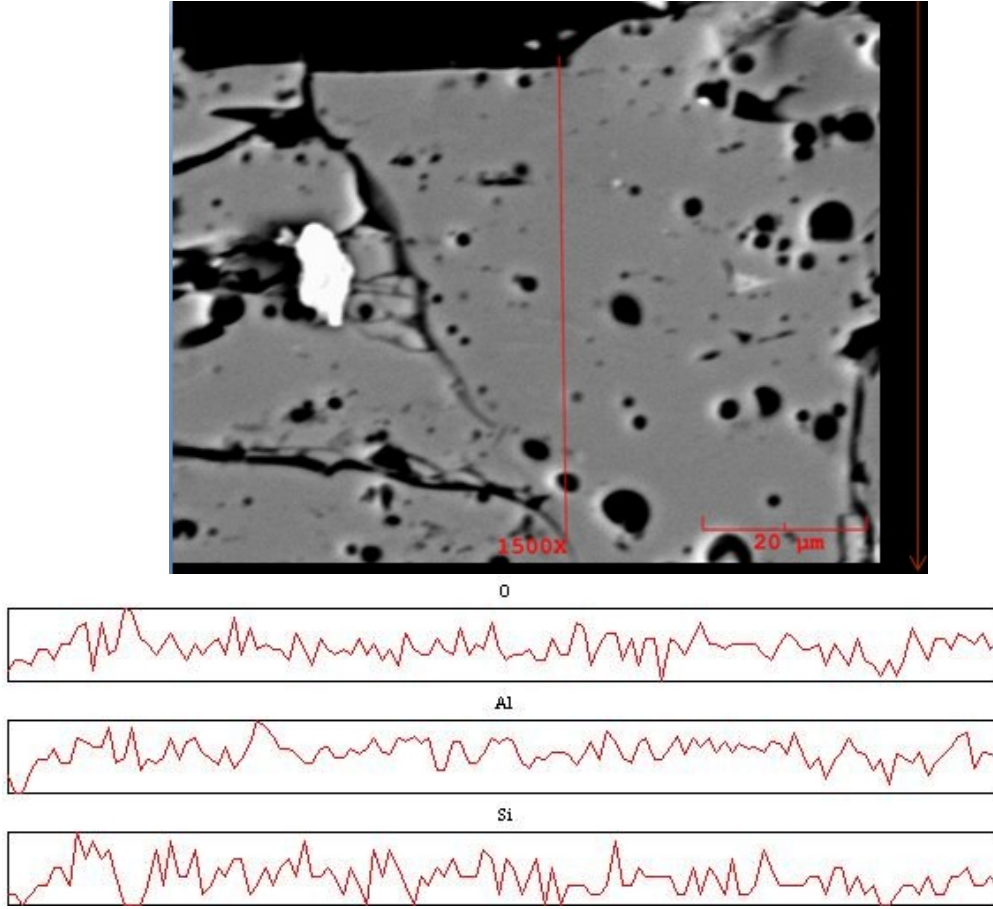


Kaplamada herhangi bir silika kaybının varlığının gözlemlenmesi için yapılan çizgi analizi Şekil 5.43'te verilmektedir. Analiz yönü aşağıdan yukarıdır.



Şekil 5.43 Beş saat test sonrası C/C+ SiC 3MB zirkon kaplamanın kesit SEM görüntüsü ve çizgi analizi

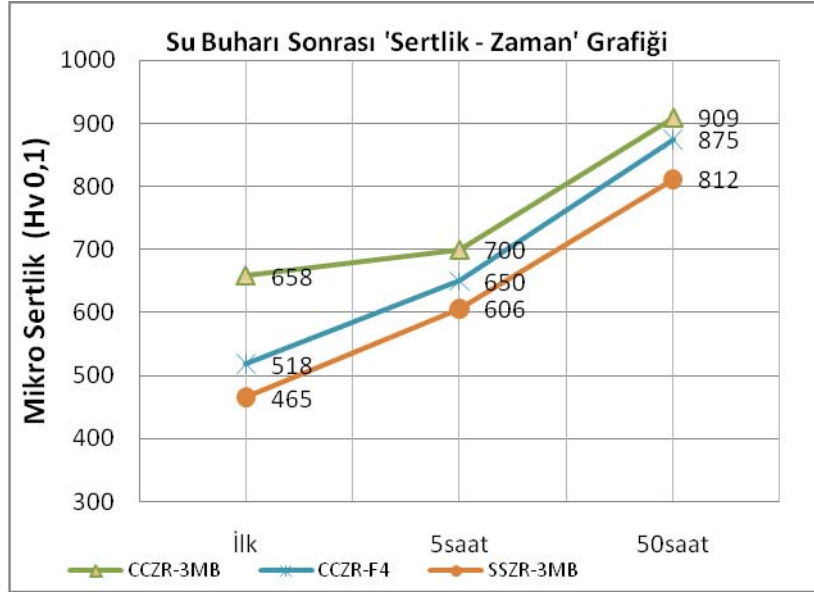
Şekilde ok ile işaret edilen bölge dikkate alındığında çok az bir silika kaybı gözlenmektedir. 3MB ile üretilen mullit kaplamanın 5 saat sonrası çizgi analizi Şekil 5.44'te verilmektedir. Şekil dikkate alındığında bariz bir silika kaybı olduğu söylenememektedir.



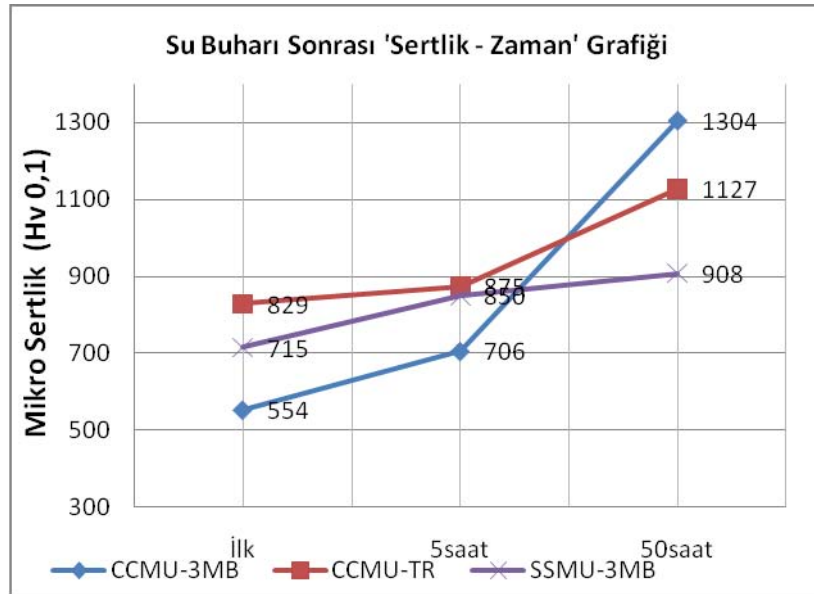
Şekil 5.44 C/C+SiC üzerine 3MB mullit kaplamının 5 saat test sonrası kesit SEM görüntüsü ve çizgi analizi grafiği

### 5.5. Mikro-Sertlik Ölçümleri

Kaplamaların sertlik artışı porozitelerin sinterleşmesinden kaynaklanmaktadır. En yüksek sertlik artışı 3MB ile C/C+SiC üzerine yapılan mullit kaplamada gözlenmiştir. En düşük sertlik artışı ise paslanmaz çelik üzerine 3MB ile üretilen zirkon kaplamada görülmektedir. Kaplamaların sertlik değerlerini gösterir grafik Şekil 5.45'te verilmektedir.



a)



b)

Şekil 5.45 Kaplamaların sertlik değerleri grafiği a) Zirkon kaplamalar için b) Mullit kaplamalar

## 5.6. Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

Değişik altlıklar ve değişik tabancalar kullanılarak biriktirilen iki farklı tozun davranışları hem tabanca bazında hem de kompozisyon bazında değişiklik arz etmektedir. Genel anlamda zirkon kaplamanın mullite nazaran yapışma davranışı zayıf kalmaktadır. Mullit kaplamanın hem değişik altlıklarda hem de tabancalarda sinterlenme davranışı yüksek iken zirkon kaplamada bu durum daha az ortaya

çıkılmaktadır. Ramaswamy ve arkadaşları [42] tarafından rapor edildiği üzere zirkonun püskürtülmesi sırasında parçalanmasına bağlı olarak silika ve zirkonyanın ortaya çıkması aynı zamanda zirkon kaplama da hem su buharı sonrası silika kaybına hem de kristalografik dönüşüm gösteren bir zirkonya yapısına sahip olmasını ortaya çıkarmaktadır. Şekil 5.7'de verilen kaplama sonrası XRD verilerine göre zirkonun beklenen şekilde parçalandığı gözlenmiştir. Çalışmaların neticesinde elde edilen bulgulara göre zirkonun daha az yapışma göstermesi ayrıca fırın testleri ve termal şok testlerinde de olumsuz sonuçlar çıkarması bu parçalanmaya bağlı olduğu söylenebilir. Ayrıca fırın testleri sonrası zirkon kaplamanın su buharı altında arzu edilmeyen silika kayıpları ortaya çıkardığı belirlenmiştir. Mullit kaplamalarda ise su buharı altında bir kayıp olmamasına rağmen yoğun sinterleşme davranışı kaplamada hacimsel değişimleri ortaya çıkarmaktadır. Mullit kaplamalarda bir diğer bulgu ise amorf faz içermesi nedeni ile çatlak oluşumlarına da sebep verdiği görülmüştür. Mullit kaplamanın bu tür sonuçlar ortaya çıkarması kaplamanın kullanım sırasında servis ömrünün kısılmasını ve termal iletim katsayısının porozitede azalmaya bağlı olarak termal iletim katsayısında azalmalara sebep verecektir. Bu durum ise ayrıca bir dezavantaj teşkil etmektedir. Zirkon kaplamanın sinterleşme davranışının mullite göre zayıf olması aslında kullanım açısından bir avantaj teşkil etmektedir.

Değişik altlık kullanımı ile elde edilen verilerde ilk karşılaşılan durum kaplama anında soğuma hızı ile ortaya çıkan çatlaklardır. Zaten triplex ile paslanmaz çelik üzerine yapılan kaplamalar kaplama sonrası kendiliğinden bağ tabakası arayüzeyinden ayrılmalara göstermiştir. Bu durum aşırı hızlı soğuma neticesinde kaplama da meydana gelen stres birikimlerinin neticesindedir. Ancak daha düşük güce sahip kaplama sistemi ile paslanmaz çelik üzerine kaplama biriktirilebilmiştir.

Değişik kaplama sistemlerinde mullit ve zirkonun aşırı sıcaklıklara çıkmaları daha yüksek güce sahip sistemlerle sağlanmıştır. Ancak yüksek güce sahip olan triplex ve F4 tabancaları zirkonun püskürtülmesinde aşırı ısınmaya bağlı daha çok parçalanmasını ortaya çıkarmıştır. Bu durumun bir avantaj yada dezavantaj olup olmadığı ileri çalışmalar neticesinde ortaya çıkacaktır. Fakat daha fazla parçalanma kuvvetle ihtimaldir ki daha fazla serbest silikaya sebep verecektir böylelikle asıl amacı altlığı yanma ortamının ürünlerinden korumak olan kaplama kendisi bu hasara



uğrayacaktır. Mullit kaplamalar için değişik kaplama sistemlerinin etkisi hem amorf oranın artışı hem de porozite miktarının değişmesi sonucunu doğurmuştur. Tamamen dezavantaj olan bu durum kaplama parametreleri ve altlığın kaplama sırasında sıcaklık kontrolü yapılmasını zorunlu kılmaktadır.

Özetle hem zirkon kaplama hem de mullit kaplama değişik altlık ve değişik kaplama sistemlerinde farklı davranışlar sergilemişlerdir. Ancak her iki kaplamanın tek başına koruyuculuk vasıfları çok zayıftır ve ileri gelişmelere ihtiyaç duymaktadır.

## BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 6.1. Sonuçlar

Bu çalışmada zirkon ve mullit seramik tozları paslanmaz çelik, C/C kompozit ve C/C + SiC kompozit altlık malzemeleri üzerine plazma spreyle kaplama yöntemi ile üç değişik tabanca kullanılarak kaplanılmıştır. Üretilen kaplamalara su buharı altında ısıtma işlemi ve termal şok performans testleri uygulanmıştır. Bu çalışmalara paralel olarak kaplamaların optik, taramalı elektron mikroskopunda mikroyapı ve stereo mikroskopunda ise makro karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

- Kaplamada kullanılan her iki tozunda kaplama sistemi için uygun ve kaplamaya elverişli olduğu gözlemlenmiştir.
- Kaplamaların SEM incelemelerinde mullit kaplamanın paslanmaz çelik, C/C kompoziti ve C/C + SiC altlıklarda yapışmanın iyi olduğu gözlemlenirken zirkon kaplamanın paslanmaz çelik altlık üzerine zirkon kaplamasında bağ tabakası ile zirkon arasında çatlak gözlemlenmiştir.
- Kaplamaların XRD incelemelerinde mullit tozu püskürtme sırasında mullitin bir miktar silika ve alüminaya ayrıştığı tespit edilmiştir. Ancak kaplama yoğun olarak mullit fazı içermektedir. Zirkon kaplamalarda ise zirkonya ve zirkon ve silikat fazlarının varlığı tespit edilmiştir.
- Termal analizler mullit kaplamada 970°C'de endotermik bir dönüşüm gözlemlenmiştir. Bu durum mullitte amorf fazların varlığını göstermiştir. Zirkon için yapılan analizde böyle bir duruma rastlanılmamıştır.
- Termal şok testleri paslanmaz çelik ve C/C kompozit altlık kullanılan kaplamalara uygulanmıştır. Kaplamalarda oluşan çatlaklar stereo mikroskop ile belirlenen termal şok testlerinde çevrim sayısı artışı ile kaplamada çatlaklar gözlemlenmiştir. Mullit kaplamalarda ise düşük çevrim sonrası kaplamada çatlaklar oluşmuştur.

- C/C kompozit altlık üzerine yapılan zirkon ve mullit kaplamalarda yoğun çatlaklar oluşmuş ve kırk beşinci çevrimde kaplamalar dökülmüştür.
- Kaplanmış numuneler farklı sürelerde su buharı testlerine maruz bırakılmıştır. Bu testler sonucunda deney süresi arttıkça zirkon kaplamalarda yoğun çatlaklar ve oksit büyümeleri gözlenmiştir. Mullit kaplamalarda deney süresine bağlı olarak çatlaklar oluşmasına rağmen oksit büyümesi oluşmamıştır.
- SEM ile yapılan mikroyapı incelemeleri ve çizgi analizlerinde zirkon kaplamada bazı silika kayıpları gözlenirken mullitte bu durum söz konusu değildir.
- Mikrosertlik ölçümlerinde en yüksek sertlik değeri 3MB ile C/C+SiC üzerine yapılan mullit kaplamada gözlenirken en düşük sertlik değeri 3MB ile paslanmaz çelik üzerine yapılan kaplamada elde edilmiştir.

## 6.2. Öneriler

Bundan sonra benzer konularda araştırma yapacak araştırmacılara aşağıda ki hususlar önerilmektedir:

- Değişik güce sahip sistemlerle yapılan kaplamalarda yüksek güç aşırı termal stres oluşumuna sebep olurken düşük güçlü sistemde ise kaplama tozları eritilememektedir. Bu durumda en uygun kaplama gücünün belirlenmesi ileri çalışma konularından birisidir.
- Sistemin daha iyi anlaşılması için SEM/EDS analizleri daha detaylı yapılabilir.
- Kaplama işleminden sonra farklı sıcaklıklarda ısıl işlemler uygulanarak
- Her iki kaplamanın mekaniksel özellikleri incelenebilir.
- Bağ mukavemetleri ve kaplama anındaki altlık sıcaklıkları arasında bir ilişki olup olmadığı incelenebilir.
- Geliştirilen kaplamaların ısı yayılım ve iletim deneyleri de yapılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] National Research Council, Coatings for High Temperature Structural Materials; Trends and Opportunities, National Academy of Sciences, Washington, DC, 1996.
- [2] AVCI E., ÜÇİŞİK, H., ZEYTİN, S., DEMİRCİ, M., "Plazma Püskürtme Yöntemi ile Metallerin Seramik Kaplanması", Proceedings of IV th International Ceramic Technical & Exhibition Congress, 1990.
- [3] YURTER, K., "Plazma Kaplanmış Malzemelerin Eroziyon Aşınması", Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Ekim 1995.
- [4] INGHAM, H.S., SHEPARD, A.P., Metco Flame Spray Handbook, Metco Inc., New York-USA, 1965.
- [5] <http://www.dynacer.com/coatings.htm> 05.03.2009
- [6] XINQING M., JEFF W. R., GELL M., JORDAN E. H., Low thermal conductivity thermal barrier coating deposited by the solution plasma spray process, Surface & Coatings Technology 201 4447–4452 2006.
- [7] ÜSTEL, F., YILMAZ M.B., “ Termal Sprey teknolojisi : Termal ve Çevresel Bariyer Kaplamalar ve Uygulamaları”, Uluslar arası katılımlı Seramik Kongresi , Sakarya 2006.
- [8] CLARKE D. R., PHILLIPS, S. R., Thermal barrier coating materials. Mater.Today, 8, pp 22–29, 2005.
- [9] 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 pp 322–333, 2006.
- [10] EREN O, Uçak Motoru Türbin Kanatçıklarında Kaplama Uygulamaları, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Sakarya, 2005.

- [11] DEMİRKAN A.Ş., MgZrO<sub>3</sub> Esaslı Fonksiyonel değişken Kaplamaların incelenmesi “ SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya 2005.
- [12] SARAL,U., “Alümina ilavesinin YSZ Termal Bariyer Kaplamaların mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisi“, SAU Yüksek Lisans Tezi Haziran 2006.
- [13] DALKILIÇ, S., “Bir Termal Bariyer Kaplama Sisteminin Yorulma Davranışının İncelenmesi”, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mart 2007.
- [14] YILMAZ M., Seramik Kaplamalarda Ara Malzeme ve Porozitenin Termal Şok Üzerine Etkisi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 1997.
- [15] [http://www.asm.intl.org/pdf/spotlights/6738\\_p5-23\\_web.pdf](http://www.asm.intl.org/pdf/spotlights/6738_p5-23_web.pdf) 23.07.2008
- [16] BASU S.N., KALKUNI T., WANG H.Z., SARIN V.K., Functionally Graded Chemical Vapor Deposited Mullite Environmental Barrier Coatings for Si-Based Ceramics, Journal of the European Ceramic Society 28, 437–445, 2008.
- [17] [http://www.ultramet.com/ceramic\\_protective\\_coatings.html](http://www.ultramet.com/ceramic_protective_coatings.html) 28.3.2008
- [18] [http://www.nasa.gov/vision/earth/technologies/13apr\\_gradient.html](http://www.nasa.gov/vision/earth/technologies/13apr_gradient.html) 13.3.2009
- [19] <http://www.grc.nasa.gov/WWW/RT2002/5000/5130lang.html> 26.2.2009
- [20] [http://www.dfg.de/aktuelles\\_presse/ausstellungen\\_veranstaltungen/raumtra\\_nsportsysteme/rueckkehr\\_e.html](http://www.dfg.de/aktuelles_presse/ausstellungen_veranstaltungen/raumtra_nsportsysteme/rueckkehr_e.html) 11.11.2007
- [21] JACOBSON, N. S., Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environment, J. Am. Ceram. Soc., 76(1), pp 3–28, 1993.
- [22] ROBINSON, R. C., SMIALEK, J. L., SiC Recession Caused by SiO<sub>2</sub> Scale Volatility under Combustion Conditions, I. Experimental Eesults and Empirical Model, J. Am. Ceram. Soc., 8(7), pp 1817–1825, 1999.
- [23] JACOBSON N. S., FOX D. S., OPILA E. J, High Temperature Oxidation of Ceramic Matrix Composites, Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 2, pp. 493-500, 1998.

- [24] WAGNER C., Passivity during the Oxidation of Silicon at Elevated Temperatures, *J. Appl. Phys.* 29, 1295, 1958.
- [25] SCHNEIDER H., KOMARNENI S.(Eds.), *Mullite*, Wiley VCH, Weinheim, 2005.
- [26] SCHMÜLKER M., MACKENZIE K.J.D., SMITH M.E., CARROLL D.L., SCHNEIDER H., AlO<sub>4</sub>/SiO<sub>4</sub> Distribution in Tetrahedral Double Chains of Mullite, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 88 Issue 10, pp 2935 – 2937, 2005.
- [27] FISCHER X., SCHEIDER H., Formation of Aluminum Rich 9:1 Mullite and Its Transformation to Low Alumina Mullite upon Heating, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 16, Issue 2, pp 109-113, 1996.
- [28] UENO S., JAYASEELAN D.D., KONDO N., OHJI T., KANZAKI S., Water Vapor Corrosion of Mullite Containing Small Amount of Sodium, *Ceramics International*, Volume 31, Issue 1, pp 177-180, 2005.
- [29] FRITSCH M., KLEMM H., HERRMANN M., SCHENK B., Corrosion of selected ceramic materials in hot gas environment, *Journal of the European Ceramic Society* 26 pp 3557–3565, 2006.
- [30] XINQINQ M., FANG W., JORDAN E., JORDAN H., “Low thermal conductivity thermal barrier coating deposited by the solution plasma spray process”, *Surface & Coatings Technology* 201 pp 4447–4452, 2006.
- [31] EATON H. E., Method for applying a barrier layer to a silicon based substrate, Patent number: 6254935
- [32] KARREN L. M., TORTORELLI P. F., FERBER M. K., ve KEISER J. R., “Observations of Accelerated Silicon Carbide Recession by Oxidation at High Water-Vapor Pressures”, *Communications of the American Ceramic Society* Vol. 83, No. 1 , 2000.
- [33] LEE K.N., “Current status of environmental barrier coatings for Si-Based Ceramics”, *Surface and Coatings Technology* 133-134, pp 1-7, 2000.
- [34] APARICIO M., DURÁN A., C/SiC Composite Materials for Structural Application at Elevated Temperatures. Part 1: Thermodynamic and Chemical Stability, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, Vol 39 No. 6, pp 687-698, 2000

- [35] HAYNES J.A., LANCE M.J., COOLEY K.M., FERBER M.K., LOWDEN R.A., ve STINTON D.P., CVD Mullite Coatings in High Temperature, HP Air-H<sub>2</sub>O, J. Am. Ceram. Soc., Vol 83 (No. 3), pp 657-659, 2000.
- [36] FRITZE H., JOJIC J., WITKE T., RÜSCHER C., WEBER S., SCHERRER S., WEIß R., SCHULTRICH B., ve BORCHARDT G., Mullite Based Oxidation Protection for SiC-C/C Composites in Air at Temperatures up to 1900 K, J. Eur. Ceram. Soc., Vol 18, pp 2351-2364, 1998.
- [37] LEE K.N., Key durability issues with mullite-based environmental barrier coatings for Si-based ceramics, International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition, June 7-10, Indianapolis, IN, papera T-443, 1999.
- [38] LEE K.N., Contamination effects on interfacial porosity during cyclic oxidation of mullite-coated silicon carbide, J. Am. Ceram. Soc. 81 12.. pp 3329-3332, 1998.
- [39] APARICIO M., ve DURAN A., Yttrium Silicate Coatings for Oxidation Protection of Carbon-Silicon Carbide Composites, J. Am. Ceram. Soc., Vol 83 (No. 6), pp 1351-1355, 2000.
- [40] ELDRIDGE J.I., LEE K.N., Phase Evolution of BSAS in Environmental Barrier Coatings, 25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures, January 21-27, Cocoa Beach, FL, Ceram. Eng. Sci. Proc., Vol 22 (No. 4), pp 382-390 2001.
- [41] KVERNES, I., LUGSHEIDER, E., LADRUE F., Lifetime and degradation processes of TBCs for diesel engines. In Proceedings of the 6th Lie'ge Conference on Materials for Advanced Power Engineering (Universite de Lie'ge, Belgium, ed. J. Lecomte- Beckers, F. Schuber and P. J. Ennis.Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, pp 997–1001, 1998.
- [42] RAMASWAMY P., SEETHARAMU S., VARMA K. B., RAO K. J., Thermal barrier coating application of zircon sand. J. Therm. Spray Technol., 8(3), pp 447–453, 1999.

- [43] MIFUNE, N., HARADA Y., TAIRA H. ve MISHIMA S., Field evaluation of  $2\text{CaO-SiO}_2\text{-CaO-ZrO}_2$  thermal barrier coating on gas turbine vanes. In Proceedings of the 1st United Thermal Spray Conference: Thermal Spray, A United Forum for Scientific and Technological Advances (Indiana USA, Sept. 1997), ed. C. C. Berndt. ASM International, Materials Park, pp. 299–303, 1997.
- [44] JACOBSON. S., Kinetics and mechanism of corrosion SiC by molten salts. *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, pp 74–82, 1986.
- [45] LEE K N., FOX D. S., BANSAL N. P., Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, pp 1705–1715, 2005.
- [46] DEKA C., CHAI B., SHIMONY Y., ZANG X., MUNIN E. BASS M., Laser performance of  $\text{Cr}^{4+}\text{-Y}_2\text{SiO}_5$ . *Appl. Phys. Lett.*, 61, pp 2141–2143, , 1992.
- [47] GAUCKLER L. J., HOHNKE H. TIEN T. Y., The system  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 63, pp 35–37, 1980.
- [48] HUANG J., LI H., ZENG X., LI K., XIONG X., HUNAG M. et al., A new SiC/yttrium silicate/glass multi-layer oxidation protective coating for carbon/ carbon composites. *Carbon*, 42, pp 2329–2366, 2004.
- [49] OGURA Y., KONDO M. and MORIMOTO T.,  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  as oxidation resistance coating for C/C composites. In Proceed. of the 10th Inter. Confer. on Comp.Mater. (ICCM-10), Vol. IV pp 767, 1995.
- [50] EATON H. E., LINSEY G. D., Accelerated oxidation of SiC CMC's by Water Vapor and Protection via Environmental Barrier Coating Approach, *Journal of the European Ceramic Society* 22, pp 2741–2747, 2002.
- [51] KIMMEL J., MIRIYALA N., PRICE J., MORE K., TORTORELLI P., EATON H., LINSEY G., SUN E., Evaluation of CFCC Liners with EBC After Field Testing in a Gas Turbine, *Journal of the European Ceramic Society* 22 pp2769–2775, 2002.



## ÖZGEÇMİŞ

Malatya 1984 doğumlu olan Garip ERDOĞAN ilköğrenimini Merkez Konak ilköğretim okulunda tamamlamış ve orta öğrenimini Malatya Lisesi'nde tamamlamıştır. 2002 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliğine kayıt hakkı kazanmıştır. 2002 yılında hazırlık sınıflarını başarı ile tamamlamış ve 2007 yılında lisans derecesi ile mezun olmuştur. Doğa sporlarının yanı sıra fotoğrafçılık ile ilgilenmektedir.