

**Uzay ve Havacılık Amaçlı, Termal ve Çevresel Bariyer Kaplamaların
Üretilmesi ve Karakterizasyonu**

Proje No: 107M059

Prof. Dr. Fatih ÜSTEL
Doç.Dr. Ahmet TÜRK
Yard. Doç. Dr. Nil TOPLAN

EYLÜL 2009
SAKARYA

ÖNSÖZ

Günümüzde enerji kaynaklarının sınırlı olması ve enerji sağlayan kaynakların hem çevreye etkileri hem de verimli kullanımının gerekli olması daha farklı enerji üreteçleri ile yeni malzeme tasarımlarını zorunlu hale getirmektedir. Enerji üretiminde yaygın bir şekilde kullanılan gaz türbinlerinde altlık malzemeyi yüksek sıcaklık etkisinden korumak amacıyla ısı kalkan (termal bariyer) kaplama uygulamaları kullanılmaktadır. Artan beklentileri karşılamak amacıyla daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilen malzeme arayışları hem türbin hem de kaplama uygulamaları yönünden devam etmektedir. Son yıllarda türbin malzemeleri olarak süper alaşım dışında malzeme arayışlarına bağlı olarak yeni nesil kaplama arayışları da önem kazanmıştır.

Termal bariyer kaplama uygulamalarında kullanılan ZrO_2+X (X: CaO, MgO ve Y_2O_3) malzemelere ilave olarak son yıllarda hafniyumoksit, lantanoksit, mullit, yitriyumsilikat ve zirkon kaplama uygulamaları da kullanılmaya başlanmıştır. Kullanılan yeni nesil atlıklarla (C/C kompoziti, SiC, Si_3N_4) uyumlu termal genleşme katsayısına sahip çevresel bariyer kaplamalar olarak nitelendirilen bu yeni nesil malzemeler (hafniyumoksit, lantanoksit, mullit, yitriyumsilikat ve zirkonlar) çevre ortamında olumsuz etkilenmektedir.

Sunulan proje kapsamında Çevresel Bariyer Kaplamalar (ÇBK) ve Termal Bariyer Kaplamalar (TBK) kaplamalar olan mullit, zirkon, yitriyum stabilize zirkonyumoksit ($ZrO_2+Y_2O_3$), karbon-karbon (C/C) ve paslanmaz çelik altlık üzerine atmosferik plazma sprey yöntemi (APS) yardımıyla kaplanmıştır. Bağ tabakası olarak süper alaşım NiCrAlY tabakası yaklaşık 150-200µm kalınlığında yine APS yardımıyla kaplanmıştır. Kaplamaların üretiminde 3 MB ve F4 tipi plazma sprey tabancaları kullanılmıştır.

Üretilen kaplamalar, muhtelif tekniklerle (optik mikroskop, XRD, SEM-EDX) analiz edilmiş ve mekanik özelliklerinin belirlenmesine çalışılmıştır.

ÇBK ve TBK kaplamaları termal çevrim testlerine tabi tutularak kaplamaların termal şok ömrü belirlenmiştir. Ayrıca ÇBK kaplamaları, su buharı ortamında uzun süreli izotermal testlere (1250°C'de 100 saat) tabi tutulmuş ve kaplamaların bileşimindeki silisyum kaybının tespitine çalışılmıştır.

Uzay ve havacılık uygulamalarında gelecekte büyük bir potansiyele sahip olacağı düşünülen ÇBK kaplamalarının ülkemizde ilk kez üretilmesi, analiz ve karakterizasyonuna yönelik çalışmaların yapılması TÜBİTAK-MAG tarafından desteklenen bu proje çerçevesinde gerçekleştirilmiştir.

ÖZET	8
ABSTRACT	8
BÖLÜM 1. GİRİŞ	9
BÖLÜM 2. TEORİK BİLGİLER	11
2.1. Termal Bariyer Kaplamalara Giriş	11
2.2. Kaplamalarda Termal Çevrim Sonrası Görülen Hasar Tipleri	12
2.3. Kaplamalarda Görülen Hasar Mekanizması	14
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	16
3.1. Ön Hazırlık İşlemleri	16
3.1.1. Toz Hazırlama	16
3.1.2. Altık Seçimi ve Hazırlama	16
3.2. Kaplamaların Üretildiği Donanımlar	18
3.3. Termal Şok Test Ünitesinin Tasarımı ve Yapımı	19
3.4. Su Buharı Ortamında Fırın Test Düzenegi	21
BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR	23
4.1. Kaplama Tozlarının İncelenmesi	23
4.1.1. TBK Tozlarının Özellikleri	23
4.2. Kaplamaların Üretimi	25
4.2.1. TBK Üretim Parametreleri (Tabanca tipi 3MB)	25
4.3. TBK Kaplamalarının Mikroyapı İncelemesi	26
4.3.1. YSZ ve CSZ Kaplamalarının Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmaları	27
4.4. YSZ/CSZ Tozlarının ve Kaplamalarının Faz Analizleri	28
4.5. YSZ ve CSZ Kaplamalarının Termal Şok Davranışı	30
4.5.1. Kaplamaların Termal Çevrim Deneylemleri	30
4.6. Termal Çevrim Testi Sonrası Mikroyapı İncelemeleri	35
4.7. TBK Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi ve Optimizasyon	37
4.8. Çevresel Bariyer Kaplama (ÇBK) Tozlarının İncelenmesi	43
4.9. ÇBK Üretim Parametreleri (Tabanca tipi F4)	45
4.10. Çevresel-Bariyer Kaplama Uygulanan Altık Malzemeleri	46
4.11. ÇBK Kaplamaların Analiz ve Karakterizasyonu	47
4.11.1. Çevresel Bariyer Kaplamalarının Metallografik İncelemesi	47
4.11.2. Çevresel Bariyer Kaplamaların Elektron Mikroskobu İncelemeleri	48
4.12. Kaplamaların X-Işınları Difraksiyonu	49
4.13. Kaplamaların Termal Analiz İncelemeleri	52
4.13.1. Mullit Kaplamasının DTA Analizi	52
4.13.2. Zirkon Kaplamasının DTA Analizi	54
4.14. ÇBK Kaplamalarının Termal Çevrim Davranışı	55
4.14.1. ÇBK Termal Şok Testi Sonrası Durumları (Yüzey Görüntüleri)	56
4.14.2. C/C Altık Yüzeyine Kaplanan ÇBK Termal Şok Testi	58

4.15. Test Yöntemi ile Kaplama Hasar Tipi arasındaki İlişki	60
4.16. ÇBK Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi ve Optimizasyon	62
4.17. Çevresel Bariyer Kaplamaların Performans Testleri (Su buharı)	68
4.17.1. Zirkon ve Mullit Kaplamasının Su Buharı Testi (Çelik altlık)	68
4.17.2. C/C Kompoziti İçin Su Buharı Test Sonuçları	71
4.17.3. Kaplamaların Su buharı Testi Sonrası SEM İncelemeleri	75
4.17.4. Kaplamaların Su buharı Testi Sonrası Sertlik Ölçümleri	77
4.18. ÇBK Su Buharı Ortamındaki Davranışlarına Termodinamiksel Yaklaşım	79
4.19. Su Buharı Deney Sonuçlarının İrdelenmesi	84

BÖLÜM 5. GENEL DEĞERLENDİRME ve SONUÇLAR 85

KAYNAKLAR

TABLolar LİSTESİ

- Tablo 3.1. AISI 316 paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi
- Tablo 4.1. Kullanılan tozların bazı fiziksel özellikleri
- Tablo 4.2. TBK üretilmesinde kullanılan kaplama parametreleri (3MB tabanca)
- Tablo 4.3. YSZ Kaplamasının termal şok/çevrim sonuçları
- Tablo 4.4. CSZ Kaplamasının termal şok/çevrim sonuçları
- Tablo 4.5. TBK kaplamalarının üretim parametreleri
- Tablo 4.6. TBK kaplamalarının analizi ve sonuçları
- Tablo 4.7. YSZ kaplaması için optimizasyon çalışmaları (F4)
- Tablo 4.8. YSZ kaplaması için optimizasyon çalışmaları (F4)
- Tablo 4.9. ÇBK üretiminde kullanılan kaplama parametreleri (F4)
- Tablo 4.10. Termal şok uygulanmış numunelerin kaplama kalınlıkları.
- Tablo 4.11. ÇBK tozları ve bağ tabakası kaplaması için parametreler
- Tablo 4.12. ÇBK kaplamalarının analiz ve bulgusu
- Tablo 4.13. Paslanmaz çelik yüzeyine kaplanan mullit ve zirkonun termal şok-çevrim sonuçları
- Tablo 4.14. C/C Kaplamasının termal çevrim testi sonuçları
- Tablo 4.15. ÇBK üretim optimizasyonu parametreleri (F4 tabancası)

ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 2.1. Örnek bir termal bariyer kaplamasının mikroyapı görüntüsü
- Şekil 2.2. Termal çevrim hasar tipleri
- Şekil 2.3. TGO hasarı gelişiminin şematik gösterimi
- Şekil 3.1. Dairesel 1 inç çaplı numuneler a) paslanmaz çelik, b) $ZrO_2-Y_2O_3$ ve c) $ZrO_2-Y_2O_3+CeO$ kaplanmış numuneler
- Şekil 3.2. Termal şok testine uygun özel bir şekilde hazırlanmış a) Paslanmaz çelik ve b) $ZrO_2-Y_2O_3$ kaplanmış özel termal çevrim numuneleri
- Şekil 3.3. Kaplanmamış, YSZ ve CSZ kaplanmış kare test numuneleri
- Şekil 3.4. Kompozit altlık (C/C-SiC) yüzeyine a) Mullit ve b) Zirkon kaplanmış numuneler.
- Şekil 3.5. Multicoat kaplama sistemi
- Şekil 3.6. Kaplamaların üretiminde kullanılan manuel kaplama sistemi
- Şekil 3.7.a) Brülör termal şok test ünitesi, dairesel numune tutucusu b) ısıtma anı c) arkadan soğutma
- Şekil 3.8. a) Pirometre monte edilmiş test düzeneği b) termal çevrim sıcaklık-zaman grafiği
- Şekil 3.9. Kaplamaların fırın termal şok deneyi ve hasara uğramış numune
- Şekil 3.10. Su buharı deneylerini yapıldığı test düzeneği
- Şekil 4.1.a) Bağ Tabakası b) YSZ ve c) YSZ-CeO tozlarının tane boyut dağılım eğrileri
- Şekil 4.2. YSZ tozunun EDX analizi ve SEM görüntüsü
- Şekil 4.3. CSZ tozunun EDX analizi ve SEM görüntüsü
- Şekil 4.4a) YSZ ve b) CSZ esaslı kaplamaların mikroyapı görüntüleri
- Şekil 4.5.a) YSZ kaplamasının ve b) CSZ kaplamasının kesitinden alınan SEM görüntüsü
- Şekil 4.6. YSZ tozunun ve kaplamanın termal şok öncesi ve sonrası XRD analizi
- Şekil 4.7. CSZ tozunun ve kaplamanın termal şok öncesi ve sonrası XRD analizi
- Şekil 4.8. YSZ ve CSZ kaplanmış kare şekilli test numuneleri
- Şekil 4.9. YSZ kaplamalarının brülör testi sonrası yüzey görüntüleri
- Şekil 4.10. YSZ kaplamalarının fırın testi sonrası yüzey görüntüleri
- Şekil 4.11. CSZ kaplamasının brülör testi sonrası yüzey görüntüleri
- Şekil 4.12. CSZ kaplamasında brülör testi sonrası yüzey hasarı
- Şekil 4.13. Kalın kaplanmış CSZ numunenin brülör testi sonrası yüzey görüntüleri
- Şekil 4.14. CSZ kaplamasının fırın testi sonrası numune yüzey görüntüleri
- Şekil 4.15. CSZ numunesinin fırın testi sonrası yüzey görüntüleri
- Şekil 4.16. YSZ kaplamasının mikroyapı görüntüleri a) Brülör testi ve b) Fırın testi sonrası
- Şekil 4.17. CSZ kaplamasının mikroyapı görüntüleri a) Brülör testi ve b) Fırın testi sonrası
- Şekil 4.18. Robot ilerleme hızına bağlı olarak üretilen kaplamaların mikroyapı görüntüleri (YSZ)
- Şekil 4.19. Akıma bağlı olarak üretilen kaplamaların mikroyapı görüntüleri (YSZ için)
- Şekil 4.20 F4 tabancasıyla üretilen bağ tabakasının mikroyapı görüntüsü
- Şekil 4.21. Mullit ve zirkon tozlarının tane boyut dağılım grafikleri
- Şekil 4.22. Mullit ve zirkon tozlarının SEM görüntüsü ve EDX analizleri.
- Şekil 4.23. Mullit ile yüzeyi kaplanan altlık malzemeleri a) Paslanmaz çelik b) C/C kompoziti
- Şekil 4.24. Paslanmaz çelik üzerine a) Zirkon ve b) Mullit kaplamasının başlangıç mikroyapı görüntüleri
- Şekil 4. 25. C/C altlık üzerine a) Mullit ve b) Zirkon kaplamasının başlangıç mikroyapı görüntüleri
- Şekil 4.26. C/C kompoziti ve paslanmaz çelik üzerine mullit kaplaması ve EDX analizi
- Şekil 4.27. Paslanmaz çelik üzerine uygulanmış $ZrSiO_4$ kaplamasının mikroyapısı ve EDX analizi
- Şekil 4.28. Mullit tozlarının XRD difraksiyonu (tamamen kristalin ve tüm pikler mullit)
- Şekil 4.29. Plazma spreyle üretilmiş mullit kaplamasının XRD difraksiyonu (M:mullit, S: SiO_2 , A: alumina)
- Şekil 4.30. Başlangıç zirkon tozunun XRD difraksiyonu (tamamen kristalin, tüm pikler zirkon)
- Şekil 4.31. Üretilen zirkon kaplamasının XRD difraksiyonu (Z: ZrO_2 , ZS: $ZrSiO_4$, S: SiO_2)
- Şekil 4.32. Sprey mesafesine bağlı olarak kaplanmış mullit kaplamasının DTA Analizleri
- Şekil 4.33. $ZrSiO_4$ malzemesinin a) Zirkon tozunun ve b) Kaplamanın DTA analizi
- Şekil 4.34. Paslanmaz çelik üzerine uygulanmış a) mullit b) zirkon kaplamalarında hasarın görüntüsü.
- Şekil 4.35. Mullit (M1) numunesinin makro görüntüleri a) orijinal kaplama b) 35 çevrim sonrası

- Şekil 4.36. Mullit (M2) numunesi a) orijinal kaplama b) 5 çevrim sonrası makro görüntüleri
- Şekil 4.37. Zirkon (ZS1) dairesel numunesinin a) orijinal durumda b) 40 çevrim ve c) 70 çevrim sonrası makro ölçekteki yüzey görüntüleri.
- Şekil 4.38. Zirkon (ZS2) kare numunesinin a) termal şok deneyinden önce b) 60 çevrim ve c) 80 çevrim sonrası makro ölçekteki yüzey görüntüleri.
- Şekil 4.39. C/C üstüne F4 ile kaplanmış mullitin termal şok testi sırasındaki görüntü
- Şekil 4.40. Mullit kaplamasının 45 çevrim sonrası görüntüsü (F4)
- Şekil 4.41. Mullit kaplamasının 12 çevrim sonrası hasar durumu
- Şekil 4.42. Mullit kaplamasının termal çevrimler sonrası kesit görüntüleri
- Şekil 4.43. Kaplamalarda a) brülör testinde alev temas alanı kusuru ve b) fırın testi sonrası mikro çatlak ağları
- Şekil 4.44. Termal şok test tipine bağlı olarak kaplamada oluşan çatlak tipleri (YSZ kaplaması)
- Şekil 4.45. YSZ bağ-seramik kaplama arayüzünün SEM görüntüsü ve EDX analizleri
- Şekil 4.46. Paslanmaz çelik üzerine a) zirkon ve b) mullit kaplamasının makro görüntüleri
- Şekil 4.47. C/C altlık üzerine a) zirkon ve b) mullit kaplamasının makro görüntüleri
- Şekil 4.48. Zirkon ve mullit kaplamalarının paslanmaz çelik yüzeyindeki mikroyapı görüntüleri (SEM)
- Şekil 4.49. Zirkon kaplamasının C/C yüzeyindeki mikroyapı görüntüleri (SEM)
- Şekil 4.50. Mullit kaplamasının C/C yüzeyindeki mikroyapı görüntüleri (SEM)
- Şekil 4. 51. Su buharı testi sonrası zirkon kaplamasının makro görüntüsü
- Şekil 4.52. Mullit kaplamasının 5 saat sonrası su buharı testi sonrası makro görüntüsü
- Şekil 4.53. Zirkon ve mullit kaplamasının 100 saat sonrası makro yüzey görüntüleri
- Şekil 4.54. Zirkon kaplamasının su buharı öncesi ve sonrası mikroyapı görüntüsü a) orijinal b) test sonrası
- Şekil 4.55. Mullit kaplamasının 50 saat su buharı testi sonrası a) genel b) detay mikroyapı görüntüsü
- Şekil 4.56. C/C altlık üzerine mullit su buharı testi sonrası mikroyapı görüntüsü (50 saat, 3MB)
- Şekil 4. 57 a) Mullit ve b) zirkon kaplamalarının 100 saat sonrası makro görüntüleri (3 MB)
- Şekil 4.58. Zirkon kaplamasının kesit yüzeyinden alınan makro görüntüsü (100 saat sonrası), 3 MB
- Şekil 4.59. Zirkon kaplamasının 50 saat su buharı sonrası mikroyapı görüntüsü (3 MB)
- Şekil 4.60. F4 tabancası kullanılarak C/C üzerine biriktirilen mullitin 50 ve 100 saat sonraki yüzeyinin makro görüntüsü
- Şekil 4.61. F4 ile üretilen mullit kaplamasının mikroyapı görüntüleri
- Şekil 4.62. F4 tabancası yardımıyla kaplanmış zirkonun 50 saat sonrası kesit (sadece tabaka)
- Şekil 4.63 Zirkon kaplamasının başlangıç mikro yapısının SEM görüntüsü (3 MB)
- Şekil 4.64. Zirkon kaplamasının 5 saat su buharı testi sonrası SEM resmi ve çizgi analizi (3MB)
- Şekil 4.65. Mullit kaplamasının 5 saat sonrası kesit SEM görüntüsü ve çizgi analizi (3MB)
- Şekil 4.66. Kaplamaların sertlik ölçüm sonuçları a) Zirkon kaplaması b) Mullit kaplaması
- Şekil 4.67. Altlık-ÇBK kaplamasının ortamdaki su buharı ile etkileşimi ve ÇBK'lardan beklenen özellikler
- Şekil 4.68. Bazı metallerin parabolik reaksiyon katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimleri
- Şekil 4.69. SiO₂ üzerinde oluşan uçucu Si-O-H buhar türleri/ürünleri (0,9 atm O₂/0,1 atm H₂O)
- Şekil 4.70. Al(OH)_x bileşiklerinin buhar basınçları
- Şekil 4.71. Yüksek sıcaklık ortamında hesaplanan alumina ve silikanın buhar basıncının karşılaştırılması
- Şekil 4.72. Mullit ve zirkonun bünyesindeki uçucuların basınç ve sıcaklığa bağlı davranışı

ÖZET

Havacılık ve uzay amaçlı kullanılan termal (TBK) ve çevresel bariyer kaplamalar (ÇBK), atmosferik plazma sprej yöntemi yardımıyla C/C ve paslanmaz çelik altlıklar üzerine kaplanmıştır. İlk aşamada, kullanılan kaplama tozlarının (NiCrAlY, YSZ, CSZ, mullit ve zirkon) tane boyutu ve dağılımı, SEM incelemesi ve XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ise bu tozlardan üretilen TBK ve ÇBK kaplamalar, yapısal özellikler yönünden karakterize edilmiştir. Kaplamaların uygulamadaki performanslarını simüle etmek amacıyla kullanılan termal çevrim testleri (fırın ve brülör testi) yardımıyla ÇBK ve TBK'ların termal şok ömrünün belirlenmesine çalışılmış ve kaplamaların ömürleri birbiriyle karşılaştırılmıştır. Kaplamalarda meydana gelen olası hatalar/hasarlar ve sebepleri araştırılmıştır. Ayrıca çevresel bariyer kaplamalar, yüksek sıcaklık ortamında uzun süreli su buharı altında tutularak kaplama bünyesinde silisyum kaybı olup olmadığı mikrosertlik ölçümleri ve SEM-EDX analizleri ile belirlenmeye çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Plazma Sprej, Termal ve Çevresel Bariyer Kaplama, Termal Çevrim Ömrü/Testi

ABSTRACT

Thermal and environmental barrier coatings using in aerospace and aircraft industry (T/EBC) were deposited onto C/C composite and stainless steel substrates via atmospheric plasma spray system. In first stage the powders (NiCrAlY, CSZ, YSZ, Mullite, Zircon) which are used for coating process were characterized in terms of size distribution of powder particles, SEM investigation and XRD analysis. In the second stage, the T/EBCs, which were produced by using these powders, were characterized in terms of structural properties. The thermal cycling tests (furnace and burner ring) using to simulate performance of coating in service, were performed to obtain thermal shock behaviour of the coatings and compared each other. The common defects and their reasons in thermal spray coatings were investigated. Furthermore, Environmental barrier coatings were subjected to corrosion tests in high temperature with water vapour medium. After these tests, some loses of silicon in the coating was examined by diverse techniques.

Key words: Plasma Spray, Thermal and Environmental Barrier Coatings, Thermal Cycle Life/Test

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Sürekli büyüme eğiliminde olan teknolojinin bütün sahalarda hızla gelişmesi sonucu makine yapı elamanları ve malzemeleri, artan karmaşık talepleri karşılamak zorunda kalmaktadır. Metallerin arzu edilen özellikleri sağlayamadığı noktalarda (yüksek sıcaklık, korozyon, aşınma vs.) yeni malzeme grupları yeni kaplama teknolojileri devreye girmektedir. 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 [NRC, 1981].

Yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi, özelliklerinin çevresel etkilere karşı korunabilmesi için yüzeylerinin koruyucu bir tabaka ile kaplanması en sık başvurulan çözümlerden birisidir. Yüksek sıcaklık odaklı çalışmalarda genellikle seramik karakterli kaplama bileşenleri tercih edilmektedir. Bazı durumlarda metal-seramik kombinasyonu ile üretilen kaplamalar; türbinlerde, nükleer reaktörlerde, uzay araçlarında ve uçak parçalarında, erozyon, korozyon ve aşınma dayanımını gerektiren makine elemanlarında, otomobil endüstrisinde vb. alanlarda kullanılmaktadır.

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.

Diğer kaplama sistemlerine benzer şekilde plazma püskürtme kaplama teknolojisinde de temel düşünce; pahalı olmayan ana malzeme üzerinde ince ve koruyucu değeri yüksek olan bir tabaka meydana getirmektir. Proses; bilinen herhangi bir malzeme tozunun ergime sıcaklığı üzerindeki gaz plazması içerisinde ergitilmesi ve kaplanacak yüzeye çok hızlı bir şekilde püskürtülmesi ile gerçekleştirilir [AVCI, 1990].

Termal bariyer kaplamalar gaz türbinlerinde metalik bileşeni, yüksek sıcaklardan yalıtılmak için çoklukla kullanılan yapılardır. Termal Bariyer Kaplamalar (TBK) türbin malzemelerinin dayanıklılığı ve verimliliği için kritik malzemelerdir. Gaz türbinlerinde verim maksimum sıcaklığa bağlı olarak türbin rotorlarının sürekli çalışması ile sağlanır. Türbinlerde sınırlamalar türbin bileşeninin büyük oranda mekanik özellikleri ve kısmen de sürünme direncine bağlı olmaktadır. Süper alaşımların bileşenlerinin gelişmesi, yönlü katılaştırılmış türbin bıçakları ve tek kristal bıçaklar, türbin bileşenlerinin sınırlarını genişletmiştir [YURTER, 1995].

Seramik türbin bileşenleri geliştirilmiş olmasına rağmen termal şok ve gevrek kırılma nedenleri ile aşırı kullanım şartlarında avantaj sağlamamışlardır. 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 ve büyük hava

araçlarının yakıt ücretlerinde yılda 250.000\$'lık tasarruf sağlayabilmektedir [INGHAM 1965, DYNACER, 2009].

Askeri hava araçlarının türbinlerinde sıcaklıklar 1600°C'yi aşmakta, ticari uçaklarda ise bu değer 1500°C'yi aşan değerlere ulaşmaktadır. TBK'lar hala en etkili termal yalıtım yaklaşımıdır ve gelişimi kısmen kararlaştırılmış zirkonya (YSZ) merkezli olmuştur. Tüm bu avantajlarının yanı sıra TBK'lar kendi sıcaklık limitlerine yaklaşmaktadır [XINQING, 2006].

Uzay araçlarında, havacılıkta motor verimliliğinin artırılabilmesi ve gaz emisyonlarının azaltılması için verimliliğin artması gerekmektedir [XINQING, 2006]. Türbin bileşenlerinde kullanılan metal yerine yüksek yanma sıcaklığı sağlayan kompozit malzemeler kullanılmaya başlanmıştır [ÜSTEL, 2006]. Fakat bu gelişmeye paralel olarak Si esaslı kompozitlerin (Si_3N_4 , SiC) çevresel etkiler altında korozyona uğradıkları görülmüş, korozyon direnci ve termal direnç sağlamak amacı ile Çevresel Bariyer Kaplama (ÇBK) yaklaşımı geliştirilmiştir. Literatürde sıklıkla çalışılan mullit ve zirkon kaplamaların termal şok ve su buharı dayanımları yoğun araştırmalara konu olmaktadır.

BÖLÜM 2. TEORİK BİLGİLER

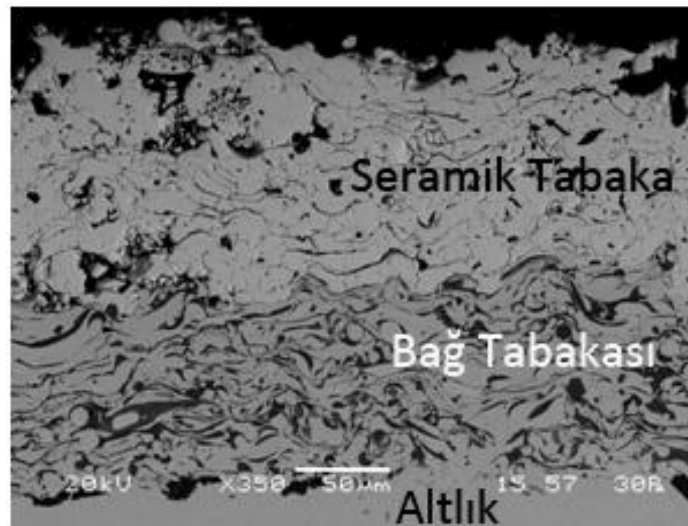
2.1. Termal Bariyer Kaplamalara Giriş

TBK, yüksek sıcaklık uygulamalarında altlık metali yüksek sıcaklık korozyonundan (oksidasyon) korumaya yönelik yapılan bir kaplama uygulamasıdır. TBK sistemi, biri metalik diğeri seramik esaslı olmak üzere iki farklı tabakadan meydana gelir.

Metalik tabaka, bağ tabakası olarak adlandırılır ve MCrAlY (M: Co, Fe, Ni) olarak bilinen süper alaşım esaslı bir kaplamadır. Bağ tabakasının TBK'daki fonksiyonu, altlığı anti-oksidan olarak korumak ve üst seramik tabakanın altlık yüzeyine yapışmasını sağlamaktır [CLASRKE, 2005].

Seramik üst tabaka ise; genellikle termal bariyer kaplamaların vazgeçilmez malzemesi olan ısı iletkenliği düşük, termal genleşme katsayısı nispeten yüksek, muhtelif ilavelerle (örn. Y_2O_3 , CaO, MgO) kimyasal kararlılığı sağlanmış zirkonyum oksittir (ZrO_2), [CLASRKE, 2005].

Genel olarak TBK'larda yitriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ), ağırlık %8 $Y_2O_3-ZrO_2$ kullanılır. Bunun nedeni, yüksek termal kararlılık, düşük termal geçirgenlik, iyi kırılma tokluğu ve göreceli olarak yüksek termal genleşme katsayısına sahip olmasıdır [DYNACER, 2009]. Şekil 2.1'de örnek bir TBK mikroyapısı ve tabakaları görülmektedir.



Şekil 2.1. Örnek bir termal bariyer kaplamasının mikroyapı görüntüsü

Termal bariyer amaçlı seramik kaplamalar, genellikle uzay roket nozulleri, uçak endüstrisinde (türbin kanatçıkları, yanma odaları vb), enerji santrallerinde ve otomotiv endüstrisinde (piston başları, subaplar vb.) malzeme yüzeylerinin sıcaklığa karşı korunmasında uzun yıllardan beri kullanılmaktadır.

2000’li yıllardan itibaren, uzay-havacılık endüstrisinde ve doğal gaz çevrim santrallerinde kullanılan gaz türbin malzemelerine alternatifler aranmaya başlanmıştır. Söz konusu malzemeler, kompozit karakterli, karbon ve silisyum esaslı (Si_3N_4 , SIALON, SiC, C fiber/C, SiC fiber/SiC, C fiber/SiC kompozitleri vb.) yeni nesil malzemelerdir. Bu malzemeler, özellikle inert atmosferde çok yüksek sıcaklık direnci (1650°C) göstermelerine rağmen çevresel etkiler (su buharı ve NaSO_4 gibi korozyif tuzların varlığında) özelliklerini 1200°C gibi düşük sıcaklıkta kısa sürede kaybetmektedir [XINQING, 2006; ÜSTEL,2006; CLASRKE, 2005].




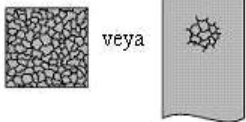





Çevresel Bariyer Kaplamalar (**ÇBK**); temel olarak yüksek sıcaklık oksidasyonunu önlemek amacıyla geliştirilen ve klasik yitrium stabilize (YSZ) kaplama malzemesinden farklı olan kompozit karakterli altlık yüzeyine uygulanabilen yeni nesil kaplama türleri olarak ifade edilmektedir.

ÇBK kaplamaları, mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_3$), **BSAS** (Baryum-Stronyum-Alumino-Silikat: $\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$), yitriumsilikat (Y_2SiO_5 , Y_2SiO_7), **CMZP** (Calsiyum-Magnesium-Zirkon-Phosphat: $(\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})\text{Zr}_4(\text{PO}_4)_6$), borkarbür (B_4C), hafniumorthosilikat: (HfSiO_4), zirkonorthosilikat: (ZrSiO_4), lantanzirkonat ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) ve lantanhafnat ($\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) esaslı kaplamalardır. Mullit, diğer bir ifadeyle aluminosilikat bileşiği, SiC altlık ile iyi adhezyon ve uyumlu termal genişleme gösteren ($\alpha_{\text{mullit}}:4.5 \times 10^{-6}/\text{K}$; $\alpha_{\text{SiC}}:4.5-5.4 \times 10^{-6}/\text{K}$) en önemli ÇBK kaplama malzemesidir [SPITSBERG, 2006; EREN, 2005].

Çevresel bariyer kaplamaların birinci görevi, altlık malzemesini yüksek sıcaklıklarda korumaktır. ÇBK kaplamaları, YSZ, mullit ve oksit esaslı (lantan veya hafniyum esaslı) kaplama sisteminden meydana gelir. Mullit üzerine uygulanan YSZ ve lantanhafnat, mullitin ortamdaki su buharı ile reaksiyonu sonucu meydana getirdiği $\text{Si}(\text{OH})_g$ buharının oluşmasını engellemek amacıyla kaplanır ve bu şekilde yüzeyden SiO_2 kaybının önüne geçilmiş olur. Aksi takdirde altlık yüzeyinde Al_2O_3 ’ce zengin SiO_2 ’ce fakir bir tabaka arta kalır. ÇBK kaplamasından beklenen özellikler, düşük termal iletkenlik, altlık yüzeyine iyi yapışma, düşük sinterleşme davranışı ve su buharı ortamında element kaybına direnç olarak ifade edilebilir.

2.2. Kaplamalarda Termal Çevrim Sonrası Görülen Hasar Tipleri

Termal çevrim testine tabi tutulan kaplamalarda görülen termal şok hasarlarının tipleri ve özellikleri Şekil 2.2’de görülmektedir [KOOLLOOS, 2002]. Literatürde brülör testine özgü brülör alevinin numune yüzeyine çarptığı merkez noktasında “alev alanı dökülmesi” diye ifade edilen bir hasar türü tanımlanmaktadır. Bu hasar tiplerinin bazılarında projede yapılan deneysel çalışmalarda rastlanılmıştır.

Üst tabaka komple delaminasyon	CD	
Üst tabaka arayüzey çatlak	IC	
Üst tabaka dikey çatlak	VC	
Üst tabaka kalınlığı boyunca segmentasyon çatlak	SC	
Üst tabaka alev alanı delaminasyonu	FD	
Üst tabaka kenar alev alanı delaminasyonu	ED	
Üst tabakanın numune kenarından dökülmesi	NO	
Şiddetli ara tabaka bozunması	BD	
Numune eğilmesi sonucu ayrılma	SB	

IC: arayüzey çatlak (internal cracks), VC: dikey çatlak (vertical cracks), SC: segmen. çatlak (seg. cracks) FD: alev alanı delaminasyonu (flam. del.), ED: kenar delamin. (edge del.), BD: bağ delaminasyonu (bond. del.)

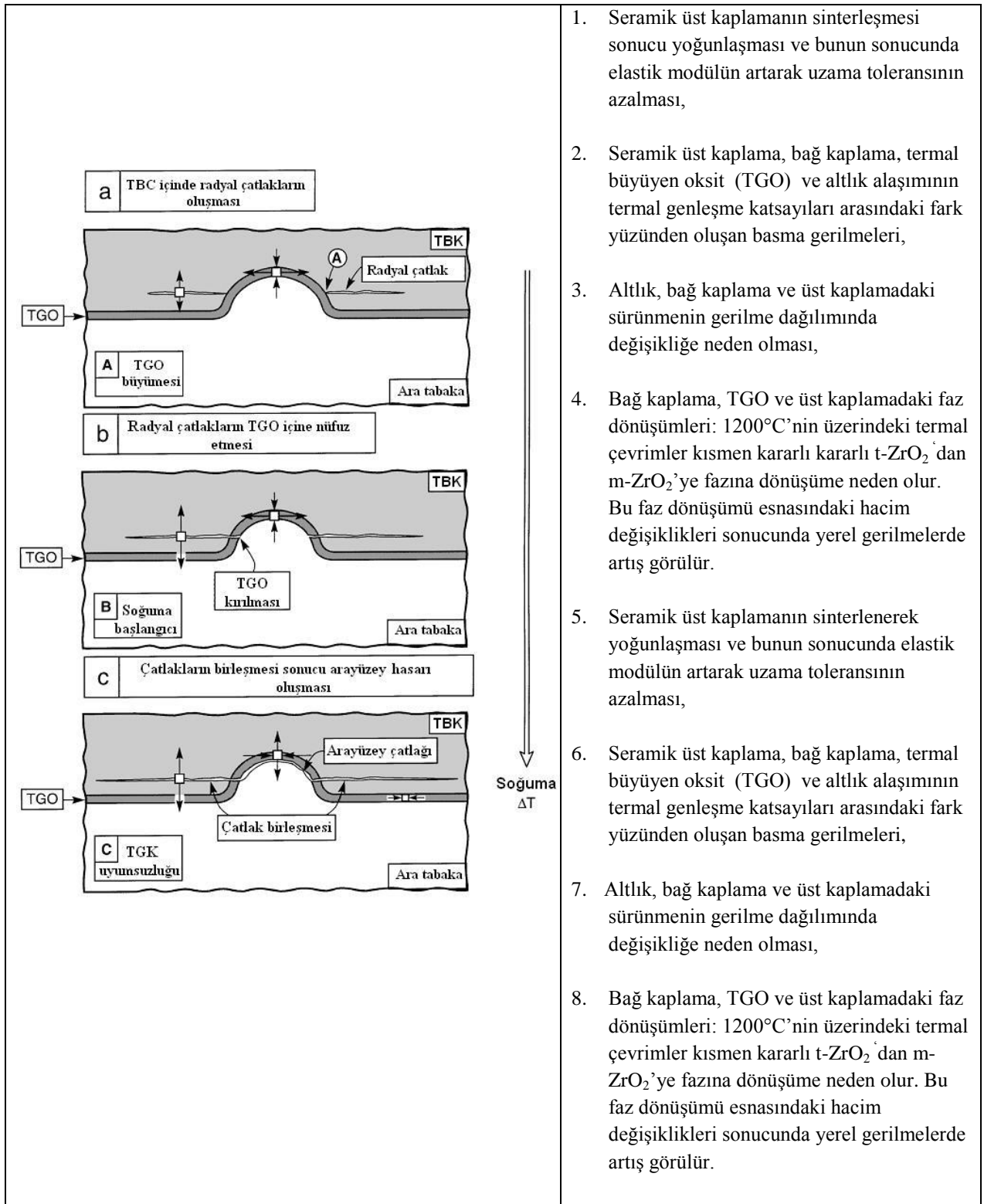
Şekil 2.2. Termal çevrim hasar tipleri (şematik)

Termal çevrim testlerinin en basitinden biri olan fırın testinde, numune yüzeyinde bir termal gradyand oluşmaz. Fırına sokulan test parçasının hem metalik altlık kısmı hem de üzerindeki seramik tabaka aynı sıcaklığa maruz kalır. Bu durumda metal ve seramik karakterli iki bileşenin termal genişleme katsayılarına bağlı olarak, sıcaklık artışı ile uzama, soğutma ile ani büzülme/çekilme söz konusu olur. Parça ısıtıldığı durumda metalik taban malzemesi daha fazla genişler ($\alpha_{ss}: 13-17 \times 10^{-6}/K$) bu durumda kaplama-metal sisteminde, metalde çekme gerilmeleri seramik tabakada ise basma gerilmeleri görülür. Soğutma durumunda ise tam tersi bir durum ortaya çıkar ve seramikte çekme ($\alpha_{ZrSiO_4}: 5.3 \times 10^{-6}/K$, ($\alpha_{mullit}: 4.4 \times 10^{-6}/K$), metalik kısımda ise basma gerilmeleri oluşur. Bu durum birkaç çevrim sonrasında seramik tabakada var olan mikro çatlakların büyümesine ve yeni çatlak ağlarının oluşumuna sebep olur. Isıl çevrimler süresince gelişen bu kusurlar nihayetinde kaplamanın servis ömrünü bitirir.

2.3. Kaplamalarda Görülen Hasar Mekanizması

Kaplama hasarlarına sebep olan en önemli mekanizmalardan biri de kaplama sisteminde uygulanan süper alaşım karakterli bağ tabakasının (Ni,Co-CrAlY) yüzeyinin oksitlenmesi ve termal genleşme katsayısı çok düşük olan Al_2O_3 tabakasının ara yüzeyde oluşmasıdır. Al_2O_3 tabakası ($\alpha_{Al_2O_3}:3-4 \times 10^{-6}/K$) metalik bağ tabakası ile üst seramik katman ($ZrO_2+Y_2O_3$, mullit, zirkon) arasında oluşur. Ara yüzeyde oluşan bu tabakaya sıcaklık etkisiyle büyüyen oksit tabakası (Thermal Growth Oxide: TGO) denir ve uzun süreli çevrimlerde ortaya çıkar. Artan çevrim sayısına bağlı olarak kalınlaşan TGO tabakasının kalınlığı belirli bir kritik kalınlık değerine ulaştığında kaplamada delaminasyon meydana gelir ve kaplama yüzeyden ayrılır/dökülür [EVANS, 2001].

Proje kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda, çevrim sayısının az olması nedeniyle, TGO etkisiyle numune yüzeyinden bir dökülme görülmemiştir. TGO tabakasının sebep olduğu hasar mekanizması Şekil 2.3'de açıklanmıştır.



Şekil 2.3. TGO hasarı gelişiminin şematik gösterimi [EVANS,2001].

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Ön Hazırlık İşlemleri

Ön hazırlık işlemleri, kaplama tozları ve altlıkların hazırlanması, karakterizasyonu, kaplamaların üretilmesi yanında termal şok ve su buharı test ünitesinin tasarımı çalışmalarını kapsamaktadır.

3.1.1. Toz Hazırlama

Kaplama işlemleri öncesi püskürtülecek termal ve çevresel bariyer kaplama tozları, etüvde 75°C'de yaklaşık 1 saat süreyle kurutulmuştur. Sonrasında gezegensel üç boyutlu bir karıştırıcıda yaklaşık yarım saat süreyle karıştırılmış ve kaplama ünitesinin toz besleme sistemine yerleştirilmiştir. Tozların kaplama operasyonlarında, püskürtme tabancasına yaklaşık 30 ila 40 g/dk şekilde beslenmesine yönelik olarak gerekli taşıyıcı gaz (Ar) ayarları yapılmıştır.

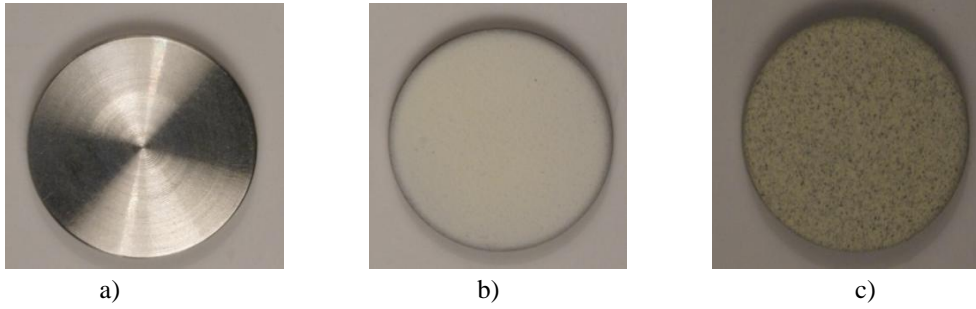
3.1.2. Altık Seçimi ve Hazırlama

YZS ve CSZ kaplamaları için altlık malzeme olarak paslanmaz çelik (AISI 316) seçilmiştir (Tablo 3.1). Mullit ve zirkon kaplamaları için altlık malzemeleri olarak paslanmaz çelik (SS), C/C kompoziti ve SiC altlıklar seçilmiştir. Paslanmaz çeliğin termal genleşme katsayısı kompozisyona bağlı olarak $11-17.0 \times 10^{-6}/K$ arasında değişirken, C/C kompozitinin termal genleşme değeri yöne bağlı olarak $3-4 \times 10^{-6}/K$ 'dir. SiC altlık malzemesinin termal genleşme katsayısı ise yaklaşık $4 \times 10^{-6}/K$ 'dir. Paslanmaz çelik altlıklar 6 bar'lık bir basınç altında 40 meş alumina kullanılarak 90°'lik bir açı altında kumlanmıştır. Karbon-karbon (C/C) kompoziti için herhangi bir kumlama uygulaması yapılmamış olup sadece yüzeyi alkol ile silinerek temizlenmiştir.

Tablo 3.1. AISI 316 paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi (ağ.%)

C	Si	S	P	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu
0.02	0.45	0.025	0.029	1.77	10.43	16.54	1.89	0.39

Altık malzemeleri biçim olarak 2 değişik geometride üretilmiştir. Bunlardan biri 1 inç çapında özel olarak disk şeklinde hazırlanan numunelerdir ve termal çevrim testlerinde kullanılmaya yöneliktir. Söz konusu test parçaları özel olarak işlenmiş olup, numunenin merkezine kadar ulaşan bir termokupl kanalı bulunmaktadır. Termal çevrim testleri sırasında numunenin sıcaklığı bu noktaya yerleştirilen termokupl yardımıyla ölçülmüştür. Şekil 3.1. ve Şekil 3.2'de test numunelerinin resimleri görülmektedir.



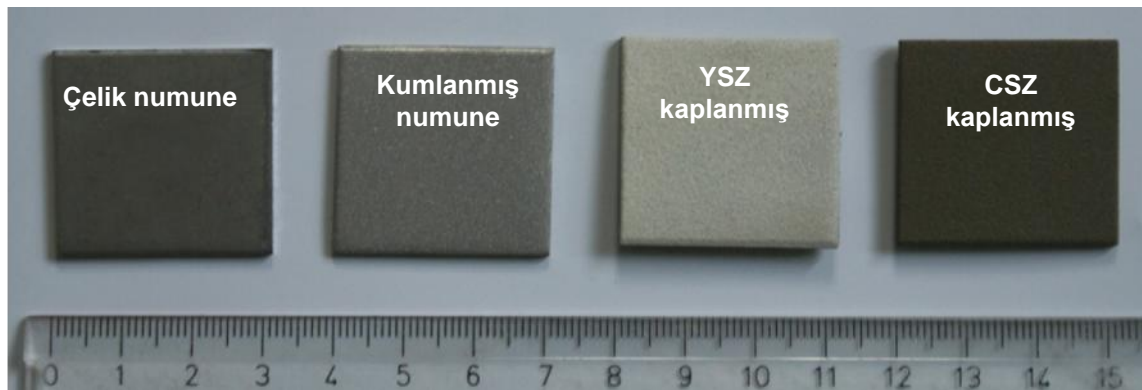
Şekil 3.1. Dairesel 1 inç çaplı numuneler a) paslanmaz çelik, b) $ZrO_2-Y_2O_3$ ve c) $ZrO_2-Y_2O_3+CeO$ kaplanmış numuneler ($\varnothing 25.4$ mm)



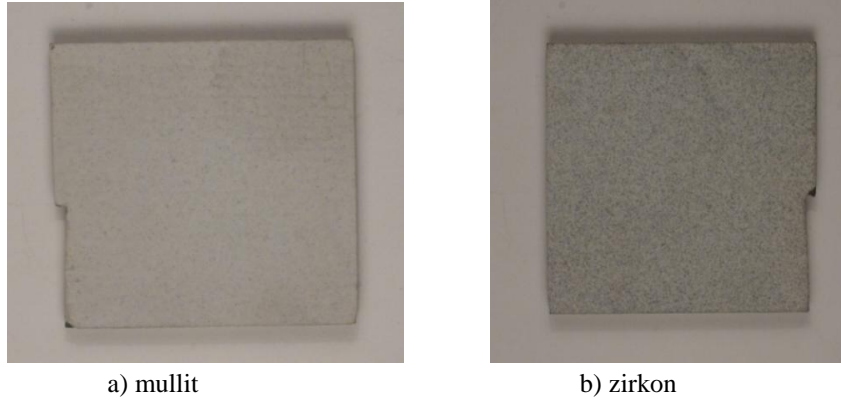
Şekil 3.2. Termal şok testine uygun özel bir şekilde hazırlanmış a) Paslanmaz çelik ve b) $ZrO_2-Y_2O_3$ kaplanmış özel termal çevrim numuneleri

Yapısal (XRD, SEM), metalografik ve mekanik-karakterizasyon yanında termal şok çevrimlerinde de hazırlanan kare test numuneleri ($30 \times 30 \times 2.5$ mm) kullanılmıştır. Su buharı testlerinde kullanılan numuneler, bu parçalardan kesilerek çıkarılmıştır.

Kaplama uygulaması, oda sıcaklığında olup kaplanmış numunelerin makro görüntüsü Şekil 3.3 ve 3.4'de verilmiştir. Kaplama sonrası herhangi bir yüzey sonlama işlemi uygulanmamış olup numuneler doğrudan karakterizasyon işlemlerinde kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Kaplanmamış, YSZ ve CSZ kaplanmış kare test numuneleri



Şekil 3.4. Kompozit altlık (C/C-SiC) yüzeyine a) Mullit ve b) Zirkon kaplanmış numuneler

3.2. Kaplamaların Üretildiği Donanımlar

Termal ve çevresel bariyer kaplamaların üretimi atmosferik plazma sprey (APS) yöntemiyle iki farklı kaplama uygulaması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bunlardan biri F4 tabancasının kullanıldığı robot kolu yardımıyla yapılan kaplamalar, diğeri ise manuel 3MB tabancası kullanılarak yapılan kaplamalardır. Söz konusu F4 tabancası 80 kW'lık bir güce sahip iken 3MB tabancası 40 kW'lık bir güce sahip olup, tabanca gücü doğrudan kaplama tozlarının ergime davranışına etki etmektedir. Kullanılan kaplama sistemlerinin fotoğrafları Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.5. Multicoat kaplama sistemi (F4 tabancalı, robotik ünite)

Numune yüzeylerinde X ve Y eksenlerinde tarama yapılarak kaplamalar üretilmiştir. Kaplama kalınlık dağılımı, robotik uygulamada manuel uygulamaya nazaran daha homojen olarak elde edilmiştir.



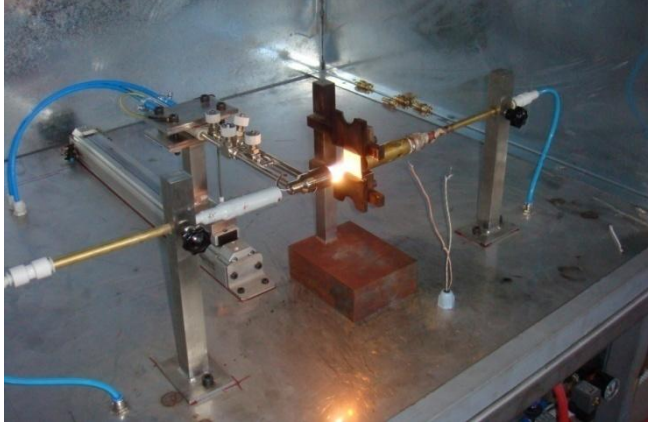
Şekil 3.6. Kaplamaların üretiminde kullanılan manuel kaplama sistemi (tabanca 3MB)

3.3. Termal Şok Test Ünitesinin Tasarımı ve Yapımı

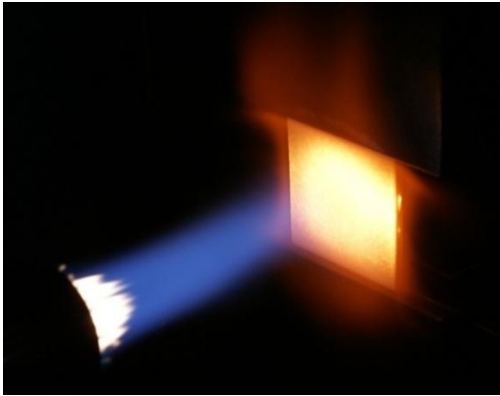
Termal şok deneyleri, proje çerçevesinde tasarımı ve imalatı gerçekleştirilen test ünitesinde yapılmıştır. PLC kontrolörlü bir şekilde çalışan sistemde deney şartları; yanma gazı debileri, ısıtma ve soğutma süreleri ayarlanabilmektedir.

Termal şok deneyleri brülör ve fırın testi olarak iki farklı deney düzeneğinde yapılmıştır. Fırında gerçekleştirilen termal şok deneylerinde önceden ısıtılan bir fırına numuneler konulmuş ve fırında 5 dk bekletildikten sonra dışarı çıkarılarak basınçlı hava ile soğutulmuştur. Fırın deneylerinde kaplama ile altlık aynı sıcaklık değerine ($\approx 1000^{\circ}\text{C}$) sahiptir. Kaplama ile altlık arasında bir termal gradyand oluşmamıştır.

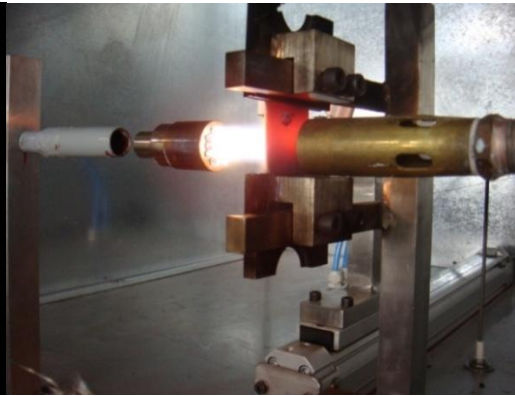
Brülör tipi termal çevrim testinde ise, numune ön yüzeyi brülör alevi ile hızlı bir şekilde ısıtılırken, numunenin diğer yüzeyi (arka tarafı) basınçlı hava ile soğutulmaktadır. Numune ön yüzeyinde ulaşılabilen sıcaklık yaklaşık 1250°C iken, numunenin arka tarafındaki sıcaklık 800°C 'de tutulmaya çalışılmıştır. Termal şok test ünitesi ve test anı görüntüleri Şekil 3.7'de verilmiştir.



a) Test ünitesi ve numune tutucusu



b) Numune ön yüzeyi ısıtma



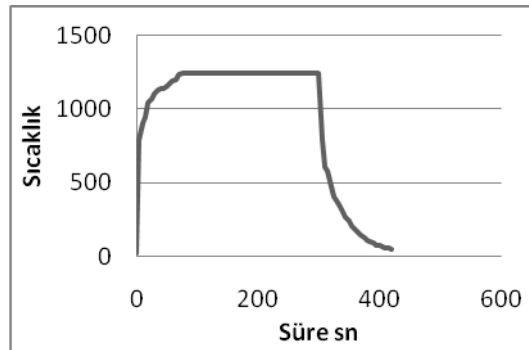
c) Numunenin arka yüzeyi soğutma

Şekil 3.7. a) Brülör termal şok test ünitesi, dairesel numune tutucusu b) ısıtma anı c) arkadan soğutma

Üretilen kaplamaların kullanımı esnasında büyük öneme sahip termal şok özelliklerinin belirlendiği termal çevrim deneyleri, proje çerçevesinde imal edilen ve Şekil 3.7’de görülen test düzeneği ile 5 dakika brülör ile ısıtma ve 2 dk basınçlı hava ile soğutma şeklinde gerçekleştirilmiştir. Numunede meydana gelen ısınma ve soğuma süreleri ve oluşan sıcaklık değerleri Land marka pirometre ile numunenin orta noktasına odaklanarak belirlenmiştir. Deney anındaki sıcaklık değerleri 10 sn de bir gözlemlenerek kaydedilmiş ve Şekil 3.8’deki grafik de görülen termal çevrim eğrisi elde edilmiştir.



a)

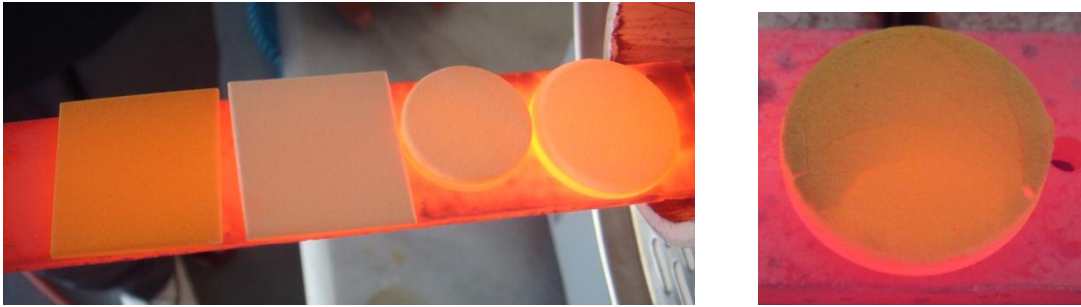


b)

Şekil 3.8. a) Pirometre monte edilmiş test düzeneği b) termal çevrim sıcaklık - zaman grafiği

İki dakikalık soğutma süresinde brülörün numune yüzeyinden uzaklaşmasıyla numune karşısındaki borudan basınçlı hava üflemek suretiyle numune çok hızlı bir şekilde soğutulmuştur. Bu tasarımın amacı, uçak ve gaz türbinlerindeki jet motorlarındaki yanma sırasında kaplama üzerine gelen sıcaklık gradyanını simüle etmeye çalışmaktır.

Şekil 3.9’da fırın testinin deneysel uygulaması görülmektedir. Fırından çıkarılan numunelerin yüzeyine basınçlı hava püskürtülerek soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Her çevrim sonrası numune yüzeyi gözle incelenerek, kaplamada herhangi bir kusur olup olmadığına bakılmıştır. Deneysel numunelerde herhangi bir hasar görülünceye kadar devam ettirilmiştir.



Şekil 3.9. Kaplamaların fırın termal şok deneyi ve hasara uğramış numune

3.4. Su Buharı Ortamında Fırın Test Düzenegi

Çevresel bariyer kaplamalar için ilk sırada önem arz eden su buharı altında dayanıklılık ve kararlılık testleri 1250°C 'de ve 1.4 ml/dk su buharı akışı altında 5, 50 ve 100 saatler için gerçekleştirilmiştir. Ancak bazı aksaklıklardan ötürü sadece 5 ve 50 saat için numuneler SEM ile karakterize edilebilmiştir. Daha önceden oluşacak reaksiyonlardan kaçınmak için fırın 1250°C 'ye ulaştığında su buharı verilmiştir. Su buharı kaynağı olarak fırın dışında bulunan bir ısıtıcı ile su kaynatılarak buharlaşması sağlanmıştır. Buhar, hortum kanalı ve sızdırmazlık elemanları yardımıyla doğrudan tüp fırına verilmiştir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Su buharı deneylerini yapıldığı test düzenegi

Su buharının fırına beslendiği hortum mesafesinin kısa tutulmasıyla, boru içerisinden suyun yoğunlaşmasının önüne geçilmiştir. Deney atmosfer şartlarında (1 bar) gerçekleştirilmiştir. Tüpün bir ucundan beslenen su buharı tüpün açık olan diğer ucundan çıkarak ortamı terk etmiştir.

Su buharı testinde buharlaştırma hunisine 5 litre su doldurulmuş ve suyun buharlaşma zamanı belirlenmiştir. Deney sonrasında buharlaşan su miktarının 1.4 ml/dk olduğu hesaplanmıştır. Suyun buharlaştırılması için ısıtıcı, karıştırma (balıkla) fonksiyonu olmaksızın 200°C'ye ayarlanmış ve tüm deneyler sırasında bu sıcaklık sabit tutulmuştur.

Su buharı deney düzeneğinin herhangi bir yerinde su buharı yoğunlaşmasının olup olmadığı deneyler süresince kontrol edilmiştir.

BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Kaplama Tozlarının İncelenmesi

Proje kapsamında termal bariyer amaçlı kaplama uygulamalarında $ZrO_2+Y_2O_3$, $ZrO_2+Y_2O_3+CeO_2$ üst seramik katman, NiCrAlY ise bağ tabakası tozu olarak seçilmiştir.

Çevresel bariyer kaplama uygulamalarında ise farklı altlıklar yüzeyine mullit ($3Al_2O_3.2SiO_2$) ve zirkon ($ZrSiO_4$) tozları püskürtülmüştür. Kaplama öncesi tozların tane boyut dağılımları ve morfolojilerine yönelik incelemeler gerçekleştirilmiştir.

4.1.1. TBK Tozlarının Özellikleri

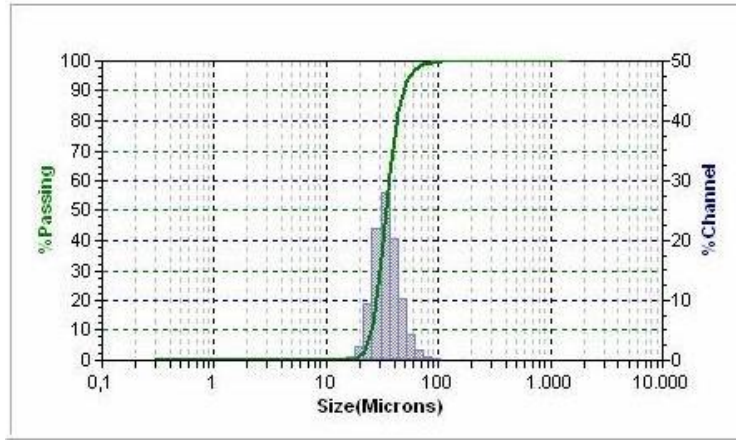
TBK uygulamalarında, üst seramik tabaka olarak; YSZ: ZrO_2 -ağ.%8 Y_2O_3 (-106 +11 μm) ve CSZ: ZrO_2 -ağ.% 2.5 Y_2O_3 -ağ.%25 CeO_2 , (-90 +16 μm) tozları kullanılmıştır. Bağ tabakası olarak süper alaşım esaslı NiCrAlY (-38+15 μm) tozu seçilmiştir. Kullanılan kaplama tozlarının bazı fiziksel özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kullanılan tozların bazı fiziksel özellikleri

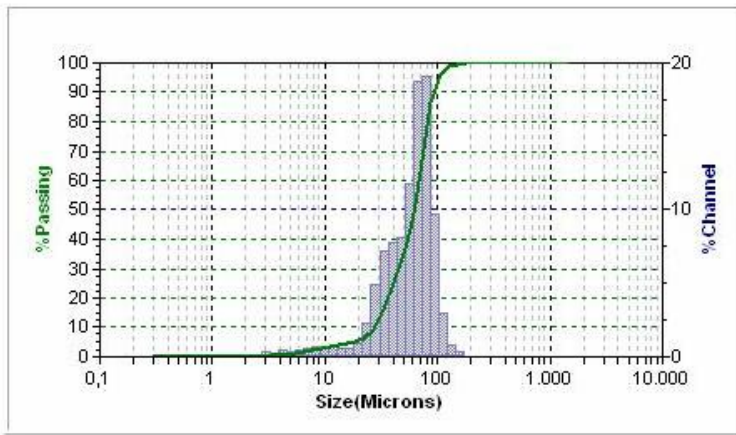
Özellikler	NiCrAlY	YSZ	YSZ-CeO ₂
Ergime sıcaklığı, (Te)	1650 K	2973 K	2873 K
Termal genişleme katsayısı, (α)	17.5×10^{-6} 1/K (293-1273K)	10.7×10^{-6} 1/K (293-1273K)	13×10^{-6} 1/K (293-1500K)
Termal iletkenlik, (K)	25 W/m K	2.7 W/ mK	2.77 W/mK (1273 K)

Kaplama uygulamalarında kullanılan tozların lazer ışınları kullanılarak ölçüm yapan partikül boyut analiz cihazından elde edilen tane boyut dağılım eğrileri Şekil 4.1’de verilmiştir. Küresel içi boş bir morfolojiye sahip olan bu tozların SEM görüntüleri ve EDX analizleri Şekil 4.2 ve Şekil 4.3’de sırasıyla verilmektedir.

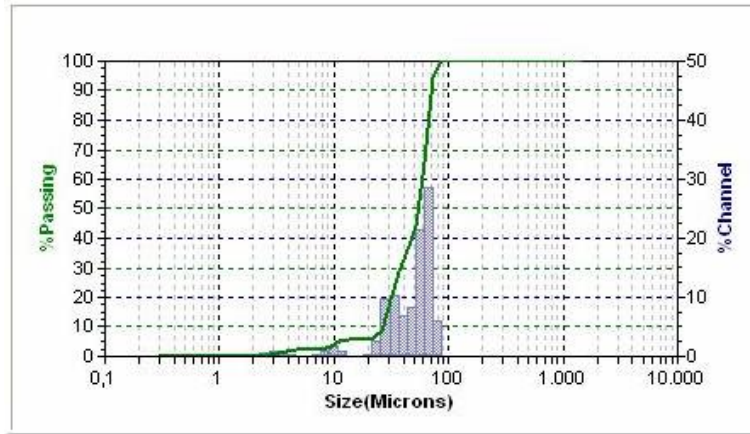
Lazer partikül boyut analizi sonucunda NiCrAlY ve YSZ tozunun daha dar aralıkta tane boyutuna sahip olduğu tespit edilmiştir. CSZ tozu ise Çin menşeli olup, tozun tane boyutu analizinden iki farklı boyuttaki tozların bir karışımı olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum CSZ ile üretilen kaplamaların daha düşük birikme verimi ile üretileceğine işaret etmektedir. Küçük boyutlu tozlar kaplama esnasında plazmanın yüksek sıcaklığında buharlaşarak ortamdan uzaklaşmaktadır.



a) Bağ tabakası NiCrAlY tozu (GTV)



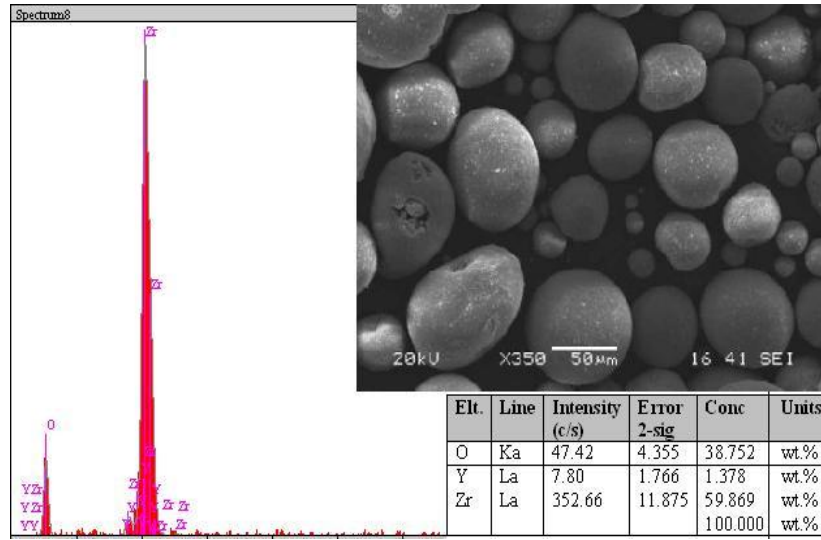
b) YSZ (204 NS-SulzerMetco)



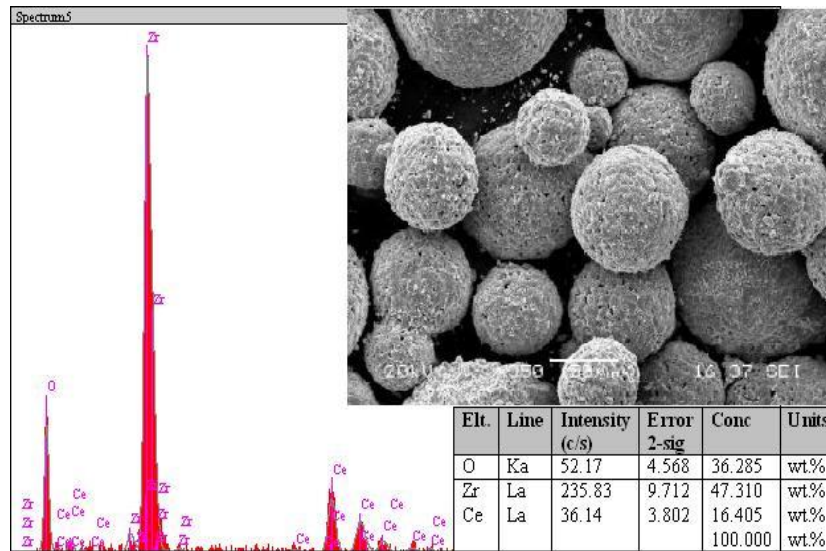
c) YSZ-CeO (205 NS)

Şekil 4.1. a) Bağ Tabakası b) YSZ ve c) YSZ-CeO tozlarının tane boyut dağılım eğrileri

Tozların morfolojilerine yönelik gerçekleştirilen SEM incelemesinde tozların küresel morfolojiye sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3). Küresel morfoloji, tozların kolaylıkla kaplama tabancasına beslenebilmesine imkan sağlamaktadır. CSZ tozları bir çok küçük toz taneciklerinin birbirleriyle mikro peletlenmesi ve sonrasında plazma yoğunlaştırılması ya da sinterleme şeklinde üretildiğini düşündürmektedir. Tozların yapılan EDX analizleri bileşimlerinin istenen kompozisyona sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.2. YSZ tozunun EDX analizi ve SEM görüntüsü



Şekil 4.3. CSZ tozunun EDX analizi ve SEM görüntüsü

4.2. Kaplamaların Üretimi

Proje kapsamında incelenen tüm kaplamalar (NiCrAlY, YSZ, CSZ, mullit ve zirkon) atmosferik plazma sprey yöntemiyle üretilmiştir.

4.2.1. TBK Üretim Parametreleri (Tabanca tipi 3MB)

Termal bariyer kaplamaların üretiminde 40 kW'lık bir güç ünitesi ve 3MB tipinde bir plazma tabancasına sahip manuel kaplama sistemi kullanılmıştır. Plazma gazları olarak argon (birincil

gaz) ve hidrojen (ikincil gaz) gazları seçilmiştir. Kaplama parametreleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Bu sistemde üretilen tüm TBK için aynı kaplama parametreleri kullanılmıştır.

Tablo 4.2. TBK üretilmesinde kullanılan kaplama parametreleri (3MB tabanca)

Toz Tipi	Amper (A)	Voltaj (V)	Ar gaz akış oranı (l/dak.)	H ₂ gaz akış oranı (l/dak.)	Toz besleme hızı (g/dk)	Sprey mesafesi (mm)
YSZ	500	60	80	15	80	100
CSZ	550	60–70	80	15	70	100
MCrAlY (M: Ni)	500	60	40	20	120	120

4.3. TBK Kaplamalarının Mikroyapı İncelemesi

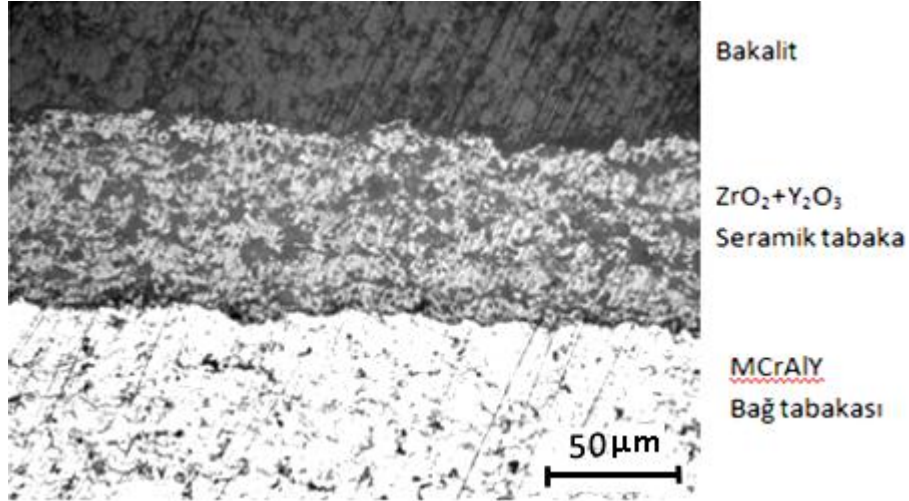
YSZ ve CSZ kaplamaları metalografik olarak hazırlanmış ve optik mikroskop incelemelerinde kullanılmıştır. İncelemelerde kaplama yapısındaki; poroziteye, oksitlere, ergimemiş tozlara, çatlak ve delaminasyon kusurlarının varlığına dikkat edilmiştir.

Plazma sprej yöntemiyle üretilen yitria stabilize ZrO₂ kaplamasının mikroyapı görüntüsü Şekil 4.4’de verilmiştir. Mikroyapı görüntüsünden kaplama kalınlığının homojen olduğu görülmektedir. Bağ tabakası MCrAlY ile seramik katman ZrO₂+Y₂O₃ tabakası arayüzeyinde herhangi bir ayrılma/delaminasyon söz konusu değildir. Bağ tabakası ile seramik üst tabaka arasında iyi bir yapışma (adhezyon) olduğu görülmektedir (Şekil 4.4a).

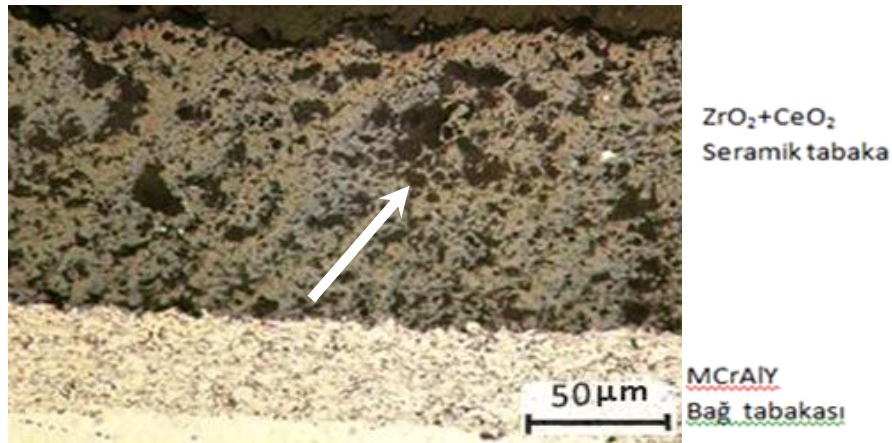
Bağ kaplaması, MCrAlY da splats’lar üzerinde ince oksit katmanı oluşmuştur. Ayrıca bağ tabakasında siyah bölgeler şeklindeki oluşumlar “porozite” varlığını göstermektedir. Makro anlamda seramik tabakada herhangi bir delaminasyon, çatlak, ayrılma ve dökülme kusuru gözlenmemiştir.

CSZ kaplamada bağ tabaka kalınlığının daha az olduğu tespit edilmiştir. Bu durum kaplamaların manuel olarak uygulanmasının bir sonucudur. Seryum stabilize kaplamasında, YSZ kaplamasına benzer şekilde bağ tabakası ile altlık ara yüzeyinde herhangi bir adhezyon kusuru (boşluk, çatlak vb.) görülmemiştir. CSZ kaplamasındaki seramik tabakada poroziteler belirgin olup ve YSZ’ye göre daha büyüktür (Şekil 4.4b).

*(splats: kaplamayı oluşturan her bir metal veya seramik partikülün ergimiş damlacığı)



a) YSZ kaplaması



b) CSZ kaplaması (beyaz ok porozite)

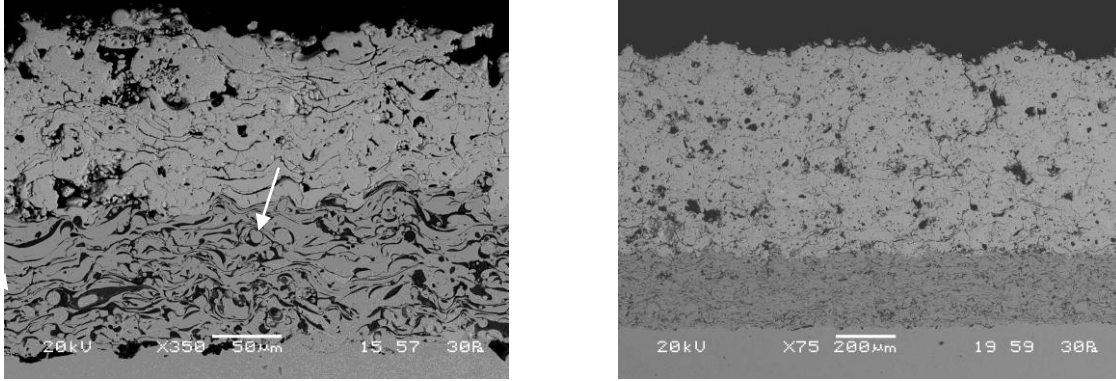
Şekil 4.4 a) YSZ ve b) CSZ esaslı kaplamaların mikroyapı görüntüleri

4.3.1. YSZ ve CSZ Kaplamalarının Elektron Mikroskobu (SEM) Çalışmaları

Optik mikroskop incelemeleri için hazırlanan numuneler, ayrıca taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir. Kaplamaların SEM görüntüsünde bağ tabakasındaki splats'lar üzerindeki tipik plazma püskürtme kaplama yapısı olan oksit lameller belirgin bir şekilde görülmektedir. Ayrıca YSZ kaplamasının bağ tabakası ile altlık arasında bazı bölgelerde boşluklar göze çarpmaktadır. Bağ tabakasında başlangıç kaplama malzemesi olan toz partiküllerin ergimemiş durumda, yani küresel formda kaplama içerisinde kaldığı görülmüştür. Bu durum seçilen toz besleme miktarının ve tozu ergitmeye yarayan plazma gazlarında bir optimizasyona gereksinim olduğunun bir göstergesidir (Şekil 4.5a).

CSZ kaplamasının üst seramik katmanında porozite ve kılcal çatlakların varlığı görülmektedir. CSZ sisteminde, bağ tabakasının altlık ve seramik üst katmanla arasında

herhangi bir boşluk görülmemektedir. Tabaka kalınlıklarının değişimi homojendir (Şekil 4.5b).



a) YSZ (okla gösterilen ergimemiş toz)

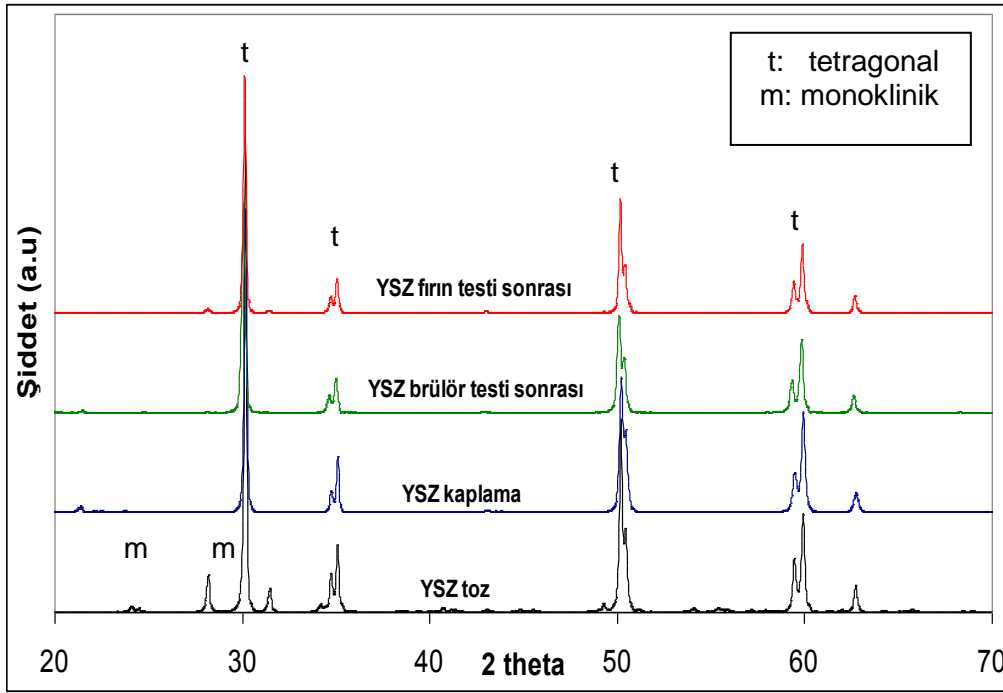
b) CSZ

Şekil 4.5. a) YSZ kaplamasının ve b) CSZ kaplamasının kesitinden alınan SEM görüntüsü

4.4. YSZ/CSZ Tozlarının ve Kaplamalarının Faz Analizleri

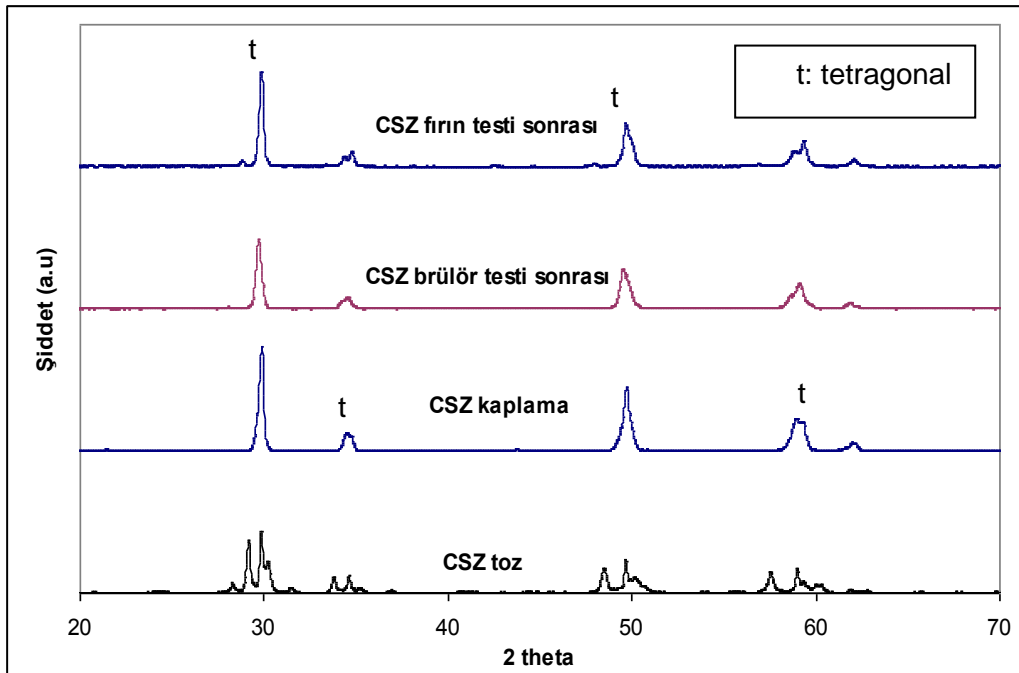
YSZ kaplamasında kullanılan tozun, üretilen kaplamanın ve termal şok testleri sonrası numunelerin XRD grafiği Şekil 4.6'da görülmektedir. Faz analizi sonucunda toz, kaplama ve termal çevrimler sonrası tüm yapının kristalin olduğu ve tetragonal faz yapısının varlığı tespit edilmiştir. Özellikle termal şok testleri (hem fırın hem de brülör) sonrasında herhangi bir kübik faz yapısı görülmemekle birlikte az bir m-ZrO₂ fazı tespit edilmiştir. Performans testleri sonrası kübik fazların görülmemesinin nedeni test süresinin faz dönüşümü için yeterli olmaması olabilir.

CSZ kaplamasında kullanılan tozun, üretilen kaplamanın ve termal şok testleri sonrası numunelerin XRD diyagramı Şekil 4.7'de görülmektedir. Faz analizi incelemesi sonucunda tüm yapının tetragonal faz yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. YSZ tozunun ve kaplamanın termal şok öncesi ve sonrası XRD analizi

Özellikle termal şok testleri sonrasında herhangi bir kübik ya da monoklinik faz yapısı görülmemiştir. CSZ tozunun XRD analizinde 28° yakınında görülen pikin kaplamada ve termal şok testi sonunda numunelerde görülmemesinin nedeninin, CeO_2 'nin yüksek sıcaklıkta buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

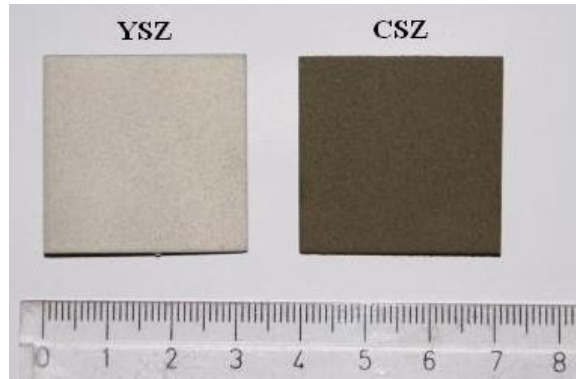


Şekil 4.7. CSZ tozunun ve kaplamanın termal şok öncesi ve sonrası XRD analizi

Ayrıca, termal şok testi sonrasında yapılan XRD incelemelerinde numunelerde herhangi bir faz dönüşümü görülmemesi, kaplama hasarının faz dönüşümü kaynaklı olmadığını düşündürmektedir.

4.5. YSZ ve CSZ Kaplamalarının Termal Şok Davranışı

YSZ ve CSZ ile kaplanmış numunelerin başlangıç durumları Şekil 4.8’de görülmektedir. Kare test numuneleri farklı kalınlıkta YSZ ve CSZ ile kaplanmıştır. Kaplama prosesinden kaynaklanan herhangi bir kenar veya köşe kusuru görülmemiştir. Termal çevrim testleri, numunelerde herhangi bir kalkma ve dökülme kusuru gözlemleninceye kadar sürdürülmüştür. Kaplamanın resimlerinden YSZ kaplamasının beyaz, CSZ kaplamasının ise koyu gri rengine sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.8. YSZ ve CSZ kaplanmış kare şekilli test numuneleri

4.5.1. Kaplamaların Termal Çevrim Deneyleri

YSZ ve CSZ kaplamasının termal şok ömrü brülör ve fırın testi yardımıyla belirlenmeye çalışılmıştır.

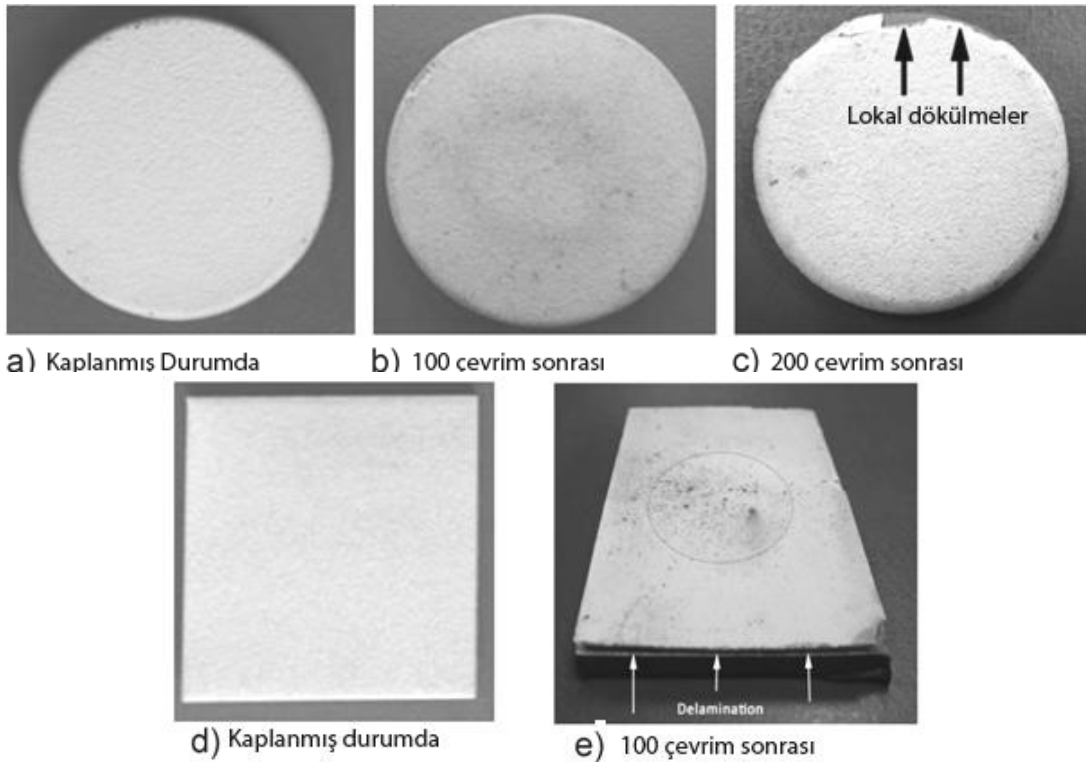
- **YSZ Kaplaması**

Isıtmanın brülörle ve soğutmanın ise basınçlı hava ile yapıldığı, termal çevrim testine tabi tutulan kare ve dairesel şekilli YSZ kaplanmasının orijinal durumda ve termal çevrimler sonrasındaki yüzey görüntüleri Şekil 4.9’da görülmektedir.

YSZ kaplamaları için çevrim sayısının artmasıyla dairesel şekilli numunede lokal dökülmeler şeklinde bir hasar meydana gelmiştir. Özel şekle sahip olan numunede köşelerde çatlak oluşumu ve ilerlemesiyle kusur ortaya çıkmıştır. Dairesel numunenin ilk hasarı 200 çevrim sonrasında ortaya çıkmıştır. Numune yüzeyinden hasar olarak kabul edilen dökülme ise 368 çevrim sonrasında meydana gelmiştir.

Kare şekilli numune ise 100 çevrim sonrasında köşelerden hasara uğramış kaplama bir kabuk gibi kalkarak, ömrünü tamamlamıştır.

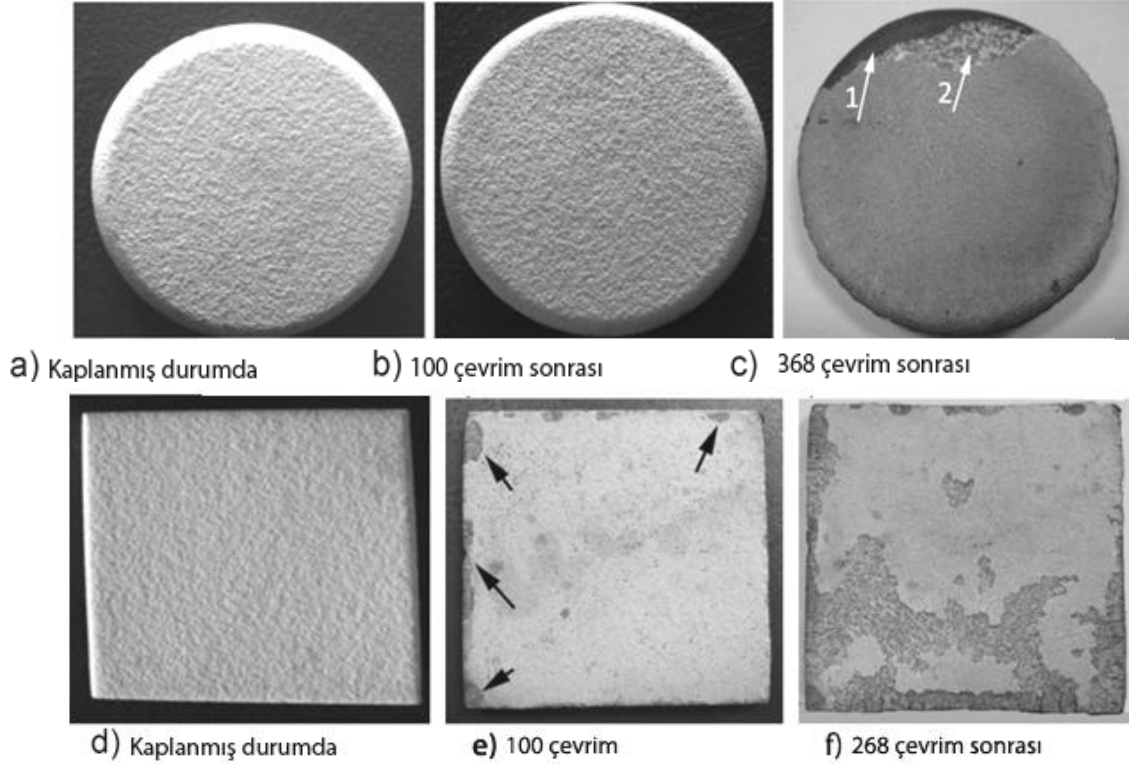
Fırın ortamında termal çevrim testine tabi tutulan YSZ ve CSZ kaplanmış dairesel ve kare numunelerin görüntüleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Dairesel numuneler fırın testi sonrasında, brülör testine benzer şekilde kenarlarından hasara uğramıştır. Resimlerden de görüldüğü gibi kaplama tabakası yüzeyden iki farklı şekilde dökülmüştür. 1 numaralı okla gösterilen noktada kaplama altlıktan ayrılmış, 2 nolu ok ise bağ tabakası ile üst seramik kaplama arasında bir ayrılmaya işaret etmektedir. Arayüzeyde görülen ayrılma iki tabaka arasında yeterli bir yapışmanın olmadığını göstermektedir. Fırın ortamında gerçekleştirilen çevrim testlerindeki ömür, 368 çevrim olup toplam test süresi yaklaşık 43 saattir.



Şekil 4.9. YSZ kaplamalarının brülör testi sonrası yüzey görüntüleri (kalınlık 840 μm)

YSZ kaplanmış kare numunelerin fırın testinde ilk hasar 100 çevrim sonrasında ortaya çıkmaya başlamıştır. Çevrim sayısının 268'e ulaşmasıyla bağ tabakası ile seramik tabaka birbirinden tamamen ayrılmış ve lokal dökülmeler meydana gelmiştir. Fakat brülör testinde görüldüğü gibi yüzeyden kalkma şeklinde büyük bir delaminasyon kusuru söz konusu olmamıştır.

YSZ kaplamasının brülör ve fırın testi sonrası elde edilen termal çevrim ömürleri Tablo 4.3'de özetlenmiştir.



Şekil 4.10. YSZ kaplamalarının fırın testi sonrası yüzey görüntüleri

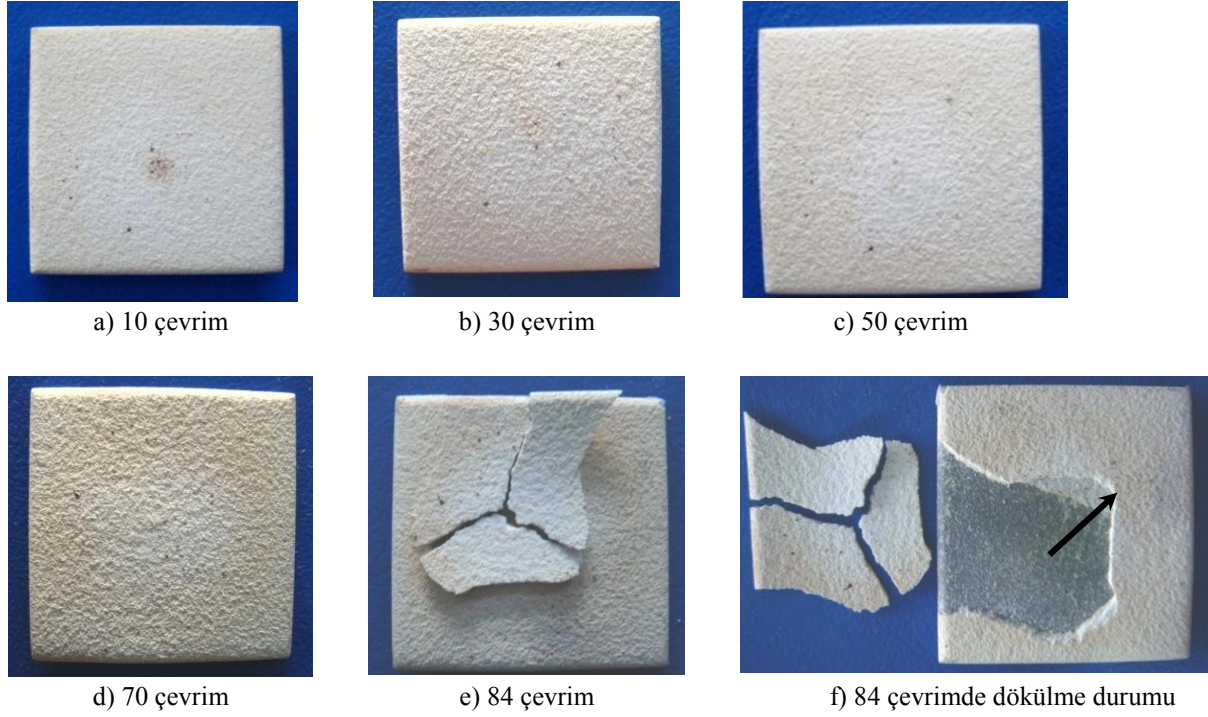
Tablo 4.3. YSZ Kaplamasının termal çevrim testi sonuçları

Numune geometrisi	Fırın Testi		Brülör Testi	
	Kare	Dairesel	Kare	Dairesel
Hasar alanı	Üst tabaka	Üst-Bağ tabakası arası	Bağ tabakası	Üst tabaka
Hasar tipi	Köşe dökülmesi, eğilme, çarpılma	Delaminasyon-kalkma	Köşe kalkması	Dökülme
Çevrim sayısı	268	368	100	200

• CSZ Kaplaması

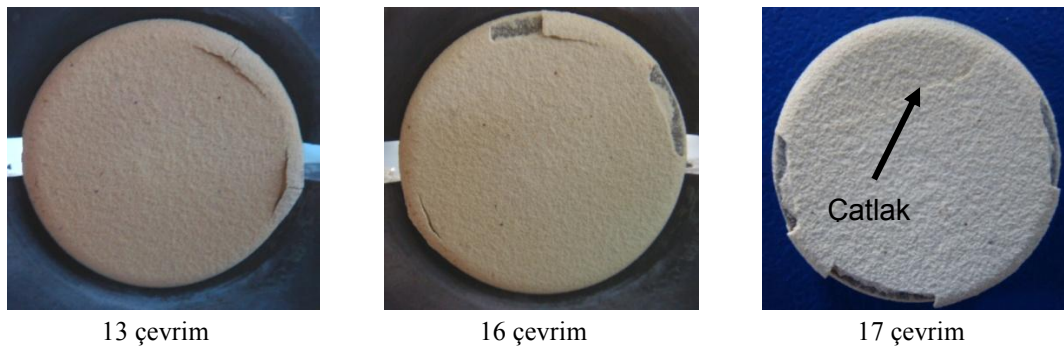
YSZ ile benzer testlere tabi tutulan CSZ kaplamalarının termal çevrim ömrü araştırılmıştır. Kare şekilli CSZ numunesi brülör testine, YSZ kaplaması kadar termal çevrim sayısı gösterememiş ve 84 çevrim sonrası hasara uğramıştır (Şekil 4.11). Kaplamadaki hasar, numunenin ortasında bir çatlak başlangıcı, sonrasında ise kaplamanın yüzeyden kalkması ve dökülmesi şeklinde gelişmiştir.

Numune yüzeyinin incelenmesinde, kaplamanın tamamen yüzeyden kalkmadığı ve kısmen bir dökülme gösterdiği anlaşılmaktadır. Numune yüzeyinde okla gösterilen noktada, seramik tabakada kohezif bir kusur (lamellerin birbirine iyi yapışmaması) gözlenmiştir.



Şekil 4.11. CSZ kaplamasının brülör testi sonrası yüzey görüntüleri (kalınlık: 840 μ m)

Dairesel numune yüzeyine kaplanan CSZ numunelerin brülör testi sonrası yüzey görüntüleri Şekil 4.12’de görülmektedir. CSZ kaplaması, 13 çevrim sonrasında numunenin kenarlarından dökülme şeklinde hasar başlamıştır. Artan termal şok sayısı ile birlikte numunede görülen dökülme hasar miktarı artmıştır. Ayrıca numunenin ortasında ve iç bölgesinde çatlak başlangıcı görülmüş ve 17 çevrimde deney durdurulmuştur. Artan kaplama kalınlığına bağlı olarak termal şok davranışının araştırılmasına yönelik olarak yapılan daha kalın CSZ kaplamasının termal şok sonrası yüzey görüntüleri Şekil 4.13’de verilmiştir. Kalın kaplanmış CSZ kaplaması ince CSZ’ye göre daha uzun bir termal şok ömrü göstermiş olmakla birlikte YSZ kaplamasına nazaran çok daha az bir termal şok ömrüne sahiptir.

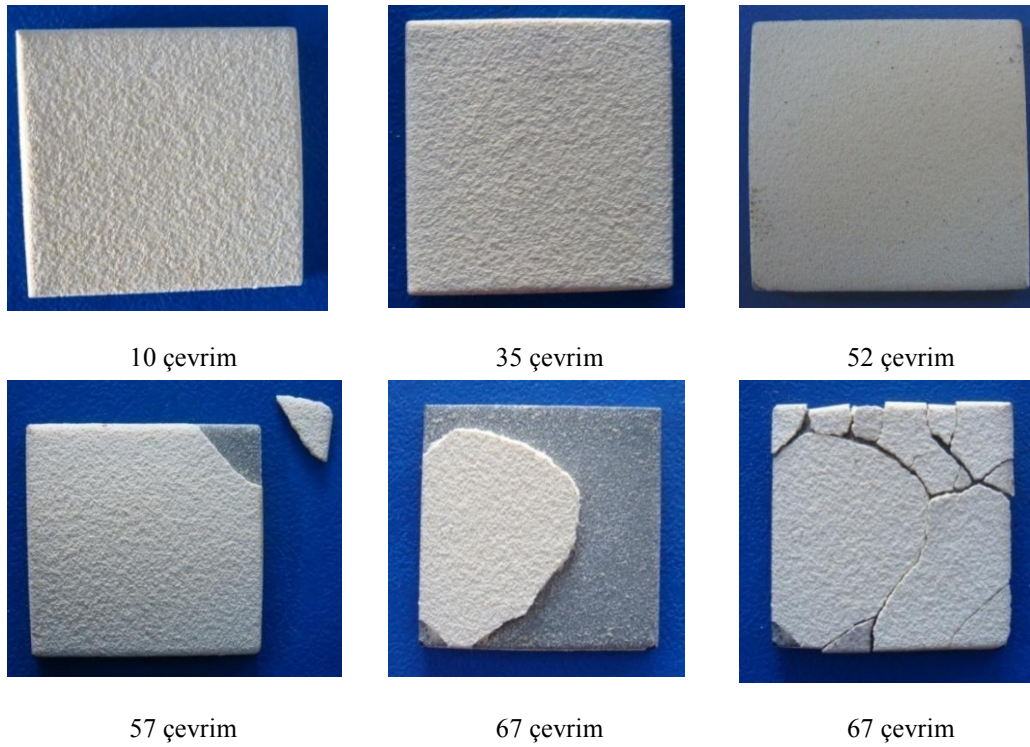


Şekil 4.12. CSZ kaplamasında brülör testi sonrası yüzey hasarı (kalınlık: 582 μ m)

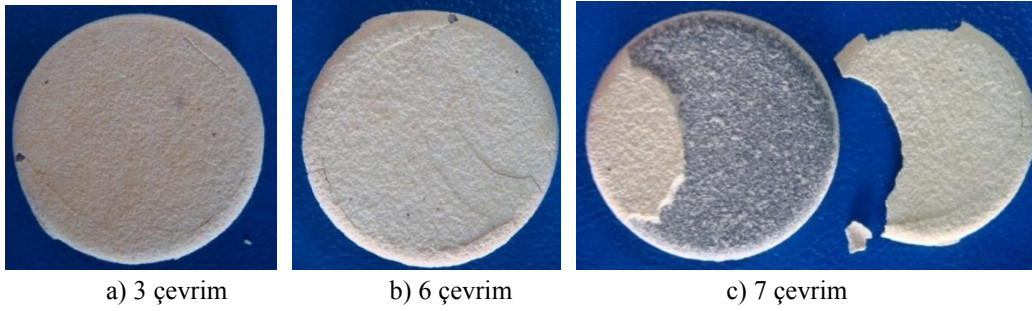


Şekil 4.13. Kalın kaplanmış (727 μ m), CSZ numunenin brülör testi sonrası yüzey görüntüleri

CSZ kaplamasının fırın testi sonrası yüzey görüntüleri Şekil 4.14’de görülmektedir. Kare şeklindeki numunede ilk termal şok hasarı beklenildiği üzere numune köşesinde 57 çevrimde görülmüştür. Devam eden çevrimler sonucunda 67 çevrimde numune yüzeyindeki kaplama çatlamış ve yüzeyden ayrılmıştır.



Şekil 4.14. CSZ kaplamasının fırın testi sonrası numune yüzey görüntüleri (kalınlık 930 μ m)



Şekil 4.15. CSZ numunesinin fırın testi sonrası yüzey görüntüleri (kalınlık 511 μm)

Fırın testine tabi tutulan CSZ kaplanmış dairesel şekilli numunelerin yüzey görüntüleri Şekil 4.15’de verilmiştir. Kalınlığı yaklaşık 511 μm olan bu kaplamalar 13 çevrim sonunda hasara uğramış, 7 çevrimde ise tamamen yüzeyden koparak uzaklaşmıştır. Hasarlı yüzey incelendiğinde kaplamada bağ tabakası oksidasyonu ve seramik tabakada ise kısmen dökülme görülmüştür. CSZ kaplamalarının termal çevrim testi sonuçları Tablo 4.4’de özetlenmiştir.

Tablo 4.4. CSZ Kaplamasının termal şok/çevrim sonuçları

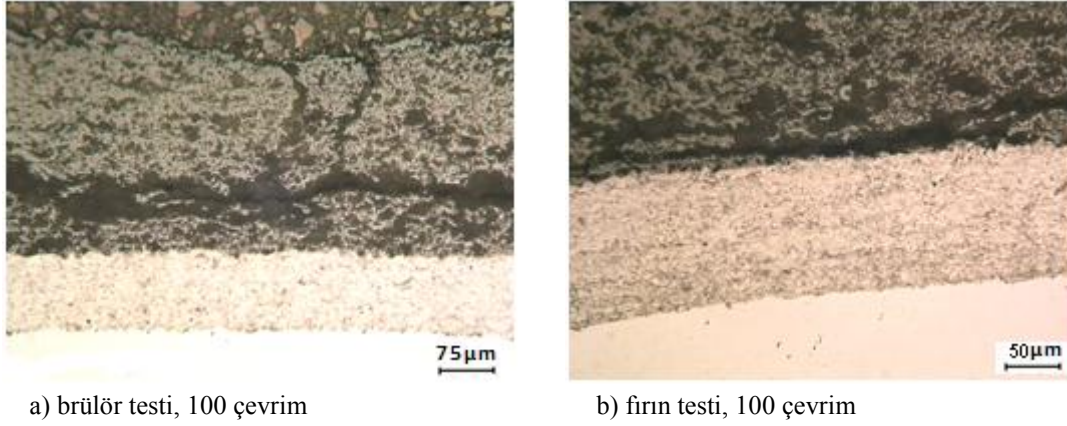
Numune geometrisi	Fırın Testi		Brülör Testi	
	Kare	Dairesel	Kare	Dairesel
Hasar alanı	Üst tabaka ayrılması	Üst-bağ tabakası arası ayrılma	Üst-bağ tabakası arası ayrılma	Bağ-üst tabaka arayüzey hasarı
Hasar tipi	Köşe kalkması	Köşe ve numune ortası çatlakları	Numune merkezi, kısmi dökülme	Kenar dökülmesi
Çevrim sayısı	57	6	84	ince 16 kalın 28

4.6. Termal Çevrim Testi Sonrası Mikroyapı İncelemeleri

Termal şok testlerine tabi tutulan kare numunelerdeki kaplamaların hasar durumu mikroyapı incelemeleri ile belirlenmeye çalışılmıştır. İncelemelerde kaplama tabakasında paralel ve dikey çatlaklar görülmüştür. Çatlakların kaplamaların üretiminde mi yoksa testler sonrasında mı olduğu (yeni segmentasyon çatlakları) net olarak anlaşılamamıştır (Şekil 4.16).

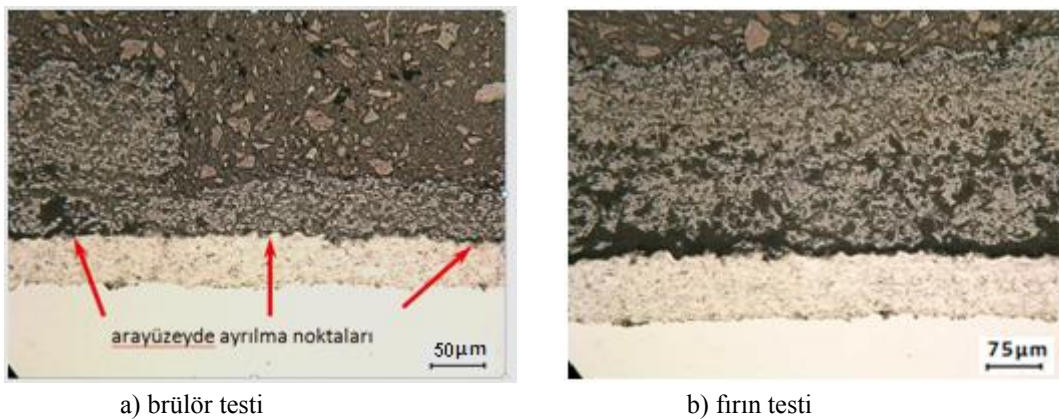
YSZ kaplamasının brülör testi sonrasında kohezif (lameller arası) bir ayrılma yanında bünyede kaplamaya dik yönde büyük çatlaklar meydana gelmiştir (Şekil 4.16a). Fırın testinde ise ayrılma bağ tabakası ile seramik katman arasında görülmüş olup, dikey çatlaklara rastlanılmamıştır (Şekil 4.16b).

Her iki durumda da hasar bağ tabakası ile altlık arasında görülmemiş olup, bu kaplamaların yeterli adhezyona sahip olduğunu göstermektedir. Görülen kohezif kusurlar, püskürtme parametrelerinin optimizasyona ihtiyaç olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.16. YSZ kaplamasının mikroyapı görüntüleri a) Brülör testi sonrası b) Fırın testi sonrası

Aynı şartlarda teste tabi tutulan CSZ kaplamasının mikroyapı görüntüleri Şekil 4.17'de verilmiştir. Brülör testi sonrasında CZS kaplamasının bir parçası dökülerek yüzeyden uzaklaşmıştır. Dökülen kaplama parçası, tabakanın kendi içindeki kohezif kusura işaret etmekte olup, test süresince bünyede gelişen yatay ve dikey çatlaklar birleşerek dökülmeyi tetiklemiştir. Seramik karakterli kaplamanın arta kalan kısmı bağ tabakası üzerinde kalmakla birlikte, ara yüzeyde az da olsa bir ayrılmanın gerçekleştiği anlaşılmaktadır (Şekil 4.17a, okla gösterilen bölgeler). Fırın testi sonrası CSZ kaplamasında dökülme gözlenmemiş olmakla birlikte bağ tabakası ile seramik tabaka arasındaki ayrılma daha belirgindir (Şekil 17b).



Şekil 4.17. CSZ kaplamasının mikroyapı görüntüleri a) Brülör testi sonrası b) Fırın testi sonrası

4.7. TBK Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi ve Optimizasyon

Yüksek sıcaklık uygulamalarında TBK en yüksek servis ömrü ve performansı göstermesi önem arz etmektedir. Literatürde kaplamaların çevrim ömrüne yönelik net bir süre veya kullanım zamanına ilişkin kesin bir değer verilememektedir. Zira kaplama cinsi, üretim yöntemi ve üretimde kullanılan parametrelere bağlı olarak çok farklı çevrim ömürleri elde edilebilmektedir. Proje kapsamında kurgulanan termal şok cihazı yardımıyla gerçekleştirilen termal çevrim deneylerinde, gaz türbin uygulamalarındaki reel sıcaklıklar yakalanmış olup, termal ömür testleri gerçek çalışma şartlarındaki sıcaklıklarda numune yüzeyinde termal gradyand oluşturularak yapılmıştır.

Daha önce ifade edildiği gibi TBK kaplamalarının termal şok ömrü, numunenin şekil faktörü etkisinden bağımsız şekilde iki farklı yöntem (brülör ve fırın testi) kullanılarak araştırılmıştır. Kaplamaların, termal çevrim testleri YSZ ve CSZ kaplama türüne bağlı olarak farklı ömür davranışı göstermiştir. Brülör testinde YSZ kaplaması uzun çevrim ömrü gösterirken, fırın testinde CSZ kaplaması daha uzun çevrim ömrü göstermiştir. İki farklı karakterdeki seramik tozlarının benzer ya da aynı çevrim ömrü göstermesi zaten beklenmemektedir. Fakat çevrim sayıları arasındaki farkın büyük olması, kaplama üretim parametreleri optimizasyonunun zaruri olduğunu göstermiştir.

Termal bariyer kaplama ailesinden seçilen YSZ ve CSZ kaplamalarının üretim parametreleri Tablo 4.5’de, metalografik inceleme sonuçları ise Tablo 4.6’da özetlenmiştir. Kullanılan altlıklar paslanmaz çelik olup her iki kaplamanın üretiminde aynı kumlama parametreleri kullanılarak yüzey hazırlama işlemleri yapılmıştır.

Tablo 4.5. TBK kaplamalarının üretim parametreleri

Kaplama Türü	Tabanca Cinsi/Uygulama	Birimler	NiCrAlY (bağ tabakası)	YSZ	CSZ
Termal Bariyer Kaplama (TBK)	3 MB/ Manuel Uygulama	Akım (A)	500	500	550
		Ar/H ₂ (nlpm)	40/20	40/20	80/15
		Toz (g/dk)	120	120	80
		Mesafe (mm)	120	120	100
		Güç (kW)	30	30	30-38

Tablo 4.6. TBK kaplamalarının analizi ve sonuçları

Kaplama Türü	Kaplama Cinsi	Numune Geometrisi	Analiz	Bulgu	Sebebi-Sonuç
Termal Bariyer Kaplama (TBK)	YSZ	Kare	Optik ve SEM	Ergimemiş partiküller mevcut	Kaplama parametresi
		Yuvarlak		Tabaka kalın	Manuel uygulama
	CSZ	Kare	Optik ve SEM	Tabaka ince	
		Yuvarlak		Poroziteli	

Gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları sonucunda, kaplamaların kalitesine etki eden en önemli parametrelerin; akım, Ar/H₂ gaz karışım oranı, toz besleme miktarı ve sprej mesafesi olduğu tespit edilmiştir. Kaplamalarda kullanılan sistemin gücü ise seçilen akım ve voltaj değerine bağlı olarak otomatik olarak değişmektedir. Optimizasyon çalışmalarına yönelik değiştirilen parametreler ve etkileri aşağıda açıklanmıştır.

a) Akım Gücü: Kaplama tozlarının ergitilmesinde en etkin parametredir. Artan akım gücü plazmanın gücünü arttırmasına rağmen, plazma gücünü arttırmak ve gücün maksimum seviyede kullanılması her zaman istenen sonuçları vermemektedir. Seramik karakterli YSZ ve CSZ kaplamalarında yüksek akım gücü, ergime sıcaklığını arttırdığından arzu edilen bir durum iken, metalik esaslı bağ tabakasının püskürtülmesinde süper alaşım tozunun oksitlenmesi nedeniyle yüksek akım istenmemektedir.

b) Toz Besleme Miktarı: Kaplama tabancasının kaplanacak yüzey üzerinde gidip gelmesiyle kaplama tabakası lamelli bir şekilde üretilir. Tabancanın yüzeyde bir kere gidip gelmesi bir paso olarak isimlendirilir ve her paso adımında 8 mm genişliğinde ve 25-45 µm'lik ortalama kalınlıkta bir splat (yayılmış toz damlacığı) elde edilmektedir. Toplam kaplama kalınlığına bağlı olarak yaklaşık tabanca hareketi ve kaplama süresi belirlenebilmektedir. Ergitme gücü ve kapasitesi belli olan kaplama tabancasına olması gerekenden fazla miktarda beslenen tozun, tamamı plazma hüzmesi (plazma alevi) içinde homojen bir şekilde ergitilemez. Bu durumda ergimemiş olan tozlar, başlangıçtaki şekilsel formlarında (yuvarlak, köşeli) mikroyapı içerisinde görülür.

Tablo 4.5'de bağ tabakası için beslenen toz miktarının 120 g/dk olması, aşırı bir toz beslemeye işaret etmekte olup, bu değer daha sonraki kaplama uygulamaları için 40 g/dk değerine azaltılmıştır. Böylece mikroyapı içerisindeki ergimemiş partikül oranı daha düşük bir seviyeye çekilmiştir.

c) Sprej Mesafesi: Kaplama üretiminde kullanılan sprej mesafesinin iki farklı etkisi söz konusudur. Mesafenin gereğinden fazla olması durumunda, ergimemiş kaplama tozları altlık yüzeyine ulaşmadan uçuş yörüngesinde (havada) kısmen veya tamamen katılaşabilir. Bu durumun mikroyapıdaki görüntüsü yine yuvarlağa yakın şekilde ergimemiş toz görüntüsü şeklindedir. Artan sprej mesafesiyle soğuyan toz partikülleri yüzeye çarptığında arzu edilen seviyede (homojen) yayılmaz ve düzgün bir lamelli kaplama yapısı elde edilemez.

Plazma gazlarının oranlarına (Ar/H₂) bağlı olarak seçilen ve uçuş yörüngesinde katılaşmadan ve hamurumsu kıvamda altlığa ulaşan metalik karakterli tozların oksitlenme derecesi püskürtme mesafesinin artmasıyla artar. Sprej mesafesi süper alaşım tozlarının tane boyutuna bağlı olarak 100-120 mm aralığında, bazı durumlarda ise 150 mm olabilmektedir.

d) Plazma Gazlarının (Ar/H₂) Karışım Oranları: Plazma oluşumunda farklı karışım oranlarında Argon ve Hidrojen gazları kullanılmaktadır. Argon gazı, öncelikle plazmayı oluşturmada kullanılır, artan argon gazı oranında plazma gazlarının nozülünden (tabancanın

uçundan) çıkış hızı artar ve buna bağlı olarak kaplama tozları da daha yüksek bir hızda püskürtülmüş olur. Oluşturulan plazmanın sıcaklığı ise ikincil gaz olarak ilave edilen H_2 miktarına bağlı olarak ayarlanmaktadır. Diğer bir ifadeyle artan Ar miktarı tozların püskürtme hızına, artan H_2 miktarı ise plazma sıcaklığına etki etmektedir.

Tablo 4.5’de kaplamaların üretimine yönelik seçilen Ar/ H_2 gaz karışım oranı için aşağıdaki durum ortaya çıkmaktadır.

Bağ tabakası NiCrAlY için seçilen Ar/ H_2 oranı 40/20 dakikada normal litre (nlpm)’dir. Bu durumda üretilen plazmanın/tozların püskürtülme hızı, YSZ (ve CSZ) kaplamasına göre yavaş, plazma ve tozların sıcaklığı ise daha yüksektir. Bu durumda metalik karakterli tozlar, yüksek sıcaklığa sahip plazma ortamında daha fazla kalarak oksitlenmektedir.

Seramik karakterli YSZ (ve CSZ) kaplamaları için ise Ar/ H_2 oranı 80/15 nplm olup, plazma gazlarının hızı diğer bir ifadeyle tozların hızı yüksek ama plazma sıcaklığı ise H_2 besleme miktarının az olmasından dolayı düşüktür. Bu durumda seramik esaslı malzemeler optimum bir parametrede püskürtülememiş olmaktadır. Gaz karışım oranlarına bağlı olumsuzlukların giderilmesi amacıyla optimum Ar/ H_2 oranı 50/10 olarak değiştirilmiştir.

Deneysel çalışmalar YSZ (ve CSZ) için bağ tabakası kalınlığı 125-150 μm , üst seramik tabaka kalınlığı ise 300-350 μm olarak belirlenmiştir.

YSZ kaplamasının optimizasyonuna yönelik olarak yapılan çalışmalar Tablo 4.7 ve Tablo 4.8’de verilmiştir. Farklı parametrede üretilen kaplamaların mikroyapı incelemeleri de Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da görülmektedir.

Tablolarda YSZ için daha iyi performans ömrü sağlamaya yönelik yapılan optimizasyon çalışması sonuçları görülmektedir. Yapılan ilave optimizasyon çalışmalarında YSZ kaplamasının üretiminde göz önüne alınmayan robot kolunun ilerleme hızı da dikkate alınmıştır. Robot kolunun ilerleme hızı ile ilgili çalışmalar sadece F4 tabancası için gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.7. YSZ kaplaması için optimizasyon çalışmaları (F4)

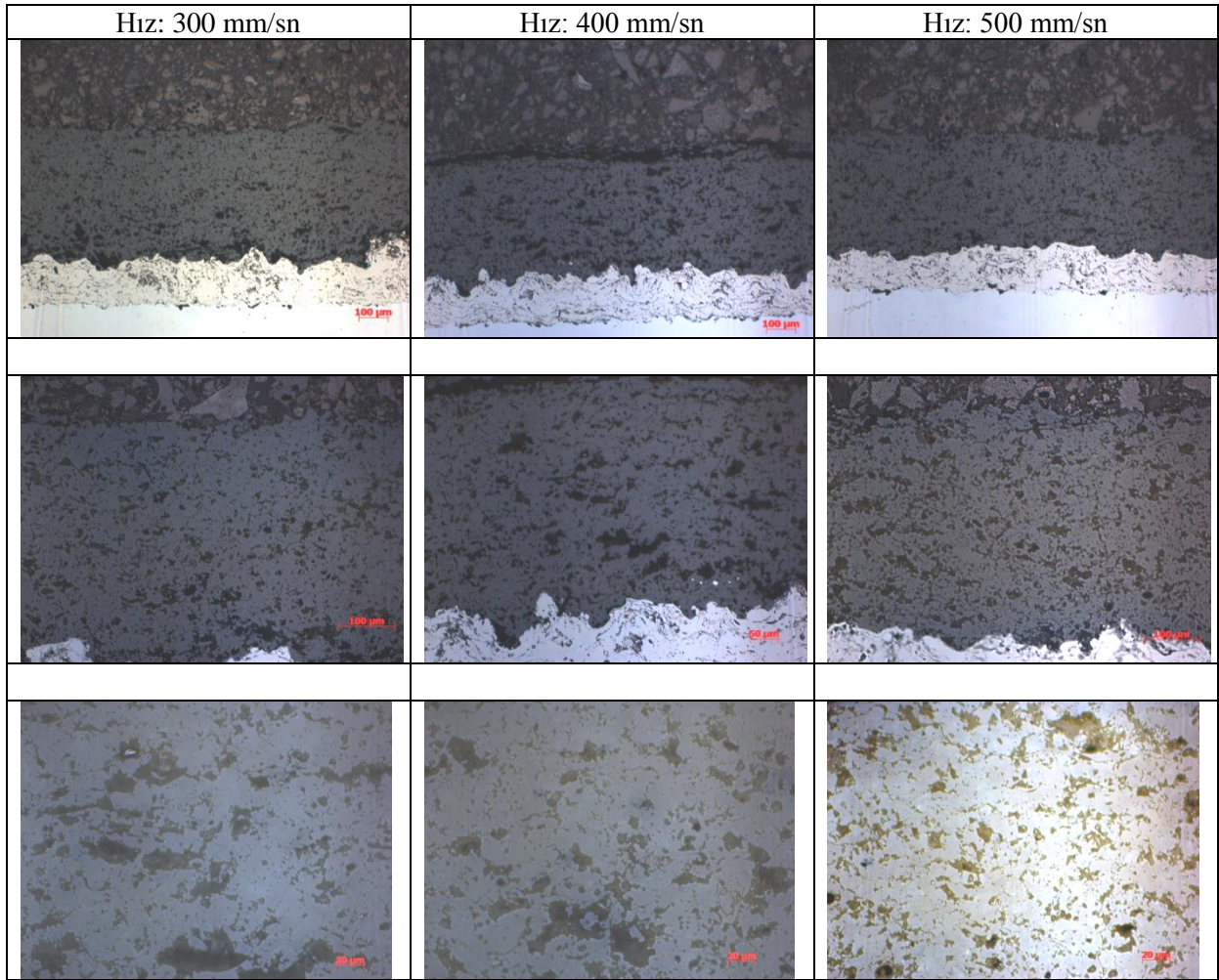
Reçete Kodu	I Amper	V Volt	Ar/H ₂ nlpm	Taşıyıcı Argon nlpm	Disk dönme %	Karıştırma %	Mesafe mm	Güç kW	Toz Besleme g/dk	Paso sayısı	Tabanca hızı mm/sn
BC 40	500	68.5	50-10	2.7	13	60	120	41	42.5	5	300
TC 41	600	66.7	40-10	2.4	20	60	150	39.9	35.5	16	300
TC 41	600	66.7	40-10	2.4	20	60	150	39.9	35.5	16	400
TC 41	600	66.7	40-10	2.4	20	60	150	39.9	35.5	16	500
Ön ısıtma 19	500	84	75-15	Toz besleme olmadığı için bir değer yoktur.			120	41.6	yok	5	300

Tablo 4.8. YSZ kaplaması için optimizasyon çalışmaları (F4)

Reçete Kodu	I Amper	V Voltaj	Ar/H ₂ (nlpm)	Taşıyıcı Ar (nlpm)	Disk dönme (%)	Karıştırma (%)	Mesafe (mm)	Güç (kW)	Toz Besleme (g/dk)	Paso sayısı	Tabanca hızı (mm/sn)
BC 40	500	68	50-10	2.7	13	60	120	41	42.5	5	500
TC 1	600	66.7	40-10	2.4	20	60	150	40	35.5	16	
TC 2	650	66.1						43,3			
TC 3	700	65.7						45.8			
Ön Isıtma 19	500	84	75-15	Toz besleme olmadığı için bir değer yoktur.			120	41.6	yok	5	

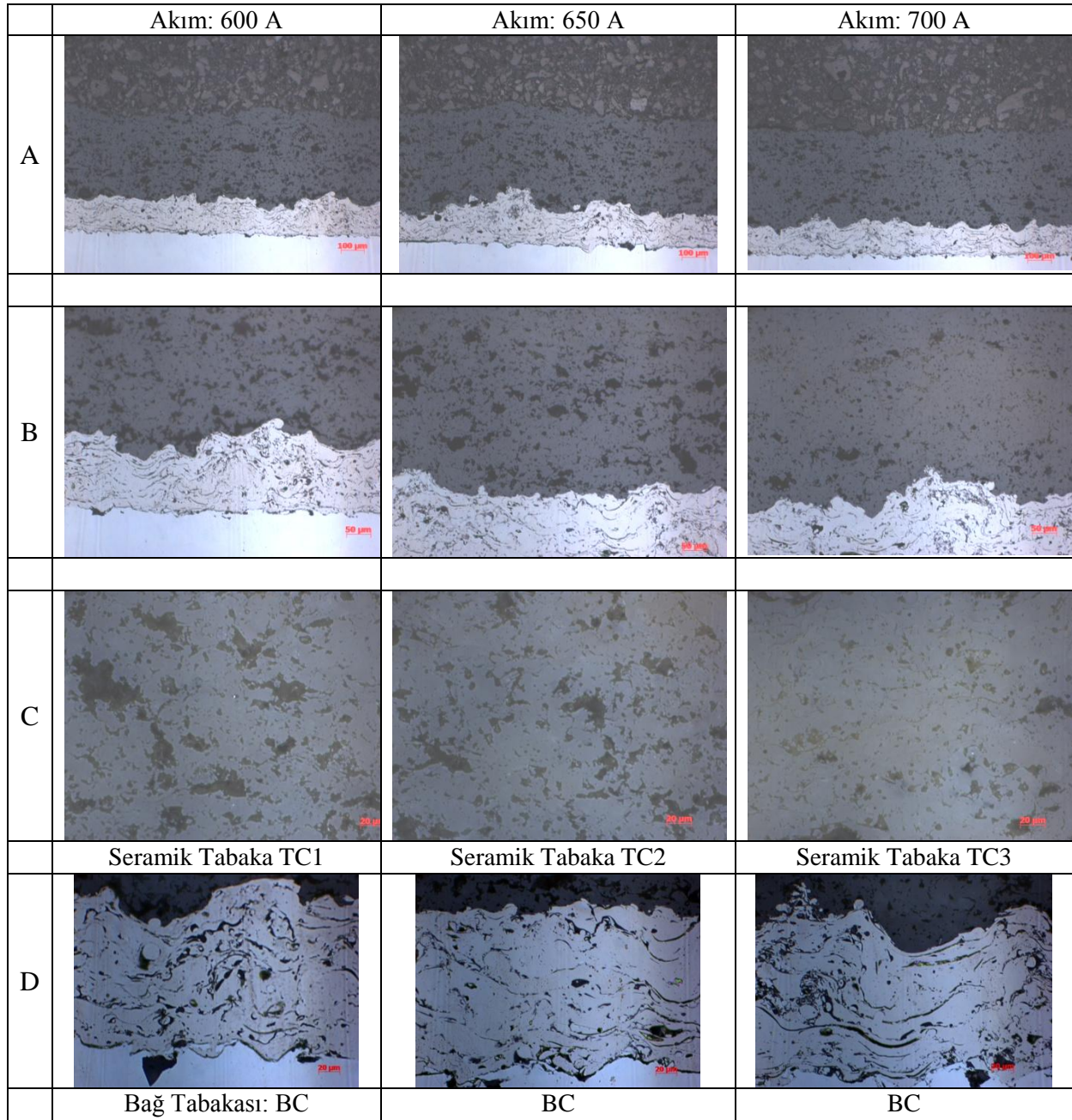
YSZ kaplaması için Şekil 4.18'de farklı robot hızlarında üretilen kaplamaların mikroyapı görüntüleri görülmektedir. Robotik sistem kullanımıyla homojen tabaka kalınlıklarında kaplama üretimi sağlanmıştır.

Tabakalarda herhangi bir ayrılma veya makro çatlak gözlenmemiştir. Burada dikkati çeken nokta 300 mm/sn hızda üretilen kaplamanın kalınlığı 500 mm/sn'de üretilen tabakadan daha kalındır. Bu durum, numune yüzeyinde tabancanın daha yavaş hareket etmesinin bir sonucudur.



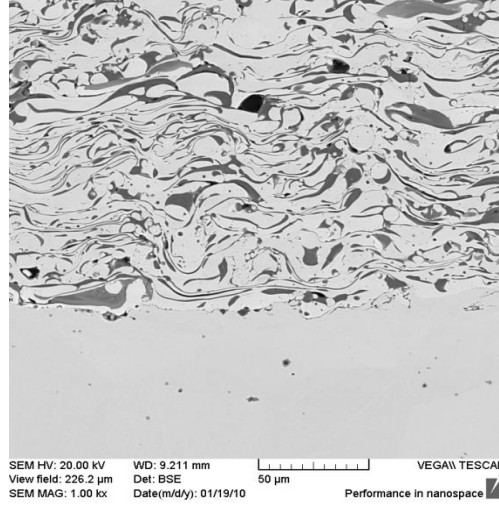
Şekil 4.18. Robot ilerleme hızına bağlı olarak üretilen kaplamaların mikroyapı görüntüleri (YSZ)

YSZ kaplamasının optimizasyonuna yönelik olarak yapılan diğer bir çalışmada ise robot ilerleme hızı 500 mm/sn olarak sabit tutulmuş ve akım parametresi değiştirilmiştir. Şekil 4.19'da verilen yüksek büyültmeli optik mikroskop resimlerinde artan akım gücüne bağlı olarak kaplama tabakasının daha az poroziteli olduğu görülmektedir. Akım gücünün 700 ampere çıkarılması tozların daha iyi ergimesini sağlamıştır. Daha iyi ergiyen tozlar numune yüzeyinde daha iyi yayılmış ve daha yoğun bir kaplama yapısı elde edilmesine neden olmuştur (Şekil 4.19c). Fakat bu durum, porozite miktarı düşük olduğundan kaplamanın termal bariyer özelliğini olumsuz yönde etkiler. Genellikle termal bariyer kaplamalarda %10-25 aralığında porozite istenmektedir. Bu nedenle akım değerinin 650 A olarak seçilmesi daha uygun görülmüştür.



Şekil 4.19. Akıma bağlı olarak üretilen kaplamaların mikroyapı görüntüleri (YSZ için)

Bağ tabakası optimizasyonu sonucu akım gücü her iki tabanca için belirlenmiştir. Bu değerler 3MB için 500 A, F4 için ise 600 A'dır. Şekil 4.20'de F4 tabancasıyla 600 amperde üretilen kaplamanın mikroyapı görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.20'deki mikroyapıdan bağ tabakasının altlığa iyi bir şekilde yapıştığı, herhangi bir boşluk ve ayrılmanın olmadığı, ergimemiş partikül miktarının da az olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20 F4 tabancasıyla üretilen bağ tabakasının mikroyapı görüntüsü

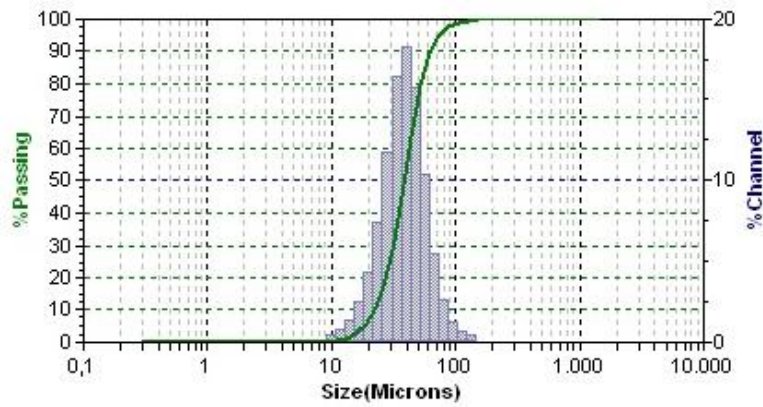
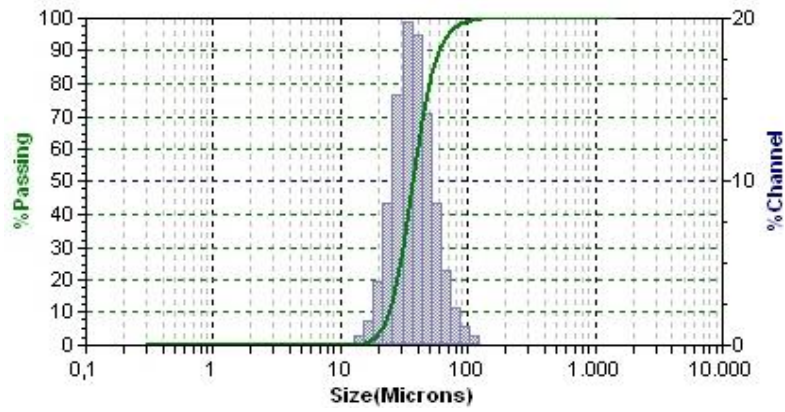
YSZ kaplamalarda belirlenen bağ tabakası optimum püskürtme parametre değerleri CSZ için de aynı olarak kabul edilmiştir. F4 tabancası için belirlenen optimum değerler aşağıda özetlenmiştir.

Bağ tabakası için; akım değeri 600 A, sprej mesafesi 120 mm, toz besleme miktarı 40 g/dk, Ar/H₂ gaz akış oranı 50/10 ve robot ilerleme hızı ise 500 mm/sn optimum parametre değerleri olarak belirlenmiştir.

YSZ kaplaması için; akım değeri 650 A, sprej mesafesi 150 mm, toz besleme miktarı 40 g/dk, Ar/H₂ gaz akış oranı 40/10 ve robot ilerleme hızı 500 mm/sn optimum parametre olarak belirlenmiştir.

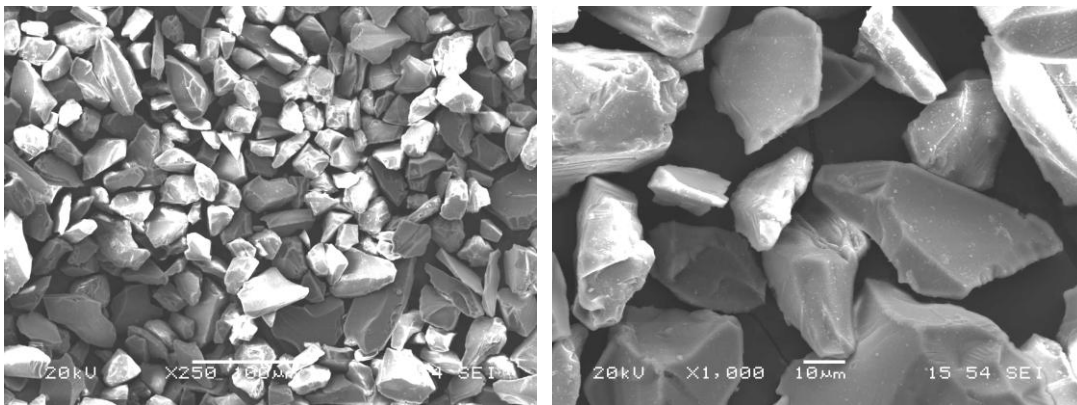
4.8. Çevresel Bariyer Kaplama (ÇBK) Tozlarının İncelenmesi

Çevresel bariyer kaplamaların üretiminde iki farklı oksit esaslı 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 proje grubu tarafından tekrar tane boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Tozların boyut değişimleri Şekil 4.21'de grafiksel olarak gösterilmiştir. Toz boyut dağılımının bilinmesi tozların homojen bir şekilde ergitilmesi açısından önemlidir. Tozlarda ortalama tane boyutu, d_{50} , değeri mullit için $37.10\mu m$, zirkon için ise d_{50} değeri $38.74\mu m$ olarak ölçülmüştür. Bu değerler tozların, kaplama prosesinde ergitme ve kaplama için elverişli olduğunu göstermektedir.

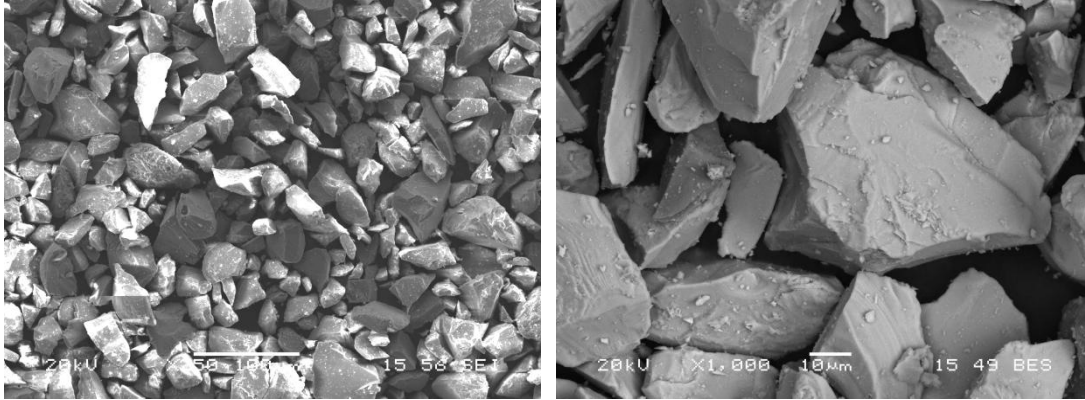
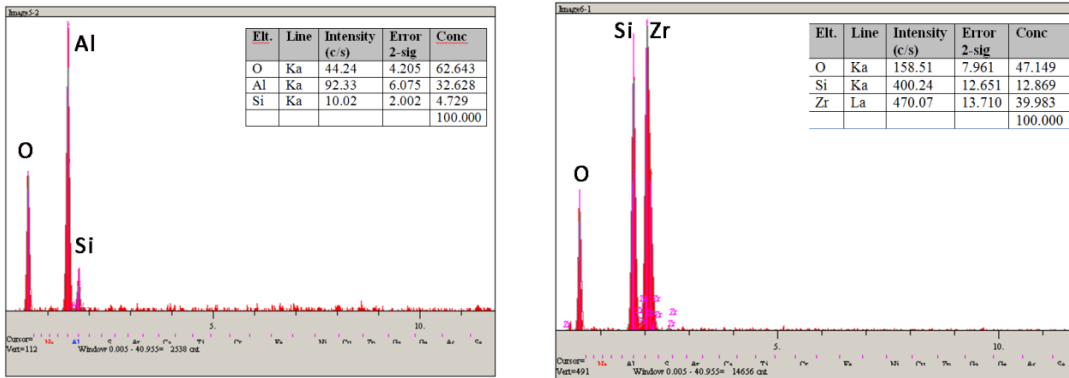


Şekil 4.21. Mullit ve zircon tozlarının tane boyut dağılım grafikleri

Şekil 4.22’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. Tozların EDX analizlerinde mullit tozu için Al, O ve Si, zircon tozu içinse Si, O ve Zr elementleri tespit edilmiştir (Şekil 4.22c).



a) Mullit tozlarının iki farklı büyütmedeki SEM görüntüsü

b) $ZrSiO_4$ tozlarının iki farklı büyütmadaki SEM görüntüsüc) Mullit ve $ZrSiO_4$ tozunun EDX analizi

Şekil 4.22. Mullit ve zirkon tozlarının SEM görüntüsü ve EDX analizleri.

4.9. ÇBK Üretim Parametreleri (Tabanca tipi F4)

Çevresel bariyer kaplamaların üretiminde F4 tabancalı 80 kW'lık güce sahip Multicoat kaplama ünitesi ve manuel kullanılan 40 kW'lık 3 MB tipindeki kaplama tabancası kullanılmıştır. Üretimde kullanılan kaplama parametreleri Tablo 4.9'da verilmiştir. Sprey mesafesi 100 mm olarak uygulamalarda sabit tutulmuştur.

Tablo 4.9. ÇBK üretiminde kullanılan kaplama parametreleri (F4)

Parametreler	MCrAlY (bağ tabakası)	Mullit	$ZrO_2+Y_2O_3$	Mullit/Zirkon (3 MB tabanca)
Akım (A)	550	520	650	500
Voltaj (V)	104	99.6	98.9	60
Helyum (NLPM)	10	4	15	-
Ar (NLPM)	50	50	80	80
Ar Taşıyıcı (NLPM)	7	2.5	3	15
Toz Besleme (g/dk)	50	40	35	80
Mikser Hızı (%)	25	30	30	-
Robot İlerleme Hızı (mm/sn)	500	500	500	manuel
Hava Jetleri (bar)	2	3	3	kullanılmadı
Ön Isıtma	yok	yok	yok	yok
Altlık Sıcaklığı (°C)	25-150	25-150	25-150	50-150
Paso Sayısı	2	10	10	10
Ekstra Soğutma	yok	yok	yok	yok

4.10. Çevresel-Bariyer Kaplama Uygulanan Altlık Malzemeleri

Paslanmaz çelik esaslı altlık (SS) üzerine yapılan mullit ve zirkon kaplamaların üretimi esnasında her iki kaplamada da yüzeyden kalkma ve dökülme şeklinde sorunlarla karşılaşmıştır. Bu durum termal genleşme katsayıları arasındaki farkın bir sonucu olarak ortaya çıkmıştır. Paslanmaz çeliğin termal genleşme katsayısı $11-17.0 \times 10^{-6}/K$ arasında değişirken mullitin termal genleşme katsayısı $4.0 \times 10^{-6}/K$ 'dir. Termal genleşme katsayısı farkı nedeniyle oluşan termal gerilmeler mullitin yüzeyden dökülmesine neden olmuştur.

Altlık olarak C/C kompozitinin seçimiyle altlık yüzeyinde daha iyi bir yapışma elde edilmiştir. Kaplama uygulamalarında C/C kompoziti kumlama gibi bir işleme tabi tutulmamıştır. Kaplamalar, oda sıcaklığında yapılmış olup kaplanmış numunelerin makro görüntüsü Şekil 4.23'de verilmiştir. Kaplama sonrası numuneler doğrudan karakterizasyon işlemlerinde kullanılmıştır.



a) Paslanmaz çelik üzerine mullit



b) C/C kompoziti üzerine mullit

Şekil 4.23. Mullit ile yüzeyi kaplanan altlık malzemeleri a) Paslanmaz çelik b) C/C kompoziti

Paslanmaz çelik altlık üzerine kaplama çalışmaları, altlığın $800^{\circ}C$ 'ye ön ısıtma uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ön ısıtma yardımıyla kaplama yüzeye daha iyi tutunmuş ve kaplamalar dökülmeden üretilmiştir. Ön ısıtma kaplama tabancasında oluşturulan plazma yardımıyla yapılmıştır. Ön ısıtma sırasında tabancaya toz beslenmemiş olup, tabancaya numune yüzeyinde 4 tarama (paso) hareketi yaptırılmıştır. Pirometre kullanılarak ölçülen sıcaklık değeri $800^{\circ}C$ 'nin üzerine çıktıktan sonra tabancaya toz beslenerek kaplamalar üretilmiştir.

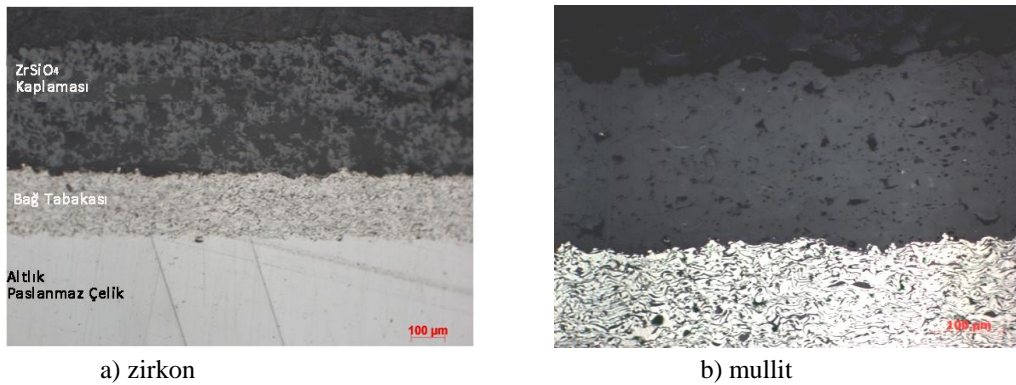
4.11. ÇBK Kaplamaların Analiz ve Karakterizasyonu

Üretilen termal ve çevresel bariyer kaplamalar, mikroyapı, mekanik özellikler ve yapısal özellikler (XRD, SEM) açısından incelenmiştir. Kaplamalar, analiz ve karakterizasyon uygulamaları için itinalı bir şekilde hazırlanmıştır. Kesme operasyonları hassas kesme cihazı, kalıplama işlemleri hem sıcak hem soğuk olarak vakumlu ve vakumsuz ortamda yapılmıştır. Zımparalama ve parlatma uygulamaları otomatik parlatma makinesinde farklı aşındırıcı zımparalar (allegrolar) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.11.1.Çevresel Bariyer Kaplamalarının Metallografik İncelemesi

Multicoat kaplama sistemi ve robot yardımıyla üretilen $ZrSiO_4$ kaplamasının homojen bir kalınlığa sahip olduğu Şekil 4.24'de verilen mikroyapı resminden görülmektedir (Şekil 4.24a). Şekilden bağ (NiCrAlY) kaplamasının altlık yüzeyine iyi yapıştığı ve altlık ile ara yüzeyinde boşluk olmadığı anlaşılmaktadır. Ayrıca bağ tabakası ile $ZrSiO_4$ seramik tabakası arasında da iyi bir bağlanma söz konusudur. Zirkon tabakasında da herhangi bir çatlak, delaminasyon ve ayrılma gözlenmemiş olup, bünyedeki siyah bölgesel alanlar porozite varlığına işaret etmektedir.

Şekil 4.24b'de mullit kaplamalarının mikroyapı resmi görülmektedir. Paslanmaz çelik altlık üzerine bağ tabakası uygulanmış ve üzerine mullit kaplanmıştır. Mikroyapı görüntüleri mullit tabakası ve altlığın hem birbiriyle hem de altlık ile iyi bir bağlanma oluşturduğunu göstermektedir. Ne bağ tabakasında ne de üst mullit tabakasında çatlak oluşumları görülmemiştir. Kaplamaların manuel olarak üretilmesi sonucu bağ tabakası kalınlığının istenenden biraz daha kalın olduğu görülmektedir. Ayrıca mullit kaplaması zirkon kaplamasına göre daha yoğun ve daha az poroziteye sahiptir.

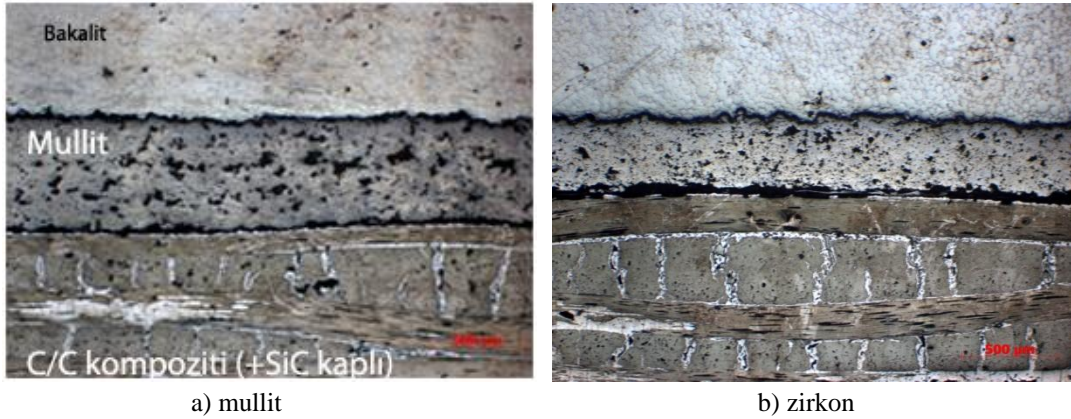


Şekil 4.24. Paslanmaz çelik üzerine; a) Zirkon ve b) Mullit kaplamasının başlangıç mikroyapı görüntüleri

Karbon kompoziti yüzeylerine 3MB ve F4 tabancaları kullanılarak mullit ve zirkon kaplamaları üretilmiştir. Daha düşük bir güçle (3MB) üretilen ve C/C+SiC yüzeyine yapılan

kaplamanın mikroyapı görüntüsü Şekil 4.25’de görülmektedir. Mikroyapı görüntüsünden kaplamanın homojen kalınlıkta ancak fazla porozite (yaklaşık %10-15) ihtiva ettiği görülmektedir.

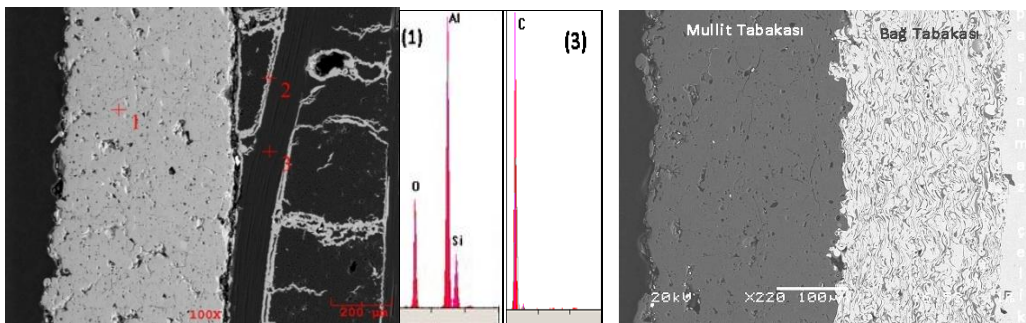
Zirkon kaplaması mullite göre daha ince kaplanmış olup, altlık arayüzeyinde daha zayıf bir adhezyon görülmektedir. Porozite içeriği ise mullite göre daha düşük görülmektedir (Şekil 4.25b).



Şekil 4. 25. C/C altlık üzerine a) Mullit ve b) Zirkon kaplamanın başlangıç mikroyapı görüntüleri

4.11.2. Çevresel Bariyer Kaplamaların Elektron Mikroskobu İncelemeleri

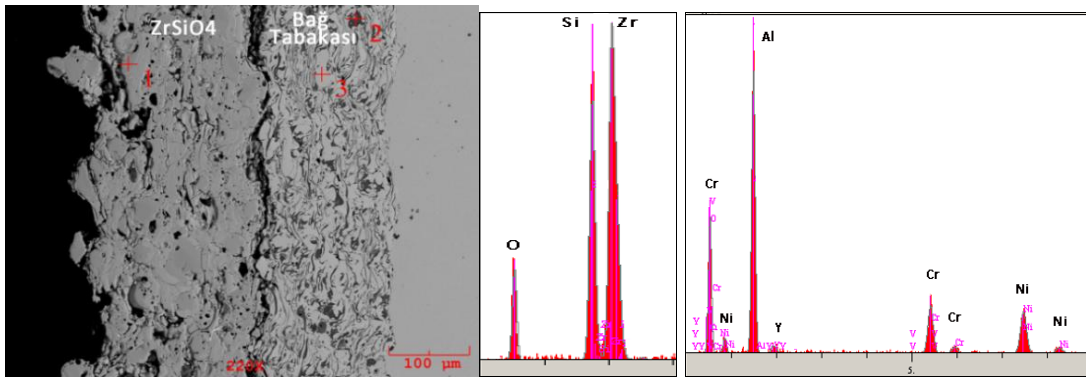
Karbon ve paslanmaz çelik altlıklar üzerine uygulanan mullit kaplamanın elektron mikroskobu görüntüsü Şekil 4.26’da verilmiştir. Mullit kaplaması karbon altlık üzerine bağ tabakası uygulanmadan, paslanmaz çelik üzerine ise NiCrAlY bağ tabakası uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Mullit ile karbon malzemelerinin termal genişleme katsayılarının birbirine çok yakın olması nedeniyle bağ tabakası uygulanmamış, paslanmaz çelik için ise genişleme katsayıları arasındaki farkın azaltılması amacı ile bağ tabakası uygulanmıştır. Her iki altlık yüzeyine biriktirilen kaplamalarda herhangi bir çatlak, ayrılma veya herhangi bir dökülme görülmemiştir. 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 4.26. C/C kompoziti ve paslanmaz çelik üzerine mullit kaplaması ve EDX analizi

Paslanmaz çelik altlık üzerine kaplanan zirkonun elektron mikroskobu resminden kaplama tabakasının bağ tabakası yüzeyinden ayrıldığı görülmüştür (Şekil 4.27). Zirkon kaplaması heterojen bir karaktere sahiptir. Mikroyapı görüntüsünden kaplama tozlarının iyi bir şekilde ergimedığı anlaşılmaktadır. Kaplamanın yüzey kalitesi oldukça düşük olup, kaplama üst yüzeyinde tam ergimeden 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 tespit edilmiştir.

Zirkonun termal genleşme katsayısı mullitin genleşme katsayısından daha büyük olmasına rağmen bağ tabakası ile ara yüzeyinde böyle bir çatlağın olması zirkon için kaplama parametrelerinin tekrar gözden geçirilmesi gerektiğini ortaya koymuştur.



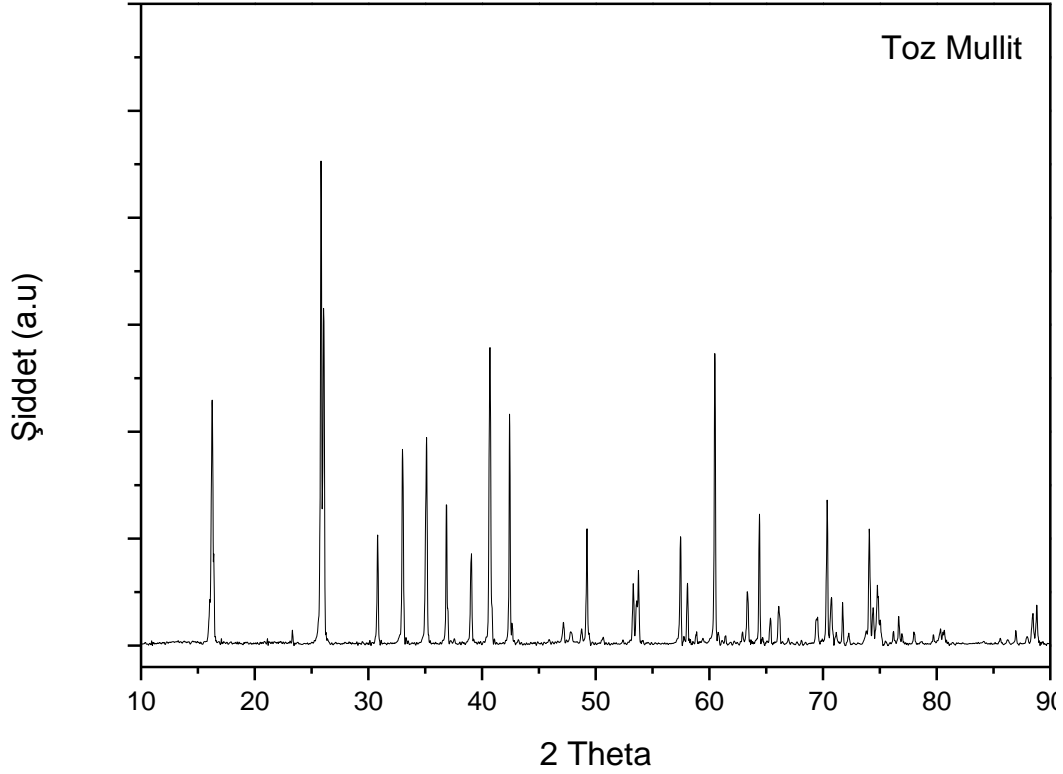
Şekil 4.27. Paslanmaz çelik üzerine uygulanmış $ZrSiO_4$ kaplamasının mikroyapısı ve EDX analizi

4.12. Kaplamaların X-Işınları Difraksiyonu

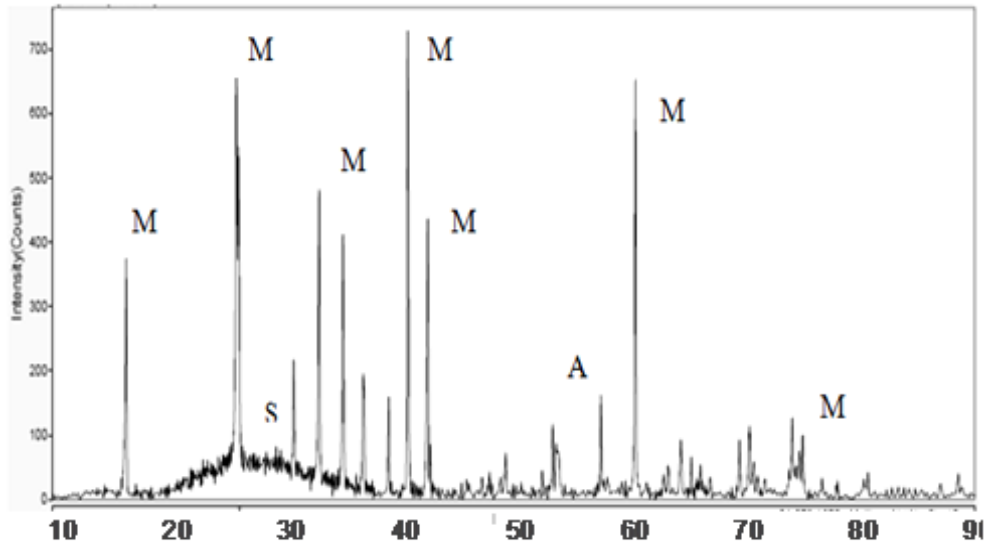
Kaplamaların ve kullanılan tozların X-ışını difraksiyonunda 25 keV ve $Cu K_{\alpha}$ radyasyonu ($\lambda:1.54\text{\AA}$) kullanılmıştır. Dedektörün tarama hızı $1^\circ/dk$ olarak seçilmiş ve 10 ila 90° arasında numuneler taranmıştır.

- **Mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) Kaplamasının Analizi**

Mullit kaplamasının üretiminde kullanılan tozların X-ışını difraksiyonu Şekil 4.28'de verilmiştir. Kaplamaların başlangıç malzemesi olarak kullanılan tozların tamamen kristalin ve mullit faz yapısı gösterdiği X-ışını difraksiyonu ile belirlenmiştir. Fakat, tamamen kristalin tozlardan üretilen kaplama tabakasında amorf mullit fazı da bulunmaktadır (Şekil 4.29). Bu durum, plazma spreyle üretilen kaplamaların çok ani soğuma hızınınin (10^6 K/sn) bir sonucudur. Plazma spre prosesi ile üretilen kaplamaların karakteristik davranışı olarak meydana gelen çok hızlı soğuma sonucu atomların düzene girmesi için yeterli süre olmadığından camsı özellikte, düzensiz rastgele katılma sonucu amorf yapı oluşmuştur.



Şekil 4.28. Mullit tozlarının XRD difraksiyonu (tamamen kristalin ve tüm pikler mullit)

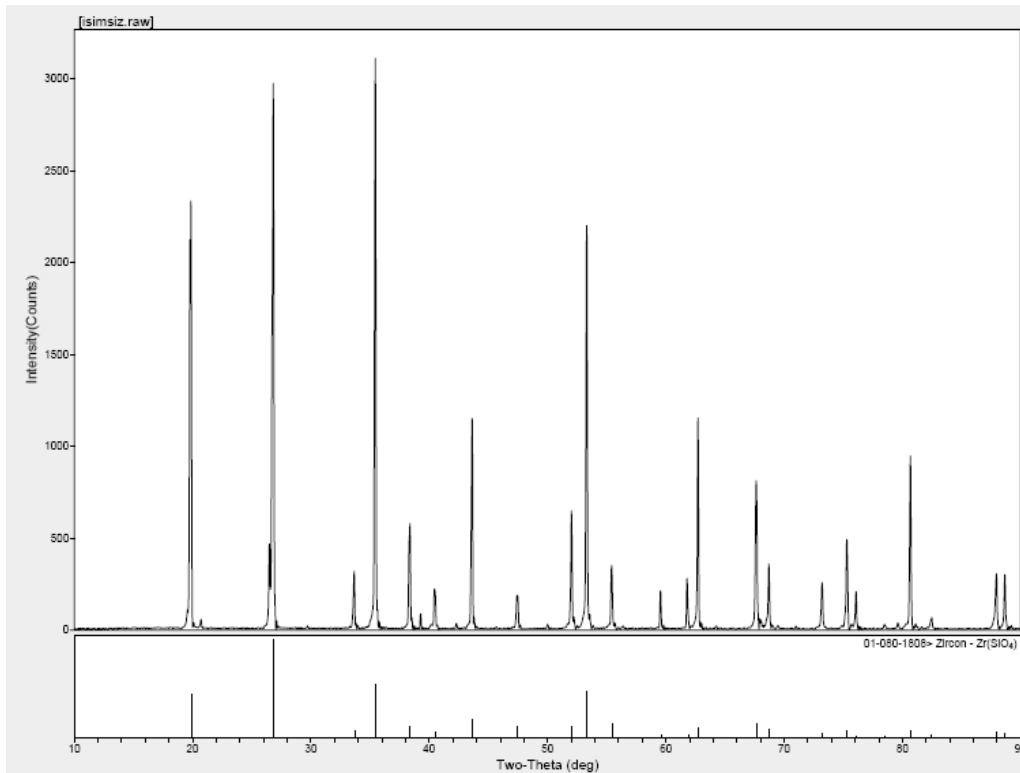


Şekil 4.29. Plazma spreyle üretilmiş mullit kaplamasının XRD difraksiyonu (M:mullit, S:SiO₂, A: alumina)

- **Zirkon (ZrSiO₄)**

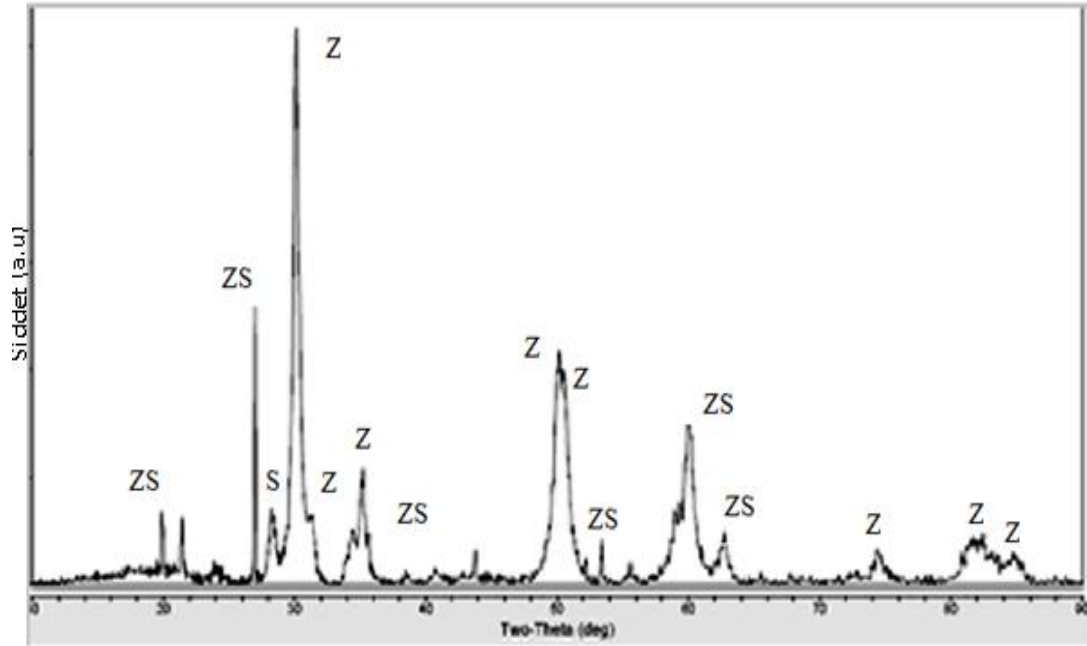
Zirkon tozunun X-ışını difraksiyonu Şekil 4.30'da Zirkon tozu kullanılarak elde edilen kaplamanın X-ışını difraksiyonu ise Şekil 4.31'de verilmiştir. Kaplamalarda kullanılan toz zirkonun %100 kristalin yapıya sahip olduğu belirlenmiş, kaplamaların faz analizinde ise ZrSiO₄ yanı sıra ZrO₂ ve SiO₂ fazlarının da bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 4.31).

Zirkon (ZrO_2-SiO_2) diyagramında bulunan faz yapısı 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. Zirkonun düşük termal genişleme katsayısı termal şoklara çok dirençli olmasını sağlamaktadır [İPEK, 2005; SARAL, 2007]. Zirkon, $1676^\circ C$ 'de ZrO_2 ve SiO_2 fazlarına ayrışabilmesine rağmen; XRD analiz sonucuna göre plazma kaplama prosesinde ulaşılan yüksek sıcaklıklar ve hızlı soğutma 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 4.30. Başlangıç zirkon tozunun XRD difraksiyonu (tamamen kristalin, tüm pikler zirkon)

Sonuç olarak XRD analizleri göstermiştir ki başlangıçta toz formunda olan ÇBK kaplama tozları kristalin yapıya olmasına rağmen kaplama sonrasında amorf yapı oluşumu yanı sıra zirkon ($ZrSiO_4$) tozlarının parçalandığı da tespit edilmiştir. Burada önemli etkenin kaplama prosesi ve altlığın çok yüksek soğuma hızı olduğu düşünülmektedir. Altlığa bağlı bir soğumanın, kaplamanın faz yapısı üzerine bir etkisinin olup olmadığı araştırılmamıştır.



Şekil 4.31. Üretilen zirkon kaplamasının XRD difraksiyonu (Z: ZrO₂, ZS: ZrSiO₄, S: SiO₂)

4.13. Kaplamaların Termal Analiz İncelemeleri

Termal bariyer kaplamaları oluşturan ZrO₂+Y₂O₃ ve ZrO₂+CeO kaplamalarında herhangi bir amorf kristalin dönüşümü olmadığından dolayı bu kaplamaların DTA analizi yapılmamıştır. Çevresel bariyer kaplamaların üretiminde kullanılan mullit ve zirkon kaplamaları DTA incelemelerine tabi tutulmuştur.

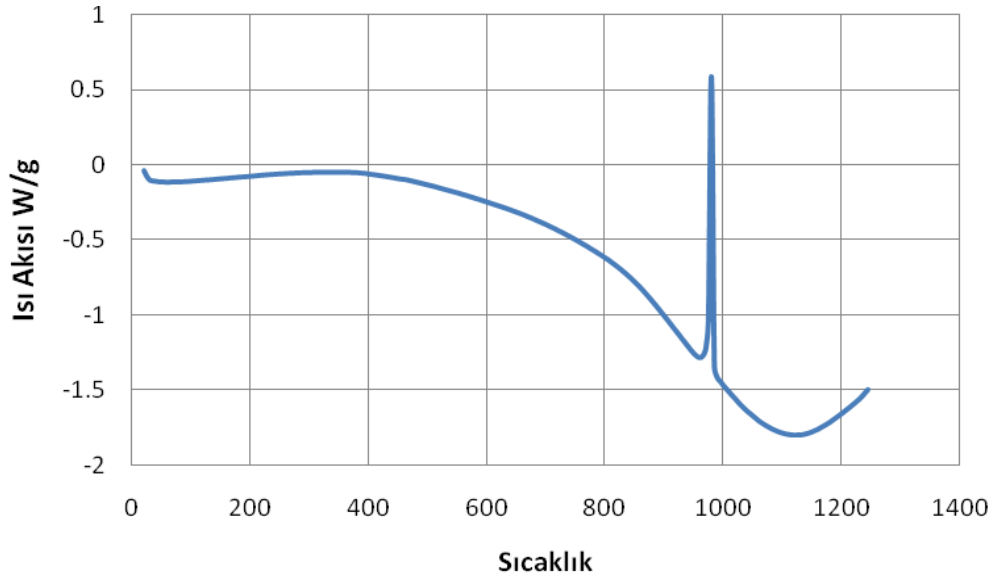
4.13.1. Mullit Kaplamasının DTA Analizi

Çevresel bariyer kaplamaların faz dönüşümlerinin belirlenmesine yönelik olarak termal analiz yöntemi DTA'dan faydalanılmıştır. Test şartları olarak 5K/dk ısıtma hızı ve argon koruyucu gaz atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Testlerde sıcaklık ölçüm aralığı 25-1300°C arası seçilmiştir. Elde edilen DTA çıktıları Şekil 4.32'de görülmektedir. DTA analizinde toz/kaplama numunesinde 800°C'ye kadar herhangi bir faz dönüşümü olmadığı, 960°C'de bir endotermik reaksiyonla amorf içeren mullit tabakasının kristalin yapıya dönüştüğü tespit edilmiştir. Sonrasında 1200°C'ye kadar devam eden ısıtma periyodunda herhangi bir faz dönüşümü gözlenmemiştir. DTA sonuçları, X-ışınları difraksiyon paterninde görülen amorf faz varlığını desteklemiştir.

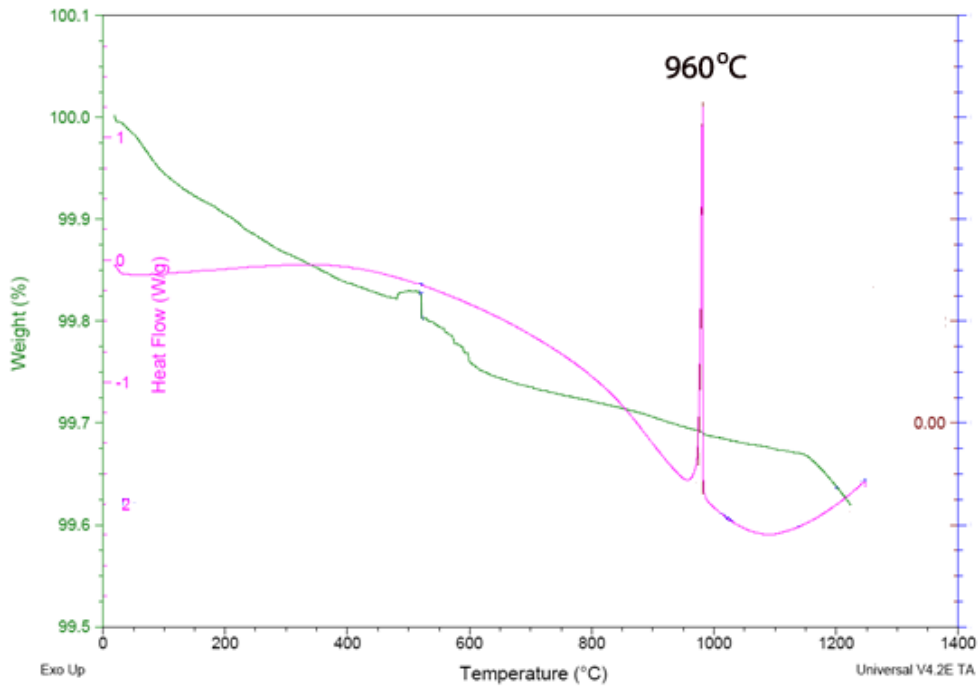
Kaplamalarda görülen bu amorf-kristalin faz dönüşümü sırasında yaklaşık %3.5 oranında hacimsel bir genişleme söz konusudur [KOOLLOOS,2001]. Bu durum kaplama bünyesinde çatlak oluşumunu teşvik ettiğinden arzu edilmeyen bir durumdur. Amorf faz oluşumunu ortadan kaldırmak amacıyla bir sprey parametresi (mesafe) değiştirilmiştir. Kaplama

tabancası ile altlık arasındaki spray parametresi, doğrudan altlığın sıcaklığı üzerine etkindir. Bu parametre, yakın spray mesafesinde altlık sıcaklığı yüksek ve soğuma hızı yüksek, uzak altlık mesafesinde altlık sıcaklığı daha düşük ve soğuma hızı gradyanı daha yavaş olacağı beklentisi ile değiştirilmiştir.

Fakat yapılan DTA analizlerinde, spray mesafesinin kaplamanın faz yapısı üzerinde etkili olmadığı tespit edilmiştir. Her iki mesafede de uygulanan kaplamada amorf faz varlığı 960°C'deki amorf-kristalin dönüşümü şeklinde gözlenmiştir.



(a) Yakın mesafe püskürtülmüş mullit



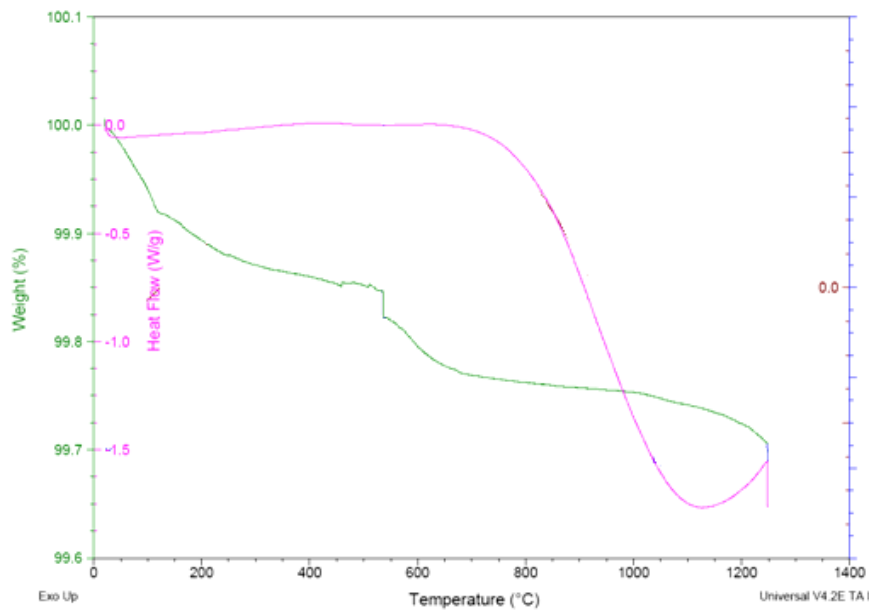
b) Uzak mesafeden püskürtülmüş mullit

Şekil 4.32. Spray mesafesine bağlı olarak kaplanmış mullit kaplamasının DTA Analizleri

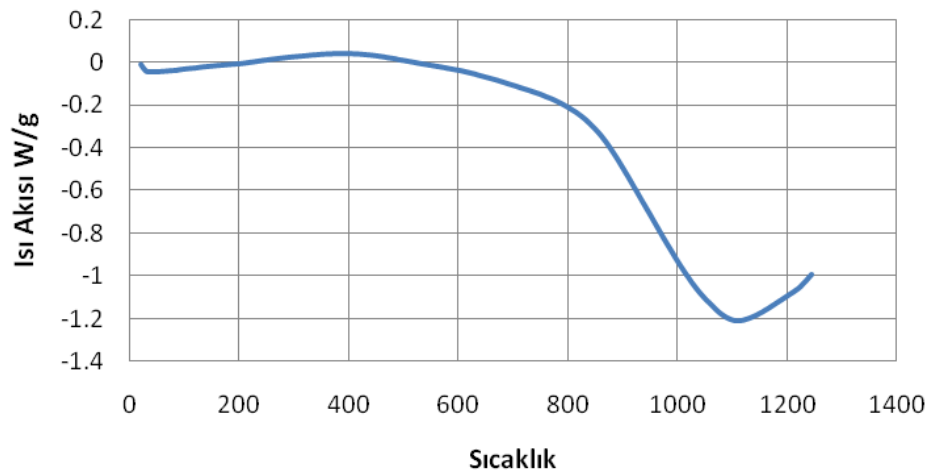
4.13.2. Zirkon Kaplamasının DTA Analizi

Zirkon kaplamasının Şekil 4.31'de gösterilen XRD grafiğinde eser miktarda bir amorf faz varlığından şüphelenilmektedir. Bu durumun açıklığa kavuşması amacıyla yapılan DTA analizleri Şekil 4.33'de verilmiştir. Toz ve kaplamaların DTA analizinde %0.3 gibi bir önemsiz bir ağırlık azalması gözlenmiştir.

Gerek toz ve gerekse kaplanmış durumdaki zirkonun 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.



(a) Toz ZrSiO₄ malzemesi



(b) ZrSiO₄ kaplaması

Şekil 4.33. ZrSiO₄ malzemesinin a) Zirkon tozunun ve b) Kaplamanın DTA analizi

4.14. ÇBK Kaplamalarının Termal Çevrim Davranışı

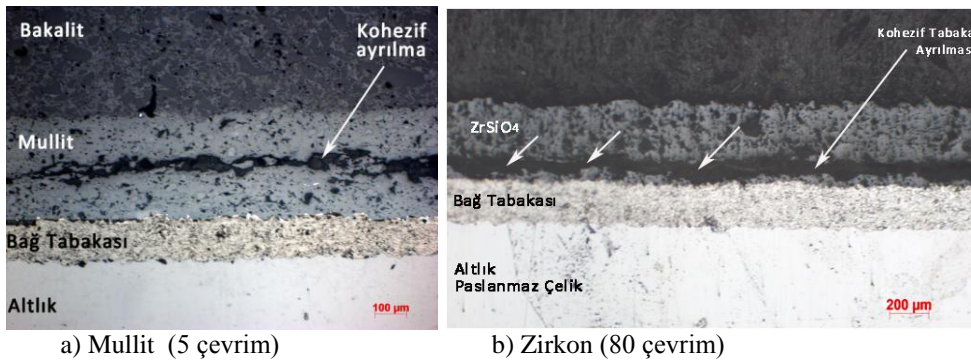
Çevresel bariyer kaplamaların (ÇBK) termal şok davranışının araştırılmasına yönelik olarak 2 farklı test kullanılmıştır. Bu testler sırasıyla, gaz brülör testi ve fırın testidir. Kaplamaların performansını belirlemeye yönelik çalışmalarda proje çerçevesinde üretilen brülör test ünitesi kullanılmıştır. Ayrıca numune geometrisine bağlı olarak dairesel ve kare şeklindeki numuneler kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Termal çevrim deneylerinde nihai çevrim, numune yüzeyindeki kaplamanın %10-15'lik bir alanında dökülme görüldüğü anda bitirilmiştir. Çevrim sayısı kaplamanın ömrünün belirlenmesinde rol oynamıştır. Bir çevrim 5 dk ısıtma (1200°C'ye) ve 2 dk basınçlı hava ile soğutma (25-70°C arası) olacak şekilde uygulanmıştır. Üretilen çevresel bariyer kaplamaların kalınlıkları 140 ila 268 µm arasında değişmektedir (Tablo 4.10).

Tablo 4.10. Termal şok uygulanmış numunelerin kaplama kalınlıkları.

Kaplama Bileşimleri	ÇBK-M1	ÇBK- M 2	ÇBK-ZS 1	ÇBK-ZS 2
Kaplama kalınlığı	156 µm	140 µm	253 µm	268 µm

ÇBK-M: Mullit ÇBK-ZS: Zirkon

Mullit kaplamasının termal çevrim sonrası mikro yapı görüntüsü Şekil 4.34a'da verilmiştir. Mullit kaplamasının fırında gerçekleştirilen 5 çevrim sonrasındaki hasarı, tabaka içinde delaminasyon şeklinde kendini göstermiştir. Kaplamanın bağ tabakası ile altlık arayüzeyinde, bağ tabakası ile mullit tabakası arasında herhangi bir ayrılma görülmemiştir. Söz konusu ayrılma kohezif bir ayrılmadır.



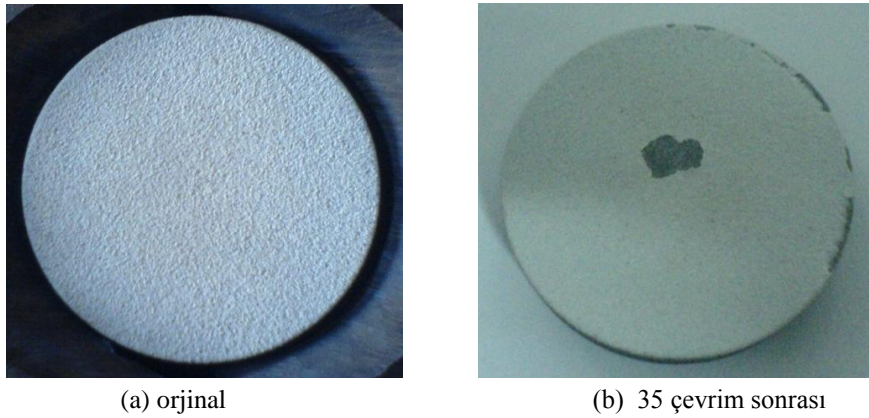
Şekil 4.34. Paslanmaz çelik üzerine uygulanmış a) mullit b) zirkon kaplamalarında hasarın görüntüsü.

Fırında gerçekleştirilen termal çevrim testi sonrası (80 çevrim) hasara uğrayan zirkon kaplama numunesinin kesitinden alınan optik mikroskop görüntüsü Şekil 4.34b'de verilmiştir. Numune hasarı bağ tabakası ile seramik tabaka ara yüzeyinde kohezif tabaka ayrılması şeklinde ortaya çıkmıştır. Dikkatli bir inceleme sonrasında bağ tabakası üzerinde bir miktar seramik tabakadan arta kalan parçanın yapıştığı da görülmektedir.

Paslanmaz çelik altlık yüzeyine biriktirilen mullit ve zirkon kaplamaları için kaplama parametreleri için son bir optimizasyon yapılması gereklidir.

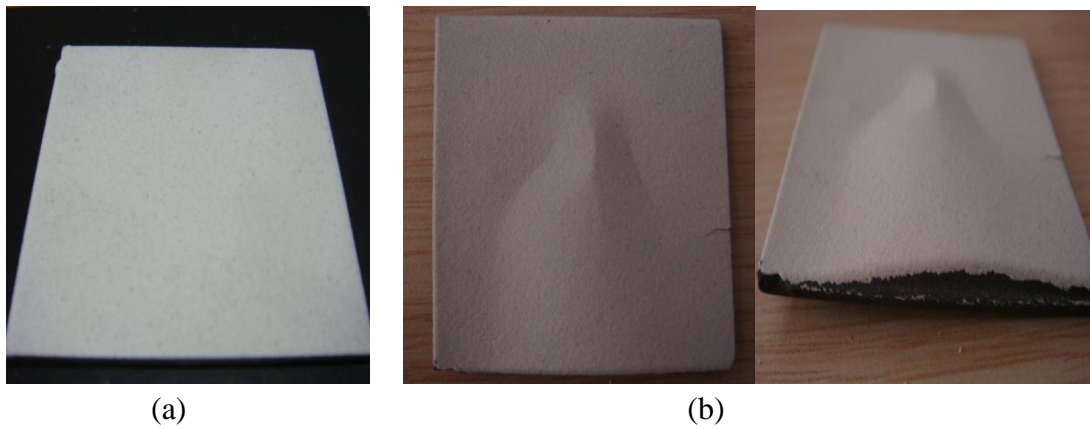
4.14.1. ÇBK Termal Şok Testi Sonrası Durumları (Yüzey Görüntüleri)

Mullit esaslı kaplamaların termal çevrim testi sonrası yüzeylerinin makro ölçekteki fotoğrafları Şekil 4.35’de görülmektedir. M1 kodlu mullit kaplaması orijinal durumdaki yüzey görüntüsünde yüzeyde bir hata, kusur gözlenmemiştir (Şekil 4.35a). Brülör testinde mullit tabakası yaklaşık 35 çevrim sonrasında küçük ölçekte kenarlarında ve numune yüzeyinin merkezinden ise büyük bir dökülme göstermiştir. Termal şok çevrimleri mullit için 35 çevrim sonrasında durdurulmuştur (Şekil 4.35b).



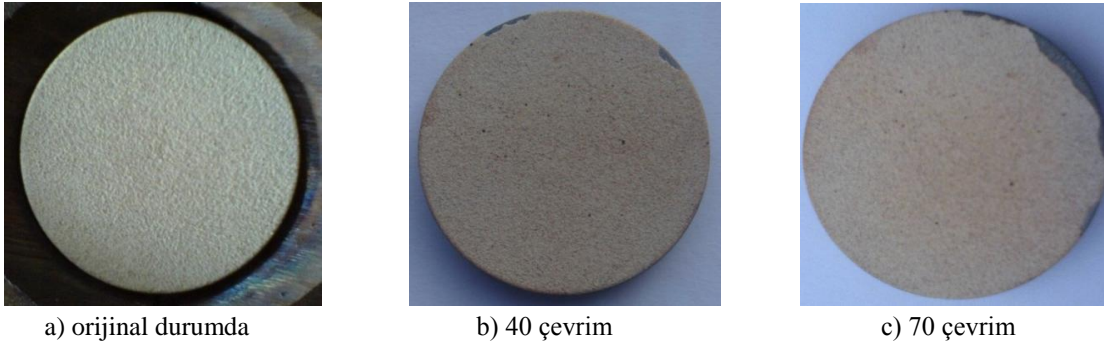
Şekil 4.35. Mullit (M1) numunesinin makro görüntüleri a) orijinal kaplama b) 35 çevrim sonrası

Fırın testine tabi tutulan kare numunesinin yüzeyindeki kaplama bir kabuk gibi kalkmıştır. Kare şekilli numune yüzeyine yapılan kaplamaların termal çevrim ömrü sadece 5 çevrim sonrasında sona ermiştir (Şekil 4.36).



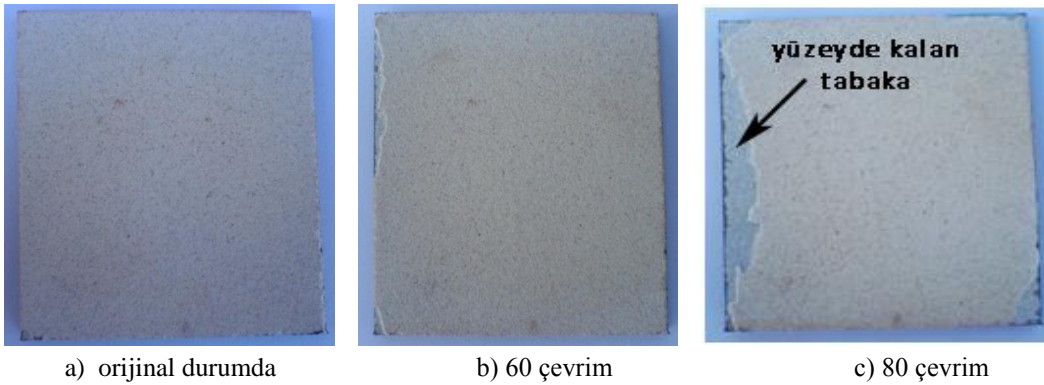
Şekil 4.36. Mullit (M2) numunesi a) orijinal kaplama b) 5 çevrim sonrası makro görüntüleri

Diğer bir çevresel bariyer kaplama olarak üretilen zirkon kaplamasının termal çevrim öncesi ve sonrası makro ölçekteki görüntüleri Şekil 4.37’de görülmektedir. Dairesel numune yüzeyine yapılan zirkon (ZS1) kaplamasının hasarı yine numune köşelerinden başlamıştır. Zirkon (ZS1) numunesinin brülör alevinin temas ettiği merkezinde bir dökülmeye rastlanılmamıştır. Zirkon kaplaması için çevrim ömrü, mullite göre iki kat daha fazla çıkarak, 70 çevrime ulaşmıştır.



Şekil 4.37. Zirkon (ZS1) daireysel numunesinin a) orijinal durumda b) 40 çevrim ve c) 70 çevrim sonrası makro ölçekteki yüzey görüntüleri.

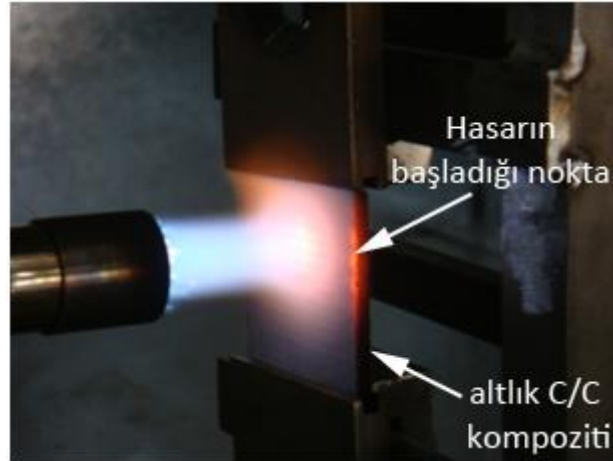
Fırın testine tabi tutulan kare numunelerin hasarı yine numune köşelerinden dökülme şeklinde görülmüştür (Şekil 4.38). Dikkatli bir incelemeyle Şekil 4.38c’de görülen 80 çevrim sonrasında numune yüzeyindeki dökülmenin lameller arası ayrılma şeklinde olduğu görülmektedir. Kaplamanın bir bölümü/katmanı numune yüzeyinde kalmış üst kısmı ise dökülmüştür. Bu durum lameller arası bir ayrılmayı göstermektedir.



Şekil 4.38. Zirkon (ZS2) kare numunesinin a) termal şok deneyinden önce b) 60 çevrim ve c) 80 çevrim sonrası makro ölçekteki yüzey görüntüleri.

4.14.2. C/C Altık Yüzeyine Kaplanan ÇBK Termal Şok Testi

C/C kompozit altık üzerine yine aynı şekilde F4 mullit ve zirkon kaplamalar biriktirilmiştir. Zirkon kaplamasında yoğun çatlak ağları olduğundan bunlara termal şok testi uygulanmamıştır. Mullit kaplamanın termal şok testi ise 45. çevrimde dökülme şeklinde görülen hasar nedeniyle sonlandırılmıştır. Dökülen kaplamanın test anı ve test sonrası durumu Şekil 4.39 ve Şekil 4.40'da görülmektedir.



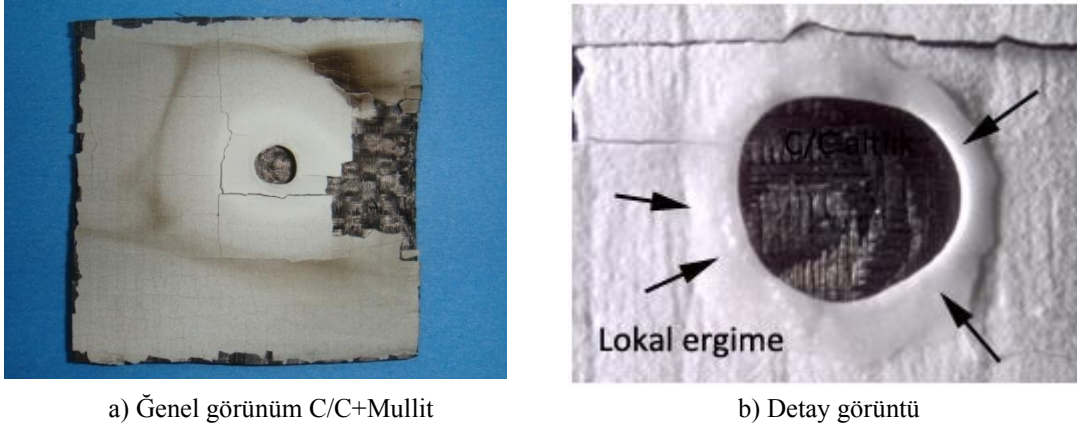
Şekil 4.39. C/C üstüne F4 ile kaplanmış mullitin termal şok testi sırasındaki görüntü

Mullit kaplanmış C/C kompoziti termal şok çevrimi sırasında bünyesindeki karbonun yanması ve kaplamanın dökülmesiyle hasar ortaya çıkmıştır. Mullit kaplamada üretimden kaynaklanan çatlaklara ilave olarak termal çevrimden de çatlakların oluştuğu düşünülmektedir. Yapılan DTA analizinde yapıda amorf fazların olduğu belirlenmiştir. Termal çevrim esnasında bu fazların kristalleşmesi ve oluşan hacim değişimi neticesinde çatlakların çoğalması ve ilerlemesi kaçınılmazdır.



Şekil 4.40. Mullit kaplamanının 45 çevrim sonrası görüntüsü (F4)

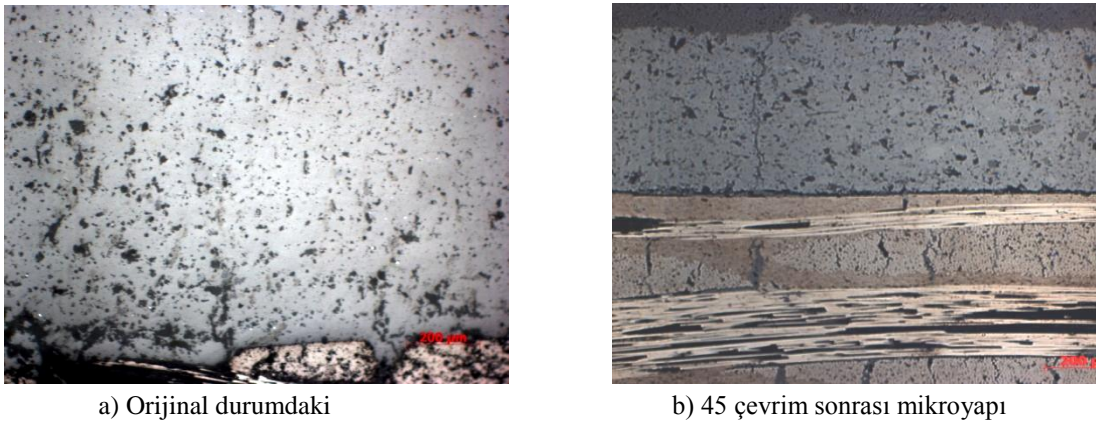
F4 tabancası kullanılarak üretilen diğer bir mullit kaplaması ise çok düşük bir çevrim sayısında (12 çevrim) hasara uğramıştır (Şekil 4.41). Karbon kompoziti üzerine kaplanmış olan mullitin test anında lokal olarak ergimeye uğradığı görülmüştür. Bu durum, altlık olarak kullanılan kompozitin ısı iletiminin az olmasında kaynaklanmış olabilir.



Şekil 4.41. Mullit kaplamasının 12 çevrim sonrası hasar durumu

C/C yüzeyin uygulanan kaplamanın 12 çevrim sonrasında çok hızlı bir şekilde hasara uğramasının sebebinin altlık tarafından tutucu çeliğe ısı transferinin daha az olması nedeniyle kaplamanın daha fazla ısındığı ve/veya altlıktaki karbonun yanmasıyla daha fazla ısının çıkmasıyla lokal ergimenin gerçekleştiği düşünülmektedir.

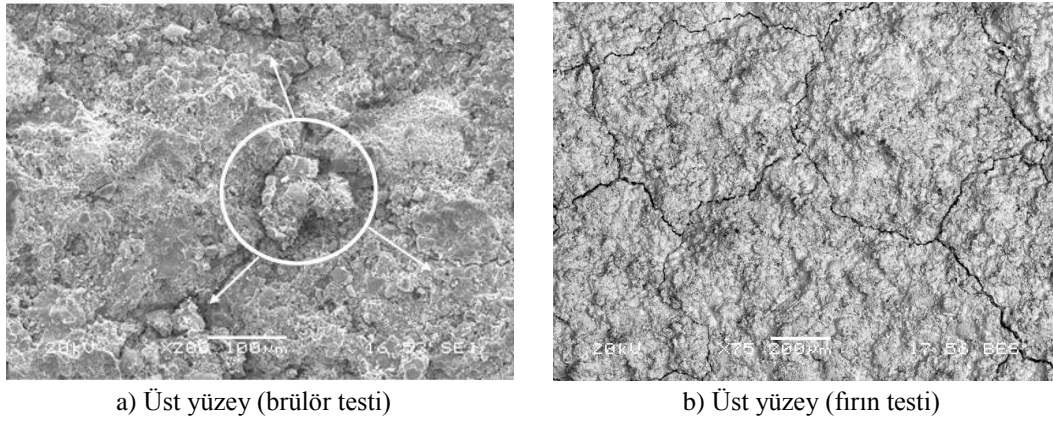
C/C üzerine F4 ile yapılan ve 45 çevrim sonunda hasara uğrayan kaplamanın mikroyapı görüntüsü Şekil 4.42'de verilmektedir. Kaplama da porozite varlıkları termal spreycaplamaların bir karakteristiğidir. Bu kaplamada çatlaklar gözlenmemekle beraber termal çevrim sonrası Şekil 4.42b'de verilen kesit görüntüsünde porozitenin birleşmesi sonucu sinterlenme gözlenmektedir. Ayrıca çevrim sonrası kaplamada büyük ve tabakaya dik yönde çatlak gözlenmiştir.



Şekil 4.42. Mullit kaplamasının termal çevrimler sonrası kesit görüntüleri

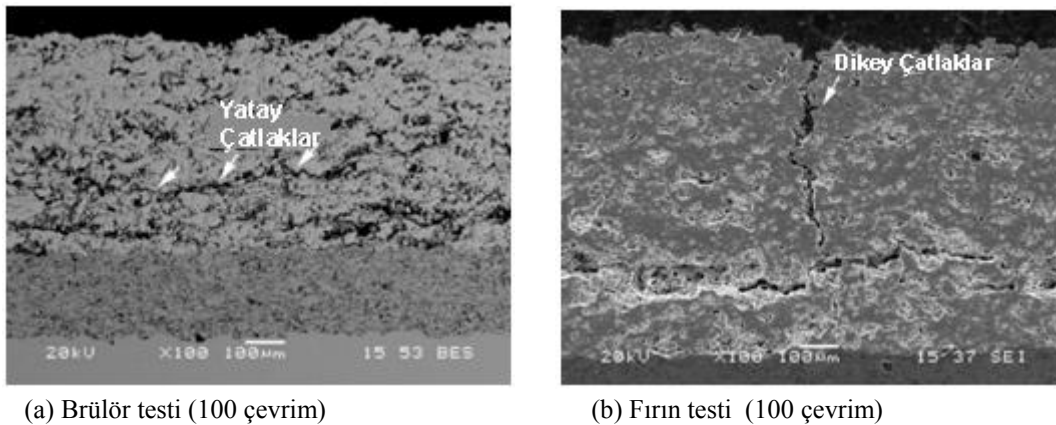
4.15. Test Yöntemi ile Kaplama Hasar Tipi Arasındaki İlişki

Aynı parametrelerde üretilen numunelerin brülör testi ile fırın testi sonrası YSZ kaplamalarının yüzey görüntüleri Şekil 4.43’de görülmektedir. Brülör testi sonrası hasarın alev alanı temas noktasında olduğu ve çatlakların tam bu noktanın merkezinden (beyaz daire içinden) başladığı tespit edilmiştir (Şekil 4.43a). Şekilden görüldüğü üzere tam alev alanı delaminasyonu noktasının merkezindeki bir parçacık kaplamadan kopmak üzeredir. Fırın testi sonrası yüzeyi incelenen numunede sadece çatlak ağları gözlenmiş ayrıca herhangi bir kaplamadan kopma ve parçalanma şeklinde bir oluşum gözlenmemiştir (Şekil 4.43b).



Şekil 4.43. Kaplamalarda a) brülör testinde alev temas alanı kusuru ve b) fırın testi sonrası mikro çatlak ağları

Performans testleri sonrasında kalıplanıp metalografik olarak hazırlanan numunelerin kesitinden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.44’de verilmiştir. Brülör testinde numunede yatay çatlaklar gözlenirken fırın testine maruz bırakılan kaplamada ise dikey çatlaklar göze çarpmaktadır. Bu durum test yöntemine bağlı olarak çatlak tipinin ve buna bağlı olarak hasar mekanizmasının değiştiğinin bir göstergesidir.



Şekil 4.44. Termal şok test tipine bağlı olarak kaplamada oluşan çatlak tipleri (YSZ kaplaması)

Sonuç olarak; termal şok deneyinde görülmüştür ki zirkonyumoksit (YSZ) kaplanmış numuneler, mullit numunelere göre termal şoka daha dirençlidir. Termal şok yöntemi ve altlık

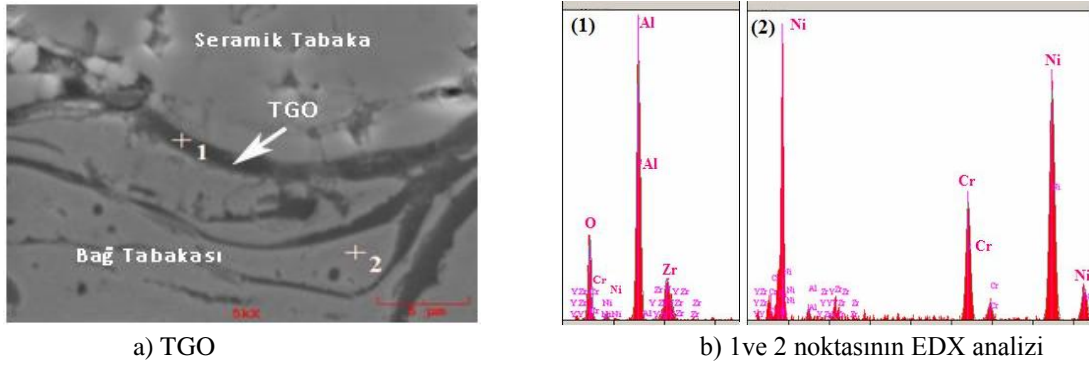
geometrisi kaplamaların çevrim ömrüne doğrudan etki etmektedir. Gerçekleştirilen termal çevrim deneylerinde bağ tabakasının oksidasyonu (TGO) etkisi tespit edilmemiştir.

Termal ve çevresel bariyer kaplamalarda hasar, uygulanan termal şok çevrimine bağlı olarak değişmektedir. Proje kapsamında seçilen alev brülör testi ile izotermal fırın testi iki farklı özelliğe sahip test yöntemleridir.

Brülör testi, dinamik bir test olup ani ısıtma ve soğutma şartlarını içermesi yanında test edilecek numune yüzeyinde bir termal gradyand oluşturmaktadır. Numunenin ön yüzeyindeki sıcaklık yaklaşık 1200-1250°C arasında değişirken, numunenin arka tarafındaki sıcaklık değeri 800°C civarında tutulmaktadır. Bu durum test numunelerin yüzeylerinde farklı gerilme dağılımları meydana getirmektedir. Testler sırasında kullanılan 30 mm çapında ve kenarlarına 0.5 mm radius verilmiş numune geometrisi, kaplama tabakasına en az iç gerilmelerin yansıtılması açısından önemlidir. Bu özel geometriye rağmen kaplamalarda hasar başlangıç noktası numunelerin köşeleridir. Kaplamaların numune köşelerinden başlayan çevrim hasarı özellikle kare şekilli numunelerde daha bariz bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Kare numunelerin köşelerinde gerilme yığılmaları daha fazla olup, bu noktadaki kaplama üzerine düşen iç gerilmeler daha fazladır.

Bölüm 2’de teorik bilgiler altında verilen hasar mekanizmalarına ilaveten, hem termal hem de çevresel bariyer kaplamalar TGO adı verilen bir oluşum nedeniyle hasara (delaminasyon, kalkma veya dökülme) uğrayabilirler. Kısaca termal etkiler altında büyüyen oksit tabakası anlamına gelen TGO (Thermally Growth Oxide), bağ tabakası üzerinde oluşan ve genellikle Al_2O_3 bileşimine sahip bir katmandır. TGO kritik kalınlığa ulaştığında bağ tabakası ile seramik tabaka arasında ayrılma meydana gelir [SCHLICHTING, 2003].

Proje kapsamında daha önce üretilen $ZrO_2+Y_2O_3$ (YSZ) tabakası için bağ tabakası-seramik tabaka arayüzey SEM görüntüsü ve EDX analizi Şekil 4.45’de verilmiştir. SEM görüntüsünden TGO kalınlığının yaklaşık 1-1,5µm kalınlığında olduğu görülmektedir. Ayrıca TGO üzerinde gerçekleştirilen (1) nolu EDX analizinde Zr, O₂ ve Al elementleri görülmüştür. TGO tabakasının altında (2) nolu noktada yapılan EDX analizinde ise Ni, Y, Al ve Cr pikleri dedekte edilmiştir. Söz konusu analizin bileşenleri bağ tabakasının elementlerinden oluşmaktadır.



Şekil 4.45. YSZ bağ-seramik kaplama arayüzünün SEM görüntüsü ve EDX analizleri

Yüzeyde oluşan TGO tabakasının kritik kalınlığa (5-7 μ m) ulaşmaması nedeniyle TGO kaynaklı bağ tabakası ile seramik tabaka arasında bir ayrılma hasarı görülmemiştir.

4.16. ÇBK Deneysel Sonuçlarının Değerlendirilmesi ve Optimizasyon

Mullit ve zirkon kaplamalarının paslanmaz çelik ve C/C altlıklar üzerine kaplanmasında proses parametreleri yönünden bazı sorunlar yaşanmıştır. Söz konusu tozların püskürtülmesine yönelik bilimsel araştırmalar ve yayınlanmış kaplama üretim parametreleri sınırlı olup, değerler kullanılan kaplama sistemi ve tabancasına bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca, toz ve kaplama sistemi üreticilerinin mullit ve zirkona yönelik püskürtme parametreleri bulunmamaktadır. Bu durum optimizasyonun kullanıcılar tarafından yapılmasını zaruri hale getirmektedir.

Mullit ve zirkonun çelik altlık yüzeyine püskürtülmesinde kaplama yüzeyden kısmi dökülmeler şeklinde uzaklaşmıştır (Şekil 4.23). Mikroyapı incelemelerinde zirkon için tabaka bünyesinde ayrılmalar ve ergimemiş tozlar belirgin bir şekilde görülmekteydi (Şekil 4.27). Mullit ve zirkon için yapılan kaplamaların üretim parametreleri ile analiz ve değerlendirme sonuçları Tablo 4.11 ve Tablo 4.12’de verilmiştir.

Tablo 4.11. ÇBK tozları ve bağ tabakası kaplaması için parametreler

Kaplama Türü	Tabanca Cinsi/ Uygulama	Birimler	F4 tabancası			3MB
			NiCrAlY (bağ tabakası)	Mullit	Zirkon	Zirkon
Çevresel Bariyer Kaplama (ÇBK)	Robotik (F4) ve Manuel (3MB)	Akım (A)	500	520	650	500
		Ar/He (nlpm)	50/7	50/4	80/15	Ar/H ₂ = 80/15
		Toz (g/dk)	50	40	35	80
		Mesafe (mm)	120	100	100	100
		Güç (kW)	57,2	51,8	65,3	30

Tablo 4.12. ÇBK kaplamalarının analiz ve bulgusu

Kaplama Türü	Kaplama Cinsi	Altlık Cinsi	Bulgu	Kaplama Durumu
Çevresel Bariyer Kaplama (ÇBK)	Mullit	C/C	Homojen tabaka (Şekil 4.20b)	başarılı
		Çelik+ ön ısıtma	Kısmi dökülmeler söz konusu	kısmen başarılı
	Zirkon	Çelik+ ön ısıtma	Ayrılma+ergimemiş tozlar mevcut	başarılı
		C/C	Altlıktan delaminasyon	Başarısız (optimizasyonla başarılı)

Mullit ve zirkon kaplamalarının mikro yapılarının kullanılan altlığa bağlı olarak farklı olduğu daha önce ifade edilmişti. Söz konusu mikroyapı farklılığı gerçekleştirilen brülör testlerinde farklı sonuçların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Çelik altlıklar yüzeyine kaplanan zirkon kaplaması, mullit kaplamasından, C/C yüzeyine biriktirilen mullit kaplaması ise zirkon kaplamasından daha fazla termal çevrim ömrü göstermiştir (Tablo 4.13, Tablo 4.14).

Tablo 4.13. Paslanmaz çelik yüzeyine kaplanan mullit ve zirkonun termal şok-çevrim sonuçları

	Mullit		Zirkon	
	Fırın Testi	Brülör Testi	Fırın Testi	Brülör Testi
Numune geometrisi	Kare	Dairesel	Kare	Dairesel
Hasar alanı	Kenar	Numune ortası	Kenar	Kenar
Hasar tipi	Kalkma, kabuk gibi atma	Lokal dökülme	Delaminasyon-dökülme	Kısmi dökülme
Çevrim sayısı	5	35	80	70

Tablo 4.14. C/C Kaplamasının termal çevrim testi sonuçları

	Mullit		Zirkon	
	Fırın Testi	Brülör Testi	Fırın Testi	Brülör Testi
Numune geometrisi	Yapılamadı	Kare	Altlığın C/C seçilmesi durumunda kaplama yüzeye başarılı bir şekilde kaplanamamıştır.	
Hasar alanı	-	Kaplama ergimesi/ Kenar		
Hasar tipi	-	Dökülme-yanma		
Çevrim sayısı	Ölçülemedi	12/45		

Özellikle püskürtme aşamasında partiküllerin hız ve sıcaklığını ölçmeye uygun plazma diagnostik donanımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu şekilde zirkon tozunun başarılı bir şekilde püskürtülmesi mümkün olabilir.

Mullit ve zirkonun F4 tabancası için yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda belirlenen püskürtme parametreleri Tablo 4.15’de verilmiştir.

Tablo 4.15. ÇBK üretim optimizasyonu parametreleri (F4 tabancası)

Kaplama Türü	I Amper	V Voltaj	Ar/H ₂ nlpm	Taşıyıcı Ar nlpm	Disk dönme %	Karıştırma %	Mesafe mm	Güç KW	Toz Besleme gr/dk	Paso sayısı	Tabanca hızı mm/sn
BC 40	500	68,5	50/10	2.7	13	60	120	41	42.5	5	500
Mullit	550	60	40/10	2.5	20	60	100	33	40	15	500
Zirkon	600	50	50/14	3	25	60	100	42.7	40	20	500
Ön ısıtma 19	500	84	75/15	Toz besleme olmadığı için bir değer yoktur.			120	41.6	yok	5	300

Optimize edilen parametreler sonucunda paslanmaz çelik ve C/C altlıkları üzerine kaplanan numunelerin makro görüntüleri Şekil 4.46 ve Şekil 4.47’de görülmektedir. Makro görüntülerden hem mullitin hem de zirkonun numune yüzeyine homojen bir şekilde kaplandığı görülmektedir. Yüzeyde herhangi bir çatlak, kalkma veya bölgesel bir birikme farklılığı görülmemektedir.



a) Zirkon

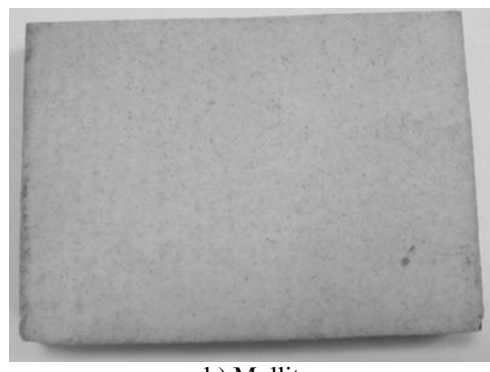


b) Mullit

Şekil 4.46. Paslanmaz çelik üzerine a) zirkon ve b) mullit kaplamasının makro görüntüleri



a) Zirkon



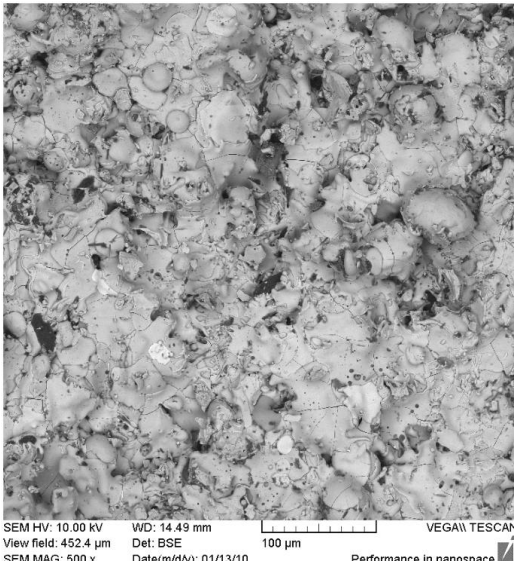
b) Mullit

Şekil 4.47. C/C altlık üzerine a) zirkon ve b) mullit kaplamasının makro görüntüleri

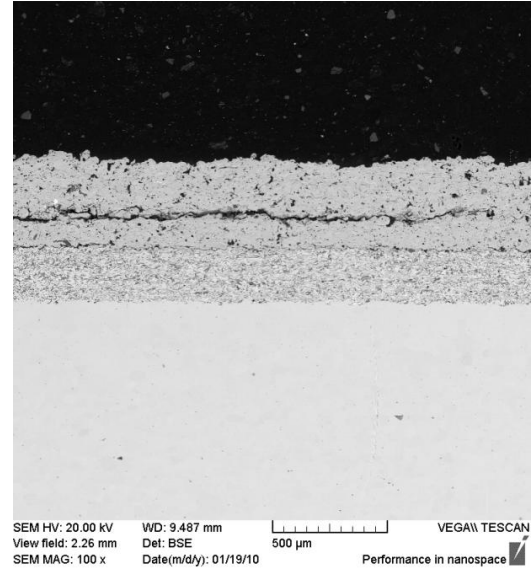
Mullit ve zirkon kaplamalarının üst yüzeyinden, kesitinden ve bağ tabakası ile olan ara yüzeyinin elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.48’de verilmiştir. Daha önce paslanmaz

çelik yüzeyine biriktirilemeyen zirkon paslanmaz çelik altlık yüzeyine kısmen başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. Zirkonun kesit görüntüsünde lameller arası bir makro delaminasyon görülmekle birlikte kaplama yüzeyden kalkarak veya dökülerek uzaklaşmamıştır. Burada bir miktar zirkon kaplamasının bağ tabakası üzerine başarılı bir şekilde yapıştığı dikkat çekmektedir.

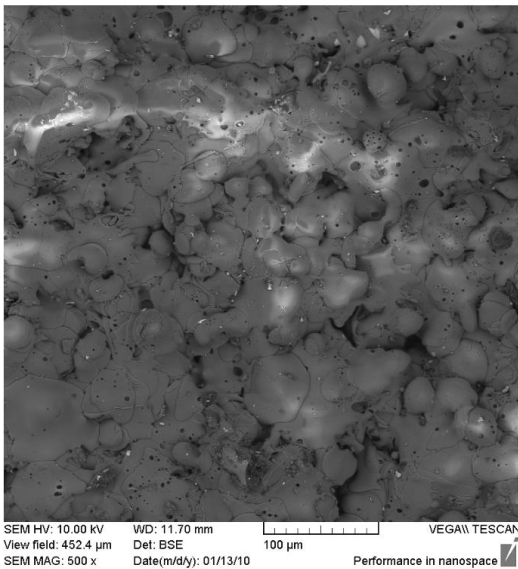
Mullit kaplamasının kesitinden gerçekleştirilen SEM incelemesinde ise herhangi çatlak veya dökülme gözlenmemiştir. Mullit'in üst yüzey görüntüsünden, tozların zirkona göre daha iyi ergitildiği anlaşılmaktadır.



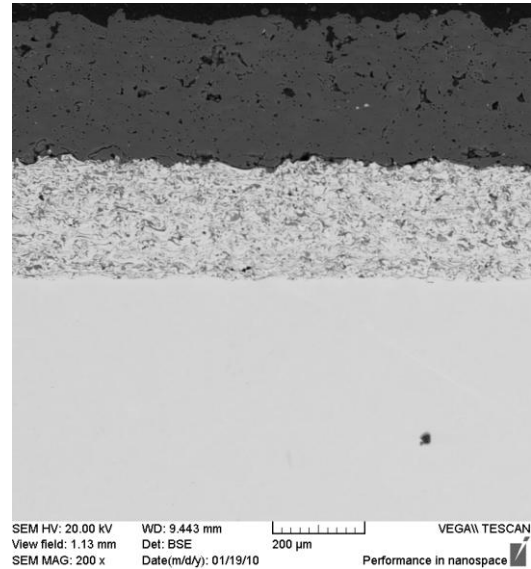
a) Zirkon kaplaması (üst yüzey)



b) Zirkon kaplaması (kesit)



c) Mullit kaplaması (üst yüzey)



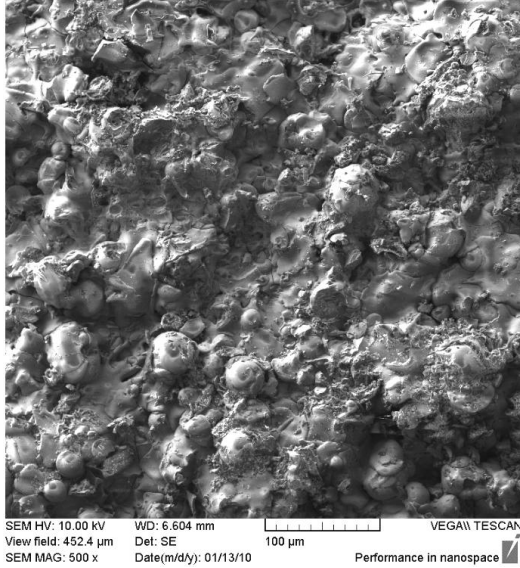
d) Mullit kaplaması (kesit)

Şekil 4.48. Zirkon ve mullit kaplamalarının paslanmaz çelik yüzeyindeki mikroyapı görüntüleri (SEM)

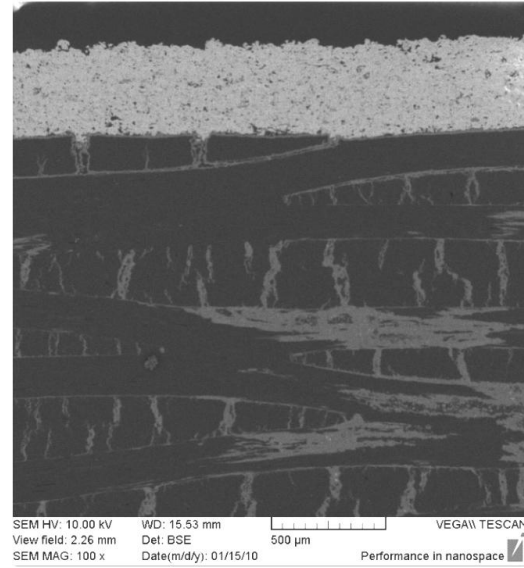
Kaplama parametrelerinin optimizasyonu sonucunda C/C yüzeyine hem zirkon hemde mullit kaplamaları başarılı bir şekilde biriktirilmiştir. C/C üzerine biriktirilen kaplamaların SEM

görüntüleri Zirkon için Şekil 4.49'da, Mullit için ise Şekil 4.50'de görülmektedir. Genel olarak yeni üretim parametrelerinde kaplamaların başarılı bir şekilde üretildiği gözlenmektedir.

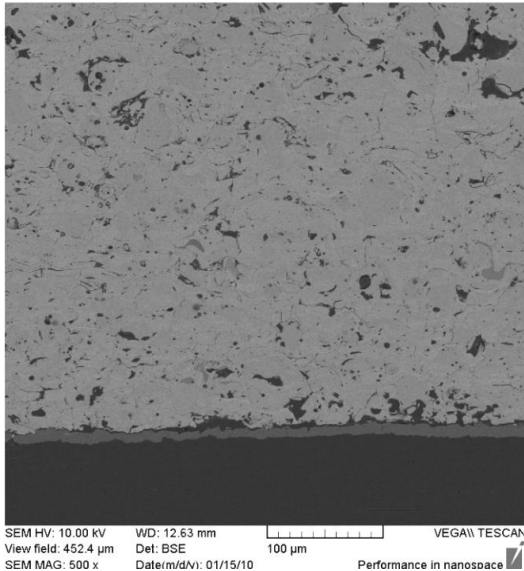
Zirkon kaplama tozlarının nispeten daha iyi ergimiş olduğu görülmekle beraber, bir miktar ergimemiş tozun kaplama yüzeyinde varlığı açıkça görülmektedir (Şekil 4.49c). C/C yüzeyindeki zirkonun kesit ve ara yüzey incelemelerinde herhangi bir ayrılma/kalkma ve makro çatlak görülmemiştir (Şekil 4.49a,b).



a) Zirkon kaplaması (üst yüzey)



b) Zirkon kaplaması (kesit)

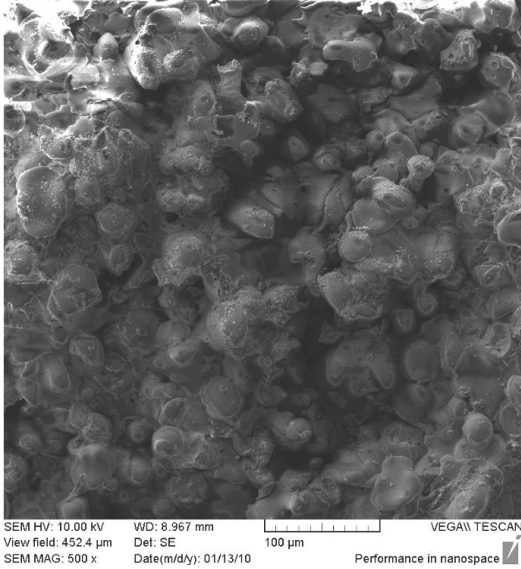


c) C/C-Zirkon kaplaması arayüzey

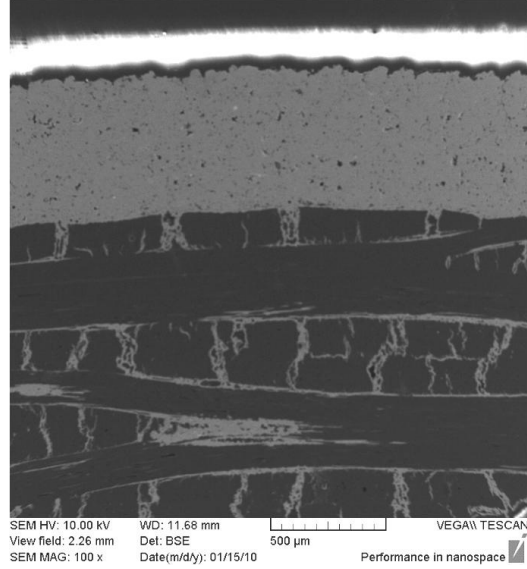
Şekil 4.49. Zirkon kaplamasının C/C yüzeyindeki mikroyapı görüntüleri (SEM)

Şekil 4.50c'de verilen mikroyapıdan açık bir şekilde görüldüğü gibi Mullit kaplama tabakasında da zirkon kaplamasına benzer şekilde bir miktar ergimemiş tozun kaplama yüzeyinde kaldığı belirlenmiştir. Kaplama tozları tam olarak yüzeyde yayılmamıştır. Buna

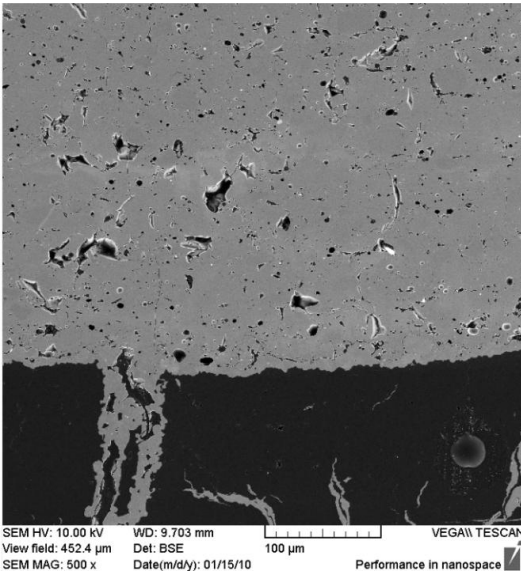
rağmen C/C yüzeyindeki mullitin kesit ve arayüzey incelemelerinde herhangi bir ayrılma/kalkma ve makro çatlak görülmemiştir (Şekil 4.50a,b).



a) Mullit kaplaması (üst yüzey)



b) Mullit kaplaması (kesit)



c) C/C-Mullit kaplaması arayüzey

Şekil 4.50. Mullit kaplamasının C/C yüzeyindeki mikroyapı görüntüleri (SEM)

Proje kapsamında üretimi gerçekleştirilen ÇBK kaplamalarının F4 tabancası için belirlenen üretim parametreleri şunlardır;

Paslanmaz çelik üzerine kaplanan mullit ve zirkon için bağ tabakasının püskürtme parametreleri YSZ kaplaması için belirlenen parametrelerle aynıdır. Bağ tabakası akım değeri

600 A, sprej mesafesi 120 mm, toz besleme miktarı 40 g/dk, Ar/H₂ gaz akış oranı 50/10 ve robot ilerleme hızı ise 500 mm/dk optimum parametre değerleri olarak belirlenmiştir.

Mullit kaplaması için; akım değeri 550 A, sprej mesafesi 100 mm, Ar/H₂ gaz akış oranı 40/10, toz besleme miktarı 40 g/dk ve robot ilerleme hızı 500 mm/dk en uygun değer olarak tespit edilmiştir.

Zirkon kaplaması için; akım değeri 600 A, sprej mesafesi 100 mm, Ar/H₂ gaz akış oranı 40/15, toz besleme miktarı 40 g/dk ve robot ilerleme hızı 500 mm/dk optimum parametre olarak belirlenmiştir.

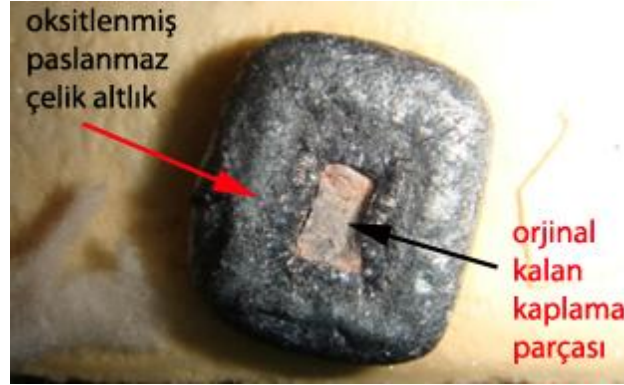
4.17. Çevresel Bariyer Kaplamaların Performans Testleri (Su buharı)

Üretilen kaplamaların su buharı testleri 5, 50 ve 100 saatler için gerçekleştirilmiştir. Bu testler sonrası kaplamaların makro ve mikro yapısı incelenmiş ve olası silika kayıplarının analizi için SEM kullanılmıştır. Su buharı testlerinde zirkon ve mullit kaplanmış çelik ve SiC (kimyasal buhar biriktirme) ile kaplanmış C/C kompozit, numuneler kullanılmıştır.

Üretilen kaplamaların su buharı ortamındaki davranışlarının incelenmesi amacıyla bir tüp fırın ünitesine su buharı beslenmiş ve uzun süreli izotermal sıcaklık testlerine başlanılmıştır. Su buharı testlerinde altlığın davranışı ağırlık kaybı esasına göre belirlenmeye çalışılmıştır. Malzemeler 1250°C'de 5, 50 ve 100 saat teste tabi tutulmuştur. Numunelerin incelenmesinde ağırlık kaybı göz önüne alınmakla birlikte ağırlıklarda belirgin bir değişim tespit edilememiştir. Silisyum kaybının belirlenmesine kimyasal parçalanma açısından yaklaşılmıştır.

4.17.1.Zirkon ve Mullit Kaplamasının Su Buharı Testi (Çelik altlık)

Zirkon kaplanmış 5 saat boyunca 1250°C'de ve 1.4 ml su akışında elde edilen buhara maruz numunenin makro görüntüsü Şekil 4.51'de verilmiştir. Kaplama numunesinin altlığı olan paslanmaz çelik su buharı ortamında korozyona uğramış ve numune neredeyse tamamen oksitlenmiştir. Numune yüzeyinde çok az bir miktarda kaplama tabakası kalmıştır. Bu durum su buharının ne kadar korozif olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 4. 51. Su buharı testi sonrası zirkon kaplamasının makro görüntüsü

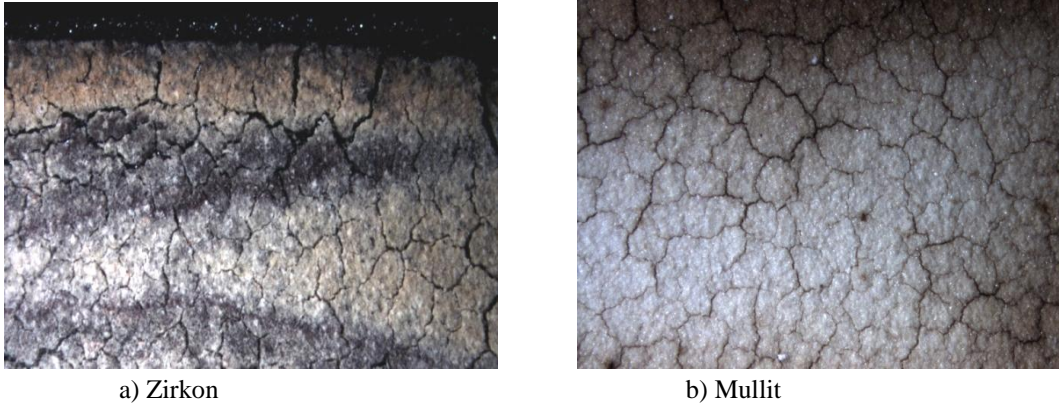
Mullit kaplamasının su buharı ortamındaki davranışı, zirkon kaplaması ile aynı şartlar altında yapılan deneylerle karşılaştırılmıştır. Şekil 4.52’de mullit kaplanmış numunenin su buharı testi sonrası yüzey görüntüsü verilmiştir. Mullit tabakası su buharı ortamında paslanmaz çeliği zirkon kaplamasına göre çok daha iyi bir şekilde korumuştur. Paslanmaz çeliğin sadece köşelerinde bir miktar oksitlenme meydana gelmiştir.



Şekil 4.52. Mullit kaplamasının 5 saat sonrası su buharı testi sonrası makro görüntüsü

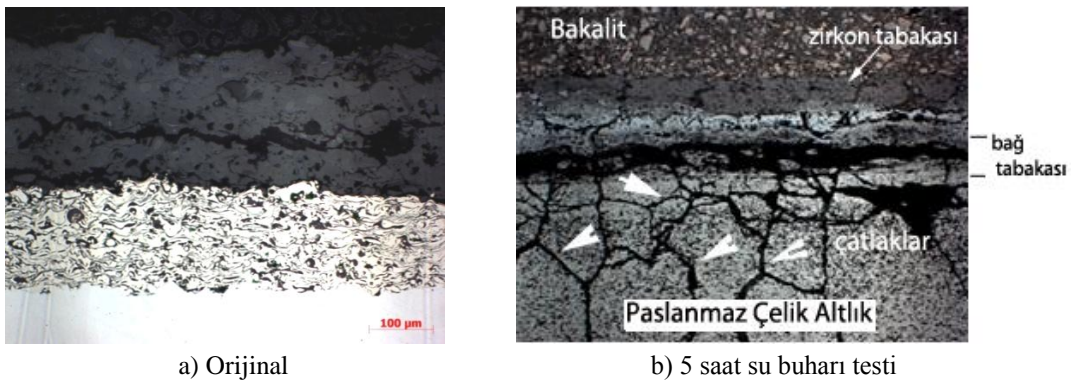
Mullit kaplaması, su buharı testinde zirkon kaplamaya göre daha koruyucudur. Bu durum kaplamanın içerdiği çatlaklara bağlı olarak yorumlanabilir. Zirkon kaplaması üretim kalitesi yönünden mullite göre daha düşük kalitede olup, bünyesinde daha fazla mikro ve makroçatlak ağları gözlenmiştir. Su buharı testinde, buhar söz konusu çatlak ağlarından paslanmaz altlığa ulaşarak oksitlenme derecesini arttırmıştır.

Kaplamaların 50 ve 100 saat süren deney periyotlarında da mullit tabakası zirkona göre daha fazla koruyucu olmuştur. Su buharı sonrası kaplamaların üst yüzey makro inceleme görüntüleri Şekil 4.53’de görülmektedir. Zirkon kaplamasında görülen çatlaklar sayıca az olmasına rağmen daha büyük ve geniştir.



Şekil 4.53. Zirkon ve mullit kaplamasının 100 saat sonrası makro yüzey görüntüleri

Zirkon kaplamalarının su buharı testi öncesi ve sonrasında kesitten alınan mikroyapı görüntüleri Şekil 4.54’de verilmiştir. Deney süresi 5 saat olup, deney sonrasında bağ tabakası tamamen oksitlenmiştir.



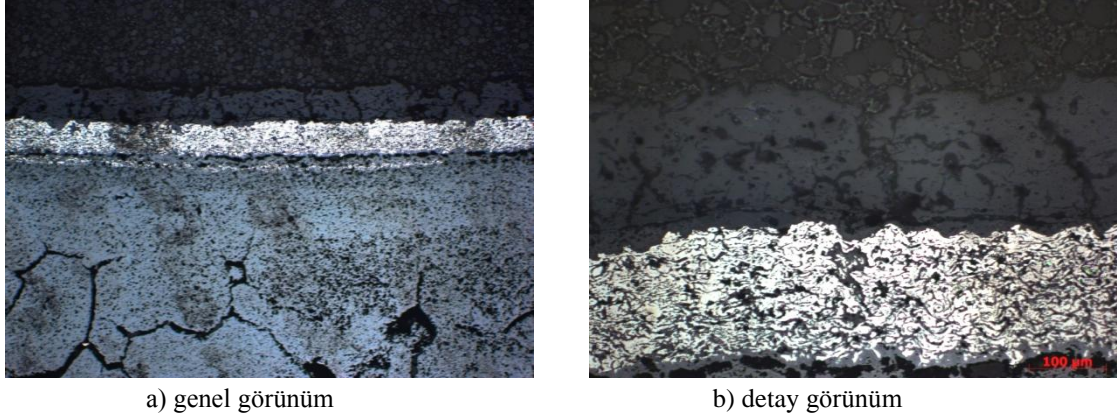
Şekil 4.54. Zirkon kaplamanın su buharı öncesi ve sonrası mikroyapı görüntüsü a) orijinal b) test sonrası

Ayrıca kaplama bünyesinin yanı sıra altlıkta da çatlakların bulunduğu görülmüştür. Bu durum zirkon ile altlık arasında termal genişleme katsayısının uyumsuzluğunun bir sonucudur.

Daha uzun test sürelerinde gerçekleştirilen su buharı testlerinde zirkon kaplaması tamamen hasara uğramıştır. Altlığın yanında süper alaşım esaslı bağ tabakasının da su buharı ortamında oksitlendiği görülmüştür.

Su buharı ortamında 50 saat süreyle teste tabi tutulan mullit tabakasının mikroyapı görüntüleri Şekil 4.55’de görülmektedir. Mullit ve bağ tabakası kaplaması su buharı ortamına zirkon kaplamasına göre daha iyi direnç göstermiştir. Mullit tabakasının zirkona göre daha yoğun olması hem bağ tabakasını hem de altlığı su buharı korozyonundan korumuştur.

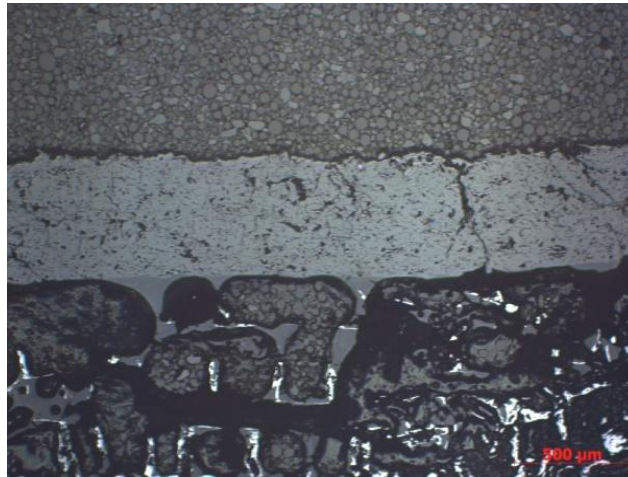
Su buharı testi sonrasında mullit tabakasında düzensiz yatay ve dikey çatlakların oluştuğu görülmüştür. Genel olarak paslanmaz çelik üzerine kaplanan mullit tabakası daha iyi su buharı direnci göstermiştir.



Şekil 4.55. Mullit kaplamasının 50 saat su buharı testi sonrası a) genel b) detay mikroyapı görüntüsü

4.17.2. C/C Kompoziti İçin Su Buharı Test Sonuçları

C/C üzerine uygulanmış ve 50 saatlik su buharı testine tabi tutulmuş mullit kaplamasının mikroyapı görüntüsü Şekil 4.56'de görülmektedir. Test sonrasında kaplama bünyesinde porozitenin sinterleşme etkisiyle azaldığı görülmektedir. Fakat kaplama tabakasında az sayıda dikey çatlakların oluştuğu görülmektedir. C/C kompoziti üzerindeki SiC tabakasıyla mullit katmanı arasında bir delaminasyon ve ayrılma gözlenmemiştir.



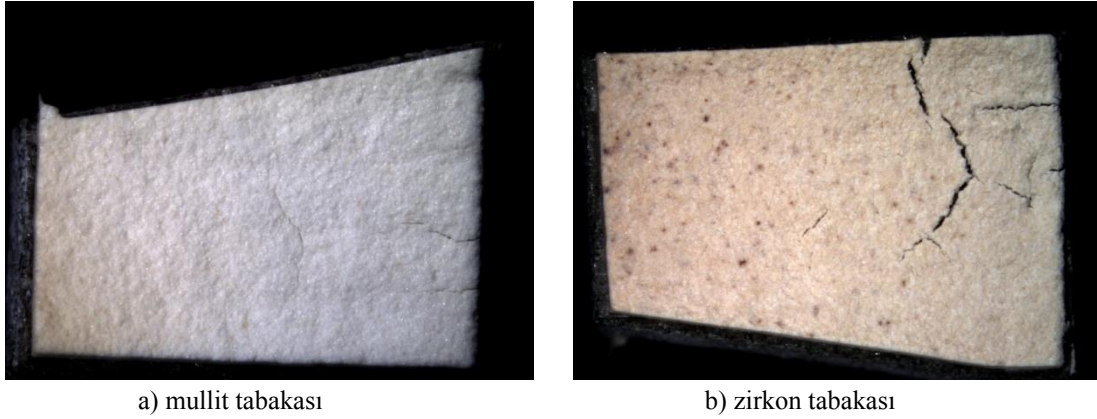
Şekil 4.56. C/C altlık üzerine mullit su buharı testi sonrası mikroyapı görüntüsü (50 saat, 3MB)

C/C+SiC üzerine 3MB kaplama tabancası kullanılarak yapılan mullit ve zirkon kaplamasının 100 saat su buharı testi sonrası üst yüzeyin makro görüntüleri Şekil 4.57'da verilmektedir.

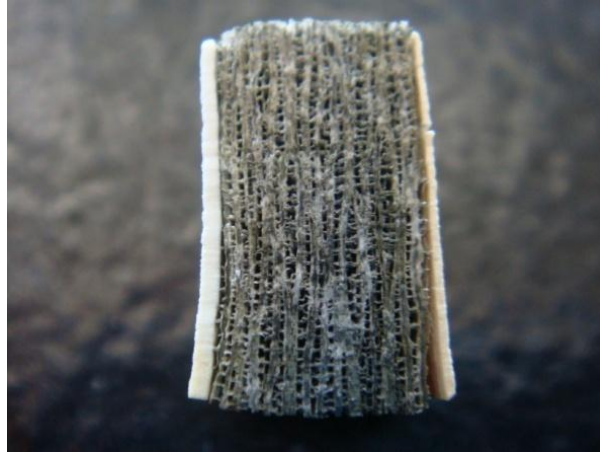
Mullit kaplamasının yüzeyinde 100 saatlik deney sonrasında büyük çatlak ağları gözlenmemişken, zirkon kaplamasında derin çatlaklar gözlenmiştir. Bu durum mullit

kaplamasının üretim kalitesinin zirkon kaplamasına göre daha iyi kalitede olmasıyla açıklanabilir.

Her iki yüzeyinden zirkon kaplanmış numunenin kesitinden alınan resimlerde, C/C kompozitindeki karbonun tamamen yandığı görülmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle uygulanan SiC ise yanmamış olup, bir iskelet gibi geriye kalmıştır (Şekil 5.48).

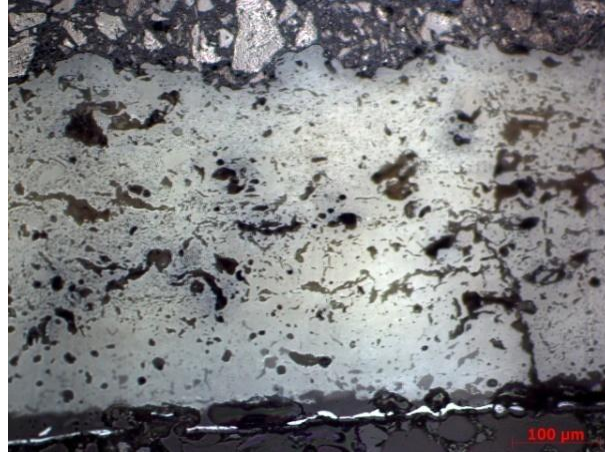


Şekil 4. 57 a) Mullit ve b) zirkon kaplamalarının 100 saat sonrası makro görüntüleri (3 MB)



Şekil 4.58. Zirkon kaplamanın kesit yüzeyinden alınan makro görüntüsü (100 saat sonrası, 3 MB tabanca)

C/C üzerine kaplanmış ve 50 saat su buharı testine maruz bırakılmış numunenin mikroyapı görüntüsü Şekil 4.59'da görülmektedir. Mikroyapıda belirgin bir fark görülmemekle birlikte altlığa yakın noktada porozitenin sinterleşme nedeniyle daha azaldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.59. Zirkon kaplamasının 50 saat su buharı sonrası mikroyapı görüntüsü (3 MB)

Daha güçlü bir tabanca kullanılarak C/C yüzeyine üretilen mullit kaplaması, 3MB tabancası kullanılarak üretilen kaplamalarla aynı testlere tabi tutulmuştur. C/C kompoziti 50 ve 100 saat su buharı testi sonrasında tamamen yanmış olmakla birlikte kaplamalarda herhangi bir hasar gözlenmemiştir (Şekil 4.60).



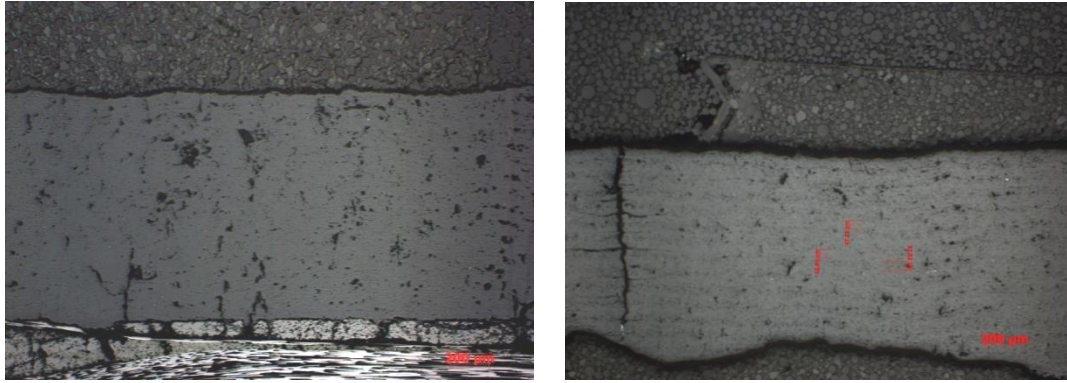
a) 50 saat sonrası yüzey



b) 100 saat sonrası yüzey

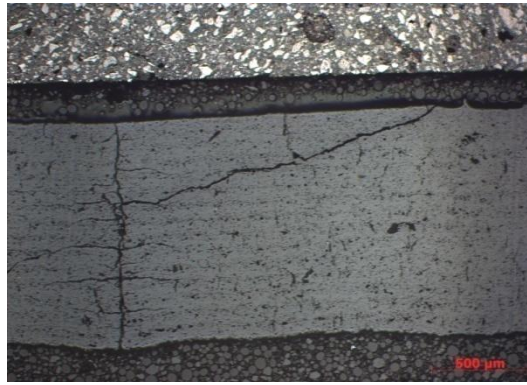
Şekil 4.60. F4 tabancası kullanılarak C/C üzerine biriktirilen mullitin 50 ve 100 saat sonraki yüzeyinin makro görüntüsü

F4 tabanca kullanılarak üretilen mullit kaplamasının başlangıç ve 5, 50 saat su buharı testi sonrasında kesitinden alınan optik mikroyapı resimleri 4.61'de görülmektedir. Mullitin başlangıç mikroyapısında herhangi bir çatlak ağı gözlenmemiştir. Beş saatlik su buharı testi sonrasında kaplama yüzeyinde başlayıp tabana kadar ulaşan büyük dikey bir çatlak oluşmuştur. Sürenin 50 saate çıkarılmasıyla bünyedeki dikey çatlakların yanı sıra kaplama tabakasına paralel çatlaklar meydana gelmiştir. Kaplamaların kesitinde çatlakların haricinde herhangi bir olumsuzluk gözlenmemiştir.



a) başlangıç yapısı

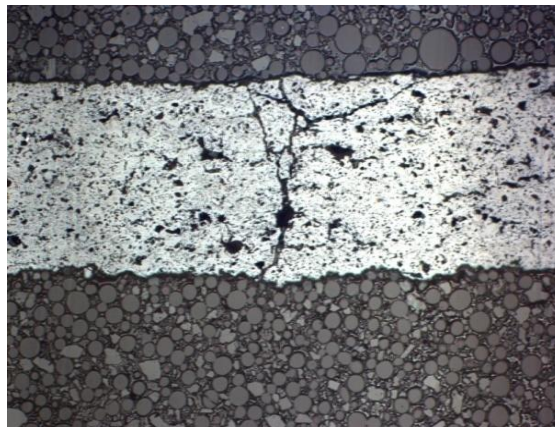
b) 5 saat sonrası



c) 50 saat sonrası

Şekil 4.61. F4 ile üretilen mullit kaplamasının mikroyapı görüntüleri

F4 ile üretilen zirkon kaplamasının 50 saat su buharı testi sonrası mikroyapı görüntüsünde kaplamanın lokal olarak dökülmesini tetikleyen dikey ve yatay çatlaklar meydana gelmiştir (Şekil 4.62). Tabakada bariz bir şekilde sinterleşme davranışı gözlenmemiştir.

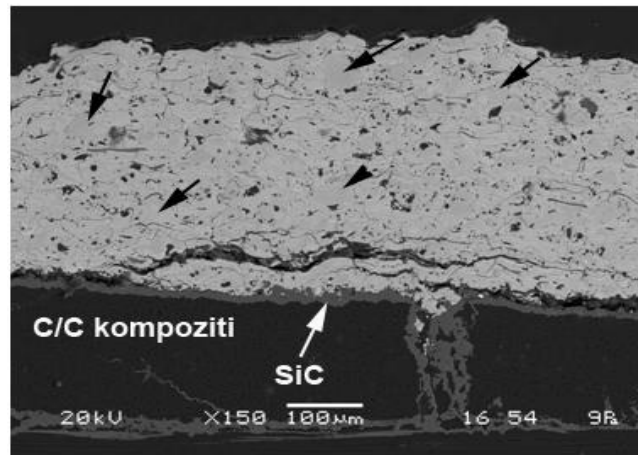


Şekil 4.62. F4 tabancası yardımıyla kaplanmış zirkonun 50 saat sonrası kesit (sadece tabaka)

4.17.3. Kaplamaların Su buharı Testi Sonrası SEM İncelemeleri

Çevresel bariyer kaplamaların su buharı ortamında bünyesinde silika kaybının olup olmadığını belirlemeye yönelik olarak SEM incelemesi ve EDX analizi gerçekleştirilmiştir.

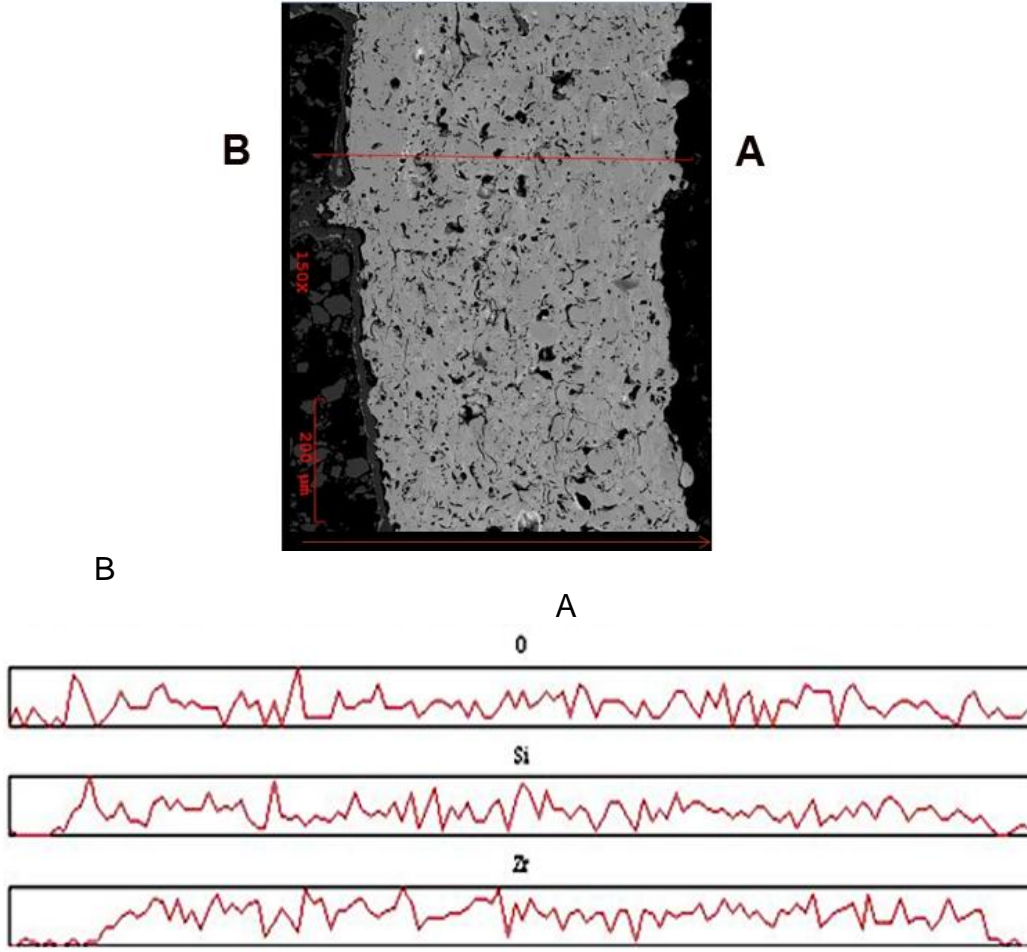
Zirkon kaplamasının orijinal mikroyapı incelemesinde kaplama bünyesinde ergimemiş zirkon tozlarının bulunduğu görülmektedir (Şekil 4.63). Kaplama tabakası herhangi bir teste tabi tutulmadan yatay çatlaklara sahiptir. Tabaka kalınlığı da manuel üretim (3MB tabanca) nedeniyle homojen değildir. Su buharı ortamında 5 saat kalan zirkon kaplamasının SEM görüntüsü ve kesitten yapılan çizgi analizi Şekil 4.64’de verilmiştir. Çizgi analizinde tabaka bünyesinde herhangi bir silika kaybının olup olmadığı araştırılmaktadır.



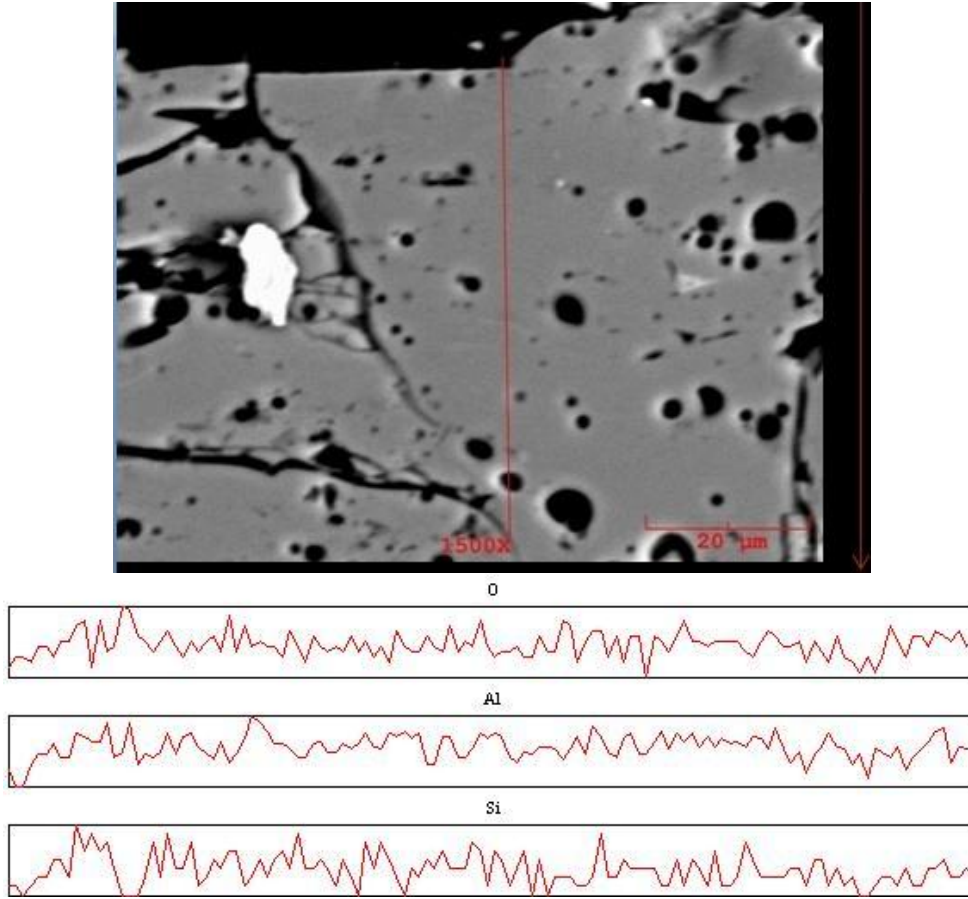
Şekil 4.63 Zirkon kaplamasının başlangıç mikroyapısının SEM görüntüsü (3 MB)

Kaplamanın çizgi analizinde (B noktasından A’ya) Si, Zr ve oksijen elementleri taranmıştır. Kaplama tabakası heterojen yapıya sahip olup, çizgi boyunca poroziteler de bulunmaktadır. Çizgi analizinde kaplama tabakası boyunca bariz bir Si kaybını gösteren bir belirtiye rastlanılmamıştır. Bu durum test sıcaklığının düşük ve test süresinin yeterli gelmemesinden kaynaklanmış olabilir.

Mullit tabakası için gerçekleştirilen çizgi analizi Şekil 4.65’de verilmiştir. Analizde Si, Al ve oksijen elementlerinin dağılımı göz önüne alınmıştır. Yapılan çizgi analizinde yine çizgi üzerinde poroziteler bulunmakta olup bunlar analizi etkileyebilmektedir. Porozitenin bulunduğu noktalarda herhangi bir element dedekte edilememektedir.



Şekil 4.64. Zirkon kaplamasının 5 saat su buharı testi sonrası SEM resmi ve çizgi analizi (3MB)



Şekil 4.65. Mullit kaplamanın 5 saat sonrası kesit SEM görüntüsü ve çizgi analizi (3MB tabancayla üretilmiş)

4.17.4. Kaplamaların Su Buharı Testi Sonrası Sertlik Ölçümleri

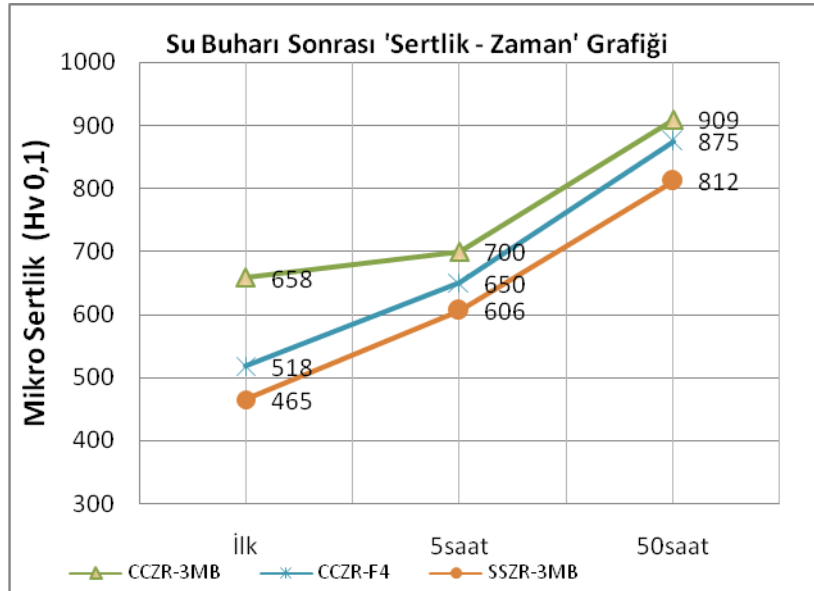
Mullit ve zirkon kaplamalarının su buharı sonrası sertlik ölçümleri gerçekleştirilmiş olup bu ölçümlerdeki amaç, elementel olarak belirlenemeyen Si kaybının varlığını bir şekilde göstermektir. Kaplamalarda su buharı nedeniyle silisyum bünyeden uzaklaşıyorsa üst yüzeyde geriye Al_2O_3 zengin bir tabaka kalacaktır. Al_2O_3 tabakasının sertliği mullit ve zirkona göre daha yüksektir. Kaplama tabakalarının sertlik artışının bir kısmı tabakadaki porozitenin sinterleşme sonucu azalmasıyla da ifade edilebilir. Sertlik ölçümleri ASM 1334 standardına göre 100 g yük kullanılarak alınmıştır.

En yüksek sertlik artışı 3MB ile C/C+SiC üzerine yapılan mullit kaplamada ölçülmüştür. En düşük sertlik artışı ise paslanmaz çelik üzerine 3MB ile üretilen zirkon kaplamada görülmüştür. Kaplamaların sertlik değerlerinin değişimini su buharı testine bağlı olarak gösteren grafik Şekil 4.66'da görülmektedir.

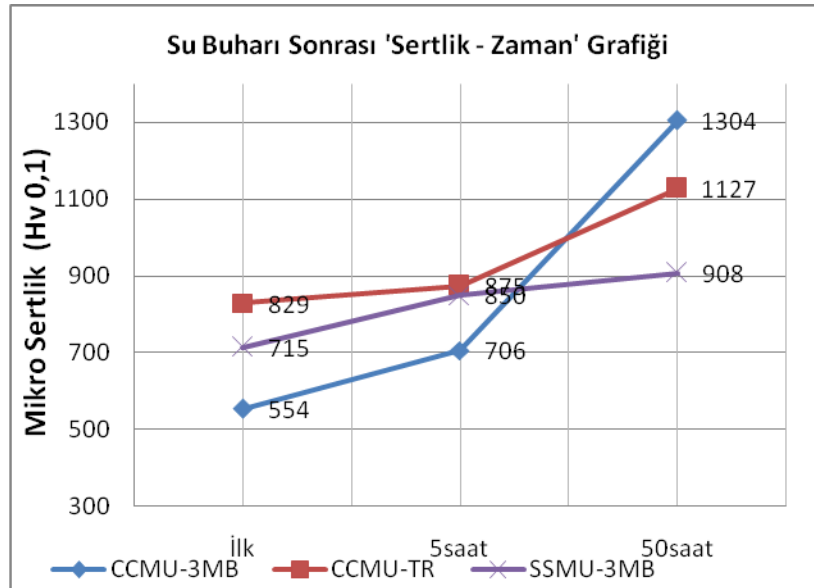
Mullit ve zirkon kaplamalarının sertlik değeri artan su buharı test süresiyle artış göstermektedir. Düşük ergitme gücüne sahip tabanca ile üretilen zirkonun başlangıç sertliği $465 HV_{0.1}$ iken 50 saat yapılan su buharı testi sonrası tabakanın sertliği $812 HV_{0.1}$ çıkmıştır.

Bu değerdeki sertlik artışıının sadece sinterleşme nedeniyle olmadığı düşünölmektedir. Ayrıca, kullanılan altlık türünün sertlik üzerine bariz bir etkisi gözlenmemiştir.

Mullit kaplaması da zirkona benzer şekilde bir davranış sergilemiştir. Artan su buharı test süresine bağlı olarak sertlik değeri artış göstermiştir. Sertlik değerleri 908 ila 1304 HV_{0,1} arasında değişmektedir.



a) Zirkon



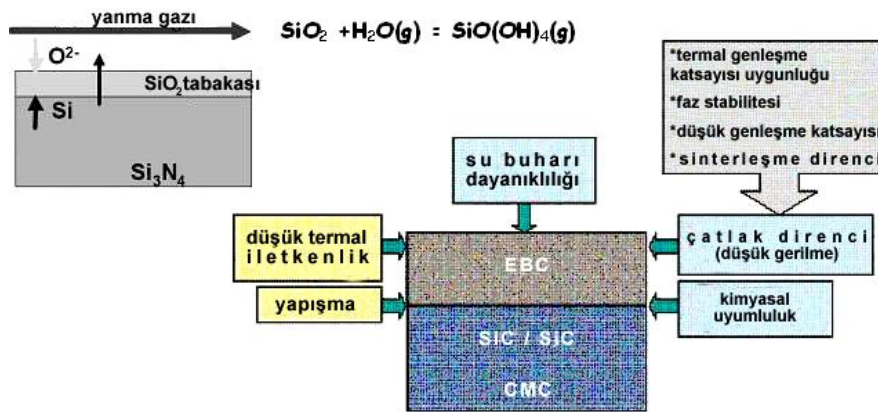
b) Mullit

Şekil 4.66. Kaplamaların sertlik ölçüm sonuçları a) Zirkon kaplaması b) Mullit kaplaması

4.18. ÇBK Su Buharı Ortamındaki Davranışlarına Termodinamiksel Yaklaşım

Çevresel Bariyer Kaplamalar (Environmental Barrier Coatings-EBC), temel olarak yüksek sıcaklık oksidasyonunu önlemek amacıyla geliştirilen ve klasik yitrium stabilize zirkonyumoksit (YSZ) kaplama malzemesinden farklı ve kompozit karakterli altlık malzemelerin yüzeyine de uygulanabilen yeni nesil kaplamalardır. Mullit, zirkon, hafniyumsilikat ve yitriyumsilikat en yaygın çevresel bariyer kaplama türleridir. Çevresel bariyer kaplamalarının en büyük dezavantajı çalışma ortamında bulunan su buharından etkilenmeleridir.

ÇBK olan mullitin su buharı ile reaksiyonu sonucu meydana gelen $\text{Si}(\text{OH})_4$ buharı, yüzeyden silisyum kaybına neden olmaktadır. Bunun sonucunda kaplamanın ya da bulk malzemesinin yüzeyinde Al_2O_3 'ce zengin SiO_2 'ce fakir bir yapı kalmaktadır. Bu olumsuzluğun giderilmesi amacıyla ÇBK yüzeyine ince bir YSZ kaplaması ($\approx 100 \mu\text{m}$) uygulanır böylece mullitin ortamdaki su buharı ile olan reaksiyonu kısmen engellenmiş olur. ÇBK'lardan beklenen özellikler Şekil 4.67' de şematik olarak gösterilmiştir.

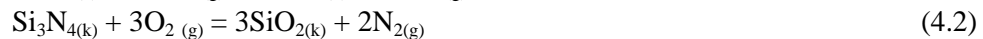


Şekil 4.67. Altlık-ÇBK kaplamasının ortamdaki su buharı ile etkileşimi ve ÇBK'lardan beklenen özellikler

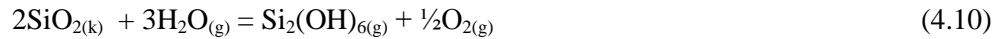
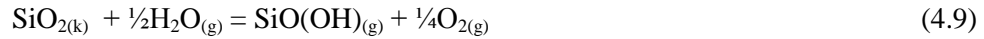
• Silikatlı Malzemelerin Su Buharı ile Reaksiyonu

Yanma gazlarının bulunduğu ortamlarda, yanma sonucu açığa çıkan yüksek basınçlı su buharı, ÇBK yüzeyinde oluşan koruyucu silika tabakası yüzeyinde, Si-O-H yapısı oluşturarak buharlaşır ve ortamdaki uzaklaşır. Bu bozulma reaksiyonları oksidasyon ve ayrışma reaksiyonları şeklinde denklem 4.1 ile denklem 4.10'da verilen reaksiyonlara göre gerçekleşmektedir [JACOBSON,1998].

Oksidasyon Reaksiyonları:

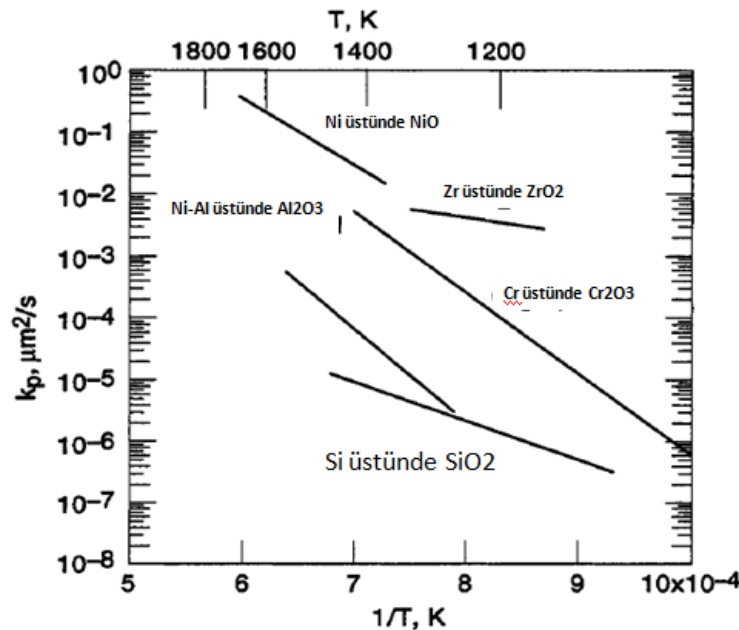


Ayrışma Reaksiyonları:



Koruyucu oksit tabakasının buharlaşarak yüzeyden uzaklaşması, yüzeyde tekrar yeni bir silika yapısı oluşumunu teşvik eder ancak oluşan yeni yapı su buharı ortamında tekrar bozulur. Bu olay kendini tekrarlayan oksitlenme ve buharlaşma çevrimleri ile devam eder ve Si esaslı seramiğin yüzeyinden sürekli olarak malzeme kaybına neden olur.

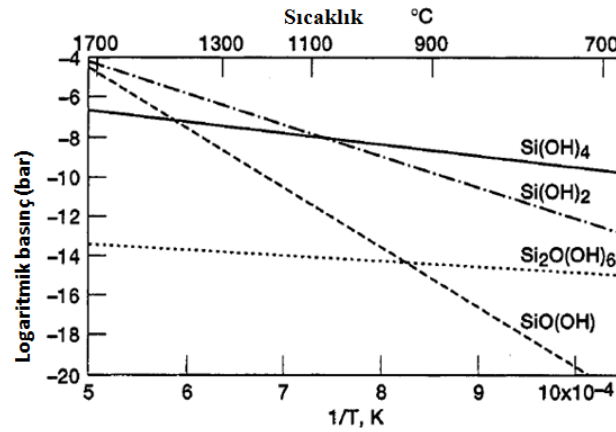
Çevresel bariyer kaplamalar bünyesinde silisyum (oksit) içeren tozlarla üretildiğinden dolayı, oksitleyici şartlar altında silisyum (örn. SiC ve Si₃N₄), silisyum dioksite (SiO₂) oksitlenir. Yüzeyde oluşan silisyum oksit tabakası yoğun ve passivasyon sağlayan bir tabakadır. Yüzeyde büyüyen SiO₂ diğer metallerle göre en yavaş değil aynı zamanda en düşük aktivasyon enerjisine sahiptir (Şekil 4.68). Bu özellikten dolayı saf oksijen ortamında SiO₂ dikkate değer bir koruyucu oksit tabakası olarak karşımıza çıkmaktadır [JACOPSON, 1998].



Şekil 4.68. Bazı metallerin parabolik reaksiyon katsayılarının sıcaklığa bağlı değişimleri

- **Mullit ve Zirkon Kaplamasının Su Buharı Ortamındaki Etkileşimi**

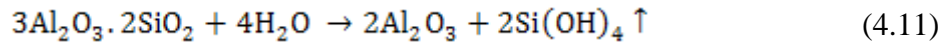
Termal ve çevresel bariyer kaplamalarının kullanıldığı yanma ortamlarında genellikle %10 oranında su buharı bulunmaktadır. Dolayısıyla 1 atm'lik yanma basıncında 0.1 atm su buharı olarak bulunmaktadır. Artan yanma basıncı ve sıcaklığına bağlı olarak Şekil 4.69'da görüldüğü gibi farklı uçucu Si(OH) bileşiklerinin açığa çıkması mümkündür. Şekilde, 10 atmosfer yanma basınç ortamında bulunan diğer bir ifadeyle 1 atm H₂O buharı bulunan bir ortamda yapılan ölçümleri göstermektedir [JACOPSON, 1998].



Şekil 4.69. SiO₂ üzerinde oluşan uçucu Si-O-H buhar türleri/ürünleri (0.9 atm O₂/ 0.1 atm H₂O)

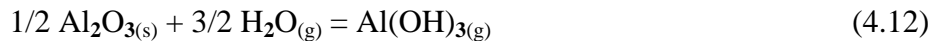
Şekilden görüldüğü gibi yüksek su buharı basıncında Si(OH)₄ uçucu bileşiği meydana gelirken 1100°C ile 1300°C arasında Si(OH)₄ ve Si(OH)₂ oluşabileceği görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda (900-700°C) ve yüksek su buharı basıncında etkin olan uçucu bileşik Si(OH)₄'dür.

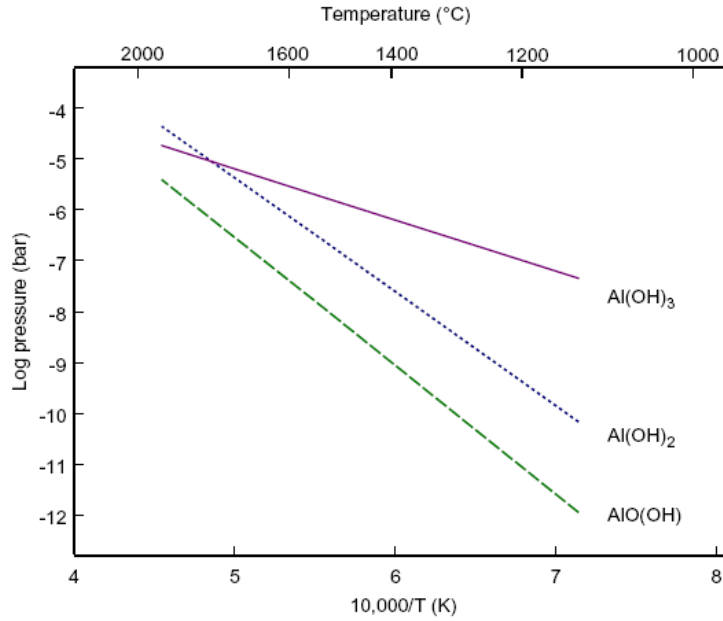
Bazı araştırmalar [UENO, 2005; KLEMM, 2004] göstermiştir ki mullit sıcak gaz korozyonuna buhar akış hızı düşük olması durumunda gayet karardır. Ancak bozunmalar su buharı zengin akışkanların hızlı olduğunda yer almaktadır. Mullitin su buharı altında bozunması aşağıda verilen reaksiyon ile meydana gelmektedir.



Sonuç olarak yeterli sıcaklıklarda gözenekli α -alumina tabakası mullitin yüzeyinde ortaya çıkmaktadır [UENO,2005; KLEMM, 2004]. Aslında mullitin ana bileşeni olan Al_2O_3 'de su buharından etkilenmektedir. Yapılan termodinamik hesaplamalar (1 atm H₂O ve 1 atm O₂ altında), Al₂O₃'den de sıcaklığa bağlı olarak Al(OH)₃, Al(OH)₂ ve AlO(OH) gibi farklı uçucu bileşiklerin oluştuğu gösterilmiştir (Şekil 4.70).

Su buharı ortamında alüminanın etkileşim reaksiyonu denklem 4.12'ye göre gerçekleşmektedir.

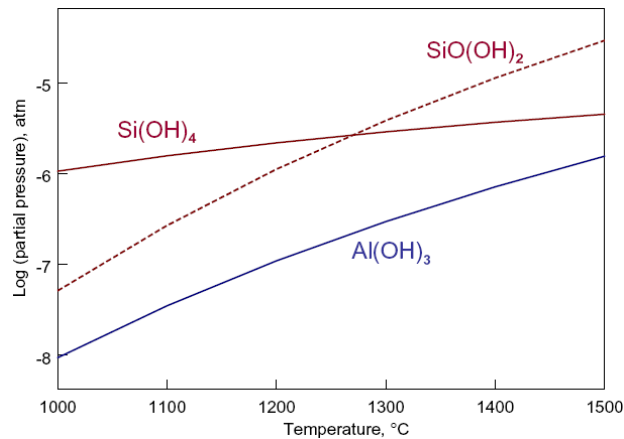




Şekil 4.70. Al(OH)_x bileşiklerinin buhar basınçları

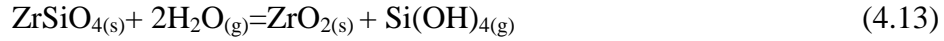
Şekil 4.70'den sıcaklığa bağlı ve basınca bağlı olarak oluşan Al(OH)_x ve AlO(OH) bileşiklerini göstermektedir. Bu durumda mullit malzemesinden/kaplamasından hem Si(OH)_x ve hem de Al(OH)_x kaybı söz konusudur. Alumina esaslı malzemelerin buhar ortamındaki davranışları ortamdaki su buharı basıncına bağlı olarak değişmektedir. Düşük sıcaklık ve su buharı basıncında AlO(OH) buharlaşırken sıcaklığın ve su buharı basıncının artmasıyla Al(OH)_3 uçucu bileşiği oluşumu etkindir.

Yüksek sıcaklık ortamında bulunan aluminasilikatın yüksek sıcaklık ortamı ve 1 bar su buharı altındaki buharlaşma basınçları Şekil 4.71'de görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi Si(OH)_4 bileşiği daha yüksek basınca sahip olup, buharlaşacak ilk ürün olarak karşımıza çıkmaktadır. Düşük su buharı ortamında, sıcaklıktan bağımsız olarak ilk oluşacak uçucu bileşik (AlO(OH))₃ olmasına rağmen ortamda bulunan yüksek su buharı basıncı nedeniyle (Si(OH)_4)₄ uçucusu etkin olmaktadır [OPILA, 2003].

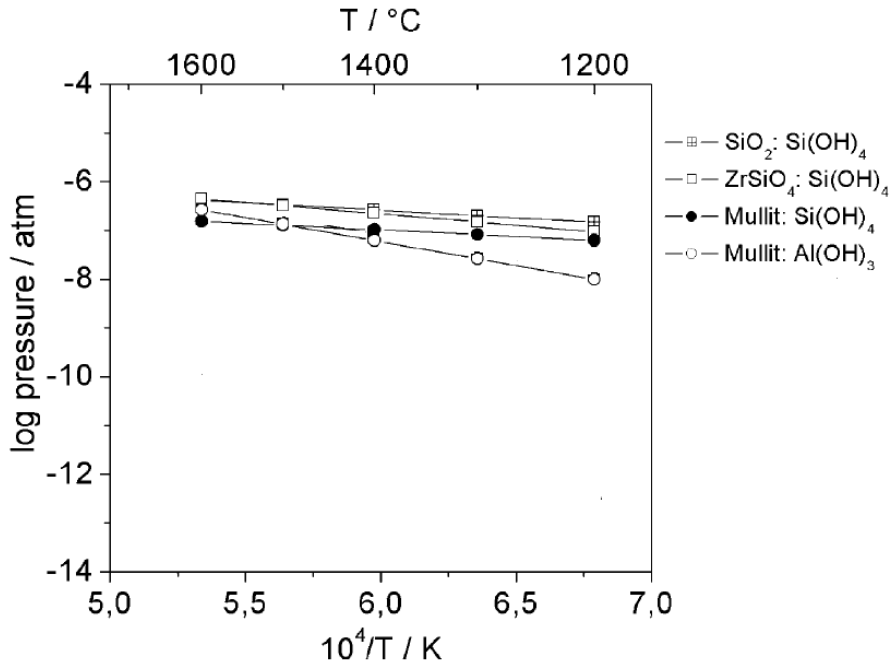


Şekil 4.71. Yüksek sıcaklık ortamında hesaplanan alumina ve silikanın buhar basıncının karşılaştırılması

Zirkon gerek bileşik olarak gerekse ZrO_2 olarak su buharı ile etkileşime açıktır. Literatürde bulk zirkonun su buhar ortamında ZrO_2 ve $Si(OH)_4$ parçalanmaya eğilimli olduğu ifade edilmektedir [UENO, 2007]. Zirkonun su buharı ile olan etkileşimi 4.13 nolu reaksiyon denkleminde verilmiştir.

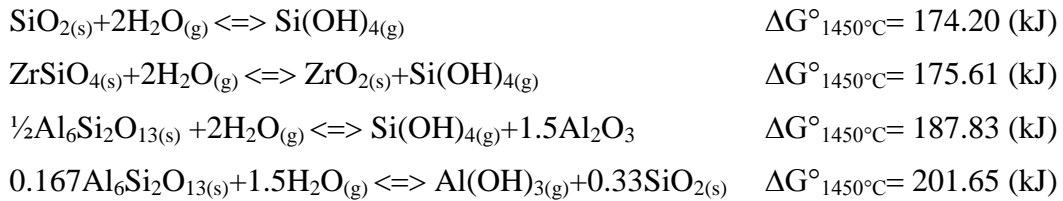


Yukarıdaki reaksiyona bağlı olarak, açığa çıkan ZrO_2 su buharından etkilenmez ancak parçalanma sonucu açığa çıkan SiO_2 su buharından etkilenir. Şekil 4.72’de SiO_2 , $ZrSiO_4$ ve Mullitin bileşenleri olan Si ve Al için oluşan uçucu bileşiklerin hesaplanan buharlaşma basınçları görülmektedir [FRITSCH, 2006]. Grafikten zirkonun, mullite benzer şekilde davranış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.72. Mullit ve zirkonun bünyesindeki uçucuların basınç ve sıcaklığa bağlı davranışı

Aynı araştırmacılar tarafından ChemFact programı yardımıyla $1450^\circ C$ için hesaplanan serbest enerji değerleri aşağıda verilmiştir.



Yapılan termodinamik hesaplamalardan bulunan serbest enerjilerine bağlı olarak yüksek su buharı basıncında $Si(OH)_4$ 'ün, $Al(OH)_3$ 'ün'dan daha kolay buharlaşabileceğini göstermektedir.

4.19. Su Buharı Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

Projenin planlanan su buharı test ortamında sıcaklık 1250-1300°C olarak seçilmiştir. Deney ortamı atmosfer (1 atm) basıncı altında gerçekleştirilmiştir. Deney şartlarında mullitin su buharı altında bozunması denklem 4.11'de verilen reaksiyonla ifade edilebilir. Söz konusu denkleme göre malzeme yüzeyinden silisyumun uzaklaştığı ve geriye alumina yönünden zengin bir tabakanın yüzeyde kaldığı düşünülmektedir.

Plazma sprey yöntemiyle kaplanan mullitin ve zirkonun, püskürtme sonrasında Al_2O_3 , SiO_2 ve ZrO_2 parçalandığı kaplamanın XRD analizlerinden tespit edilmiştir.

Kaplama sonrası mullit ve zirkonun parçalanmasıyla açığa çıkan SiO_2 'nin su buharı ile daha kolay reaksiyona gireceği düşünülmektedir. Ayrıca püskürtme tekniği ile üretilen kaplamanın bünyesinde porozite, makro ve mikro çatlakların bulunması kaplamanın su buharı ile olan etkileşimini artıran yüzey alanı nedeniyle daha da kolaylaştırmaktadır/artırmaktadır.

Silisyumun ortam su buharı ve sıcaklığına bağlı olarak hesaplanan uçucu bileşikleri (Şekil 4.69) göz önüne alınarak proje kapsamında gerçekleştirilen su buharı deneyi yorumlanmıştır.

Su buharı deneyleri 1 bar basınç altında ve 1250°C'de farklı deney sürelerinde yapılmıştır. Deneyler 1000 mm boyunda ve 60 mm çapında seramik bir tüp içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deneyin yapıldığı ortamın hacmi 0.28 dm^3 olup, tüpün içerisine dakikada 14 dm^3 su buharı gönderilmektedir. Deney ortamında bulunan su miktarı 0.012 mol'dür. Ortamdaki su buharı basıncı ise (toplam basınç 1 mol kabul edilerek) $P_{su}: 5 \times 10^{-2} \text{ bar}$ 'dır. Bu su buharı basıncında Şekil 4.69'daki grafiğe bağlı olarak deney şartlarında $Si(OH)_4$ ve $Si(OH)_2$ oluşabilir. Deney ortamında bulunan su buhar basıncının yüksek olması nedeniyle Şekil 4.71'de verilen grafiğe göre, alüminanın uçucu bileşiği $Al(OH)_3$ değil ağırlıklı olarak $Si(OH)_x$ bileşikleri ortamdaki uzaklaşmalıdır. Bu durumda mullitin uçması esnasında denklem 4.6 ve denklem 4.7'de verilen reaksiyonların gerçekleşmesi beklenir.

Zirkonun da benzer şartlar altında yapılan su buharı deneyinde uçucu bileşik $Si(OH)_4$ olup ZrO_2 su buharından etkilenmemektedir.

BÖLÜM 5. GENEL DEĞERLENDİRME VE SONUÇLAR

Kaplama Tozları Yönünden;

Proje kapsamında üretilen termal (Y_2O_3 ve CeO_2 stabilize ZrO_2) ve çevresel bariyer kaplama tozları (mullit ve zirkon) yanında bağ tabakası tozu olan süper alaşım tozu (NiCrAlY) temin edilmiş ve tozlar analiz ve karakterize edilmiştir.

Kaplamaların üretiminde kullanılan NiCrAlY tozu ($-38+15\mu m$) tane boyut aralığında olup, püskürtülmesinde bir zorluk yaşanmamıştır. Üst katman olarak kullanılan $Y_2O_3-ZrO_2$ ve CeO_2-ZrO_2 tozlarından sezyum oksit tozunun, yitrium oksit stabilize tozuna göre daha farklı bir toz morfolojisine sahip olduğu tespit edilmiştir. Yitrium oksit stabilize tozlar, kaplama operasyonlarında daha başarılı sonuçlar vermiştir.

Çevresel bariyer kaplamaların üretiminde kullanılan mullit ($3Al_2O_3.2SiO_2$) ve zirkon ($ZrSiO_4$) tozu, benzer üretim prosesleri ile üretilmiş olup, toz morfolojileri keskin kenar ve köşelerden oluşan ve kaya parçalarını anımsatan bir şekle sahiptir. Tozların, yapılan XRD analizlerinde tümünün kristalin bir faz yapısına sahip olduğu görülmüştür. Tozlar termal sprey proseslerinden plazma sprey püskürtme için uygun özelliktedir.

Altık malzemeleri yönünden;

Kaplamaların üretiminde 316 paslanmaz çelik ve C/C kompozit malzemesi (bir kısmı SiC kaplanmış) kullanılmıştır. Termal ve çevresel bariyer kaplamalarının çelik yüzeyine uygulanmasından önce kalınlığı 100-170 μm arasında değişen NiCrAlY bağ tabakası uygulanmıştır. Kaplamaların altık yüzeyine yapışmasında, tabana bağlı herhangi bir kusur gözlenmemiştir. Çevresel bariyer kaplamaları için kullanılan C/C kompozitleri ön yüzey hazırlama işlemlerine tabi tutulmadan doğrudan kullanılmıştır. C/C altık yüzeyine kaplama uygulamasında mekanik etkiye gereksinim olmamakla birlikte altık yüzeyinin ön ısıtılması mullit ve zirkon tabakalarının altığa daha iyi yapışmasını sağlamıştır. Kaplamalara uygulanan performans testleri esnasında termal genleşme katsayıları arasındaki büyük farklar nedeniyle paslanmaz çelik üzerine yapılan kaplamaların soğuma aşamasında mikro çatlak ve/veya çatlak ağları meydana gelmiştir.

Kaplamaların termal şok çevrimleri için özel numune tasarımı yapılmıştır. Paslanmaz çelikten çapı 25 mm, kenarına 0.5 mm radius verilmiş ve merkezine kadar 0.5 mm termokaplı kanalı açılmış özel numuneler üretilmiş ve yüzeyi kaplanmış. Kaplamaların performans testlerinde bu özel formlu numuneler kullanılmıştır.

Kaplama prosesi ve kullanılan püskürtme tabancası yönünden;

İki farklı toz grubundan oluşan kaplamaların üretiminde, iki farklı güce sahip kaplama tabancası ve maniplatör kullanılmıştır. Üretimde kullanılan 40 kW'lık sistemle biriktirilen kaplamalarda ergimemiş toz miktarı daha fazladır. Tabanca gücünün 80 kW'a artırılmasıyla tozlarda daha iyi/homojen bir ergime sağlanmıştır.

Manuel olarak üretilen kaplamalarla robot kullanımıyla üretilen kaplamalar arasında tabaka kalınlığı ve homojenliği konusunda farklar görülmüştür. Bu durum kaplamaların termal şok testlerini olumsuz etkilemiş ve manuel üretilen numunelerin daha düşük termal çevrim ömrü gösterdiği gözlenmiştir.

İmalatı yapılan teçhizat ve donanım yönünden;

Proje çerçevesinde profesyonel anlamda termal şok testlerinin gerçekleştirildiği bir sistem tasarlanmış ve başarıyla kullanılmıştır. PLC kontrollü ve pnömatik olarak çalışan cihaz yardımıyla 1250°C'nin üzerinde bir sıcaklık kaplama yüzeyinde elde edilmiştir. Termal şok cihazı ile ısıtma ve soğutma hızları, ısıtma ve soğutma süreleri kontrol edilmiştir. Kurulan test düzeneği yardımıyla gaz türbinlerinin çalışması simule edilmiştir.

Projede su buharı testleri daha basit bir düzenek yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Tüp fırına beslenen su miktarına bağlı olarak buhar elde edilmiştir. Deneylerde 1.4 ml/dk su buharı üretimi yapılarak üretilen çevresel bariyer kaplamalar teste tabi tutulmuştur.

Kaplama Tabakalarının Yapısal Karakterizasyonu

Yapısal karakterizasyonlar mikroyapı incelemeleri, faz analizleri ve elektron mikroskobu ve bileşim belirleme çalışmalarıyla gerçekleştirilmiştir.

- **Termal Bariyer Kaplamaları (YSZ, CSZ)**

Termal bariyer kaplama uygulamalarında kullanılan $Y_2O_3-ZrO_2$ kaplamasının plazma sprej ile üretimi ve karakterizasyonunda herhangi bir sorun yaşanmamıştır. CeO_2-ZrO_2 kaplama tozu son yıllarda geliştirilen ve araştırma grubunun bugüne kadar hiç kullanmadığı bir tozdur. Yapılan çalışmalar sonrasında CSZ tozu da başarıyla kaplanmıştır. CSZ tozunun optimum ergitilmesi ve püskürtülmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Kaplamaların faz analizlerinde ağırlıklı olarak istenen tetragonal faz yapısı elde edilmiş olup tabakaların paslanmaz altlık yüzeyine yapışması konusunda bir problem yaşanmamıştır.

- **Çevresel Bariyer Kaplamaları (Mullit, Zirkon)**

Mullit ve zirkon tozlarının püskürtülmesine yönelik toz üreticilerinin herhangi bir üretim püskürtme parametreleri bulunmadığından, ÇBK püskürtülmesinde ilk olarak parametre belirleme çalışmaları yapılmıştır. Tabancaya toz besleme hızı (40 g/dk), robot hareket hızı (500 mm/s) ve kaplama mesafesi (bağ tabakası 12 cm) gibi parametreler sabit tutularak

plazma güçleri akım, voltaj ve plazma gazları Ar-H₂ gaz basınç ve besleme oranları değiştirilmiştir. Mullit için 550 amper, sprej mesafesi 10 cm, Ar/H₂ oranı 40/10, zirkon için 600 amper, sprej mesafesi 10 cm, Ar/H₂ oranı 40/15 olarak belirlenmiştir.

Kaplamaların elektron mikroskobu yardımıyla gerçekleştirilen mikroyapı incelemelerinde mullitin homojen kalınlıkta ve istenen porozite değerinde üretimi gerçekleştirilmiştir. Mullitin altlıklar üzerine tutunmasında herhangi bir sorun yaşanmamıştır. Zirkon, kaplama parametrelerinin optimize edilmesiyle başarılı bir şekilde üretilmiştir. Kaplamada bağ tabakası uygulanmış ve yüzeye iyi yapışan bir kaplama yapısı ortaya çıkmıştır.

ÇBK faz analizinde mullitin püskürtme sırasında bir miktar amorf yapıya sahip olduğu ve bu yapının 960°C'de kristalin hale geçtiği XRD ve DTA analizlerinde tespit edilmiştir. Zirkon kaplamasının bünyesinde herhangi bir amorf yapı oluşumu XRD ve DTA analizlerinde görülmemiştir. Kaplama tamamen kristalin bir yapıda üretilmiş olmakla birlikte ZrSiO₄ bileşimine sahip zirkon tozunun püskürtme sonrasında ZrO₂ ve SiO₂'ye de kısmen parçalandığı tespit edilmiştir.

TBK ve ÇBK Termal Şok Özelliklerinin Belirlenmesi

Kaplamaların Termal çevrim ömrünün belirlenmesi amacıyla 2 farklı numune geometrisine sahip numuneler üzerine TBK ve ÇBK kaplanmıştır. Ayrıca test ortamının etkisini de araştırmak amacıyla biri dinamik (brülör testi) diğeri statik olan (tüp fırın testi) ani ısıtma ve ani soğutma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Termal çevrimlerde gerçekleştirilen sistematik olmayan ön deneylerle tabaka kalınlığı ve kullanılan bağ tabakasının özelliği ve bileşiminin, deneyler için sabitlenmesi gerektiği görülmüştür. Bu amaçla kaplama kalınlık değerlerinin bağ tabakası için minimum 100-125 µm, maksimum 150 µm olması gerektiği anlaşılmıştır. Bağ tabakasında bulunan yitriumun doğrudan altlığın oksidasyon direncini arttırdığı ve dolayısıyla da kaplamaların çevrim ömrü üzerine olumlu etki yaptığı gözlenmiştir.

Kaplamaların termal çevrime bağlı olarak gerçekleştirilen performans testlerinde (brülör ve fırın testi) 5 dakika ısıtma ve 2 dakika soğutma periyodunda bir çevrimde toplam 7 dakika deney gerçekleştirilmiştir. Kaplama yüzeylerinde meydana gelen hasara bağlı olarak deney sona erdirilmiştir.

YSZ ve CSZ kaplamalarının fırın ve brülör ortamında elde edilen performans test sonuçları Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'de verilmiştir. YSZ kaplaması, CSZ kaplamasına nazaran daha iyi termal şok ömrü göstermiştir. Bu durum kaplamanın üretim aşamasına bağlı olup, yapılan analizlerde CSZ kaplamasının üretiminde kullanılan parametrelerin daha da optimize edilmesi gerektiğini göstermiştir. Kaplama tabakalarında test yöntemine bağlı olarak yatay ve dikey çatlaklar meydana gelmektedir.

Özellikle paslanmaz çelik altlıklar üzerine kaplanan YSZ ve CZS kaplamalarının termal şok ömürlerini belirleyen hasar tiplerinin, kullanılan test yöntemine bağlı olarak değiştiği anlaşılmıştır. Kaplamaların brülör testinde numunenin merkezinde brülör alevinin çarptığı noktada/bölgede kaplamalarda mikron boyutunda dökülmeler olmaktadır. Bu durum yapılan SEM incelemelerinde kendisini bünyede oluşan yatay çatlak oluşumu şeklinde göstermektedir. Buna karşılık fırın testlerinde ise kaplamalarda segmentasyon çatlakları şeklinde oluşan kusur kendisini mikroyapı incelemesinde dikey çatlaklarla göstermiştir. Kaplamaların hasar sürecinde bağ tabakası yüzeyinde oluşan oksit (TGO) kaynaklı bir kusur gözlenmemiştir. Bu durum oluşan TGO'nun kritik kalınlığa ulaşmamasından kaynaklanmıştır. Test süresi TGO'nun kalınlaşması için yeterli gelmemiştir.

C/C yüzeyine ÇBK üretiminde mullit tozları ile yapılan kaplamalar daha iyi kalitede üretilmiş, zirkonun termal şok numuneleri yüzeyine püskürtülmesinde, kaplamaların dökülme problemiyle karşılaşmıştır. Üretilen zirkon kaplamalarında yoğun delaminasyon ve çatlaklar oluşmuştur. Bu nedenle bu grup kaplamaların termal çevrim testleri gerçekleştirilememiştir. Mullit ve zirkon kaplamalarının fırın ve brülör ortamında elde edilen performans test sonuçları Tablo 4.13 ve Tablo 4.14'de özetlenmiştir.

Başlangıçta C/C yüzeyine biriktirilemeyen zirkon kaplaması, yapılan optimizasyon çalışmaları sonrasında kare numunelerin yüzeyine başarılı bir şekilde uygulanmıştır.

Çevresel Bariyer Kaplamaların Su Buharı Testi Dayanımı (Mullit, Zirkon)

Çevresel bariyer kaplamalar, mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) ve zirkon ($ZrSiO_4$), yüksek sıcaklıkta su buharı testine tabi tutulmuştur. Su buharı ortamında, kaplamaların bünyesindeki silisyumun, $Si(OH)_4$ gazı şeklinde kaybının belirlenmesine çalışılmıştır. İki farklı yöntem kullanılarak belirlenmeye çalışılan silisyum kaybı/fakirleşmesi öncelikle numunelerin ağırlık kaybından gidilerek araştırılmıştır. Sürenin 100 saat gibi kısa olması ve kullanılan paslanmaz çelik ve C/C kompozit altlıkların su buharından etkilenmesi (altlığın oksitlenmesi ve yanması) nedeniyle başarılı olmamıştır. Ayrıca üretilen ÇBK'ların çok çatlaklı bir yapıya sahip olması nedeniyle altlık etkisi deneylerin hemen başında ortaya çıkmıştır.

Silisyum kaybının elektron mikroskobu ve EDX analizleri yardımıyla belirlenmesine yönelik çalışmalarda çok net bir sonuç elde edilememiştir.

Atmosfer şartlarında (1 atm) ve $1250^\circ C$ 'de gerçekleştirilen su buharı deneylerinde ortamdaki su buharı basıncı yaklaşık olarak 5×10^{-2} bar olarak hesaplanmıştır. Su buharı basıncının, literatür bilgileri ile değerlendirilmesi yapılmış ve bu değerlendirme sonucu test ortamında sadece $Si(OH)_4$ değil aynı zamanda $Si(OH)_2$ de bulunabileceği anlaşılmıştır. Mullit ve zirkonun bünyesindeki silisyumun bünyeden uzaklaştığının belirlenmesi amacıyla mikro sertlik testine başvurulmuştur. Mullit ve zirkon bünyesindeki Si uzaklaşmasıyla geriye sertlik değeri daha yüksek Al_2O_3 ve ZrO_2 kalacağı düşünülmüştür. Yapılan sertlik ölçümleri, kaplamaların sertlik değerlerinin su buharı testinden sonra arttığını göstermiştir. Sertlik artışı

geriye kalan kaplama tabakasının silisyumca fakir, alumina yönünden zengin bir tabaka olduğu yaklaşımını kuvvetlendirmektedir.

Literatürde mullitin sertliği yaklaşık 1000 HV, bulk alüminanın sertliği ise bileşimine bağlı olarak 1440 ila 1800 HV_{0.3} arasında değişmektedir. Plazma spreyle üretilen mullitin sertliği ise 1000 HV_{0.3} olarak verilmektedir [JORDAN, 2006]. Bu durum su buharı testi sonrasında tabaka bünyesinde alumina bakımından zenginleşen kaplamanın oluşabileceği fikrini desteklemektedir. Plazma spre yöntemiyle üretilen zirkon kaplamasının literatürdeki sertlik değeri ise 1200 HV olarak verilmektedir. Isıl işleme tabi tutulan ZrO₂'nin 100 saat sinterlenmesi sonucunda sertliğinin 1400 HV'ye arttığı belirlenmiştir [KOBAYASHI,1997]. Proje kapsamında üretilen ZrSiO₄ kaplamasının sertliği su buharı testi sonrası 908 ila 1304 HV değerlerine kadar yükselmiştir. ZrO₂ su buharından etkilenmemekte olup, kaplama bünyesinden sadece (SiOH)₄ şeklinde silisyum kaybı olabileceği düşüncesi bölüm 4.18'de verilen teoriye uygun olarak düşünülmektedir.

Projede elde edilen kazanımlar ışığı altında gelecekte yapılması düşünülen çalışmalar şunlardır;

a) Öncelikle kaplamaların üretimine yönelik optimizasyonun daha gelişmiş cihazlarla (lazerli kameralarla, toz hız ve sıcaklığı ölçülerek) yapılmalıdır. Özellikle zirkon tozunun püskürtülmesine yönelik çalışmalara ağırlık verilmelidir. Ayrıca kaplamaların üretiminde altlık/tabana olarak kullanılan C/C ve paslanmaz çelik altlıklarının sıcaklıkları daha iyi kontrol edilebilmelidir.

b) Su buharı ortamında silisyum kaybının belirlenmesine yönelik uzun süreli ve su buhar basıncı ayarlanabilir sistemlerle (özel TG ve DTA) çalışılmalıdır. Ayrıca kaplamaların su buharına bağlı olarak bünyelerindeki silisyum kaybının net bir şekilde belirlenmesi amacıyla XPS ve Auger gibi daha gelişmiş cihazlar kullanılarak analizler yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

AVCI E., ÜÇİŞİK, H., ZEYTİN, S., DEMİRCİ, M., Plazma Püskürtme Yöntemi ile Metallerin Seramik Kaplanması, Proceedings of IVth Uluslararası Seramik Konferans ve Fuarı , İstanbul (1990), sf. 340-345.

CLASRKE D. R., PHILLPOT, S. R., Thermal barrier coating materials. Mater.Today, 8, 22–29, (2005).

EREN O, Uçak Motoru Türbin Kanatçıklarında Kaplama Uygulamaları, (Yüksek Lisans Tezi) SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, (2005).

EVANS, A.G., HE, M.Y., HUTCHINSON, J.W., Mechanics-based scaling laws for the durability of thermal barrier coatings, Progress in Materials Science 46 249-271, (2001).

FRITSCH M., KLEMM H., HERRMANN M., SCHENK B., Corrosion of selected ceramic materials in hot gas environment” Journal. Europe. Cer. Soc. 26, 3557-3565, (2006).

JACOBSON, N. S., Corrosion of silicon-based ceramics in combustion environment. J. Am. Ceram. Soc., 76(1), 3–28, 1993.

JACOBSON N. S., FOX D. S., OPILA E. J, Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 2, pp. 493-500, 1998.

JORDAN E.H, GELL G., “Nano Crystalline Ceramic and Ceramic Coatings Made by Conventional and Solution Plasma Spray” Report, RTO-MP-AVT-122, 2006, pp. 25-30.

INGHAM, H.S., SHEPARD, A.P., Metco Flame Spray Handbook, Metco Inc., New York-USA, (1965), pp.35-39.

İPEK, M., İki Farklı Yolla Üretilmiş Alumina-Zirkonya Nanokompozitlerin Sinterlenme ve Kırılma Davranışlarının İncelenmesi (Doktora Tezi),Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (2005).

KLEMM H., FRITSCH M., SCHENK B., Ceram. Eng. Sci. Proc. 25, 463, (2004).

KOBAYASHI A., Formation of high hardness zirconia coatings by gas tunnel type plasma spraying ZrO₂, Surface and Coatings Technology, Volume 90, Number 3, pp. 197-202 6, (1997)

KOOLLOOS, M.F.J., SCHOUTEN, M.J.W., Thermal testing of low porosity microcracked thermal barrier coatings, Eindhoven University of Technology Project Report for National Aerospace Laboratory NLR, (2002), p. 20-34.

KOOLLOOS, M.F.J., Behaviour of Low Porosity Microcracked Thermal Barrier Coatings under Thermal Loading, (PhD Thesis), Eindhoven University of Technology, (2001).

National Research Council, Coatings for High Temperature Structural Materials; Trends and Opportunities, National Academy of Sciences, Washington, DC, (1996).

OPILA E., DWIGHT MYERS, “Alumina Volatility in Water Vapor at Elevated Temperatures”, Environmental Barrier Coatings for Microturbine and Industrial Gas Turbine Ceramics Workshop November 18–19, Nashville, TN, (2003), pp. 56-59.

SARAL, U., Alümina ilavesinin YSZ Termal Bariyer Kaplamaların mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisi, (Yük. Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi Fen Bil. Enstitüsü, (2007).

SCHLICHTING, K.W., PADTURE, N.P., JORDAN, E.H., Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings, Materials Science and Engineering A, 342 120 -130, (2003).

SPITSBERG I., MORE K., Effect of thermally grown oxide (TGO) microstructure on the durability of TBCs with PtNiAl diffusion bond coats, Materials Science and Engineering A 417, 322–333, (2006).

UENO S., JAYASEELAN D.D., KONDO N., OHJI T., KANZAKI S., Ceram. Int. 31, 177, (2005).

UENO S., OHJI T., LIN TAY H., Corrosion and recession behavior of zircon in water vapor environment at high temperature”, Corrosion Science 49, 1162–1171, (2007).

ÜSTEL, F., YILMAZ M.B., Termal Sprey teknolojisi: Termal ve Çevresel Bariyer Kaplamalar ve Uygulamaları, Uluslararası katılımlı Seramik Kongresi , Sakarya (2006), sf. 456-567.

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).

YURTER, K., Plazma Kaplanmış Malzemelerin Erozyon Aşınması, (Lisans Tezi), Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (1995).

<http://www.dynacer.com/coatings.htm>, 2009

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 107M059
Proje Başlığı: UZAY ve HAVACILIK AMAÇLI, TERMAL ve ÇEVRESEL BARIYER KAPLAMALARIN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Fatih Üstel, Doç. Dr. Ahmet Türk, Yard. Doç. Dr. Nil Toplan
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: SAKARYA ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ METALURJİ-MALZEME MÜH. BÖL. ESENTEPE KAMPÜSÜ SERDİVAN-SAKARYA
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.09.2007 01.09.2009
Öz (en çok 70 kelime) Termal ve çevresel bariyer kaplamalar, atmosferik plazma sprey yöntemi yardımıyla farklı altlıklar üzerine kaplanmıştır. Kullanılan kaplama tozlarının (NiCrAlY, YSZ, CSZ, mullit ve zirkon) tane boyutu ve dağılımı, SEM incelemesi ve XRD analizi gerçekleştirilmiş ve bu tozlardan üretilen kaplamalar karakterize edilmiştir. Kaplamaların uygulamadaki performanslarını simüle etmek amacıyla kullanılan termal çevrim testleri (fırın ve brülör testi) yardımıyla kaplamaların termal şok ömrünün belirlenmesine çalışılmış ve yüksek sıcaklıkta su buharı testi uygulanmıştır.
Anahtar Kelimeler: Atmosferik Plazma Sprey, Termal ve Çevresel Bariyer Kaplama, Termal Çevrim/Şok Ömrü
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> <small>Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.</small>
Projeden Yapılan Yayınlar: <u>Makale</u> 1. Ekrem ALTUNCU, Emin İrfan KARAALİ, Garip ERDOĞAN, Fatih USTEL, Ahmet TURK, The Effect Of Samples Geometry And Thermal Cycling Test Type On The Thermal Shock Behaviour Of Plasma Sprayed Tbc's", Plasma Processes & Polymers. 2009, 6.

Sunulan Bildiriler

1. E.Altuncu, G. Erdoğan, F. Üstel, A. Turk, "An Investigation of The Thermal Shock Behaviour of Plasma Sprayed T/EBC, The Eleventh International Conference on Plasma Surface Engineering, PSE 2008, 15.09-19.09.2008 Garmisch-Partenkirchen, Germany.
2. N.Toplan, F.Ustel, H.O.Toplan, G. Erdogan,"Mullite- Zircon Thermal Barrier Coating Production by Plasma Spraying Process", International Thermal Spray Conference and Exposition ITSC 2008, Maastricht, The Netherlands.
3. E.Altuncu, F.Üstel, A Comparison of Sintering Behaviour and Phase Transformation Characteristics Between Plasma Sprayed Comercial CSZ and Conventional YSZ Based TBCs, Proceedings of International Thermal Spray Conference and Exposition 2008 (ITSC2008), 02-04 Juni 2008, Maassricht, Netherlands.
4. Erdoğan G., Üstel F. Türk A. "Observation phase structure of plasma sprayed mullite coating applied on different substrates", 2nd International conference on heat treatment and surface engineering of tools and die, Bled Slovenia May 2008.
5. E. Altuncu, A. Türk, F. Üstel, "Effect of mullite additive on hot Corrosion Behaviour of the YSZ TBC's" Euromat 2009, Glasgow-England.
6. E. Altuncu, A. Türk, F. Üstel, "Effect of spraying conditions on TBC/EBC Microstructure by F4/Triplex, Euromat 2009, Glasgow-England.
7. E. Altuncu, A. Türk, F. Üstel, "Cycling Durability Of Mullite and Zircon Based Environmental Barrier Coatings (Ebc's)" High Mat Tech-October 19-23, 2009, Kiev, Ukraine