

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

**TBK KAPLAMALARIN TERMAL ŞOK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. ve Mlz. Müh. Emin İrfan KARAALI

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Fatih ÜSTEL**

Eylül 2008

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TBK KAPLAMALARIN TERMAL ŞOK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met.ve Mlz. Müh. Emin İrfan KARAALI

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜH.

Bu tez 10/09/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

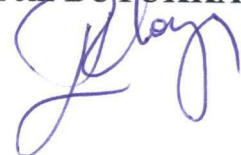
Jüri Başkanı
Doç. Dr.
Fatih ÜSTEL



Üye
Prof. Dr.
Sakin ZEYİN



Üye
Yrd. Doç. Dr.
Ekrem BÜYÜKKAYA



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin yönetiminde bir danışmandan daha fazla desteğini gördüğüm, maddi manevi her türlü olanağı sunarak çalışmalarımın tamamlanmasını sağlayan saygıdeğer hocam Doç.Dr. Fatih ÜSTEL'e şükranlarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde yardımlarını gördüğüm Teknisyen Ebubekir CEBECİ 'ye, özellikle test düzeneğinin hazırlanmasında büyük emek veren Teknisyen Metin GÜNAY, Zeman Otomasyon ve Zekeriya MANDIRALI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans bursiyeri olarak çalışmalarına maddi olarak destek veren SAÜ-Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon Başkanlığı yetkililerine teşekkür ederim.

Ayrıca tez hazırlığım sırasında bana her türlü konuda yardım eden çalışma arkadaşlarım teşekkür ederim.

Son olarak bugünlere ulaşmamda kuşkusuz en büyük pay sahibi olan ve her konuda desteklerini gördüğüm aileme teşekkürlerimi sunarım.

Emin İrfan KARAALI

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
TERMAL BARİYER KAPLAMALAR (TBK).....	3
2.1. Termal Bariyer Kaplama Sistemi.....	3
2.2. Termal Bariyer Kaplamaların Tarihsel Gelişimi.....	4
2.3. Gaz Türbinlerinde Kullanılan Termal Bariyer Kaplamalar	6
2.4. Termal Bariyer Kaplamaların İşlevi.....	8
2.5. Termal Bariyer Kaplamaların Üretim Yöntemleri.....	11
2.5.1. Plazma spre yontemi.....	12
2.5.2. EB-PVD Yöntemi.....	18
2.6. Termal Bariyer Kaplama Malzemeleri.....	21
2.6.1. Zirkonya (ZrO ₂).....	24
2.6.2. Kısmen stabilize zirkonya (KSZ).....	27
2.6.3. ZrO ₂ –Y ₂ O ₃ sistemi.....	29
2.6.4. CeO ₂ + YKSZ sistemi.....	31
2.6.5. Bağ kaplama.....	32

BÖLÜM 3.

TERMAL BARİYER KAPLAMALARDA TERMAL ŞOK.....	35
3.1. Termal Şok.....	35
3.2. Termal Şok Parametreleri.....	36
3.2.1 Dayanım.....	36
3.2.2 Poisson oranı.....	36
3.2.3 Elastisite modülü.....	37
3.2.4. Termal genleşme katsayısı.....	38
3.2.5. Termal iletkenlik katsayısı.....	39
3.2.6. Isı kapasitesi.....	39
3.2.7. Kırılma tokluğu.....	40
3.3. Termal Bariyer Kaplamalarda Termal Şok Testleri.....	41
3.3.1. Su verme termal şok testi.....	43
3.3.2. Brülör ısıtma termal şok testi.....	45
3.3.3. Lazer ışını ile termal şok testi.....	46
3.4. Termal Bariyer Kaplamalarda Hasar Mekanizması.....	49
3.5. Termal Bariyer Kaplamalarda Hasar Tipleri	55

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMA	
4.1. Deney Amacı ve İşleyişi.....	61
4.2. Deney Malzemeleri.....	61
4.2.1. Altlık malzemesi.....	61
4.2.2. Kaplama tozları.....	62
4.3. Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi.....	64
4.3.1. Altlık yüzeyinin hazırlanması.....	64
4.3.2. Kaplamaların üretimi.....	65
4.4. Termal Bariyer Kaplamaların Karakterizasyonu.....	68
4.4.1. Metalografik çalışmalar.....	68
4.4.2. Yüzey pürüzlülüğü.....	69
4.4.3. X-Işınları difraktometresi analizleri.	69
4.5. Termal Şok Deneyleri.....	69

BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR.....	73
5.1. Kaplama Kalınlığı.....	73
5.2. Kaplamaların Yüzey Pürüzlülüğü.....	74
5.3. Deney Sonrası Yüzey Görüntüleri.....	75
5.3.1. Brülör testi sonrası görüntüler.....	75
5.3.2. Fırın testi sonrası görüntüler.....	81
5.4. Optik Mikroskop İncelemeleri	80
5.5. SEM İncelemeleri.....	89
5.5.1. Brülör testi sonrası SEM incelemeleri.....	91
5.5.2. Fırın testi sonrası SEM incelemeleri.....	94
5.6. Numunelerin EDS Analizleri.....	96
5.6.1. Brülör testi sonrası EDS analizleri.....	96
5.6.2. Fırın testi sonrası EDS analizleri.....	99
5.7. Numunelerin XRD İncelemeleri.....	101

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	103
6.1. Sonuçlar.....	103
6.2. Öneriler.....	104
KAYNAKLAR.....	105
ÖZGEÇMİŞ.....	109

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

TBK	: Termal bariyer kaplama
YSZ	: Yitriya stabilize zirkonya
APS	: Atmosferik plazma püskürtme
EB-PVD	: Elektron beam fiziksel buhar biriktirme
HVOF	: Yüksek hızlı oksiyakıt püskürtme
VPS	: Vakum plazma püskürtme
E	: Elastik modülü (GN/ m ²)
TGO	: Termal büyüyen oksit
K _{IC}	: Kırılma tokluğu MPa
R _m	: Kırılma mukavemeti
α	: Termal genleşme katsayısı (10 ⁻⁶ /°C)
kc	: Termal iletkenlik
ΔT_c	: Sıcaklık değişimi (°C)
σ	: Kırılma mukavemeti
C _p	: Isı kapasitesi
ac	: tehlikeli çatlak ilerlemesi anındaki çatlak uzunluğu
FCT	: Periyodik fırın oksidasyon testi
σ_r	: Kalıntı gerilme
Rz	: Maksimum pürüzlülük derinliği
AISI	: Amerikan demir çelik standardı
CSZ	: Seryum stabilize zirkonya
Y ₂ O ₃	: Yitriyum oksit
CaO	: Kalsiyum oksit
MgO	: Magnezyum oksit
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
La ₂ ZrO ₇	: Lantanyum zirkonat

ağ.	: Ağırlıkça
HFPD	: Y¼ksek sıklıkta detonasyon
DC	: Doğru akım
PVD	: Fiziksel buhar biriktirme
µm	: Mikrometre
KSZ	: Kısmen stabilize zirkonya
TZP	: Tetragonal zirkonya polikristal
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
LPT	: D¼ş¼k basınçlı t¼rbin
IPT	: Orta basınçlı t¼rbin
HPT	: Y¼ksek basınçlı t¼rbin
LPC	: D¼ş¼k basınçlı kompres¼r
HPC	: Y¼ksek basınçlı kompres¼r
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	: Yitriya-al¼mina-garnet

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Örnek bir TBK mikro yapısı.....	4
Şekil 2.2.	Bir gaz türbin kanatçığı ve üzerine uygulanmış termal bariyer kaplama kesiti.....	7
Şekil 2.3.	Türbin kanadı soğutma sistemleri.....	7
Şekil 2.4.	Alaşım kompozisyonlarının gelişimi ile kanat malzemelerinin iç yapılarının değişimi.....	9
Şekil 2.5.	Termal bariyer kaplamaların tarihsel gelişimi.....	10
Şekil 2.6.	Soğutma kanallı bir türbin kanatçığı kesiti.....	11
Şekil 2.7.	Plazma sprej sisteminin şematik resmi.....	13
Şekil 2.8.	Nötr bir atomun şematik gösterilişi.....	14
Şekil 2.9.	Diatomik gazlarda a) Dissosasyon ve b) İyonizasyon prosesleriyle gerçekleşen plazma oluşum mekanizması.....	14
Şekil 2.10.	Tipik bir plazma sprej sistemi.....	15
Şekil 2.11.	Plazma püskürtme yönteminin sınıflandırılması.....	17
Şekil 2.12.	Plazma sprej yöntemi ile yapılan bir kaplama işlemi	18
Şekil 2.13.	Bir EB-PVD prosesi.....	19
Şekil 2.14.	a) APS b)EB-PVD ile üretilmiş kaplamanın mikro yapısı ve termal iletkenlik değerleri.....	20
Şekil 2.15.	Zirkonyanın üç polimorfu, a) monoklinik, b) tetragonal, c) kübik (küçük siyah küreler zirkonyum, büyük beyaz küreler oksijen)....	26
Şekil 2.16.	Zirkonyaya Y_2O_3 ilavesi ve oksijen boşluğu oluşumu.....	29
Şekil 2.17.	$ZrO_2 - Y_2O_3$ ikili denge diyagramı.....	30
Şekil 2.18.	Bir MCrAlY mikroyapısının şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.1.	Farklı termal şok koşulları altında gerilmelerin gelişimi.....	36
Şekil 3.2.	Bir gaz türbininin şematik gösterimi ve bölgelere göre basınç ve sıcaklık değişimi.....	42

Şekil 3.3.	Bir su verme termal şok testi düzeneği.....	44
Şekil 3.4.	Brülör ısıtma termal şok deneyi düzeneği.....	46
Şekil 3.5.	Lazer Termal şok ünitesi.....	47
Şekil 3.6	Termal bariyer kaplamalarda rastlanan tipik bir servis hasarı.....	50
Şekil 3.7.	PS ve EB-PVD kaplamaların mikroyapısı ve hasar yerleri.....	51
Şekil 3.8.	(a) Kaplama sonrası mikroyapı (b) Çalışma sonrası meydana gelen TGO yapısı.....	52
Şekil 3.9.	240 çevrim sonunda TGO içinde oluşan çatlaklar ve hasar.....	52
Şekil 3.10.	TGO içinde ilerleyen çatlak oluşumu ve hasar.....	53
Şekil 3.11.	Alüminyumca tükenmiş bölgenin oluştuğu bir TBK mikroyapısı.....	54
Şekil 3.12.	(a) $Y_3Al_5O_{12}$ (b) Cr_2O_3 'den oluşmuş TGO yapıları.....	54
Şekil 3.13.	Termal şok testleri sonucu tespit edilen hasar tipleri.....	56
Şekil 3.14	Fırın testi (a) 90 çevrim sonundaki kaplama delaminasyonu (b) 300 çevrim sonunda tamamen delaminasyon.....	57
Şekil 3.15.	Brülör testi sonrası üst tabaka / alt tabaka arasında oluşmuş ara yüzey çatlakları.....	57
Şekil 3.16	Fırın testi sonrası (a) delaminasyona uğramış üst yüzey (b) üst tabaka / alt tabaka kırılma yüzeyinde oluşmuş segmentasyon.....	58
Şekil 3.17.	Brülör testi sonunda alev alanı dışında oluşmuş dikey çatlaklar.....	58
Şekil 3.18.	Brülör testi sonrası üst tabakada alev alanı delaminasyonu oluşumu..	58
Şekil 3.19.	Üst tabaka kenar alev alanı delaminasyonu.....	59
Şekil 3.20.	Üst tabakanın numune kenarlarından dökülmesi (a) 200 çevrim (b) 80 çevrim.....	59
Şekil 3.21.	Numune eğilmesi sonucu oluşan çatlaklar ve bağ tabaka bozunması.	60
Şekil 3.22.	Isıl işlem görmüş bir TBK'da yapışma testi sonrası hasarlar.....	60
Şekil 4.1.	YSZ tozunun EDS analizi ve x350 büyütmede SEM görüntüsü.....	63
Şekil 4.2.	CSZ tozunun EDS analizi ve x350 büyütmede SEM görüntüsü....	63
Şekil 4.3.	Sırası ile kumlama işleminden önce ve sonraki numune görüntüsü.....	64
Şekil 4.4.	Kaplama sistemi a) kontrol paneli b) toz besleme sistemi.....	65
Şekil 4.5.	Kaplama tabancası.....	66
Şekil 4.6.	Kaplanmış numuneler.....	66

Şekil 4.7.	Metalografik incelemelere yönelik üretilmiş numuneler.....	67
Şekil 4.8.	Termal şok testi için işlenip kenarlarına yiv açılmış paslanmaz çelik altlıklar.....	67
Şekil 4.9.	Termal şok deneyi için üretilmiş TBK numuneler.....	67
Şekil 4.10.	Kaplamaların fırın termal şok deneyi ve hasara uğramış numune (kalkma).....	70
Şekil 4.11.	PLC ile kontrol edilen termal şok ünitesinin kontrol paneli.....	71
Şekil 4.12.	Termal şok test ünitesi.....	71
Şekil 4.13.	Numunenin test anı (a)Numune ön yüzeyi ısıtma (b)Numunenin arka tarafından soğutma.....	72
Şekil 5.1.	YSZ K1 numunesi brülör testi sonrası yüzey görüntüleri (a) orijinal (b) 60 (c) 100 çevrim.....	75
Şekil 5.2.	CSZ K1 numunesi brülör testi sonrası yüzey görüntüleri (a) 10 (b) 30 (c) 70 (d) 84 çevrim	76
Şekil 5.3.	YSZ 1 numunesi (a) termal şok öncesi (b) brülör testi 100 çevrim sonrası görüntüsü.....	76
Şekil 5.4.	CSZ 1 numunesi (a) termal şok öncesi (b)13 (c) 16 (d) 17 çevrim sonrası görüntüsü	77
Şekil 5.5.	YSZ 2 numunesi (a) termal şok öncesi (b) 50 çevrim sonrası görüntüsü	78
Şekil 5.6.	CSZ 2 numunesi (a) termal çevrim öncesi (b) 9. çevrim sırasında (c) 9 çevrim sonrası (d) 25. çevrim sırasında (e) 28 çevrim sonrası (f) 50 çevrim sonrası görüntüsü	79
Şekil 5.7.	YSZ 4 numunesi (a) termal şok öncesi (b) 82 (c) ve (d) 83 çevrim sonraki görüntüsü	80
Şekil 5.8.	YSZ K2 numunesi (a) termal şok öncesi (b) 50 çevrim (c) 100 çevrim sonrası görüntüsü	81
Şekil 5.9.	YSZ 6 numunesinin fırın testi sonrası yüzey görüntüleri.....	81
Şekil 5.10.	YSZ 3 numunesi (a) termal şok öncesi (b) 100 çevrim sonrası görüntüsü.....	82
Şekil 5.11.	CSZ 3 numunesi (a) termal şok öncesi (b) 4 (c) 6 (d) 7 çevrim sonundaki görüntüsü	83

Şekil 5.12.	YSZ 5 numunesi (a) termal şok testi öncesi (b) 45 (c) 60 (d) 77 (e) 80 (f) 82 çevrim ön yüzey (g) 82 çevrim arka yüzey görüntüsü.....	84
Şekil 5.13.	Brülör testi sonrası kaplama kalınlığı-çevrim sayısı grafiği.....	86
Şekil 5.14.	Fırın Brülör testi sonrası kaplama kalınlığı-çevrim sayısı grafiği...	86
Şekil 5.15.	a) YZS ve b) CSZ esaslı termal bariyer kaplamaların mikroyapı görüntüleri (x200).....	87
Şekil 5.16.	YSZ kaplamasının mikroyapı görüntüleri (x75) a) Brülör testi sonrası b) Fırın testi sonrası.....	88
Şekil 5.17.	CSZ kaplamasının mikroyapı görüntüleri (x75) a) Brülör testi sonrası b) Fırın testi sonrası.....	89
Şekil 5.18.	Kaplamaların başlangıç durumundaki mikroyapısı a) YSZ (ok ergimemiş tozu gösterir) (b) CSZ.....	90
Şekil 5.19.	YSZ K1 numunesi büyütmede SEM görüntüsü (x75).....	91
Şekil 5.20.	CSZ K1 numunesi büyütmede SEM görüntüsü (x75).....	91
Şekil 5.21.	YSZ 1 numunesi üst yüzey SEM görüntüsü (x200).....	92
Şekil 5.22.	CSZ 1 numunesi üst yüzey SEM görüntüsü (x40)	92
Şekil 5.23.	YSZ K2 numunesi SEM görüntüsü (x75).....	94
Şekil 5.24.	CSZ K2 numunesi SEM görüntüsü (x75).....	94
Şekil 5.25.	YSZ 5 numunesi üst yüzey SEM görüntüsü (x75).....	95
Şekil 5.26.	YSZ K1 numunesi SEM görüntüsü ve EDS analizleri.....	96
Şekil 5.27.	CSZ K1 numunesi SEM görüntüsü ve EDS analizleri.....	97
Şekil 5.28.	YSZ K2 numunesi SEM görüntüsü ve EDS analizleri.....	99
Şekil 5.29.	CSZ K2 numunesi SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	100
Şekil 5.30.	YSZ tozunun, termal şok testinden önce ve sonra kaplama bileşiminin XRD analizi.....	101
Şekil 5.31.	CSZ tozunun, termal şok testinden önce ve sonra kaplama bileşiminin XRD analizi.....	102

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	EB-PVD ile plazma spreyle üretilmiş kaplamaların karşılaştırılması	20
Tablo 2.2.	TBK malzemeleri ve çeşitli özellikleri.....	22
Tablo 2.3.	Zirkonyanın bazı fiziksel özellikleri.....	25
Tablo 2.4.	YKSZ'nin bazı fiziksel özellikleri.....	31
Tablo 4.1.	AISI 316 paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi (ağ.%).....	62
Tablo 4.2.	Altlık malzemesi ve kullanılan tozların bazı fiziksel özellikleri...	62
Tablo 4.3.	Kaplama parametreleri.....	65
Tablo 5.1.	Üretilen kaplamaların kalınlık değerleri.....	73
Tablo 5.2.	Termal şok uygulanmış numune çiftleri.....	74
Tablo 5.3.	Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri.....	74
Tablo 5.4.	Numunelerin çevrim sayıları.....	84

ÖZET

Anahtar kelimeler: Termal bariyer kaplama, Termal şok

Termal Bariyer Kaplama, 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. TBK'ın ısı direnci seramik üst tabaka ve metalik bağ tabakaya bağlıdır. Bağ tabakanın ana amacı üst tabakayı altlığa yapıştırmaktır. Aynı zamanda oksidasyonun altlığa ulaşmasını önler veya geciktirir. Fakat TBK 'ın ömrü sadece oksidasyona bağlı değildir. Diğeri ana problem kaplamaların termal gerilim karşısında hassas olmalarıdır.

Seramikler, kırılabilir malzemelerdir ve genellikle düşük ısı iletkenlik gösterirler. Bu özellikler seramikleri, geçici ya da sürekli ısı transferinin sebep olduğu termal gerilmelere karşı hassas kılar. Seramik malzemeler, hızlı sıcaklık değişimlerine maruz bırakıldıklarında (termal şok), malzemede önemli gerilmeler meydana gelir. Dolayısıyla Termal bariyer kaplamalarda kullanım ömrünü belirleyen en önemli unsurlardan biri termal şok dayanımıdır.

Bu çalışmanın amacı yüksek sıcaklık uygulamalarında sıkça kullanılan termal bariyer kaplamaların kullanım ömrünü direkt olarak belirleyen termal şok etkisinin incelenmesi ve bu etki sonucunda oluşan hasar mekanizmasına bir tanımlama yapmaktır. Bu amaç doğrultusunda YSZ (ZrO_2 -ağ.% 8 Y_2O_3) ve CSZ (ZrO_2 – ağ.% 2.5 Y_2O_3 – ağ.% 25 CeO_2) tozları plazma sprey yöntemi ile kaplanmış ve özel olarak tasarlanan termal şok test düzeneğinde termal şok deneyi yapılmıştır.

INVESTIGATION OF THERMAL SHOCK PROPERTIES OF THERMAL BARRIER COATINGS

SUMMARY

Keywords: Thermal barrier coatings, Thermal shock

Thermal barrier coatings are high temperature insulators that are applied onto metallic substrates to prevent the substrate from high temperature oxidations. TBC system occurs from two different layers as one metallic based and the other is ceramic. A TBC consists of a heat-resistant ceramic top coat and a metallic bond coat. The bond coat's main purpose is to attach the top coat to the substrate, but the bond coat also prevents or delays oxidation of the substrate. Unfortunately, a major life-limiting weakness of TBC's is oxidation of the bond coat itself; the other major problem is their susceptibility to damage by thermally-induced stresses.

Ceramics are fragile materials and typically their thermal conductivity coefficient generally is low. These characteristics make them sensitive against thermal stress which causes from temporary or constant heat transfer. When ceramic materials are submitted sudden thermal changes (thermal shock) significant stresses come into being on the material. Consequently, one of the most important elements that determines the life of the coating is the thermal shock resistance.

The aim of this thesis is to investigate the thermal shock effect which is directly determine the life of the thermal coatings often used in high temperature applications and to define the harm mechanism which occurs as a result of this effect. In this way YSZ (ZrO_2 - wt. 8% Y_2O_3) and CSZ (ZrO_2 - wt.% 2.5 Y_2O_3 - wt.%25 CeO_2) powders are plazma sprayed and tested in a thermal shock test mechanizm which is designed specially.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Teknolojinin mühendislik alanlarında hızla ilerlemesi sonucu, makina yapı elemanları ve malzemeleri devamlı artan kompleks talep profillerini karşılamak durumunda kalmaktadır. Malzemelerin üretiminde kullanılan hammadde rezervlerin azalması ve malzemelerin artan fiyat durumu, kullanımını önemli ölçüde sınırlamaktadır [1].

Günümüzde metal ve alaşımlarının, yüksek sıcaklık, korozyon, aşınma gibi ağırlaşan çalışma şartlarında arzu edilen özelliklerin sağlanamadığı durumlarda, metallerin korozyona, yüksek sıcaklık oksidasyonuna ve aşınmaya karşı dirençlerinin artırılması seramik kaplamalarla gerçekleştirilmektedir. Kullanım amacına göre bir ya da birden çok katmandan oluşan bu kaplamalar Termal bariyer kaplama (TBK) olarak adlandırılırlar.

Termal bariyer kaplama, 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 [2].

TBK'ların ısı direnci seramik üst tabaka ve metalik bağ tabakaya bağlıdır. Bağ tabakanın ana amacı, üst tabakayı altlığa yapıştırmaktır. Fakat aynı zamanda oksidasyonun altlığa ulaşmasını önler veya geciktirir. Fakat TBK'ın ömrü sadece oksidasyona bağlı değildir. Diğer ana problem seramik esaslı olan bu kaplamaların sıcaklık değişimi karşısında hassas olmalarıdır [3].

Seramikler, kırılğan ve düşük ısı iletkenlik katsayısına sahip malzemelerdir. Bu özellikler seramikleri, geçici ya da sürekli ısı transferinin sebep olduğu termal gerilmelere karşı hassas kılar. Seramik malzemeler, hızlı sıcaklık değişimlerine maruz bırakıldıklarında (termal şok), malzemedede önemli gerilmeler meydana gelir [4].

Dolayısıyla Termal bariyer kaplamalarda kullanım ömrünü belirleyen en önemli unsurlardan biri termal şok dayanımıdır.

Bu çalışmanın amacı yüksek sıcaklık uygulamalarında sıkça kullanılan termal bariyer kaplamaların kullanım ömrünü direkt olarak belirleyen termal şok etkisinin incelenmesi ve bu etki sonucunda oluşan hasar mekanizmasına bir tanımlama yapmaktır.

Bu amaç doğrultusunda ZrO_2 -ağ.% 8 Y_2O_3 ve CeO_2 tozları plazma spre yöntemi ile kaplanmış ve özel olarak tasarlanan termal şok test düzeneğinde termal şok deneyi yapılmıştır.

BÖLÜM 2. TERMAL BARIYER KAPLAMALAR (TBK)

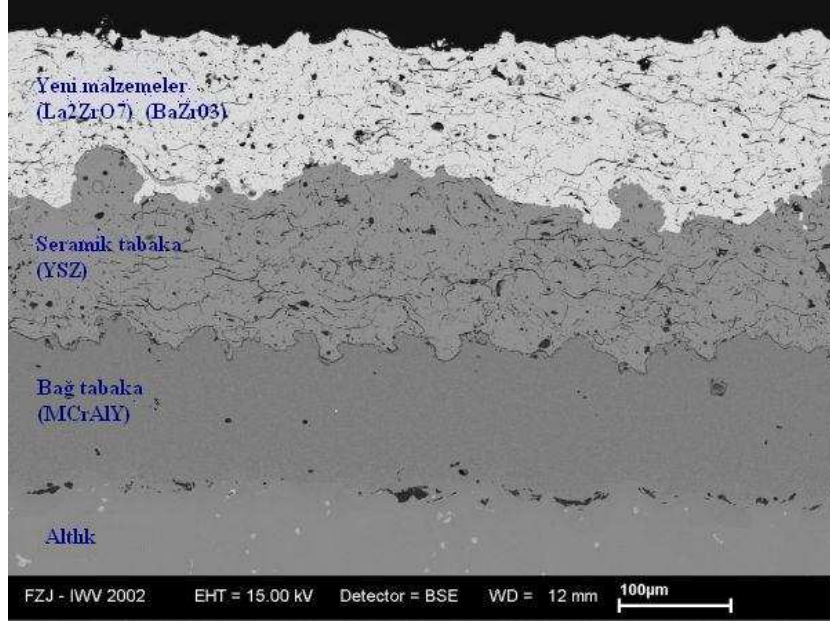
2.1. Termal Bariyer Kaplama Sistemi

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.

Seramik üst tabaka ise; genellikle termal bariyer kaplamalarının vazgeçilmez malzemesi olan ısı iletkenliği düşük, termal genleşme katsayısı nispeten yüksek, muhtelif ajanlarla (Örn. Y_2O_3 , CaO, MgO) kimyasal kararlılığı sağlanmış ZrO_2 (zirkonyum oksit)'tir [2].

Seramik üst tabaka olarak müllit, alüminyum oksit (Al_2O_3), seryum oksit (CeO_2), özellikle son zamanlarda kullanılmaya başlanan lantanyum zirkonat (La_2ZrO_7) gibi seramikler de tercih edilebilir. Ancak genel olarak TBK'larda yitriya ile stabilize edilmiş zirkonya ağırlık %8 Y_2O_3 - ZrO_2 (YSZ) kullanılır. Bunun nedeni yüksek termal kararlılık, düşük termal geçirgenlik, iyi kırılma tokluğu ve göreceli olarak yüksek termal genleşme katsayısına sahip olmasıdır [5]. Şekil 2.1'de örnek bir TBK mikro yapısı ve tabakaları görülmektedir.



Şekil 2.1. Örnek bir TBK mikro yapısı [6]

Termal bariyer amaçlı seramik kaplamalar, genellikle uzay roket nozulleri, uçak endüstrisinde (türbin paleleri, yanma odaları vb.), enerji santrallerinde ve otomotiv endüstrisinde (piston başları, subaplar vb.) malzeme yüzeylerinin sıcaklığa karşı korunması durumunda kullanılmaktadır.

Havacılıkta kullanılan gaz türbin motorlarındaki tipik TBK uygulamaları yanma odaları, yanma boruları, yakıt buharlaştırıcıları, nozül kılavuz kanatçık platformları gibi statik parçalar ve hava profilleridir. Bunlara bir örnek olarak Prait & Whitney aircraft 265 kaplama sistemi verilebilir. Bu sistem pale ve kanatçıklardan daha çok yanma odası ve diğer türbin parçalarında kullanılmaktadır [7].

2.2. Termal Bariyer Kaplamaların Tarihsel Gelişimi

TBK'lar ilkin 1970'li yılların ortasında gaz türbin motorlarının yanma odasında başarıyla kullanılmıştır. 1980'li yılların başında uçakların türbin motorlarının kanatlarına kaplama yapılması başlanılmıştır [8].

Günümüzde bu kaplamalarının önemi daha çok belirginleşmektedir, çünkü bu kaplamalar olmasaydı gaz türbin kanatları daha ağır malzemelerden oluşacaktı.

Uçakların ve gaz türbin kanatlarının kaplanması ilk olarak Frit emaye kaplamalar kullanılmıştır. Frit kaplama tekniği ilk defa NASA tarafından geliştirilmiştir. Daha sonra alev sprej tekniği geliştirilmiştir, bu yöntemle birlikte çeşitli metal ve seramik kompozisyonlarının karışımı kaplama olarak denenmiştir. TBK'lar için CaO, Al₂O₃, ZrO₂ denenmiştir. Altlık/tabana malzemesi olarak da Ni ve Mo denenmiştir. Bunların çıkışıyla daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı kaplamalar geliştirilmeye başlanılmıştır. Al₂O₃'ün termal iletkenliğinin diğer bileşenlerle olan uyumsuzluğu bu alanda gelişimini önlemiştir. Bu uyumsuzluk, kaplama içinde basma ve çekme gerilmeleri oluşturması sonucu kaplama ömrünü kısaltmaktadır.

ZrO₂ ise sıcaklığa bağlı faz değişiminin önlemesi için stabil kübik yapıda uygulanarak çözümlenmiştir. ZrO-MgO kaplamalar için 950°C pratik kullanım sıcaklığı olarak belirlenmiştir. 1970'lerin başında plazma sprej tekniği sayesinde TBK'ın gelişimi ile NASA tarafından iki katmanlı kaplama yapılarak önemli bir adım atılmıştır.

Bu alanda düşük ısı iletkenlik katsayısına sahip yitrium oksit stabilize zirkonyum oksit (YSZ) üzerine kurulu termal bariyer kaplamalar önemli bir gelişim göstermiştir. Bu seramik kaplamanın altlık malzemeye doğrudan uygulanmasının termal genişleme uyumsuzluğu doğurmasından dolayı, termal iletkenlik katsayısı kaplama malzemesiyle uyumlu olan bir bağ kaplama uygulaması geliştirilmiştir. Bu katman ise kısaca MCrAlY (M: Co, Fe, Ni) diye genelleştirilmiştir.

Termal bariyer kaplama uygulaması kısaca şöyle özetlenebilir; önce Y₂O₃ stabilize ZrO₂ kullanılmasından sonraki ikinci adım oksidasyon direnci yüksek, termal genişleme katsayısı uyumlu ve seramik kaplama ile altlık malzeme arasında koordinasyonu kuran bir kaplama (MCrAlY) olmasıdır. Finalde ise bu kaplamalar üzerinde çalışmak ve termal gerilme uyumsuzluklarını minimuma indirecek alaşım geliştirmektir. Bunun sonucunda ZrO₂-Y₂O₃ / MCrAlY meydana gelen TBK sistemi geliştirilmiştir[8].

Bununla birlikte çeşitli kompozisyon varyantları denendi. Bu amaç çerçevesinde %12–20 arasında farklı yüzdelerde Y_2O_3 tamamen stabilize kübik yapıya ilave edilmiş, Sonuç olarak Y_2O_3 miktarının 8%'e indirmenin en iyi sonucu verildiği gözlemlenmiştir.

EB-PVD tekniği ise ilk defa Pratt ve Whitney tarafında 1970'li yıllarda $ZrO-Y_2O_3$ kaplanmasıyla başlanmış olup bu alanda yenileştirmeler hala devam etmektedir [8].

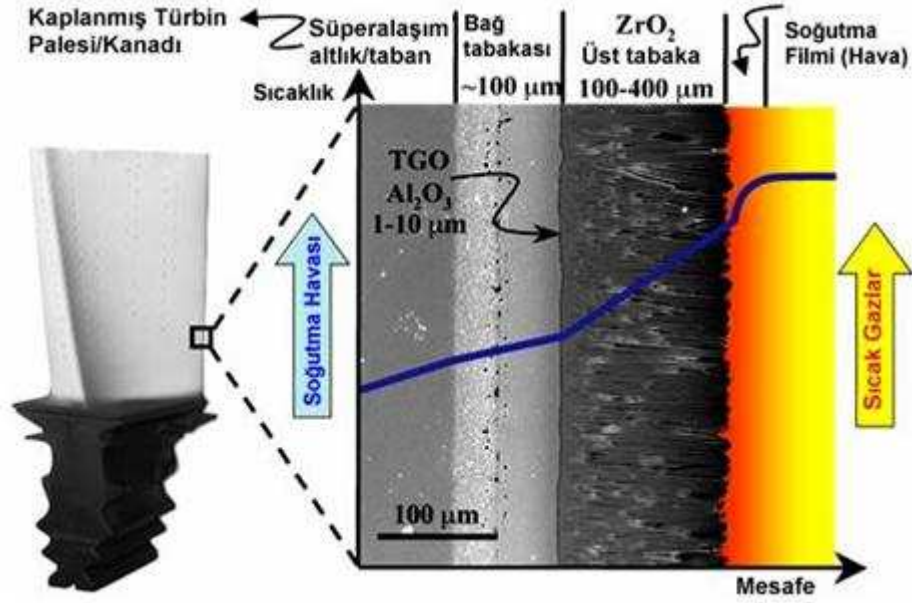
Günümüzde ise TBK'ların kullanılmasında genellikle iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlar plazma sprej yöntemi ve elektron ışını ile fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) teknikleridir. Atmosferik plazma sprej TBK üretiminde EB-PVD 'ye göre daha düşük termal çevrim dayanımı sağlar. Fakat uygun maliyetli birikim miktarı, yüksek birikim oranı ve verimi APS tekniğinin oturmuş yaygın bir teknik haline gelmesini sağlamıştır [5].

2.3. Gaz Türbinlerinde Kullanılan Termal Bariyer Kaplamalar

Y_2O_3 stabilize ZrO_2 'ten (YSZ'den) yapılan termal bariyer kaplama (TBC) seramik üst kaplamalar 30 yıldan fazladır gaz türbini motor uygulamalarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. YSZ istenilen performansını özelliklerinin kombinasyonundan alır ki bunlar düşük termal iletkenlik, yüksek termal genişleme katsayısı ve göreceli yüksek sıcaklıklarda faz kararlılığıdır. Geliştirilmiş performansın ve artırılmış dayanıklılığın ileri motor gereksinimleriyle, daha yüksek işletme sıcaklıklarına izin veren yeni nesil termal bariyer kaplamalara gereksinim duyulmuştur.

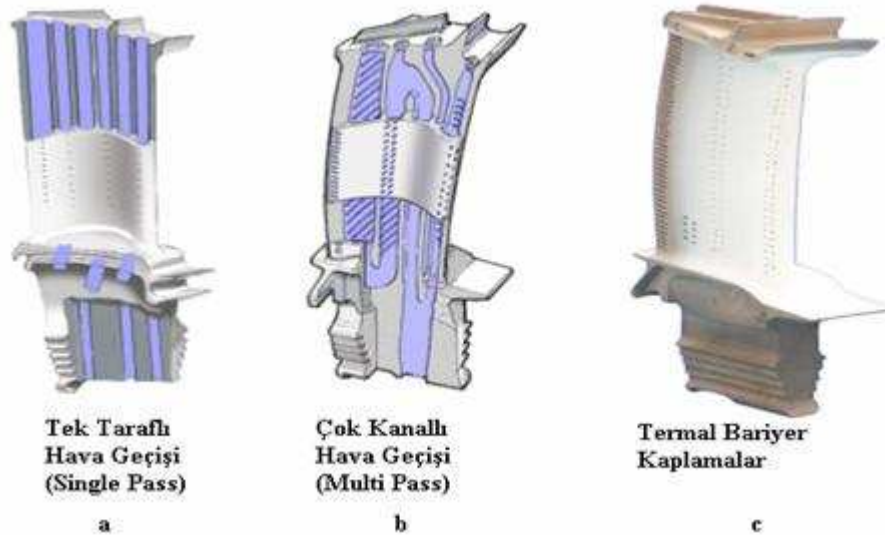
Bu maksatla yapılan çalışmalarda ana amaçlar şunlar olmuştur:

- Potansiyel düşük iletkenlik seramik TBK adaylarını tespit etmek,
- Termal iletkenliklerini analiz etmek ve ölçmek,
- Sıcak korozyon davranışlarını belirlemek,
- Termal bariyer kaplamaların termomekanik performanslarını değerlendirmek,
- Hata mekanizmalarını belirlemek [9].



Şekil 2.2. Bir gaz türbin kanatçığı ve üzerine uygulanmış termal bariyer kaplama kesiti [10]

Gaz türbin motorlarının gelişiminde çeşitli soğutma sisteminden yararlanılmıştır. İlk olarak hava akışının türbin kanadı içindeki kanallardan geçerek soğutulması (Şekil.2.2.a) ile daha sonrasında çok sayıda kanal içinde hava geçişi ile birlikte dıştan film soğutması ile bunu takiben ise çok kanallı geçiş sistemleri ve son olarak da termal bariyer kaplama sistemleri ile türbin kanadı soğutulmaya çalışılmıştır [11].



Şekil 2.3. Türbin kanadı soğutma sistemleri [11]

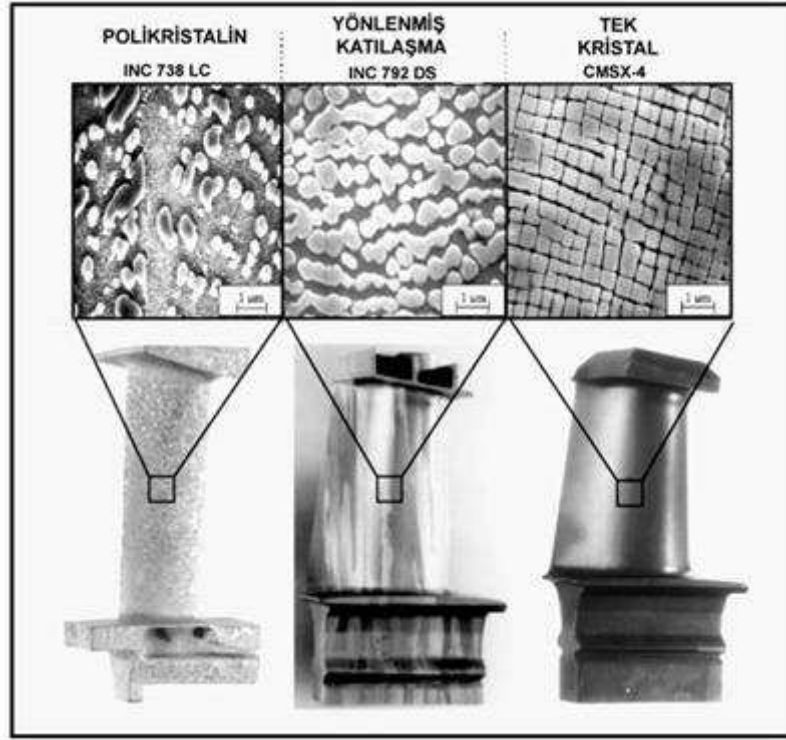
Bu tür film soğutma sistemlerin çalışma prensibi kanat yüzeyi ile sıcak gazlar arasında tampon görevi yaparak hava akışı vasıtasıyla soğutucu etkiyi oluşturmaktadır. Bu sayede ısı yükü ve metal sıcaklığında düşme sağlanmaktadır.

Film soğutma sisteminin katkısını artırmak için çok küçük boyutlu (çap: 0,2–0,5 mm) boşluk kanalları oluşturulmuştur. Bu sayede konveksiyon (iletim) yoluyla ve film soğutma tekniği ile ısının dağılması sağlanmıştır. Bu kanalcıkların bir kaçının dahi kapanması durumunda hava akışı düşmekte ve sisteme zarar verici etki meydana gelmektedir. Bu nedenle türbin kanadının üzerine kaplama yapılması durumunda havalandırma boşluk kanalı boyut dağılımı önemli bir faktör oluşturmakta ve üzerinde hassasiyetle durulması gereken bir konudur. Kaplama yöntemine bağlı olarak boşluk boyut ve sayısı azalmakta ve dolayısıyla da hava soğutma sistem verimliliğinde de aksamalar meydana gelebilmektedir [11].

2.4. Termal Bariyer Kaplamaların İşlevi

Günümüzde özellikle modern hava motorlarında çalışma verimini artırmak için işlem sıcaklığını artıracak uygulamaların araştırılması devam edilmektedir. Düşük emisyon ve yüksek verimlilik için yanma odasının yüksek sıcaklıklarda olması beklenmektedir. Ayrıca türbin giriş sıcaklığının artışı yakıt ekonomisine de katkı sağlamaktadır.

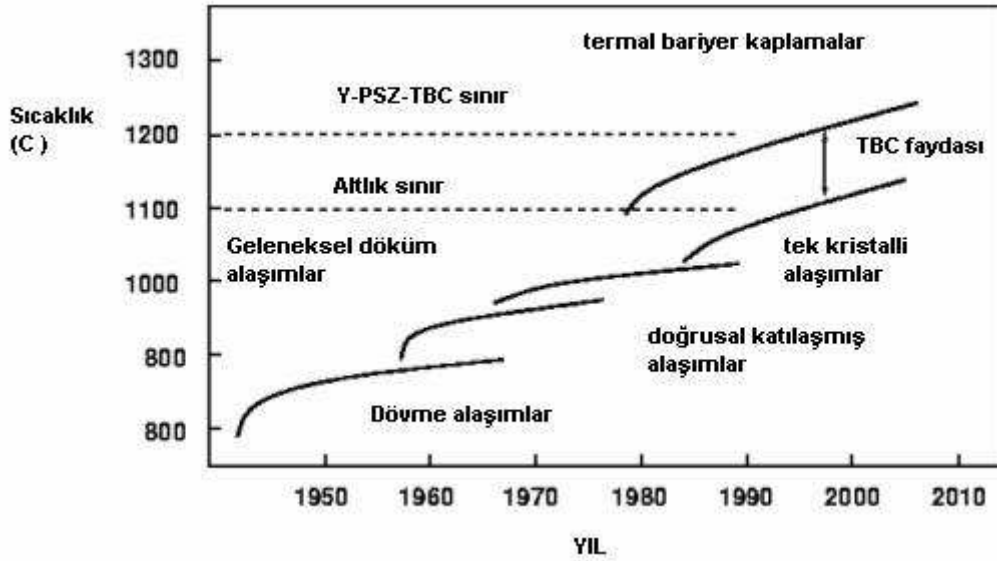
Gaz türbinlerinde verim maksimum sıcaklığa bağlı olarak türbin rotorlarının sürekli çalışması ile sağlanır. Türbinlerde sınırlamalar türbin bileşenin büyük oranda mekanik özellikleri ve kısımda sürünme direncine bağlı olmaktadır. Süper alaşımlarının kompozisyonların gelişmesi, yönlü katılaştırılmış türbin kanatları ve tek kristal kanatlar (Şekil 2.4.), türbin bileşenlerinin sınırlarını genişletmişlerdir [12].



Şekil 2.4. Alaşım kompozisyonlarının gelişimi ile kanat malzemelerinin iç yapılarının değişimi [2]

Tümüyle seramik esaslı türbin bileşenleri geliştirilmiş olmasına rağmen termal şok, gevreklik ve kırılabilirlikleri nedeni ile zor kullanım şartlarında avantaj sağlamamışlardır. Yine de türbin kanadı üzerine ince bir seramik tabakası uygulamasıyla motor gazlarının yanma sıcaklığı, türbin metalinin sıcaklığı artmadan, 50–200°C arasında artırılmaktadır. Bu durumda motorun verimliliği % 6–12 arası artırılabilir. Bu durumda bir motordan yılda 250.000\$ gibi tasarruf yapılabilir [12].

Ayrıca gelişen teknoloji ile birlikte artan çalışma sıcaklıkları altlık malzemelerinin erime sıcaklıklarına yaklaşmaktadır. Termal bariyer kaplamaların gelişimi ile bu sorun önlenmeye çalışılmaktadır. Bu sayede çalışma sıcaklığı ile parça sıcaklığı arasındaki fark artmakta, bu durum gerek maliyet açısından gerekse oksidasyon, sürenme, korozyon gibi özelliklerin iyileştirilmesi bakımından avantaj sağlamaktadır [12].



Şekil 2.5. Termal bariyer kaplamaların tarihsel gelişimi [13]

Termal bariyer kaplamalar:

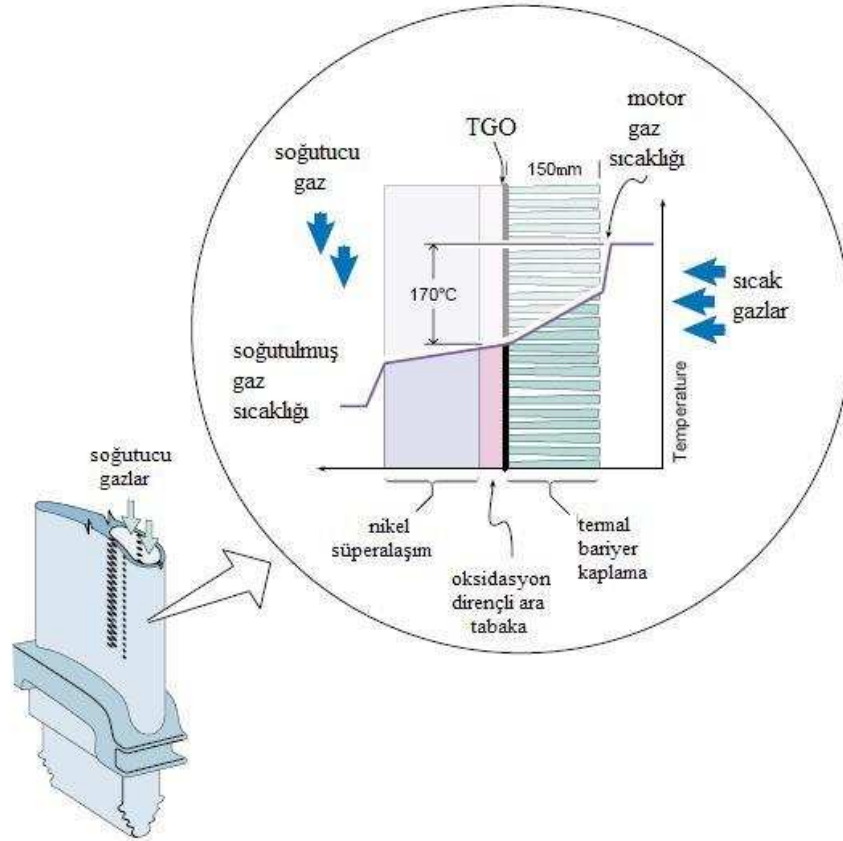
- 0.25 mm kalınlığında bağlayıcı kaplama (genellikle MCrAlY veya Pt-Aluminit), ara kaplama (Al_2O_3 -alümina),
- 7-8 Y_2O_3 ile stabilize edilmiş 0.13 mm kalınlığında seramik tabaka'dan oluşurlar.

Bu kaplamalar motordaki sıcak gazlarla metal parçalar arasında bir bariyer oluştururlar. Seramik tabaka ise yalıtım sağlar ve aşağıdaki faydaları sağlar:

- Motor performansını artırır (motorlarda sıkıştırma oranının artırılmasına imkan sağlarlar)
- Düşük parça sıcaklıkları (böylece yüksek sıcaklık uygulamalarında yetersiz kalmazlar),
- Daha az soğutma hava ihtiyacı,
- Termal süreksizliklerin modernizasyonu

Bu öğeler performans, dayanıklılık ve parça ömrünü artırır. Mevcut termal bariyer kaplamalar normal şartlar altında metal sıcaklıklarını 50 ile 80 °C arasında düşürürken sıcak noktalarda bu düşüş 140 °C 'ye çıkar [14].

Sonuç olarak gelişen kaplama teknolojisine ek olarak soğutma kanallı türbin kanatlarının üretilmesi ve kanatlar üzerinde yapılan aerodinamik çalışmalar neticesinde altlık ile sıcak gaz yüzeyi arasında 100–300 °C bir azalma sağlanmıştır.



Şekil 2.6. Soğutma kanallı bir türbin kanatçığı kesiti [15]

2.5. Termal Bariyer Kaplamaların Üretim Yöntemleri

Termal bariyer kaplamaların üretiminde çeşitli teknikler uygulanmaktadır. Bunlar Plazma sprey (PS=Plasma Spraying), Elektron ışın Fiziksel buhar biriktirme (EBPVD=Electron Beam Physical Vapour Deposition), Yüksek hızlı oksijen yakıt (HVOF=High Velocity Oxygen Fuel) ve yüksek sıklıkta detonasyon (HFPD=High Frequency Pulse Detonation) yöntemleridir. Fakat günümüzde ilk 2 teknik en yaygın oranda kullanılmaktadır [5].

2 ana plazma sprej tipi vardır; Atmosferik plazma sprej (APS) ve vakum plazma sprej (VPS) APS daha çok seramik kaplamalarda VPS ise metalik bağ tabaka üretiminde kullanılır. Plazma alev sıcaklığı ve hızı $1,5 \times 10^4$ K' e erişebilir. Plazma sprej işlemi sırasında seramik veya metalik partiküller plazma alevinin içine enjekte edilerek hızlandırılır ve erimiş partiküllerin altlık yüzeyinde birikmesi sonucu lamelli bir yapı oluşur. APS ile yapılan seramik kaplamalar genellikle poroziteli ve mikro çatlaklı olurken VPS ile yapılan bağ tabaka hayli yoğundur.

Seramik kaplamalar için porozlu yapı yoğun yapıya göre daha fazla gerilme toleransı sağlar ve bu sayede termal şok dayanımı daha iyi olur. YSZ termal bariyer kaplamalar yüksek termal çevrim ömrü adına % 15 oranında poroziteli üretilirler.

TBC kaplama kalitesine etki eden birçok parametre vardır; Toz enjekte şekli, plazma tabancasının gücü, kaplama mesafesi, plazma gazı, gaz akışı oranı, toz besleme oranı, toz özellikleri (boyut, yoğunluk, şekil) altlık tokluğu.

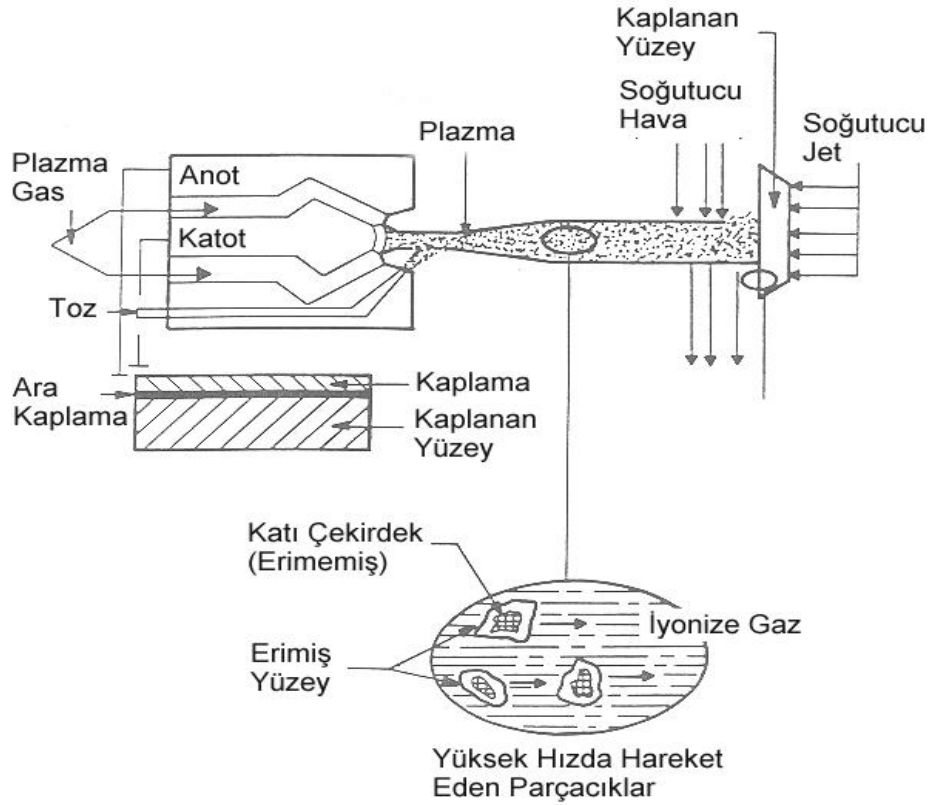
Atmosferik plazma sprej TBK üretiminde EB-PVD 'ye göre daha düşük termal çevrim dayanımı sağlar. Fakat uygun maliyetli birikim miktarı, yüksek birikim oranı ve verimi APS tekniğinin oturmuş yaygın bir teknik haline gelmesini sağlamıştır [5].

2.5.1. Plazma sprej yöntemi

Plazma püskürtme kaplama; metallerin çeşitli tozlarla kaplanarak aşınmaya, oksitlenmeye, korozyona ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılan bir ısı püskürtme yöntemidir [16].

Yöntem; bir tabakanın kuvvetlendirilmiş yüzey özellikleri ile bir ana metalin farklı nitelikli bir tabaka ile kombinasyonuna imkân sağlar. Endüstride kullanılan plazma püskürtme yardımıyla, aşınma, ısınma veya korozyon ile bozulmuş bölgelerin kaplanmasıyla onarımı da mümkündür [17].

Proses, iyonize olmuş bir gaz içinde ergimiş olan malzemenin kaplanacak yüzeye çok hızlı bir şekilde püskürtülmesi şeklinde uygulanmaktadır (Şekil 2.7).



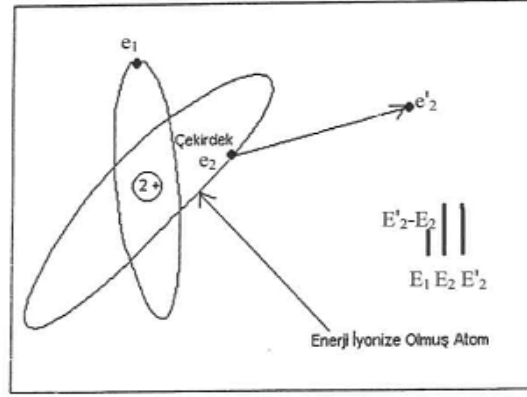
Şekil 2.7. Plazma sprey sisteminin şematik resmi [18]

2.5.1.1. Plazma oluşumu

Plazma halini iyi bir şekilde anlayabilmek için gaz metali teorisi veya bir başka deyişle plazmayı oluşturan gazları meydana getiren atom ve moleküller incelenmelidir.

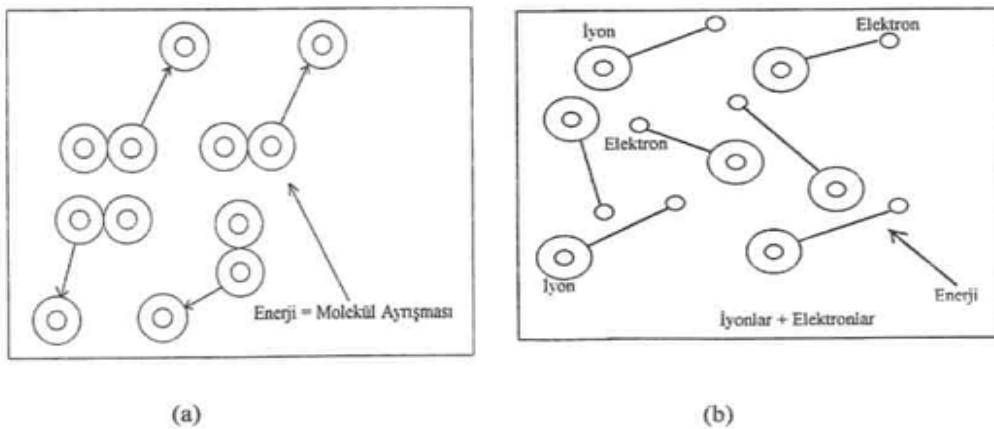
Şekil 2.8’de nötr bir atom şematik olarak gösterilmiştir. Burada da görülebileceği gibi atom, çekirdek etrafında dönen E_1 ve E_2 enerjili, pozitif elektrik yüklü iki elektrona (e_1 ve e_2) sahiptir. Sistemdeki pozitif ve negatif elektrik yükleri eşit olduğundan atom nötr haldedir. Bu durumdaki atoma dışarıdan mekanik, ısı, ışın, manyetik veya elektrik enerjisi şeklinde yeterli bir enerji uygulanırsa; yüksek enerjili e_2 elektronu yörüngesinin dışına atılacak yani daha uzaktaki bir yörüngeye sıçrayacaktır [1].

Bu durumdaki elektronun enerjisi E_1 ile gösterilir. Bu işlem için gerekli enerji ise, o atomun "İyonizasyon enerjisi" olarak bilinir. Proses esnasında açığa çıkan ve $E_1 = E_2 - E_2$ eşitliği ile verilen enerji ise kinetik enerji veya elektromanyetik radyasyon şeklinde dağıtılacaktır.



Şekil 2.8. Nötr bir atomun şematik gösterilişi [1]

Ar ve He gibi tek atomlu gazların plazma oluşturma mekanizmasını açıklayan bu model, iki veya daha fazla nötr atoma sahip gazlara da (N_2 ve H_2) uygulanabilir. N_2 ve H_2 gibi diatomik gazlarda, İki nötr atomun birleşmesiyle oluşmuş moleküller mevcuttur. Böyle bir sisteme dışarıdan yeterli bir enerji uygulandığında, molekül bağı parçalanır ve ayrışan atomlar birbirlerinden uzaklaşır. Bu olaya "molekül ayrışması (dissosasyon)" adı verilir. Şekil 2.9.a'da şematik olarak gösterilen dissosasyon olayından sonra, daha önce bahsedilen iyonizasyon olayı gerçekleşir ve sonuçta plazma oluşturulur. Bu durum Şekil 2.9.b'de verilmiştir [1].

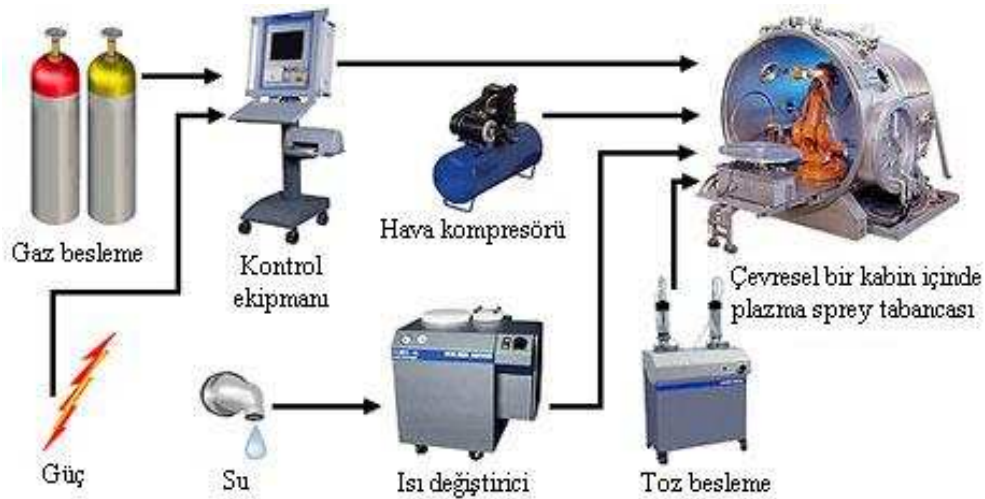


Şekil 2.9. Diatomik gazlarda a) Dissosasyon ve b) İyonizasyon prosesleriyle gerçekleşen plazma oluşum mekanizması [1]

Plazmanın iki önemli avantajı vardır: Birincisi oldukça yüksek sıcaklık, ikincisi maddelere daha iyi ısı transferi sağlamasıdır. Isıtıcı ortam ile ısıtılan malzeme arasındaki sıcaklık farkı ne kadar yüksek ise ısıtma hızı da o derece yüksek olmaktadır. Plazma için gerekli enerjiyi gaz kütlesine mekanik, ısı, ışın, magnetik ve elektrik enerjisi şeklinde vermek mümkündür. En yaygın kullanım ve önemli olan yöntem elektrik enerjisi ile plazma elde edilmesi yöntemidir [1].

2.5.1.2. Plazma sprej kaplama sistemi

Plazma sprej yöntemi ile kaplama işleminin gerçekleştirildiği sistem başlıca; güç ünitesi, gaz besleme ünitesi, toz besleme ünitesi, soğutma sistemi, püskürtme tabancası ve kontrol ünitesinden meydana gelmektedir. (Şekil 2.10)



Şekil 2.10. Tipik bir plazma sprej sistemi [19]

Plazma püskürtme yönteminde, DC olarak ark, nozul ile elektrot arasında oluşur. Soy gaz (genellikle argon) veya soy gaz karışımları ile gücü arttırmak için az miktarda ilave edilen hidrojen gazı, plazma jeneratörünün ark bölgesine gönderilir ve elektrik arkı ile ısıtılır. Gaz karışımı, yaklaşık olarak 8000°C ye kadar ısınarak iyonize hale gelir. Böylece, yüksek sıcaklık plazma huzmesi tabancasının nozulundan çıkar. Bu sistemde, seramik tozları plazma alevine, taşıyıcı gaz yardımıyla süspanse halinde beslenir. Yüksek sıcaklığın etkisiyle eriyen tozlar, kaplama yapılacak yüzeye hızla çarparak katılır [20].

İlk zamanlar kullanılan plazma püskürtme sisteminin gücü 40 KW iken daha sonra 80,120 ve 220 KW'lık güç üniteleri kullanılmaya başlanmıştır. 80 KW'lık güce sahip olan konvansiyonel sistemler yerini daha verimli ve güçlü sistemlere bırakmışlardır. Güç ünitesinin kaplama özelliklerine olan etkisi, katottan yayılan serbest elektronların hızının, anot ile olan potansiyel farkına bağlılığından dolayıdır.

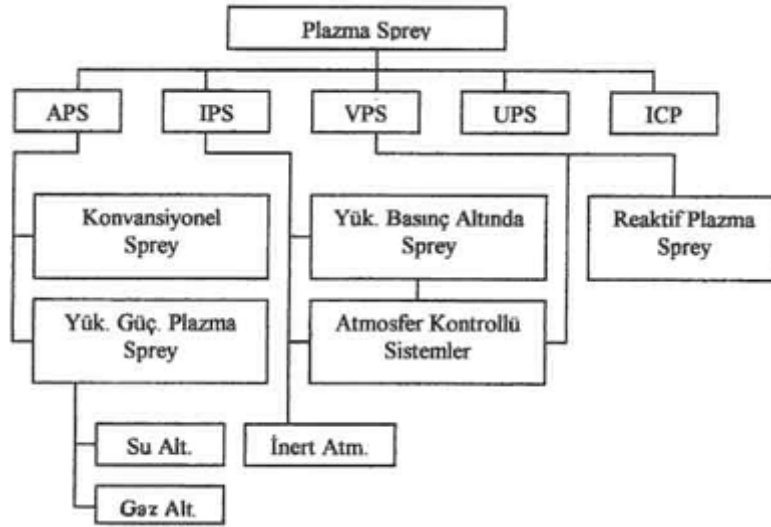
Plazma oluşturmak amacıyla yaygın olarak kullanılan gazlar tek atomlu Ar ve He ile iki atomlu N_2 ve H_2 'dir. Plazma oluşturucu olarak hangi gazın seçileceği, plazma alevi için arzulanan sıcaklık ve hız değerleri ile kaplama malzemesi ve ana malzemenin kararlılıklarına bağlıdır.

Plazma gazları tek tek kullanılabilirler gibi belli oranlarda karışımlar halinde de kullanılırlar. Burada amaç, plazma alevinin entalpisini ve hızını arttırmaktır. Ar+ H_2 ve Ar+ N_2 sistemleri, yaygın kullanılan gaz karışımlarıdır [20]

Plazma alevinin yüksek sıcaklıkları nedeniyle, refrakter metaller, oksitler, karbürler, nitrürler, borürler, silisitler, düşük ergime noktalı alaşımlar ile seramikler veya plastiklerin karışımları gibi bütün metalik ve metalik olmayan malzemeler kaplama malzemesi olarak kullanılabilir.

2.5.1.3. Plazma spreynin sınıflandırılması

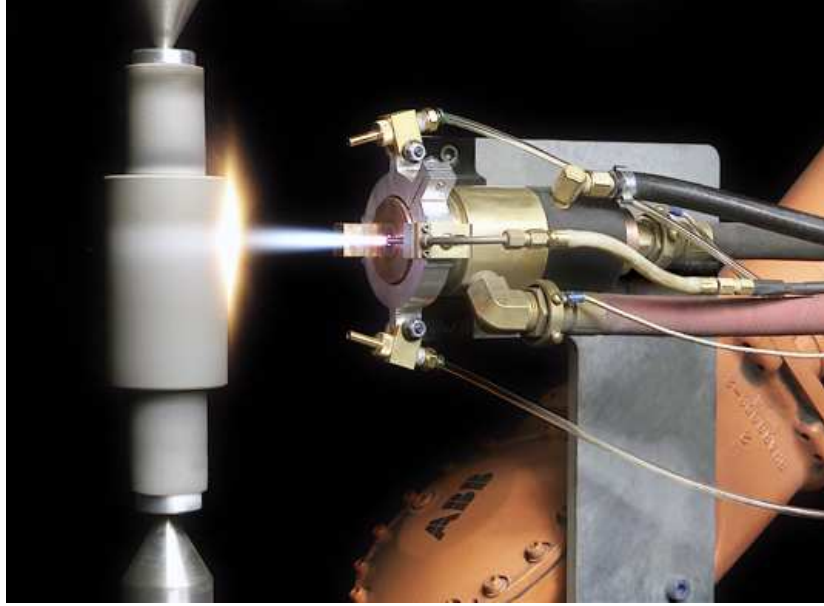
Plazma spreynin türleri genellikle benzer esaslara dayanmaktadır. Bu sınıflandırma atmosfer şartlarına (hava, inert gaz, vakum, su) plazma üflecinin dizaynına ve kullanılan plazma parametrelerine bağlıdır. Şekil 2.11'de plazma spreynin sınıflandırılması verilmiştir. Yaygın kullanımı olan "Atmosferik Plazma Sprey", (APS), " Vakum Altında Plazma Sprey", (VPS), ve "Inert Gaz Atmosferi Altında", (IPS), yapılan kaplama yöntemleridir. Günümüzde "Su Altında Plazma Sprey" (UPS) ve "İndüktif Plazma Sprey" (ICP) yöntemleri üzerindeki araştırmalar halen devam etmektedir [1].



Şekil 2.11. Plazma püskürtme yönteminin sınıflandırılması [1]

Metal ve seramik yüzeylerin kaplanmasında en yaygın ve endüstriyel çapta kullanılan yöntem "Atmosferik Plazma Sprey" yöntemidir. Bu yöntemde sprej işlemi havada gerçekleşir ve sprej partikülleri plazma üfleçinden çıkıp kaplanacak malzemeye ulaşınca kadar çevre atmosferi ile; her şeyden önce havanın oksijeni ile reaksiyona girer.

Bu yöntemde plazma üfleci su soğutmalı bakır anot ve volframdan yapılmış katottan meydana gelmektedir. Anot ile katot arasında potansiyel farkından dolayı elektrik arkı oluşmaktadır. Üflecin 1 cm uzağında sıcaklık 6000–12000°C ye kadar çıkmaktadır. Fakat üflecin 3 cm uzağında ise bu sıcaklık 3000°C ye düşmektedir. Bu yüksek sıcaklıklar üfleç içindeki gazın çok büyük hacim artışına neden olmaktadır. Hacim artışı ile genişleyen gaz hızla üflecin ucundan dışarı çıkmaktadır. Gazın hızı bileşimine ve çalışma parametrelerine bağlı olarak 200–700 m/sn arasında değişmektedir. Sprej partiküllerinin hızlandırılması, plazma gazlarının debisi ve hacimsel genişmesi ile gerçekleşmektedir. Düşük yoğunluğa sahip malzeme partikülleri daha yüksek hızlara erişmektedir. Partikül hızının yüksek olması ergimenin tam olmamasına neden olabilmektedir. Daha uzun ergime zamanı ise partikül hızlarının düşmesine neden olmaktadır. Partikül hızının yüksek olmasıyla, yüksek bağlanma mukavemetine sahip yoğun kaplama elde edilmektedir [1]. Şekil 2.12 de plazma sprej yöntemi ile yapılan bir kaplama işlemi görülmektedir.

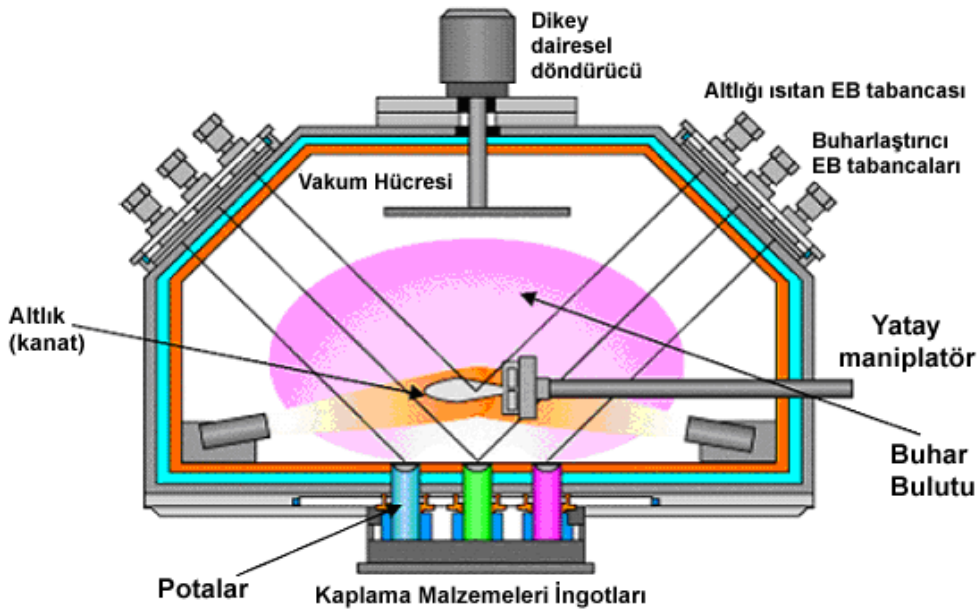


Şekil 2.12. Plazma sprej yöntemi ile yapılan bir kaplama işlemi [21]

2.5.2. EB-PVD yöntemi

EB-PVD gaz türbin motor parçalarına seramik termal bariyer kaplaması uygulamak amacıyla kullanılan, kaplanacak malzemenin ergitilmesi, vakum altında buharlaştırılması ve iş parçasının üzerine biriktirilmesi ile gerçekleştirilen bir kaplama tekniğidir. Diğer yöntemlerle üretilen kaplamalarla karşılaştırıldığında EB-PVD kaplamalarının yüksek dayanıklılığı sebebiyle TBK'ları için tercih edilen bir biriktirme prosesidir. EB-PVD güçlü mekanik bağ, uniform mikroyapı ve iyi bir biriktirme hızı ile çok yönlü bir kaplama prosesi olarak ilgi çekmektedir. Bu yöntemde üretilen kaplamalar termal şoklara ve mekanik gerilmelere çok iyi dayanım sağlayan kolonsal mikroyapı gösterirler [7].

EB-PVD prosesi, vakum pompası, yatay döndürücü, buharlaştırılan ingotun bulunduğu su soğutmalı pota, elektron ışın tabancası ve kaplanacak iş parçasından meydana gelmektedir. Elektron tabancası pota içerisinde yer alan malzeme yüzeyinden madde buharlaştırır ve yatay olarak dönen altlık üzerine yoğunlaştırılarak kaplama yapılmış olur. Şekil 2.13' de bir EB-PVD prosesinin şematik gösterimi verilmektedir [22].



Şekil 2.13. Bir EB-PVD prosesi [22]

EB-PVD kaplamalarını inceleyecek olursak bu kaplamalar gerilme toleransı göstermekte olup dış yüzeyi oldukça düzgündür. EB-PVD kaplamaların yüksek sıcaklık oksidasyonuna ve gerilme toleransından dolayı uçustaki çalışma koşullarına dayanımı oldukça yüksektir.

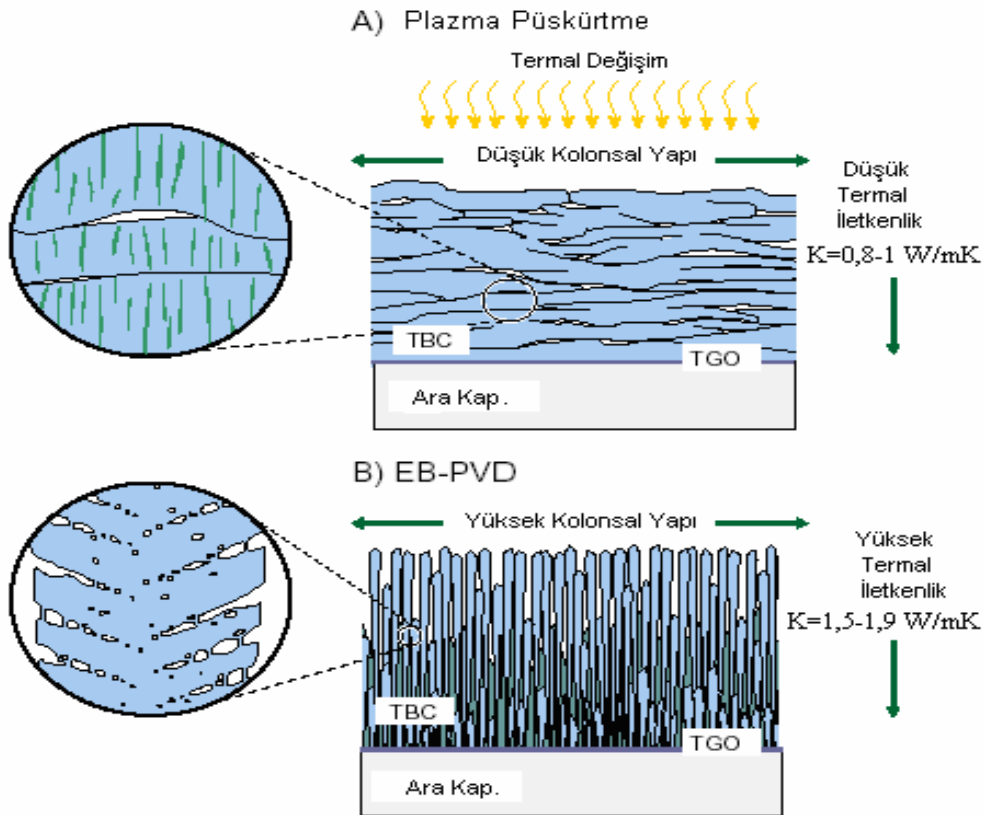
EB-PVD kaplamalarının kolonsal mikroyapısı termal şoklara ve mekanik genlemelere karşı göze çarpan bir direnç sağlar. Bu da türbin kanatlarının yüksek basınç ve yüksek sıcaklıkta kullanımına imkan verir. Plazma spreycaplamalar laminer mikroyapı gösterir. Bu da TBK'nın yaşam ömrünü etkileyen ve yüzeye paralel çatlaklara neden olur.

Buna rağmen bu tabakaların ufalanma (spallation) dayanımı EB-PVD ile üretilen termal bariyer kaplama tabakalarından daha düşüktür. Bu sebeple EB-PVD kaplamalarının uçak parçaları için daha uygun olduğu kabul edilmiştir. Tablo 2.1'de EB-PVD ile plazma spreyle üretilmiş kaplamaların karşılaştırılması verilmektedir [7].

Tablo 2.1. EB-PVD ile plazma spreyle üretilmiş kaplamaların karşılaştırılması [23]

ÖZELLİKLER	EB-PVD	Atmosferik plazma sprej (APS)
Termal İletkenlik (W/m-K)	1.5-2	0.8-0.9
Yüzey Pürüzlülüğü (μm)	1.0	10.0
Yapışma/Adhezyon Mukavemeti (Mpa)	400	20-40
Elastik Modülü (Gpa)	90	200
Erozyon Hızı (relatif)	1	7
TBK ömrü-termal çevrim testi (relatif)	5	1
Mikroyapı	Kolonsal	Lamelli/Katmanlı

Şekil 2.14.'de de gösterildiği gibi Plazma Sprej ile üretilen kaplamalar oda sıcaklığında 0.8 –1.0 W/Mk termal iletkenliğe sahiptir. Bu değerler termal iletkenliği 1.5–1.9 W/Mk olan EB-PVD kaplamalardan oldukça düşük olmakta ve APS kaplamalar çok daha üstün bir termal koruma sağlamaktadır [7].



Şekil 2.14. a) APS b)EB-PVD ile üretilmiş kaplamanın mikroyapısı ve termal iletkenlik değerleri [23]

Gaz türbin uygulamalarında gün geçtikçe kullanımı artan EB-PVD ile üretilmiş kaplamaların en büyük dezavantajı tekniğin yüksek “know-how” (teknolojik bilgi ihtiyacının) olması ve maliyetinin yüksekliğidir.

2.6. Termal Bariyer Kaplama Malzemeleri

Düşük bir ısı iletkenliğe sahip kaplamalardan elde edilecek faydalar açıktır. Belirli bir kaplama kalınlığı için daha geniş bir sıcaklık farkı sağlar ya da belirli bir sıcaklık farkı için daha ince kaplamaların kullanımına izin verirler. Bağ kaplama ve üst kaplamanın, dönen bir kanatçığa iletilen merkezkaç yükleri arttırdığı göz önünde bulundurulduğunda ikinci özelliğin önemi daha çarpıcı hale gelmektedir. Şöyle ki; 125 µm kalınlığındaki bir kaplama dönen bir kanatçığa yaklaşık %10'luk bir gerilme eklemektedir [24].

Bu tür uygulamalarda termal bariyer kaplamalar kendi yüklerini mekanik olarak taşıyacak yeterli kapasiteye sahip olmadıklarından, kaplamanın ilave yükü süper alaşım altlık tarafından taşınır ve bu da makul gerilme seviyelerinin sağlanabilmesi için daha yüksek yapısal ağırlık anlamına gelmektedir. Dahası, belirli şartlar altında daha düşük ısı iletkenlik daha düşük metal yüzeyi sıcaklığı sağlar. Hücum kenarı sıcaklık profili hesaplamaları, termal bariyer kaplamanın ısı iletkenliği azaldığında ilave bir sıcaklık düşüşü olduğunu göstermektedir. Dikkate değer bir şekilde seramiğin dış yüzey sıcaklığı, azalan ısı iletkenliğe bağlı olarak artmaktadır. Çünkü ısı akışı sabit kalmaktadır. Artan yüzey sıcaklığı seramiğin yüksek sıcaklık kararlılığını olumsuz yönde etkiler veya sinterlenmeyi artırarak kaplamanın ısı iletkenliğini artırır.

Sonuç olarak bir termal bariyer kaplama sisteminde üst kaplama ve bağ kaplama olarak kullanılacak malzeme seçimi oldukça önem kazanmaktadır [24].

TBK'larda kullanılan kaplama malzemeleri genelde seramik esastır ve toz formdadır. Biriktirmek istediğimiz seramik tozlar, TBK'larda istenilen özellikleri sağlamak zorundadır. Bu gereksinimler;

- Yüksek ergime sıcaklığı,
- Oda sıcaklığı ve işlem sıcaklığı arasında faz dönüşümlerinin olmaması,
- Düşük termal iletkenlik,
- Kimyasal inertlik,
- Altlık malzemesi ile termal genleşme uyumu,
- Altlığa iyi yapışma özelliği,
- Gözenekli mikroyapının düşük sinterleşme hızı.

Yukarıda sayılan bu gereksinimler TBK malzemelerini sınırlandırmaktadır. Bu gereksinimleri sağlayan birkaç tane TBK malzemesi mevcuttur. Bu malzemeler ile yapılan kaplamalar, kaplama parametrelerinin de uygun seçilmesi ile optimum seviyede gerçekleşmektedir. Tablo 2.2’de belli başlı TBK malzemeleri ve çeşitli özellikleri verilmektedir [25].

Tablo 2.2. TBK malzemeleri ve çeşitli özellikleri [25]

Malzemeler	Özellikler
ZrO ₂	$T_m = 2973 \text{ K}$ $D_{th} = 0.43 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $\lambda = 2.17 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $E = 21 \text{ GPa (1373 K)}$ $\alpha = 15.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $\nu = 0.25$
3YSZ	$T_m = 2973 \text{ K}$ $D_{th} = 0.58 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $\lambda = 2.12 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $C_p = 0.64 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $\alpha = 11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ (293-1273 K)}$
8YSZ (plazma püskürtülmüş)	$E = 40 \text{ GPa (293 K)}$ $\alpha = 10.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ (293-1273 K)}$ $\nu = 0.22$
18YSZ	$\alpha = 10.53 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ (1273 K)}$
5 wt% CaO+ZrO ₂	$T_{softening} = 2558 \text{ K}$ $E = 149.3 \text{ GPa (293 K)}$ $\alpha = 9.91 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $\nu = 0.28$

Tablo 2.2 (Devamı). TBK malzemeleri ve çeşitli özellikleri [25]

Mullit	$T_m = 2123 \text{ K}$ $\lambda = 3.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ (1400 K)}$ $E = 30 \text{ GPa (293 K)}$ $\alpha = 5.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ (293-1273 K)}$ $\nu = 0.25$
Al_2O_3	$T_m = 2323 \text{ K}$ $D_{th} = 0.47 \times 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $\lambda = 5.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ (1400 K)}$ $E = 30 \text{ GPa (293 K)}$ $\alpha = 9.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ (1273 K, this work)}$ $\nu = 0.26$
$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (TGO)}$	$E = 360 \text{ GPa (293 K)}$ $\alpha = 8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ (293-1273 K)}$ $\nu = 0.22^{51}$
$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$	$D_{th} = 0.65 \times 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $\alpha = 5.56 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ (1073 K)}$
CeO_2	$T_m = 2873 \text{ K}$ $D_{th} = 0.86 \times 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $C_p = 0.47 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $\lambda = 2.77 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $E = 172 \text{ GPa (293 K)}$ $\alpha = 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ (293-1500 K)}$ $\nu = 0.27-0.31$
LZ	$T_m = 2573 \text{ K}$ $D_{th} = 0.54 \times 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $C_p = 0.49 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $\lambda = 1.56 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $E = 175 \text{ GPa (293 K)}$ $\alpha = 9.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ (293-1273 K)}$
BaZrO_3	$T_m = 2963 \text{ K}$ $D_{th} = 1.25 \times 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $C_p = 0.45 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $\lambda = 3.42 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ (1273 K)}$ $E = 181 \text{ GPa (293 K)}$ $\alpha = 8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ (293-1273 K)}$
TiO_2	$T_m = 2098 \text{ K}$ $D_{th} = 0.52 \times 10^{-6} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1} \text{ (1073 K)}$ $\lambda = 3.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ (1400 K)}$ $E = 283 \text{ GPa (293 K)}$ $\alpha = 9.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \text{ (293-1500 K)}$ $\nu = 0.28$

Tablo 2.2 (Devamı). TBK malzemeleri ve çeşitli özellikleri [25]

Garnet ($Y_3Al_5O_{12}$)	$T_m = 2243$ K $\alpha = 9.1 \times 10^{-6}$ K ⁻¹ $\lambda = 3.0$ W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ (1273 K)
Lantanyum alüminat ($LaMgAl_{11}O_{19}$)	$\lambda = 1.2$ W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ (298 K), 1.7 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ (1273 K), 2.2 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ (1473 K) $\alpha = 9.5 \times 10^{-6}$ K ⁻¹ (298 K), 10.7×10^{-6} K ⁻¹ (1473 K) $C_p = 0.66$ J·g ⁻¹ ·K ⁻¹ (298 K), 0.86 J·g ⁻¹ ·K ⁻¹ (1273 K), 0.90 J·g ⁻¹ ·K ⁻¹ (1473 K)
LaPO ₄	$T_m = 2343$ K $\lambda = 1.8$ W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ (973 K) $\alpha = 10.5 \times 10^{-6}$ K ⁻¹ (1273 K) $E = 133$ GPa (293 K) $\nu = 0.28$ (293 K)
NiCrAlY (Bağ tabaka)	$\alpha = 15.4 \times 10^{-6}$ K ⁻¹ (293-1273 K)
NiCoCrAlY (Bağ tabaka)	$E = 86$ GPa (293 K) $\alpha = 17.5 \times 10^{-6}$ K ⁻¹ (293-1273 K) $\nu = 0.3$
IN737 süperalaşım (Altlık)	$E = 197$ GPa (293 K) $\alpha = 16 \times 10^{-6}$ K ⁻¹ (293-1273 K) $\nu = 0.3$ ⁵¹
D _{th} : Termal geçirgenlik, E: Young modülü, α : Termal genleşme katsayısı, λ : Termal iletkenlik, C _p : Isı kapasitesi, T _m : Ergime noktası, TGO: Termal büyüyen oksit	

2.6.1. Zirkonya (ZrO₂)

Zirkonya (ZrO₂), 1789 yılında Alman kimyacı Martin Heinrich Klaproth tarafından bazı değerli taşların ısıtılmasından sonra elde edilen reaksiyon ürününde bulunmuştur ve uzun yıllar nadir toprak oksitleri ile karıştırılarak seramikler için pigment olarak kullanılmıştır.

Saf zirkonya yüksek ergime noktasına (2700°C) ve düşük termal iletkenliğe sahiptir. Zirkonya ve zirkonya içeren seramiklerin geleneksel uygulamaları döküm kumları, refrakterler, seramik ve boya pigmentleri ile aşındırıcılardır [26].

Zirkonya bazlı seramiklerin tokluğu, aşınmaya dayanımı ve refrakter özelliği; ekstrüzyon kalıpları, aşınan makina parçaları ve piston başlarında, iyonik iletkenliği; oksijen sensörleri, yakıt hücreleri ve fırın ekipmanları, kimyasal ve boyutsal kararlılığı; biyoseramik malzeme, düşük termal iletkenliği; uçak motorlarında termal bariyer kaplamalar olarak ileri teknoloji ve mühendislik seramikleri alanlarında kullanımını sağlamıştır. Tablo 2.3’de zirkonyanın bazı fiziksel özellikleri verilmektedir [26].

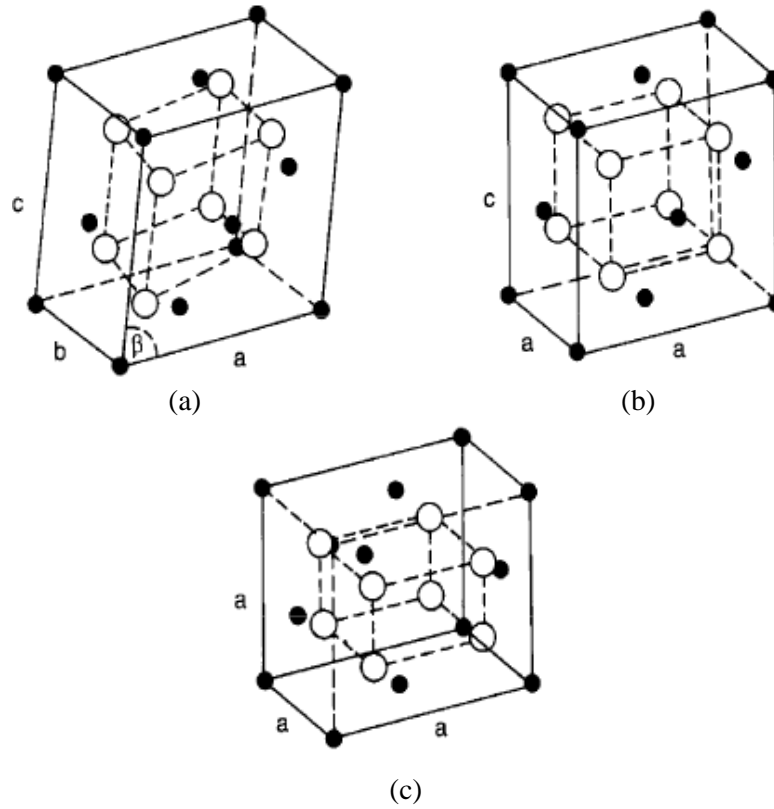
Tablo 2.3. Zirkonyanın bazı fiziksel özellikleri [26]

Özellik	
Polimorfizm, °C monoklinik→tetragonal tetragonal→kübik kübik→sıvı	1170 2370 2680
Kaynama noktası, °C	4275
Yoğunluk, g/cm ³	5,68
Termal genleşme katsayısı, 10 ⁻⁶ /°C monoklinik tetragonal	6,5 12
Oluşum ısısı, kJ/mol	-1096,73
Termal iletkenlik, W/m°C 100°C’de 1300°C’de	1,675 2,094
Mohs sertlik	6,5
Refraktif indeks	2,15

Zirkonya iyi bilinen polimorfik bir malzemedir ve üç formu vardır. (Şekil 2.15)

- monoklinik, m < 1170°C
- tetragonal, t < 2370°C
- ve kübik, k < 2680°C

Saf zirkonya oda sıcaklığında monokliniktir (baddeleyit olarak da isimlendirilir) ve 1170°C’e kadar kararlıdır, bu sıcaklığın üzerinde tetragonal yapı oluşur, 2370°C’de kübik yapıya dönüşür ve 2680°C’de ergime gerçekleşir [26].



Şekil 2.15. Zirkonyanın üç polimorfu, a) monoklinik, b) tetragonal, c) kübik (küçük siyah küreler zirkonyum, büyük beyaz küreler oksijen)[26]

Saf zirkonyanın 1500–1700°C sıcaklıkları arasında sinterlenmesinden sonra soğuması esnasında 1170°C aşağısında t→m faz dönüşümünden kaynaklanan hacim artışının sebep olduğu gerilmeler çatlakların oluşumuna ve oda sıcaklığında ise parçalara ayrılmasına yol açar. Bu nedenle saf zirkonyadan kitlesel seramik üretimi imkansızdır. Saf zirkonya seramik boyalarının ve kurşun-zirkonya-titanat elektronik seramiklerinin önemli bileşenidir. Ayrıca magnezya ve alüminaya sinterlenme kabiliyetlerini artırmak amacı ile katılır.

Zirkonyanın bütün mühendislik uygulamaları yapının tam ya da kısmen stabilize olmasını gerektirir. Tam stabilize terimi kübik formu, kısmen stabilize ise kübik formun yanında diğer polimorfların da oda sıcaklığında tutulmasını tanımlamaktadır. Stabilizör olarak, zirkonya ile katı çözelti oluşturan nadir toprak elementleri Ca, Mg, Ce ve Y'un oksitleri kullanılır. Sekizli koordinasyona sahip zirkonyum iyonlarının iyonik yarıçapının %40'ından küçük veya büyük olan iyonlar zirkonya fazını stabilize etmektedir [26].

Stabilizör ilavelerle iyonik bağlanma oranı artmaktadır ve uygulanan ısı işlemler ile de istenen formda stabilize zirkonya (tam ya da kısmen stabilize) elde edilmektedir.

Saf zirkonyaya %8 mol (ağ.%2,77) MgO, %8 mol (ağ.%3,81) CaO ya da %3-4 mol (ağ.%5,4-7,1) Y₂O₃ ilavesi ile “kısmen stabilize zirkonya” (KSZ, Partially Stabilized Zirconia: PSZ) üretilebilir. Oda sıcaklığında mikroyapı ana faz olarak kübik zirkonya ile daha az oranda monoklinik ve teragonal zirkonya çökeltilerini içerir. Bu çökeltiler tane sınırları ya da kübik matris taneleri içinde yer almaktadır.

2.6.2. Kısmen stabilize zirkonya (KSZ)

Zirkonyanın bütün mühendislik uygulamaları yapının tam ya da kısmen stabilize olmasını gerektirir. Tam stabilize terimi kübik formu, kısmen stabilize ise kübik formun yanında diğer polimorfların da oda sıcaklığında tutulmasını tanımlamaktadır. Stabilizör olarak, zirkonya ile katı çözelti oluşturan nadir toprak elementleri Ca, Mg, Ce ve Y’un oksitleri kullanılır. Stabilizör ilavelerle iyonik bağlanma oranı artmaktadır ve uygulanan ısı işlemler ile de istenen formda stabilize zirkonya (tam ya da kısmen stabilize) elde edilmektedir [26].

Saf zirkonyum dioksite 1000 °C’ den daha yüksek sıcaklıklarda daha düşük oranlarda kararlaştırıcı ilavesi saf zirkonya yapısının tetragonal bir faza sahip olmasını sağlarken daha düşük sıcaklıklarda kübik bir faz karışımı ve monoklinik (veya tetragonal) faza sahip bir yapı oluşur. Bundan dolayı, kısmen stabilize edilmiş zirkonya, tetragonal zirkonya polikristal (TZP) olarak da adlandırılır.

Genellikle KSZ, 8 mol % (ağ. % 2.77) MgO, 8 mol % (ağ. % 3.81) CaO, veya 3-4 mol % (5.4-7.1 ağ. %) Y₂O₃ oranlarından daha büyük oranlardan meydana gelir. KSZ, bir transformasyon sertlikli malzemedir. Mikro çatlaklar ve indirgenmiş gerilme; kısmen stabilize zirkonyada sertleştirme için iki açıklama olarak ifade edilebilir[7].

Mikro çatlak açıklamaları KSZ içerisinde kübik faz parçacığı ve monoklinik (veya tetragonal) faz parçacıkları arasındaki ısıl genleşme farklılığına dayanır. Monoklinik form için ısıl genleşme katsayısı 1200°C ' ye kadar $6.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ' dir ve kübik form için bu değer $10.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ dir. Bu fark mikro çatlaklar oluşturmaktadır ve çatlaklardan enerjinin kaybolmasına neden olur. İndirgenmiş gerilme açıklaması, tetragonal monoklinik) değişime bağlıdır, uygulama sıcaklığı 1000°C civarında değişim sıcaklığının üzerindedir. KSZ içerisindeki, saf zirkonya parçacıkları yüksek sıcaklıklı tetragonal fazı yarı kararlı halde tutabilmektedir. Kübik matris tetragonal fazı koruyan sıkıştırıcı bir kuvvet sağlar. Çatlaklardan boşalan gerilme enerjileri, yarı kararlı tetragonalden sabit monoklinik zirkonyaya geçişe neden olur. Bu değişimde kullanılan enerji, çatlaklardaki boşalmayı durduracak veya yavaşlatacak yeterliliktedir.

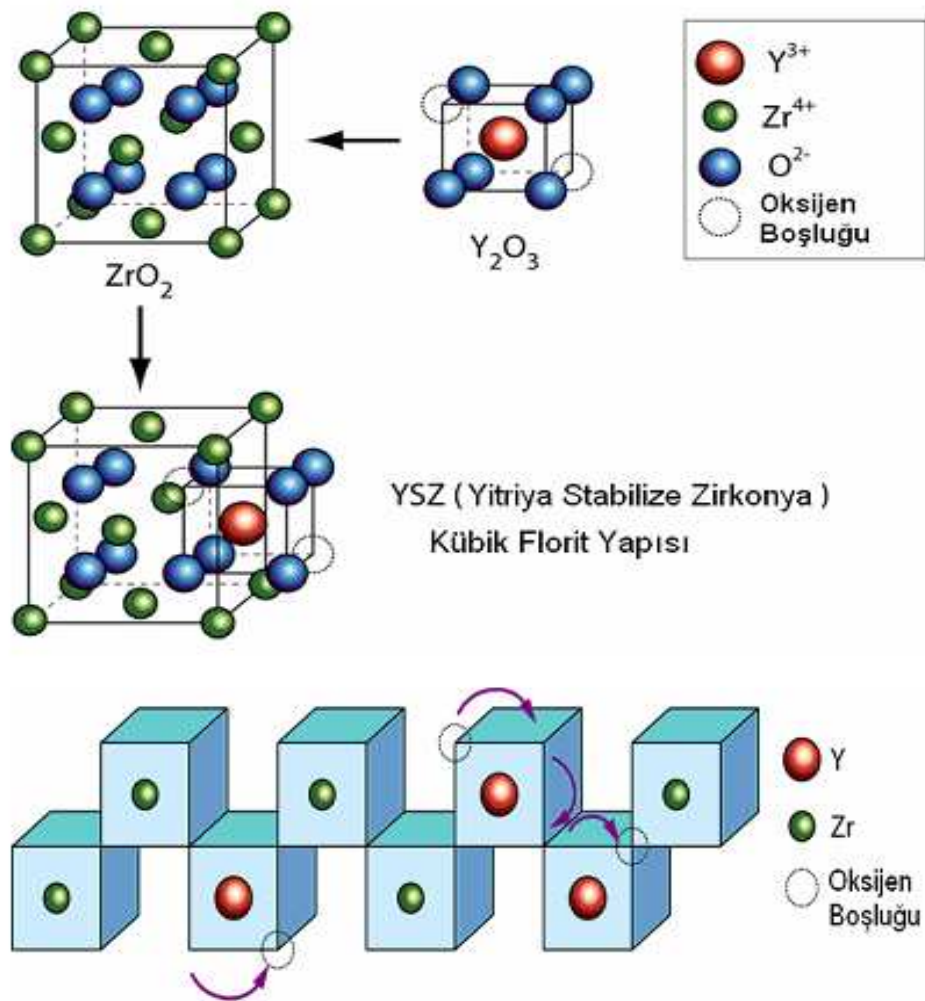
Kısmen stabilize edilmiş zirkonya oldukça yüksek sıcaklıkların gerekli olduğu yerlerde kullanılır. 1650°C üzerinde, karbonla temas geçerek zirkonya, zirkonya karbide dönüşür. Zirkonya birçok metal tarafından ıslatılmaz (wetting) ve dolayısıyla cüruf oluşmadığı sürece mükemmel bir ısıya dayanım sağlar.

Kısmen stabilize edilmiş Zirkonyum dioksit alaşım çelikler ve zengin metallerin ergitilmesinde çok başarılı bir şekilde kullanılır. KSZ, ayrıca silindirik astar, piston kaplaması ve valf koltukları gibi, ısı makinesi bileşenleri olarak deneysel olarak kullanılmaktadır.

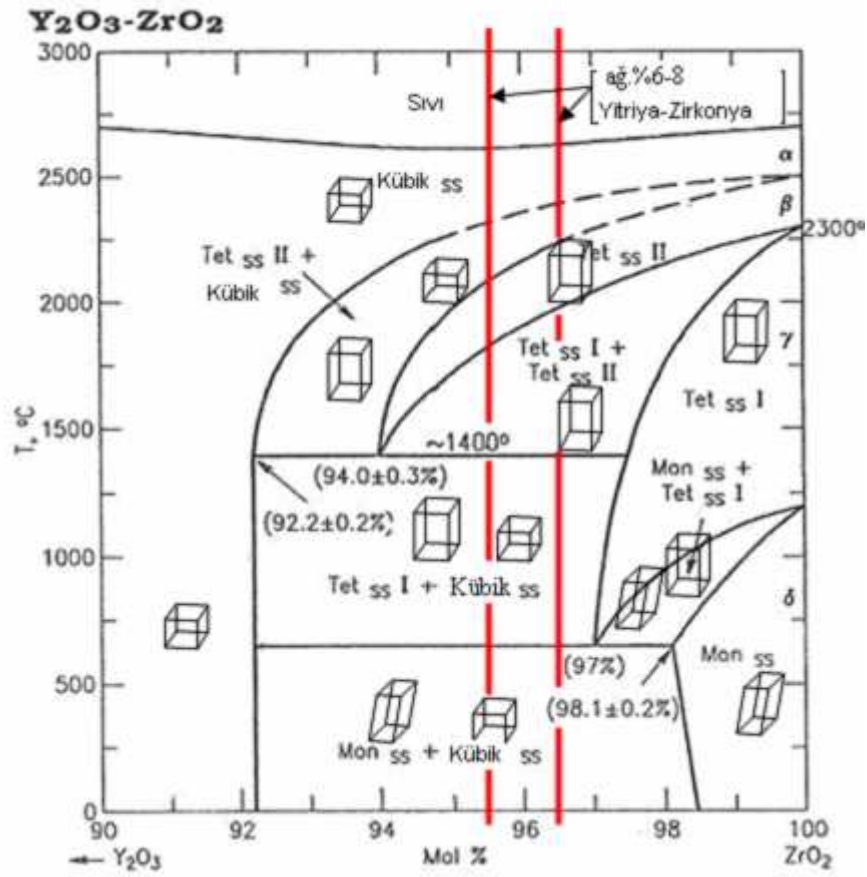
Bütün KSZ seramiklerinde özellikler, malzemenin stabilleştirici içeriğine ve üretim pratiğine göre geniş bir aralıkta değişmektedir. Mekanik özelliklerin yanında; KSZ'lerin özellikle termal iletkenlik ve termal genleşme karakteristikleri de yüksek sıcaklık uygulamaları için önem arz etmektedir. KSZ'nin termal genleşme özelliği ise, diğer yaygın kullanılan seramiklerden yüksek, metallerin termal genleşme katsayısına yakındır [7].

2.6.3. $ZrO_2 - Y_2O_3$ sistemi

Zirkonya saf formda yüksek ergime sıcaklığına sahip olup, düşük ısıl iletkenlik gösterir. Saf zirkonya polimorfik yapısından dolayı uygulamalarda sınırlıdır. Oda sıcaklığında monoklinik yapıda olup yaklaşık $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ' de daha yoğun tetragonal faz formuna değişim gösterir. Bu durum hacimde büyük bir değişiklik oluşturup aşırı çatlaklıklara sebebiyet verir. Bu sebepten dolayı, zirkonyum dioksit düşük bir ısıl şok direncine sahiptir. Bir miktar oksit ilavesiyle (Y_2O_3) dengeli kübik bir faz yapısı oluşur ve böylelikle bir oksijen boşluğu oluşumu Şekil 2.16'da görülmektedir. [7].



Şekil 2.16. Zirkonyaya Y_2O_3 ilavesi ve oksijen boşluğu oluşumu [7]



Şekil 2.17. $ZrO_2-Y_2O_3$ ikili denge diyagramı [27]

Şekil 2.17' de verilen $ZrO_2-Y_2O_3$ sisteminde görüleceği gibi % 2,5 mole kadar Y_2O_3 tetragonal çözeltili alınabilir. Ötektoid sıcaklıkta bu düşer. Dolayısı ile tam olarak stabilize edilmiş zirkonya üretmek mümkün olur. Faz diyagramında da görüldüğü gibi, kısmen stabilize zirkonya üretimini sağlayan geniş bir kübik + tetragonal faz alanı mevcuttur [7].

Yitrium oksit ile kısmen kararlı hale getirilmiş zirkonyum oksit (YKSZ) kaplamalar, dönen türbin parçaları üzerinde bu güne kadar en dayanıklı kaplama olma özelliğine sahiptirler. İyi bir kimyasal kararlılığa, yüksek bir ergime noktasına, süper alaşım altlığına yakın yüksek bir termal genleşme katsayısına, düşük bir ısı iletkenliğe ve iyi bir erozyon direncine sahip olması YYSZ'yi günümüzde en yaygın kullanılan termal bariyer kaplama malzemesi yapmıştır. YYSZ'nin bazı özellikleri Tablo 2.4'de verilmektedir [24].

Tablo 2.4. YKSZ'nin bazı fiziksel özellikleri [24]

Ergime Noktası	2700°C (2973K)
Termal Genleşme Katsayısı	9-11 x 10 ⁻⁶ /°C
Isıl İletkenlik (25°C-1000°C)	0,8-1,0 W/mK (PS) 1,5-1,9 W/mK (EB-PVD)
Young Modülü	35-60 GPa

2.6.4. CeO₂ + YKSZ sistemi

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, YKSZ kaplamalara stabilizör olarak ilave edilen malzemelerden biri de CeO₂'dir [28]. CeO₂ 'nin YKSZ den daha yüksek bir termal genleşme katsayısı ve daha düşük termal iletkenliği vardır. Ek olarak YKSZ kaplamaya CeO₂ eklenmesinin termal çevrim ömrünün gelişmesi için etkili olduğu sanılmaktadır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda YKSZ'ya CeO₂ eklenerek termal şok dayanıklılığında önemli bir ilerleme kaydedildiği gözlemlenmiştir.

CeO₂ katkılı kaplamaların daha iyi bir termal şok direncine sahip olmasının nedenleri;

- CeO₂ + YKSZ kaplamada monoklinik evre ile tetragonal evre arasında çok küçük bir faz aktarımı olması,
- Bağ tabaka oksidasyonundan kaynaklanan gerilimin, CeO₂+YKSZ kaplamada daha iyi termal izolasyon sağlanması nedeniyle düşük olması,
- CeO₂+YKSZ kaplamanın termal genleşme katsayısının daha yüksek olmasıdır.

Buna rağmen, CeO₂ ilavesinin, sertliğin artması ve CeO₂'in buharlaşması sonucu stokiometri değişimi, CeO₂ 'in Ce₂O₃'e indirgenmesi ve kaplamanın sinterleme hızının artışı gibi bazı olumsuz etkileri vardır [29].

2.6.5. Bağ kaplama

Zirkonyanın yüksek iyonik iletkenliğinden dolayı oksijen seramik tabakadan metalik yüzeye doğru kolayca difüze olabilir ve bir oksit tabakası oluşturur [24]. Bu oluşum termal büyüyen oksit (TGO: thermally grown oxide)olarak adlandırılır ve kaplama ömründe birinci dereceden etkin bir rol oynar [10].

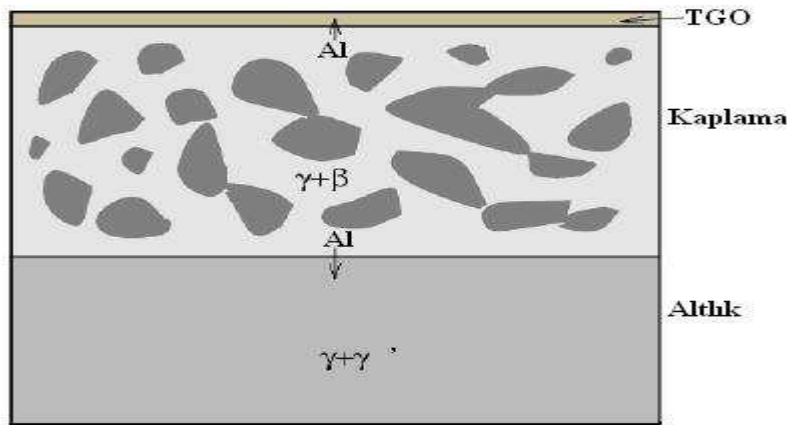
Yeterli yüksek sıcaklık ve sıcak gaz korozyonu direncini garanti etmek için metaller, uzun süre boyunca TGO oluşumunu sağlayacak ve altlık alaşımında tükenmeye (depletion) neden olmayacak kadar yüksek Al içeren bir tabakayla kaplanır. Bağ kaplama olarak adlandırılan bu tabaka ayrıca metal ve seramiğin farklı genleşme katsayılarının ayarlanmasına da yardımcı olur. Bağ kaplama alaşımı, diğer oksitlere nazaran tercihen α -alümina oluşumunu sağlamak için yerel bir Al deposu olarak tasarlanmıştır. Düşük oksijen difüzivitesi ve üstün yapışma özellikleri nedeniyle alümina (Al_2O_3) tercih edilen oksittir. Gaz türbinli motorlarda kullanılan bağ kaplamalar genelde MCrAlY kaplamalar ve basit ya da Pt ile modifiye edilmiş aluminid kaplamalardır [24].

Tipik MCrAlY bağ tabakaları (M=Fe,Co or Ni) en az 4 element içerir. MCrAlY 'un M'i, süper alaşımın türüne bağlı olarak, Ni veya Co, ya da ikisinin bir kombinasyonu olabilir(çeliğe uygulandığında, Fe de olabilir). Birleşim ve eklentilerin rolü incelendiğinde;

- Cr 'un varlığı, bu kaplamalara mükemmel bir korozyon direnciyle birlikte iyi oksidasyon direnci vermektedir.
- Al içeriği tipik olarak ağ.% 10-12 civarındadır. Oksidasyon ömrü, gerçekte Al'un kullanılabilirliği ile kontrol edildiğinden alüminyum içeriğinin artışı istenen bir özellik olacaktır. Buna rağmen, bu artış sünekliğin önemli miktarda azalmasına sebep olmaktadır.
- MCrAlY ayrıca tipik olarak, oksit katmanının yapışkanlığını arttıran ağ.% 1 yitriyum (Y) içerir. Başlangıçta, yitriyum'un oksit tabakasının kaplamaya tutunmasını sağlayan oksitlerin oluşumuna yardım ettiği düşünölmekteydi. Fakat böyle bir etki mevcut olsa da bunun çok az olduğu göröldü [13].

Günümüzde yitrium'un ana rolünün, sülfürle bir araya gelerek, onun oksit katmanına segregasyonunu önlemek (aksi halde yapışmasına zararlı olacaktır) olduğuna inanılmaktadır.

- Hafniyum (Hf)'un eklenmesi de yitrium eklenmesine benzer bir rol oynar.
- Diğer eklentilerin de etkileri ayrıca araştırılmıştır. Silisyum'un (Si) çevrimsel oksidasyon direncini önemli derecede arttırdığı buna karşın kaplamanın erime noktasını düşürdüğü görüldü. Ağırlıkça %5 ekleme erime sıcaklığını yaklaşık 1140 °C yapmak için yeterliydi. Ayrıca faz stabilliğini etkilediğinin kanıtları vardır. 1000 °C'de çevrimsel oksidasyon için, ağırlıkça %2,5 optimum değer olarak bulundu. Daha fazla ekleme zararlıydı. Renyum (Re) katkısının izotermal veya çevrimsel oksidasyon direncini ve termal çevrim yorulmasını arttırdığı görülmektedir.
- Tantalyum (Ta)'un eklentisi de oksidasyon direncini artırabilir [13].



Şekil 2.18. Bir MCrAlY mikroyapısının şematik gösterimi [13]

MCrAlY kaplamalar tipik olarak β ve γ fazı olmak üzere iki fazdan oluşan bir mikroyapı sergilerler (Şekil 2.18). γ 'nın varlığı kaplamanın sünekliğini artırır ve böylece termal yorulma direnci de artar. β -NiAl kaplamalar için, yüksek sıcaklık etkisi, Al'un hem TGO'ya hem de alt tabakaya difüzyon olarak tükenmesiyle sonuçlanır. Al miktarı azaldığı için, β fazı çözmeye eğilimlidir. Bu sebepten dolayı genellikle bir alüminyum rezervi olarak tasvir edilir ve kaplama ömrü çoğunlukla β tüketimine göre ölçülür [13].

Alüminid kaplamalar tipik difüzyon kaplamalarıdır. Pt eklenmesi sayesinde TGO'nun bağ kaplamaya yapışması iyileşerek kaplamanın oksitlenme ve korozyon direnci artar. En yaygın Pt alüminidleri β fazda (Ni,Pt)Al kaplamalarıdır. İlk önce 8–10 μm kalınlığında bir platin tabakası elektroliz yoluyla kaplanır. Bu işlemi, ayrı bir ısı işlem olarak ya da alüminyumlama işlemi ile kombine olarak bir difüzyon işlemi izler. Alüminyumlama kutu sementasyon ya da Kimyasal buhar biriktirme (CVD) işlemiyle yapılır [13].

BÖLÜM 3. TERMAL BARIYER KAPLAMALARDA TERMAL ŞOK

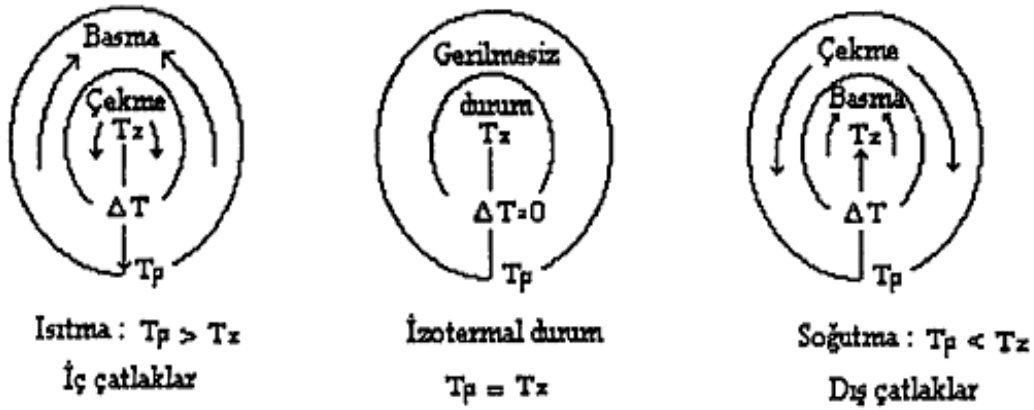
3.1. Termal Şok

Seramikler, kırılğan malzemelerdir ve genellikle düşük ısı iletkenlik gösterirler. Bu özellikler seramikleri, geçici ya da sürekli ısı transferinin sebep olduğu termal gerilmelere karşı hassas kılar. Seramik malzemeler, hızlı sıcaklık değişimlerine maruz bırakıldıklarında (termal şok), malzeme önemli gerilmeler meydana gelir. Bu şartlar altında kırılmaya karşı direnç "termal dayanım, termal gerilme direnci veya termal şok direnci" olarak isimlendirilir. Farklı malzemelerde termal gerilmelerin etkisi sadece gerilme seviyesine bağlı değil, cisimdeki gerilme dağılımına ve gerilme sürekliliğine, süneklik, homojenizasyon, porozite gibi malzeme özelliklerine ve daha önceki çatlaklara bağlıdır [4].

Cam ve seramikler gibi kırılğan malzemelerin termal şok davranışı (R_{TS}), bu malzemelerin en zayıf noktalarından birisidir. Termal şok; kırılma mukavemetine (R_m), elastisite modülüne (E), Poisson oranına (ν), termal genleşme katsayısına (α) ve ısı iletkenliğe (K) bağlı olarak aşağıda verildiği gibi ifade edilmektedir.

$$R_{TS} = \frac{K \cdot R_m \cdot (1 - \nu)}{E \cdot \alpha} \quad (3.1)$$

Bu denklemin temeli, su verilmiş ya da hızlıca ısıtılmış bir numunenin merkezi ve yüzeyi arasındaki sıcaklık farkı (ΔT) ile oluşan gerilmelerin hesaplanmasıdır (Şekil 4.1). Eğer belirli bir sıcaklık farkı mevcut olursa ($\Delta T_{krit.} = R_{TS}$), bu gerilme bahsedilen özelliklere bağlıdır ve kırılma mukavemetine eşit olur ($\sigma = R_m$). Termal şok koşulları altında gerilmelerin gelişiminin verildiği Şekil 4.1'de T_p , numune yüzeyindeki sıcaklığı ve T_z de numune merkezindeki sıcaklığı ifade etmektedir [4].



Şekil 3.1. Farklı termal şok koşulları altında gerilmelerin gelişimi [4]

3.2.Termal Şok Parametreleri

3.2.1.Dayanım

Her ne kadar çekme dayanımı, bir çatlakın gelişmesinden önce malzemenin dayanabileceği çekme geriliminin miktarını saptamada önemli bir faktöre de, malzemenin dayanımını arttırmak için yapabileceğimiz fazla bir şey yoktur. Elbette uygun kompozisyon ve uygun işlemler malzemeyi en iyi dayanıma ulaştırırlar, fakat pek çok durumda seramik yapıların dayanımını oldukça dar bir aralıkta değiştirir. Örneğin MgO oda sıcaklığından 100°C 'ye ısıtıldığından, hacminde meydana gelen artışı engellemeyi gerektiren basınç 7000 lbs/inc^2 'dir. Seramik malzemeler bu gerilim miktarının üstesinden gelebilecek dayanıma sahip değildirler [30].

3.2.2.Poisson oranı:

Poisson oranı, malzemenin elastik özellikleriyle ilgilidir. Çekme gerilimi esnasında, bir engelin enine kesitinin uzunluğundaki artış ve genişliğindeki azalma arasındaki oran olarak tanımlanır. Seramik malzemeler oda sıcaklığında çok az akıcıdırlar, bu nedenle Poisson oranı, kullanıcının kontrol edemediği bir özelliktir [30].

3.2.3.Elastisite modülü:

Elastisite modülü, bir malzemenin gerilim altında deformasyona uğramaksızın kalma kapasitesinin bir ölçüsüdür. Seramik yapılar gevrekler, çok az deforme olurlar ve yüksek gerilimlere deformasyona uğramadan dayanabilirler. Seramiklerde elastisite modülü, basit oksidik yapıdaki iyonik bağın yüksek direngeliği ve silikatlardaki kovalent bağ yüzünden bütün metallere göre daha yüksektir. Bu malzemeler geniş ölçüde oksijen, karbon, silisyum, alüminyum gibi hafif elementlerden oluştuğu için yapıları genelde sıkı paket olmayıp yoğunlukları da düşüktür. Bu nedenle spesifik modül (E / ρ) son derece yüksektir.

Eğer bir malzeme düşük elastisite modülüne sahip ise, sıcaklık farklılığından kaynaklanan gerilimlerle kolaylıkla bükülebilir. Daha soğuk yüzey konkav (iç bükü) olur, bundan dolayı gerilimi azalır.

Herhangi bir metal yüzeyi bir seramikle kaplandığında, artık her bir bileşenin farklı fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olduğu bir kompozit sistem ortaya çıkar. Bu durumda, elastisite modülü farklarının metal / seramik ara yüzeyinde oluşturacağı gerilim süreksizliği de göz önüne alınmalıdır. Genleme değişimleri elastik bölge içinde kalmak şartıyla, altlık malzemedan farklı bir elastik modüle sahip kaplama, yüklenme altında ara yüzeyde gerilim süreksizliğine sebep olacaktır. Kaplama, altlık malzemeye nazaran rijitleştikçe daha çok gerilmeye maruz kalır ve bu gerilme, yüklenme veya elastisite modülü farkı arttıkça daha da artar. Kaplama ile altlık malzeme arasındaki elastik modül uyumsuzluğu, kaplama tabakası içinde çekme gerilimleri oluşmasına neden olabilir ve sonuçta kaplamanın dayanımı bu durumdan oldukça etkilenir. Bu gerilim süreksizliğini yumuşatmak için bir yöntem, kaplama ile altlık malzemelerin arasında termal ve mekanik özelliklere sahip ara kaplamalar kullanılmaktadır. Diğer bir yol ise, altlık malzemedan en üstteki kaplama tabakasına kadar sürekli formda geçişin sağlandığı bir yan kaplama gerçekleştirmektedir. Ayrıca Kramer'in yaptığı analitik yaklaşımlara göre, elastisite modüllerindeki farklılıktan kaynaklanan hasar olasılığı kaplama kalınlığı azaltılarak giderilebilir. Steffens ve Fischer ise plazma püskürtme miktarıyla elastisite modülünün azaldığını ve elastisite modülünün porozitenin bir fonksiyonu olduğunu ileri sürmüşlerdir [30].

3.2.4.Termal genleşme katsayısı:

Lineer termal genleşme katsayısı; sıcaklık uygulandığında boydaki değişimin, oda sıcaklığındaki boy oranıdır. Termal genleşme katsayısı, sıcaklıkla artar ve yüksek sıcaklıklarda hemen hemen sabit bir değere ulaşır. Bazı kristallerde termal genleşme katsayısı farklı kristallografik yönlerde farklıdır. Bu malzemelerde oluşan mikro çatlaklar, termal genleşme eğrisinde değişime neden olurlar. Mikro çatlaklı seramikler için malzemenin tüm termal genleşme katsayısı her bir taneninkinden daha düşüktür ve bu nedenle daha iyi termal şok direncine sahiptirler.

Tek kristal veya yönlenmiş polikristalin grafit, termal genleşmede en geniş değişime sahip olanlardan biridir. Paralel levha yapıların genleşmesi güçlü kovalent bağlardan dolayı çok düşüktür ($1,0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$). Dikey tabakaların genleşmesi ise yüksektir ($27 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$), çünkü tabakalar arası zayıf Van der Waals bağları mevcuttur. Ancak sentetik bir grafit blok tek kristal grafitten çok farklı termal genleşme özelliklerine sahip olacaktır. Eğer blok basınçla sıkıştırılarak üretilmişse her bir grafit kristali rast gele yönlenecektir. Bu nedenle termal genleşme miktarı, büyük ölçüde yönün bit kristal sıraya dizilme eğiliminde olacak ve büyük anizotropide sonuçlanacaktır.

Seramik kaplamalarda elastisite modülleri farkının oluşturduğu mekanik gerilmede olduğu gibi, termal genleşme uyumsuzluğu da ara yüzeydeki geometrik uyumdan dolayı bir gerilim süreksizliğine sebep olmaktadır. Bu durumda, eğer kaplama altlık malzemeye göre çok ince olursa, kaplamanın varlığı altlık malzemenin genleşmesini önleyemez. Dolayısıyla yükün hemen hepsi kaplama tarafından karşılanır. Kaplama ve altlık malzemenin oluşan kompozit yapı ısıtıldığında, termal genleşme katsayısı daha yüksek olan altlık malzeme kaplama tabakasında çekme gerilmesi oluşmasına sebep olur [30].

3.2.5.Termal iletkenlik katsayısı:

Termal iletkenlik, birim zaman ve birim sıcaklık gradyanı başına malzemenin birim alanı içinden iletilen ısının miktarıdır.

Eğer bir iş parçasının yüzeyi boyunca sıcaklık farkı yoksa burada genleşme farklılığı ve gerilimler oluşmaz. Herhangi bir geliştirilen sıcaklık gradyanı malzemenin termal iletkenliğine bağlıdır. Bu özellik, verilen bir kalınlıkta malzemenin ısı transfer yeteneğinin bir ölçüsüdür. Metaller, pek çok seramik malzeme ile kıyaslandığında daha yüksek iletkenliğe sahiptirler. Bu metallerin seramik malzemelerden daha iyi termal şok direncine sahip olduğunu gösterir.

Alümina ve magnezya gibi oksitlerin ilavesi malzemenin termal iletkenliğini biraz artırır, fakat küçük değerdeki ilaveler toplam etkide değerlendirilebilir gelişmeye neden olmazlar. Berilyum oksit ilavesi malzemenin maliyetinden dolayı ve çok zehirli olmasından dolayı sınırlıdır.

Kompleks kristal yapıları malzemeleri daha düşük termal iletkenliğe sahiptirler. Ancak yabancı atomların varlığında termal iletkenlik azalmaktadır. Örneğin; MgO veya CaO ile stabilize edilmiş Zirkonya düşük termal iletkenliğe sahiptir ve yüksek sıcaklık refrakter malzemesi olarak çok kullanışlıdır [30].

3.2.6.İsı kapasitesi:

İsı kapasitesi, malzemenin sıcaklığını 1°C yükseltmek için gerekli olan ısı miktarıdır. Seramikler için ısı kapasitesi önemlidir. Çünkü ısı kapasitesi üretim ve yakıt gereksiniminin temelini oluşturur, termodinamik eşitliklere bilgi sağlar, ısı bileşenindeki (entalpi) bir değişim analitik prosedürler için bir temel görevi görür. (Ör: Diferansiyel termal analiz) ve termal kabuklaşmanın da bir faktörüdür [30].

Isı kapasitesi (C_p), sıcaklığa (T) bağlı olarak malzemenin ısı bileşenin (H) diferansiyelidir. Bundan dolayı,

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T} \quad (3.2)$$

Şeklinde ifade edilir [30].

3.2.7.Kırılma tokluğu:

Kırılma tokluğu, çatlak ilerlemesine karşı malzemenin direncinin ölçülmesidir ve doğal bir özelliktir. Yüksek kırılma tokluğu değerine sahip malzemeler, işlemeye ve darbeye karşı daha dirençlidir ve bundan dolayı daha güvenilirlerdir. Kırılma tokluğu ve dayanımla ilgili olarak,

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma \cdot a^{1/2} \quad (3.3)$$

Şeklinde bir bağıntı verilmektedir. Burada K_{IC} : Kırılma tokluğu, Y : sabit , σ : dayanım, a : tehlikeli çatlak ilerlemesi anındaki çatlak uzunluğudur.

İyi termal şok direnci sağlamak için, malzemenin kırılma tokluğu artırılabilir. Yoğun sinterlenmiş ZrO_2 'de yüksek kırılma tokluğu sinterlemeden önce stabilize edilmemiş tozların karıştırılmasıyla sağlanmaktadır. Stabilize edilmemiş ZrO_2 sinterleme sıcaklığından soğutma esnasında faz dönüşümleri geçirir ve ince mikro çatlaklara neden olur. Bu, kırılma tokluğunda katlı bir artışa neden olur.

Termal yükler altındaki kaplamaların davranışının incelenebilmesi amacıyla sonlu elemanlar yöntemi kullanılmış ve sınır şartlarının malzemenin kırılma tokluğu üzerinde önemli bir etkisinin olduğu bulunmuştur. Aynı şekildeki kaplanın kullanım ömrünü arttırmak için başlangıç çatlak uzunluğunu düşük tutmak gerektiği belirlenmektedir [30].

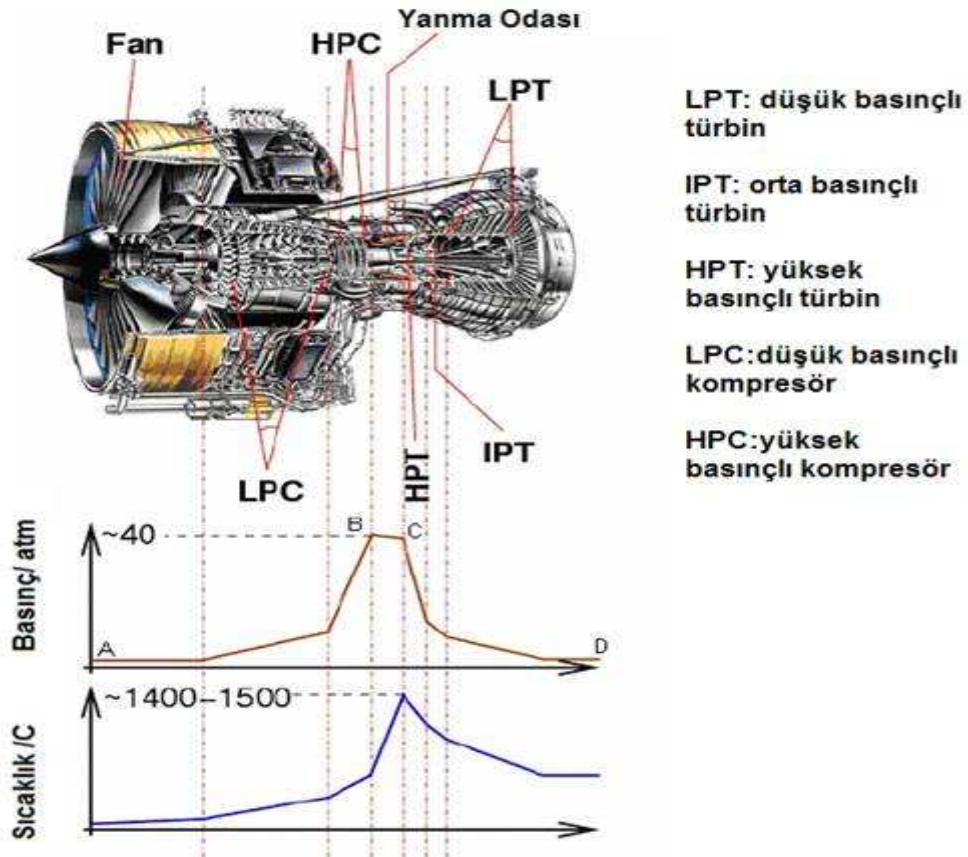
Kaplamalarda malzeme özelliklerinin kırılma tokluğu üzerine önemli bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Bunlardan kaplamasının termal genişleme katsayısı ve elastisite modülü önemli etkiye sahipken, kaplamanın termal iletkenlik değerinin çok fazla artırılması kırılma tokluğu değerlerinde fazla bir etkiye neden olmamaktadır. Altlık malzemenin elastisite modülü değerinin düşük tutulması kırılma tokluğu değerlerinde kaplama kalınlığına bağlı olarak değişimlere neden olur. Buna göre kaplama kalınlığı arttırıldığında, altlık malzemenin elastisite modülü düşürülürse kırılma tokluğu değerleri de düşük çıkar.

Yukarıda açıklanan parametreler ışığında termal şoka etki eden önemli faktörler malzeme özellikleri ve sistem geometrisidir. Kaplama ile ilgili olan bu faktörlerin termal şok değerine etkileri daha yüksek görünmektedir. Bu nedenler termal şok incelemelerinde bu etkileri tespit etmek ve ağırlıklarını incelemek gerekmektedir [30].

3.3. Termal Bariyer Kaplamalarda Termal Şok Testleri

Termal şok; refrakterler, süper iletkenler, yanma odaları, filtre aygıtları, termal yapı elemanları gibi ani sıcaklık değişimlerine maruz kalan ortamlarda seramik kullanıcıları için yaygın olan problemlerden biridir. Termal şok esnasında termal gerilimler, mikro ve makro çatlaklar şeklinde malzeme içinde birikirler ve yeterli büyüklüğe ulaştıklarında hasara yol açarlar.

Termal şok hasarının doğası ve kapsamı bir yandan seramiğin kırılmaya karşı direncine yani kalınlığına ve gücüne, diğer yandan ise su verme (quenching) 'nin şiddetine yani işlem boyunca geçici termal stres tarafından ulaşılan maksimum değere dayanır. Bunlardan ilki, klasik mekanik testle kolayca ölçülebilirken; ikincisi, sıvıda, katıda ve onların ara yüzlerinde ısı transferi ve iletimi gibi karmaşık geçici mekanizmaların sonucu olduğu için ölçümü daha zordur. Bu sebepten dolayı, birçok araştırma, içerdiği fizikten ziyade, seramik materyallerdeki termal şok'un sonuçlarının karakterizasyonunu (nitelendirilmesini) amaçlar [31].



Şekil 3.2. Bir gaz türbininin şematik gösterimi ve bölgelere göre basınç ve sıcaklık değişimi [13]

Şekil 3.2' de verilen gaz türbin şemasında, özellikle yanma odasında oluşan basınç ve sıcaklık değişimi görülmektedir. Bu durum zamanla termal yorulmanın da etkisi ile hasara neden olmaktadır. Termal şok testlerinin amacı ve faydası bu noktada önem kazanmaktadır. Bu testler sonucunda elde edilen bulgular hasar mekanizmasını ve servis ömrünü belirlemeye yönelik bilgiler taşımaktadır.

Termal bariyer kaplamalarda termal şok dayanımını belirlemeye yönelik birçok test yöntemi bulunmaktadır. Bu yöntemler genel olarak şöyle sınıflandırılabilir:

- Su verme (fırında ısıtma/soğutma) termal şok testi,
- Brülör ısıtma (alevle ısıtma/soğutma) termal şok testi,
- Lazer ışınıyla termal şok testi,

Bu yöntemlerde ısıtma ve soğutma yöntemleri farklı olmakla beraber ana prensip numunenin belli bir sıcaklığa çıkarıldıktan sonra ani soğutulmasıdır. Bu ısıtma soğutma işlemi 1 çevrim olarak adlandırılır. Numune sürekli gözlemlenerek termal şok'a bağlı olan hasarların (çatlama, dökülme, kabarma) hangi çevrim sayısında olduğu belirlenir. Elde edilen çevrim sayısı malzemenin termal şok ömrünün bir göstergesidir.

Termal şok testinin çeşitli metotları, hava aracı ve endüstriyel gaz türbin motoru imalatçıları tarafından kalite kontrolünde olduğu kadar, gelişme aşamasında da yeni termal bariyer kaplama sistemlerinin ömrünün belirlenmesi için kullanılır [32].

Yaygın olarak uçak uygulamalarında kullanılan, periyodik fırın oksidasyon testi (FCT) seramik tabaka-bağ tabaka ara yüzeyindeki gerilmelerin ve termal büyüyen oksit (TGO) oluşumu sonrasındaki gerilmelerin kaplama ömrüne etkisinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılır [32].

3.3.1. Su verme termal şok testi

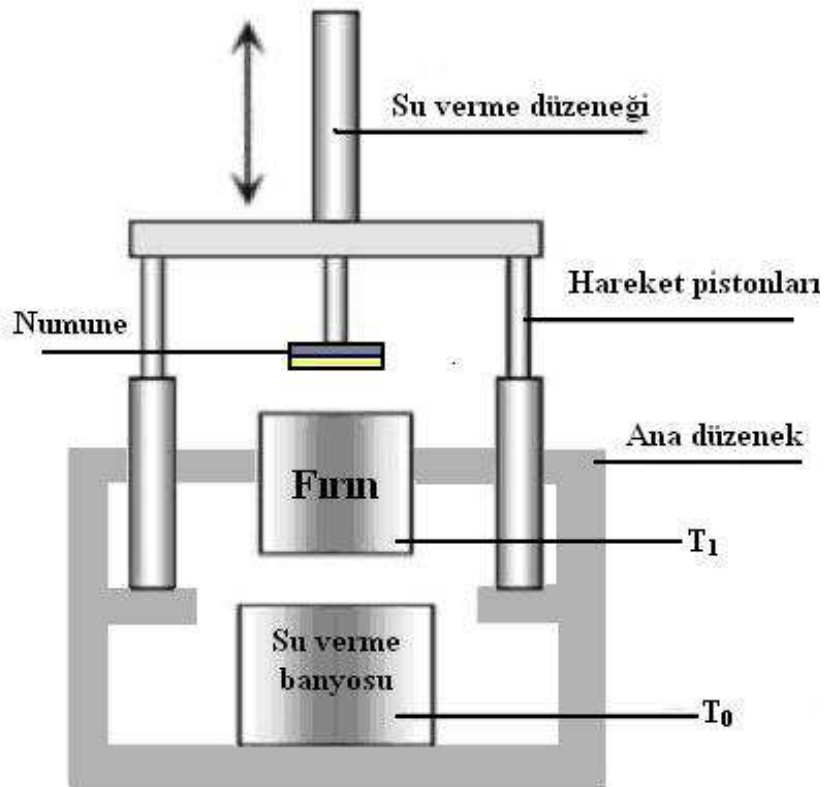
Seramiklerin termal şok davranışının karakterize edilmesinde kullanılan en önemli ve en basit deney su verme testidir. Genellikle su verme deneylerinde, seramik numune T_1 sıcaklığına kadar fırında yavaşça ısıtılır ve daha sonra T_0 sıcaklığındaki su verme ortamına atılır. Numunelerin kalıntı gerilmeleri σ_r ölçülür ve $\Delta T_c = T_1 - T_0$ olan sıcaklık farkıyla ilişkisi kurulur. Yüksek çevrim sayılarıyla çok güçlü termal şoklar elde edilir ve su ortamında termal şok direnç R parametresi ile orantılıdır.

Su verme ortamı olarak yağ veya sıkıştırılmış hava kullanılırsa, numunelerin ısı transferi, su ortamına göre daha da düşürülmüş olacağından daha düşük ΔT_c değeri elde edilecektir [33].

Su verme yönteminin avantajı T_1 ve T_0 'ın ayarlanabilmesidir. Bu yöntemle termal şok uygulanmak istenirse;

- Sıcaklık ve termal gerilme alanının kantitatif değerlendirilmesi,
- 1000 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda termal şok uygulanması,
- 1000 °C'den daha fazla döngü kullanılmak isteniyorsa kısa periyotlar kullanılmasına izin vermesi sayılabilir [33].

Basitliğinden dolayı su verme ile termal şok testi en popüler yöntemlerden biri haline gelmiştir. Su verme işlemi manuel olarak yapılabileceği gibi şekilde görüldüğü gibi bir test düzeneği yardımıyla da yapılabilir. Düzenekte aşağı yukarı hareket eden pistonlu bir sistemin ucuna yerleştirilen numune önce iki ucu açık bir tüp fırın içinde ısıtılıp daha sonra aşağı doğru indirilerek su verme banyosunun içine girer [34].



Şekil 3.3. Bir su verme termal şok testi düzeneği [34]

Yöntemin avantajlarına örnek olarak; basit ve ucuz bir proses olması, dizayn edilebilirliğinin kolay olması, fırın test ortamı ve su verme ortamının hassas sıcaklık kontrolüne imkan sağlaması verilebilir.

Yöntemin dezavantajı ise altlığın da kaplama ile birlikte ısınması, buna bağlı olarak termal gerilmelerin oluşturulamamasıdır. Altlık üst tabaka birlikte uzayıp kısalır ve bu yüzden kaplama-altlık ara yüzeyinde gradyant oluşmaz.

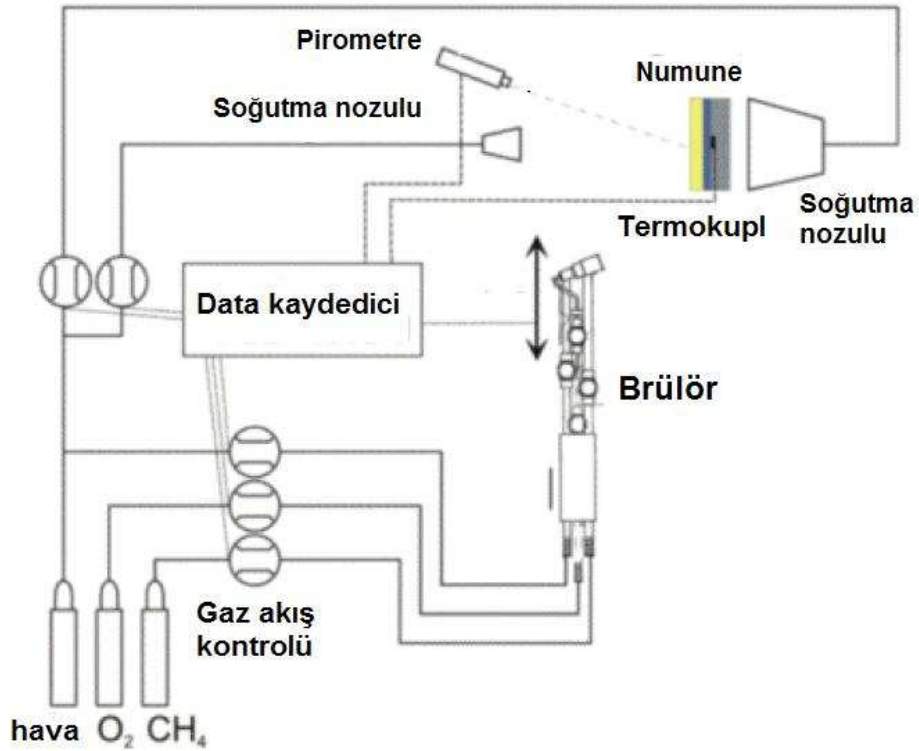
3.3.2. Brülör ısıtma termal şok testi

Tipik olarak dairesel, dikdörtgen ve çubuk şeklindeki numuneler doğalgaz/propan ve oksijenin beraber kullanıldığı bir brülör vasıtasıyla periyodik olarak ısıtılıp sonrasında basınçlı hava ile soğutulmasıdır.

Brülör ile ısıtma termal şok testi şu şekilde yapılır: Numune yüzeyi brülör alevi tam numunenin ortasına gelecek şekilde merkezlenir. Numune çok hızlı bir şekilde ısıtılır. Alev propan-oksijen gaz karışımının yakılmasıyla elde edilir. TBK kaplanmış yüzey sıcaklığı ve altlık malzemesinin sıcaklığı, önden bir pirometre ve altlık malzemesinin sıcaklığı merkezine doğru açılmış deliğe yerleştirilen bir termokupl ile ölçülür.

Deney numunesi 1250°C'deki yüzey sıcaklığında 20 saniye ısıtılır ve bu sıcaklıkta 5 dakika tutulur. Isıtma sırasında, test numunesinin arka tarafı, numunenin üzerinde kontrollü bir sıcaklık gradyanti elde etmek için yüksek debide hava ile soğutulur. Böylece, altlığın sıcaklığı yaklaşık 800°C' de tutulmuş olur. Isıtma işlemi bittikten sonra yakıcı gaz otomatik olarak kaplama yüzeyinden uzaklaştırılır ve numune 100 K/s hızda sıkıştırılmış havayla birlikte 2 dakika boyunca her iki yönden soğutulur [5].

Şekil 3.4.'de bu şekilde çalışan örnek bir termal şok deney düzeneği şematik olarak görülmektedir.



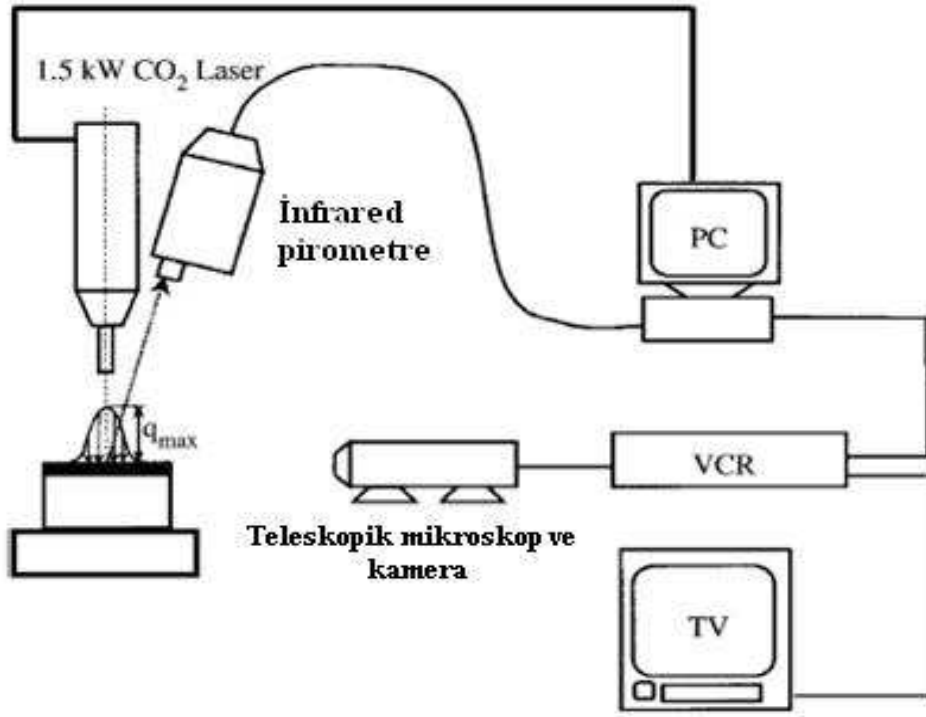
Şekil 3.4. Brülör ısıtma termal şok deneyi düzeneği [5]

Yöntemin avantajlarına örnek olarak; sağlıklı bir sıcaklık gradyanı eldesi imkânı vermesi ve bu sayede daha reel bir çalışma ortamı simüle edilebilmesi verilebilir. Ayrıca sistem tam otomatik olduğundan, ısıtma ve soğutma rejimleri ayarlanabilmektedir.

Dezavantajı ise su verme testine göre daha fazla maliyet gerektirmesidir. Ayrıca otomasyon düzeneğinin uzman kişilerce planlanması gereklidir.

3.3.3. Lazer ışını ile termal şok testi

Lazer ışını ile termal şok testi uygulama prensibi olarak diğer yöntemler ile benzerlik göstermekle beraber ısıtma bir lazer kaynağı ile gerçekleştirilmektedir. Bir lazer kaynağı ile yüksek sıcaklığa çıkartılan numune daha sonra oda sıcaklığına soğutulur.



Şekil 3.5. Lazer Termal şok ünitesi [35]

Lazer termal şok ünitesinin kurulumu Şekil 3.5.'de gösterilmiştir. 1.5 kW CO₂ lazer ünitesi Termal bariyer kaplama yüzeyine yüksek bir sıcaklık akımı uygulamada kullanılır [35].

Sıcaklık akımı dağılımının bir Gauss şekli vardır ve şu şekilde ifade edilmektedir:

$$q(x) = q_{\max} e^{\left[-2\left(\frac{x}{w}\right)^2\right]} \quad (4.4)$$

Burada w , lazer gücünün %86,6'sını içeren nokta yarıçapıdır ve 6 mm olarak saptanmıştır. Tek dalga boylu bir kızılötesi pirometre, lazer ünitesi yardımıyla ısıtılan termal bariyer kaplama yüzeyinin sıcaklığını herhangi bir temas olmaksızın ölçmeye yarar [35].

Pirometre dalga boyu oranına müdahale edilerek (4.8–5.2 μm) 500–2500°C arasındaki sıcaklıkları ölçebilme kapasitesine sahiptir.

Bu değerler lazer dalga boyundan önemli ölçüde farklıdır (10.6 μm), lazer harici bir radyasyon kaynağı görevi yapmaz.

Pirometre hedef bölgesi içinde (yaklaşık 1 mm çap içinde) yüzeyin difüze olduğu, her yönden eşit yoğunlukta radyasyon yaydığı ve sıcaklığın üniform olmadığı varsayılır. Numuneler, yüksek çözünürlüğe sahip bir mikroskop ile incelenmektedir. bu mikroskop aynı zamanda CCD renkli videoya kameraya bağlanmıştır. Alınan canlı resimler video kasete gönderilir ve kaydedilir.

Termal bariyer kaplamanın pirometrenin dalga boyu oranınca yarı transparan olmasından dolayı, termal bariyer kaplama numunesinin yüksek sıcaklığa dayanıklı siyah boya ile boyanması gerekmektedir. Bu sayede pirometrenin üst yüzey altından radyasyona maruz kalması önlenmiş olur.

Boyanın yayım gücü ya da absorpsiyon gücü 0.998 pirometre dalga boyu ve 0.95 lazer dalga boyu olarak tespit edilmiştir. En iyi sonuçlar için bir fırça yardımıyla, toplam kalınlık 25 μm 'den daha düşük olacak şekilde kuru bir bölgeye 2 kaplamanın uygulanmasıdır. Daha sonra boya yaklaşık 18 saat kadar kurutulur. Numunenin enine kesiti, yan görünümünden çatlak konfigürasyonlarını tespit edebilmek için parlatılır.

Parlatılan numuneler bir fırın içerisine konular ve 250°C sıcaklıkta 2 saat kadar bekletilir. Burada maksat siyah boyanın sert, yapışkan ve sıcaklığa dirençli hale gelmesini sağlamaktır.

Sonraki oda sıcaklığına soğuma aşamasında, fırın kapısı içeri girebilecek soğuk havanın, çatlakların yapısına etki etmesini engellemek için kapalı tutulur. Fırın içindeki numunenin sıcaklığı K tipi termokupl ile izlenmektedir. Boyanan ve parlatılan numuneler daha sonra ön çatlakların detaylı konfigürasyonunu not alabilmek için bir ön muayeneye tabi tutulur. Test boyunca lazer Labview programı yardımıyla kontrol edilir. Yüksek sıcaklık akışı termal bariyer kaplama yüzeyinin üst kısmına 4 saniye boyunca uygulanır ve daha sonra kapatılır. Pirometre, maksimum yüzey sıcaklığını ölçebilmek amacıyla lazer noktasının merkezine odaklanmıştır. Testlerden sonra numuneler optik olarak mikroskop altında incelenir [35].

Yeni oluşan yüzey ya da arayüzey çatlakları ve önceden var olan yüzey çatlaklarının uzantıları, test öncesi ve sonrası çatlak konfigürasyonu kontrol edilerek tanımlanır ve kaydedilir [35].

Yöntemin avantajlarına örnek olarak; yüksek sıcaklıklara çıkabilme, ani ısıtma ve soğutma imkânı ile daha hızlı termal şok oluşturulabilmesi verilebilir.

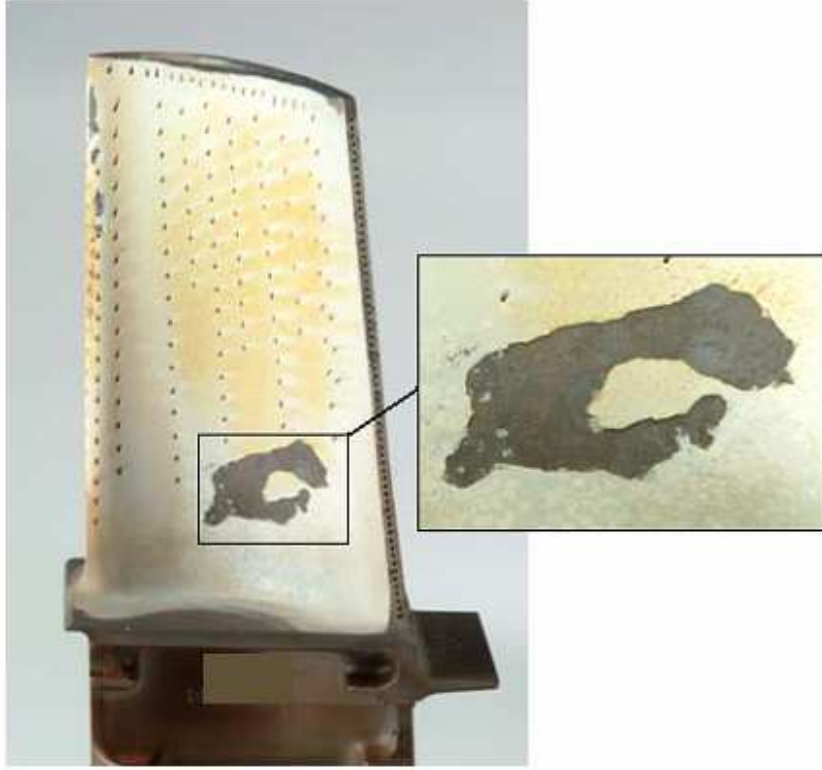
Dezavantajı ise kompleks bir proses olması ayrıca lazer ekipmanı ve diğer donanımın yüksek maliyetli olmasıdır.

3.4. Termal Bariyer Kaplamalarda Hasar Mekanizması

Termal bariyer kaplamaların mevcut uygulamalarda ve tasarlanan yeni nesil motorlarda önemli bir role sahip olduğu açıktır. Bununla birlikte sağlamlık ve güvenilirlik konuları termal bariyer kaplamalardan elde edilecek kazanımları sınırlamaktadır. Çünkü günümüzde güvenilir bir ömür tahmini olmadığından bu kaplamaların potansiyeli tam olarak kullanılamamaktadır. Termal bariyer kaplamalardaki hasar mekanizmalarının iyi bir şekilde anlaşılması, kaplamanın sağlamlığının ve güvenilirliğinin artırılması için kilit faktördür [24].

Ancak TBK' da hasar mekanizması hala tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Çünkü birçok efekt bunda etken olabilir. Bunlardan başlıcaları:

- Kaplama karakteristiği, üst tabaka kalınlık ve yoğunluğu, bağ tabaka-üst tabaka ara yüzey pürüzsüzlüğü, birikim esnasında oluşan gerilimler.
- Termal yük etkisi, bağ tabaka oksidasyonu sonucu termal büyüyen oksit (TGO: thermally grown oxide) oluşumu, termal genişleme uyumsuzluğuna bağlı termal gerilim, dik sıcaklık gradyanı ve ani sıcaklık değişimlerine bağlı termal gerilim, üst tabaka faz dönüşümleri, sürünme, sinterlenme ve bağ tabaka sürünmesidir [3].

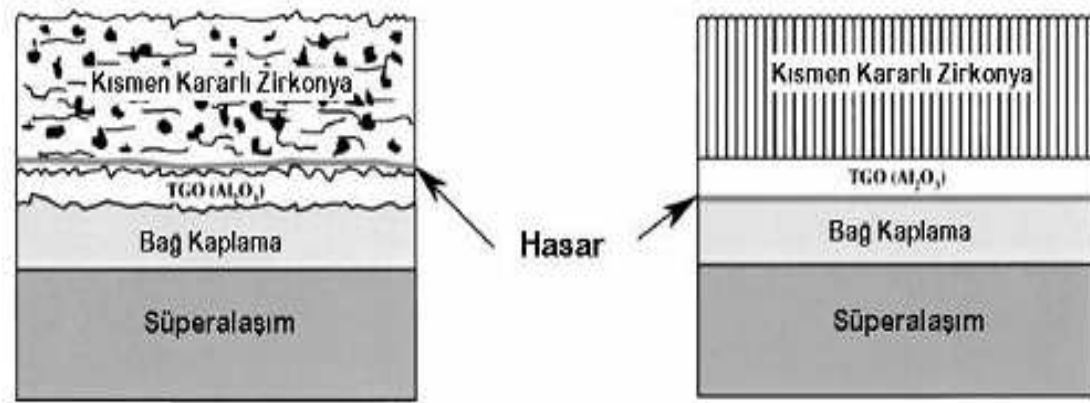


Şekil 3.6. Termal bariyer kaplamalarda rastlanan tipik bir servis hasarı [24]

Termal bariyer kaplama sistemlerinde servis hasarı tipik olarak seramik tabakanın pullanarak kalkması (spallation) şeklindedir. Şekil 3.6'da bir türbin kanatçığına uygulanmış ve servis esnasında pullanarak kalkmış bir TBC görülmektedir.

Hasar çoğunlukla bağ kaplama/seramik üst kaplama ara yüzeyinde başlar. Plazma sprej yöntemiyle üretilmiş kaplamalar için araştırmacılar hasarın ya TGO içinde ya da seramik kaplama içinde, fakat TGO ara yüzeyine çok yakın bölgelerde başladığını göstermişlerdir. Bu başlangıç çatlakları birbirleriyle birleşip seramik tabaka içinde ara yüzeye paralel bir şekilde ilerler ve seramik tabaka üzerindeki basma yüklerinden dolayı kaplamanın kalkmasına neden olurlar. Diğer yandan EB-PVD kaplamalar TGO/bağ kaplama ara yüzeyi boyunca çatlayarak hasara uğrarlar. Hasar yerlerindeki bu fark temelde kaplamaların mikroyapılarındaki farktan kaynaklanmaktadır. PS kaplamalar, oldukça düzgün bir dağılıma sahip mikro çatlaklar nedeniyle gözenekli (porlu) bir yapıya sahipken, EB-PVD kaplamalar genelde altlık yüzeyine dik bir şekilde büyüyen ve birbirleriyle zayıf bir bağla bağlanan kolonsal tanelerden oluşur [24].

Şekil 3.7 'de PS ve EB-PVD kaplamaların mikroyapısı ve hasar yerleri şematik olarak gösterilmiştir [24].



Şekil 3.7. PS ve EB-PVD kaplamaların mikroyapısı ve hasar yerleri [24]

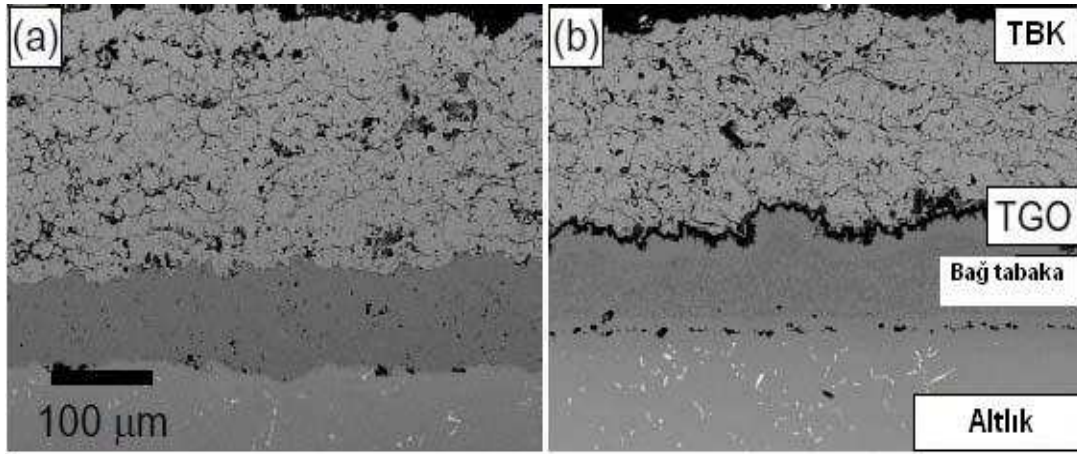
Termal bariyer kaplama sistemlerine uygulanan testlere bakıldığında;

- Elastisite modülü, yapışma mukavemeti, akma gerilmesi, kırılma özellikleri, sertlik gibi mekanik özelliklerin incelenmesi için 4 nokta bükme testleri, sertlik testleri, ara yüzey tokluk testi erozyon testi, doğrudan çekme testi, sürünme testi, ısı iletkenlik testi,
- Sabit sıcaklıkta oksitlenme davranışlarını incelemek için izotermal yaşlandırma testleri,
- Termal çevrimler (ısıtma-soğutma) ve termal şok altındaki yorulma davranışlarını incelemek için Termal Yorulma (TF) testleri,
- Dışarıdan uygulanan mekanik yüklerin termal yorulma davranışını nasıl etkilediğini incelemek için de Termal Mekanik Yorulma (TMF) testleri yapıldığı görülmektedir [24].

Bu yapılan testler ışığında bir termal bariyer kaplama sistemindeki hasar modları ya da kaplamanın ömrüne etki eden faktörler şu şekilde özetlenebilir:

1. Bağ kaplamanın oksitlenmesi: Yüksek sıcaklıkta geçen zamana bağlı bir hasar parametresi olan TGO kalınlığı, bağ kaplamanın oksitlenmesinden dolayı oluşan hasarla ilişkilidir [24].

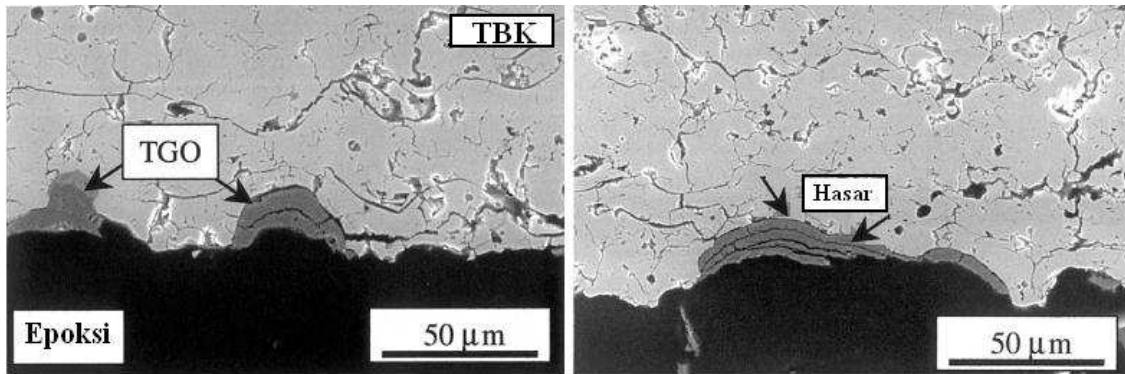
Şekil 3.8’de bağ tabakanın oksitlenerek oluşturduğu bir TGO tabakası görülmektedir.



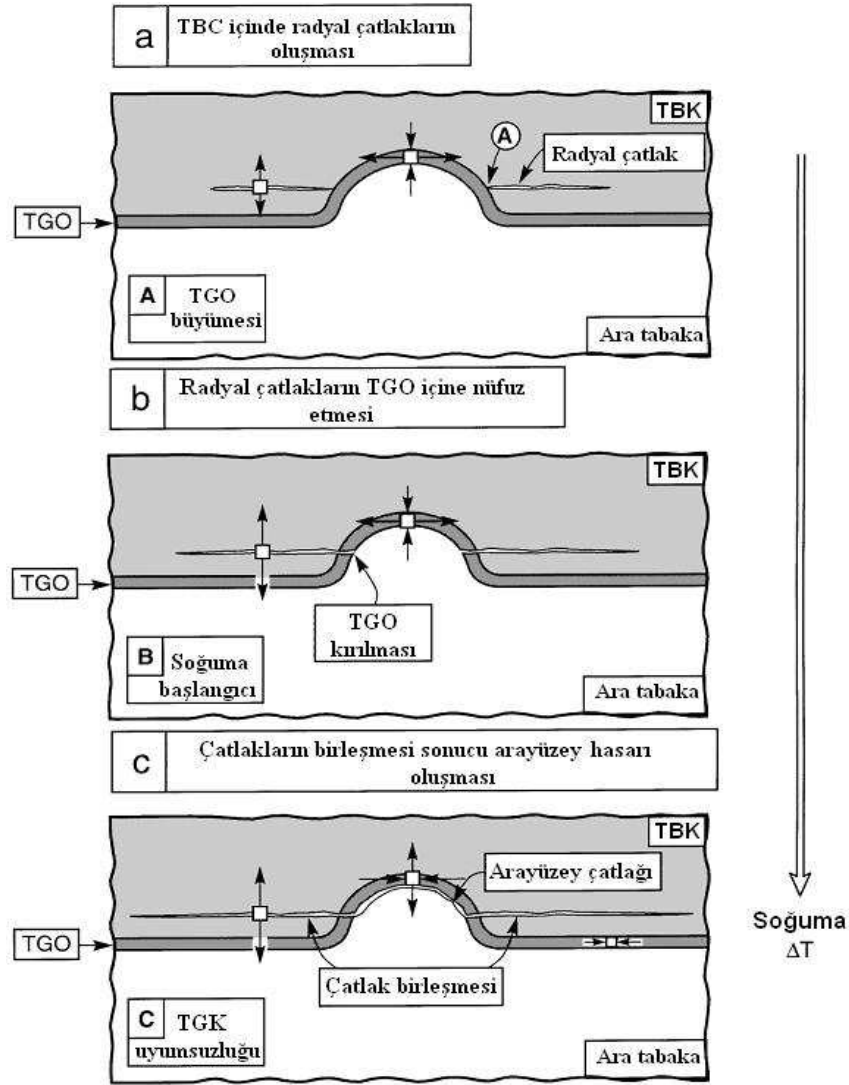
Şekil 3.8. (a) kaplama sonrası mikroyapı (b) çalışma sonrası meydana gelen TGO yapısı [36]

2. Seramik üst kaplama, bağ kaplama, termal büyüyen oksit (TGO) ve altlık alaşımının termal genişleme katsayıları arasındaki fark yüzünden oluşan basma gerilmeleri [24],

Çevrim sırasında kaplama içinde termal genişleme farkından dolayı oluşan bu gerilmeler sonucu oluşan radyal çatlaklar, zamanla TGO yapısının içine nüfuz ederek ilerler ve birleşerek TGO ‘nun parçalanmasına neden olurlar. Bunun sonucunda ara tabaka – üst tabaka ara yüzeyinde hasar oluşur [37]. Bu durum sırasıyla Şekil 3.9. ve 3.10.’da gösterilmektedir.



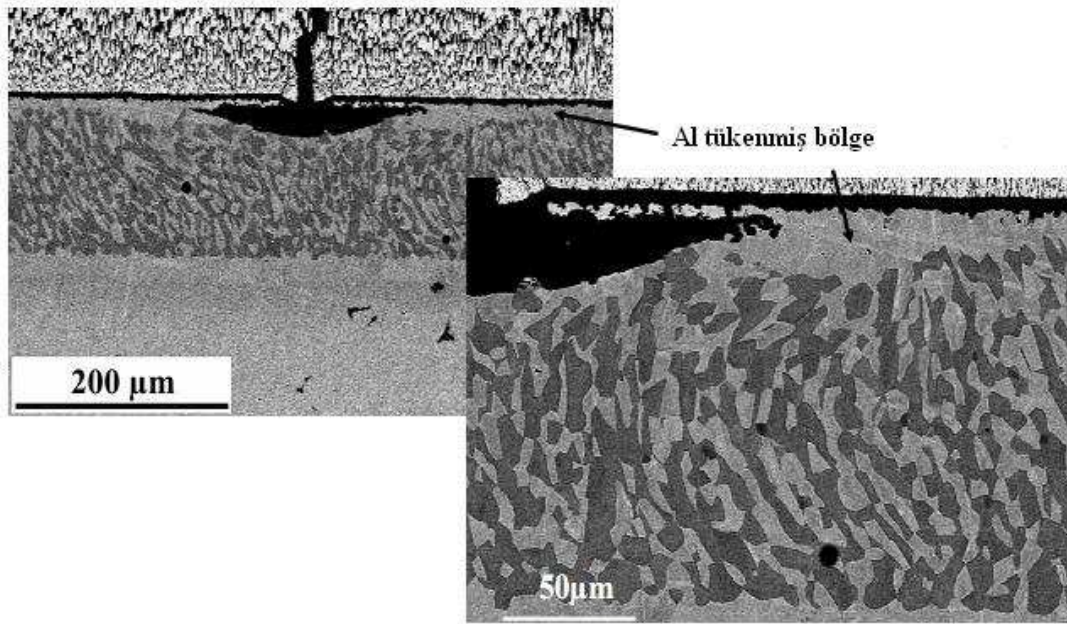
Şekil 3.9. 240 çevrim sonunda TGO içinde oluşan çatlaklar ve hasar [38]



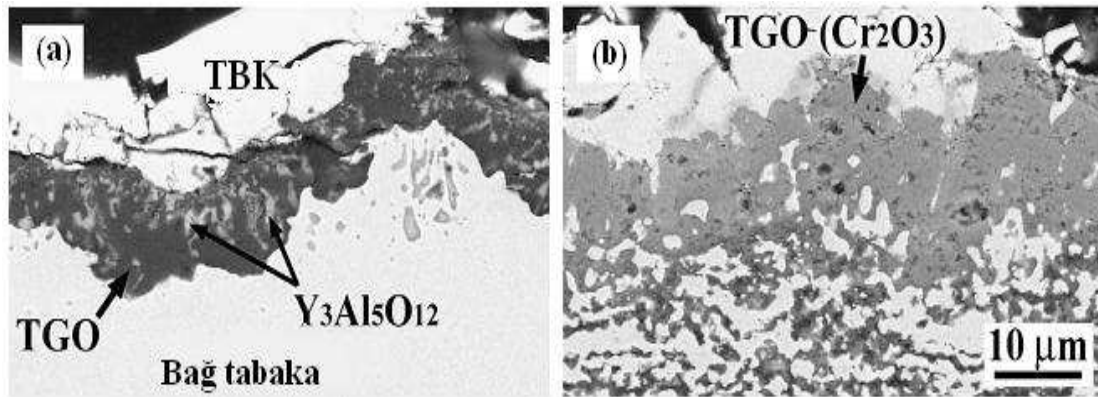
Şekil 3.10. TGO içinde ilerleyen çatlak oluşumu ve hasar [37]

3. Seramik üst kaplamanın sinterlenerek yoğunlaşması ve bunun sonucunda elastik modülün artarak uzama (strain) toleransının azalması,
4. Altlık, bağ kaplama ve üst kaplamadaki sürünmenin gerilme dağılımında değişikliğe neden olması,
5. Bağ kaplama, TGO ve üst kaplamadaki faz dönüşümleri: 1200 °C'nin üzerindeki termal çevrimler kısmen kararlı tetragonal zirkonyadan monoklinik zirkonya fazına dönüşüme neden olur. Bu faz dönüşümü esnasındaki hacim değişiklikleri sonucunda yerel gerilmelerde artış görülür.

TGO'nun sürekli büyümesi sonucunda bağ kaplamada alüminyumun tükendiği bir bölge oluşur (Al depleted zone). Bağ kaplamadaki Al miktarı, sürekli bir alüminyum oksidin oluşumuna yetecek seviyenin altına düştüğünde α - Al_2O_3 yerine daha az koruyucu Ni ve Co içeren spineller, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) ve Y_2O_3 oluşur. Bu fazların oluşumu TGO'nun yapısal bütünlüğünü olumsuz etkiler, hızlı oksijen difüzyonu yolları oluşturarak yerel oksitlenmeyi artırır [24]. Şekil 3.11'de alüminyumca tükenmiş bölgenin olduğu bir TBK mikro yapısı, Şekil 3.12'de ise α - Al_2O_3 yerine $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ve Cr_2O_3 ' den oluşan TGO tabakası verilmektedir.



Şekil 3.11. Alüminyumca tükenmiş bölgenin olduğu bir TBK mikroyapısı [39]



Şekil 3.12. (a) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (b) Cr_2O_3 'den oluşmuş TGO yapıları [40].


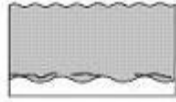
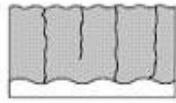
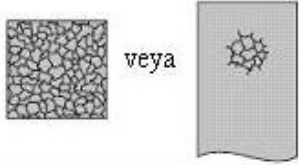





6. Homojen bir TGO oluşması ve bağ kaplamaya iyi yapışması, bağ kaplamanın yüzey kalitesine bağlıdır. Gerek kaplamanın imalatı, gerekse servis esnasında bağ kaplama yüzeyinde oluşan pürüzler (mesela gömülü oksitler ve buruşma) seramik kaplamanın yapışmasını etkiler. Buruşma (rumpling); tekrarlı oksitlenme sonucunda bağ kaplama yüzeyinin pürüzlenmesi, buruşması olarak tanımlanmaktadır.
7. TGO'nun sürekli genişlemesinden dolayı hacim değişikliğinin sonucunda TGO'da oluşan gerilmeler (TGO growth stress)
8. Tane sınırlarında oksijen difüzyonu ve kükürt segregasyonu: Kükürt TGO'nun yapışma mukavemetini azalttığı için bağ kaplama malzemesindeki kükürt miktarı 1 ppm'in altında tutulur ya da Y ve Zr gibi reaktif elementler katılır.
9. Bağ kaplama tane sınırlarında kavite oluşumu, TGO/bağ kaplama ara yüzeyinde boşluk (void) oluşumu,
10. Termal ve mekanik yorulma [24].

3.5. Termal Bariyer Kaplamalarda Hasar Tipleri

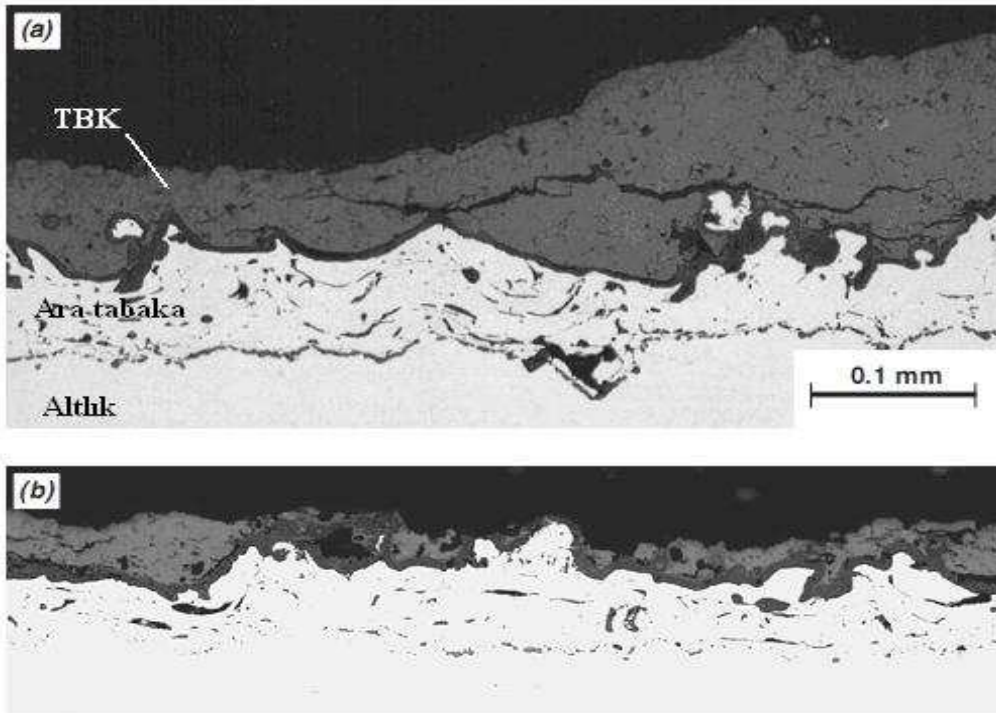
Literatürde termal bariyer kaplamalara yapılan testler sonucunda, daha önce bahsedilen hasar mekanizmaları çerçevesinde birçok hasar tipi tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar hasar mekanizmalarını anlamaya yönelik bulgular taşımaktadır.

Koollos ve Schouten [3,41] muhtelif kalınlıklarda, bağ tabakalı ya da bağ tabakası olmayan TBK'ların ömrünü hesaplamak ve hasar modeline bir tanım getirmek üzere 3 farklı test yöntemi kullanarak (fırın ısıtma termal şok, brülör ısıtma termal şok ve brülör ısıtma termal çevrim) kapsamlı bir çalışma gerçekleştirmişlerdir.

Çalışmada dikdörtgen şekilli, nikel esaslı Hastelloy X alaşımı üzerine NiCrAlY bağ kaplama ve ZrO_2 -ağ.% 8 Y_2O_3 üst kaplama farklı kaplama kalınlıklarında atılmış, test yöntemi ve kaplama kalınlığının hasar mekanizmasına etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak birden fazla hasar tipi tespit edilmiş ve tanımlanmıştır. Bu hasar tipleri Şekil 3.13’de verilmektedir.

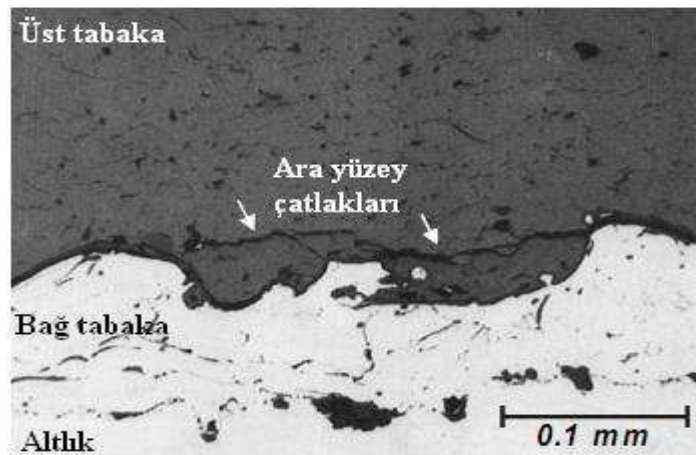
Üst tabaka komple delaminasyon	<i>CD</i>	
Üst tabaka arayüzey çatlak	<i>IC</i>	
Üst tabaka dikey çatlak	<i>VC</i>	
Üst tabaka kalınlığı boyunca segmentasyon çatlak	<i>SC</i>	
Üst tabaka alev alanı delaminasyonu	<i>FD</i>	
Üst tabaka kenar alev alanı delaminasyonu	<i>ED</i>	
Üst tabakanın numune kenarından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

Şekil 3.13. Termal şok testleri sonucu tespit edilen hasar tipleri [3]



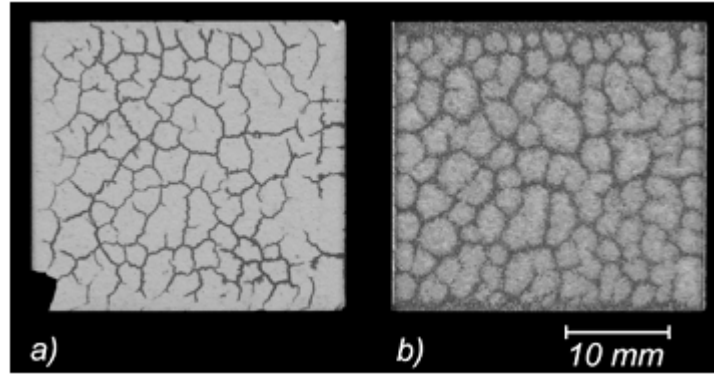
Şekil 3.14. Fırın testi (a) 90 çevrim sonundaki kaplama delaminasyonu (b) 300 çevrim sonunda tamamen delaminasyon [41]

Şekil 3.14’de komple delaminasyon hasar tipine örnek bir mikroyapı görülmektedir. 90 çevrimde önce kenarından delaminasyon görülen numune 300 çevrim sonunda tamamen hasara uğramıştır.

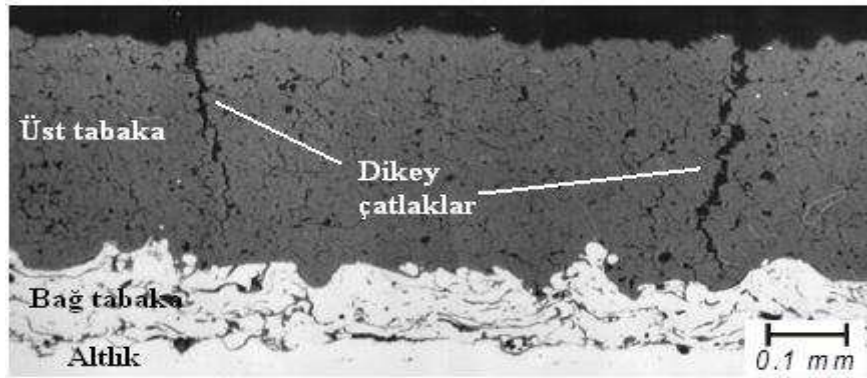


Şekil 3.15. Brülör testi sonrası üst tabaka /alt tabaka arasında oluşmuş ara yüzey çatlakları [41]

Şekil 3.15’de ara yüzey çatlak oluşumuna bir örnek verilmektedir. Bu çatlaklar genellikle termal genişleme katsayısı uyumsuzluğundan dolayı meydana gelmektedir.

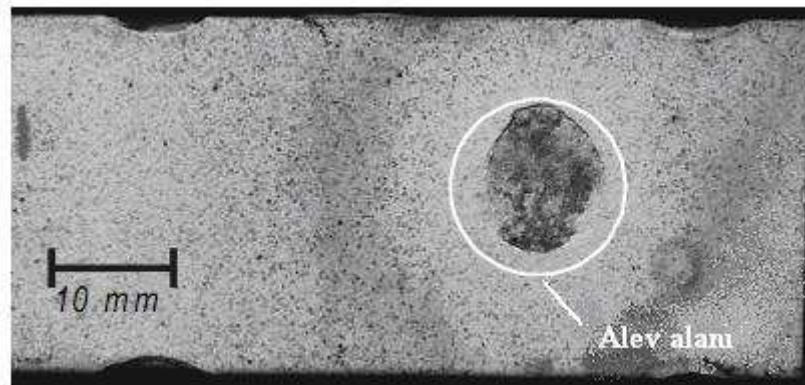


Şekil 3.16. Fırın testi sonrası (a) delaminasyona uğramış üst yüzey (b) üst tabaka / alt tabaka kırılma yüzeyinde oluşmuş segmentasyon çatlakları [41]



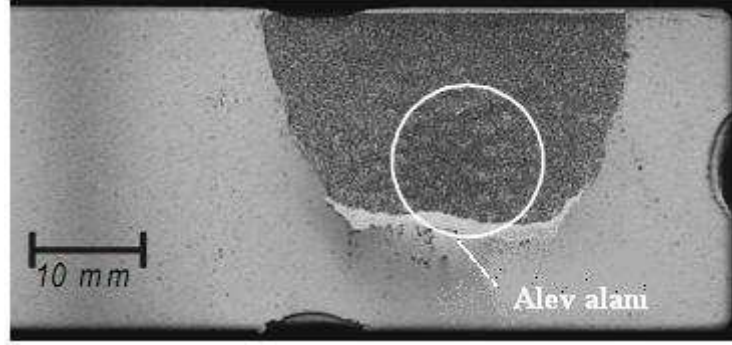
Şekil 3.17. Brülör testi sonunda alev alanı dışında oluşmuş dikey çatlaklar [41]

Bir termal bariyer kaplama kesitinde üst kaplama kalınlığının yarısına kadar olan çatlaklar segmentasyon çatlağı (Şekil 3.16), yarısından fazla olanlar ise dikey çatlak olarak adlandırılmaktadır (Şekil 3.17).



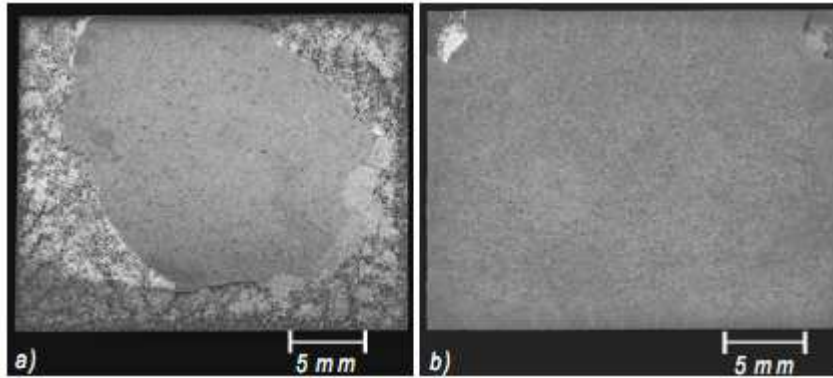
Şekil 3.18. Brülör testi sonrası üst tabakada alev alanı delaminasyonu oluşumu [41]

Şekil 3.18’de alev alanı delaminasyonu sonucu oluşmuş bir kaplama hasarı görülmektedir. Bu brülör testine özgü bir hasar olup brülör ağız çapıyla sınırlanan bir alandaki kaplamanın kabarıp dökülmesi sonucu oluşmaktadır. Nedeni genellikle bağ tabakanın oksidasyonu veya altlığın alevle temas eden kısmının hafifçe eğilmesidir.



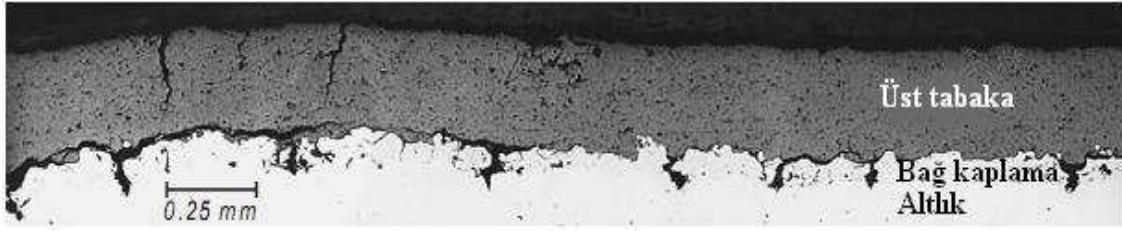
Şekil 3.19. Üst tabaka kenar alev alanı delaminasyonu [41]

Bazı durumlarda bu hasar alev alanıyla sınırla kalmayıp numune kenarına kadar ilerleyebilmektedir. Şekil 3.19’de bu oluşum görülmektedir.



Şekil 3.20. Üst tabakanın numune kenarlarından dökülmesi (a) 200 çevrim (b) 80 çevrim [41]

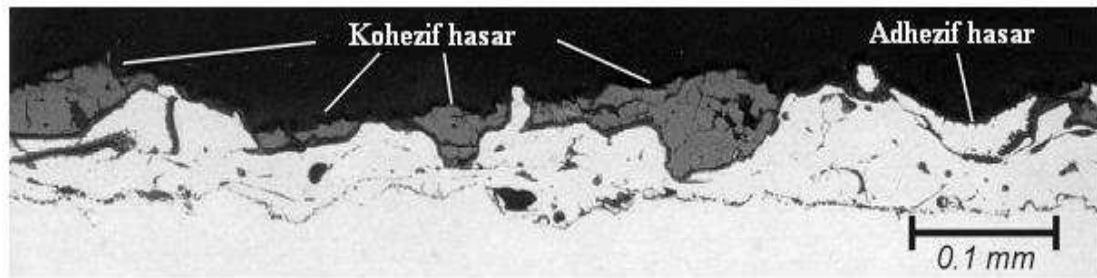
Termal şok testlerinde genellikle kare ve dikdörtgen numunelerde hasar öncelikle köşe kısımlarından küçük küçük kopmalar şeklinde başlayıp artarak devam eder. Bunun sonunda numune kenarlarındaki üst tabaka kaplama dökülür (Nibbling off) ve numunenin ortasında kaplamanın kaldığı bir yapı oluşur. Bu durum Şekil 3.20’de verilmektedir.



Şekil 3.21. Numune eğilmesi sonucu oluşan çatlaklar ve bağ tabaka bozunması [41]

Termal çevrim esnasında sürekli bir termal yorulma etkisinde kalan altlık malzemesi genişip büzülme etkisi ile zamanla eğilir. Bu eğilmenin getirdiği gerilimi kaldıramayan üst tabaka kaplamada çatlamlar oluşur. Şekil 3.21’de bu etki sonucu hasara uğramış olan bir kaplama yapısı görülmektedir.

Bu hasar tiplerine ek olarak kaplama tabakalarının kalkması ve dökülmesi sırasında rastlanan adhezif ve kohezif kusurlar termal bariyer kaplamalardaki hasar tiplerine örnek gösterilebilir. Bu hasarlar Şekil 3.22’de gösterilmektedir.



Şekil 3.22. Isıl işlem görmüş bir TBK’da yapışma testi sonrası hasarlar [41]

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Deney Amacı ve İşleyişi

Deneyin amacı yüksek sıcaklık uygulamalarında sıkça kullanılan termal bariyer kaplamaların kullanım ömrünü direkt olarak belirleyen termal şok etkisinin incelenmesi ve bu etki sonucunda oluşan hasar mekanizmasına bir tanımlama yapmaktır.

Bu amaç doğrultusunda YSZ ($ZrO_2 - a\% 8 Y_2O_3$) ve CSZ ($ZrO_2 - a\% 2.5 Y_2O_3 - a\% 25 CeO_2$) tozları plazma sprey yöntemi ile kaplanmış ve özel olarak tasarlanan termal şok test düzeneğinde termal şok deneylerine tabi tutulmuştur.

Üretilen kaplama tozlarının mikroyapısı ve faz analizleri SEM-EDS ve XRD yardımıyla incelenmiştir. Optik mikroskop, X-ışınları, SEM ve EDS ile analiz edilmiş kaplamalar üzerinde sertlik ve yüzey pürüzlülüğü ölçümleri yapılmıştır.

Üretilen kaplamaların karakterizasyon işlemleri, kullanılan kaplama tozlarından başlayıp kaplama üretimi ve performans testlerini kapsamaktadır.

4.2. Deney Malzemeleri

4.2.1. Altlık malzemesi

Uygulamalarda altlık malzemesi olarak, AISI 316 paslanmaz çelik kullanılmıştır. 30x30x3 mm boyutlarındaki altlıklar metalografik inceleme için, 1 inch ve 30 mm çapındaki altlıklar ise termal şok deneylerinde kullanılmak üzere kaplanmışlardır.

Altlık olarak kullanılan AISI 316 çeliğinin bileşimi Tablo 4.1.'de verilmektedir.

Tablo 4.1. AISI 316 paslanmaz çeliğinin kimyasal bileşimi (ağ.%) [42]

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

4.2.2.Kaplama tozları

TBK üretiminde iki tabaka uygulanmıştır.

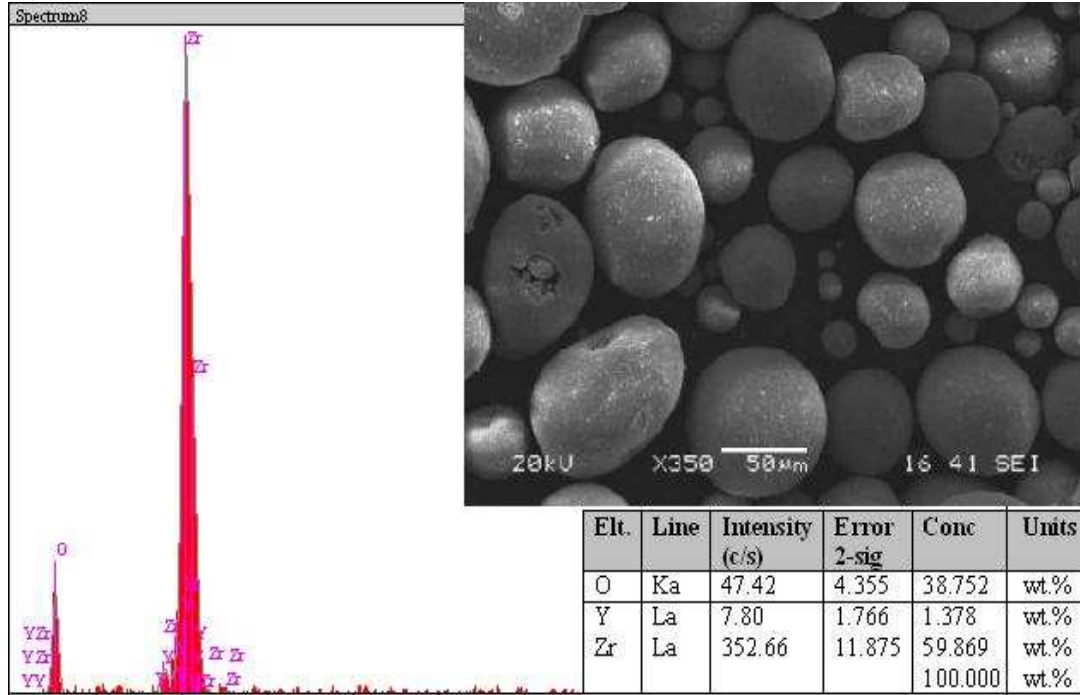
Üst seramik tabaka olarak; YSZ: ZrO_2 - ağ.%8 Y_2O_3 , (-106 + 11 μm) ve CSZ: ZrO_2 - ağ.% 2.5 Y_2O_3 - ağ.%25 CeO_2 , (-90 +16 μm) tozları kullanılmıştır. Bağ tabakası olarak süper alaşım esaslı NiCrAlY (-38+15 μm) tozu kullanılmıştır. Ayrıca bağ tabakasındaki yitrium ilavesinin etkisini incelemek amacıyla NiCrAl tozundan oluşan bağ tabaka kaplamalı numuneler üretilmiştir.

Kullanılan altlığın (AISI 316) ve kaplama tozlarının bazı fiziksel özellikleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

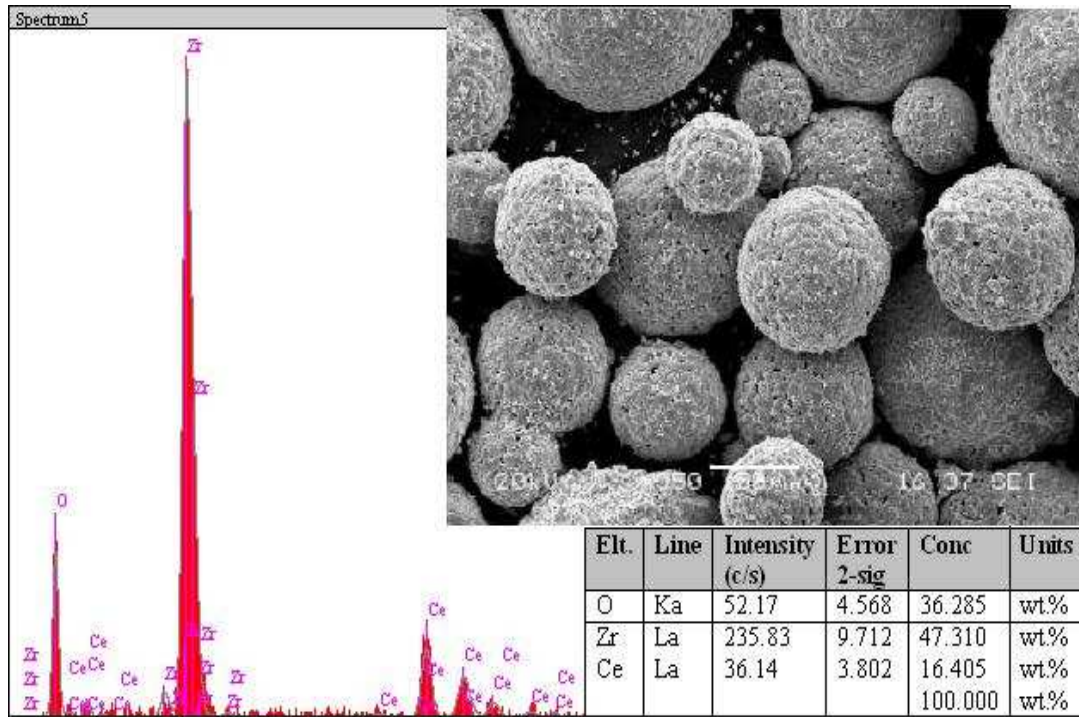
Tablo 4.2. Altlık malzemesi ve kullanılan tozların bazı fiziksel özellikleri

Özellikler	AISI 316	NiCrAlY	YSZ	CeO_2
Ergime sıcaklığı (Tm)	1648–1673 K	1650 K	2973 K	2873 K
Termal genleşme katsayısı (α)	$15.9 \times 10^{-6} /K$ (373 K)	$17.5 \times 10^{-6} 1/K$ (293-1273K)	$10.7 \times 10^{-6} 1/K$ (293-1273K)	$13 \times 10^{-6} 1/K$ (293-1500K)
Termal iletkenlik (K)	16.3 W/m.K (373 K)	25 W/m °C	2,7 W/ mK	2.77 W/mK (1273 K)

Kaplama tozları küresel içi boş bir morfolojiye sahip olup SEM görüntüleri ve EDS analizleri sırasıyla Şekil 4.1. ve Şekil 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.1. YSZ tozunun EDS analizi ve x350 büyütmede SEM görüntüsü



Şekil 4.2. CSZ tozunun EDS analizi ve x350 büyütmede SEM görüntüsü

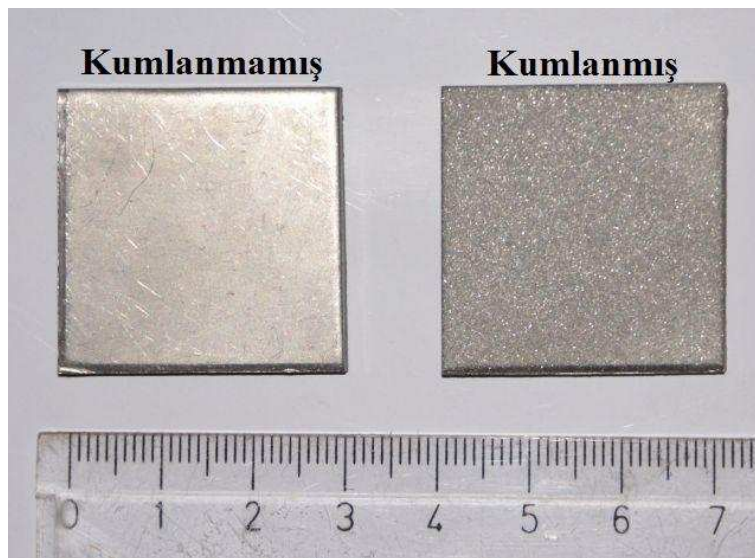
4.3. Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi

4.3.1. Altlık yüzeyinin hazırlanması

Kaplama tabakasının özelliklerine etki eden parametrelerden biri de yüzey hazırlama işlemidir. Altlık-kaplama arasında güçlü bir bağlanma, yüzey üzerindeki nem, yağ ve oksit filmlerinin kaldırılması ve uygun bir yüzey pürüzlülüğünün elde edilmesiyle sağlanabilir. Termal spreycaplamalarında, altlık ile kaplama arasındaki bağlanma türü mekanik olduğu için, yapışma mukavemetini artırmak amacıyla kaplama öncesi altlık yüzeyinin pürüzlendirilmesi önemli bir işlemdir.

Uygun ölçülerde hazırlanan dairesel ve kare şekilli numuneler yağ alma işleminden sonra kaplama proseslerine uygun yüzey hazırlama işlemlerine tabi tutulmuştur.

Kaplamaların yüzey pürüzlendirilmesi kumlama ile yapılmaktadır. Kumlama işlemi 30–36 gritlik alümina toz kullanılarak yapılmıştır. Maksimum yüzey pürüzlülüğü kumlama tabancasının, numune yüzeyine 90°'lik bir açı ile tutulmasıyla elde edilir. Kumlama basıncı 85 Psi seçilmiştir. Şekil 4.3'de orijinal ve kumlanmış numune resimleri görülmektedir.



Şekil 4.3. Sırası ile kumlama işleminden önce ve sonraki numune görüntüsü

4.3.2. Kaplamaların üretimi

Kaplama işlemlerinde, Sakarya Üniversitesi Plazma Kaplama Laboratuvarında manuel olarak çalışan 40 Kw'lık bir güç ünitesi ve 3MB tipi bir plazma tabancasına sahip atmosferik plazma kaplama sistemi kullanılmıştır. Plazma gazları olarak argon (primer gaz) ve hidrojen (sekonder gaz) kullanılmıştır. Kaplama parametreleri Tablo 4.3.'de verilmiştir. Hazırlanan bütün kaplama bileşimleri için aynı parametreler kullanılmıştır. Kaplama sistemi ve kaplanmış parça görüntüleri Şekil 4.4.- 4.6 'da verilmiştir.

Tablo 4.3. Kaplama parametreleri

Toz tipi	Amp. (A)	Volt. (V)	Ar Akış oranı (l/dak.)	H ₂ Akış oranı (l/dak.)	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



Şekil 4.4. Kaplama sistemi a) kontrol paneli b) toz besleme sistemi



Şekil 4.5. Kaplama tabancası



Şekil 4.6. Kaplanmış numuneler

Hazırlanan çelik altlıklar üzerine Tablo 4.3. 'de verilen parametrelerle önce NiCrAlY tozu ile bağ tabaka uygulanmış, bunun üstüne YSZ ve CSZ tozlarla seramik esaslı kaplamalar üretilmiştir.

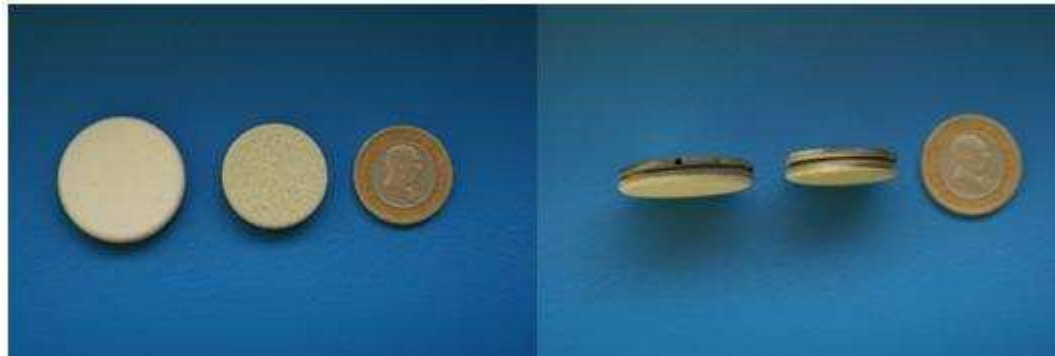
Tüm bileşimler aynı parametrelerle kaplanmış olup; karakterizasyon ve termal şok testleri için gerçekleştirilen kaplama makro görüntüleri Şekil 4.7.-Şekil 4.9.'da verilmektedir.



Şekil 4.7. Metalografik incelemelere yönelik üretilmiş numuneler



Şekil 4.8. Termal şok testi için işlenip kenarlarına yiv açılmış paslanmaz çelik altlıklar



Şekil 4.9. Termal şok deneyi için üretilmiş TBK numuneler

4.4. Termal Bariyer Kaplamaların Karakterizasyonu

Manuel olarak uygulanan atmosferik plazma püskürtme tekniğiyle üretilen kaplamaların karakterizasyon çalışmaları çerçevesinde farklı türde toz ve parametrelerde üretilen kaplamalar üzerinde;

- Metalografik çalışma (Optik mikroskop ve makro inceleme),
- Yüzey pürüzlülüğü ölçümü (Rz),
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM)
- Enerji dağılımlı X-ışınları spektrometresi (EDS)
- X- ışınları difraktometresi (XRD) analizleri gerçekleştirilmiştir

4.4.1. Metalografik çalışmalar

4.4.1.1. Makro incelemeler ve optik mikroskop incelemeleri

Kaplanmış numuneler hassas bir kesme cihazıyla, kaplama tabakasının altlıktan ayrılmasını engellemek amacıyla kaplamadan altlığa doğru kesilmiştir. Mikroyapı incelemelerine yönelik olarak kesilen numuneler bakalite alınarak, yarı otomatik bir cihazda ve SiC zımparalar kullanılarak sulu zımparalama işlemine tabi tutulmuştur. Sonraki parlatma kademelerinde, parlatma solüsyonu olarak alümina kullanılmıştır.

Numunelerin metalografik incelemesi, bir optik mikroskop yardımıyla gerçekleştirilmiş ve metalografik inceleme ile kaplamanın yapısı, kaplama kalınlığı, kaplamanın porozitesi hakkında bilgilere ulaşılmıştır. Genellikle kullanılan büyütme x5 ve x10 arasında seçilmiştir.

Performans testleri (termal şok) sonrasında numunelerin makroskobik kusurlarının ortaya çıkarılmasına çalışılmış daha sonra optik incelemeye tabi tutulmuştur.

4.4.1.2. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan mikroyapı analizi

Kaplama üretiminde kullanılan tozların ve kaplamalarının parlatılmış ve kırık yüzey görüntüleri JEOL JSM-6060LV marka taramalı bir elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kaplamaların EDS analizleri de alınmıştır.

4.4.2. Yüzey pürüzlülüğü

Kaplama işlemi sonucu elde edilen farklı bileşimlerin kaplama sonrası yüzey pürüzlülük değeri, Mahr Perthometer marka cihazla μm cinsinden ölçülmüştür. İncelemelerde Rz değerleri esas alınmıştır.

4.4.3. X-Işınları difraktometresi analizleri

Kullanılan kaplama tozları ve bu tozlardan elde edilen TBK'ların faz analizleri RIGAKU D/MAX/2200/PC marka X-ışınları difraktometresi ile 40 keV, 30 mA altında Cu K α radyasyonu kullanılarak yapılmıştır.

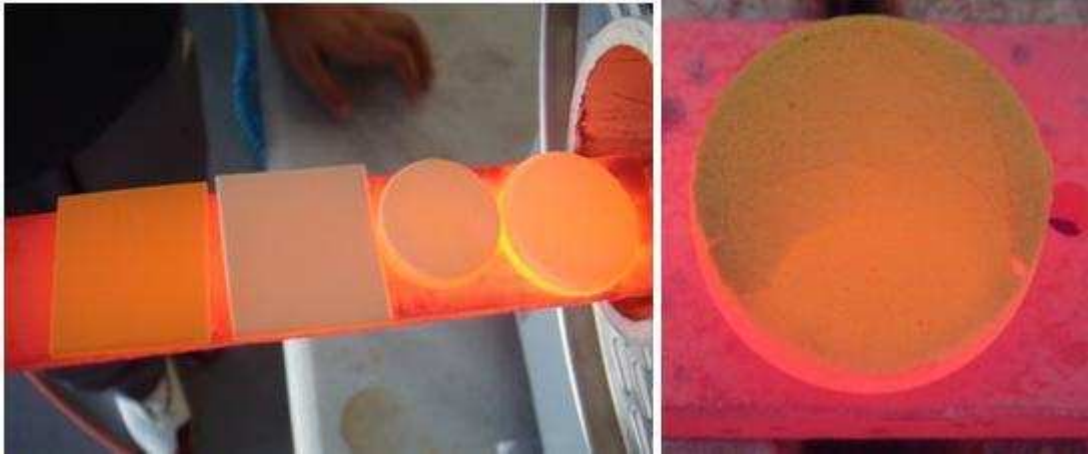
4.5. Termal Şok Deneyleri

Termal şok deneyleri brülör ve fırın testi olarak iki farklı prensibe göre yapılmıştır. Brülör testinde ısıtmada propan-oksijen alevi kullanılmıştır. Deney parametreleri olarak, 5 dk ısıtma ve 2 dakika basınçlı hava ile soğutma çevrimleri seçilmiştir. Isıtma süresince sıcaklık 1200°C'ye kadar çıkmaktadır. Brülörün numune yüzeyinden uzaklaşmasıyla numune karşısındaki borudan basınçlı hava üfleme suretiyle numune çok hızlı bir şekilde soğutulmuştur. Bu tasarımın amacı, uçak ve gaz türbinlerindeki jet motorlarındaki yanma sırasında kaplama üzerine gelen sıcaklık gradyanını simüle etmektir.

Fırında gerçekleştirilen termal şok deneylerinde önceden ısıtılan bir fırına numuneler koyulmuş ve fırında 5 dk bekletildikten sonra dışarı çıkarılarak basınçlı hava ile soğutulmuştur. Fırın deneylerinde kaplama ile altlık aynı sıcaklık değerine (1000°C) sahiptir. Kaplama ile altlık arasında bir termal gradyant oluşmamıştır.

Her iki sistemde (brülör ve fırın testi) yapılan termal şok deneylerinde farklı sıcaklık grandyantları ve buna bağlı olarak farklı tür hasar mekanizmalarının görülmesi beklenmiştir. Benzer şekilde numune geometrisinin kare veya dairesel olmasının termal şok ömrüne olan etkisi ortaya koyulmaya çalışılmıştır.

Şekil 4.10'da fırın testinin uygulanışı 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. Deney numunelerinde herhangi bir hasar görülünceye kadar devam ettirilmiştir.

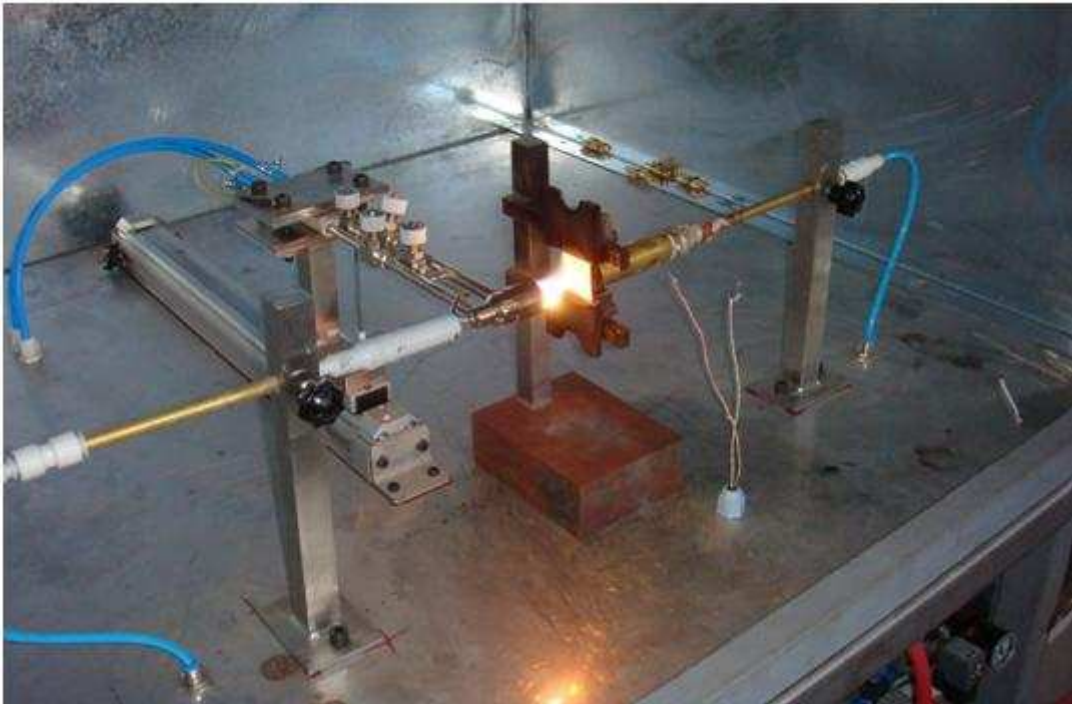


Şekil 4.10. Kaplamaların fırın termal şok deneyi ve hasara uğramış numune (kalkma)

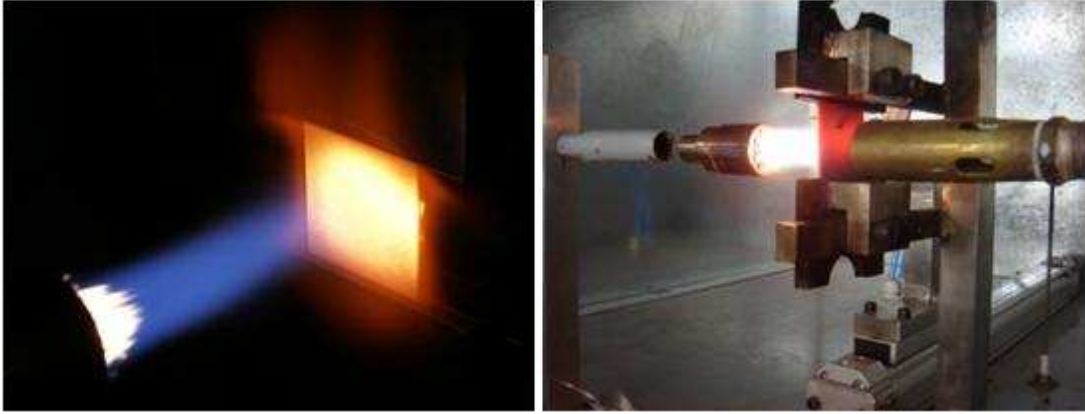
Termal Şok Deneyleri, proje çerçevesinde dizaynı edilen test ünitesinde yapılmıştır. PLC kontrolörlü bir şekilde deney parametreleri gaz basınçları, test sıcaklıkları, ısıtma ve soğutma süreleri ayarlanmıştır (Şekil 4.11.). Numune ön yüzeyinden brülör ile hızlı bir şekilde ısıtılırken, numune yüzeyi arka taraftan basınçlı hava ile soğutulmaktadır. Numune yüzeyinde ulaşılabilen sıcaklık yaklaşık 1200°C numunenin arka tarafındaki sıcaklık ise 800°C civarında tutulmaya çalışılmıştır. Brülör test ünitesi ve test sırasındaki görüntüler Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.11. PLC ile kontrol edilen termal şok ünitesinin kontrol paneli



Şekil 4.12. Termal şok test ünitesi



(a)

(b)

Şekil 4.13. Numunenin test anı (a)Numune ön yüzeyi ısıtma (b)Numunenin arka tarafından soğutma

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. Kaplama Kalınlığı

Üretilen kaplamaların kaplama kalınlıkları manyetik prop esasına dayanan bir kaplama kalınlığı ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Kaplama işlemi manuel bir sistem yardımıyla gerçekleştirildiği için tüm numunelerde farklı sonuçlarla karşılaşmış olup, her numunede 9 ayrı ölçüm yapılmış ortalama kalınlık değerleri Tablo 5.1’de gösterilmiştir. Ortalama kalınlık hesaplanırken üst ve bağ tabakasının toplamı alınmıştır.

Tablo 5.1. Üretilen kaplamaların kalınlık değerleri

Kaplama kodu	Kalınlık (μm)	Kaplama kodu	Kalınlık (μm)
YSZ1	582	CSZ1	582
YSZ2	765	CSZ2	765
YSZ3	471	CSZ3	511
YSZ4	571	CSZ K1	850
YSZ5	582	CSZ K2	900
YSZ K1	840		
YSZ K2	900		

Kaplamaların kalınlık ölçümünden sonra kaplama kalınlığının ve test yönteminin termal şok dayanımına etkisini sağlıklı bir şekilde incelemek adına birbirine yakın değerdeki kaplamalar seçilmiş ve farklı test yönteminde birbirine yakın kalınlıktaki kaplamalar kullanılmaya çalışılmıştır.

K ile kodlanmış numuneler kare şekilli olup mikroyapı incelemesi için kullanılmıştır. YSZ 4 ve YSZ 5 kodlu numunelerde bağ tabaka olarak yitrium ilavesiz NiCrAl tozu kullanılmıştır. Bunun nedeni bağ tabakadaki yitrium ilavesinin termal şok ömrüne etkisini incelemektir.

Tablo 5.2’de testlere tabi tutulan numuneler ve test yöntemi verilmektedir.

Tablo 5.2. Termal şok testleri uygulanmış numune çiftleri

Brülör Testi	Fırın testi
YSZ 1 – CSZ 1 (582 μm)	YSZ 3 – CSZ 3 (471/511 μm)
YSZ 2 – CSZ 2 (765 μm)	YSZ 5 (582 μm)
YSZ 4 (571 μm)	YSZ K2 – CSZ K2 (900/935 μm)
YSZ K1 – CSZ K1 (850/840 μm)	

5.2. Kaplamaların Yüzey Pürüzlülüğü

Rz cinsinden ölçülen yüzey pürüzlülüğü değerleri kaplanmış numuneler üzerinde ölçümü gerçekleştirilmiştir. Farklı kaplama kalınlıklarında üretilmiş mevcut 12 tane numunenin yüzey pürüzlülüğü değerleri ölçülmüştür. Tablo 5.3’de yüzey pürüzlülük değerleri verilmektedir.

Tablo 5.3. Kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri

Kaplama kodu	Rz(μm)	Kaplama kodu	Rz(μm)
YSZ 1	48,3	CSZ 1	56,6
YSZ 2	52,3	CSZ 2	64,7
YSZ 3	51,1	CSZ 3	58,0
YSZ 4	47,4	CSZ K1	62,3
YSZ 5	47,6	CSZ K2	63,1
YSZ K1	50,1		
YSZ K2	52,3		

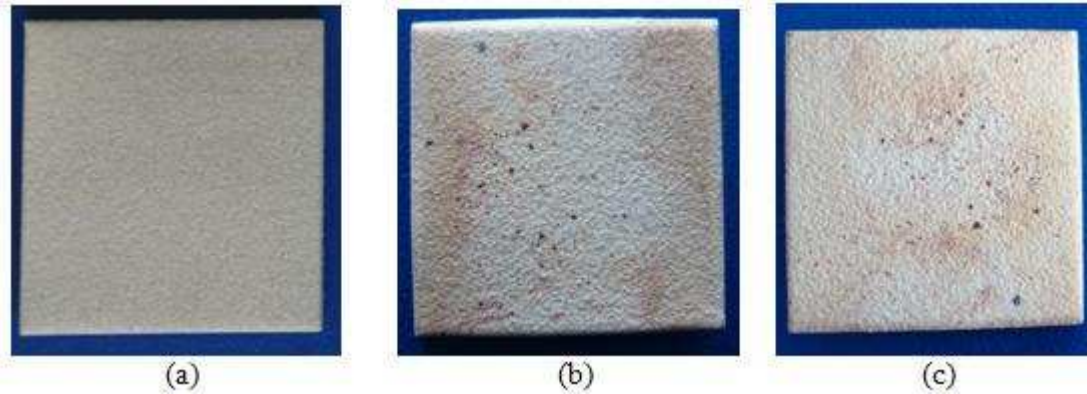
Yüzey pürüzlülüğü özellikle brülör testinde dikine çatlak başlangıç mekanizmasında etkili bir parametredir. Ancak Tablo 5.3 incelendiğinde yüzey pürüzlülüklerinde belirgin bir fark olmadığı görülmektedir. Bu nedenle yüzey pürüzlülüğünün hasar oluşumunda direk bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

5.3. Deneysel Sonrası Yüzey Görüntüleri

5.3.1. Brülör testi sonrası görüntüler

YSZ K1 (840 μ m) ;

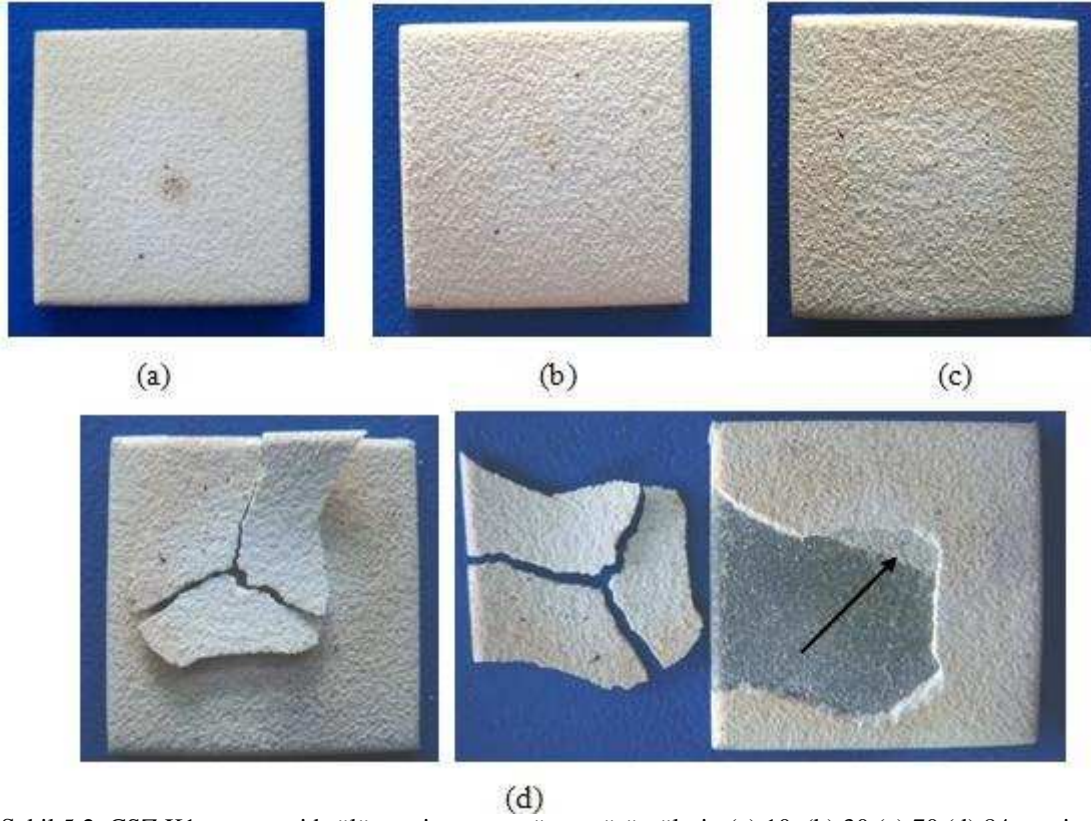
Brülör testine tabi tutulan kare şekilli altlığın yüzeyine kaplanmış YSZ K1 numunesinin orijinal hali, 60 ve 100 çevrim sonrası yüzey görüntüleri Şekil 5.1’de görülmektedir. Numunede 100 çevrim sonrasında herhangi bir kalkma, delaminasyon veya dökülme şeklinde bir kusur görülmemiştir.



Şekil 5.1. YSZ K1 numunesi brülör testi sonrası yüzey görüntüleri (a) orijinal (b) 60 (c) 100 çevrim

CSZ K1 (850 μ m) ;

Benzer şekilde brülör testine tabi tutulan CSZ K1 numunesi, YSZ K1 numunesi kadar bir termal şok ömrü göstermemiş, 84 çevrim sonrasında hasara uğramıştır (Şekil 5.2.). Kaplamadaki hasar numunenin ortasında bir çatlak başlaması, sonrasında ise kaplamanın yüzeyden kalkma ve dökülmesi şeklinde kendini göstermiştir. Numune yüzeyinin incelenmesinde, kaplamanın tamamen yüzeyden kalkmadığı ve kısmen bir dökülme gösterdiği anlaşılmaktadır. Numune yüzeyinde okla gösterilen noktada (Şekil 5.2d) seramik tabakada kohezif bir kusur (lamellerin birbirine iyi yapışmaması) gözlenmiştir.



Şekil 5.2. CSZ K1 numunesi brülör testi sonrası yüzey görüntüleri (a) 10 (b) 30 (c) 70 (d) 84 çevrim

Numunenin hasar görüntüsü incelendiğinde literatürde “alev alanı delaminasyonu” adı altında verilmiş hasar tipine benzerlik gösterdiği saptanmıştır.

YSZ 1 (582 μm) ;

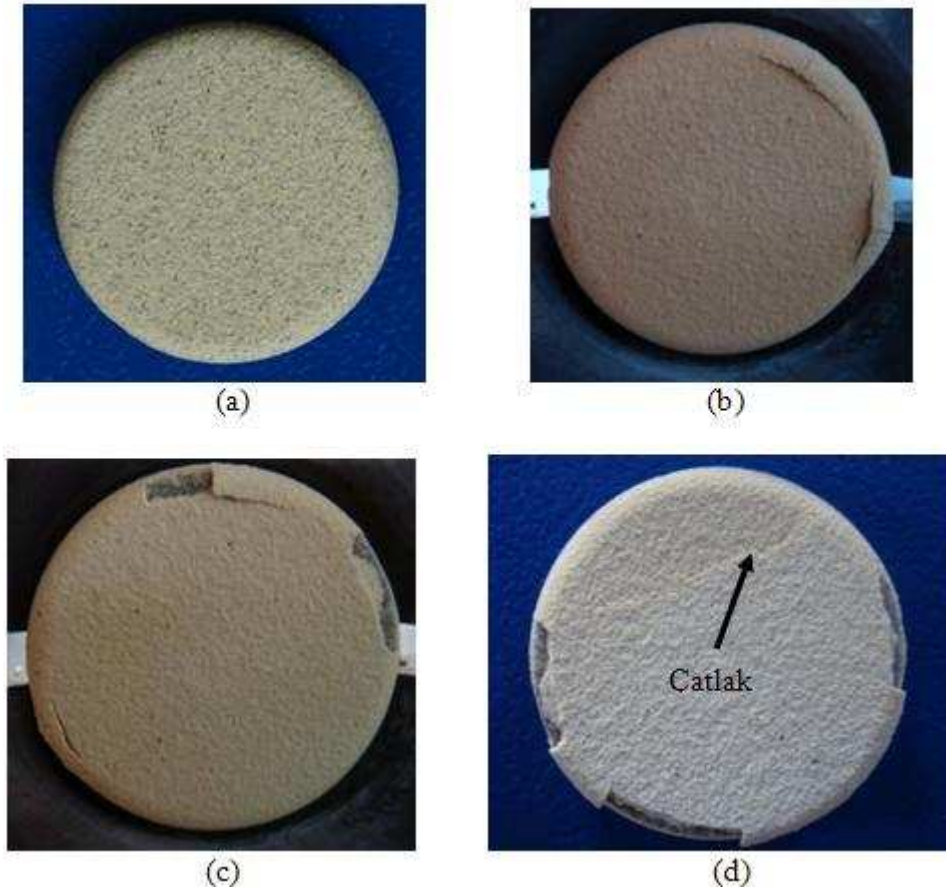


Şekil 5.3. YSZ 1 numunesi (a) termal şok öncesi (b) brülör testi 100 çevrim sonrası görüntüsü

Dairesel altlık üzerine kaplanmış YSZ 1 numunesinin termal şok sonrası yüzey görüntüleri Şekil 5.3'de görülmektedir. Dairesel altlık yüzeyine kaplanan YSZ kaplamaları, kare test numuneleri gibi 100 çevrim sonunda herhangi bir hasara uğramamıştır.

CSZ 1 (582 μ m) ;

Dairesel altlık yüzeyine kaplanan CSZ 1 numunesinin termal şok testi sonrası yüzey görüntüleri Şekil 5.4'de görülmektedir. CSZ kaplaması, 13 çevrim sonrasında numunenin kenarlarından dökülme şeklinde hasara uğramıştır. Artan termal şok sayısı ile birlikte numunede görülen dökülme hasar miktarı artmıştır. Sonuç olarak kenarlardaki dökülmeler birleşerek 17. çevrimde numunenin Şekil 5.4d'de görülen çatlak bölgesinden kırılmasına neden olmuştur.

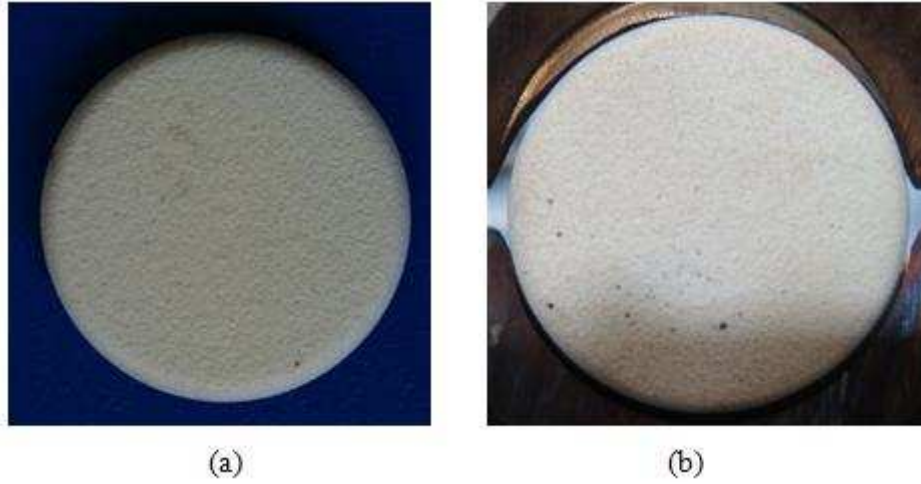


Şekil 5.4. CSZ 1 numunesi (a) termal şok öncesi (b)13 (c) 16 (d) 17 çevrim sonrası görüntüsü

Literatüre göre CSZ YSZ den daha uzun bir termal şok ömrüne sahip olmasına rağmen deney sonuçları tam tersini göstermiştir. Bu durum kaplama parametrelerinin doğru bir şekilde uygulanamamasından kaynaklanmış olabilir.

YSZ 2 (765 μm) ;

Dairesel altlık yüzeyine kaplanan YSZ 2 kaplamasının 50 çevrim sonrasındaki numune görüntüsü Şekil 5.5’de verilmektedir.. Çevrim sayısının 100 e çıkarılmasına rağmen numunede herhangi bir hasar gözlenmemiştir. Kaplama, bağ tabakası altlık yüzeyine iyi uygulanmıştır.

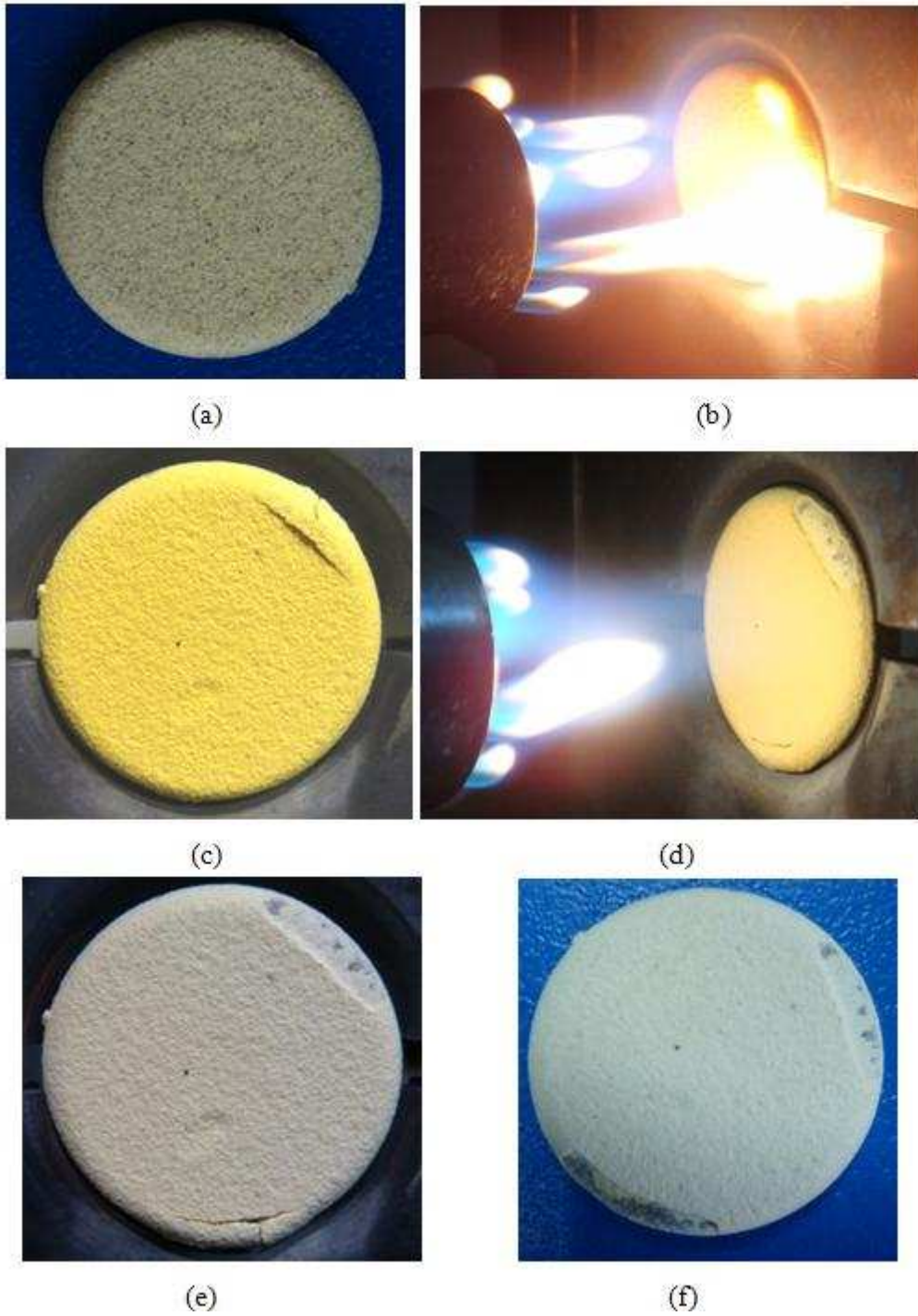


Şekil 5.5. YSZ 2 numunesi (a) termal şok öncesi (b) 50 çevrim sonrası görüntüsü

YSZ 1 ve YSZ 2 numunelerinin her ikisi de 100. çevrimdeyken durdurulduklarından ve sonuç olarak her ikisinde de gözle görülür bir hasar saptanmadığından kaplama kalınlığı artışının termal şok ömrüne bir etkisinin olup olmadığı anlaşılamamıştır.

CSZ 2 (765 μm) ;

Artan kaplama kalınlığına bağlı olarak termal şok davranışının araştırılmasına yönelik daha kalın CSZ 2 kaplamasının termal şok sonrası yüzey görüntüleri Şekil 5.6’da verilmiştir. Kalın kaplanmış CSZ 2 kaplaması ince CSZ 1’e göre daha uzun bir termal şok ömrü göstermiş olmakla birlikte YSZ kaplamasına nazaran daha az bir termal şok ömrü göstermiştir.



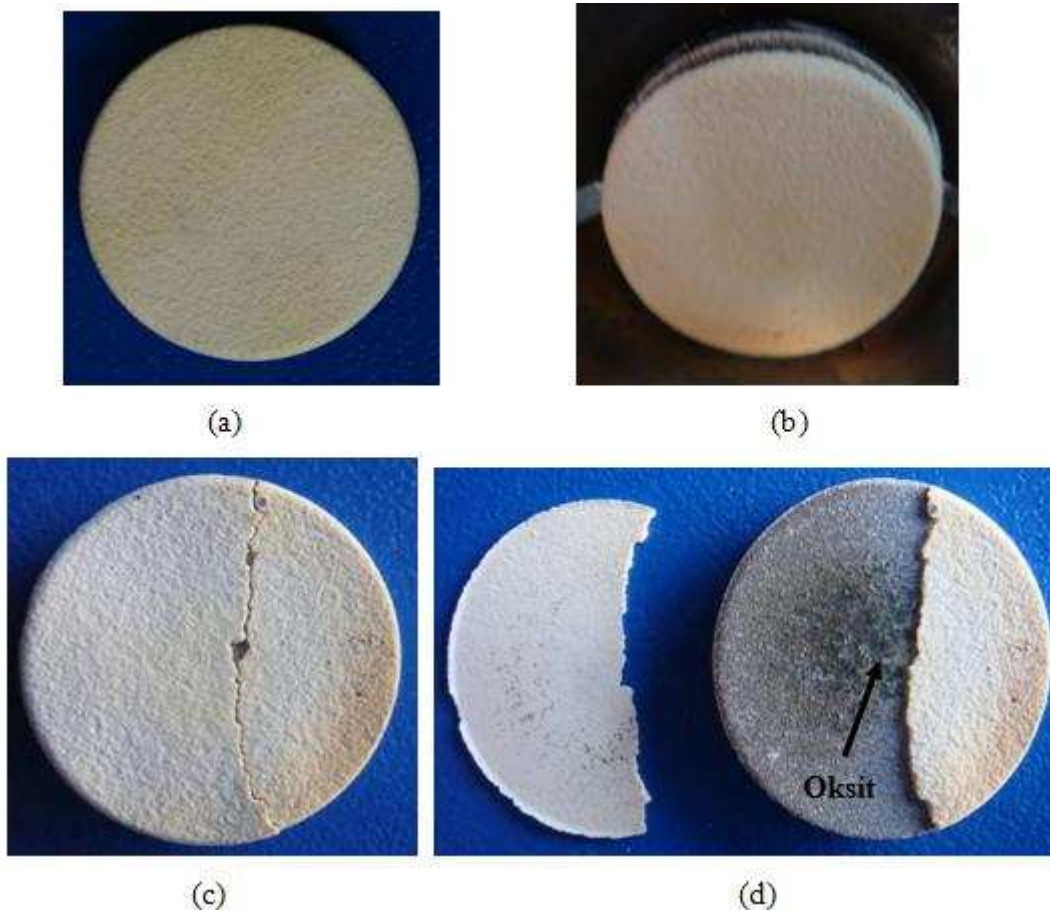
Şekil 5.6. CSZ 2 numunesi (a) termal çevrim öncesi (b) 9. çevrim sırasında (c) 9 çevrim sonrası (d) 25. çevrim sırasında (e) 28 çevrim sonrası (f) 50 çevrim sonrası görüntüsü

Numunede 9. çevrimde kenarda çatlak gözlenmiş (Şekil 5.6 b,c) artan çevrimlerde bu çatlaklar artmış ve kenarlardan kalkma ve kopmalar meydana gelmiştir. Deney numune 50.çevrimde iken durdurulmuştur.

YSZ 4 (571 μ m) ;

Dairesel altlık üzerine kaplanmış ve bağ tabakada NiCrAl kullanılmış YSZ 4 numunesinin termal şok sonrası görüntüleri Şekil 5.7’de verilmektedir. Numunedeki 82. çevrime kadar belirgin bir hasar görülmemiş, 82.çevrimde kaplama kenar kısmından ayrılarak kalkmıştır. (Şekil 5.7.b) Çevrim sayısının artışı ile 83. çevrimde numunenin orta yerine yakın bir bölgeden kırılarak ayrılmıştır. (Şekil 5.7.c,d) Numune merkezindeki koyu bölge bağ tabakasının oksitlendiğini işaret etmektedir.

YSZ 4 numunesinin kalınlık değeri yakın olan YSZ 1 numunesinden daha önce hasara uğraması bağ tabakada yitrium kullanılmamasına bağlanabilir. Zira daha önce değinildiği gibi bağ tabakaya yitrium ilavesi yapışmayı arttırmakta ve oksit kararlılığını sağlamaktadır. Üst tabaka kaplamada hasar yokken numunenin ara yüzey boyunca ayrılarak hasara uğraması bu düşünceyi destekler niteliktedir.

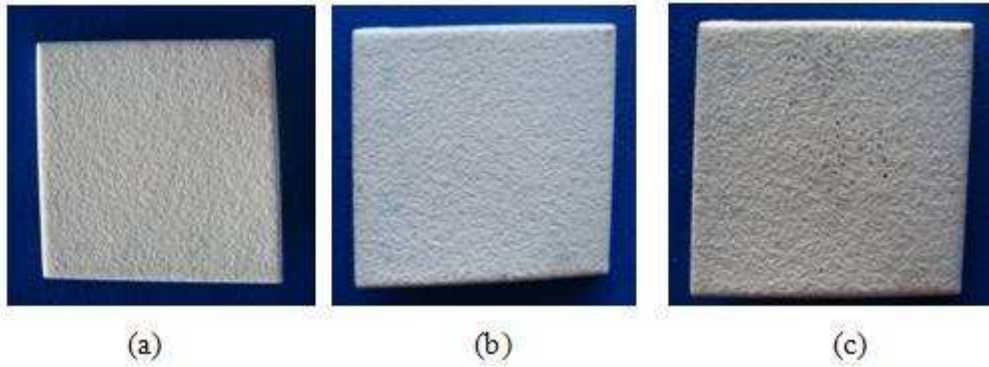


Şekil 5.7. YSZ 4 numunesi (a) termal şok öncesi (b) 82 (c) ve (d) 83 çevrim sonraki görüntüsü

5.3.1. Fırın testi sonrası görüntüler

YSZ K2 (900 μm) ;

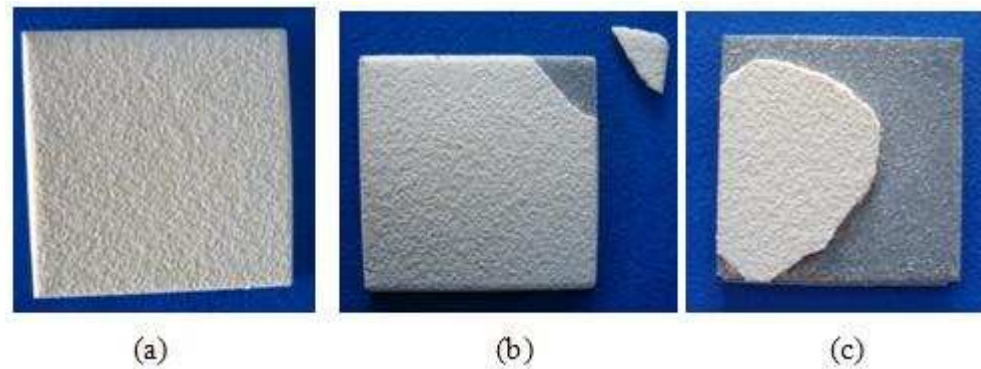
Kare altlığa 900 μm kalınlığında kaplanan YSZ K2 kaplamasının fırın testi sonrası yüzey görüntüleri Şekil 5.8'de görülmektedir. YSZ kaplamasında 100 çevrim sonunda herhangi bir dökülme meydana gelmemiştir.



Şekil 5.8. YSZ K2 numunesi (a) termal şok öncesi (b) 50 çevrim (c) 100 çevrim sonrası görüntüsü

CSZ K2 (935 μm) ;

Aynı şartlarda deneye tabi tutulan CSZ K2 kaplamasının fırın testi sonrası yüzey görüntüleri Şekil 5.9'da verilmiştir. Kare şeklindeki numunede ilk termal şok hasarı beklenildiği üzere numune köşesinde 57 çevrimde görülmüştür.(Şekil 5.9. b) Devam eden çevrimler sonucunda 67 çevrimde numune yüzeyindeki kaplama çatlamış bir şekilde yüzeyden ayrılmıştır.(Şekil 5.9.c) Yüzeyde bir miktar iyi tutunan kaplama tabakası kalmıştır.



Şekil 5.9. CSZ K2 numunesi (a) termal şok öncesi (b) 57 çevrim (c) 67 çevrim sonrası görüntüsü

YSZ 3 (471 μm) ;

Dairesel altlık yüzeyine kaplanan YSZ 3 kaplamasının fırın testi sonrasındaki numune görüntüsü Şekil 5.10'da verilmektedir. Çevrim sayısının 100'e çıkarılmasına rağmen numunede herhangi bir hasar gözlenmemiştir. Kaplama, bağ tabakası altlık yüzeyine iyi uygulanmıştır.

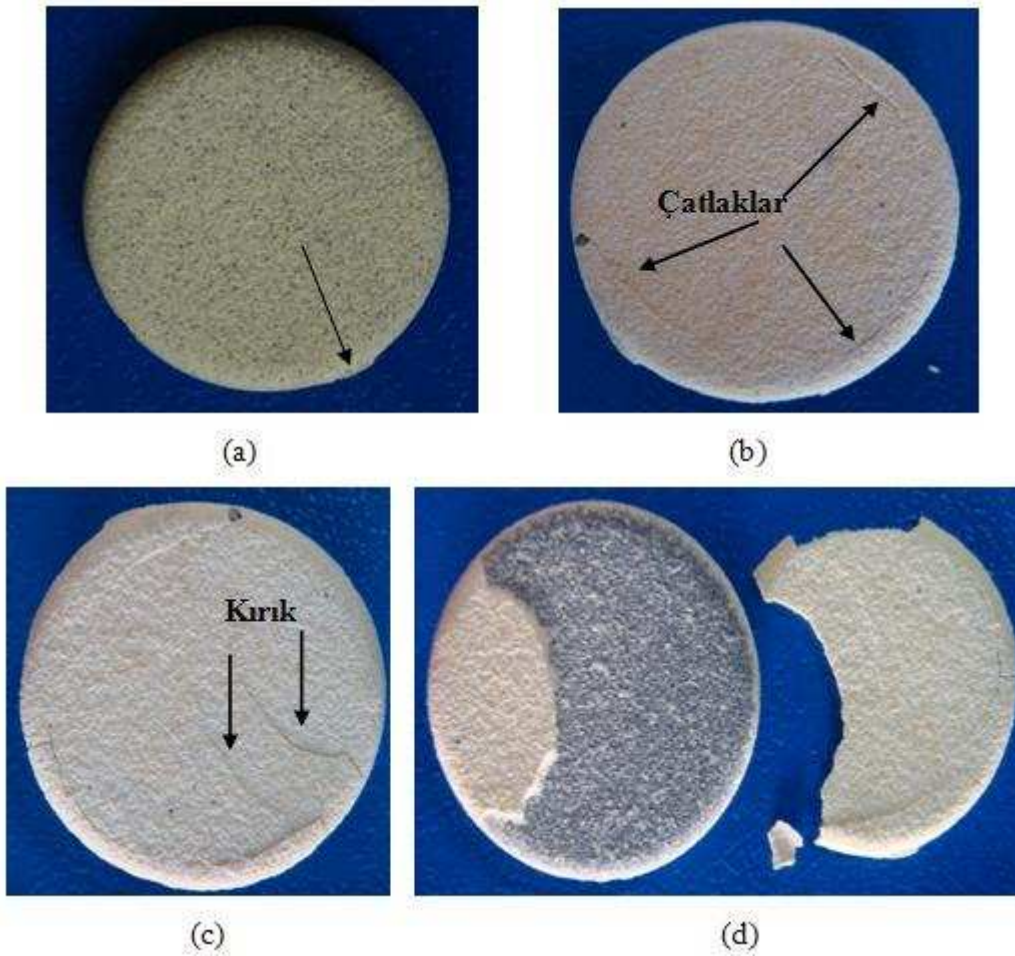


Şekil 5.10. YSZ 3 numunesi (a) termal şok öncesi (b) 100 çevrim sonrası görüntüsü

CSZ 3 (511 μm) ;

Dairesel altlık yüzeyine kaplanan CSZ 3 kaplamasının fırın testi sonrasındaki numune görüntüsü Şekil 5.11'de verilmektedir. Numune beklenmeyen bir şekilde 4. çevrimde kenarlarından çatlamış (şekil 5.11.b) ve 6. çevrim sonunda numune merkezine doğru kırıklar oluşmuştur(şekil 5.11.c). Kaplama 7. çevrim sonunda kenardan ve merkezden kalkarak altlıktan ayrılmıştır. Kenarda bir miktar iyi tutunan kaplama kalmıştır.

Erken hasar oluşumunun nedeni kaplama işlemi sırasında altlığın kenarlarında düzensiz şekilde biriken kaplama olabilir. (Şekil 5.11.a)



Şekil 5.11. CSZ 3 numunesi (a) termal şok öncesi (b) 4 (c) 6 (d) 7 çevrim sonundaki görüntüsü

YSZ 5 (582 μm) ;

Dairesel altlık üzerine kaplanmış ve bağ tabakada NiCrAl kullanılmış YSZ 5 numunesinin fırın termal şok testi sonrası görüntüleri Şekil 5.12'de verilmektedir. Kaplama kalınlığının artmasıyla YSZ 5 numunesinde 45 fırın testi çevrimi sonrasında tabakanın numune yüzeyinden kabardığı/delaminasyona uğradığı gözlenmiştir. Çevrim sayısının 60 olmasıyla tabaka yüzeyden kalkmıştır, tüm tabakanın dökülmesi 80 çevrimden sonradır. Kaplama yüzeyden kırılmadan ve parçalanmadan bir bütün olarak kabuk şeklinde kalkmıştır. Bu durum bağ tabakasının oksitlenmesi sonucu meydana gelmiş olabilir. Bağ tabakasının siyah renkte olması bu durumu çağrıştırmaktadır. (Şekil 5.12)



Şekil 5.12. YSZ 5 numunesi (a) termal şok testi öncesi (b) 45 (c) 60 (d) 77 (e) 80 (f) 82 çevrim ön yüzey (g) 82 çevrim arka yüzey görüntüsü

Termal şok testleri sonrasında numunelerin hasara uğrayana kadar dayandıkları çevrim sayısı Tablo 5.4'de verilmektedir.

Tablo 5.4. Numunelerin çevrim sayıları

Kaplama kodu	Çevrim sayısı	Kaplama kodu	Çevrim sayısı
YSZ1	100	CSZ1	17
YSZ2	100	CSZ2	50
YSZ3	100	CSZ3	7
YSZ4 *	82	CSZ K1	84
YSZ5 *	82	CSZ K2	68
YSZ K1	100		
YSZ K2	100		
(* Bağ tabakası NiCrAl)			

Literatürde kaplama kalınlığının termal şok çevrim sayısına direkt olarak etki ettiği görülmektedir. Koolos ve arkadaşları farklı kalınlıklarda üretilmiş ağırlık %8 YSZ kaplamalara yaptıkları termal şok testlerinde brülör testi sonunda kaplama kalınlığı artışının termal çevrim sayısını arttırdığını, fırın testi sonunda ise tam tersine kaplama kalınlığı artışı ile birlikte çevrim sayısının düştüğünü gözlemlemişlerdir [3,41].

Bunun nedeni fırın testinde altlığında kaplama ile birlikte ısınıp soğuması ve kaplama hasarı oluşumunda termal genleşme uyumsuzluğunun daha fazla etken olmasıdır. Dolayısıyla fırın testinde artan kaplama kalınlığıyla birlikte, kaplama altlığın genleşme ve büzülmesi sonucu oluşan gerilmeleri karşılayamamakta ve ince kaplamaya nazaran daha önce hasara uğramaktadır.

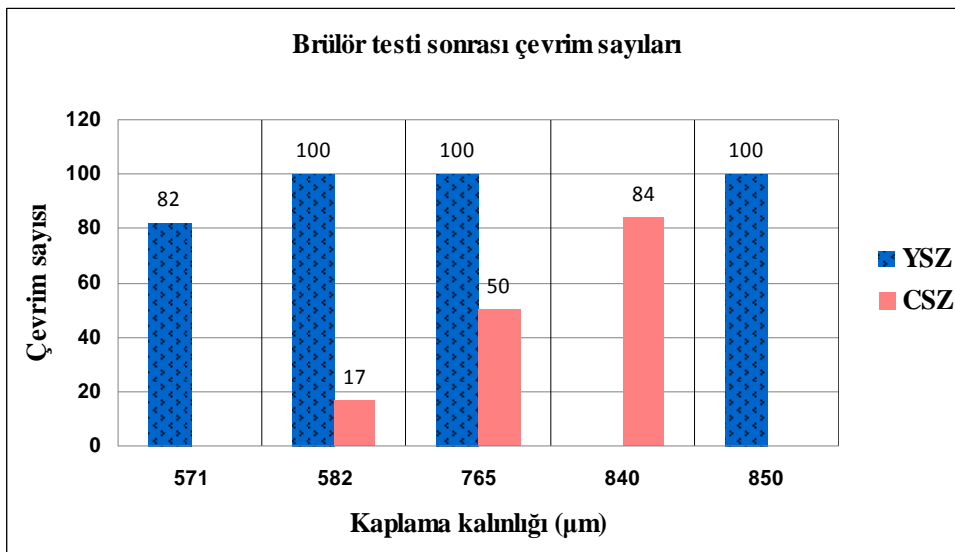
Brülör testinde ise altlık sıcaklığının sabit bir üst değerde tutulması ile termal genleşme uyumsuzluğu daha önemsiz bir etken olup, hasar nedeni genellikle TGO oluşumu veya kaplama yüzeyinden başlayıp dikine bir şekilde ilerleyen çatlakların büyüyen ara tabaka-üst tabaka arayüzüne ulaşması ya da birleşip büyüyen ayrılmalara sebebiyet vermesidir. Bu bakımdan daha kalın kaplama, çatlakların ara yüzeye ulaşmasını engelleme bakımından avantaj sağlar.

Şekil 5.13 ve Şekil 5.14’de brülör ve fırın testleri sonunda, kaplama kalınlığı-çevrim sayısı grafikleri görülmektedir.

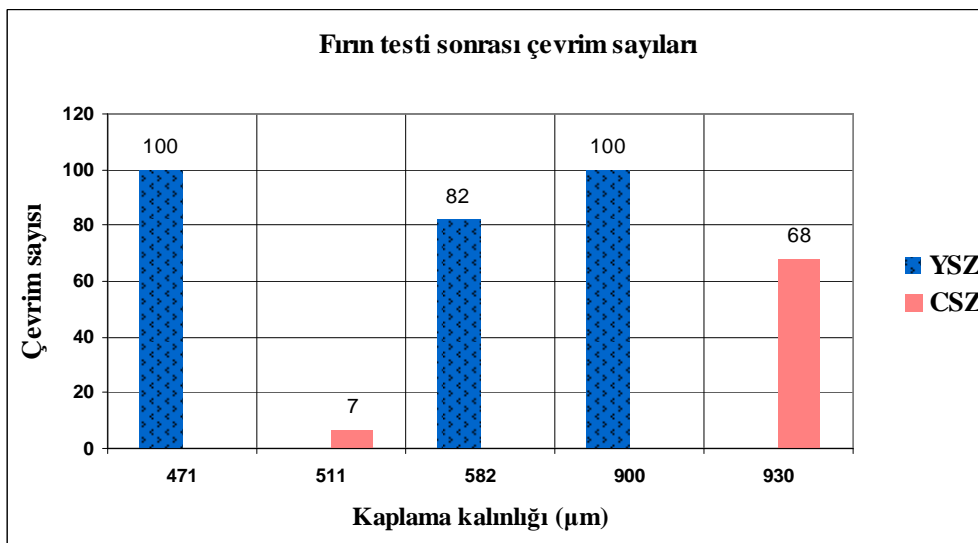
Termal şok testleri sonunda CSZ kaplamalar brülör testi sonrasında literatürle benzer sonuçlar göstermiştir. Kaplama kalınlığı artışı ile birlikte çevrim sayısının arttığı görülmektedir (Şekil 5.13). YSZ kaplamalarda ise testin 100. çevrimde durdurulması ve belirgin bir hasar görülememesinden dolayı brülör ve fırın testinde kalınlığın çevrim sayısına etkisi direkt olarak tespit edilememiştir. Ancak testin devam ettirilmesi durumunda literatür ile benzer tarzda sonuçlar beklenmektedir.

Ayrıca bağ tabakadaki yitrium ilavesinin termal şok ömrüne etkisi incelenmiş ve hem brülör hem fırın testlerinde ortaya çıkan sonuçlar neticesinde yitrium ilavesinin termal şok dayanımını arttırıcı özellik gösterdiği belirlenmiştir.

Şekil 5.13’de 571µm kalınlığındaki kaplama ve Şekil 5.14’de 582µm kalınlığındaki YSZ kaplamaların bağ tabakası NiCrAl tozundan üretilmiş olup, bağ tabakası yitrium ilaveli kaplamalara göre daha düşük bir termal şok dayanımı gösterdikleri görülmektedir. Ayrıca bu kaplamaların termal şok sonrası görüntüleri incelendiğinde üst tabaka kaplamanın hiçbir kırılma veya çatlama uğramadan arayüzey boyunca kalkarak ayrıldığı görülmektedir. Bu durum literatürde daha önce de bahsedilmiş olan yitrium’un ara tabakanın üst tabakaya yapışmasına yardımcı özelliğini doğrulamaktadır [13].



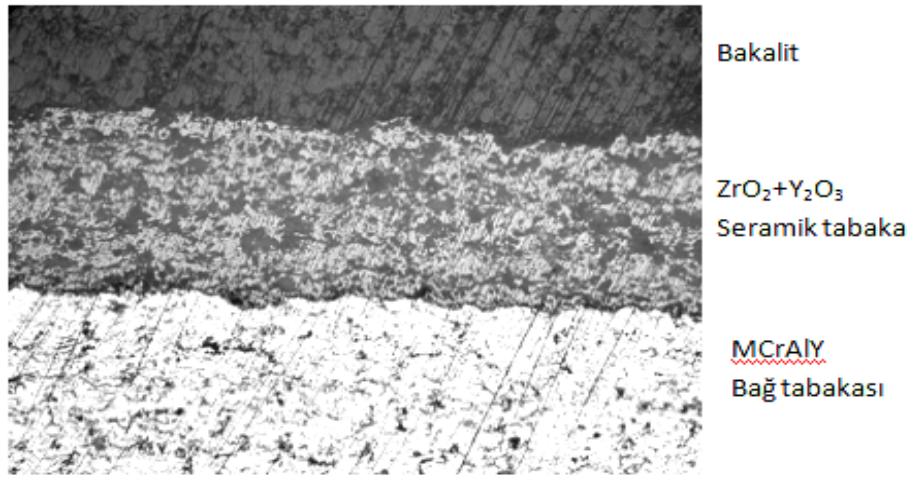
Şekil 5.13. Brülör testi sonrası kaplama kalınlığı-çevrim sayısı grafiği



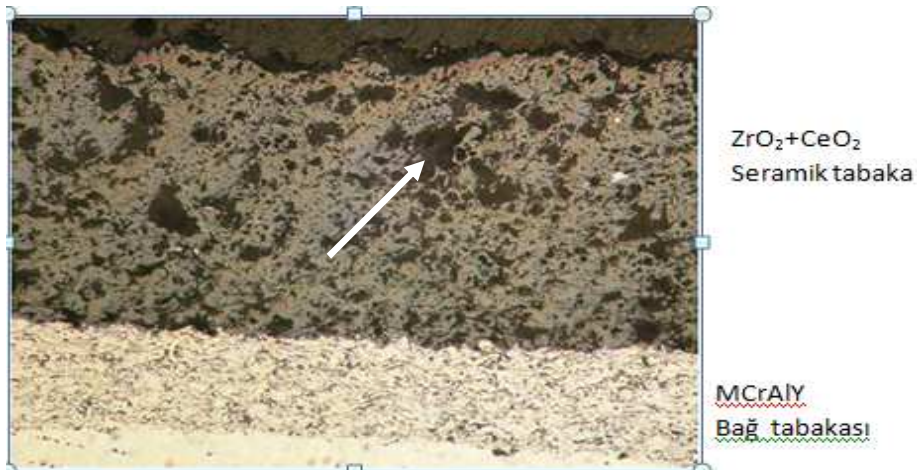
Şekil 5.14. Fırın Brülör testi sonrası kaplama kalınlığı-çevrim sayısı grafiği

5.4. Optik Mikroskop İncelemeleri

Plazma sprej yöntemiyle üretilen yitrium stabilize ZrO_2 kaplamasının mikroyapı görüntüsü Şekil 5.15'de verilmiştir. Mikroyapı resminden kaplama kalınlığının homojen olduğu görülmektedir. Bağ tabakası (MCrAlY) ile seramik katman ($ZrO_2+Y_2O_3$) tabakası arayüzeyinde herhangi bir ayrılma/delaminasyon söz konusu değildir. Bağ tabakası ile seramik üst tabaka arasında iyi bir adhezyon olduğu söylenebilir (Şekil 5.15a).



(a) YSZ kaplama



(b) CSZ kaplama (beyaz ok poroziteyi işaret etmektedir)

Şekil 5.15. a) YSZ ve b) CSZ esaslı termal bariyer kaplamaların mikroyapı görüntüleri (x200)

Bağ kaplaması MCrAlY'da splats'lar (ergimiş partikül damlacığı) üzerinde ince bir oksit film tabakası oluşmuştur. Bağ tabakasında siyah adacıklar şeklindeki oluşumlar “porozite” varlığını göstermektedir. Makroskobik anlamda seramik tabakada herhangi bir delaminasyon, çatlak, ayrılma ve dökülme kusuru gözlenmemiştir.

CSZ kaplamasının bağ tabakası kalınlığının daha az olduğu tespit edilmiştir. Bu durum kaplamaların manuel olarak uygulanmasının bir sonucudur. Seryum stabilize kaplamada, YSZ kaplamasına benzer şekilde bağ tabakası ile altlık ara yüzeyinde herhangi bir adhezyon kusuru (boşluk, çatlak vb.) görülmemiştir. CSZ kaplamasının seramik tabakasında poroziteler belirgin ve YSZ'ye göre daha büyüktür (Şekil 5.15b).

Şekil 5.16'da brülör ve fırında gerçekleştirilen termal şok testi 100 çevrim sonrasında, YSZ kaplamasının mikroyapı görüntüsü verilmiştir. Mikroyapı incelemesinde, bağ tabakası ile altlık arasında herhangi bir ayrılma gözlenmemiştir. Benzer durum bağ tabakası ile üst seramik tabaka arasında da görülmüştür. Kaplamanın üst tabakası olan seramik kısımda kaplama tabakasına paralel yatay bir delaminasyon/ayrılma meydana gelmiştir. Ayrıca brülör testi sonrasında kaplama tabakasında dikey çatlaklar meydana gelmiştir. Kaplama tabakasının bağ tabakasından ayrılmaması, bir yapışma problemi olmadığına göstergesidir. Kaplama kohezif kusura bağlı olarak hasara uğramıştır. Bu durum, kaplama üretiminin ve parametrelerinin optimum olmadığına işaret etmektedir.



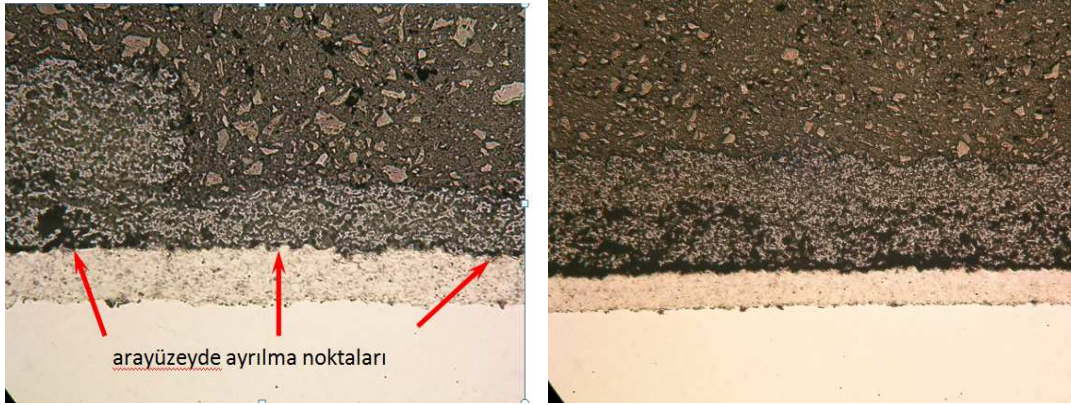
a) brülör testi sonrası



b) fırın testi sonrası

Şekil 5.16. YSZ kaplamasının mikroyapı görüntüleri (x75) a) Brülör testi sonrası b) Fırın testi sonrası

Aynı şartlarda CSZ kaplamasının mikroyapı görüntüleri Şekil 5.17’de görülmektedir. CZS kaplamasında brülör testi sonrasında bir dökülme görülmüştür. Üst tabaka kırılarak bağ tabakası yüzeyinden ayrılmıştır. Mikroyapı incelemesinden altlık ile bağ tabakası arasında ise bir ayrılma görülmemiştir. Bağ tabakası ile seramik katman arasında birçok noktada ayrılma gözlenmiştir (Şekil 5.17a, okla gösterilen noktalar). Burada bağ tabaka üzerinde kaplama tabakasının bir kısmı dökülmüş bir kısmı ise bağ tabakası üzerinde kalmıştır. Bu durum, kaplamada yatay ve dikey çatlakların birleşmesiyle dökülmenin bir sonucudur.



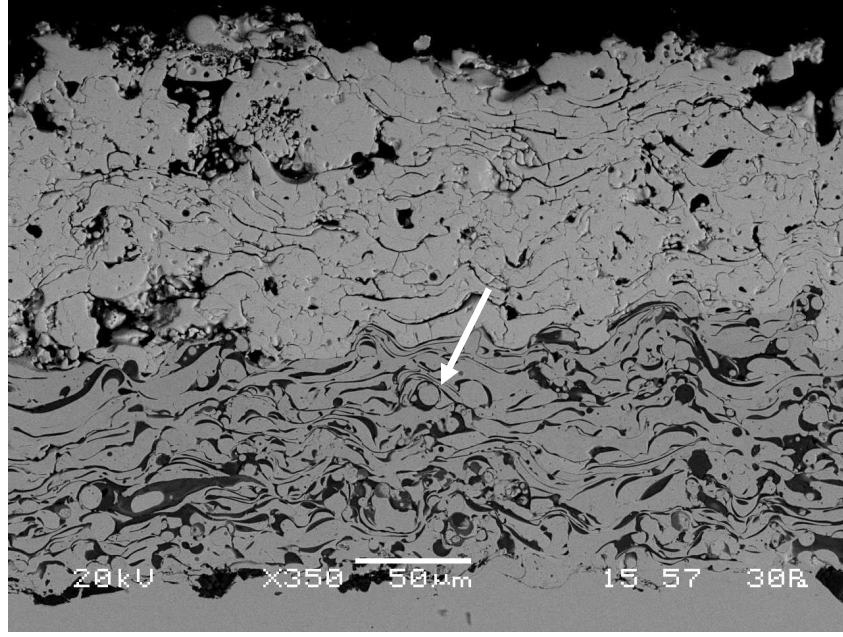
a) brülör testi sonrası

b) fırın testi sonrası

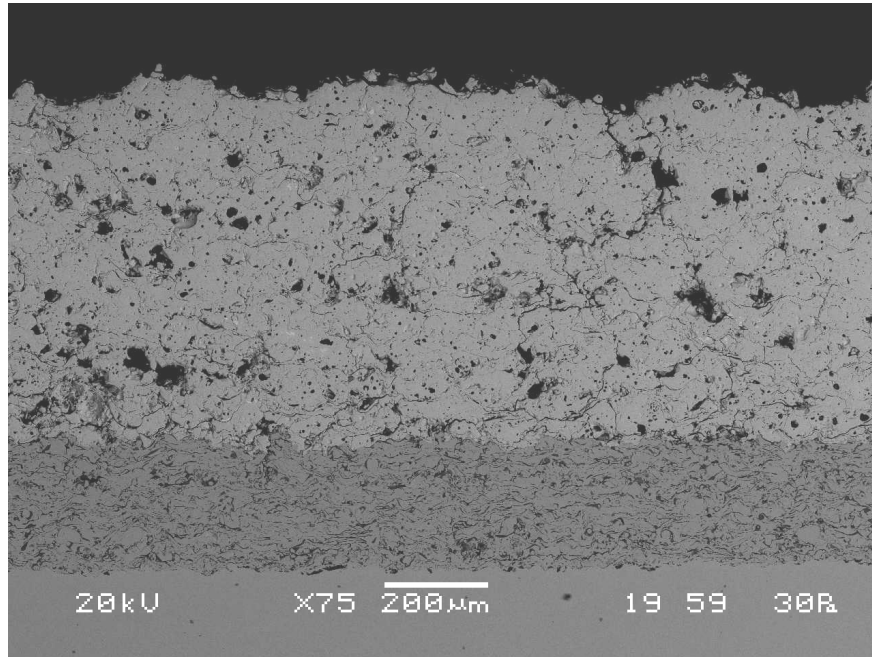
Şekil 5.17. CSZ kaplamasının mikroyapı görüntüleri (x75) a) Brülör testi sonrası b) Fırın testi sonrası

5.5. SEM incelemeleri

Optik mikroskop incelemeleri için hazırlanan numuneler, ayrıca elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla incelenmiştir. Kaplamaların SEM görüntüsünde bağ tabakasındaki splats’lar üzerindeki oksit lamelleri 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 hızının ve plazma gazlarının optimizasyonuna gerek olduğunun bir göstergesidir (Şekil 5.18a)



(a)



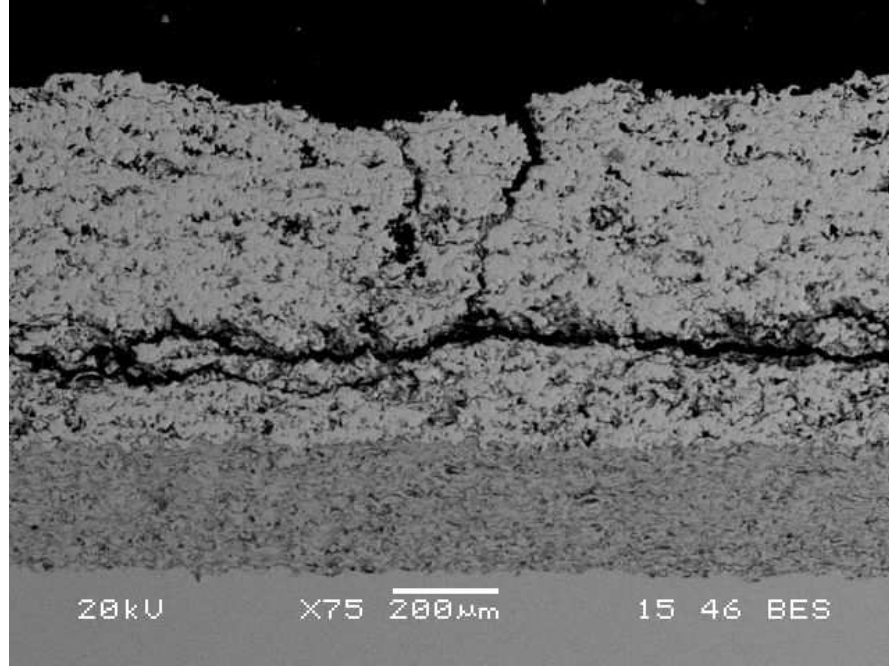
(b)

Şekil 5.18. Kaplamaların başlangıç durumundaki mikroyapısı a) YSZ (ok ergimemiş tozu gösterir) (b) CSZ

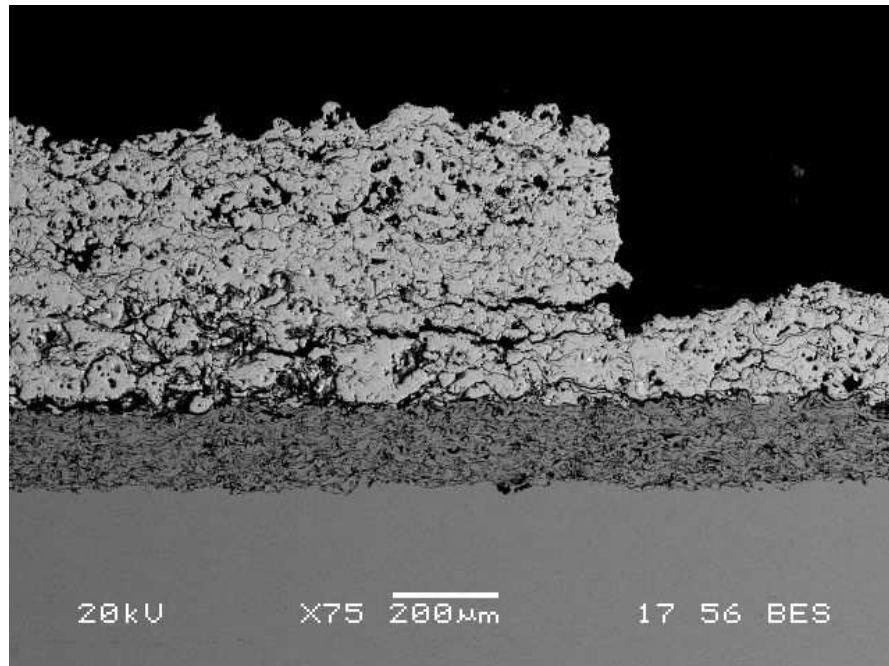
CSZ kaplamasının üst seramik katmanında porozite ve kılcal çatlakların varlığı görülmektedir. CSZ sisteminde, bağ tabakasının altlık ve seramik üst katmanla arasında herhangi bir boşluk görülmemektedir. Tabaka kalınlıklarının değişimi homojendir (Şekil 5.18b).

5.5.1. Brülör testi sonrası SEM incelemeleri

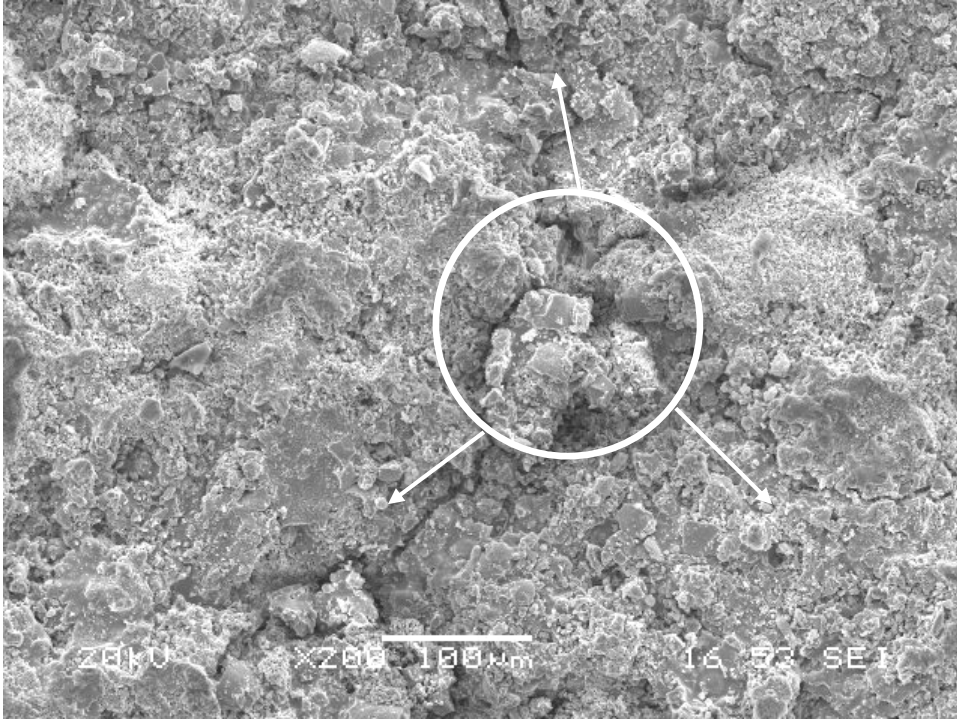
Brülör testi sonrası numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.19–5.22 arasında verilmektedir.



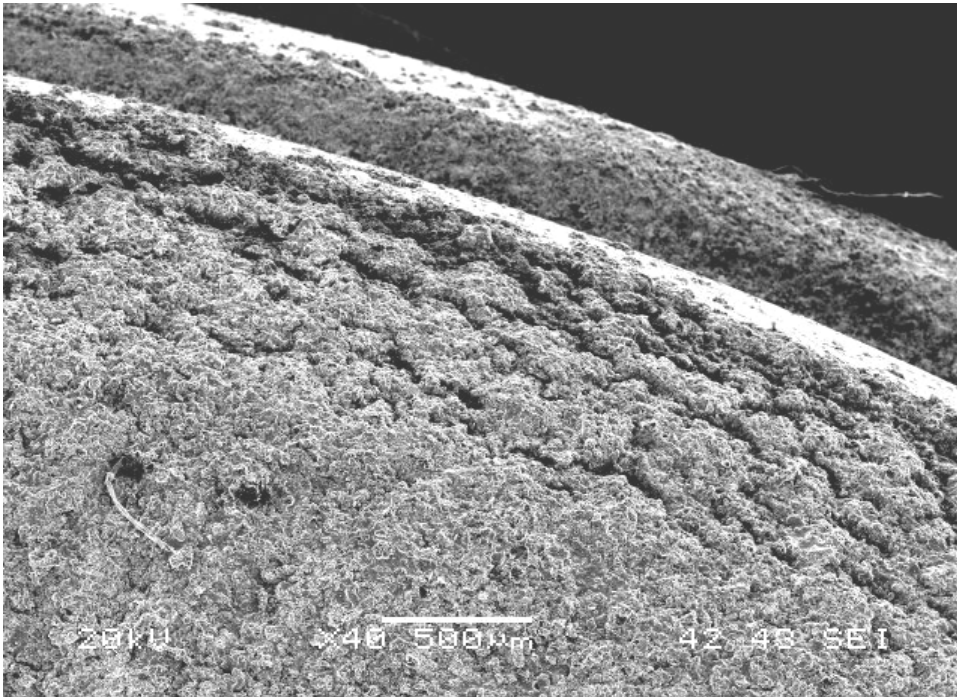
Şekil 5.19. YSZ K1 numunesi büyütmede SEM görüntüsü (x75)



Şekil 5.20. CSZ K1 numunesi büyütmede SEM görüntüsü (x75)



Şekil 5.21. YSZ 1 numunesi üst yüzey SEM görüntüsü (x200)



Şekil 5.22. CSZ 1 numunesi üst yüzey SEM görüntüsü (x40)

Şekil 5.19’da verilen YSZ K1 numunesi kesitinin x75 büyütmedeki SEM görüntüsü incelendiğinde daha önce optik mikroskop incelemesi de yapılmış bölgedeki çatlak oluşumları daha belirgin olarak görülmektedir. Üst seramik tabakasında kaplama tabakasına paralel bir ayrılma gerçekleşmiş, ek olarak numune yüzeyinden dik olarak inen çatlaklar bu ayrılma bölgesine kadar ilerlemiştir. Bu çatlaklar brülör testi sonucu oluşan karakteristik hasar tiplerinden biridir ve daha önce bahsedilen Koollon’un çalışması ile benzerlikler göstermiştir [43]. Üst tabaka-bağ tabaka ara yüzeyi boyunca herhangi bir ayrılmaya ya da belirgin bir oksit tabakasına rastlanmamıştır. Bu durum hasarın üst tabaka-bağ tabaka uyumsuzluğu ya da TGO bozunması sebebiyle oluşmadığını göstermektedir. Kaplama kohezif bir hata sonucu hasara uğramıştır.

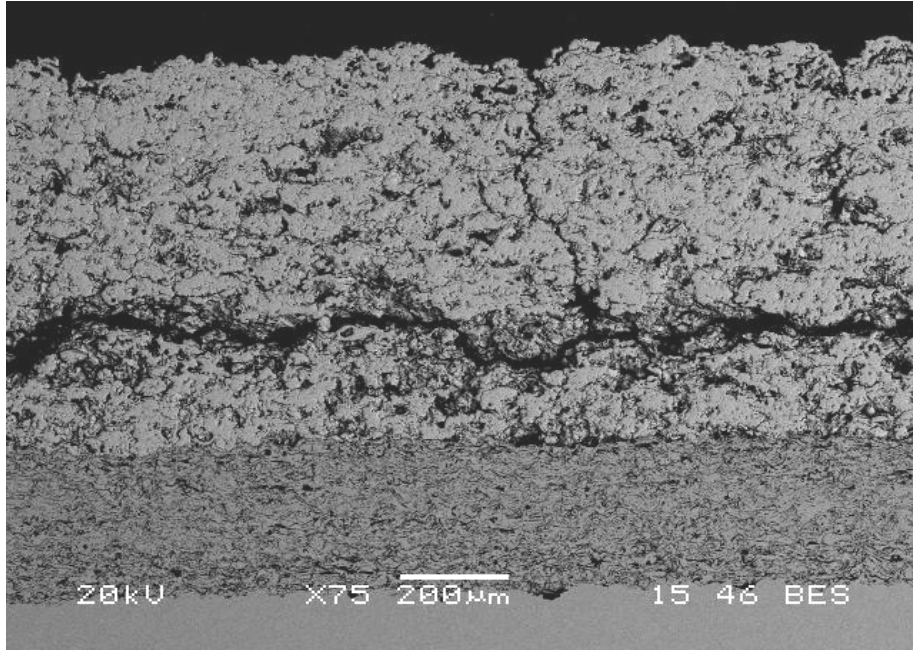
Şekil 5.20’de verilen CSZ K1 numunesi kesitinin x75 büyütmedeki SEM görüntüsü incelendiğinde üst tabakanın kırılarak bir kısmının döküldüğü bir kısmının bağ tabaka üzerinde kaldığı görülmektedir. Ayrıca kaplama tabakasına paralel yatay çatlaklar saptanmıştır. Hasarın muhtemel nedeni brülör testi sonucu oluşan dikey çatlakların yatay çatlaklarla birleşerek kırılmaya yol açmasıdır.

Şekil 5.21’de YSZ 1 numunesinin x200 büyütmedeki üst yüzey SEM görüntüsü verilmektedir. Brülör alevinin merkezinin numune yüzeyine değdiği alan daire ile gösterilmiş olup bu dairenin merkezinden çeşitli yönlerde dağılan çatlaklar görülmektedir. Bu çatlaklar dikey büyüyen çatlaklar olabileceği gibi daha önce hasar tiplerinde bahsedilmiş olan segmentasyon çatlakları da olabilir.

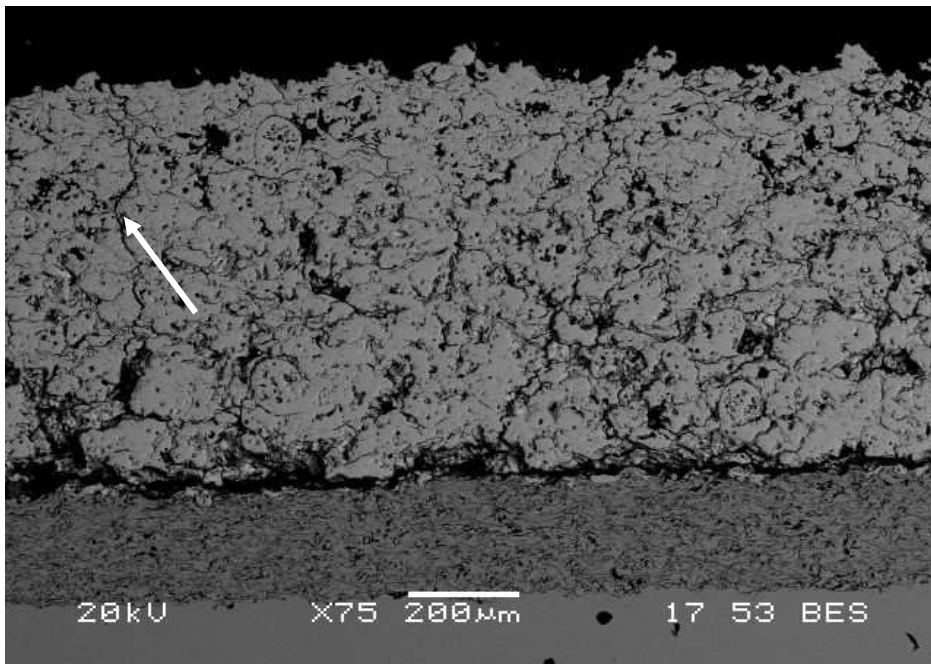
Şekil 5.22’de CSZ 1 numunesinin x40 büyütmedeki üst yüzey SEM görüntüsü verilmektedir. SEM görüntüsü numune kenarından alınmış olup sıralı çatlaklar görülmektedir. Bu çatlaklar daha çok kenar bölgelerde görülmekte olup makro incelemelerde verilmiş olan kenar dökülmelerinin sebebi olabilir. Bu konuda sağlıklı bir sonuç elde edebilmek için tüm numunelerin yüzey görüntüleri incelenmelidir.

5.5.2. Fırın testi sonrası SEM incelemeleri

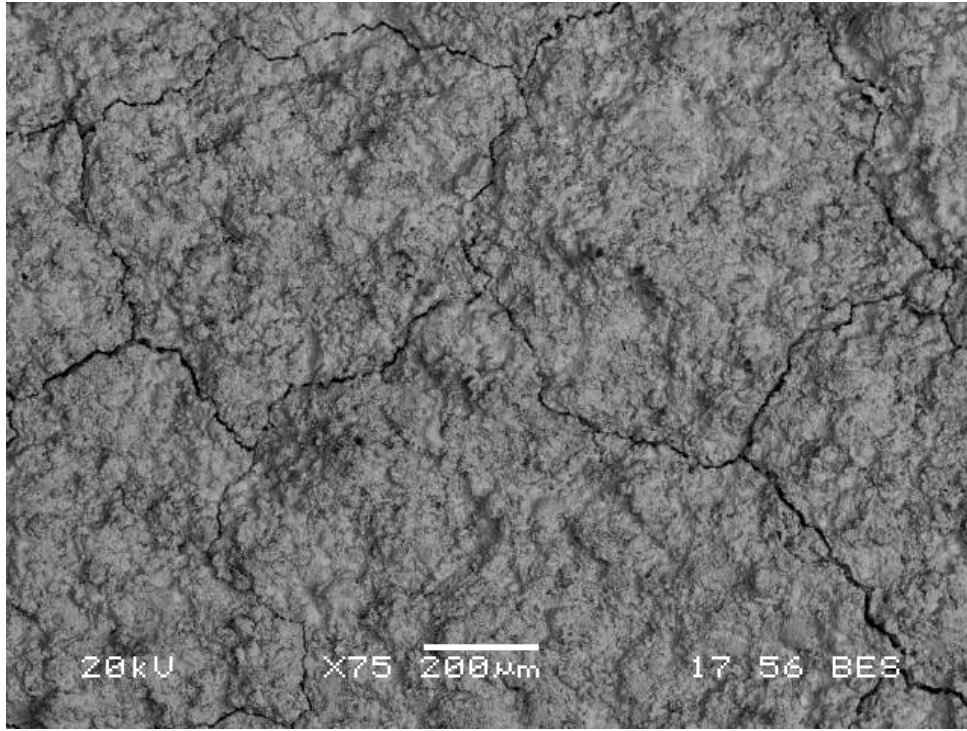
Fırın testi sonrası numunelerin SEM görüntüleri Şekil 5.23–5.25 arasında verilmektedir.



Şekil 5.23. YSZ K2 numunesi SEM görüntüsü (x75)



Şekil 5.24. CSZ K2 numunesi SEM görüntüsü (x75)



Şekil 5.25. YSZ 5 numunesi üst yüzey SEM görüntüsü (x75)

Şekil 5.23’ de verilen YSZ K2 numunesi kesitinin x75 büyütmedeki SEM görüntüsü incelendiğinde yine üst tabakada kaplama tabakasına paralel bir ayrılma görülmektedir. Dikine inen dikey çatlaklar görülmesine rağmen üst tabaka-bağ tabaka arasında bir ayrılma oluşmamıştır. 100 çevrim sonunda numune gözle görülür bir hasara uğramamasına rağmen SEM incelemesi göstermektedir ki teste devam edilmesi durumunda muhtemelen numune üst tabakada oluşan bu ayrılma boyunca kırılarak hasara uğrayacaktır.

Dolayısı ile olası hasar nedeni olarak fırın testi sonunda termal genişleme uyumsuzluğu sonunda oluşan yatay ve dikey çatlakların kaplamanın zayıf olduğu bir bölgede birleşerek ayrılmaya neden olması gösterilebilir.

Şekil 5.24’ de verilen CSZ K2 numunesi kesitinin x75 büyütmedeki SEM görüntüsü incelendiğinde kaplamada yoğun bir kılcal çatlak ağı, segmentasyon çatlakları ve okla gösterildiği gibi dikey çatlaklar görülmektedir.

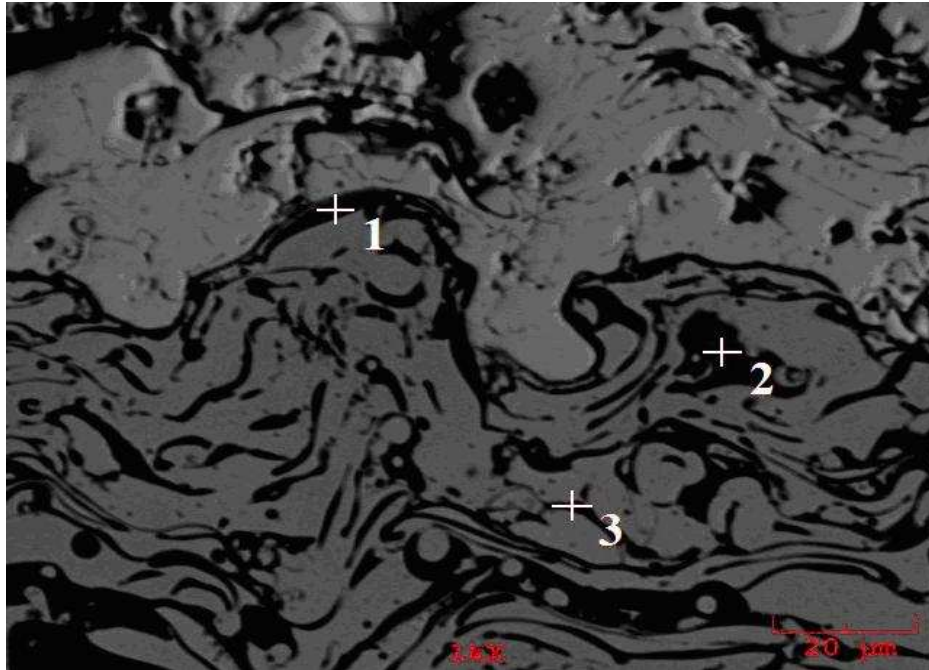
Ayrıca seramik üst tabaka bağ tabakası yüzeyine yakın bir yerden ayrılmış fakat seramik tabakadan kısmen küçük parçalar bağ tabaka üzerinde kalmıştır. Bu durum hasar tipleri kısmında bahsedilen kohezif hasar tipiyle benzerlik göstermektedir. Üst tabaka-bağ tabaka ara yüzeyine yakın yerde oluşan ayrılma nedeninin TGO oluşumu olup olmadığı EDS analizleri yardımıyla anlaşılabilir.

Şekil 5.25’de YSZ 5 numunesinin x75 büyütmedeki üst yüzey SEM görüntüsü verilmektedir. Bu görüntü incelendiğinde farklı yönlere dağılmış bir çatlak ağı oluşumu görülmektedir. Bu durum daha önce bahsi geçen fırın testi sonunda meydana gelen segmentasyon çatlak ağı oluşumu ile açıklanabilir.

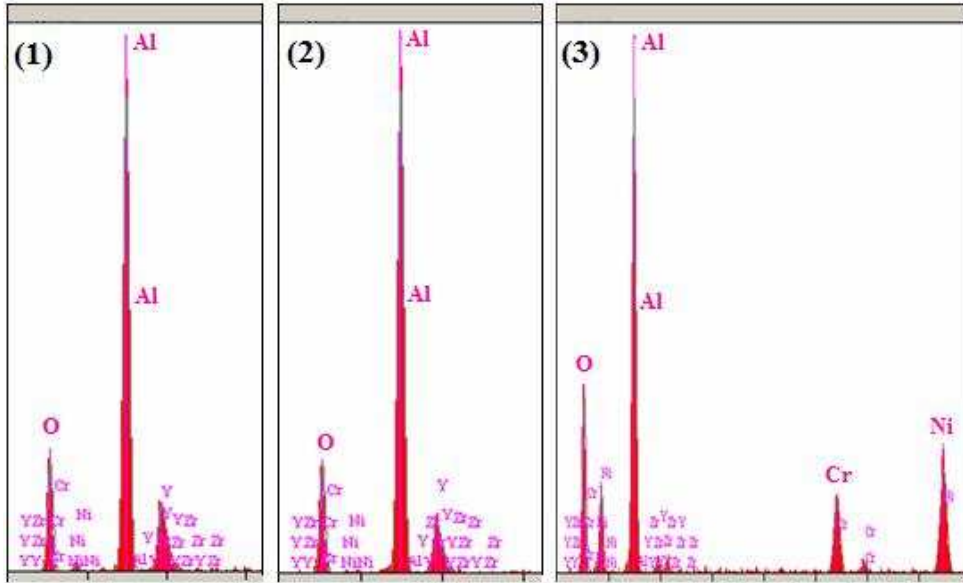
5.6. Numunelerin EDS Analizleri

5.6.1. Brülör testi sonrası EDS analizleri

Şekil 5.26’ da YSZ K1 numunesinin SEM görüntüsü ve bu bölgeden alınmış EDS analizleri verilmektedir.

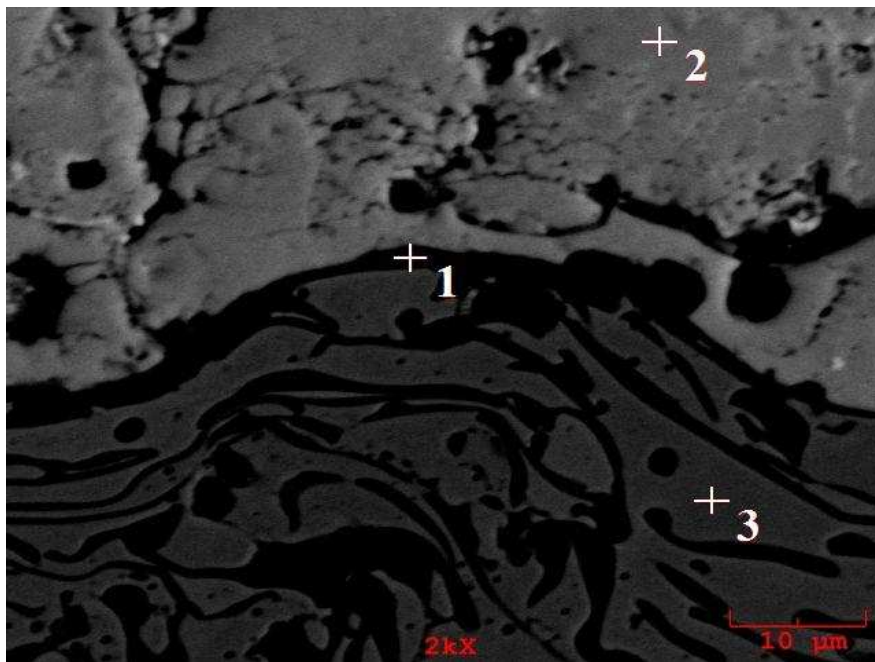


Şekil 5.26. YSZ K1 numunesi SEM görüntüsü ve EDS analizleri

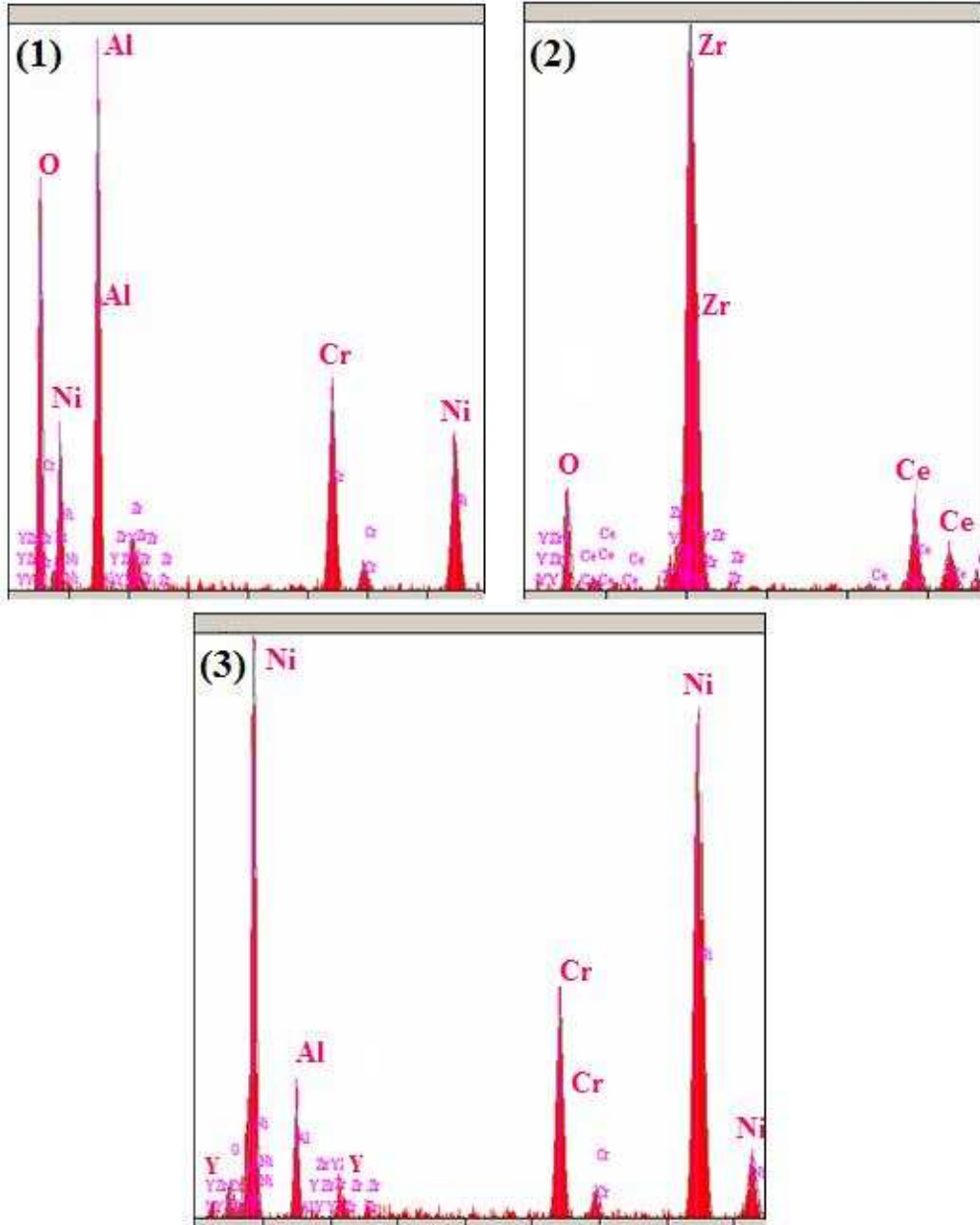


Şekil 5.26 (devamı). YSZ K1 numunesi SEM görüntüsü ve EDS analizleri

1 ve 2 numaralı bölgelerden alınan analizde Al ve O görülmüş ve bu bölgelerdeki koyu renkli kısımların alümina olduğu saptanmıştır. Bu durum ara yüzeyde TGO oluşumunun bir göstergesidir. 3 numaralı bölgedeki koyu renkli kısımda Al ve O yanında Cr ve Ni tespit edilmesi, bu bölgenin bağ tabakadaki elementlerin oluşturduğu oksit tabakası olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.27. CSZ K1 numunesi SEM görüntüsü ve EDS analizleri

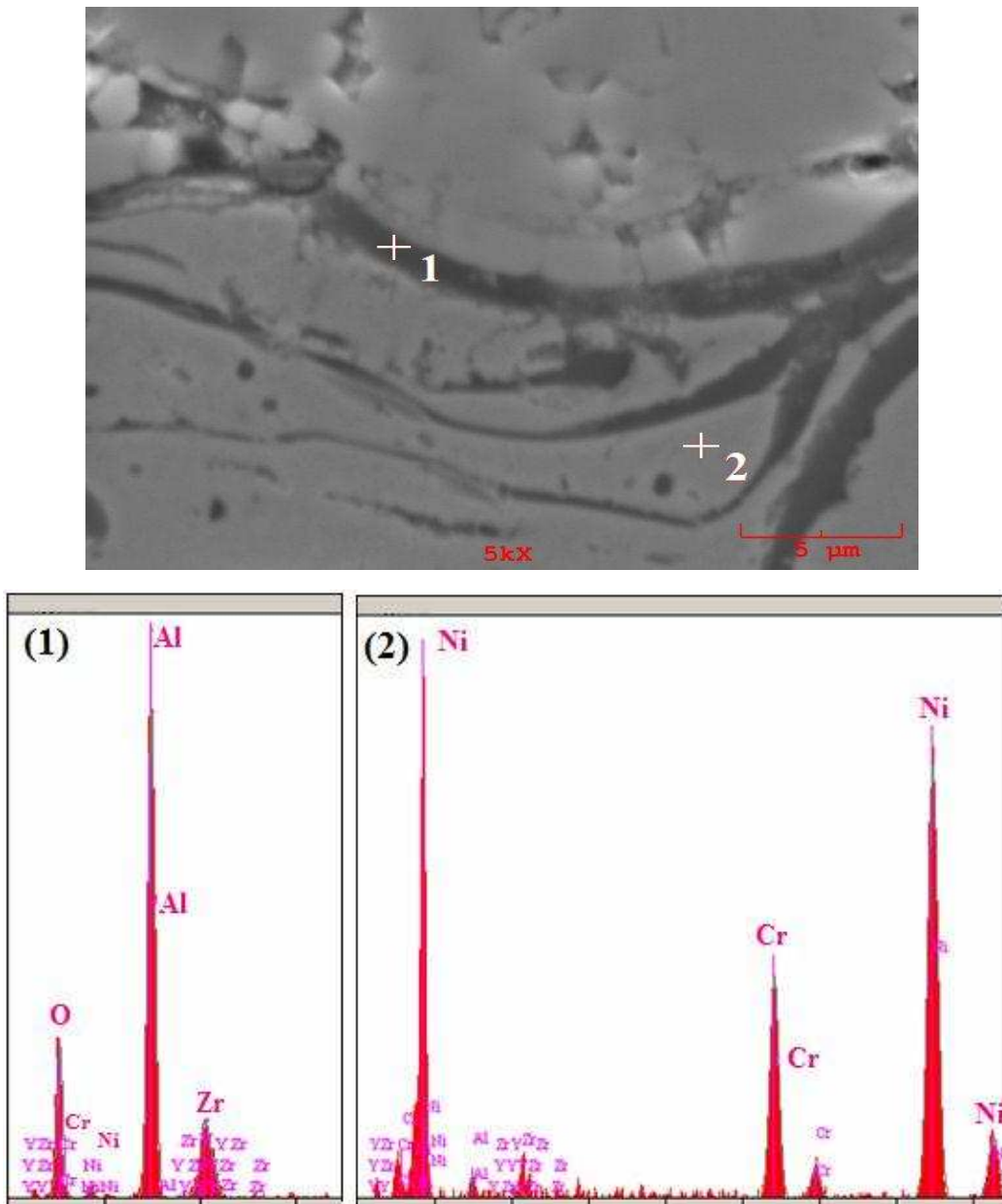


Şekil 5.27 (devamı). CSZ K1 numunesi SEM görüntüsü ve EDS analizleri

Şekil 5.27’de CSZ K1 numunesi SEM görüntüsü ve bu bölgeden alınmış EDS analizleri verilmektedir. 1 numaralı bölgede yüksek oranda Al ve O yanında Cr ve Ni tespit edilmesi bu bölgede alümina ve diğer metal oksitlerin bulunduğunu göstermektedir. 2 numaralı analiz açık renkte görülen üst seramik tabakadan alınmış olup beklenildiği gibi Zr, O ve Ce elementlerine rastlanmıştır. 3 numaralı analiz koyu gri renkte görülen bağ tabakadan alınmış ve Ni, Cr, Al ve Y elementleri tespit edilerek bu bölgenin NiCrAlY bağ tabaka olduğu sonucu doğrulanmıştır.

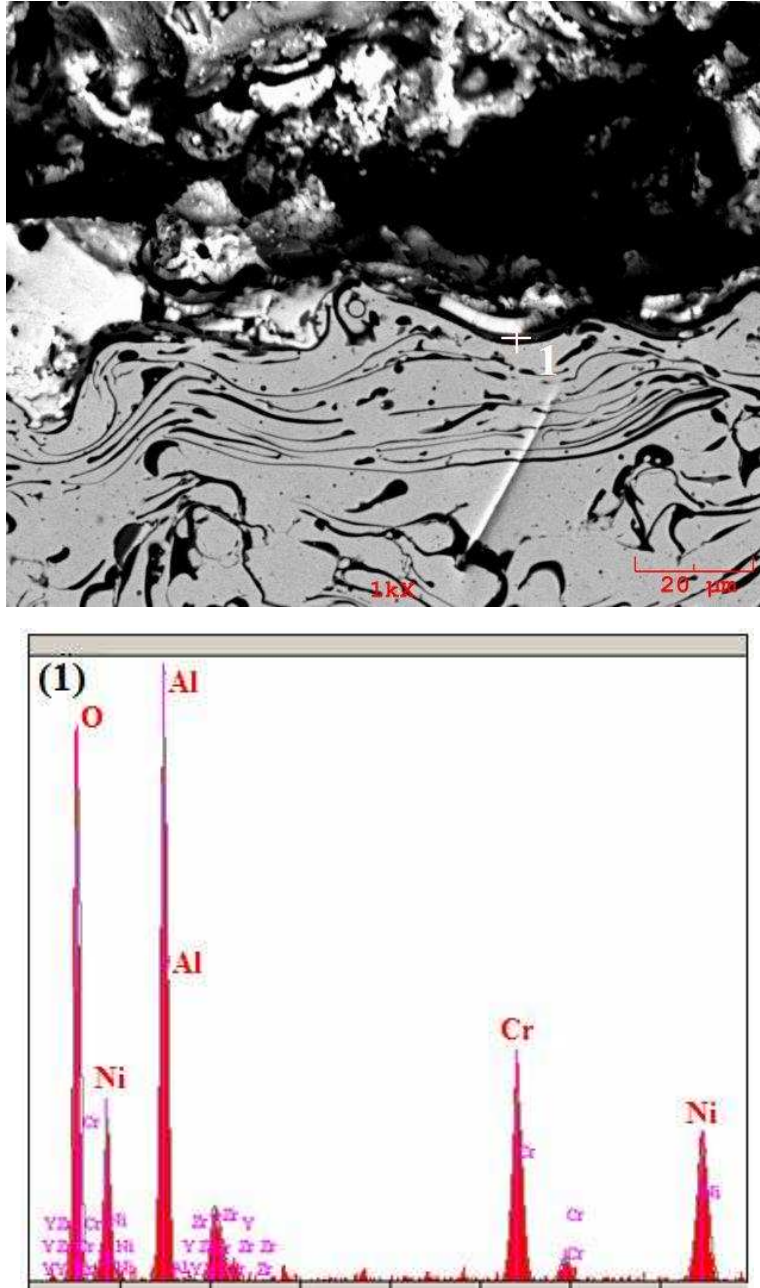
5.6.2. Fırın testi sonrası EDS analizleri

Şekil 5.28’de YSZ K2 numunesi SEM görüntüsü ve bu bölgeden alınmış EDS analizleri verilmektedir. 1 numaralı koyu bölgedeki analizde Al, O ve Zr elementlerine rastlanması bu bölgenin alümina olduğu dolayısı ile TGO oluşumunun gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. 2 numaralı analiz açık gri renkte görülen bağ tabaka için yapılmış ve yine Ni, Cr, Al ve Y elementleri tespit edilerek bu bölgenin NiCrAlY bağ tabaka olduğu sonucu doğrulanmıştır.



Şekil 5.28. YSZ K2 numunesi SEM görüntüsü ve EDS analizleri

Şekil 5.29'da CSZ K2 numunesi SEM görüntüsü ve bu bölgeden alınmış bir EDS analizi verilmektedir. 1 numaralı siyah renkli bölgeden alınan analiz sonucunda yüksek oranda Al ve O yanı sıra Cr ve Ni elementlerine rastlanmıştır. Bu durum ara yüzeyde alümina ile karışık krom oksit ve nikel oksit bileşiminin de bulunabileceğini göstermektedir.



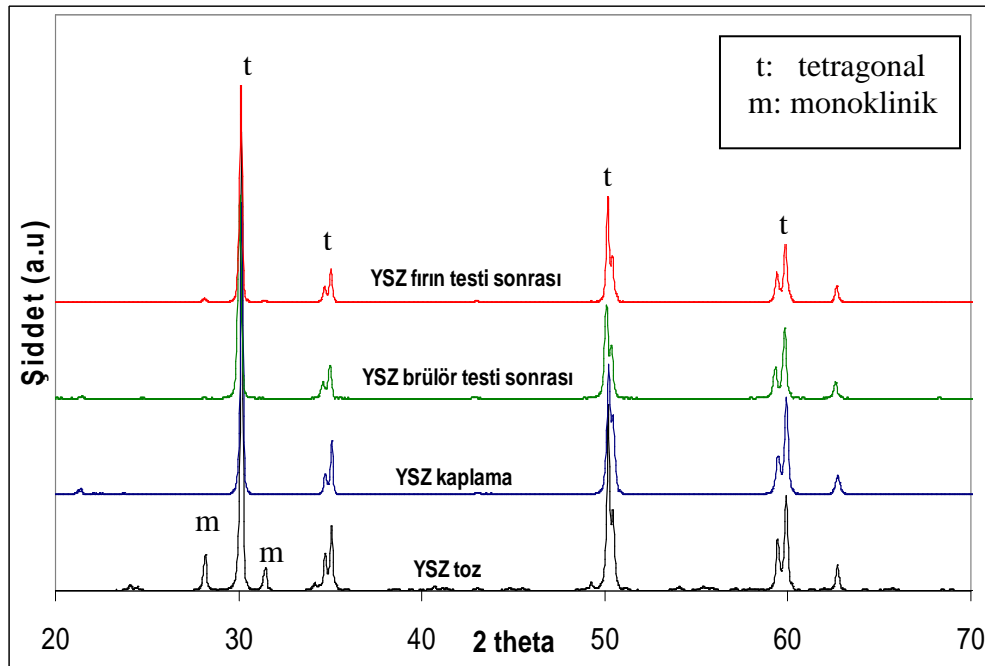
Şekil 5.29. CSZ K2 numunesi SEM görüntüsü ve EDS analizi

Yapılan tüm EDS analizi sonuçlarında ara yüzeyde alümina (TGO) oluşumu görülmüştür. Ancak bu TGO bileşimleri numunelerin hasara uğramasına sebep olacak kalınlıkta değildir. TGO kalınlığının hasara sebebiyet verecek orana ulaşması için gerekli zaman numunelerin erken hasara uğraması ya da hasara uğramamış numunelerin testinin 100 çevrimde durdurulması sonucu yetersiz gelmektedir.

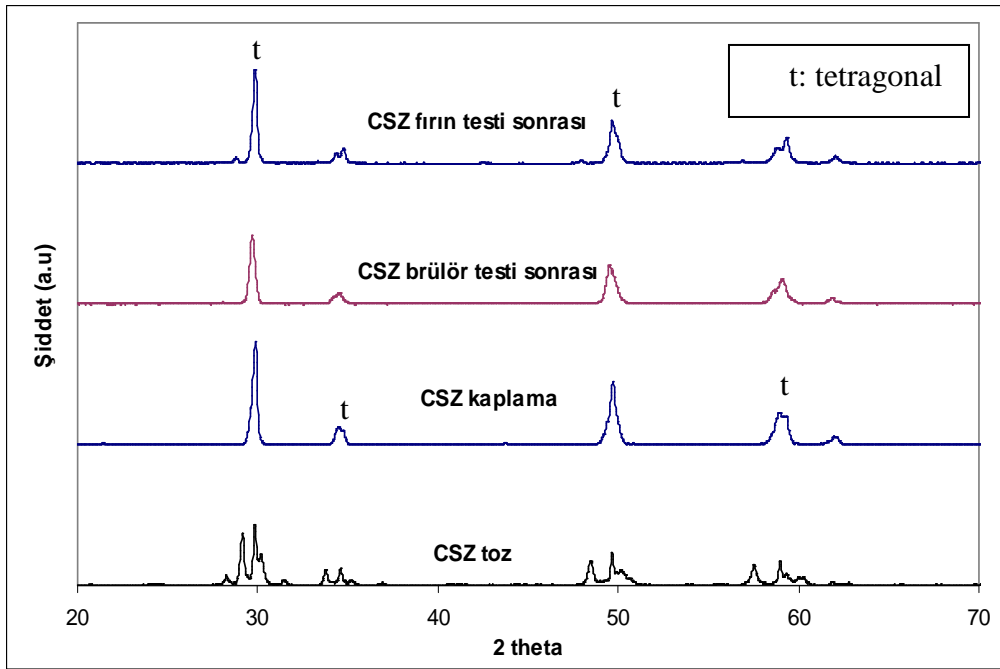
Dolayısı ile EDS analizlerinden yola çıkılarak termal şok testi sonucu meydana gelen hasarın nedeninin TGO artışıdan dolayı olmadığı söylenebilir.

5.7. Numunelerin XRD İncelemeleri

YSZ kaplamasında kullanılan tozun, kaplama malzemesinin ve termal şok testleri sonrası numunelerin XRD diyagramı Şekil 5.30'da görülmektedir. Faz analizi incelemesi sonucunda tüm yapının tetragonal faz yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Kaplama tozunun XRD analizinde az bir m-ZrO₂ fazı tespit edilmekle beraber kaplama ve termal şok testleri sonrasında herhangi bir kübik faz yapısı görülmemiştir. Bunun olası nedeni termal şok test süresinin faz dönüşümünün oluşması için yeterli olmamasıdır.



Şekil 5.30. YSZ tozu, termal şok testinden önce ve sonra kaplama bileşiminin XRD analizi



Şekil 5.31. CSZ tozu, termal şok testinden önce ve sonra kaplama bileşiminin XRD analizi

CSZ kaplamasında kullanılan tozun, kaplama malzemesinin ve termal şok testleri sonrası numunelerin XRD diyagramı Şekil 5.30'da görülmektedir. Faz analizi incelemesi sonucunda tüm yapının tetragonal faz yapısına sahip olduğu tespit edilmiştir. Özellikle termal şok testleri sonrasında herhangi bir kübik ya da monoklinik faz yapısı görülmemiştir. CSZ tozunun XRD analizinde 28 derece civarında görülen pikin kaplamada ve termal şok testi sonunda numunelerde görülmemesinin nedeni daha önce bahsedildiği gibi CeO_2 'nin yüksek sıcaklıkta buharlaşması olabilir.

Termal şok testi sonrasında yapılan XRD incelemelerinde herhangi bir faz dönüşümü tespit edilememesi hasarın faz dönüşümü kaynaklı olmadığını göstermektedir.

Yapılan bütün incelemeler sonucunda termal şok numunelerinin hasar nedeninin TGO veya faz dönüşümünden dolayı oluşmadığı tespit edilmiştir. Olası hasar etkenlerine örnek olarak termal genişleme uyumsuzluğu sonucunda oluşan gerilimler, kaplama içindeki üretim kaynaklı kusurlar ve kaplamaların optimum kalınlıkta üretilmemesi verilebilir.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Termal bariyer kaplamaların termal şok özelliklerinin araştırıldığı bu çalışmada aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir. Sonuçlar sırasıyla şöyledir:

- Tez kapsamında bir termal şok test ünitesi dizayn edilmiş ve termal şok testi uygulamalarında başarıyla kullanılmıştır. Isıtma ve soğutma hızı, PLC ile kontrol edilerek numune yüzeyinde termal gradyant oluşturularak kaplamalar test edilmiştir.
- APS yöntemi kullanılarak üretilen YSZ ve CSZ kaplamalar mikroyapı ve faz analizi bakımından karakterize edilmiştir.
- Termal şok testleri fırın ısıtma ve brülör testi olarak yapılmıştır. Ayrıca kaplamalardaki hasar mekanizmaları karşılaştırılmıştır.
- Brülör testi termal bariyer kaplamaların kullanım alanları olan uçak ve gaz türbinlerinde yanma sırasında meydana gelen kaplama üzerindeki sıcaklık gradyanını simüle etmede oldukça başarılı olmaktadır.
- Fırın testi sırasında altlığın da kaplama ile birlikte ısınması ve sıcaklık gradyanının elde edilememesi sonucu hasar mekanizmasında büyük ölçüde termal genişleme katsayısı farkı etkin olmuştur. Bu sebepten ötürü fırın testleri gaz türbinlerinde kaplama performansının ölçülmesinde güvenilir bir gösterge değildir.
- Brülör testi için numune kaplama kalınlığı artışı termal şok dayanımını arttırmaktadır. Brülör testi sırasında numune yüzeyinde alev alanı hasarı gözlenmiştir.

- Bağ tabakanın kimyasal bileşimi (yitrium olması veya olmaması) kaplama ömrüne direkt olarak etki etmektedir. (582µm kalınlığındaki YSZ numunelerden bağ tabakada yitrium ihtiva eden 100 çevrime ulaşmış ve bir hasar görölmezken; aynı kalınlıkta yitriyumsuz bağ tabakadan oluşan kaplama 82 çevrimde hasara uğramıştır)
- Kullanılan numune şekli kare olduğunda hasar genellikle köşe noktalarından başlamakta, yuvarlak şekilli numunelerde ise üst tabaka genellikle önce kenarlardan ayrılıp daha sonra tamamen ayrılmaktadır.
- XRD incelemeleri sonucu t-ZrO₂ fazı tespit edilmiş, termal şok test süresi faz dönüşümü oluşumu için yetersiz gelmiştir. Bu nedenle oluşan hasarlar faz dönüşümüne bağlı değildir.

6.2.Öneriler

- Deneysel test, ne kadar gerçekçi olursa olsun, gözlenen hasar modellerini, üst kaplama kalınlığının etkilerini ve numune şeklinin etkisini anlamak için yetersizdir.
- Termal etki boyunca ortaya çıkan, sinterleme ve bağ tabaka bozunması gibi mikroyapısal değişikliklerin detaylı şekilde incelenmesi gerekir. Testler sonrası porozite ölçülebilir.
- Ayrıca hasar mekanizmalarını daha iyi anlamak için oluşan termal gerilimler hakkında niceliksel bilgi elde etmek gereklidir.
- Termal şok deney düzeneğinin tam otomatik olarak kullanılamaması yüksek sayıda çevrimlere ulaşma imkanını sınırlamaktadır. Test düzeneği modifiye edilerek bu sorun çözülebilir. Sisteme dahil edilecek bir gaz sensörü ve termal kamera yardımıyla termal şok testlerinin tam kapasitede yapılması sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] ÜSTEL,F., ”Plazma Sprey Kaplama Teknolojisi”, Yük.Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1995.
- [2] ÜSTEL, F., YILMAZ, M B., “Termal ve çevresel bariyer kaplamalar ve uygulamaları”, IV. Uluslar arası Seramik Kongresi, 30 Ekim-1 Kasım 2006, Sakarya Üniversitesi; 413, Adapazarı
- [3] KOOLLOOS, M.F.J., SCHOUTEN, M.J.W., “Thermal testing of low porosity microcracked thermal barrier coatings”, National Aerospace Laboratory NLR, 2002
- [4] YILMAZ,M., “Seramik kaplamalarda ara malzeme ve porozitenin Termal şok üzerine etkisi”, Yük.Lisans Tezi, SAÜ., Müh. Fak. Metalurji ve Malzeme Müh.Böl., Ocak 1997
- [5] SZULC, M., “Manufacture and characterization of plasma-sprayed, segmented La₂Zr₂O₇ – based thermal barrier coatings” Master Thesis, Silesian University of Technology Dept. Material Engineering and Metalurgy Katowice University of Applied Sciences Steinfurt, 2004
- [6] <http://www.fz-juelich.de/ief/ief-1/datapool/page/95/neuWDS1.jpg>
(07.09.2008)
- [7] SARAL,U., “Alümina ilavesinin YSZ Termal Bariyer Kaplamaların mikroyapı ve mekanik özelliklerine etkisi“, Yük.Lisans Tezi, SAÜ., Müh,Fak.Metalurji ve Malzeme Müh.Böl.,Haziran 2007
- [8] MILLER, R.A., “Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines: History and Directions”, Journal of Thermal Spray Technology, Volume 6(1) March 1997 35-42
- [9] GGRISAFFE, S.G., “Simplified Guided to Thermal Spray Coatings”, Mach.des.,vol 39, 174 -181
- [10] PADTURE, N.P., GELL, M., JORDAN, E.H., “Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications”, Science’s compass, Volume 296, April 2002, 280-284

- [11] CERVENKA, M., “The Rolls-Royce Trent Engine”, (Rolls-Royce), (2000), <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/mphil/Trent1/sld001.htm>
- [12] <http://www.dynacer.com/coatings.htm> (07.09.2008)
- [13] SOURMAIL, T., “Coatings for Turbine Blades”, University of Cambridge, <http://www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2003/Superalloys/coatings/index.html> (07.09.2008)
- [14] YÖRÜK, B., “Uçak malzemelerinin yapı ve özellikleri” Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivil Havacılık Anabilim Dalı, Tezli Yüksek Lisans Programı, Ocak 2004; 14-25
- [15] HASS, D.D., “Directed Vapor Deposition of Thermal Barrier Coatings” Ph.D. Dissertation, University of Virginia, 2000
<http://www.ipm.virginia.edu/research/PVD/Pubs/thesis6/chapter2.PDF>
- [16] HERMAN, H. SHANKAR, N.R., “Survivability of thermal barrier coatings”, Materials Science & Engineering, Vol 88, pp 69-74, 1987
- [17] JOSHI, S.V., SRIVASTA, M.P., “On the cycling life of plasma-sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Coatings, Surface and Coating Technology, Vol.56 pp 215-224, 1993
- [18] <http://www.mmo.org.tr/muhendismakina/arsiv/2000/temmuz/Image39.gif> (07.09.2008)
- [19] http://www.sulzernetco.com/desktopdefault.aspx/tabid-1748//3382_read-5290/ (07.09.2008)
- [20] UNDER, R., H., “Comparison of Thermal Spray Bond Coats”, Thermal Spray Advances in Coating Technology Conference proceeding, pp. 365-370, 14-17 September 1978, USA
- [21] <http://www.ptihome.com/machine.php?id=49> (07.09.2008)
- [22] BERNIER, J., “Evolution and characterization of partially stabilized zirconia (7wt% Y₂O₃) thermal barrier coatings deposited by electron beam physical vapor deposition”, A master’s Thesis Submitted to the faculty of the Worcester Polytechnic Institute, May 18, 2001.
- [23] ÜSTEL, F., YILMAZ M.B., “Termal Sprey teknolojisi : Termal ve Çevresel Bariyer Kaplamalar ve Uygulamaları”, Uluslar arası katılımlı Seramik Kongresi, Sakarya 2006
- [24] DALKILIÇ, S., “Bir Termal Bariyer Kaplama Sisteminin Yorulma Davranışının İncelenmesi”, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mart 2007

- [25] CAO, X.Q., “Development of New Thermal Barrier Coating Materials for Gas Turbines” Forschungszentrum Jülich, April 2004
- [26] İPEK, M., “İki Farklı Yolla Üretilmiş Alumina-Zirkonya Nanokompozitlerin Sinterlenme ve Kırılma Davranışlarının İncelenmesi” Doktora tezi, SAÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 2005
- [27] <http://www.ing.unitn.it/~colombo/a.collatuzzo1936im/principale.htm>
(07.09.2008)
- [28] MISTA, V., RAYMENT, T., HANUZA, J., MACALIK L., “Synthesis and characterization of metastable CeO₂-ZrO₂ solid solution obtained by polymerized complex method”, Materials Science-Poland, Vol. 22, No. 2, 2004
- [29] CAO, X.Q., VASSEN, R., STOEVEER, D., “Ceramic materials for thermal barrier coatings”, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1–10
- [30] ÇELEBİ, A., “Seramik kaplamalarda sonlu elemanlar yöntemi ile Termal şok analizi”, Yük.Lisans Tezi, SAÜ., Müh,Fak.Metalurji ve Malzeme Müh.Böl., Haziran 1996
- [31] TANCRET, F., “Comments on “Thermal shock resistance of yttria-stabilized zirconia with Palmqvist indentation cracks” by G. Fargas, D. Casellas, L.Llanes, M. Anglada [J. Eur. Ceram. Soc. 23 (2003) 107–114]”, Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 1517–1522
- [32] BOLCAVAGE, A., FEUERSTEIN, A., FOSTER, J., MOORE, P., “ Thermal Shock Testing of Thermal Barrier Coating/Bondcoat Systems” , Journal of Materials Engineering and Performance, vol 13(4) ,August 2004
- [33] DEMİRKIRAN, Ş., “ MgZrO₃ esaslı fonksiyonel değişken kaplamaların incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, SAÜ., Müh,Fak.Metalurji ve Malzeme Müh.Böl. Haziran Sakarya, 1997; 1-2, 42
- [34] ABSI, J., GLANDUS, J.C., “Improved method for severe thermal shocks testing of ceramics by water quenching” Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) 2835–2838
- [35] ZHOU, B., KOKINI, K., “Effect of preexisting surface cracks on the interfacial thermal fracture of thermal barrier coatings: an experimental study”, Surface and Coatings Technology 187 (2004) 17– 25
- [36] <http://www.me.ynu.ac.jp/faculty/assistant/hasegawa/hasegawa.html>
(07.09.2008)

- [37] 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 (2001) 249-271
- [38] SCHLICHTING, K.W., PADTURE, N.P., JORDAN, E.H., “ Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings”, *Materials Science and Engineering A342* (2003) 120 -130
- [39] BARTSCH, M., BAUFELD, B., DALKILIC, S., “Fatigue cracks in a thermal barrier coating system on a super alloy in thermomechanical testing”, http://www.bam.de/de/kompetenzen/fachabteilungen/abteilung_5/fg52/fg52_medien/tmf-wp-28.pdf (07.09.2008)
- [40] TANG, F., ve diğeri, “ Effects of variations in coating materials and process conditions on the thermal cycle properties of NiCrAlY/YSZ thermal barrier coatings”, *Materials Science and Engineering A* 425 (2006) 94–106
- [41] KOOLLOOS, M.F.J., “Behaviour of Low Porosity Microcracked Thermal Barrier Coatings under Thermal Loading”, Doktora Tezi, Technische Universiteit Eindhoven, Mart 2001
<http://alexandria.tue.nl/extra2/200110384.pdf> (07.09.2008)
- [42] ÇİFTÇİ, İ., “Östenitik Paslanmaz Çeliklerin işlenmesinde kesici takım kaplamasının ve kesme hızının kesme kuvvetleri ve yüzey pürüzlülüğüne etkisi”, *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Cilt 20, No 2, 205-209, 2005*

ÖZGEÇMİŞ

Emin İrfan Karaali, 14.12.1984'de Kahramanmaraş' ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Bursa' da tamamladı. 2001 yılında Bursa Çelebi Mehmet Süper Lisesinden mezun oldu. 2002 yılında başladığı Sakarya Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü 2006 yılında bitirdi. Şu an Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans öğrencisidir.