

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LANTAN ZİRKONAT ESASLI TERMAL BARİYER KAPLAMALARIN  
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**



**DOKTORA TEZİ**

**Muhammet KARABAŞ**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Doktora Programı**

**MART 2016**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LANTAN ZİRKONAT ESASLI TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN  
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ**

**Muhammet KARABAŞ  
(506102407)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Doktora Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. İ. Yılmaz TAPTIK**

**MART 2016**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506102407 numaralı Doktora Öğrencisi Muhammet KARABAŞ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “LANTAN ZİRKONAT ESASLI TERMAL BARİYER KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** Prof. Dr. İ.Yılmaz TAPTIK

**Jüri Üyeleri :** Prof. Dr. Servet İ. TİMUR .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gökhan ORHAN .....  
İstanbul Üniversitesi

Prof. Dr. Adem BAKKALOĞLU .....  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. M. Kürşat KAZMANLI .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi** : 24 Şubat 2016  
**Savunma Tarihi** : 25 Mart 2016





*Aileme, Eşime ve Birlikte Güzel Günlere,*





## ÖNSÖZ

Doktora eğitimim boyunca çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek engin fikirleriyle yetişme ve gelişimime katkıda bulunan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yılmaz TAPTIK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım süresince sağlamış oldukları olanaklar ile bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Prof. Dr. Gültekin GÖLLER ve Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince verdikleri desteklerden dolayı Araş. Gör. Mustafa Güven Gök, Araş. Gör. Erkan KAÇAR, Araş. Gör. Sultan Sönmez, Öğr. Gör. Emre BAL Sedat İhvan, Mehmet Dokur'a teşekkür ederim.

Bugünlere ulaşmamda büyük pay sahibi olan ve her konuda sonsuz desteklerini gördüğüm değerli aileme ve eşim Huri Yılmaz Karabaş'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma TÜBİTAK Hızlı Destek Programı (214M617) ve İTÜ Fen Bilimleri Lisansüstü Destekleme Programı (37428) kapsamında desteklenmiştir

Mart 2016

Muhammet KARABAŞ  
Araştırma Görevlisi



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ...	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY .....	xxi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. YENİ NESİL TERMAL BARIYER KAPLAMA MALZEMELERİ .....</b>	<b>5</b>
2.1 Piroklor Yapıda Oksit Seramikler .....	5
2.2 Perovskit Yapıda Oksit Seramikler .....	9
2.3 Hekza Aluminat Oksit Seramikler .....	10
<b>3. TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....</b>	<b>13</b>
3.1 Yüksek Hız Oksi-Yakıt (HVOF).....	13
3.2 Plazma Sprey .....	15
3.3 EB-PVD .....	16
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>19</b>
4.1 Çalışmanın Amacı .....	19
4.2 Kaplamaların Üretimi.....	19
4.2.1 Altlık malzemeler ve kaplama işlemine hazırlanması .....	19
4.2.2 Kaplama tozları ve kaplama işlemine hazırlanması.....	22
4.2.3 Bağ katman kaplamaların üretimi .....	30
4.2.4 Üst katman kaplamaların üretimi .....	32
4.3 Karakterizasyon Çalışmaları .....	33
4.3.1 Mikroyapı analizi .....	33
4.3.2 Faz analizi .....	34
4.3.3 Yapışma mukavemeti.....	34
4.3.4 Termal iletkenlik .....	36
4.3.5 Termal çevrim testleri .....	38
4.3.6 Termal şok testleri.....	40
4.3.7 Lazer Işını ile Yüzey Modifikasyonu.....	41
<b>5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....</b>	<b>43</b>
5.1 Üretilen Kaplamaların Karakterizasyonu .....	43
5.1.1 Mikroyapı Analizi .....	43
5.1.2 Faz Analizi .....	48
5.1.3 Yapışma Mukavemeti .....	51
5.1.4 Termal İletkenlik.....	54
5.2 Termal Çevrim Testleri ve Karakterizasyonu .....	57
5.2.1 Termal Çevrim Sonrası Mikroyapı Analizi .....	59
5.2.2 Termal Çevrim Sonrası Faz Analizi.....	62
5.3 Termal Şok Testleri ve Karakterizasyonu .....	65
5.3.1 Termal Şok Testleri Sonrası Mikroyapı Analizi .....	66

5.3.2 Termal Şok Testleri Sonrası Faz Analizi .....	72
5.4 Lazer Işını ile Yüzey Modifikasyonu Karakterizasyonu .....	74
5.4.1 Mikroyapısal değişimlerin incelenmesi .....	74
5.4.2 Mikrosertlik ölçüm sonuçları .....	81
<b>6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>83</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>87</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>97</b>



## **KISALTMALAR**

<b>YSZ</b>	: Yitriya stabilize zirkonya
<b>APS</b>	: Atmospheric Plasma Spraying
<b>HVOF</b>	: High Velocity Oxygen Fuel
<b>CYSZ</b>	: Serya-Yitriya stabilize zirkonya
<b>EBPVD</b>	: Electron Beam Physical Vapour Deposition
<b>AISI</b>	: American Iron and Steel Institute
<b>ASTM</b>	: American Society for Testing and Materials
<b>CNC</b>	: Computer Numerical Control
<b>TBC</b>	: Termal Bariyer Kaplama
<b>SEM</b>	: Scanning Electron Microscope
<b>EDS</b>	: Energy Dispersive Spectroscopy
<b>XRD</b>	: X-Ray Diffraction
<b>JCPDS</b>	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
<b>TGO</b>	: Thermally Grown Oxide
<b>LZ</b>	: Lantan Zirkonat
<b>LGZ</b>	: Lantan-Gadolinyum Zirkonat
<b>LYZ</b>	: Lantan-İterbiyum Zirkonat



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı yeni nesil termal bariyer kaplama malzemelerinin termofiziksel ve mekanik özellikleri. ....	8
Çizelge 4.1 : Kullanılan altlık malzemeler ve özellikleri. ....	21
Çizelge 4.2 : Seramik üst katman tozlarının kimyasal bileşimi.....	25
Çizelge 4.3 : Bağ katman kaplamaların üretim parametreleri. ....	31
Çizelge 4.4 : Üst katman üretiminde kullanılan plazma sprey parametreleri.....	32
Çizelge 4.5 : Lazer yüzey modifikasyonu işlem parametreleri .....	41
Çizelge 5.1 : Kaplamaların yapışma mukavemeti değerleri,(A:Adhesif, K:Kohesif)	52
Çizelge 5.2 : Termal iletkenlik değerleri (W\mK).....	55
Çizelge 5.3 : Farklı parametreler ile lazer yüzey modifikasyonu sonucu elde edilen tane boyutu ve sertlik değerleri.....	81





## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1 : Gaz Türbininin Şematik Görünümü .....	1
Şekil 1.2 : Termal bariyer kaplamaların yapısı.....	2
Şekil 1.3 : Plazma sprej işleminde amorf ve kristalin tozların davranışı.....	3
Şekil 1.4 : Termal iletkenlik ve termal genleşme katsayısı değişimi, A)amorf toz, B)kristalin toz kullanılarak üretilen LZ esaslı kaplamalar. ....	4
Şekil 2.1 : $A_2B_2O_7$ Piroklor kafes yapısı, 1/8 birim hücre, kırmızı:O, mavi:A, sarı:B.	6
Şekil 2.2 : YSZ ve alternatif termal bariyer kaplamaların termal özellikleri. ....	6
Şekil 2.3 : $ABO_3$ perovskit kafes yapısı. ....	9
Şekil 2.4 : $LaMgAl_{11}O_{19}$ kafes yapısı. ....	11
Şekil 3.1 : HVOF tabanca sistemi. ....	14
Şekil 3.2 : Plazma sprej işleminin şematik gösterimi. ....	16
Şekil 3.3 : EB-PVD yöntemi ile üretilen kaplama mikroyapısı.....	17
Şekil 4.1 : Deneysel ve karakterizasyon çalışmalarına ait akış diyagramı. ....	20
Şekil 4.2 : Altlık malzemelere ait yüzey profilleri. ....	21
Şekil 4.3 : AMDRY 997 SEM görüntüsü.....	22
Şekil 4.4 : AMDRY 997 partikül boyutu dağılım grafiği.....	23
Şekil 4.5 : YSZ (a) ve CYSZ(b) tozların ait SEM görüntüleri. ....	23
Şekil 4.6 : YSZ ve CYSZ tozlarının partikül boyutu dağılım grafikleri. ....	24
Şekil 4.7 : YSZ ve CYSZ tozlarının XRD grafiği. ....	25
Şekil 4.8 : Tozlara ait SEM görüntüleri, a)LZA, b)LGZA, c)LYZA. ....	26
Şekil 4.9 : Temin edilen 3 tip tozlara ait partikül boyutu dağılımları. ....	27
Şekil 4.10 : Isıl işlem sonrası tozlara ait SEM görüntüleri, a)LZC, b)LGZC, c)LYZC. .....	28
Şekil 4.11 : Isıl işlem yapılmış tozlara ait partikül boyutu ölçüm sonuçları. ....	29
Şekil 4.12 : Isıl işlem sonrası tozlara ait XRD analizleri, (a) LZ , (b) LGZ , (c) LYZ . .....	30
Şekil 4.13 : Bağ katman kaplamaların üretim işlemi.....	31
Şekil 4.14 : Bağ katman uygulanmış yüzey profili.....	32
Şekil 4.15 : Seramik üst katman kaplamaların üretim düzeneği. ....	33
Şekil 4.16 : Üretim aşamalarında numune yüzeylerinin görünümü. ....	33
Şekil 4.17 : Yapışma mukavemeti testlerinin uygulanması ve kullanılan çekme aparatları.....	35
Şekil 4.18 : Yapışma mukavemeti testlerinde geçerli ve geçersiz sayılan testlerin şematik görünümü. ....	36
Şekil 4.19 : Lazer Flaş tekniğinin şematik gösterimi. ....	37
Şekil 4.20 : Termal çevrim deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	38
Şekil 4.21 : Termal çevrim deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan numune tutucu ve kaplama numunesi. ....	39
Şekil 4.22 : Termal çevrim deneylerinin yapılışı.....	40
Şekil 4.23 : Termal şok testlerinde bir çevrim için ısıtma-soğutma rejimi. ....	40
Şekil 4.24 : Lazer ışını ile modifiye edilmiş kaplama yüzeylerinin görünümü.....	42
Şekil 5.1 : YSZ (a,b) ve CYSZ (c,d) kaplamaların kesit SEM görüntüsü.....	44

<b>Şekil 5.2</b> : LZA (a,b) ve LZC (c,d) kaplamaların kesit SEM görüntüsü. ....	<b>45</b>
<b>Şekil 5.3</b> : Amorf ve kristalin tozlar ile üretilen kaplamaların tane yapısı, a)LZA, b)LZC .....	<b>46</b>
<b>Şekil 5.4</b> : LGZA (a,b) ve LGZC (c,d) kaplamaların kesit SEM görüntüsü.....	<b>47</b>
<b>Şekil 5.5</b> : LYZA (a,b) ve LYZC (c,d) kaplamaların kesit SEM görüntüsü.....	<b>48</b>
<b>Şekil 5.6</b> : YSZ ve CYSZ kaplamalara ait XRD analizi sonuçları. ....	<b>49</b>
<b>Şekil 5.7</b> : Kaplamalara ait XRD analizleri, a)LZA, b)LZC, c)LGZA, d)LGZC, e)LYZA, f)LYZC. ....	<b>50</b>
<b>Şekil 5.8</b> : A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Düzensiz florit kafes yapısı, kırmızı küreler: O, sarı-mavi küreler: Rastgele dağılmış A ve B. ....	<b>51</b>
<b>Şekil 5.9</b> : Kaplamaların yapışma mukavemeti değerleri grafiği. ....	<b>53</b>
<b>Şekil 5.10</b> : Yapışma mukavemeti testleri sonrası kopma yüzeyleri. ....	<b>54</b>
<b>Şekil 5.11</b> : Kaplamaların termal iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. ....	<b>56</b>
<b>Şekil 5.12</b> : Termal çevrim testleri sonrası numune yüzey fotoğrafları.....	<b>58</b>
<b>Şekil 5.13</b> : Kaplamaların termal çevrim ömürleri. ....	<b>58</b>
<b>Şekil 5.14</b> : Termal çevrim testleri sonrası YSZ(a,b) ve CYSZ(c,d) kaplamalara ait kesit mikroyapısı. ....	<b>59</b>
<b>Şekil 5.15</b> : Termal çevrim testleri sonrası LZA(a,b) ve LZC(c,d) kaplamalara ait kesit mikroyapısı. ....	<b>60</b>
<b>Şekil 5.16</b> : Termal çevrim testleri sonrası LGZA(a,b) ve LGZC(c,d) kaplamalara ait kesit mikroyapısı. ....	<b>61</b>
<b>Şekil 5.17</b> : Termal çevrim testleri sonrası LYZA(a,b) ve LYZC(c,d) kaplamalara ait kesit mikroyapısı. ....	<b>62</b>
<b>Şekil 5.18</b> : Termal çevrim testleri sonrasında YSZ ve CYSZ kaplamalara ait XRD grafikleri. ....	<b>63</b>
<b>Şekil 5.19</b> : Termal çevrim testleri sonrasında kaplamalara ait XRD analizleri, a)LZA, b)LZC, c)LGZA, d)LGZC, e)LYZA, f)LYZC.....	<b>64</b>
<b>Şekil 5.20</b> : Termal şok testleri sonrasında kaplama yüzeyleri ve hasarlar. ....	<b>66</b>
<b>Şekil 5.21</b> : Termal şok testleri sonrası YSZ(a,b) ve CYSZ(c,d) kaplamaların kesit mikroyapıları. ....	<b>67</b>
<b>Şekil 5.22</b> : Termal şok testleri sonrası kaplama kesit mikroyapıları, a,b) LZA, c,d) LZC. ....	<b>68</b>
<b>Şekil 5.23</b> : Termal şok testleri sonrası kaplama kesit mikroyapıları, a,b) LGZA, c,d) LGZC.....	<b>69</b>
<b>Şekil 5.24</b> : Termal şok testleri sonrası kaplama kesit mikroyapıları, a,b) LYZA, c,d) LYZC.....	<b>70</b>
<b>Şekil 5.25</b> : Termal bariyer kaplamalara ait TGO tabakası yapısı, a)LZA, b)LZC, c)LGZA, d)LGZC, e)LYZA, f)LYZC, g)YSZ, h)CYSZ. ....	<b>71</b>
<b>Şekil 5.26</b> : Termal şok testleri sonrası YSZ ve CYSZ kaplamalara ait XRD grafikleri. ....	<b>72</b>
<b>Şekil 5.27</b> : Termal şok testleri sonrasında kaplamalara ait XRD analizleri, a)LZA, b)LZC, c)LGZA, d)LGZC, e)LYZA, f)LYZC.....	<b>73</b>
<b>Şekil 5.28</b> : LYZA kaplama için farklı Lazer parametreleri ile modifiye edilmiş çizgilerin mikroyapısı, a)L1, b)L2, c)L3, d)L4. ....	<b>75</b>
<b>Şekil 5.29</b> : L1 parametreleriyle üretilen lazer ergitilmiş bölgenin detaylı SEM görüntüsü. ....	<b>76</b>
<b>Şekil 5.30</b> : LYZA kaplama için farklı Lazer parametreleri ile ergitilmiş bölgelerin detaylı mikroyapısı, a)L1, b)L2, c)L3, d)L4. ....	<b>76</b>

<b>Şekil 5.31</b> : LYZA kaplama için farklı lazer parametreleri ile elde edilen tane yapısı, a)L1, b)L2, c)L3, d)L4. ....	<b>77</b>
<b>Şekil 5.32</b> : LYZC kaplama için farklı Lazer parametreleri ile modifiye edilmiş çizgilerin mikroyapısı, a)L1, b)L2, c)L3, d)L4. ....	<b>78</b>
<b>Şekil 5.33</b> : LYZC kaplama için farklı Lazer parametreleri ile ergitilmiş bölgelerin detaylı mikroyapısı, a)L1, b)L2, c)L3, d)L4. ....	<b>79</b>
<b>Şekil 5.34</b> : LYZC kaplama için farklı lazer parametreleri ile elde edilen tane yapısı, a)L1, b)L2, c)L3, d)L4. ....	<b>80</b>
<b>Şekil 5.35</b> : Lazer ışını ile modifiye edilmiş bölgelerin mikrosertlik değerleri. ....	<b>82</b>





## LANTAN ZİRKONAT ESASLI TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

### ÖZET

Termal bariyer kaplamalar (TBK), enerji ve uçak-uzay sanayisine ait gaz türbinlerinde yapısal bileşenlerin yüksek sıcaklığa karşı korunmasında çok geniş uygulama alanına sahiptir. Bununla birlikte, güç üretici motorların yüksek verimliliğe sahip olması operasyon sıcaklığının artması olarak düşünülebilir. Termal bariyer kaplama kavramı; soğutulan metalik malzeme ile sıcak gaz katmanı arasında, iş parçasına ısı transferini engelleyecek/yavaşlatacak termal yalıtım yeteneği yüksek malzeme katmanını içermektedir. Günümüzde geliştirmiş en iyi ve yaygın Termal Bariyer Kaplama malzemesi %8 İtiryum ile stabilize edilmiş zirkonyum (YSZ) dur. TBK, seramik bir kaplama olup, oda sıcaklığından 1200 °C'ye kadar kullanılabilir ve bu kaplamalar düşük termal iletkenliğe, yüksek termal şok dayanımına sahiptir. Zirkonya oda sıcaklığından 1170 °C'ye kadar monoklinik kristal yapıdadır ve artan sıcaklıklarda tetragonal (1170-2370°C) yapıdan kübik kristal yapıya (>2700°C ) allotropik dönüşümler gösterir. Bu dönüşümler % 3-5'lik hacim değişimini de beraberinde getirdiğinden kaplamaların bütünlüğü ve servis ömrü kısalmaktadır. Kullanımda olan mevcut kaplama malzemeleri yerine termal, mekanik ve kimyasal özellikleri daha üstün malzemeler; türbinlerin daha güvenli şekilde çalışmasını, türbin veriminin artmasını, türbin bakım aralıklarının uzamasını ve son derece pahalı olan sıcak kısım parçalarının ömürlerinin artmasını sağlayacaktır.

Bu çalışma havacılık endüstrisinde kullanılan gaz türbin motorlarının bileşenlerinden olan türbin kanatlarının ve yanma odalarının yüksek sıcaklıkta oksidasyon ve korozyondan korumak amacıyla kaplanmasında kullanılan  $Y_2O_3$  (yttria) ile stabilize edilmiş  $ZrO_2$  (YSZ) yerine, daha üstün termofiziksel özellikleri ile kullanılması muhtemel malzemelerden olan  $La_2Zr_2O_7$  (LZ) ve molar olarak %30  $Gd_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  gibi nadir toprak elementleri ile modifiye edilmiş LZ esaslı kaplamalar amorf ve kristalin tozlar kullanılarak literatürde ilk defa üretilmiştir.

Kaplamaların üretilmesi amacıyla paslanmaz çelik, alüminyum ve Inconel super alaşım altlık malzemeler üzerine öncelikle HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) işlemi ile bağ katman kaplamalar (NiCoCrAlY) üretilmiş, daha sonra seramik üst katman kaplamalar APS (Atmospheric Plasma Spray) işlemi kullanılarak kaplamaların üretim işlemi yapılmıştır.

Karakterizasyon çalışmaları kapsamında kaplamaların mikroyapısal özellikleri, yapışma mukavemetleri, termal iletkenlik, termal çevrim, termal şok ömürleri ve optimum lazer yüzey modifikasyon parametreleri belirlenmiştir. Termal çevrim ve termal şok testleri sonrasında kaplamalarda meydana gelen hasarların sebepleri araştırılmıştır. Lazer yüzey modifikasyonu için 4 farklı parametre belirlenmiş ve bu parametreler ile modifiye edilen kaplama yüzeylerindeki mikroyapısal değişimler SEM ile incelenerek intersept metodu ile tane boyutu hesaplanmış ve bu yüzeylerin sertlik değerleri ölçülmüştür.

Karakterizasyon çalışmaları neticesinde tüm kaplamaların başarılı şekilde üretildiği, termal bariyer kaplamaların karakteristik mikroyapı özelliklerini gösterdiği, tüm kaplamaların faz yapısının düzensiz florit yapı olduğu, yapışma mukavemeti ve termal iletkenlik değerleri açısından ise YSZ ve CYSZ' ya göre üstün özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca Gd ve Yb ile modifiye edilmiş kaplamaların termal çevrim ömürlerinin YSZ ve CYSZ'ya yaklaştığı belirlenmiştir. Termal şok testlerinde ise tüm kaplamalar YSZ ve CYSZ kaplamalara nazaran daha kötü performans göstermiştir. Termal çevrim ve termal şok testleri neticesinde oluşan hasarların sebepleri incelendiğinde ise seramik üst katman kaplamaların sinterlenmesi ile mikroyapının değişmesi, termal genleşme katsayısı uyumsuzlukları ve üst katman ile bağ katman arasında termal olarak büyüyen oksit tabakası (TGO) oluşumu sonucu oluşan gerilmeler ve bu gerilmelerin oluşturduğu kılcal çatlaklar gibi etmenlerin kaplamaların hasar görmesine sebep oldukları sonucuna varılmıştır. Termal çevrim ve termal şok testleri sonrasında kaplamalar faz stabilitelerini korumuştur.

En yüksek termal çevrim performansına sahip olan LYZA ve LYZC kaplamalar için optimum lazer yüzey modifikasyon parametreleri ile yapılan işlem neticesinde 25-40 µm kalınlığında porozitesiz, az pürüzlü ve yoğun bir tabaka başarı ile elde edilmiştir. Lazer ile modifiye edilmiş bölgelerin ortalama tane boyutunun artması ile sertlik değerinin azaldığı sonucuna varılmıştır.

# **PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF LANTHANUM ZIRCONATE BASED THERMAL BARRIER COATINGS**

## **SUMMARY**

Thermal Barrier Coatings (TBC) find a large application as a protection shield against high temperature for the structural components in stationary and aerospace gas turbines. The Thermal Barrier Coating (TBC) concept involves placing a thermally insulating layer between a cooled metallic component and the hot working gas to reduce heat transfer to the component. However, , increasing the operation temperature to achieve higher efficiencies in power engines is envisaged by state of the art TBCs based on yttria stabilized zirconia (YSZ) which have the ability of low thermal conductivity and high thermal shock resistance and may be used at temperatures up to 1200°C,. Pure zirconia exists in three crystal phases at different temperatures. At very high temperatures ( $> 2370^{\circ}\text{C}$ ) the material has a cubic structure. At intermediate temperatures (1170 to  $2370^{\circ}\text{C}$ ), it has a tetragonal structure while at low temperatures (below  $1170^{\circ}\text{C}$ ), it transforms to the monoclinic structure. The tetragonal-to-monoclinic phase transformation is martensitic and can be observed in heating and cooling periods. The transformation occurs while cooling from high temperatures and involves a 3-5% volume increase. The volume change induces a significant shear strain in the structure, affecting the integrity and the service life of the coating.

Improvements on new thermal barrier coating materials, instead of currently used coatings, will allow the turbines work more reliably, increase the turbine efficiency, extend the turbine maintenance periods and increase the lives of hot section parts that are of high cost. Until today, various researchers have studied Pyrochlores, Fluorite Hexaaluminate, Perovskites and complex form ceramic materials for high temperature service conditions instead of YSZ. Lanthanum zirconate (LZ), a new candidate ceramic materials for next generation TBC applications, has attracted much interest due to its low thermal conductivity, high melting point ( $2280^{\circ}\text{C}$ ), and high phase stability. However, LZ has a lower thermal expansion coefficient compared to metallic materials, which leads to higher stress levels in a TBC system. For this reason, increasing thermal expansion coefficient of LZ to a value similar to that of YSZ without influencing the pyrochlore structure has always been an important research area.

Lehmann and coworkers reported that thermal expansion coefficients of the materials with a complete substitution of 30% of the rare-earth elements such as Nd, Gd, Eu, Dy were higher than that of lanthanum zirconate in the whole temperature range.

For the atmospheric plasma spray process, Crystalline and coarse powder is usually preferred as the feedstock. Coarse particles consist of nanosized grains. During the plasma spray process, powder particles transforms to semi molten form when passing through the plasma flame. After transformation, semi molten particles hit the substrate and solidify rapidly. At the end of this process, nanosize grains grow and are distributed randomly. Chen et al. reported that average grain size distribution of

LZ coating produced by amorphous feedstock (250nm) was smaller than produced by crystalline feedstock (450nm). In addition, thermal conductivity of LZ coating produced by amorphous feedstock lower than coating produced by crystalline feedstock in the room temperature. Also, LZ coating produced by amorphous feedstock has a high thermal expansion coefficient compared to the LZ coating produced by crystalline feedstock.

In this study, La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LZ) and 30% Gd (LGZ), Yb doped (LYZ) thermal barrier coatings were fabricated from amorphous (A) and crystalline(C) feedstock by atmospheric plasma spray (APS) technique. Inconel 630, AISI stainless steel and aluminium disc shaped samples were used as substrate. Commercial Sulzer Metco Amdry 997 (Ni- 23Co-20Cr-8 .5Al-4Ta-0.6Y) powders were selected to manufacture the bond coats by HVOF process.

Microstructural properties, adhesion strength, phase structure, thermal conductivity, thermal cycle, shock performance and optimum laser surface modification parameters of TBCs was also investigated.

The microstructure, morphology and chemical composition of the cross-section of the coatings were examined by field emission electron microscopy (JEOL JSM 7000F) which is equipped with EDS. X-ray diffraction (Rigaku Miniflex) was used to determine the crystalline structure of the powder and coatings.

Thermal cycling tests were carried out on a burner-rig facility with a propane + oxygen flame. The sample surface was heated from room temperature to 1250±50 °C in 1 minute followed by a cool down process within 1 minute using a compressed air jet. The cycling process was repeated until 50% of the ceramic coating area was spalled.

Thermal shock tests were performed by heating and water quenching method. The samples were put into the high temperature tube furnace at temperature 1200 °C with the dwell time 5 min, then they were thrown into the water with the temperature 20°C quickly. The cycling process was repeated until nearly 50% of the ceramic coating area was spalled.

According to microstructural characterization, different layers of usual TBCs can be observed including NiCoCrAlY bond coat and top coat. Thickness of top coat and bondcoat is 250±25 μm and 100±25 μm, respectively.

The microstructure of top coats prepared with crystalline and amorphous powders are relatively porous, which are uniquely found in plasma sprayed coatings.

There are relatively large defects such as large pores and intersplats cracks in the TBCs microstructure which are believed to be produced from crystalline feedstock. However, pores in TBCs from crystalline feedstock are distributed irregularly in microstructure compared to TBCs which are produced from amorphous feedstock. TBCs produced from amorphous feedstock have smaller pores than coatings produced from crystalline feedstock and its pore distribution is very regular. Porosity percentage is about %12 which is close to those of TBCs which are produced from two type of feedstocks.

TBCs produced from amorphous feedstock had an average grain size of approximately 160 nm, which was smaller than the average size of 450 nm for coating produced from crystalline feedstock.



Intersplat boundary cracks of TBCs produced from crystalline feedstock are very distinctive and TBCs produced from amorphous feedstock contain less intersplat cracks and voids. Also, intersplat crack size of TBCs produced from amorphous feedstock are very short compared to TBCs produced from crystalline feedstock.

XRD patterns of as-sprayed TBCs belong to defect fluorite structure and all TBCs consist of defect fluorite phase. After spraying,  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  peaks following the heat treatment of feedstocks disappeared.

Adhesion strength values of coating changed between 7 and 19 MPa. Lanthanum zirconate based coating produced from crystalline powders have lower bonding strength values than coating produced from amorphous powders.

Thermal conductivity measurement carried out temperature range between 25-85 °C by laser flash method. Average thermal conductivity values of coating were change between 0.46-1.05 W/mK. All of the lanthanum zirconate based coating have lower thermal conductivity value than YSZ and CYSZ based coating. Thermal conductivity value of coating increased with increasing temperature. Lanthanum zirconate based coating produced from crystalline powders have higher thermal conductivity values than coating produced from amorphous powders.

Thermal cycle tests indicate that LYZ and LGZA TBCs have a higher thermal cycling lifetime (400 cycle) than other coatings. Different sintering and solidification behaviours of two type feedstock result in different microstructures. This strongly affected thermal cycling lifetime of TBCs in parallel with thermal expansion behaviour of top coat. High intersplat crack density and size reduced inner stresses due to thermal expansion mismatch. The spallation of the coatings are due to the effect of thermal expansion mismatch and thermal stress produced during thermal cycling. The oxidation of the bond coat and sintering of the top coat are the factors for the damage. In addition, thermal expansion mismatch accelerates the spallation process. There is no observed phase transformation for the all types of TBCs following thermal cycling test. All of TBCs have fluorite peaks as in the as sprayed TBCs, but peak intensity of TBCs increases after thermal cycling tests.

According to thermal shock test results of TBCs, LGZ-A and LGZ-C TBCs have better thermal shock cycling lifetime compared to other TBCs. The spallation of LGZ-A and LGZ-C coatings started at the middle region of the top coat after 45 and 43 cycles respectively, and then, further spallation started, which is associated with propagation of cracks to the adjacent regions on further cycling, and finally, more than 50% spallation occurred at the 55. and 54. cycles. Similar to the failure processes of LZ-A and LZ-C TBCs, the first spallation of the coatings samples were occurred after 33. and 40. cycles, and nearly 50% spallation occurred in the range of 37 and 48 cycles.

For LYZ-A and LYZ-C TBCs, first spallation are observed at 34. and 35. cycle, respectively, at the edge of the top coats. After 42 and 43 cycles, approximately %50 spallation of top coats occurred and thermal shock test was stopped.

LGZ-A and LGZ-C TBCs have longer thermal shock lifetime. Lifetime extension of LGZ TBCs, as compared to the LZ and LYZ TBCs, can be explained with respect to increasing thermal expansion coefficient as a result of Gd doping.

The spallation of the TBCs are due to the effect of thermal expansion mismatch and thermal stress produced during thermal shock tests. Oxidation of the bond coat and sintering of the top coat are the factors for the damage.

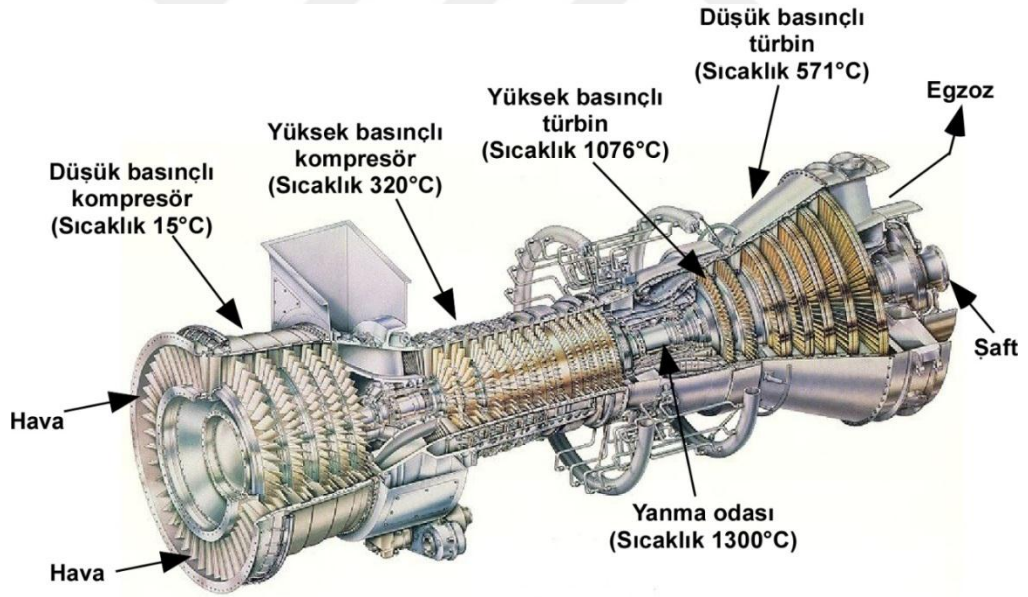
After thermal shock tests, There is no phase transformation for the all of TBCs. All types of TBCs have a defect fluorite peaks as in the TBCs. But peak intensity of TBCs increases after thermal shock tests.

Optimum laser surface modification parameters determined for LYZA and LYZC coating which having best thermal cyclic lifetime. LYZA and LYZC coating surface remelted by using 4 different laser modification parameters as Laser power and laser scan speed. After laser surface modification process, microstructural evaluation and microhardness of laser remelted zones investigated. 25-40  $\mu\text{m}$  thickness ,dense and smooth surface with regular crack network obtained as a result of laser surface modification by using optimum parameters as laser power: 75W and scan speed 150mm/sn for LYZA coating, Laser power:100W and scan speed:200 mm/sn for LYZC coating. Hardness and grain size of laser remelted zone affected from the Laser surface modification parameters and it increase with the decreasing average grain size of remelted zone.



## 1. GİRİŞ

Günümüzde havacılık, deniz ve endüstriyel uygulamalarda kullanımı yaygın olan gaz türbini, yanma ile açığa çıkan ısı enerjisini mekanik enerjiye çevirmeye yarayan bir motor bileşeni olup kompresör, yanma odası ve türbin kanatlarından oluşmaktadır. Gaz türbinlerinin bir ucundan giren hava, kompresör tarafından basıncı artırıldıktan sonra yanma odasına aktarılır ve burada havanın içerisine yakıt püskürtülerek yakıtın yanması sağlanır. Yakıtın yanması sonucunda yüksek basınç ve sıcaklığa ulaşan gaz, türbin kanatlarına çarparak kanatları döndürür. Böylece uçakların ya da karasal güç jeneratör türbinlerinin çalışması için gerekli itki kuvveti elde edilmiş olur. Bu itki gücü sayesinde hava araçlarının hızı kontrol edilir [1].

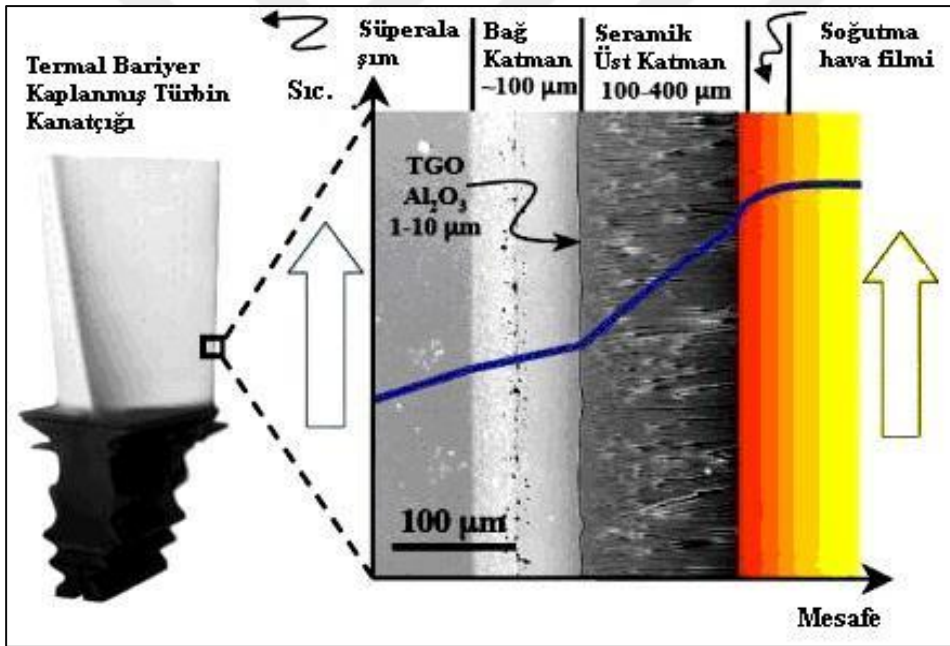


Şekil 1.1 : Gaz Türbininin Şematik Görünümü [2].

Uçak-uzay sanayinde gelişen teknoloji ile birlikte artan gereksinimlere bağlı olarak türbin kanatçıklarının tasarımı ve malzeme seçimi oldukça önemlidir. 1950'li yıllarda türbin kanatlarında dövme alaşımları olarak adlandırılan döküm sonrası mekanik yöntemlerle şekillendirilmiş malzemeler kullanılmıştır. 1960'lı yıllardan 1980'li yıllara kadar olan yirmi yıllık süreç içerisinde süper alaşımlar ve yönlü katılaştırılmış alaşımlar uygulamalarda tercih edilen malzemeler arasında yer

almıştır. Ancak bu süreç içerisinde farklı malzeme kullanımı, döküm teknolojisinin iyileştirilmesi ve gaz türbin motorlarında bulunan soğutma sistemlerinde gelişme gaz türbinlerinin kullanım sıcaklığını sadece 20°C artırmıştır [1,2]. 1980'li yıllardan itibaren gaz türbinlerinin çalışma sıcaklığını 100-200°C artırabilen termal bariyer kaplama malzemeleri ve tek kristalli alaşımlar kullanılmaya başlanmıştır [2].

Gaz türbin motor bileşenlerinden biri olan türbin kanatlarının termal bariyer kaplama olarak adlandırılan seramik esaslı malzemeler ile kaplanabilmesi sonucunda türbin kanatlarının jet motorları, karasal güç jeneratörleri ve gemi motorları gibi birçok alanda kullanılabilmesinin önü açılmıştır. Türbin kanatlarının yüksek basınç, yüksek sıcaklık ve oksidasyon gibi şiddetli çevresel etkilere maruz kalması nedeniyle kanatlarda meydana gelen oksidasyon ve korozyondan kaynaklanan bozulmalar termal bariyer kaplamalar sayesinde en aza indirilir.

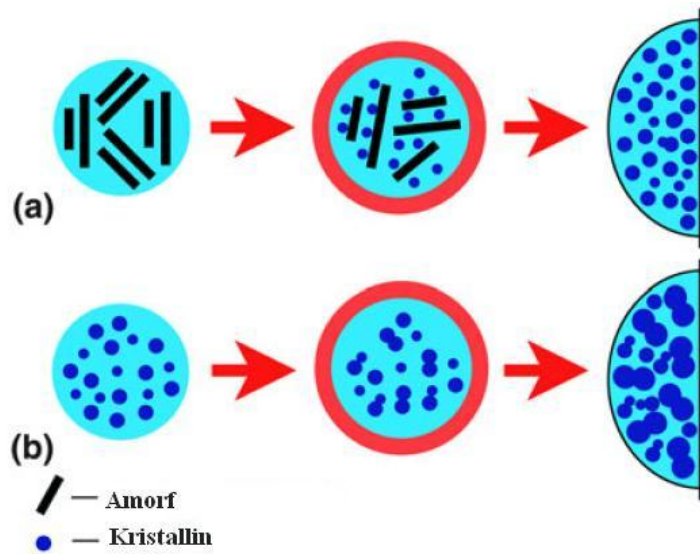


Şekil 1.2 : Termal bariyer kaplamaların yapısı [2].

Gaz türbinlerinin yüksek sıcaklığa ve basınca maruz kalan bölgelerine uygulanan termal bariyer kaplamalar düşük termal iletkenliğe sahip seramik malzemelerdir. Bu kaplamalar 100-400 µm kalınlığında olup metal yüzeyin üzerinde bir yalıtım katmanı olarak yer alır. Böylece düşük ısıl iletkenliğe sahip seramik malzemeler ile türbin kanatlarına çarpan yüksek sıcaklığa sahip gazın, türbin kanat ana malzemesini oluşturan metal yüzeyinin ısınmasını engeller [1,2].

Termal Bariyer Kaplamalar (TBK) genellikle metalik bağlanma katmanı ve seramik üst kaplama olmak üzere iki tabakadan oluşur. Bağlanma katmanı tipik olarak MCrAlY formunda olup Co, Fe ve Ni gibi metaller kullanılmaktadır [3]. Metalik altlık ile seramik üst kaplamanın arasındaki termal genleşme uyumsuzluğunu gidermek ve seramik üst kaplamanın yapışmasını iyileştirmek için bağlanma katmanı uygulanır [4,5].

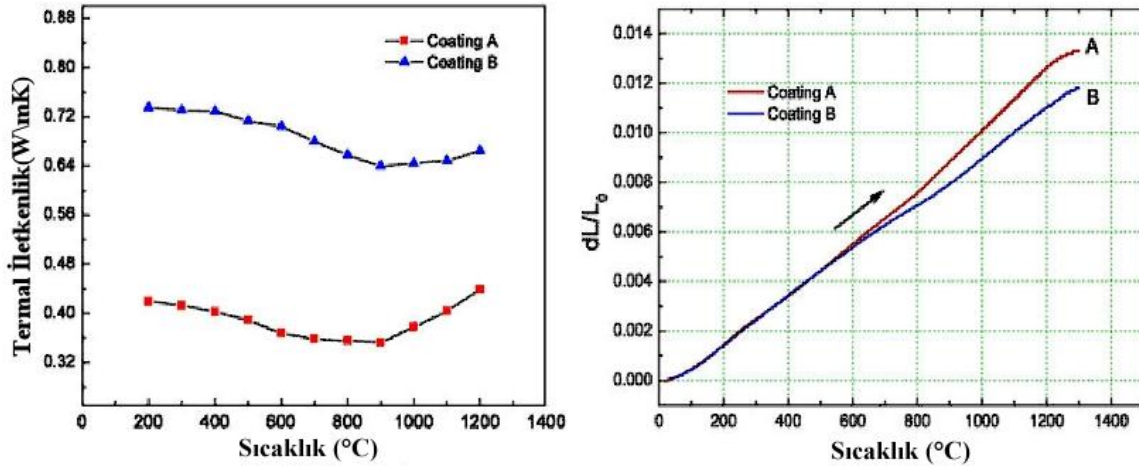
Plazma sprej işleminde, kaplama üretiminde kullanılan tozlar genelde kristallin yapıda olarak kullanılmaktadır. Bu partiküller nano boyutta taneler içermektedir[6]. Partiküller plazma alevi içerisinde geçirilerek altlık malzemeye püskürtüldüğünde ani soğuyarak katılaşmakta ve tane sınırları oluşmaktadır. Kristallin tozlarda partikül boyutuna göre ortalama tane boyutu 750 nm dir. Kaplama üretim işlemi için amorf yapıda toz kullanıldığında ise partiküller plazma alevi içerisinde çok kısa bir süre sinterlenmekte ve kristalin forma geçmekte ve tane büyümesi meydana gelmektedir. Partikül altlık malzemeye ulaştığında ise hızlıca soğumakta ve katılaşmaktadır. Bu işlem sırasında taneler tam olarak büyümemekte ve tane boyutu dağılımı ve kristallinitesi farklı kaplamaların oluşumuna sebep olmaktadır. Fakat plazma alevi içerisindeki ısı dağılımının heterojen olması amorf yapının kristallin yapıya tam olarak geçmesini engellemektedir. Amorf partiküller ile elde edilen kaplamalarda ortalama tane boyutu 250nm dir. Tane sınırı boyutunun 400 nm' nin altında olması durumunda termal bariyer kaplama malzemelerinin termal iletkenlik değeri oldukça düşmektedir.



Şekil 1.3 : Plazma sprej işleminde amorf ve kristallin tozların davranışı [12].

Kapitza direnç etkisi olarak bilinen tane sınırlarının ısı iletme karşı oluşturduğu engel taneler arasında düzenli olmayan bir ısı transferi sağlamak ve böylece malzemenin termal iletkenlik değeri düşmektedir [7-12]. Ortalama tane boyutu değişimi termal bariyer kaplama malzemelerinde termal genleşme katsayısı üzerinde de önemli etkiye sahiptir.

Daha önce yapılan çalışmalar ortalama tane boyutunun düşük olması durumunda LZ için termal genleşme katsayısının metalik malzemelere oldukça yakınlığını göstermektedir. Amorf toz partiküller kullanılarak üretilen kaplamaların termal genleşme katsayısı  $11.1 \times 10^{-6} / K$  olarak bulunmuştur. Buna ek olarak kaplama yapısındaki porozite dağılımı da termal genleşme katsayısı üzerinde etkilidir [12].



**Şekil 1.4 :** Termal iletkenlik ve termal genleşme katsayısı değişimi, A)amorf toz, B)kristallin toz kullanılarak üretilen LZ esaslı kaplamalar [12].

Endüstride kullanılan termal bariyer kaplamaların çoğu  $Y_2O_3$  (yttria) ile stabilize edilmiş  $ZrO_2$  (YSZ) 'dan oluşmaktadır. YSZ düşük termal iletkenlik (2,12 W/m K ,1000 °C de) ve yüksek termal genleşme katsayısı ( $11,5 \times 10^{-6} / K$ , 30-1000 °C de),faz stabilitesi ve yüksek kırılma tokluğu ile TBK uygulamaları için oldukça kullanışlı gözükmektedir. Fakat 1200 °C ve daha yüksek yüzey sıcaklıklarının söz konusu olduğu servis şartlarında  $ZrO_2$ 'da meydana gelen faz dönüşümlerinden kaynaklı hacim değişimleri ve bağ katman ile üst seramik katman arasında yüksek sıcaklık etkisi ile oluşan oksit tabakası (TGO) oluşumuna bağlı olarak YSZ kaplamalarda hasarlar meydana gelmektedir. Bunun için 1200 °C üzeri servis şartları için YSZ ye alternatif seramik esaslı yeni termal bariyer kaplama malzemelerin araştırılması ve üretilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

## 2. YENİ NESİL TERMAL BARIYER KAPLAMA MALZEMELERİ

Termal bariyer kaplamalar için malzeme seçerken şu özellikler göz önünde bulundurulmalıdır: yüksek ergime noktası, oda sıcaklığı ile servis sıcaklığı arasında faz dönüşümü olmaması, düşük termal iletkenlik, kimyasal reaksiyona kolay girmeyen, metalik altlık malzeme ile termal genleşme katsayısı uyumu, altlık malzemeye iyi yapışma, düşük sinterlenme oranı [13].

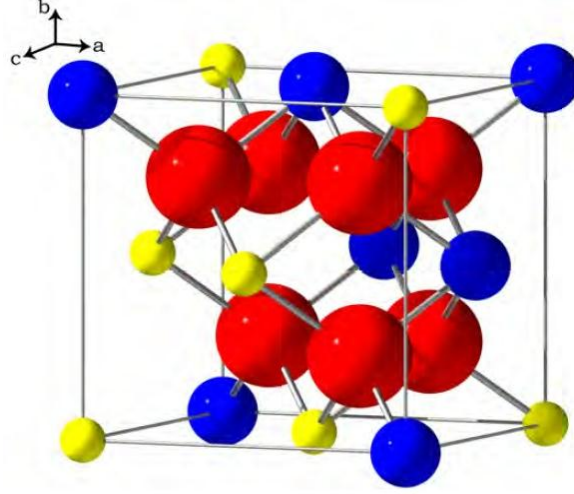
MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CeO<sub>2</sub> gibi bileşikler ile modifiye edilmiş Zirkonya üstün kimyasal, mekanik, termal ve elektriksel özellikleri ile öne çıkmaktadır. Yitriya ile modifiye edilmiş zirkonya yüksek dayanım ve kırılma tokluğu ile en çok bilinen malzemelerden biridir. İterbiya modifiye zirkonya ise yüksek üç nokta eğme dayanımı, yüksek sertlik ve kübik yapıdaki yüksek düzenlilik oranı gibi özelliklere sahiptir. Ce ile stabilize edilmiş zirkonya ise yüksek termal çevrim performansı, korozyon dayanımı, yüksek sıcaklık faz stabilitesi ile öne çıkan TBK malzemeleri olmuştur.

Günümüze kadar yeni nesil termal bariyer kaplamalar ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde YSZ'ya alternatif olarak Piroklor, Florit, Hegzaaluminat, Perovskit ve karmaşık yapıda seramik esaslı bileşikler öne çıkmaktadır [14].

### 2.1 Piroklor Yapıda Oksit Seramikler

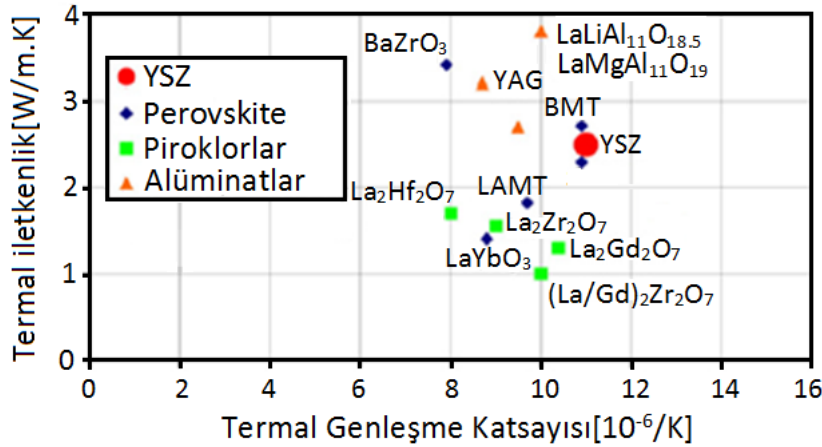
1300 °C' nin üzerindeki servis şartlarında A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> yapısındaki zirkonat esaslı piroklorlar düşük termal iletkenlik, yüksek sıcaklık faz stabilitesi özellikleri ile YSZ' ya alternatif TBK malzemeleri olarak öne çıkmaktadır [14].

TBK'larda en çok kullanılan piroklor bileşikleri Ln<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln: La,Gd,Sm,Nd,Eu), Hf esaslı (La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ve Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) ve seryum esaslı La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(LC) dir. Bu bileşikler arasında La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LZ) düşük termal iletkenlik(1,56 W/m K) ve 2000 °C' ye kadar faz stabilitesi özellikleri ile en çok dikkat çeken piroklor yapısı olarak öne çıkmıştır. Fakat yapılan çalışmalarda LZ'in termal genleşme katsayısının YSZ'ya göre daha düşük olduğu görülmüştür (9x10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>).



**Şekil 2.1 :**  $A_2B_2O_7$  Piroklor kafes yapısı, 1/8 birim hücre, kırmızı:O, mavi:A, sarı:B.

Altlık malzeme ve bağ katman kaplamanın termal genişleme katsayısının LZ'a göre daha yüksek olması TBK'larda iç gerilmelere sebep olarak kaplamalarda çatlaklar meydana getirmekte ve bu durum kaplama ömürlerini oldukça azaltmaktadır [14].



**Şekil 2.2 :** YSZ ve alternatif termal bariyer kaplamaların termal özellikleri [14].

Yüksek sıcaklık performansı ile öne çıkan bir diğer piroklor yapıdaki seramik ise  $Gd_2Zr_2O_7$ (GZ)'dir. Servis sıcaklığı  $1300^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde olan GZ, YSZ'den daha düşük termal iletkenliği (GZ: 1,6 ,YSZ:  $2,2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), yüksek sıcaklıklardaki faz stabilitesi ( $\sim 1400^\circ\text{C}$ ), CMAS'ın (Ca-Mg-Al-Si) yarattığı etkiye karşı mükemmel direnç göstermesi ve jet motoru yakıtlarının sebep olduğu yüksek sıcaklık korozyonuna karşı iyi dayanımı gibi özellikleri ile dikkat çeken piroklor seramiklerden biridir. Ancak GZ'nin termal genişleme katsayısının ( $10,4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ );



YSZ ( $11,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )'den bir miktar düşük olması ve ısı etkisiyle büyüyen oksit katmanı (TGO) ile reaksiyona girmesi sonucu termal çevrim ömrü düşüktür.

Preslenmiş ve sinterlenmiş numuneler üzerinden yapılan analizlerde ise  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Er}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ve  $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  gibi piroklor yapıda seramiklerin termal genleşme katsayılarının YSZ'ya oldukça yakın oldukları görülmektedir. Bu malzemelerin termal genleşme katsayılarının sıcaklığın artması ile arttığı ve  $1200^{\circ}\text{C}$ ' de yaklaşık  $11,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  ile  $10,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  arasında değiştiği bildirilmiştir [15]. Bu seramiklerin termal iletkenlik değerleri incelendiğinde ise atom çapının büyümesi ile termal iletkenlik değerinin de arttığı bildirilmiştir. Plazma sprey ile üretilmiş  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  termal bariyer kaplamaların termal iletkenlik değeri ise 8YSZ'dan oldukça düşük olduğu görülmüştür [16]. Fakat günümüze kadar bu malzemelerin termal bariyer kaplamalarının termal çevrim performans testleri ile ilgili bir çalışma ortaya konulamamıştır.

Atomlararası mesafe ve atomların belirli bağ mukavemetinden dolayı, latis yapısı kristalin termofiziksel özellikleri üzerinde oldukça etkilidir. Piroklor yapıdaki seramik malzemelerin termofiziksel özelliklerini geliştirmek amacıyla  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  stokiometrisinde bulunan A ve B katyonlarının yerine molar olarak nadir toprak elementleri ile modifiye edilmesi de birçok çalışmaya konu olmuştur.

Lehmann ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada LZ molar olarak %15 ve %30 miktarlarda Nd, Eu, Gd, Dy nadir toprak elementleri ile modifiye edilmiş ve preslenmiş ve sinterlenmiş numuneler üzerinden termal genleşme katsayısı ve termal iletkenlik ölçümleri alınmıştır. Termal genleşme katsayısı ölçümleri sonucunda  $1000^{\circ}\text{C}$  üzeri sıcaklıklarda modifiye edilmiş LZ' ın termal genleşme sayısı modifiye edilmiş LZ'a göre düşük değerlerde çıkmıştır. En yüksek termal genleşme değerine ise Gd ile molar %30 oranında yapılan modifiye sonucunda elde edilmiştir. Molar olarak LZ' ın nadir toprak elementlerinden Dy ile %15 modifiye edilmesi sonucunda ise termal genleşme katsayısında dikkate değer bir değişim gözlemlenmemiştir. Termal iletkenlik ölçümleri sonucunda ise en düşük termal iletkenlik değerinin LZ' ın molar olarak %30 Gd ile modifiyesi sonucu ölçüldüğü görülmüştür [4].

GZ' ın Yb ile modifiyesi sonucu  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ ) bileşiminde seramikler üretilmiş ve termofiziksel özellikleri analiz edilmiştir.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ile dop edilmiş GZ' ın termal iletkenlik değeri  $1400^{\circ}\text{C}$ 'de  $0.88-1.00 \text{ W/mK}$  arasında

bulunmuştur. Bu değer geleneksel GZ'tan %20 daha düşüktür.  $(Gd_{0.9}Yb_{0.1})_2Zr_2O_7$  bileşimi en düşük termal iletkenlik değerine sahip olup Yb dopant miktarının artması ile termal iletkenlik değerinin artmakta olduğu görülmüştür. Bu seramiklerin termal genleşme katsayıları ise  $11.8 \times 10^{-6}K^{-1}$ - $13 \times 10^{-6}K^{-1}$  aralığında ölçülmüş olup bu değerler YSZ'dan yüksek olduğu bildirilmiştir [17].

**Çizelge 2.1** : Bazı yeni nesil termal bariyer kaplama malzemelerinin termofiziksel ve mekanik özellikleri [14,22].

Malzeme	Erime Noktası (°C)	Termal Genleşme Katsayısı (30 °C-1000 °C, $10^{-6}/K$ )	Termal İletkenlik(1000 °C, W/mK)	Elastisite Modülü(GPa)
YSZ	2680	11,5	2,12	210±10
<b>Piroklor yapıda oksit seramikler</b>				
$La_2Zr_2O_7$	2300	9,1	1,56	175
$La_2Ce_2O_7$		12,3	3,42	
$Gd_2Zr_2O_7$	2570	10,4	1,6(800)	
$Sm_2Zr_2O_7$	2200	10,8	1,6(700)	
$Y_2Ti_2O_7$	2098	9,4	3,3	283
<b>Hegza aluminatlar</b>				
$LaMgAl_{11}O_{19}$		9,5	2,7	130±10
$GdMgAl_{11}O_{19}$		9,6	2,6	
$Gd_{0.7}Yb_{0.3}MgAl_{11}O_{19}$		9,6	1,9	
$LaLiAl_{11}O_{19}$		10	3,8	
<b>Perovskit yapı oksit seramikler</b>				
$BaZrO_3$	2690	7,9	3,42	181±10
$SrZrO_3$	2800	10,9	2,3	170±10
$CaZrO_3$	2550	8,4-8,9	2	
$Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$	3100	10,9	2,71	186±2
$La(Al_{1/4}Mg_{1/2}Ta_{1/4})O_3$		9,7	1,82	174±2
$BaLa_2Ti_3O_{10}$		10-13	0,7(1200)	

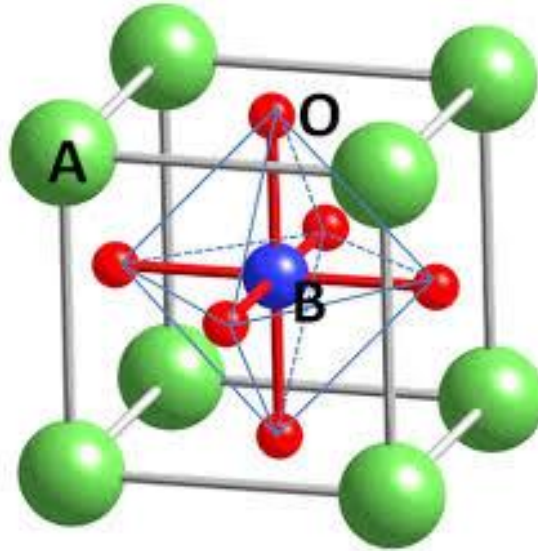
Piroklor yapıdaki seramikler ile ilgili yapılan bir diğer çalışmada LZ'nin  $La_{1.7}Dy_{0.3}Zr_2O_7$ ,  $La_2(Zr_{1.8}Ce_{0.2})_2O_7$ ,  $La_{1.7}(DyNd)_{0.15}(Zr_{0.8}Ce_{0.2})_2O_7$  bileşiminde modifikasyonları üretilmiş ve termal iletkenlik ve termal genleşme katsayıları preslenmiş ve sinterlenmiş numuneler üzerinden karakterize edilmiştir. Piroklor yapıdaki LZ' de  $La^{3+}$  yerine nadir toprak elementlerinin yerleşmesi termal iletkenlik değerinin saf LZ ye göre oldukça düşürmüştür,  $Zr^{4+}$  yanına yapılan Ce katyonu ilavesi ise termal genleşme katsayısını oldukça uygun değerlere getirmiştir [14].

Xiang ve arkadaşlarının 2011 yılında yayınladığı bir çalışmada ise LZ, hem La katyonlarının hemde Zr katyonlarının yerinin nadir toprak elemntleri ile modifiyesine konu olmuş ve  $(La_{0.7}Yb_{0.3})_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$  and  $(La_{0.2}Yb_{0.8})_2(Zr_{0.7}Ce_{0.3})_2O_7$  bileşiminde seramikler üretilmiştir. Termal genişleme katsayıları analizi sonucunda iki malzeme içinde LZ dan daha yüksek değerler ölçülmüştür. Termal iletkenlik değerleri ise LZ' dan daha düşük olduğu bulunmuştur [18].

NASA laboratuvarlarında Bansen tarafından yapılan bir çalışmada ise  $La_{1.7}Gd_{0.3}Zr_2O_7$ ,  $La_{1.7}Yb_{0.3}Zr_2O_7$  and  $La_{1.7}Gd_{0.15}Yb_{0.15}Zr_2O_7$  bileşiminde seramikler sinterleme ile üretilmiş ve termal iletkenlik ölçümleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlar neticesinde  $Gd_2O_3$  ve  $Yb_2O_3$  ile yapılan çift modifikasyon sonucu elde edilen ürünün en düşük termal iletkenlik değerlerine sahip olduğu bulunmuştur [19].

## 2.2 Perovskit Yapıda Oksit Seramikler

$ABO_3$  kristal yapısına sahip olan perovskit seramikler yüksek sıcaklıklarda kararlı faz stabiliteleleri ile termal bariyer kaplama malzemelerinin geliştirilmesi ile ilgili çalışmalara konu olmuştur. Perovskit yapısı A ve B noktalarına atomik kütlesi yüksek atomların yerleşmesi sonucu yüksek sıcaklıklarda düşük termal iletkenlik değerlerine sahip olmaktadır.



Şekil 2.3 :  $ABO_3$  perovskit kafes yapısı.

Bu değerler daha önceki çalışmalarda  $1000^\circ C$ 'de  $SrZrO_3$  için  $2,1 Wm^{-1}K^{-1}$ ,  $BaZrO_3$  için ise  $3.4 Wm^{-1}K^{-1}$  bulunmuştur. Fakat bu iki malzeme için yapılan termal çevrim testleri kimyasal ve termal stabilitelelerinin düşük olduğunu göstermiştir.  $1200^\circ C$

yüzey sıcaklığında yapılan termal çevrim testlerinde, ara sıcaklıklarda SrZrO<sub>3</sub> yapısında orthorombik-tetragonal faz dönüşümü meydana gelmekte ve bu faz dönüşümü kaplamaların termal çevrim ömürleri üzerinde olumsuz etki yapmaktadır. Ayrıca tokluklarının ve termal şok dirençleri düşük olması bu malzemelerin termal çevrim ömürlerini düşürmektedir [14,20].

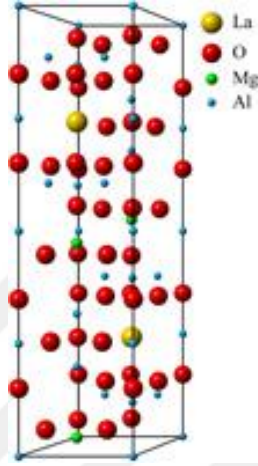
Bunun için SrZrO<sub>3</sub> yapısında bulunan Zr noktaları Yb ve Gd gibi dopantlar ile modifiye edilmiş ve söz konusu faz dönüşümleri engellenmeye çalışılmıştır. Yb ile yapılan modifiye sonucu 200 ile 1200°C arasındaki termal iletkenlik değerlerinde %20 lik bir düşüş olduğu tespit edilmiştir. Perovskit yapı seramiklerin başka elementler ile modifiyesi sonucu daha karmaşık yapıda perovskit seramikler üretilmiş ve termofiziksel özellikleri araştırılmıştır. Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> (BMT) ve La(Al<sub>1/4</sub>Mg<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/4</sub>)O<sub>3</sub> (LAMT) bu kompleks seramiklerden ikisidir. Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> yaklaşık 3000°C'lik ergime sıcaklığı ve 1100°C'de 2.5 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> termal iletkenlik değeri ile termal bariyer uygulamaları için oldukça uygun bir malzeme olarak görülmektedir. La(Al<sub>1/4</sub>Mg<sub>1/2</sub>Ta<sub>1/4</sub>)O<sub>3</sub> ise metallerle uyumlu termal genleşme katsayısı(11.9x10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>) ve yüksek sıcaklıklarda düşük termal iletkenlik(yaklaşık 2 Wm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) özellikleri ile termal bariyer kaplama malzemesi olarak kullanılabilir görülmektedir. Fakat bu malzemelerin plazma sprej ile uygulanması sırasında bazı problemler yaşanmaktadır. Yapıda bulunan Mg partiküller plazma içerisinde geçerken buharlaşmakta ve kaplamalarda stokiometrik olmayan bölgeler meydana gelmektedir. Bu durum plazma sprej işlemi sırasında partikül sıcaklığını düşürücü bazı optimizasyonlar ile azaltılabilmektedir [14,20].

### **2.3 Hekza Aluminat Oksit seramikler**

Magnetolumbit yapısına sahip olan hekza aluminatlar yüksek ergime sıcaklığı, yüksek termal genleşme katsayısı, düşük termal iletkenlik, 1800 °C üzerinde yüksek sinterlenme direnci ve faz kararlılığı ile termal bariyer uygulamaları için oldukça uygun malzemeler olarak öne çıkmaktadır. (La,Nd,Gd)MAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> kompozisyonuna sahip hekza aluminatlarda M yerine Cr, Mn, Mg, Zn, Sm gibi elementler kullanılabilir.

LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub>(LaMA) termofiziksel özellikleri ve zirkonya tabanlı kaplama malzemelerine göre yüksek sinterlenme direnci ile yeni nesil termal bariyer kaplama malzemesi araştırmalarına konu olmuştur. Fakat plazma sprej işlemi ile

püskürtülmesi bazı problemlere neden olmaktadır. LaMA plazma içerisinde geçerken dekompozisyona uğramakta ve kaplama içerisinde bazı bölgelerde  $Al_2O_3$  ve amorf yapıların oluşmasına neden olmaktadır. LaMA kaplamalar için  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  de termal iletkenlik değeri  $1.9\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , termal genişleme katsayısı ile yaklaşık  $9.6 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$  olarak ölçülmüştür. LaMA yapısında Mg nin Mn ile yer değiştirmesi sonucunda termal iletkenlik değeri  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  de  $1.4\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.



Şekil 2.4 :  $LaMgAl_{11}O_{19}$  kafes yapısı.

Hekza aluminatlar için tasarlanan diğer bileşimler ise  $GdMgAl_{11}O_{19}$ ,  $SmMgAl_{11}O_{19}$ , and  $Gd_{0.7}Yb_{0.3}MgAl_{11}O_{19}$  bileşimleri olmuştur. Preslenmiş ve sinterlenmiş numuneler üzerinden yapılan ölçümlerde Yb ile modifiye edilmiş bileşimin daha düşük termal iletkenlik değerine sahip olduğu belirlenirken, termal genişleme katsayılarının birbirine yakın olduğu görülmüştür [21].



### **3. TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ**

Termal bariyer kaplamalar bağ katman ve seramik üst katman olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Bağ katman üretiminde MCrAlY (M: Ni ve/veya, Co) esaslı kompozit tozların Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt (HVOF) veya plazma sprey yöntemleri kullanılarak püskürtülmesi sonucu üretilmektedir. Farklı toz üretim teknikleri ile farklı toz şekil ve boyut aralıklarında üretilen bu tozlar üretici firmalar tarafından önerilen termal sprey yöntemi ile püskürtülmektedir. Seramik esaslı üst katman üretiminde ise plazma sprey ve türevleri, EB-PVD gibi üretim yöntemleri kullanılmaktadır.

Termal sprey teknikleri olarak adlandırılan bu yöntemlerde kaplanacak malzeme (toz, tel, çubuk ya da çözelti) ısıtılarak ergiyik ya da yarı eriyik hale getirilir ve parçacıklar hızlandırılarak kaplanacak yüzeye çarptırılır. Parçacıkların yüzeye doğru spreylenmesi (ısıtma ve hızlandırılarak yönlendirme) oluşturulan bir gaz akışı ile sağlanır. Parçacığın yüzey ile teması nedeniyle ani soğumaya (metallerde soğuma oranı 106 K/sn) maruz kalır. Yüksek hızdaki çarpma ve soğuma sonucu parçacık ile yüzey arasında bir bağlanma oluşur. Malzemelerin ergimesi, kinetik enerji kazanıp yüzeye çarptırılması (plastik deformasyon) ve soğuması adımları devam ettirilerek yüzey üzerinde parçacıklar birikir ve kaplamalar meydana gelir.

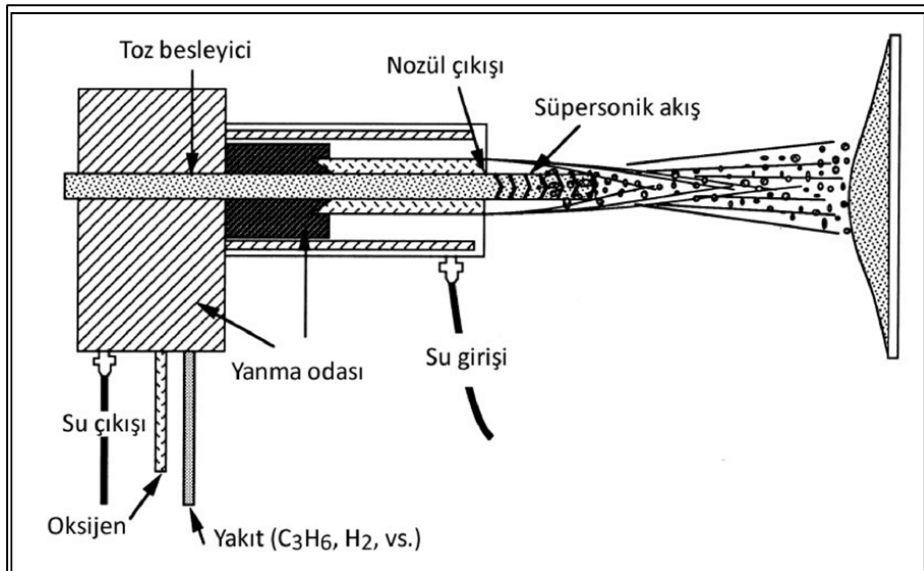
#### **3.1 Yüksek Hız Oksi-Yakıt (HVOF)**

HVOF termal sprey yönteminde toz halindeki malzeme, yakıt görevi gören bir gazın oksijenle yakılması sonucu ortaya çıkan ısıyla ısıtılır ve basınçlı hava yardımıyla çok yüksek hızlarda kaplanacak yüzeye püskürtülür. Tozlar yanma odasında alev maruz kalarak, ergime noktalarına ve toz besleme hızına bağlı olarak ergimiş veya yarı ergimiş hale gelirler. HVOF yönteminde püskürtülen partiküllerin sıcaklığı 2300°C ile 3000°C arasındadır. Ergimiş veya yarı ergimiş partiküller daha sonra 1350 m/s' ye varan süpersonik hızlarda tabanca nozulünden kaplanacak malzemeye doğru püskürtülürler [26,27].

HVOF yönteminde yüksek hacimli yanıcı gazlar (oksijen ve yakıt) yanma odasına beslenmektedir. Yanan gazlar 8 ile 30 cm uzunluğundaki nozülde geçerek torçun namlusundan çıkar. Gaz akışı ve yüksek sıcaklıktaki yanma ile birlikte oluşan gaz akış hızı 1525 ile 1825 m/sn arasında değişmektedir. Alevin oluşturulması için gaz haldeki oksijenin yanında etilen, propilen, propan ve doğal gaz gibi hidrokarbonlar kullanılmaktadır. Öte yandan kerosen gibi sıvı haldeki hidrokarbonların da kullanıldığı sistemler mevcuttur [28,29].

HVOF sistemleri yanma odasındaki basınca göre iki sınıfa ayrılır. Birinci tip sistemde yanma odası basıncı 35 psi olmakla birlikte ısı, 527 MJ'e kadar çıkmaktadır. Hiper hızlı olarak adlandırılan ikinci tip sistemde ise yanma odası basıncı 90 ile 120 psi arasında değişmektedir. Ulaşılan ısı ise yaklaşık 1GJ'dür. Bu sistemde yakıt olarak kerosen, yardımcı gazlar ise hava ya da oksijendir. HVOF tabancalarında, basınç altında yakılan yakıt/oksijen karışımlarını hızlandıran yanma odaları ve yüksek hızlı gaz akışının geçtiği nozül hava ya da su ile soğutulmaktadır. Beslenecek tozlar ise bir taşıyıcı gaz yardımıyla nozül içine beslenir. Tozlar, nozül içerisinde yüksek basınçlı alev içerisinde sürüklenir ve hapsolür.

HVOF tabanca tasarımının temel özelliklerini gösteren şematik gösterimi Şekil 3.1'de verilmiştir. Su soğutma, toz besleyici, yanan gazların süpersonik hızlara çıkmasını sağlayan nozül sistemin temel parçalarıdır.



Şekil 3.1 : HVOF tabanca sistemi [28].

HVOF ile sağlanan gaz hızı, alev ya da plazma spreylemeye göre daha yüksektir. Gaz hızının yüksek olması partikül hızının da yüksek olmasına neden olmaktadır.

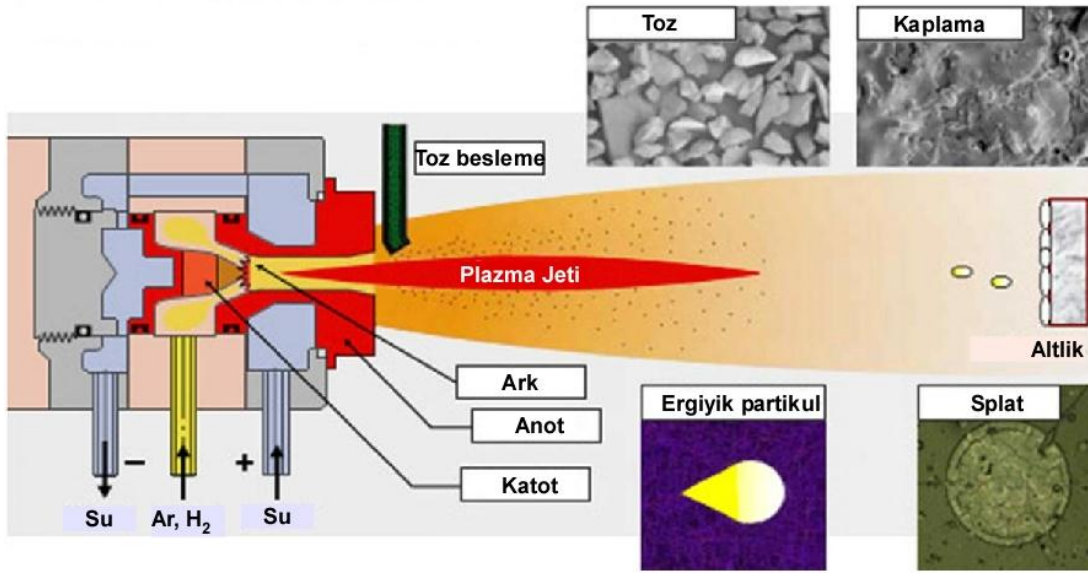


Böylece kaplamanın yoğunluğu ve yapışması diğer termal sprey yöntemlerine göre daha iyidir. Ayrıca partikül sıcaklığının diğer yöntemlere kıyasla daha düşük olması partiküllerin ergime ve oksidasyon derecesini de düşürmektedir. Partiküllerde ergime olmaması sonucunda HVOF ile üretilen kaplamalarda yüksek yoğunluklu yapı elde edilemeyeceği düşünülmektedir. Ancak yüksek gaz hızından dolayı ergimemiş partiküller kaplanacak yüzeye hızla çarptıklarından dolayı deforme olarak yüksek yoğunluklu kaplamalar üretilmektedir [29,30].

### **3.2 Plazma Sprey**

Katı haldeki bir maddede atomlar arasındaki bağ enerjisi atomların sahip olduğu enerjiden çok yüksektir ve dolayısıyla atomların hareketleri çok azdır. Atomlara çeşitli yöntemlerle enerji aktarıldığında atomların enerjisi bağ enerjisinin üstüne çıkar ve hareket artar. Bu durum sonucunda madde faz değiştirerek önce sıvı daha sonra da gaz haline geçiş yapar. Gaz halindeki atomların enerjisi artmaya devam ettiğinde elektronlar çekirdekten kurtularak serbest kalabilir. Bunun sonucunda madde pozitif yüklü iyonlar ve negatif yüklü elektronlar içeren bir hale gelir. Ortaya çıkan bu yeni faz plazma olarak adlandırılır. Sonuçta plazma, en genel tanımıyla iyonize gazlara verilmiş isimdir ve genellikle maddenin dördüncü hali olarak adlandırılır. Plazma sprey yönteminin çalışma prensibi biriktirilecek malzemelerin oluşturulan plazma içerisinde ergitilmesine dayanır [27,31].

Bir plazma sprey ünitesi güç kaynağı, gaz kontrol birimi, soğutma sistemi, toz besleme sistemi ve bir plazma tabancası gibi ekipmanlardan oluşmaktadır. Sistemin en önemli parçası yapısı Şekil 3.2'de görülen plazma tabancasıdır. Plazma alevi bir doğru akım aksının tungsten katod ile plazma tabancası içinde bulunan bir bakır nozül arasında hareket etmesi ile meydana gelir. Oluşan elektrik arkı argon, hidrojen, helyum, nitrojen gazları veya bir gaz karışımı ile nozül içerisinde stabilize edilir. Gaz akışı vasıtasıyla plazma jeti ısıtılır, hızlandırılır ve bu gazların bir kısmı plazma jetini oluşturmak için ark içerisinde iyonize olur.



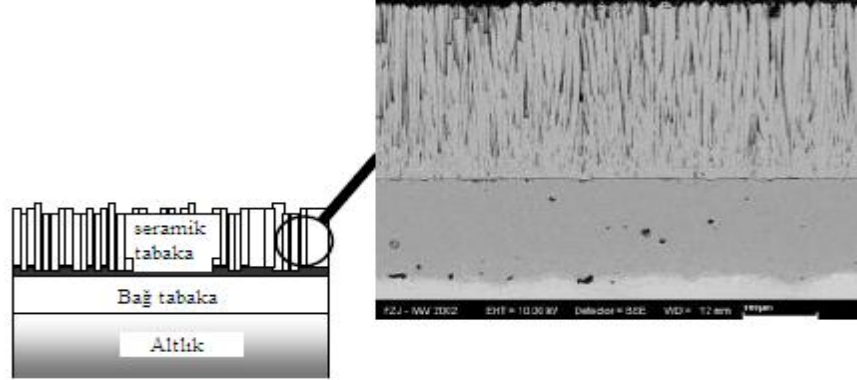
**Şekil 3.2 :** Plazma sprey işleminin şematik gösterimi [32].

Plazma terimi yüksek sıcaklıkta atomların iyonizasyonu için serbestçe eşit konsantrasyona bulunan pozitif ve negatif şarjların taşındığı bir toparlanma durumunu ifade eder. 12000 K veya daha yüksek sıcaklıklara çıktığında plazma çekirdek bölgesi oluşur, fakat nozüle olan mesafenin bir fonksiyonu olarak bu bölge aniden azalma gösterir. Toz partikülleri bir taşıyıcı gaz vasıtasıyla plazma jeti içerisine beslenir, plazma jeti içerisinden geçen toz partikülleri ergir veya yarı ergir ve kaplanacak yüzeye doğru hızlıca hareket ederek çarparak yüzeyde katılır. Toz partiküllerinin hızı toz besleme hızına bağlı olarak 600 m/s değerine kadar ulaşabilmektedir. Fiziksel olarak proses birçok işlem parametresi ile kontrol edilebilir. Yüzey pürüzlülüğü, porozite oranı, yapışma mukavemeti, kalınlık gibi birçok kaplama karakteristiği bu parametrelerin seçimi ile değişebilir [32].

### 3.3 EB-PVD

Termal bariyer kaplamaların üretiminde kullanılan bir diğer teknik olan EB-PVD, kaplanacak malzemenin ertilerek vakum altında buharlaştırılması ve taban malzeme üzerine biriktirilmesi ile gerçekleştirilen bir kaplama tekniğidir. EB-PVD güçlü mekanik bağ (temelinde kimyasal bağlanma mekanizması vardır), kaplama kalınlığı boyunca uniform kalınlık, mikroyapı ve kaplama sonrası elde edilen çok düzgün yüzey gibi özellikleri ile ön plana çıkmaktadır. Bu yöntemde üretilen kaplamaların termal çevrim ve termal şok dayanımı ve mekanik dayanımı kolonsal mikroyapısal özelliğinden dolayı plazma sprey ile üretilmiş kaplamalara göre daha

üstündür. Bu kaplamalar yüksek gerilme mukavemeti göstermekte olup yüksek sıcaklık oksidasyonuna dayanımından dolayı havacılık endüstrisinde en zor mekanik ve termal şartlar altında çalışan yüksek basınçlı türbin bileşenlerine uygulanır [33].



**Şekil 3.3** : EB-PVD yöntemi ile üretilen kaplama mikroyapısı [35].

EB-PVD kaplama yöntemi vakum teknolojisinden kaynaklı yüksek maliyet ve işletme zorluklarından dolayı endüstriyel kullanım alanı havacılık ve uzay çalışmalarıyla sınırlanmaktadır. Bu yöntemde kaplanacak parçalar için rotasyon gerekmektedir. Dolayısıyla boyut ve ağırlık sınırlaması söz konusudur. Karmaşık geometriye sahip iç yüzeylerin kaplanmasında sınırlama söz konusudur [34,36].

APS yöntemi, EB-PVD tekniğine göre daha hızlı ve basit bir yöntem olmakla beraber çok daha düşük bir maliyete sahiptir. Proses esnekliği, kompozisyon kontrolü ile APS yönteminde daha geniş bir spektrumda mikroyapı elde edilirken EB-PVD yönteminde daha düşük esneklik ve yüksek maliyet olmasına rağmen yüksek kalitede kaplamalar elde edilir.

Proses esnekliği, kompozisyon kontrolü ile APS yönteminde daha geniş bir spektrumda mikroyapı elde edilirken EB-PVD yönteminde daha düşük esneklik ve yüksek maliyet olmasına rağmen yüksek kalitede kaplamalar elde edilir. APS ile üretilen TBK'ların mikroyapıda porozite morfolojisi ve por dağılımı farklılıklarından kaynaklı olarak termal iletkenliği EB-PVD ile üretilen TBK'ların termal iletkenliğinden daha düşüktür [35,36].



## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1 Çalışmanın Amacı

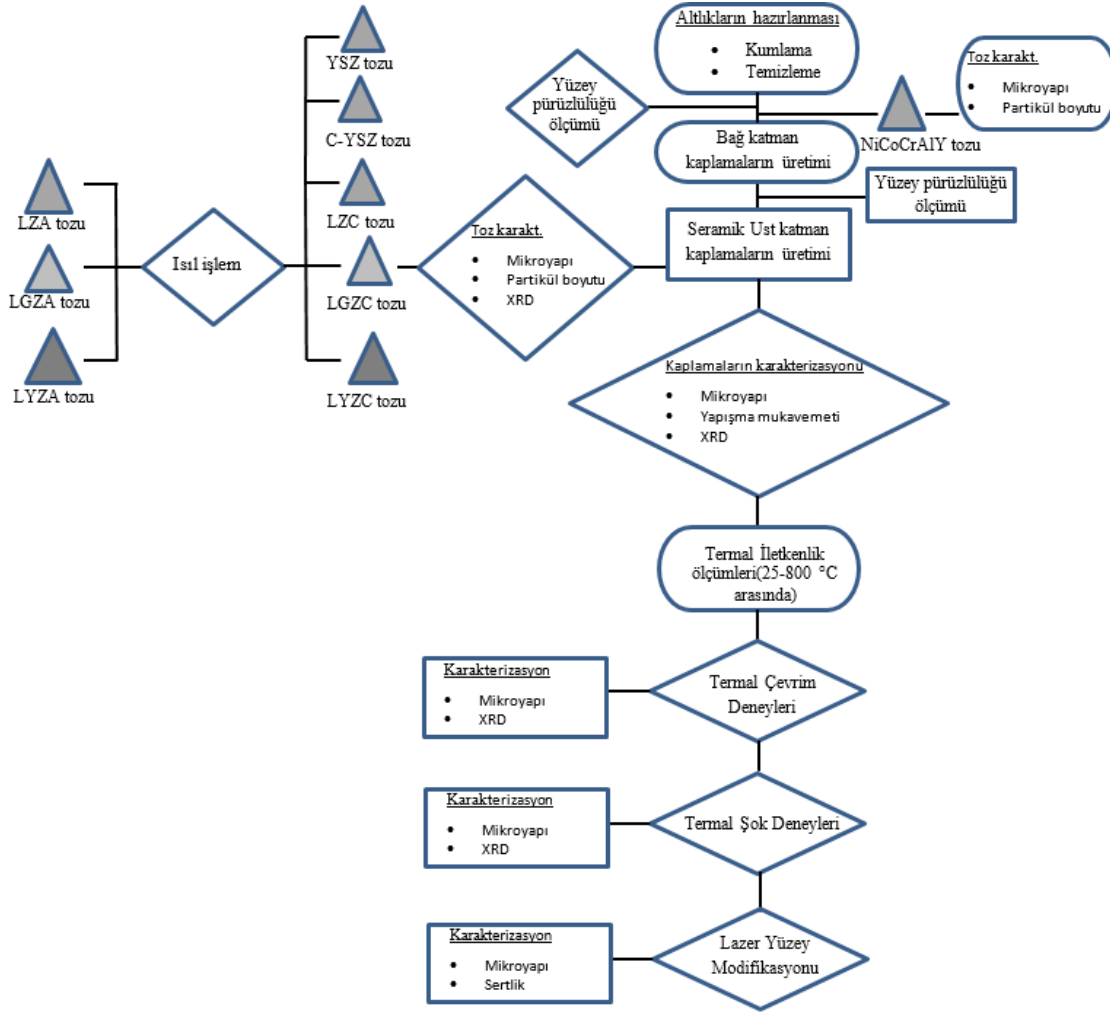
Bu çalışmanın amacı düşük termal iletkenlik ve yüksek sıcaklık dayanımı gibi özellikleri ile öne çıkan  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  bileşimindeki seramik malzemenin termal bariyer kaplama malzemesi olarak kullanımını geliştirmektir. Bunu için  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  molar olarak %30 Gd ve Yb ile modifiye edilmiş ve  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{La}_{0,7}\text{Gd}_{0,3})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$   $(\text{La}_{0,7}\text{Yb}_{0,3})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  bileşiminde kaplamalar amorf ve kristalin tozlar kullanılarak tek katman olarak ilk defa üretilmiştir. Üretilen tek katman kaplamaların termal çevrim ve termal şok ömürleri belirlenmiş, termal çevrim ve termal şok testleri sonrası hasar sebepleri araştırılmıştır. Ayrıca kaplamaların termal iletkenlik, yapışma mukavemeti, termal çevrim ve termal şok testleri öncesi ve sonrasında mikroyapı ve faz yapısı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçların karşılaştırılması amacıyla günümüzde termal bariyer kaplama malzemesi olarak kullanılan YSZ ve CYSZ esaslı kaplamaların da üretimleri yapılmış ve bu kaplamalar da aynı karakterizasyon işlemlerine tabii tutulmuştur. Bu çalışma kapsamında yapılan deney ve karakterizasyon işlemlerinin akış şeması Şekil 4.1’de verilmiştir.

### 4.2 Kaplamaların Üretimi

#### 4.2.1 Altlık malzemeler ve kaplama işlemine hazırlanması

Bu çalışmada kaplamaların karakterizasyon işlemlerine uygun 3 farklı altlık malzeme tipi kullanılmıştır. 2,5 mm kalınlığında levhalardan, 25,4 mm çapında Inconel 718 nikel esaslı super alaşım, AISI 321 östenitik paslanmaz çelik ve 15,2 mm çapında alüminyum altlık malzemeler lazer kesim işlemi ile belirtilen boyutlarda hazırlanmıştır. Termal çevrim testleri için Inconel 718 süperalaşım altlıklar, yapışma mukavemeti ve termal şok testleri için paslanmaz çelik altlıklar ve termal iletkenlik ölçümleri için alüminyum altlıklar üzerine kaplamalar üretilmiştir. Termal çevrim testleri için Inconel 718 süperalaşım kullanılmasının temel sebebi diğer malzemelere göre oksidasyon direncinin yüksek olması nedeniyle türbin kanatçıklarının

üretiminde kullanılmasıdır. Böylece termal çevrim testlerinden daha gerçekçi sonuçlar elde edilecektir.



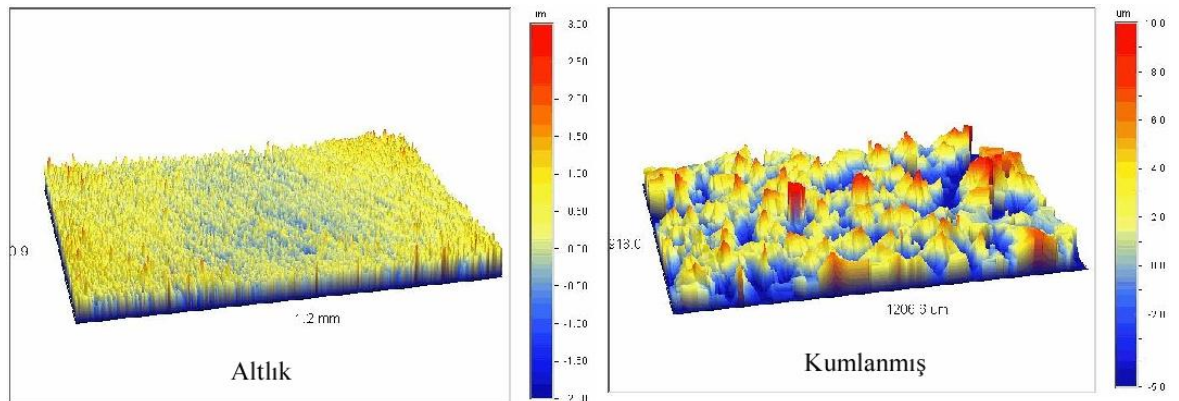
Şekil 4.1 : Deneysel ve karakterizasyon çalışmalarına ait akış diyagramı.

Termal iletkenlik ölçümlerinde ise sadece kaplama tabakasının termal iletkenlik değerinin elde edilmesi gerekliliği sebebiyle alüminyum altlıklar kullanılmıştır. Alüminyum altlıklar üzerine üretilen kaplamalar NaOH çözeltisine atılmış ve kaplamaların alüminyumdan ayrılması sağlanarak sadece kaplama filmleri elde edilmiştir. Çizelge 4.1’de kullanılan altlık malzemelerin kimyasal bileşimleri ve bazı fiziksel özellikleri verilmiştir. Inconel serisi süperalaşımların maliyetlerinin fazla ve temininin zor olması sebebiyle yapışma mukavemeti ve termal şok testlerinde bu malzemeye yakın karakterde AISI 321 paslanmaz çelik kuponlar kullanılmıştır.

**Çizelge 4.1** : Kullanılan altlık malzemeler ve özellikleri.

Altlık	Kimyasal Bileşimi(ağ%)	Termal iletkenlik(W/mK)	Termal genleşme Katsayısı( $10^{-6}K^{-1}$ )
AISI 321	C 0,08, Cr 18, Fe 68 , Mn 2, Ni 11, Si 1	16,1	18
Inconel 625	Ni 63, Cr 20,6, Mo 7,9, Fe 4,3, Nb 3,2, Al 0,4, Mn 0,2, diğer 0,4	9,8	12,8
Aluminyum	Al 96,1, Mg 2,9, Fe 0,4, Si 0,2, Mn 0.1, diğer 0,3		

Kaplamaların üretim işleminden önce kaplama ile altlık malzemeler arasında güçlü bir mekanik bağlanma sağlamak amacıyla altlık malzemelerin yüzeyleri temizlenmeli ve pürüzlü hale getirilmelidir. Bunun için altlık malzemeler teknik etanol içerisinde ultrasonik temizleyici ile temizlendikten sonra tüm numuneler çift taraflı bant vasıyasıyla bir plakaya yapıştırılmış ve yüzey pürüzlülüğü sağlamak amacıyla kumlama işlemine tabii tutulmuştur. Numunelerin çift taraflı bant vasıtasıyla bir plakaya yapıştırılarak kumlanmasındaki amaç kumlama esnasında üretimde kullanılacak numuneler yüzeyinde meydana gelebilecek farklı pürüzlülük değerlerinin önüne geçmektir. Kumlama işleminde 200 grit alumina kum numune yüzeylerine 30 cm mesafeden 1 dakika sürede püskürtülmüş ve numune yüzeyleri pürüzlendirilmiştir. Kumlama sonrası altlık malzemelerin yüzey pürüzlülüğü Veeco WYKO NT1100 optik profilometre cihazı ile ölçülmüştür. Şekil 4.2’de kumlama öncesi, kumlama sonrası altlıkların yüzey profilleri verilmiştir.

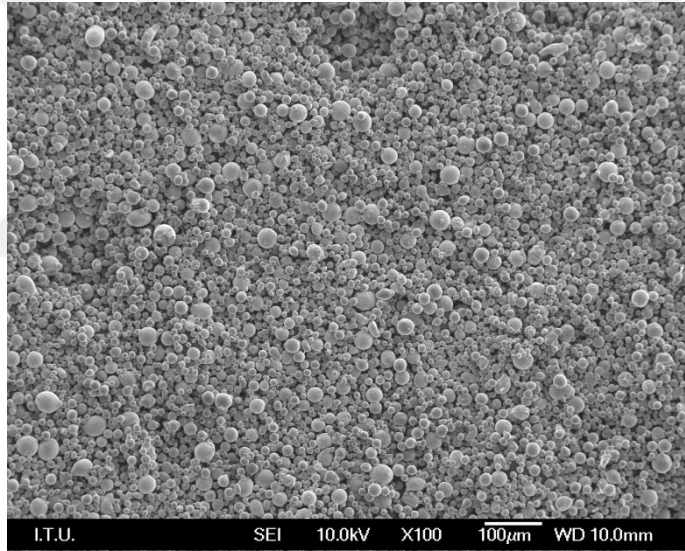


**Şekil 4.2** : Altlık malzemelere ait yüzey profilleri.

Hiçbir işlem uygulanmamış altlık malzeme için yüzey pürüzlülüğü Ra değeri 358,68 nm , kumlanmış altlık malzeme için ise 2,69 µm olarak ölçülmüştür.

#### 4.2.2 Kaplama tozları ve kaplama işlemine hazırlanması

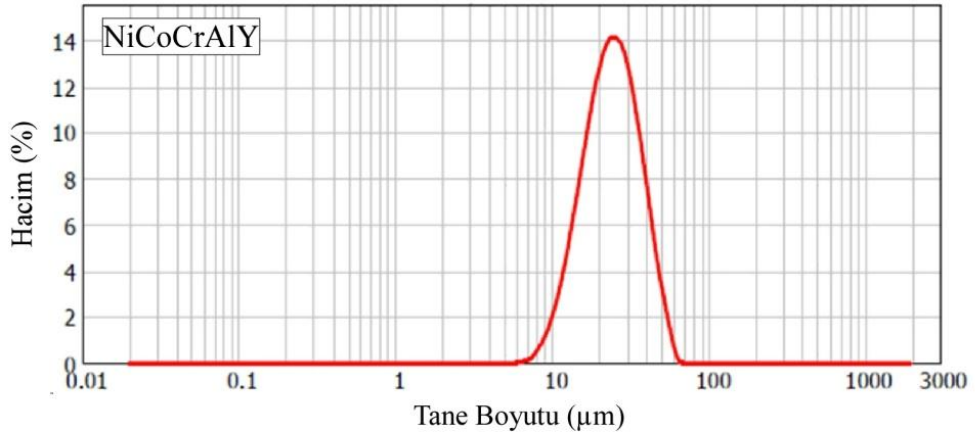
Termal bariyer kaplamaların üretiminde bağ katman kaplamaların üretimi için Sulzer Metco AMDRY 997 (Ni 23Co 20Cr 8,5Al 4Ta 0,6Y), seramik üst katman kaplamaların üretimi için ise ticari olarak Sulzer Metco tarafından sunulan YSZ 204B-NS, CYSZ 205NS ve Auer-Remy GMBH tarafından özel olarak püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilmiş  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZ) bileşiminde ve molar olarak %30 Gd (LGZ) ve Yb (LYZ) ile modifiye edilmiş tozlar kullanılmıştır. Bağ katman üretiminde kullanılan AMDRY 997 tozuna ait SEM görüntüsü Şekil 4.3'te verilmiştir. SEM görüntüsünden bu tozun küresel bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3 : AMDRY 997 SEM görüntüsü.

Şekil 4.4'te ise bağ katman üretiminde kullanılan AMDRY 997 tozuna ait partikül boyutu dağılımı grafiği verilmiştir.

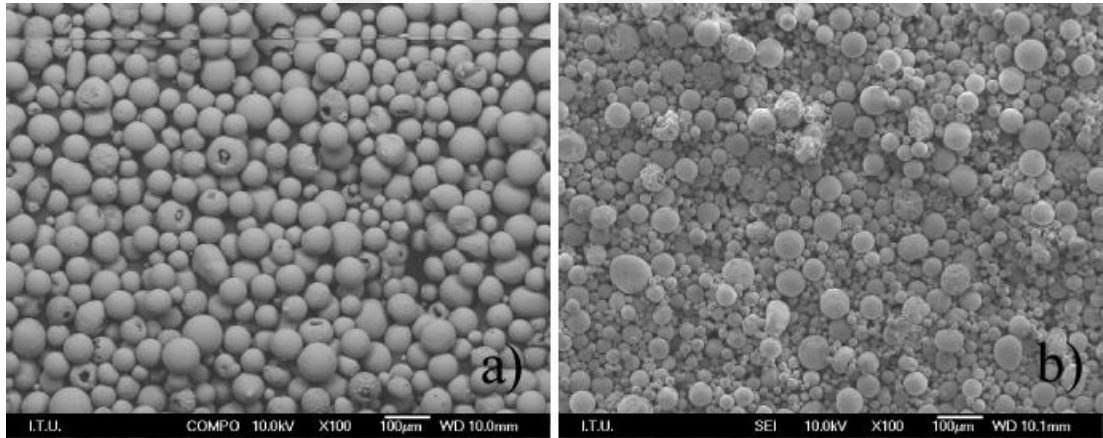




**Şekil 4.4 :** AMDRY 997 partikül boyutu dağılım grafiği.

AMDRY 997 tozunun partikül boyutu dağılımı ölçümleri sonucunda elde edilen  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  ve  $d_{90}$  değerlerine göre %10'unun 13,7  $\mu\text{m}$ , %50'sinin 24,4  $\mu\text{m}$ , %90'ının ise 40,2  $\mu\text{m}$  olduğu görülmüştür.

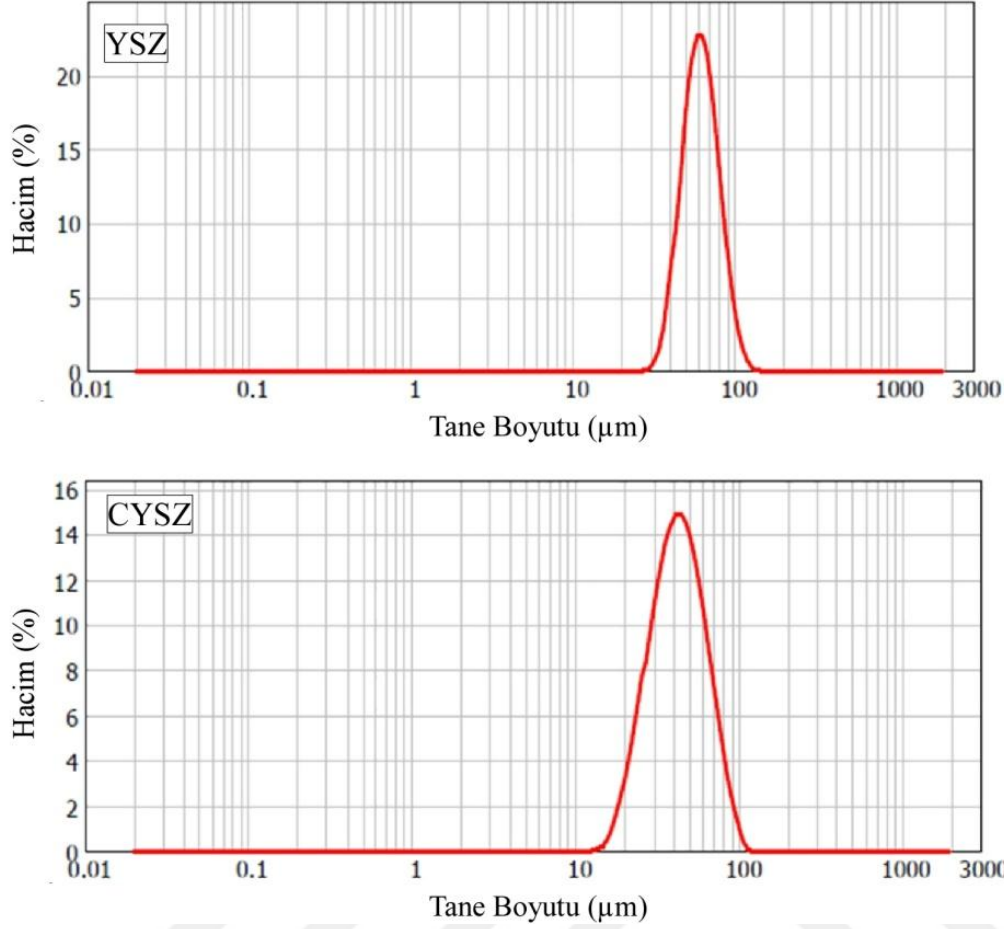
Şekil 4.5'te ise YSZ ve CYSZ esaslı kaplamaların üretiminde kullanılan tozlara ait SEM görüntüleri verilmiştir.



**Şekil 4.5 :** YSZ (a) ve CYSZ(b) tozların ait SEM görüntüleri.

YSZ ve CYSZ tozlarına ait şekil 4.5'te verilen SEM görüntülerinde kaplama tozlarının tamamının küresel morfolojide olduğu görülmektedir.

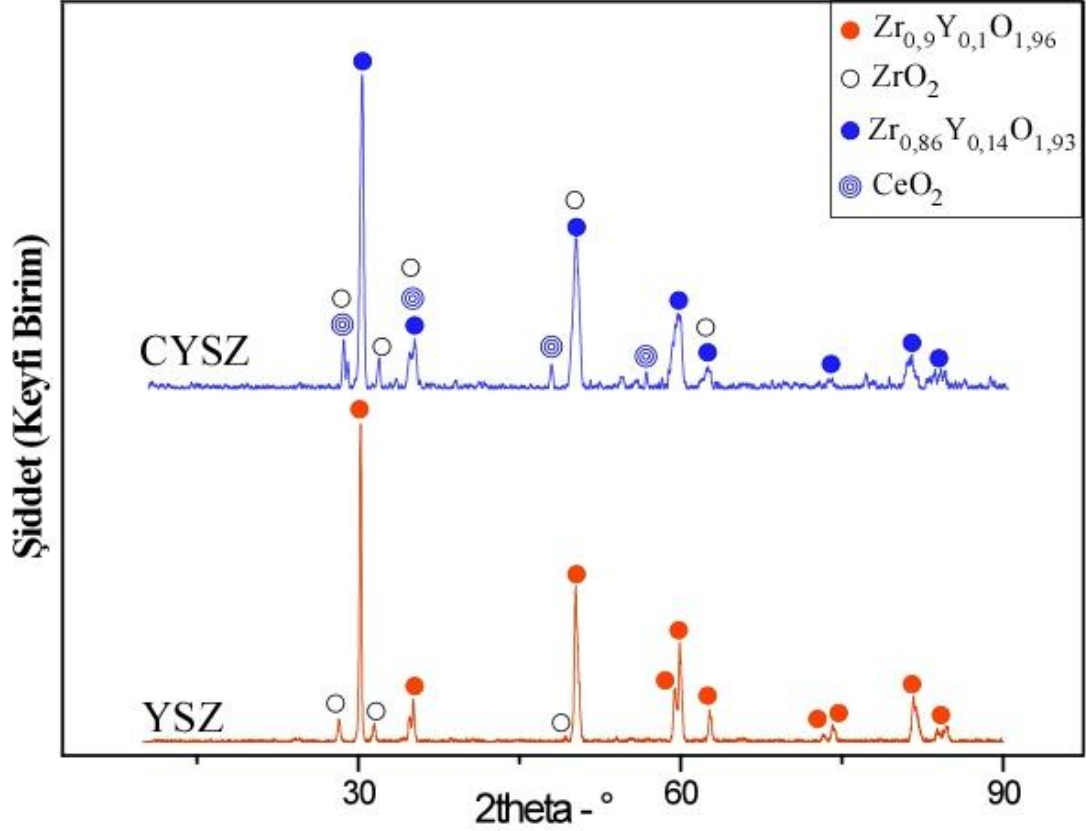
Şekil 4.6'da YSZ ve CYSZ kaplamaların üretiminde kullanılan tozların partikül boyutu dağılım grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.6 : YSZ ve CYSZ tozlarının partikül boyutu dağılım grafikleri.

YSZ tozunun partikül boyutu dağılımı ölçümleri sonucunda elde edilen  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  ve  $d_{90}$  değerlerine göre %10'unun 44,5 μm, %50'sinin 62,1 μm, %90'ının ise 87,2 μm olduğu görülmüştür. CYSZ için elde edilen partikül boyutu dağılım sonuçlarına göre ise %10'unun 25,1 μm, %50'sinin 42,7 μm, %90'ının ise 69,8 μm olduğu anlaşılmıştır.

Şekil 4.7'de YSZ ve CYSZ tozlarına ait XRD analizi sonucu elde edilen kırınım desenleri görülmektedir. YSZ tozuna ait XRD grafiği incelendiğinde tetragonal  $Zr_{0,9}Y_{0,1}O_{1,96}$  (JCPDS kart no:010-082-1241) ve az miktarda monoklinik  $ZrO_2$  (JCPDS kart no:010-086-1450) fazlarından oluştuğu görülmektedir. CYSZ esaslı kaplamaların üretiminde kullanılan toza ait XRD grafiğinden ise yapıda mevcut olan fazların tetragonal  $Zr_{0,86}Y_{0,14}O_{1,93}$  (JCPDS kart no:010-082-1243), monoklinik  $ZrO_2$  (JCPDS kart no:010-072-1669) ve kübik  $CeO_2$  fazlarından oluştuğu görülmüştür.



Şekil 4.7 : YSZ ve CYSZ tozlarının XRD grafiği.

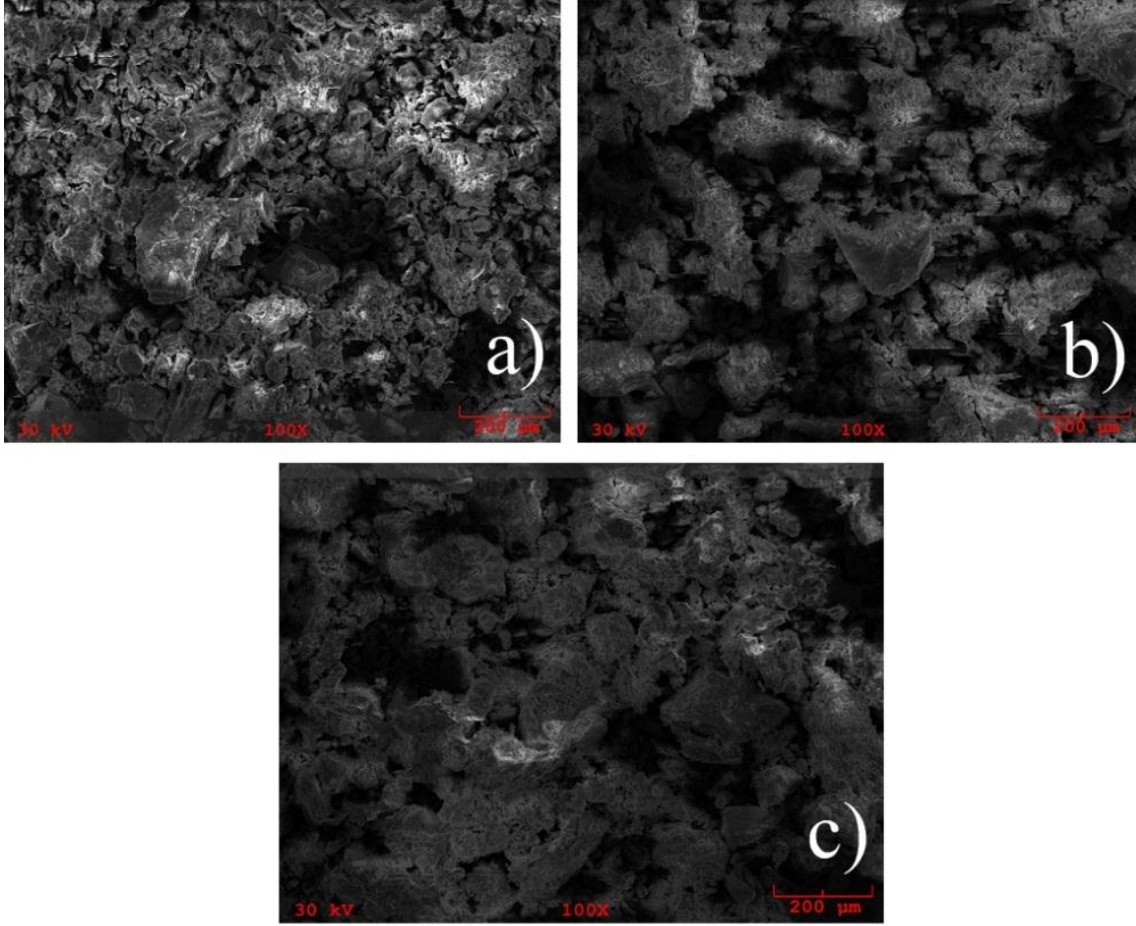
Kullanılan LZ esaslı seramik üst katman tozlarının üretici tarafından verilen kimyasal bileşimleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Seramik üst katman tozlarının kimyasal bileşimi.

Bileşenler	LZ		LGZ			LYZ		
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Kütlece %	57	43	49.5	26.8	23.7	48.6	26.2	25.2

Daha önce yapılan çalışmalarda Lantan Zirkonat esaslı tozların plazma sprey işlemi ile püskürtülmesi esnasında tozların plazma içerisinde geçerken bileşimdeki Lantanın düşük buhar basıncından dolayı buharlaştığı ve stokiometrik olmayan kaplamaların üretimine sebep olduğu belirtilmiştir [50,87]. Bunun için başlangıç tozlarının Lantan içerişi yüksek tutulmuş ve bu durum engellenmeye çalışılmıştır.

Şekil 4.8’de ise kullanılan üç tip toza ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri görülmektedir.

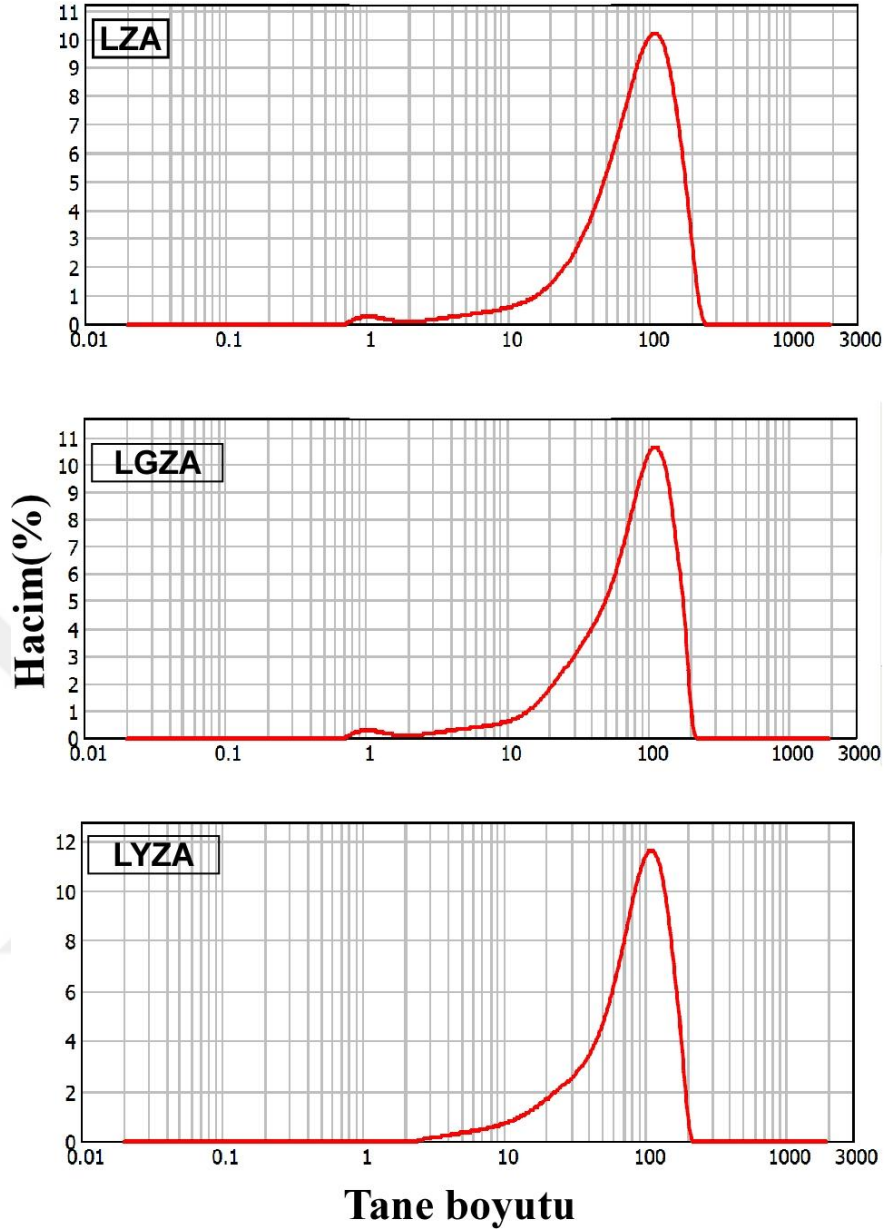


**Şekil 4.8 :** Tozlara ait SEM görüntüleri, a)LZA, b)LGZA, c)LYZA.

Kaplama tozlarının SEM görüntüleri incelendiğinde, 3 farklı tip plazma sprey tozlarında tamamen küresel olmadığı, küresel ve köşeli olmak üzere karışık şekilde olduğu görülmektedir.

LZ esaslı başlangıç tozlarının tane boyutu dağılımını belirlemek amacıyla partikül boyutu ölçümleri (Mastersizer 2000, Malvern Instruments) yapılmıştır. Şekil 4.9' de ise kullanılan tozlara ait partikül boyutu analizi verilmiştir.

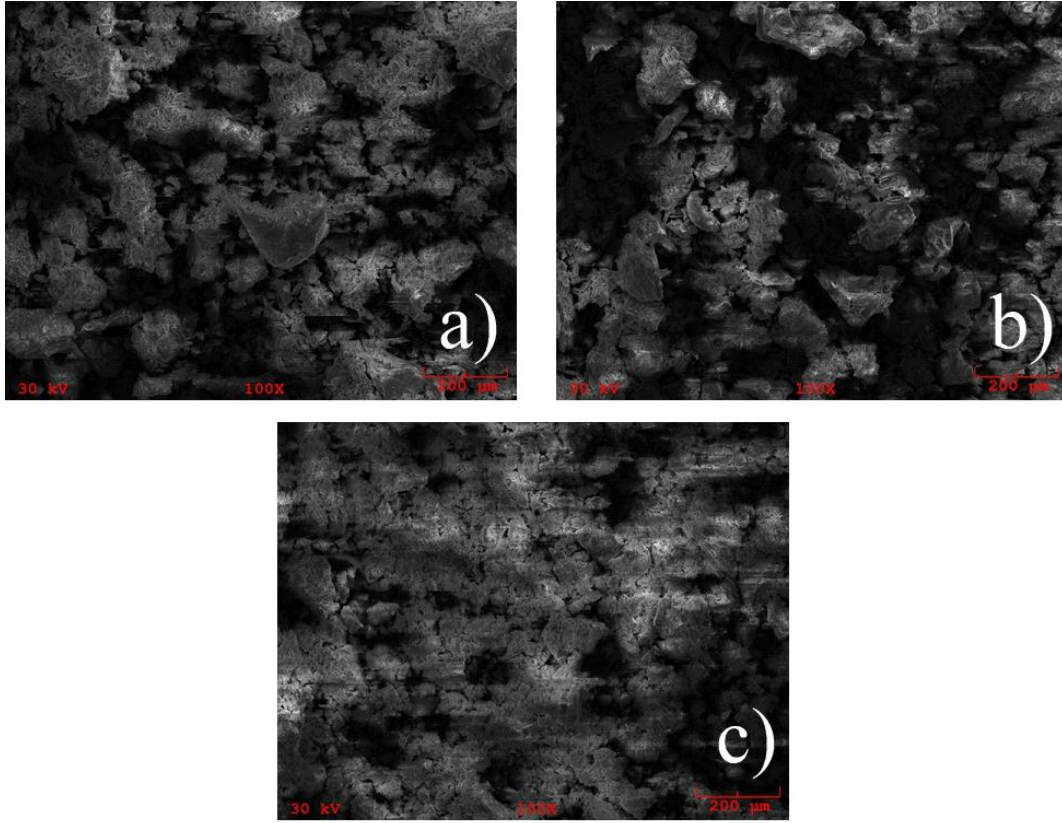
Şekil 4.9'da verilen partikül boyutu ölçüm sonuçları incelendiğinde LZA tozunun %10'unun 24,4 µm, %50'sinin 84,3 µm, %90'ının ise 160,2 µm olduğu, LGZA tozunun %10'unun 22,1 µm, %50'sinin 82,3 µm, %90'ının ise 152,5 µm olduğu, LYZA tozunun ise %10'unun 23,7 µm, %50'sinin 85,9 µm, %90'ının ise 151 µm olduğu sonucu elde edilmiştir.



**Şekil 4.9 :** Temin edilen 3 tip tozlara ait partikül boyutu dağılımları.

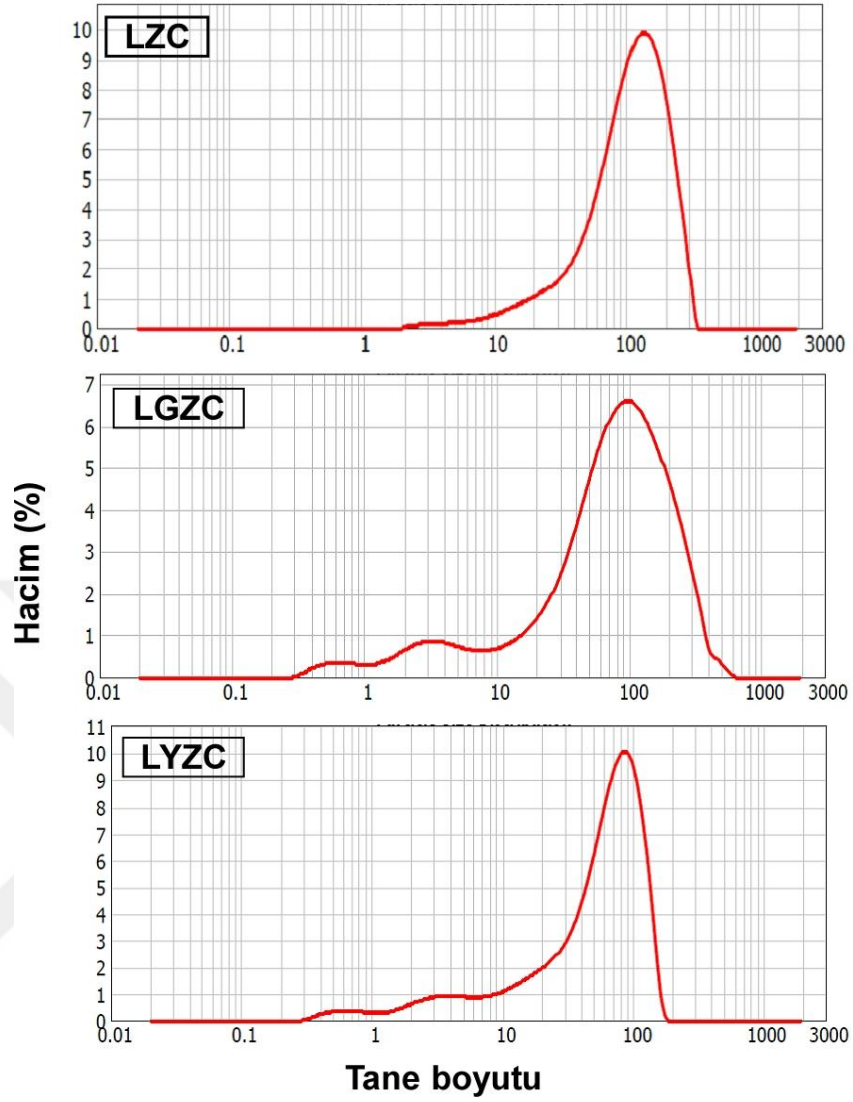
Seramik üst katman kaplama tozlarının partikül boyutu ölçümleri sonucunda tozların partikül boyutlarının belirli bir aralıkta toplandığı ve plazma sprey işlemi ile püskürtmeye uygun olduğu anlaşılmıştır.

Amorf fazda temin edilen tozlar alumina pota kullanılarak 1200 °C sıcaklıkta 4 saat ısıl işleme tabii tutulmuş ve kristalin faza geçmesi sağlanmıştır. Şekil 4.10'da ısıl işlem sonrasında tozlara ait SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde tozların küresel ve köşeli olmak üzere karışık şekilde olduğu görülmüştür. Isıl işlem sonrası tozlardan elde edilen partikül boyutu analizleri Şekil 4.11'de görülmektedir.



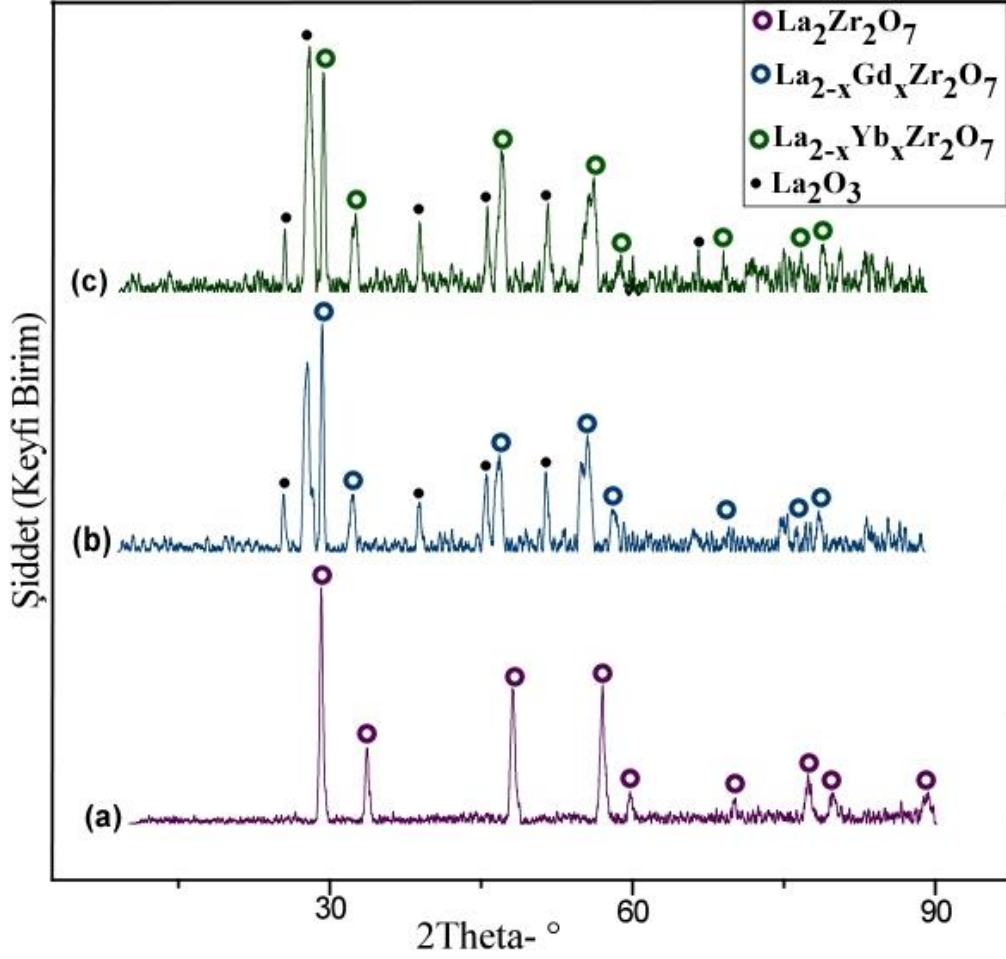
**Şekil 4.10 :** Isıl işlem sonrası tozlara ait SEM görüntüleri, a)LZC, b)LGZC, c)LYZC.

Şekil 4.11’de verilen partikül boyutu ölçüm sonuçları incelendiğinde LZC tozunun %10’unun 34 µm, %50’sinin 112,3 µm, %90’nın ise 219,8 µm olduğu, LGZC tozunun %10’unun 6,4 µm, %50’sinin 79,6 µm, %90’nın ise 227 µm olduğu, LYZC tozunun ise %10’unun 5,9 µm, %50’sinin 61,4 µm, %90’nın ise 118 µm olduğu sonucu elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde ısıl işlem sonrasında tüm toz boyutlarının arttığı görülmektedir.



**Şekil 4.11** : Isıl işlem yapılmış tozlara ait partikül boyutu ölçüm sonuçları.

Şekil 4.12’de ısıl işlem görmüş tozlara ait XRD analizi sonuçları görülmektedir. Amorf olarak temin edilen tozların tümünün ısıl işlem sonrasında kristalin faza geçtiği görülmüştür. Elde edilen XRD pikleri detaylı incelendiğinde Gd ve Yb katkılı tozlarda düzensiz florit yapıda  $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$  ve  $La_{2-x}Yb_xZr_2O_7$  ve  $La_2O_3$  (kart no: 005-0602) fazlarına ait piklerden oluştuğu, fakat hiçbir modifikasyon yapılmayan Lantan Zirkonat tozunun sadece düzensiz florit yapıda olduğu görülmüştür.



**Şekil 4.12** : Isıl işlem sonrası tozlara ait XRD analizleri, (a) LZ , (b) LGZ , (c) LYZ .

Kaplamaların üretim işlemine geçmeden önce toz besleme ünitesinden sabit bir toz akışı sağlamak ve tozların topaklanmasını önlemek için tüm tozlar nem alma işlemine tabi tutulmuştur. Bunun için kaplama tozları etüvde 100 °C’ de 1 saat süreyle bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan tozlar bekletilmeden toz besleme haznesine dökülmüş ve kaplama işlemi için hazır hale getirilmiştir.

#### 4.2.3 Bağ katman kaplamaların üretimi

Termal bariyer kaplamaların bileşenlerinden olan bağ katman kaplamaların üretimi için Sulzer Metco AMDRY 997 tozu propan, hava, oksijen yanmalı HVOF yöntemi ile püskürtülmüştür. Püskürtme işlemi için DJ2600 HVOF tabancası ve 4MP toz besleme ünitesi kullanılmıştır.





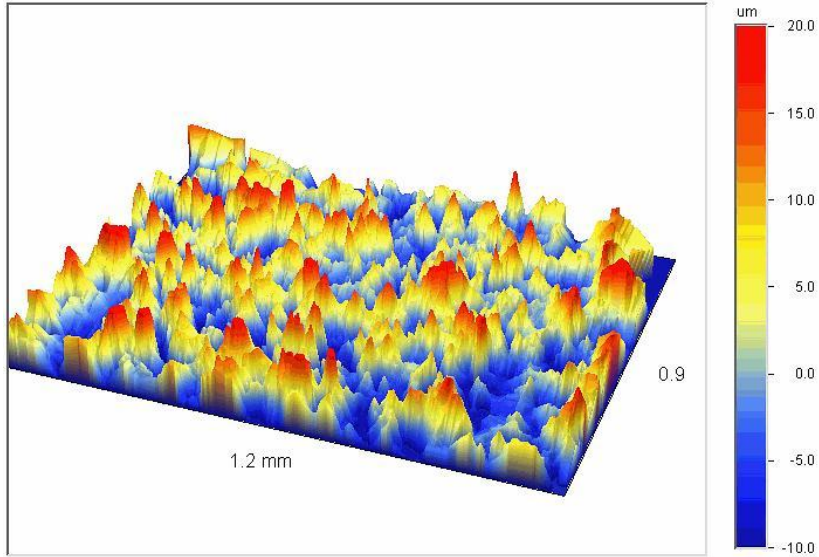
**Şekil 4.13 :** Bağ katman kaplamaların üretim işlemi.

Bağ katman üretimi esnasında kullanılan HVOF işlem parametreleri Çizelge 4.3’de görülmektedir. Bu parametrelerin belirlenmesinde bağ katman kaplama kalınlığı 100 µm olacak şekilde daha önce yapılan optimizasyon çalışmaları kullanılmıştır.

**Çizelge 4.3 :** Bağ katman kaplamaların üretim parametreleri.

<b>HVOF parametreleri</b>	<b>AMDRY 997</b>
Toz besleme Hızı(lb/dk)	7,4
Sprey Mesafesi(mm)	250
Propan akış oranı(Scfh)	40
Oksijen akış oranı(Scfh)	24
Hava akış oranı(Scfh)	50
Tabla Dönüş Hızı(Hz)	50
Sprey açısı(°)	90

Bağ katman kaplamaların üretimi sonrasında altlıkların yüzey pürüzlülüğündeki değişimi öğrenme amacıyla tekrar yüzey profili çıkartılmıştır. Bağ katman uygulanmış altlıkların yüzey profili Şekil 4.14’de verilmiştir.



**Şekil 4.14 :** Bağ katman uygulanmış yüzey profili.

Bağ katman kaplamaların uygulanması sonucunda ölçülen yüzey pürüzlülüğü değeri 6,1µm'dir. Bu pürüzlülük değeri literatüre göre seramik üst katmanların plazma sprej işlemi ile bağ katman kaplama üzerine uygulanabilmesi için uygun bir değerdir [56].

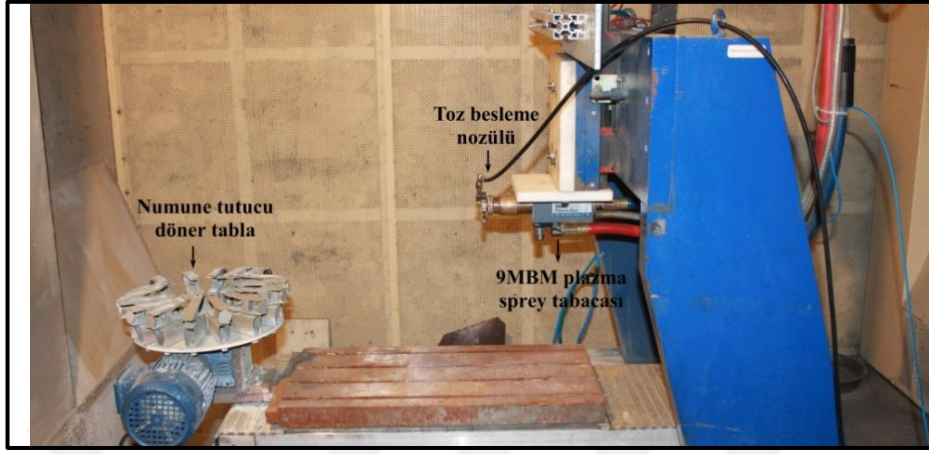
#### 4.2.4 Üst katman kaplamaların üretimi

Seramik üst katman kaplamaların üretimi için atmosferik plazma sprej yöntemi kullanılarak ısıtılarak yapılarak kristalin hale dönüştürülmüş 3 tip toz ve amorf olarak temin edilen üç tip toz Çizelge 4.4'de verilen işlem parametreleri ile 9 MBM plazma tabancası kullanılarak püsürtülmüştür.

**Çizelge 4.4 :** Üst katman üretiminde kullanılan plazma sprej parametreleri.

<b>Plazma Sprej Parametreleri</b>	
Akım (A)	500
Birincil Gaz, Ar (scfh)	90
İkincil Gaz, H <sub>2</sub> (scfh)	15
Taşıyıcı gaz akışı, Ar (scfh)	13.5
Sprej mesafesi (mm)	75
Tabanca hızı (mm/min)	200
Tabla dönüş hızı (Hz)	40

İşlem esnasında plazma oluşumu için birincil gaz olarak Ar, ikincil gaz olarak ise H<sub>2</sub> kullanılmıştır. Toz besleme amacıyla Sulzer Metco 5MPE toz besleme ünitesi ve taşıyıcı gaz olarak ise Ar kullanılmıştır.



**Şekil 4.15 :** Seramik üst katman kaplamaların üretim düzeneği.

İşlem parametrelerinin seçiminde Sulzer Metco tarafından YSZ kaplamaların üretimi için önerilen parametre kataloğundan yararlanılmıştır.



**Şekil 4.16 :** Üretim aşamalarında numune yüzeylerinin görünümü.

### 4.3 Karakterizasyon Çalışmaları

Bu çalışma kapsamında üretilen termal bariyer kaplamaların mikroyapı ve faz analizleri, yapışma mukavemeti ve termal iletkenlik ölçümleri yapılmış, kaplamaların termal çevrim ve termal şok ömürlerini belirlemek amacıyla yapılan testler sonrasında ise hasar mekanizmalarını araştırmak amacıyla mikroyapısal değişimler ve faz yapıları araştırılmıştır.

#### 4.3.1 Mikroyapı analizi

Paslanmaz çelik altlık üzerine üretilen termal bariyer kaplama numunelerinin metalografik olarak hazırlanması amacıyla numuneler öncelikle soğuk bakalite

alınmıştır. Böylece kesme ve SEM için numune hazırlama esnasında kaplamalarda ayrılma vb. hasarların önüne geçilmiştir. Soğuk bakalite alınan kaplama numuneleri ATM BRILLANT marka hassas kesme cihazında 1 mm/dak kesme hızında ve kesme diski dönüş hızı 2400 devir/dak parametreleri kullanılarak ortadan kesilmiştir. Kesilen kaplama numuneleri sırasıyla 200, 600, 1200'lük parlatma diskleri ile, son olarak ise sırasıyla 6 µm, 3µm ve 1 µm 'lik elmas aşındırıcı süspansiyonlar ile parlatılarak mikroyapı incelemeleri için hazır hale getirilmiştir. Numunelerin mikroyapısal incelemelerinde EDS ekipmanlı JEOL JSM 7000F FE-SEM kullanılmıştır. Elde edilen mikroyapı görüntüleri vasıtasıyla Image J yazılımı kullanılarak üst katman kaplamaların porozite yüzdesi belirlenmiştir. Bu yazılım vasıtasıyla kaplamaların SEM görüntülerinde porozite ve splatlar arası çatlakların meydana getirdiği kontrast farklılıkları alansal olarak hesaplanmış ve seramik üst katman kaplamanın toplam alanı ile oranlararak porozite yüzdesi hesaplanmıştır. Ayrıca amorf ve kristalin tozlar ile üretilen kaplamaların tane yapısını ve boyutunu belirlemek amacıyla kaplama yüzeyleri lazer ile termal olarak dağlanmış ve bu bölgeler mikroyapısal olarak incelenmiştir.

#### **4.3.2 Faz analizi**

Kullanılan tozların, üretilen kaplamaların ve termal çevrim ve termal şok testleri sonrası numunelerin faz yapısını belirlemek amacıyla Rigaku Miniflex (30 kV,15 mA) XRD cihazı kullanılmış, tarama aralığı  $2\theta=10-90^\circ$ , tarama hızı ise  $5^\circ/\text{dak}$  olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar JCPDS difraksiyon verileri kullanılarak karakterize edilmiştir.

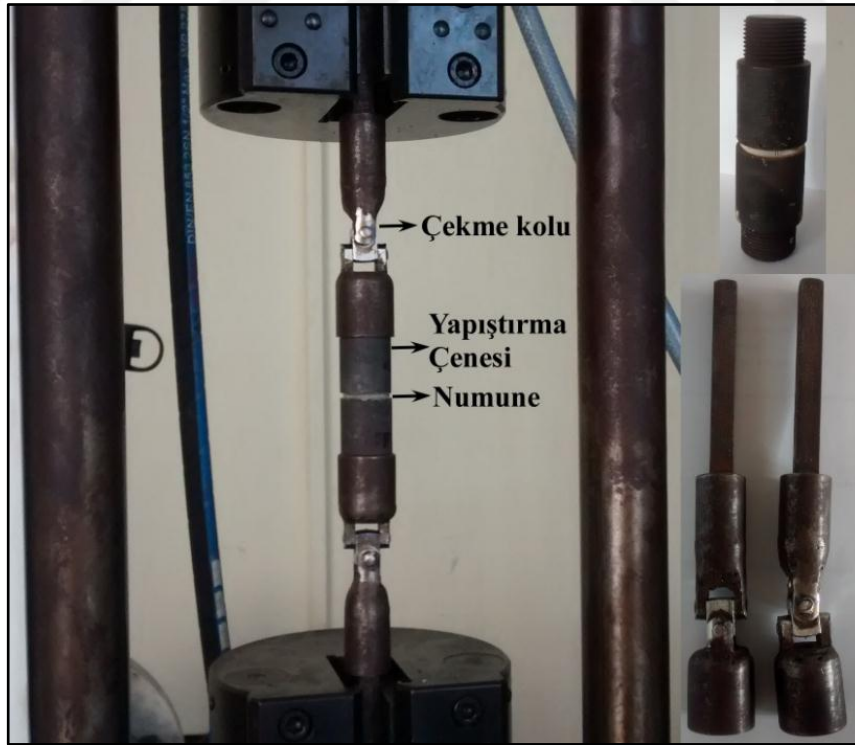
#### **4.3.3 Yapışma mukavemeti**

Termal bariyer kaplamaların kalitesini ve servis şartlarında kullanım ömürlerini etkileyen önemli parametrelerden birisi de seramik üst katman kaplamaların altlık malzemeye yapışma mukavemetidir. Plazma alevinden geçip altlık malzeme yüzeyine hızla çarpan ergiyik ve yarı ergiyik formdaki partiküllerin yüzeyde deformasyonu esnasında hızlı katılma etkisiyle büzülme göstermesi sonucunda yüzeye mekanik olarak tutunması adhezif yapışmanın oluşumuna neden olmaktadır.

Plazma sprey işleminin devamında hızla katılan splatların birbiri üzerinde etkileşimi de mikroyapısal açıdan süreksizliklerin (porozite, mikro çatlak, ergimemiş parçacık vb.) oluşumunu ve dolayısıyla da splatların temas noktalarına bağlı olarak

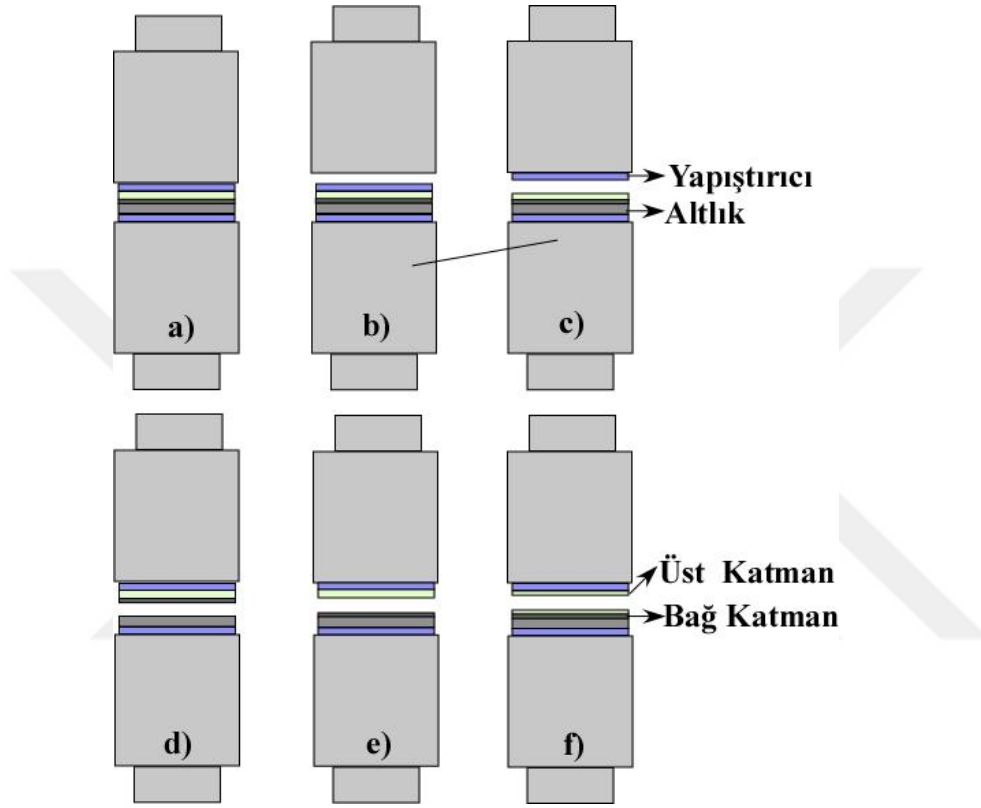
yapışma mukavemetini etkilemektedir. Splatlar arasındaki mikro temas noktalarındaki metalurjik bağ, difüzyonel bağ, mikro kaynaklanmış bölgelerin dayanımı kaplamanın kohezif dayanımını sağlamaktadır. Dolayısıyla adhezif (altlık/splat lamelleri arasında) + kohezif kuvvetlerin (splatlar arasında) bileşkesi kaplamaların yapışma mukavemetini tayin etmektedir [57-61]. Termal bariyer kaplamalarda yapışma mukavemeti altlık malzeme yüzey özelliklerine oldukça bağımlı bir olgudur. Bunun için kaplama öncesi kumlama temizleme gibi ön yüzey işlemleri büyük önem arz etmektedir. Bunun haricinde plazma sprej işlem parametreleri, toz boyutu, bağ katman ve seramik üst katman kalınlığı gibi etmenlerde kaplamaların yapışma mukavemetlerini etkilemektedir.

Bu çalışmada kaplamaların yapışma mukavemeti testleri ASTM C-633 standardına uygun olarak yapılmıştır. Bu standarda uygun boyutlarda hazırlanmış paslanmaz çelik altlık üzerine üretilen kaplamalar 3M 2214 epoksi yapıştırıcı ile çekme çenelerine iki tarafından yapıştırılmıştır. Yapıştırma işleminden önce yüzey alanını arttırmak ve çenelerin yüzeylerini temizlemek amacıyla çekme çeneleri yüzeyleri ve numune arka yüzeyi kumlanmıştır. Çeneler arasına yapıştırılan numuneler etüv içerisinde 149 °C sıcaklıkta 15 dakika süre ile kürlenmiştir.



**Şekil 4.17 :** Yapışma mukavemeti testlerinin uygulanması ve kullanılan çekme aparatları.

Çekme çeneleri ve yapıştırılan numune şekil 4.17’de görülmektedir. Numuneler çekme çenelerine yapıştırılıp kürlendikten sonra kuvveti aksenal iletmek ve doğru sonuç elde etmek amacıyla kullanılan 360° dönebilen tutucu kollara vidalanarak çekme cihazına bağlanmıştır. Çekme testleri 1mm/dk çekme hızında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.18’de geçerli ve geçersiz sayılan yapışma mukavemeti testlerinin şematik gösterimi vermiştir.



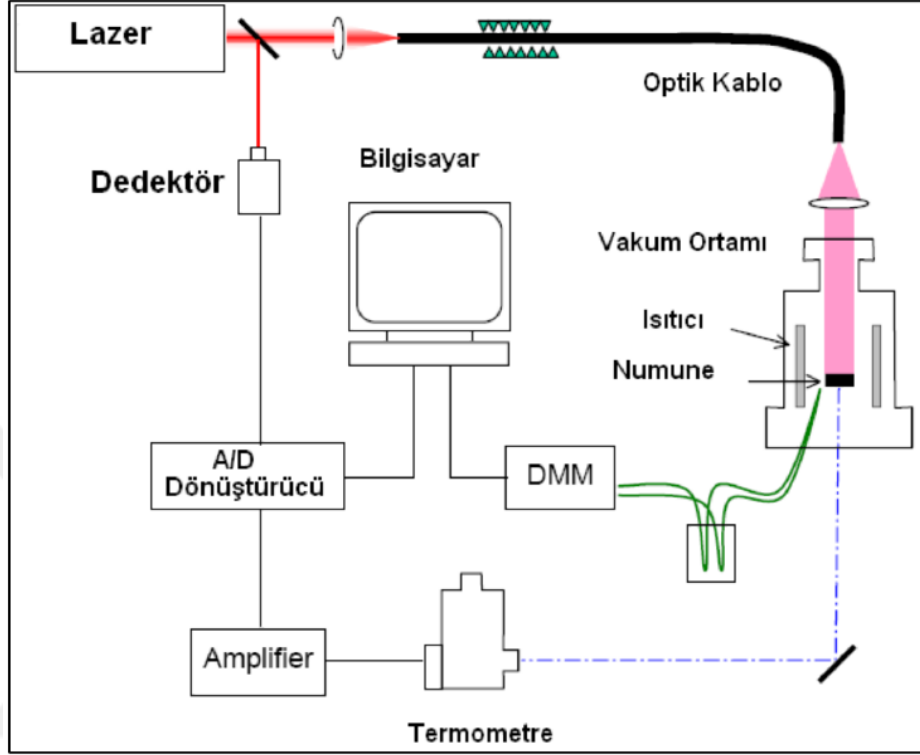
**Şekil 4.18 :** Yapışma mukavemeti testlerinde geçerli ve geçersiz sayılan testlerin şematik görünümü.

Şekil 4.18 a)‘da yapışma mukavemeti belirlemede hazırlanan standart numune, b) ve c)‘de geçersiz, d), e) ve f)‘de ise geçerli testleri temsil etmektedir. b) ve c)‘de numune ile yapıştırıcı arasından kopma meydana gelirken, d) şeklinde bağ katman ile altlık arasından adhesif, e) şeklinde bağ katman ile seramik üst katman arasından adhesif ve f) şeklinde ise seramik üst katman içerisinde kohesif karakterli kopma meydana gelebilmektedir.

#### 4.3.4 Termal iletkenlik

Üretilen kaplamaların termal iletkenlik değerleri lazer flaş metodu ile belirlenmiştir. Lazer Flaş yöntemi malzemelerin termal iletkenliğinin ölçülmesinde kullanılan

birçok yöntemden biri olmakla birlikte yüksek sıcaklık ölçümlerine olanak tanınması, ölçüm süresinin kısa olması, yüksek hassasiyet ve numune hazırlama kolaylığı gibi özellikleriyle ön plana çıkmaktadır. Lazer Flaş sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.19'da görülmektedir.



Şekil 4.19 : Lazer Flaş tekniğinin şematik gösterimi [29].

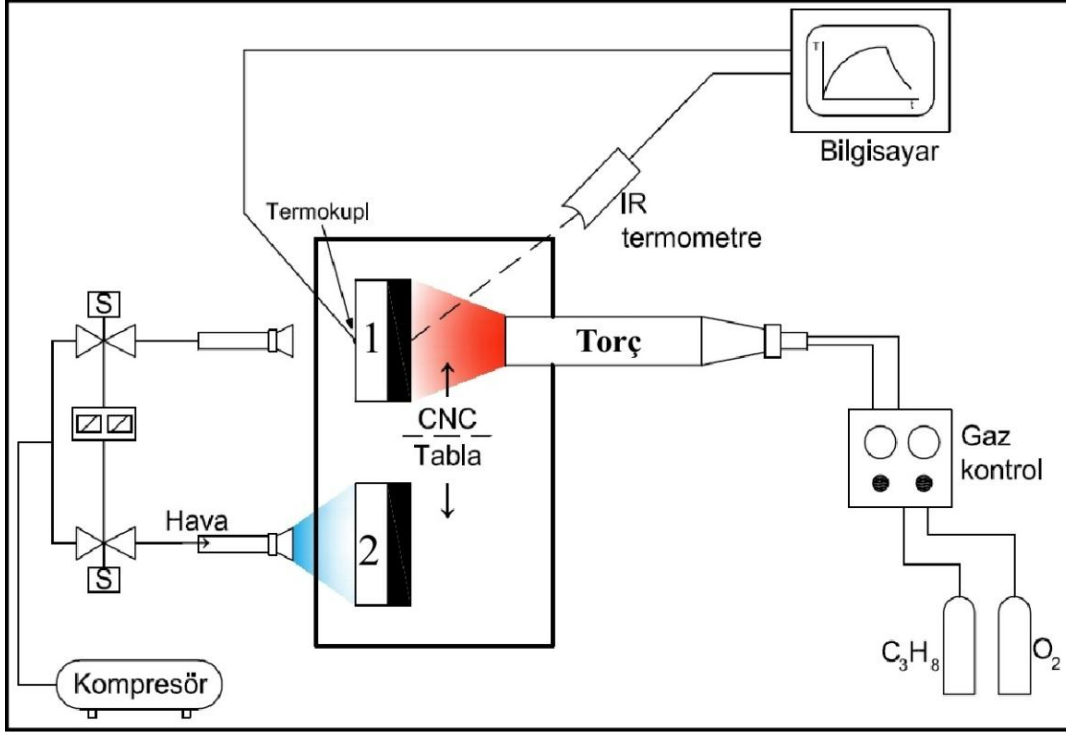
Lazer flaş metodu ile ısıl geçirgenlik ( $\alpha$ ), diferansiyel tarama kalorimetresi ile ısı kapasitesi ( $C_p$ ) ve numunenin geometrisi ve kütle hesabı ile yoğunluk ( $p$ ) değerleri bulunur. Isıl iletkenlik değeri ( $k$ ) bu üç değerın çarpımı ile belirlenir.

$$k = \alpha \cdot C_p \cdot p \quad (6.1)$$

Termal bariyer kaplamalarda ısıl iletkenliğin ölçülebilmesi için kaplamanın her iki yüzü koruyucu bir tabaka ile kaplanması gerekmektedir. Bunun amacı yüzeylerin maruz kalacağı lazer ışınlarına karşı geçirgenliği azaltmaktır. Böylece lazer ışını kaplamanın iç bölgeleri yerine yüzeyinde emilmesi sağlanır [29,37]. Bu sebepten dolayı termal iletkenlik için hazırlanan numunenin ve molibden referans numunenin her iki yüzeyine karbon boya sıkılmıştır. Termal iletkenlik ölçümleri Anter Flasline 1040 marka cihazda molibden esaslı referans numune kullanılarak oda sıcaklığı ile 800° arasında 4 adet ölçüm alınacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

### 4.3.5 Termal çevrim testleri

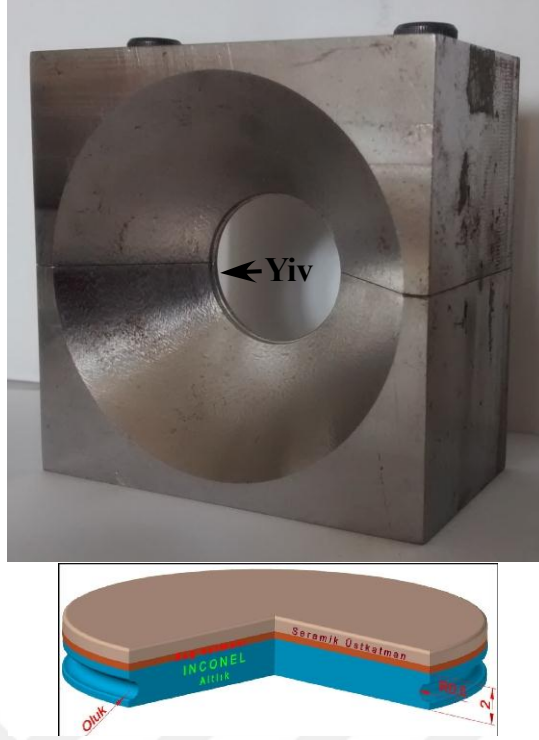
Termal bariyer kaplamaların termal çevrim testleri için numune yüzeyleri  $1250 \pm 50$  °C sıcaklığına 1 dakika boyunca ısıtılmış ve sonrasında numune arka yüzeyinden basınçlı hava ile 1 dakika boyunca soğutulması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu işlemlerin tümü 1 çevrim olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.20 : Termal çevrim deney düzeneğinin şematik gösterimi.

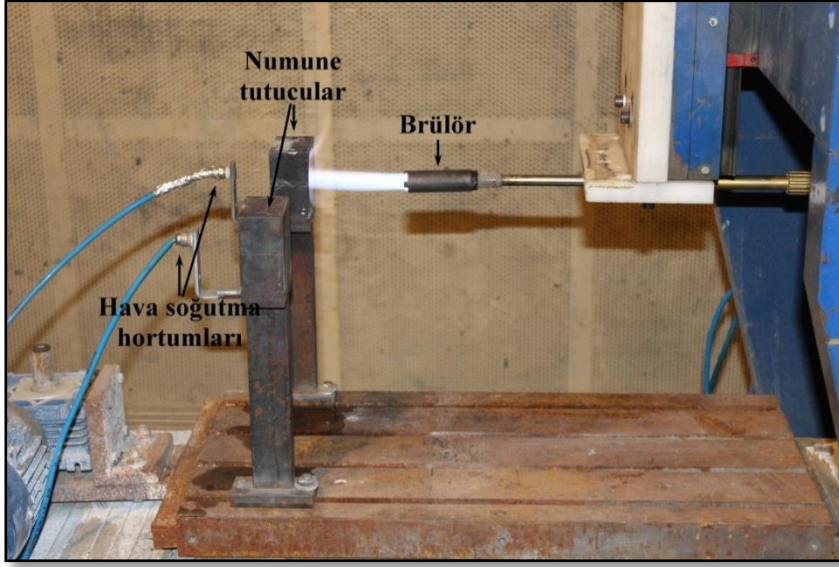
Termal çevrim testleri için kurulan düzeneğin şematik gösterimi Şekil 4.20'de verilmiştir. Numunelerin ısıtılması için propan-oksijen gaz karışımını yakan brülör kullanılmıştır. Propan ve oksijen gazları bir gaz kontrol ünitesinde akış hızları ve basınçları ayarlanarak brülöre gönderilmiş ve brülörde tutuşturularak numune yüzeyleri ısıtılmıştır. Termal çevrim deney düzeneğinde özel olarak tasarlanmış iki adet numune tutucu bulunmaktadır. Numune tutucular daha önceki yapılan benzer çalışmalar incelenerek tasarlanmıştır. Numune tutucular sabit alt parça ve numune sökölüp takılmasına imkan veren üst parça olmak üzere iki parça şeklinde yüksek sıcaklığa dayanıklı W serisi çelikler kullanılarak üretilmiştir. Numunelerin tutucularda sabit kalmasını sağlamak, soğutma ve ısıtma basamaklarında tutuculardan fırlamasını önlemek amacıyla tutuculara yiv bırakılmış, numune çevresi boyunca ise torna tezgahında oluk açılmıştır. Şekil 4.21'de numune tutucu ve termal çevrim testlerinde kullanılan kaplama numunesinin şematik gösterimi görülmektedir.





**Şekil 4.21 :** Termal çevrim deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanan numune tutucu ve kaplama numunesi.

Böylece numune çevresindeki oluk tutucudaki yive oturtulmuş ve numune sabitlenmiş ve numuneye ve kaplama yüzeyine termal çevrim ömrünü etkileyecek dış kuvvetlerin etkisi ortadan kaldırılmıştır. Şekil 4.20’de görüldüğü gibi 1 nolu tutucudaki numune 1 dakika boyunca ısıtılırken 2 nolu tutucudaki numune arka yüzeyden 1 dakika boyunca basınçlı hava ile soğutulmuştur. Numune tutucuların monte edildiği bilgisayar kontrollü üç eksenli CNC tezgah sayesinde 1 dakika aralıklar ile alevin bir numuneden diğerine geçişi otomatik olarak sağlanmıştır. Soğutma için gerekli havanın kontrolü için ise selenoid valfler bir çift zamanlı röleye bağlanmış ve CNC tezgah ile uyumlu çalışacak şekilde ayarlanmış ve böylece soğutma işleminin ısıtma basamağı biter bitmez başlaması sağlanmıştır. Termal çevrim testleri boyunca infrared termometre ve termokupol ile numune yüzeyi ve arka bölgesinden sıcaklık ölçümleri alınmıştır.

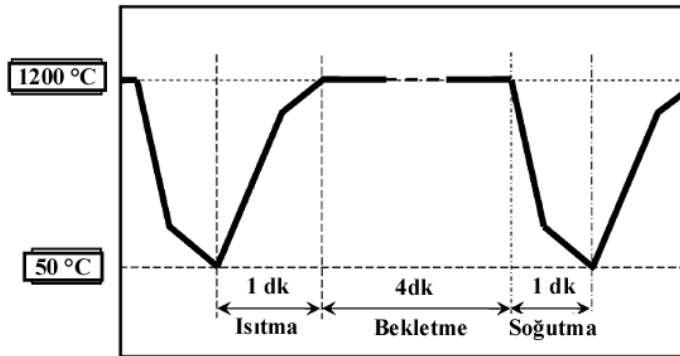


**Şekil 4.22 :** Termal çevrim deneylerinin yapılışı.

Termal çevrim deneyleri esnasında kaplama yüzeyleri sürekli kontrol edilmiş ve kaplamalar hasara uğrayarak altlık malzemedен ayrıldığında deney sonlandırılmıştır. Eğer 400 çevrim sonunda kaplamalarda altlık malzemedен herhangi bir ayrılma gözlemlenmedi ise bu numuneler için de deney sonlandırılmış ve çevrim sayıları not edilmiştir.

#### 4.3.6 Termal şok testleri

Termal şok testleri paslanmaz çelik numuneler üzerine üretilen kaplamaların 1200 °C sıcaklığa ısıtılmış tüp fırın içerisinde 5 dakika bekletilmesi ve daha sonra hiç bekletilmeden oda sıcaklığındaki su içerisine atılarak soğutulması şeklinde yapılmıştır. Deneyler esnasında bir çevrim için ısıtma-soğutma grafiği şekil 4.23'te verilmiştir.



**Şekil 4.23 :** Termal şok testlerinde bir çevrim için ısıtma-soğutma rejimi.

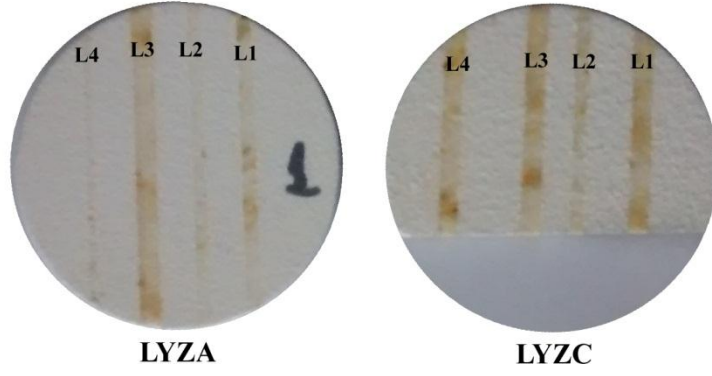
#### 4.3.7 Lazer ışını ile yüzey modifikasyonu

Termal çevrim testleri sonucunda en uzun termal çevrim ömrüne sahip olan LYZA ve LYZC kaplamalara lazer ışını ile yüzey modifikasyon işlemi uygulanmış ve kaplamalar için en uygun lazer gücü ve tarama hızı gibi parametreler belirlenmiştir. Lazer ışını ile modifiye edilmiş termal bariyer kaplama yüzeylerinde kaplama bütünlüğünün korunması, 20-50 µm ergime derinliği, pürüzsüz bir yüzey (5µm' den düşük) ve eş eksenli bir yüzey çatlak ağı gibi özellikler beklenmektedir [96-104]. Kaplama yüzeyinde porozitesiz, yoğun ve pürüzsüz bir yapının varlığı yüzeyde meydana gelen reaksiyonlar sonucu kaplamada meydana gelen sıcak gaz korozyonu, ergiyik camsı kumların (CMAS) ve oksijen penetrasyonuna karşı kaplamaları daha dayanıklı hale getirmektedir [107-110]. Lazer ile modifiye edilmiş yüzeylerde oluşan çatlak ağı ve kaplama içlerine doğru ilerleyen kolonsal yapının varlığı ise termal çevrim ve termal şok testleri sırasında termal gerilmeleri azaltarak kaplamaların termal çevrim ve termal şok ömürlerini arttırmaktadır [96,100,111]. Kaplamaların lazer ile yüzey modifikasyonunda CO<sub>2</sub> (PRC STS 3001, 3.0 kW) lazer ünitesi kullanılmış ve lazer ışını yüzeye 90° olacak şekilde gönderilmiştir. İşlem sırasında seçilen lazer parametreleri Çizelge 4.5'de verilmiştir. Bu parametrelerden lazer güç yoğunluğu birim alana etki eden lazer ışını gücünü temsil etmektedir. Tarama hızı ise lazer torcunun 1 saniyede mm cinsinden katettiği yoldur.

**Çizelge 4.5 :** Lazer yüzey modifikasyonu işlem parametreleri.

Parametreler	Lazer İzlerinin İsimlendirilmesi			
	L1	L2	L3	L4
Lazer Gücü(W)	100	100	75	75
Tarama Hızı(mm/sn)	150	200	150	200
Lazer Mesafesi	10	10	10	10
Lazer demet çapı	2	2	2	2

Şekil 4.24'de lazer ışını ile modifiye edilmiş yüzeyler ve farklı lazer işlem parametreleri ile taranmış olan izlerin görünümü verilmiştir.



**Şekil 4.24 :** Lazer ışını ile modifiye edilmiş kaplama yüzeylerinin görünümü.

Kaplamalar için en uygun lazer parametrelerinin belirlenebilmesi için kaplamalar üzerinde tek sıra lazer ile modifiye edilmiş çizgiler oluşturulmuş ve metalografik olarak hazırlanan numunelerin yüzey ve kesit yapıları SEM ile incelenmiştir. Ayrıca farklı lazer parametreler ile ergitilen bölgelerden Leica Corp. Veeco mikrosertlik cihazı ile mikrosertlik ölçümleri alınmıştır. L1, L2, L3 ve L4 lazer ergitilmiş bölgelerin farklı noktalarından 7 adet ölçüm alınmış ve en düşük ve yüksek değerler çıkarılarak ortalama sertlik değeri ve standart sapma hesaplanmıştır.

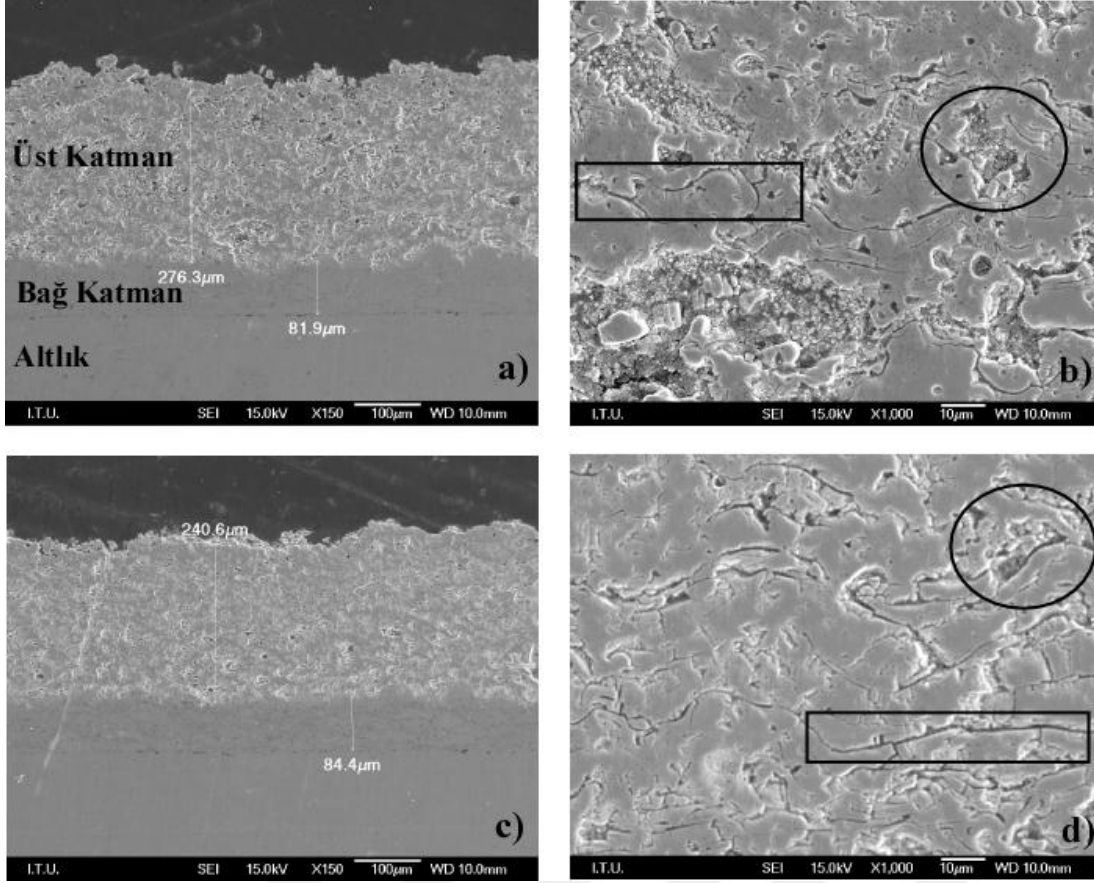
## 5. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışma kapsamında  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ve molar olarak %30 Yb ve Gd ile modifiye edilmiş  $\text{La}_{1.4}\text{Yb}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{1.4}\text{Gd}_{0.6}\text{Zr}_2\text{O}_7$  bileşiminde termal bariyer kaplamalar amorf ve kristalin tozlar kullanılarak üretilmiştir. Üretilen kaplamaların mikroyapısal özellikleri, faz yapısı, yapışma mukavemeti, termal iletkenlik değerleri, termal çevrim ve termal şok performansları incelenmiştir. Termal çevrim ve termal şok testleri ile kaplamaların termal çevrim ve termal şok ömürleri belirlenmiş, termal çevrim ve termal şok testleri sonrasında mikroyapısal değişimler ve faz yapısındaki değişimler incelenerek hasar mekanizmaları belirlenmiştir.

### 5.1 Üretilen Kaplamaların Karakterizasyonu

#### 5.1.1 Mikroyapı analizi

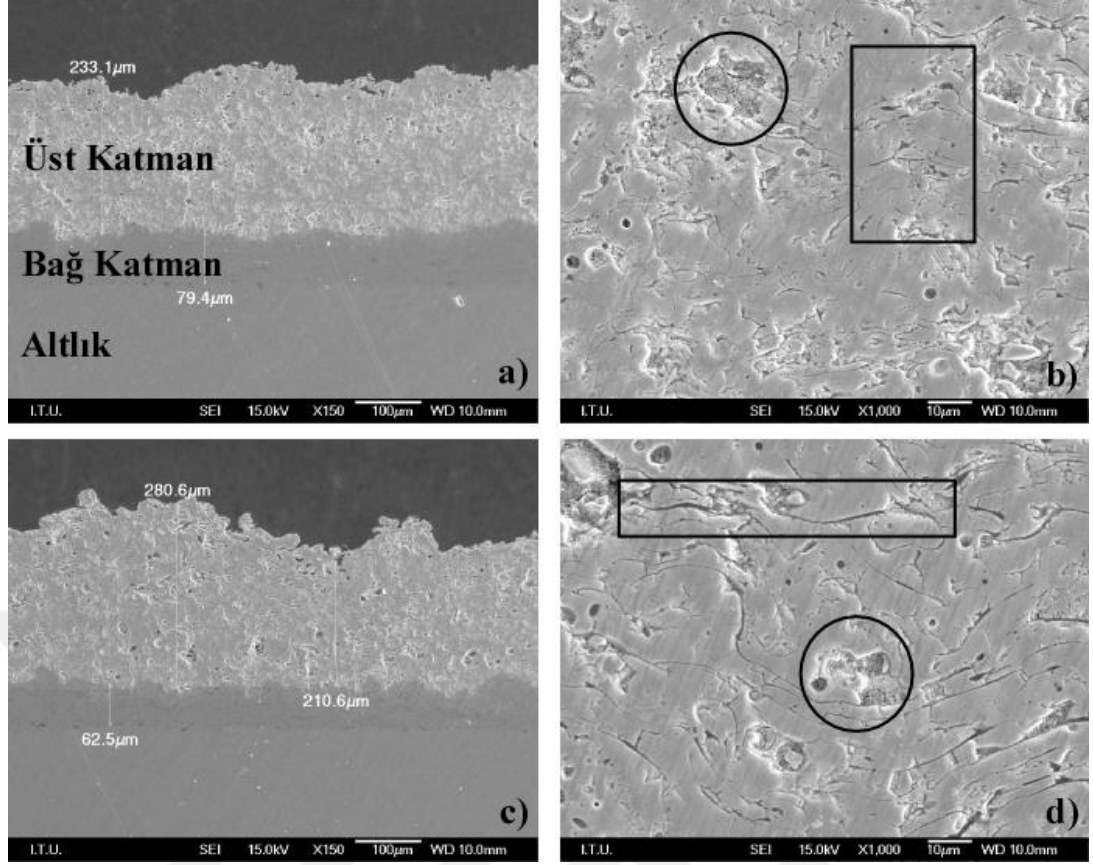
Şekil 5.1’de Lantan Zirkonat esaslı kaplamalar ile karşılaştırılmak amacıyla üretilen YSZ ve CYSZ esaslı termal bariyer kaplamalara ait kesit SEM mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Kaplama kalınlıkları incelendiğinde YSZ için bağ katman kalınlığı yaklaşık 80  $\mu\text{m}$ , CYSZ için ise 85  $\mu\text{m}$  değerinde ölçülmüştür. Seramik üst katman kalınlıkları ise YSZ esaslı kaplamada yaklaşık 275  $\mu\text{m}$ , CYSZ esaslı kaplamada ise 240  $\mu\text{m}$  olarak belirlenmiştir. Bağ katman kaplamaların altlık malzemeye, seramik üst katman kaplamaların ise bağ katman kaplama üzerine oldukça iyi yapıştığı, kaplama geçiş bölgelerinde boşluk vb. herhangi bir olumsuz etmen bulunmadığı kesit mikroyapı görüntülerinden anlaşılmaktadır. Ayrıca her iki tip kaplama da termal bariyer kaplamaların temel mikroyapısal karakteristik özelliği olan porozite ve splatlararası çatlaklara sahiptir. Plazma jeti içerisinde hızla geçen partiküllerin katılaşması esnasında büzülme davranışı iç gerilmeler etkisiyle splatlar arasında çatlaklara ve dolayısıyla da mikro yapıdaki mikro çatlak oluşumlarına yol açmaktadır. Plazma jeti içerisinde toz parçacıkların yetersiz ergimesinden kaynaklı olarak splatlar arasında ısıtma yeterli olmadığı takdirde yapışma özellikleri zayıflamakta ve mikroyapıda lameller arası porozite ve çatlaklar oluşmaktadır.



**Şekil 5.1 :** YSZ (a,b) ve CYSZ (c,d) kaplamaların kesit SEM görüntüsü.

Mikroyapıda sıkça karşılaşılan porozitler ise partiküllerin plazma içerisinde yetersiz ergimesi nedeniyle yüzeye çarpan partiküllerin saçılması ile kaplama yapısında kalması sonucu meydana gelmektedir [34,86]. Kaplamaların porozite % si yaklaşık olarak %12-15 aralığında ölçülmüştür.

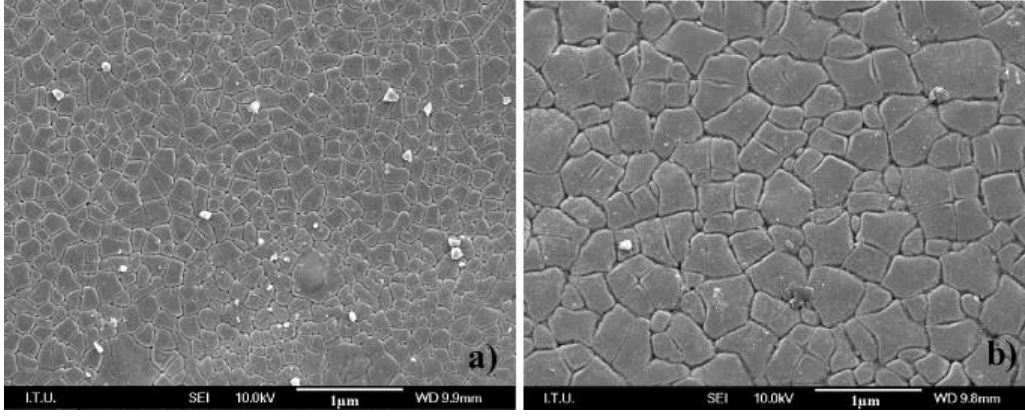
Şekil 5.2’de amorf toz (LZA) ve kristalin toz (LZC) kullanılarak üretilen Lantan Zirkonat termal bariyer kaplamalara ait kesit görüntüleri verilmiştir. Kaplamalara ait kesit görüntüleri incelendiğinde bağ katman kaplama kalınlığının LZA için yaklaşık 80 µm, LZC için ise 65 µm , seramik üst katman kaplama kalınlıklarının ise LZA için 230 µm, LZC için ise 280 µm olduğu görülmektedir. Her iki kaplamada da bağ katman kaplamalar altlık malzemeye, üst katman kaplama ise bağ katman kaplamaya boşluksuz şekilde yapışmıştır. Her iki kaplamada termal bariyer kaplamaların karakteristik bir özelliği olan porozite ve splatlar arası çatlaklara sahiptir.



**Şekil 5.2 :** LZA (a,b) ve LZC (c,d) kaplamaların kesit SEM görüntüsü.

Şekil 5.2 c ve d’de poroziteler daire çerçeve içerisinde, splatlar arası çatlaklar ise dikdörtgen çerçeve içerisinde görülmektedir. Fakat porozite ve splatlar arası çatlakların dağılımı kullanılan amorf ve kristalin toz yapısına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Amorf toz ile üretilen LZA’da splatlar arası çatlaklar daha küçük ve belirsiz, porozitelerin boyutu daha küçüktür. Isıl işlem yapılmış kristalin tozlar ile üretilen LZC kaplama da ise splatlar arası çatlaklar daha belirgin ve uzun, porozitelerin boyutu ise LZA mikroyapısında bulunan porozitelere göre daha büyüktür. Her iki kaplama için ölçülen porozite oranı %12-13 civarındadır. Fakat LZA’da poroziteler kesit mikroyapısında daha sık dağılmış iken, LZC’de poroziteler daha seyrek dağılım göstermiştir.

Şekil 5.3’de amorf ve kristalin tozlar ile üretilen ve yüzeyi lazer ışını kullanılarak termal dağlanan LZA ve LZC kaplamalardaki tane yapısını ve dağılımını gösteren SEM görüntüleri verilmiştir.

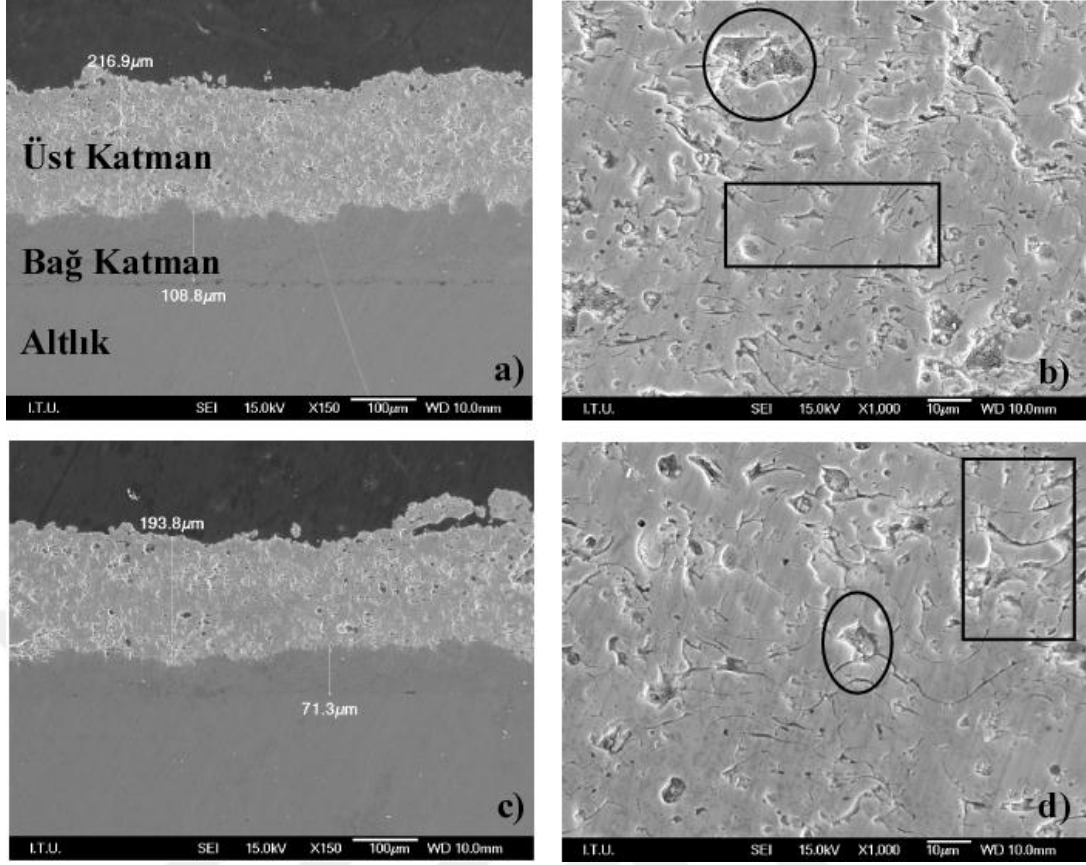


**Şekil 5.3 :** Amorf ve kristallin tozlar ile üretilen kaplamaların tane yapısı, a)LZA, b)LZC

Kaplamaların tane yapısı incelendiğinde amorf tozlar ile üretilen kaplamaların kristallin tozlar ile üretilen kaplamalara göre daha küçük tane yapısına sahip olduğu görülmektedir. İntersept yöntemi ile yapılan ortalama tane boyutu ölçümlerinde LZA için ortalama tane boyutu 160 nm, LZC için ise 450 nm olarak hesaplanmıştır. Chen ve çalışma arkadaşlarının yayınlamış olduğu bir çalışmada plazma spray yöntemi ile amorf ve kristallin tozlar ile üretilen  $La_2Zr_2O_7$  bileşiminde kaplamalar için termal dağlama sonucunda ortalama tane boyutu sırasıyla 250nm ve 750 nm olarak hesaplanmıştır[12]. Dolayısıyla bu çalışmada amorf ve kristallin tozlar için hesaplanan ortalama tane boyutu değerleri daha önceki çalışmalarda hesaplanan değerlere yakındır.

Şekil 5.4'te LGZA ve LGZC kaplamalara ait kesit görüntüleri verilmiştir. Gd ile modifiye edilmiş amorf ve kristalin tozlar ile üretilen bu kaplamaların bağ katman kalınlıkları LGZA için 100  $\mu m$ , LGZC için ise 75  $\mu m$  civarında ölçülmüştür. Seramik üst katman kalınlıkları ise LGZA için yaklaşık 220  $\mu m$ , LGZC için ise 200  $\mu m$  civarındadır. Her iki üst katmanda plazma spreyle üretilmiş termal bariyer kaplamaların porozite ve splatlar arası çatlaklar gibi karakteristik özelliklerine sahiptir. LZ kaplamalarda olduğu gibi amorf ve kristalin iki farklı toz kullanımı porozite ve splatlar arası çatlakların boyutuna ve dağılımına etki etmiştir.

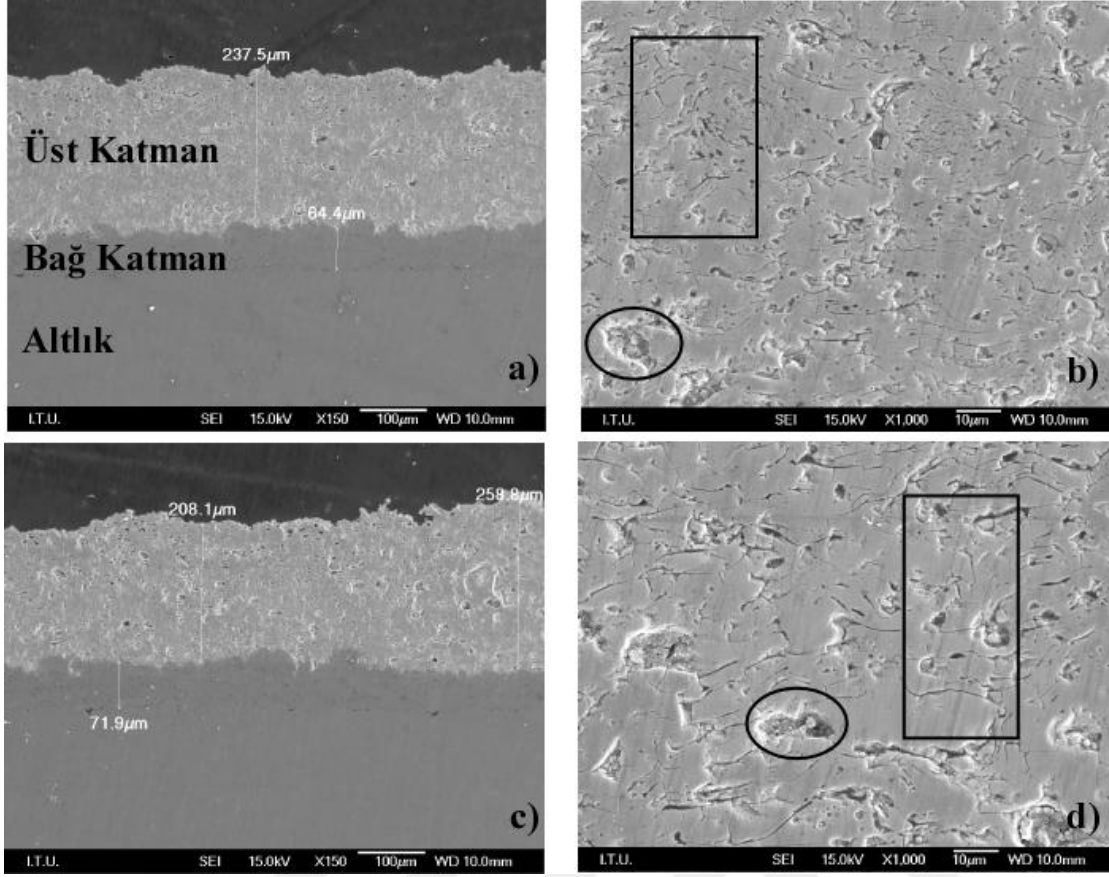




**Şekil 5.4 :** LGZA (a,b) ve LGZC (c,d) kaplamaların kesit SEM görüntüsü.

Amorf toz ile üretilen üst katman kaplama daha ince splatlar arası çatlak ve daha küçük boyutlu porozitelere sahiptir ve bu porozite ve çatlakların dağılımı kristalin toz ile üretilen kaplamaya göre daha sık dağılımlıdır. Poroziteler ve splatlar arası çatlaklar Şekil 5.4 b ve d 'de daire ve dikdörtgen çerçeveler ile işaretlenmiştir. Ayrıca altlık malzeme ve bağ katman, seramik üst katmanların bağlanma yüzeylerinde boşluk vb. kaplama yapısını bozacak herhangi bir etmene rastlanmamıştır.

Aşağıda Şekil 5.5'te molar olarak %30 Yb ile modifiye edilmiş amorf ve kristalin tozlar kullanılarak üretilen kaplamalara ait kesit SEM resimleri görülmektedir. LYZA ve LYZC kaplamalar için bağ katman kalınlıkları yaklaşık olarak 75  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Seramik üst katman kalınlıkları ise LYZA için yaklaşık 230  $\mu\text{m}$ , LYZC için ise 210  $\mu\text{m}$  civarındadır. Bağ katman kaplama altlık malzemeye oldukça iyi yapışmış olduğu, üst katman kaplamanın ise bağ katman kaplamaya çok iyi yapıştığı görülmektedir.



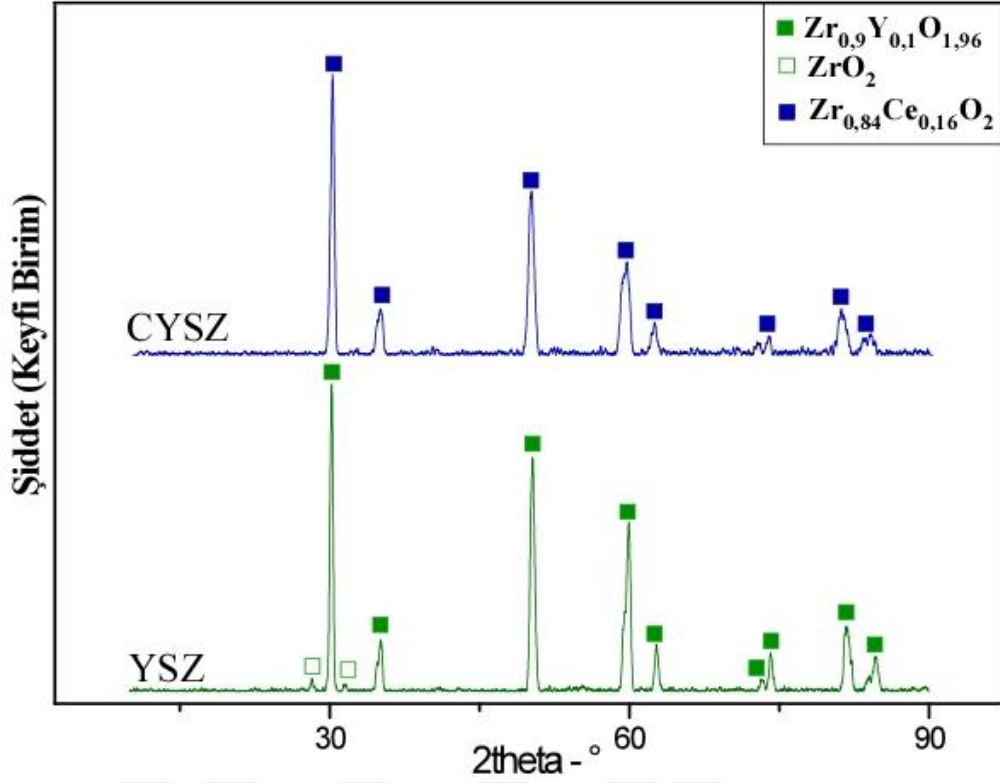
**Şekil 5.5 :** LYZA (a,b) ve LYZC (c,d) kaplamaların kesit SEM görüntüsü.

Bu tip kaplamalarda diğerlerinde olduğu gibi poroziteli ve çatlaklı bir yapıya sahiptir. Üst katman seramik kaplamaların üretiminde amorf ve kristalin toz kullanılması yine kaplamalarda mikroyapısal farklılıklar oluşmasına sebep olmuştur. LYZA kaplama, LYZC kaplamalara göre daha ince splatlar arası çatlak ve daha küçük boyutlu porozitelere sahiptir.

Genel olarak üretilen 8 farklı tip kaplamaların mikroyapısal özellikleri incelendiğinde termal bariyer kaplamaların karakteristik özelliği olan poroziteler ve splatlararası boşlukların yapıda belirgin şekilde bulunduğu, amorf ve kristalin toz kullanımının ise porozite ve splatlar arası çatlak boyutunu ve dağılımını etkilediği görülmüştür. Bu durumun sebebi amorf tozların partikül boyutunun ısıl işlem sonrasında artmasıdır [12,29,33-36,38].

### 5.1.2 Faz analizi

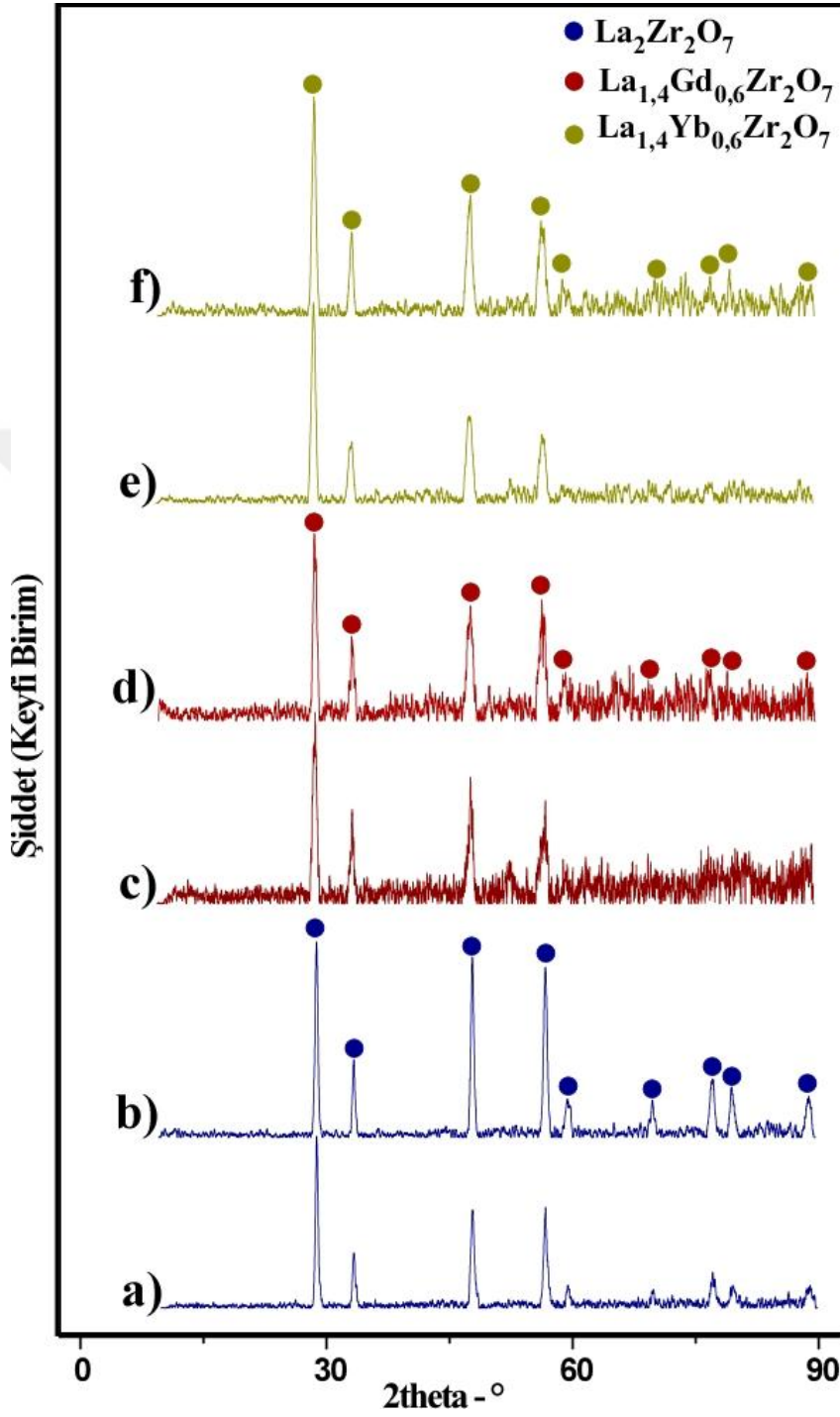
Şekil 5.6'da YSZ ve CYSZ esaslı kaplamalara ait XRD kırınım desenleri görülmektedir.



Şekil 5.6 : YSZ ve CYSZ kaplamalara ait XRD analizi sonuçları.

YSZ esaslı termal bariyer kaplamaya ait XRD grafiği incelendiğinde yapıda tetragonal  $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{1.96}$  (JCPDS kart no:010-082-1241) ve monoklinik  $ZrO_2$  (JCPDS kart no:010-086-1450) olmak üzere iki fazın bulunduğu görülmektedir. YSZ kaplamaya ait XRD grafiği plazma sprej işlemi öncesinde Şekil 4.7' de verilen YSZ tozuna ait XRD grafiği ile karşılaştırıldığında kaplama üretimi sonrasında yapıda monoklinik faz miktarındaki azalma haricinde herhangi bir farklılık meydana gelmediği görülmüştür. Bu duruma plazma içerisinde geçen tozların altlık malzemeye çarptıktan sonra hızlıca soğuyarak katılaşmasının sebep olduğu daha önce yapılan çalışmalardan bilinmektedir [34,62-71]. CYSZ kaplamaya ait XRD grafiği incelendiğinde ise yapıda sadece tetragonal  $Zr_{0.84}Ce_{0.16}O_2$  (JCPDS kart no:01-038-1437) fazının kararlı olduğu sonucuna varılmıştır. Plazma spreyleme işlemi öncesinde Şekil 4.7'de verilen CYSZ tozuna ait XRD grafiği ile karşılaştırıldığında ise toz yapısında bulunan monoklinik fazın ve kübik  $CeO_2$  fazına ait piklerin kaplama üretimi sonrasında kaybolduğu anlaşılmıştır. Bu durumun sebebi daha önce yapılan çalışmalarda toz yapısında bulunan  $CeO_2$ 'nin plazma spreyleme esnasında yapıda dağılması ve bir kısmının ise buharlaşması olarak açıklanmaktadır [34,68-74].

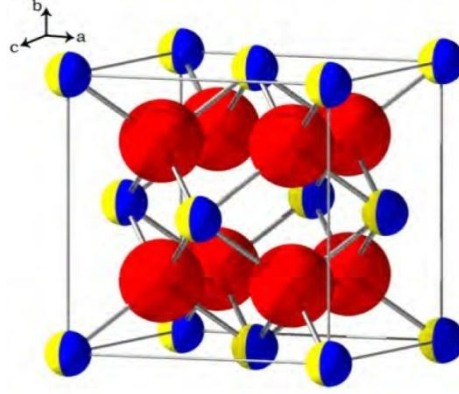
Şekil 5.7’de başarılı şekilde üretilen Lantan Zirkonat esaslı tüm kaplamalara ait XRD kırınım desenleri verilmiştir. Elde edilen XRD kırınım desenlerine göre kaplamaların tümünde düzensiz florit yapı pikleri elde edilmiştir (JCPDS kart no: 78-1300).



Şekil 5.7 : Kaplamalara ait XRD analizleri, a)LZA, b)LZC, c)LGZA, d)LGZC, e)LYZA, f)LYZC.

Genel olarak nadir toprak elementleri ile bileşik oluşturan zirkonatlar nadir toprak elementlerinin atom ağırlığına ve atom çapına göre piroklor veya florit yapıda

olabilirler.  $A_2Zr_2O_7$  yapısında, A yerine gelecek olan atomun çapı, Zr iyon çapına yaklaştığında piroklor yapı florit ( $[AB]_2O_7$ ) yapıya dönüşebilir. Bu yapı düzensiz florit yapı olarak adlandırılır. Düzensiz florit yapı  $Fm\bar{3}m$  uzay grubuna aittir ve Şekil 5.8’de kafes yapısı görülmektedir [39,40].



**Şekil 5.8 :**  $A_2B_2O_7$  Düzensiz florit kafes yapısı, kırmızı küreler: O, sarı-mavi küreler: Rastgele dağılmış A ve B.

Elde edilen pikler neticesinde florit  $La_2Zr_2O_7$  yapısında La atomları yerine Gd ve Yb atomlarının yerleşmesi sonucu florit yapı kararlılığının devam ettiği, fakat LGZ kaplamalara ait kırınım desenleri incelendiğinde ise yapının tamamen florit olmadığı ve diğer kaplamalara göre büyük miktarda amorf faz kaldığı sonucuna varılmıştır.

### 5.1.3 Yapışma mukavemeti

Çizelge 5.1’de yapışma mukavemeti belirleme deneyleri sonrasında elde edilen kopma değerleri verilmiştir. En yüksek yapışma mukavemeti değerine 18,25 Mpa ile LYZA kaplamada ulaşılmıştır. En düşük yapışma mukavemeti değeri ise 7,58 MPa ile LZC kaplamaya yapılan deney ile elde edilmiştir. Yapışma mukavemeti değerlerinin karşılaştırılması amacıyla birer adet YSZ ve C-YSZ kaplamalara da yapışma mukavemeti testi uygulanmış ve elde edilen sonuçlar üretilen tüm kaplamaların YSZ ve C-YSZ’ye yakın yapışma mukavemetine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca amorf toz ile üretilen tüm kaplamalar kristalin toz kullanılarak üretilen tüm kaplamalardan daha yüksek yapışma mukavemetine sahip olduğu görülmüştür. Bu durum amorf tozun ilk kez plazma içerisinde ısıl işlem görmesi sonucu kristalin tozlara göre daha fazla ısınması ile partikül sıcaklığının artması ve amorf toz ile üretilen kaplamalarda splatlar arası çatlakların ve porozitelerin

mikroyapıda daha küçük boyutlu ve daha sık yerleşmesi sonucu splatların mikro kaynaklanmış bölgelerinin daha fazla olması nedeniyle ortaya çıkmıştır [41].

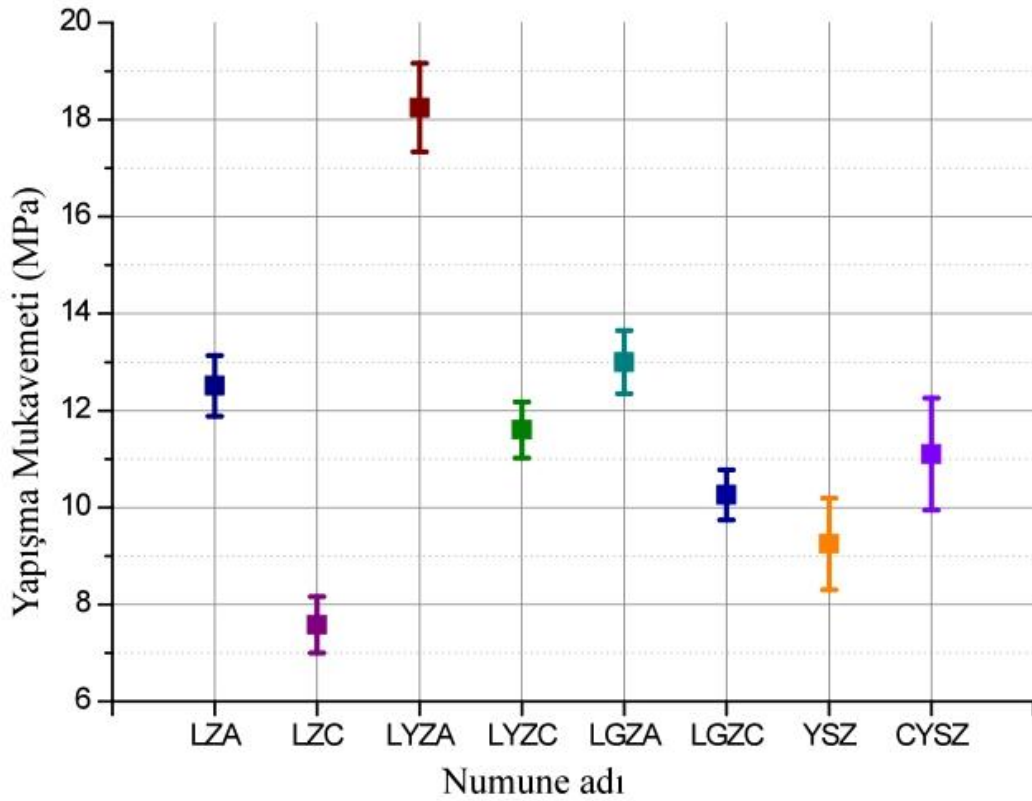
**Çizelge 5.1 :** Kaplamaların yapışma mukavemeti değerleri, (A:Adhesif, K:Kohesif)

Numune Adı	Yapışma Mukavemeti(MPa)	Kopma tipi	Üst Katman Kalınlığı( $\mu\text{m}$ )
LZA	12,51 $\pm$ 0,6	A+K	230
LZC	7,58 $\pm$ 0,57	A	280
LGZA	13,07 $\pm$ 0,65	A+K	220
LGZC	10,26 $\pm$ 0,51	A	200
LYZA	18,25 $\pm$ 0,91	A+K	230
LYZC	11,8 $\pm$ 0,6	A	210
YSZ	9,25 $\pm$ 0,94	A	275
CYSZ	11,1 $\pm$ 1,15	K	240

Kaplamaların yapışma mukavemeti değerlerinde iç gerilmeler etkin bir rol oynamaktadır. İç gerilmelerin oluşum mekanizması plazma içerisinden geçerek yarı ergiyik hale geçen partiküllerin altlık malzemeye çarptıktan sonra hızlıca katılması ve büzülmesi şeklinde açıklanmaktadır. İç gerilmelerin artması kaplamaların yapışma mukavemetlerini oldukça azaltmaktadır. Amorf tozların partikül boyutlarının ince olması seramik üst katman yapısındaki porozite ve splatlararası çatlaklar gibi kusurların daha düzenli ve küçük boyutta dağılımına sebep olmuş ve bu durum iç gerilmeleri azaltıcı yönde etki yapmıştır. Bu durum daha önce termal bariyer kaplamaların yapışma mukavemetleri ve splat morfolojileri ile ilgili yapılan çalışmalarla uyumludur [34,75-81].

Daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen yapışma mukavemeti değerleri incelendiğinde Bahbou ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada seramik üst katman yapışma mukavemetleri farklı yüzey pürüzlülük değerine sahip numuneler için 19 ile 30 MPa arasında ölçülmüştür [94]. Dokur tarafından yapılan çalışmada ise CYSZ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamalar için yapışma mukavemeti değerleri 5,4 ile 11,5 MPa arasında değişen değerlerde bulunmuştur [29]. Kwon ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise plazma sprey işlemi ile üretilen YSZ esaslı kaplamaların yapışma mukavemeti değerlerinin 13-16 MPa arasında çıktığını bildirmişlerdir [95]. Bu çalışmada ise üretilen kaplamaların

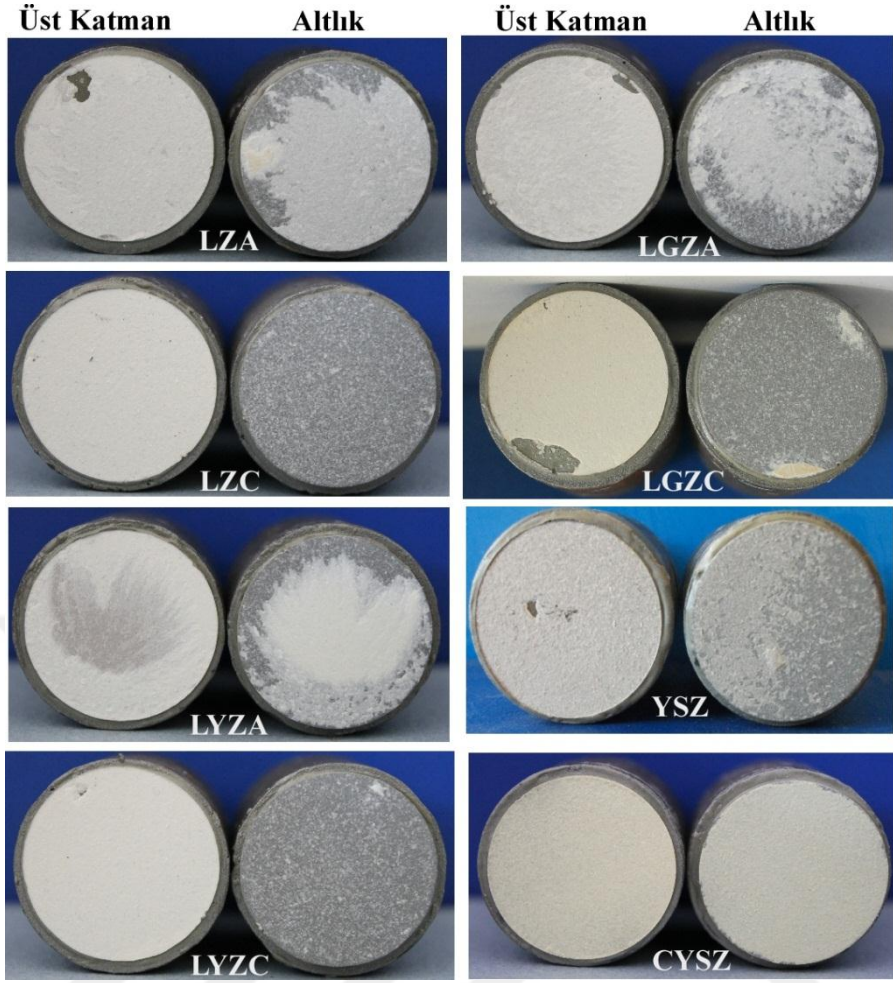
yapışma mukavemeti değerleri 7-19 MPa arasında değişen değerlerde çıkmış olup daha önce yapılan çalışmalar ile uyumludur.



Şekil 5.9 : Kaplamaların yapışma mukavemeti değerleri grafiği.

Şekil 5.10'da yapışma mukavemeti testleri sonucu elde edilen kopma yüzeyleri görülmektedir. Kaplamaların hepsi bağ katman ile seramik üst katmanın birbirine yapıştığı bölgeden başarılı şekilde ayrılmıştır. Termal bariyer kaplamaların yapışma mukavemetleri ile ilgili daha önce yapılan çalışmalar en düşük yapışma mukavemetinin bağ katman ile seramik üst katman arasında olduğunu göstermektedir. Bu çalışma sonucunda elde edilen ayrılma bölgeleri de daha önce yapılan çalışmalar ile uyumludur [41].

Kaplamaların kopma karakteristikleri incelendiğinde amorf ve kristalin tozlarla üretilen kaplamaların farklı davranış gösterdiği kesindir. Kristalin toz ile üretilen kaplamalarda bağ katman üzerinde seramik üst katman kaplamalardan herhangi bir parça kalmadığı için kopma karakteristiği %100 adhesifdir.



**Şekil 5.10 :** Yapışma mukavemeti testleri sonrası kopma yüzeyleri.

Amorf toz ile üretilen kaplamalarda ise bağ katmana daha sağlam yapışma nedeniyle kaplama içerisinden bir miktar kopmalar meydana gelmiş ve altlık malzeme üzerinde seramik üst katman kaplamalara ait parçacıklar kalmıştır [42]. Bu sebepten dolayı amorf toz ile üretilen kaplamaların kopma karakteristiği hem adhesif hem kohesifdir.

#### **5.1.4 Termal iletkenlik**

Çizelge 5.2' de oda sıcaklığı ile 800 °C arasında alınan 4 adet ölçüm sonucu elde edilen termal iletkenlik değerleri verilmiştir. 4 farklı sıcaklıkta alınan ölçümlerde tüm kaplamalar için sıcaklığın artması ile termal iletkenlik değerlerinin artış gösterdiği görülmektedir. C. Wan [115] ve çalışma arkadaşlarının farklı yüzdelerde molar olarak Yb ile modifiye edilmiş  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  için preslenmiş ve sinterlenmiş numuneler üzerinden termal iletkenlik ölçümleri almış ve sıcaklığın artması ile termal iletkenlik değerinin arttığını tesbit etmişlerdir. Kristalinitesi yüksek olan termal bariyer kaplama malzemelerinde sıcaklığın artması ile belirli bir sıcaklığa kadar termal



iletkenlik değeri düşmekte ve yüksek sıcaklıklara çıkıldığında (1000 °C üzeri) radyatif ısı transferi sebebiyle termal iletkenlik değeri artmaktadır [83-85]. Kristalinitesi düşük, amorf ve atomların yarı stabil konumlarda olduğu malzemelerde ise sıcaklığın artması ile termal iletkenlik değeri de artmaktadır. Bu durum camı termal iletkenlik (Glass-Like thermal conductivity) olarak isimlendirilmektedir. Amorf malzemelerde ısı transferi mekanizması Einstein tarafından termal enerjinin komşu atomlar arasında rastgele transferi şeklinde açıklanmıştır[112]. Einstein tarafından açıklanan bu mekanizma üzerinden bu sıcaklık-termal iletkenlik rejimi açıklanacak olursa,  $La^{+3}$  iyonları yerine  $Yb^{3+}$  iyonlarının geçmesi sonucunda atomik kütle, çap ve atomlararası kuvvet farklılıkları kütle ve atomlararası gerilim dalgalanmalarına sebebiyet verir. Yapıda oluşan bu hatalı bölgeler düşük dalga boyuna sahip ısı taşıyıcı fononların saçılmasına neden olabilir. Ayrıca  $La^{+3}$  iyonlarının yerini daha küçük ve daha ağır  $Yb^{3+}$  iyonları alması durumunda Yb atomları daha geniş olan atomik kafesine çok zayıf bağlanır ve sıcaklık arttığında titreşen diğer fononlar ile kolay uyum sağlayamaz. Böylece fonon taşınımının bölgesel titreşimler ile olmasını teşvik eder. Küçük ve ağır olan Yb atomu oldukça geniş olan iyon kafesine yerleştiğinde yüksek bir termal titreşim genliği gösterir. Bu bölgesel ve uyumsuz titreşim şekli çevre atomları da titreştirir ve daha önce yapılan çalışmalarda bu durumun fonon saçılımını önemli derecede etkilediği, ısı kapasitesini önemli derecede arttırdığı ve termal iletkenliği düşürdüğü rapor edilmiştir [113-115]. Şekil 5.11’de sıcaklığa bağlı olarak termal iletkenlik değerlerinin değişim grafiği görülmektedir. Lantan zirkonat esaslı tüm kaplamalar YSZ ve CYSZ esaslı kaplamalardan daha düşük termal iletkenlik değerine sahiptir.

**Çizelge 5.2 :** Termal iletkenlik değerleri (W/mK).

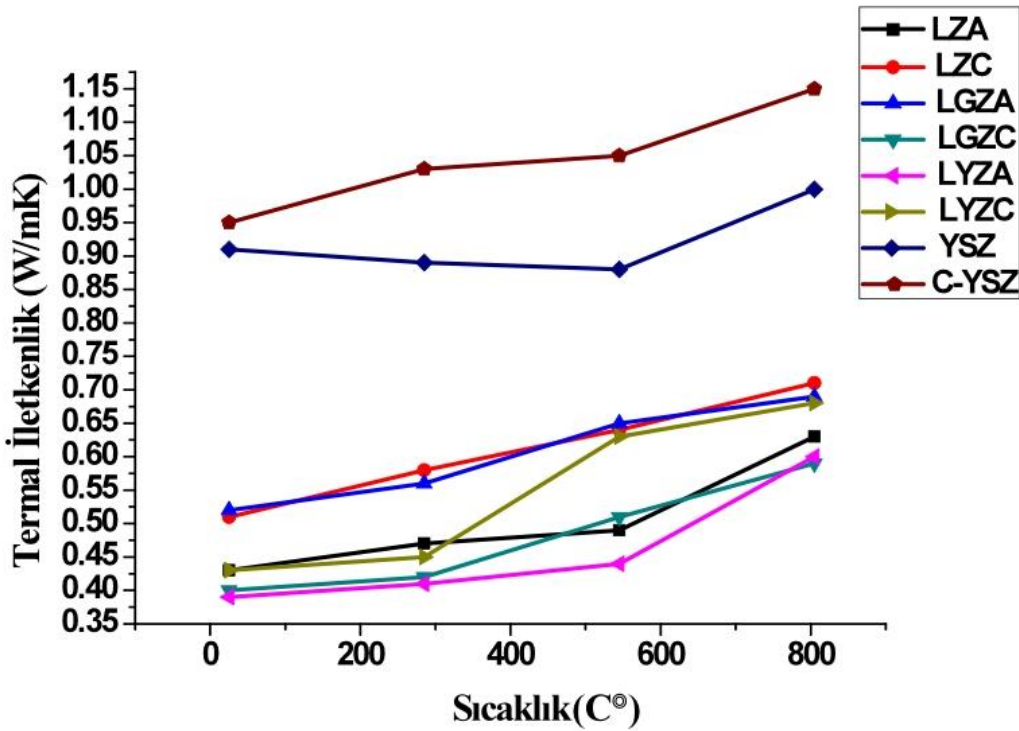
Numune Sıcaklık °C	LZA	LZC	LGZA	LGZC	LYZA	LYZC	YSZ	CYSZ
25	0,43	0,51	0,52	0,40	0,39	0,43	0,91	0,95
285	0,47	0,58	0,56	0,42	0,41	0,45	0,89	1,03
545	0,49	0,64	0,65	0,51	0,44	0,63	0,88	1,05
805	0,63	0,71	0,69	0,59	0,60	0,68	1	1,15
<b>Ortalama</b>	0,50	0,61	0,60	0,48	0,46	0,54	0,92	1,04

Daha önce kristalin ve amorf tozlar kullanılarak üretilen termal bariyer kaplamaların mikroyapısal özellikleri incelendiğinde amorf tozlar ile üretilen kaplamaların daha küçük tane boyutuna sahip olduğu görülmüştür. Daha önceki çalışmalarda tane

boyutunun 400 nm'den küçük olmasının termal iletkenlik değerini önemli derecede düşürdüğünden bahsedilmiştir. Bu durumun sebebi Kapitza direnci olarak bilinen tane sınırlarının ısı transferine karşı gösterdiği dirençten kaynaklanmaktadır [12,43]. Bunun için amorf toz ile üretilen kaplamaların termal iletkenlik değerleri kristalin tozlardan üretilen kaplamalara göre daha düşüktür.

Kaplamaların termal iletkenlik değerleri incelendiğinde en düşük ortalama termal iletkenlik değerine LYZA kaplamada ulaşılmıştır. Ayrıca tüm kaplamalar içerisinde en düşük termal iletkenlik değerine ise 0.39 W/mK ile yine LYZA sahiptir.

Hongfei Chen ve arkadaşlarının amorf ve kristalin tozlardan üretilen kaplamalar üzerinden yaptığı bir çalışmada lantan zirkonat esaslı kaplamaların oda sıcaklığı ile 900 °C arasında ortalama termal iletkenlik değerleri amorf toz ile üretilen kaplamalar için 0,42 W/mK, kristalin tozlar ile üretilen kaplamalar için ise 0,64 W/mK olarak ölçülmüştür ve bu çalışmada elde edilen ortalama termal iletkenlik değerleri ile uyumludur [12].



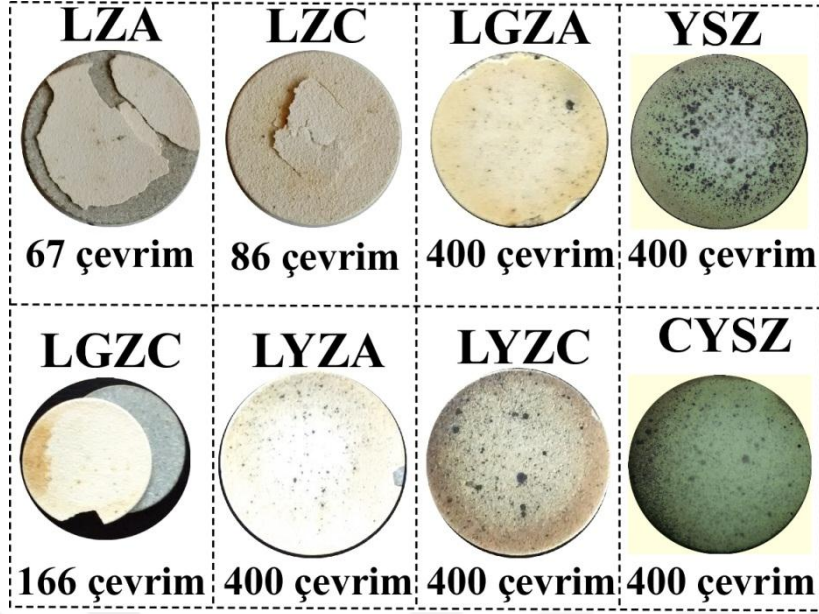
Şekil 5.11 : Kaplamaların termal iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi.

Bunun haricinde porozite ve splatlar arası çatlakların dağılımı da termal iletkenlik değerleri üzerinde önemli derecede etkilidir. Porozite dağılımının ve splatlar arası çatlak dağılımının sık olması termal iletkenlik değerinin düşmesine sebep olmuştur.

Çünkü porozite ve splatlar arası çatlaklar içerisinde kalan hava çok düşük termal iletkenliğe sahiptir [44-46]. Ayrıca porozite ve splatlararası çatlaklar temel ısı iletim mekanizması olan fonon iletimini engelleyici etmenlerdir [82].

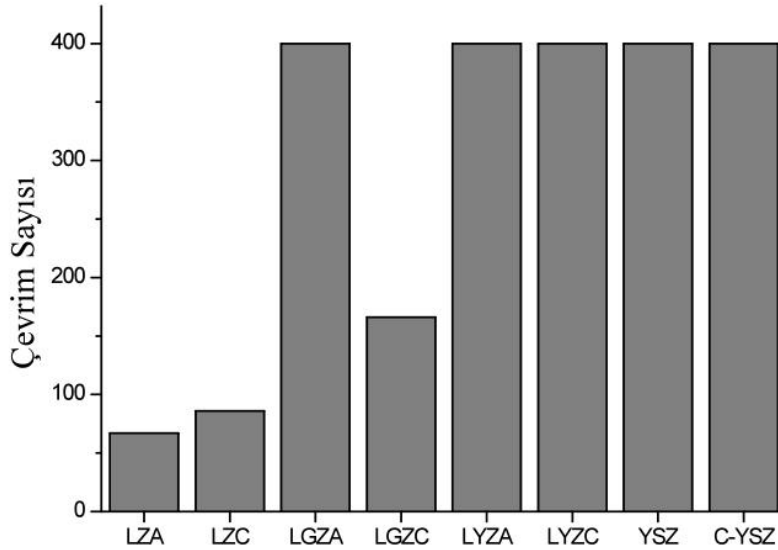
## 5.2 Termal Çevrim Testleri ve Karakterizasyonu

Inconel 718 süperalaşım altlık numuneler üzerine üretilen termal bariyer kaplamalar termal çevrim testlerine tabii tutulmuş ve termal çevrim ömürleri belirlenmiştir. Şekil 5.12'de termal bariyer kaplama numunelerinin termal çevrim ömürleri ve termal çevrim testleri sonrası yüzey fotoğrafları görülmektedir. YSZ, CYSZ, LYZA, LYZC ve LGZA kaplamalar 400 çevrim sonunda hiç hasar görmemiştir. LZA ve LZC kaplamalar ise 67 ve 86 çevrim ile en düşük termal çevrim ömrüne sahiptir. LZA üst seramik katman ile bağ katman arasından %75 oranında ayrılarak hasar görmüştür. LZC kaplama ise sadece üst katman orta bölgeden %50 oranında bağ katmandan ayrılmıştır. LGZC ise 166 çevrim sonunda üst katman ile bağ katman arasından tamamen ayrılmıştır. Daha önce yapılan çalışmalar incelendiğinde LZ'ın metalik malzemelere göre daha düşük termal genleşme katsayısına sahip olmasının termal çevrim ömrünü oldukça düşürdüğü, Gd, Yb, Nd, Dy gibi elementlerle molar olarak modifiye edilmiş LZ esaslı seramiklerin termal genleşme katsayılarının yükseldiği ve amorf toz ile üretilen LZ kaplamaların kristallin tozlar ile üretilen kaplamalara göre daha yüksek termal genleşme katsayısına sahip olduğu belirlenmiştir [4]. Ayrıca Xueqiang Cao tarafından 2004 yılında yayınlanan doktora çalışmasında saf  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  kaplamaların termal çevrim performanslarının YSZ'ya nazaran kötü olduğu ve bu durumun sebebinin metalik malzemelere göre düşük termal genleşme katsayısı ve YSZ'ya göre zayıf kırılma tokluğu olarak rapor edilmiştir. Buna ek olarak Cao çalışmasında La iyonlarının bulunduğu noktaların nadir toprak elementleri ile modifiye edilmesi ile termal genleşme katsayısının arttırılabileceği ve böylece bu kaplamaların termal çevrim ömürlerinin artabileceğinden bahsetmektedir [50,87]. Bu bilgiler ışığında kaplamaların termal çevrim ömürleri incelendiğinde daha önceki çalışmalarla ortaya konulan teori ile uyumlu olduğu görülmektedir. Termal çevrim sonrası kaplamaların hasar sebeplerini incelemek amacıyla mikropisal değişimler ve faz yapısı incelenmiştir.



**Şekil 5.12 :** Termal çevrim testleri sonrası numune yüzey fotoğrafları.

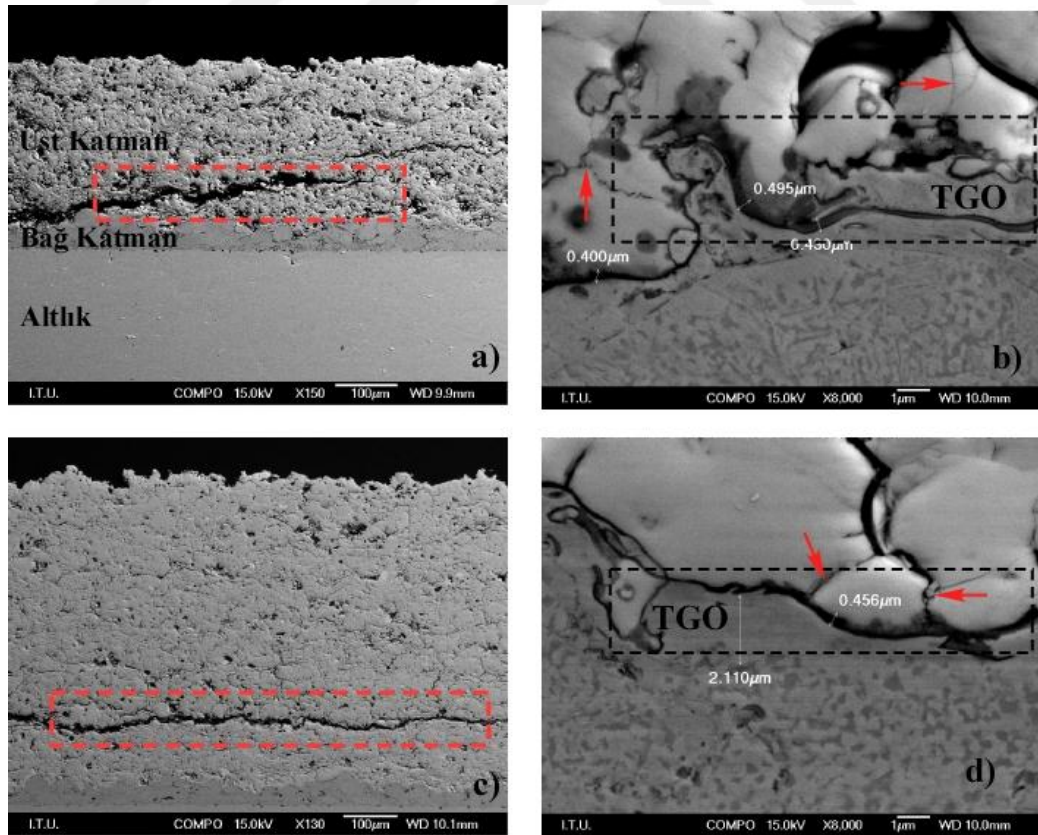
Günümüzde termal bariyer kaplama malzemesi olarak kullanılan YSZ ve CYSZ için yapılan termal çevrim testlerinde ise her iki kaplama da 400 çevrim sonunda hasara uğramamıştır. LZ esaslı kaplamalar YSZ ve CYSZ kaplamalara nazaran çok kötü termal çevrim ömrü gösterirken, kristallin toz ile üretilen Gd modifiyeli ve Yb ile modifiye edilmiş LGZC, LYZA,LYZC kaplamaların termal çevrim ömürleri YSZ ve CYSZ esaslı kaplamalara yaklaşmıştır.



**Şekil 5.13 :** Kaplamaların termal çevrim ömürleri.

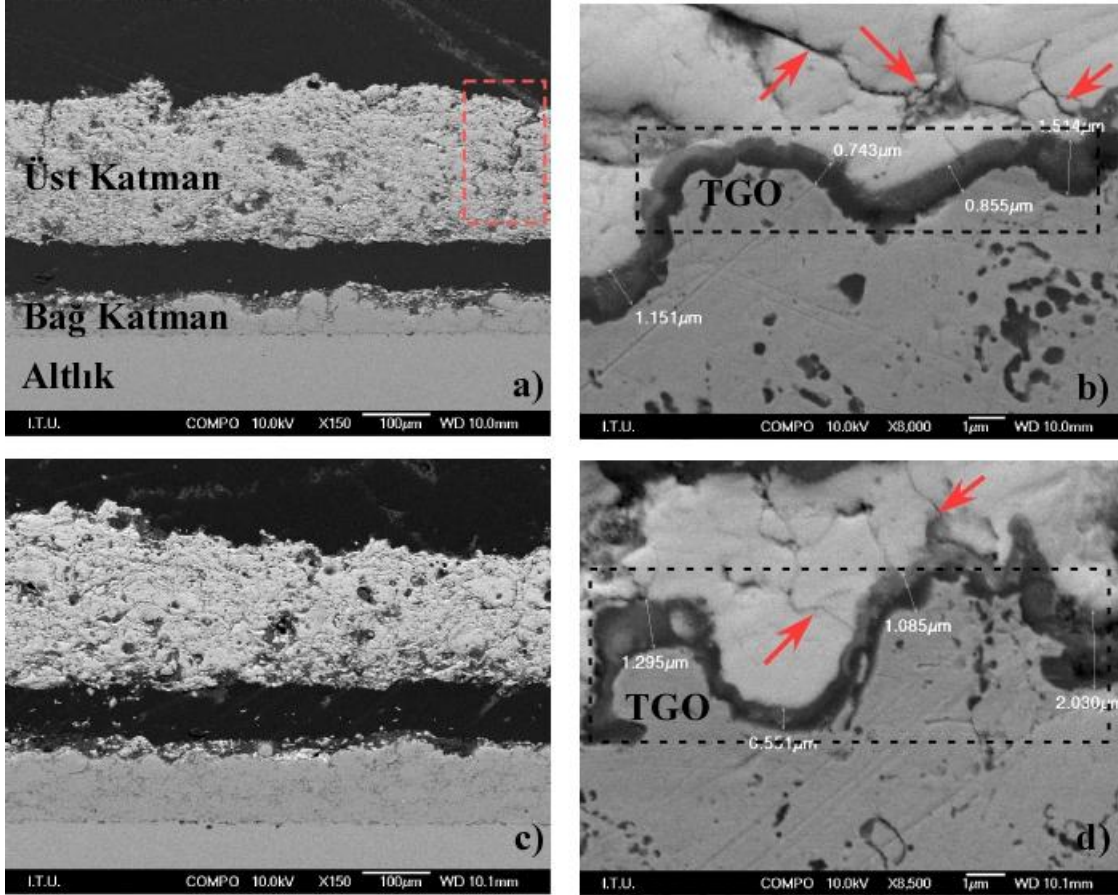
### 5.2.1 Termal çevrim sonrası mikroyapı analizi

Termal çevrim testleri sonrasında metalografik olarak hazırlanan kaplama numunelerinden kesit SEM görüntüleri alınmış ve kaplamaların mikroyapısında meydana gelen değişimler incelenmiştir. Şekil 5.14'de termal çevrim testleri sonrasında YSZ ve CYSZ esaslı kaplamalara ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir. YSZ ve CYSZ esaslı kaplamalarda 400 çevrim sonunda üst katmanda herhangi bir hasar gözlemlenmemiştir. Fakat kesit mikroyapıları incelendiğinde bağ katman ile seramik üst katman arasında başlayıp, seramik üst katman içerisinde ilerleyen geniş çatlakların varlığı görülmüştür. Bağ katman ile seramik üst katman geçiş bölgeleri incelendiğinde ise ısı etkisi ile büyüyen oksit tabakası (TGO) oluşumu net şekilde görülmüştür. TGO tabakası yüksek sıcaklıklarda bağ katmanın oksidasyonu sonucu meydana gelmektedir ve  $Al_2O_3$  esaslı bir tabakadır. Yüksek sıcaklıklarda kaplama içerisinden bağ katmana doğru difüze olan oksijen bağ katman yapısında bulunan Al ile reaksiyona girer ve bağ katman ile seramik üst katman arasında TGO tabakasını oluşturur. Bu tabaka zamana ve sıcaklığa bağlı olarak kalınlaşır ve kaplamaların hasara uğramasında oldukça etkilidir.



Şekil 5.14 : Termal çevrim testleri sonrası YSZ(a,b) ve CYSZ(c,d) kaplamalara ait kesit mikroyapısı.

Şekil 5.15'te termal çevrim testleri sonrası LZ kaplamalara ait mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Elde edilen mikroyapılar kaplamaların başlangıç mikroyapıları ile karşılaştırıldığında kaplamaların bağ katman ile seramik üst katman arasından ayrıldığı ve sinterlenme etkisi ile yapıdaki porozite ve splatlar arası çatlak oranının azaldığı görülmektedir.

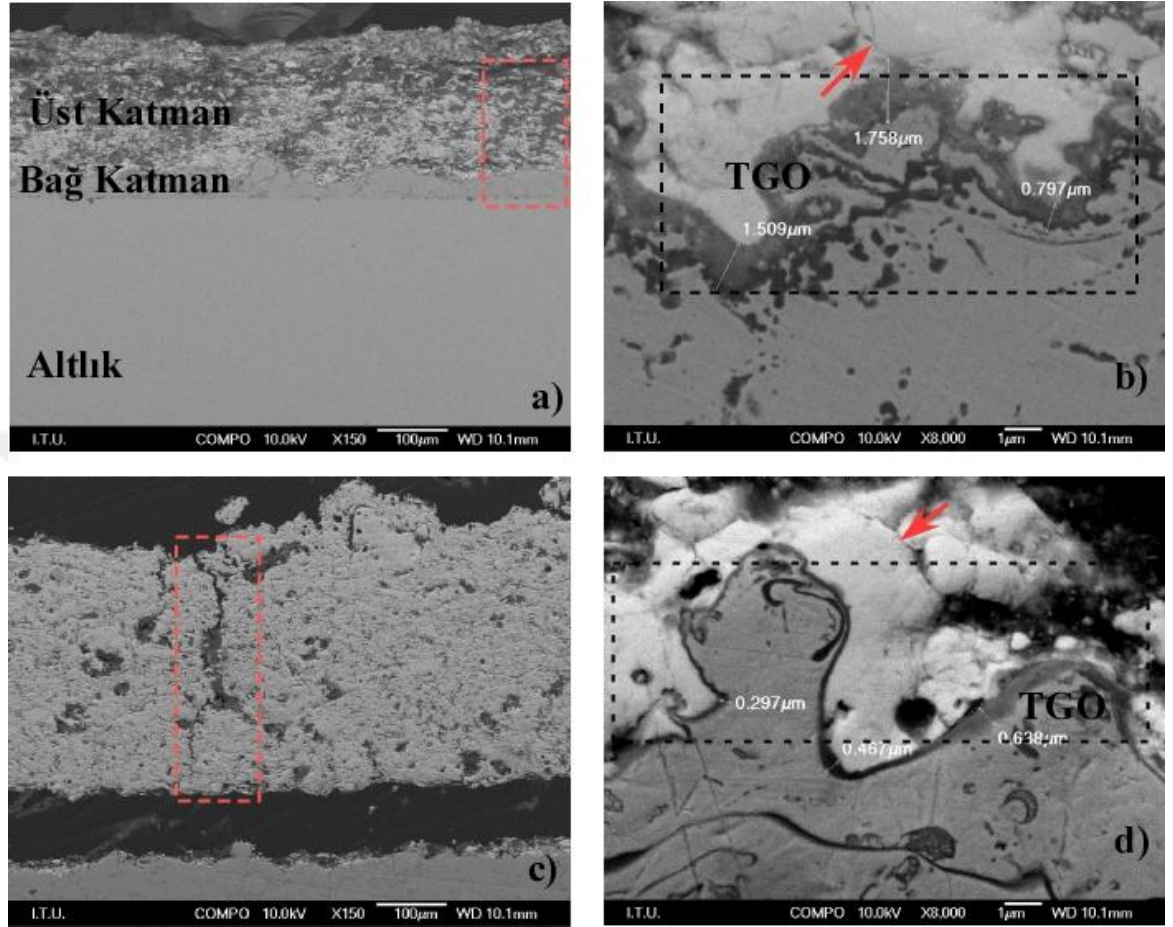


**Şekil 5.15 :** Termal çevrim testleri sonrası LZA(a,b) ve LZC(c,d) kaplamalara ait kesit mikroyapısı.

Hasar mekanizmasının daha detaylı anlaşılabilmesi için kaplamaların ayrılma bölgelerinden alınan mikroyapı görüntülerinde ise sürekli bir termal olarak gelişen oksit tabakası (TGO) varlığı dikkat çekmektedir. Bağ katman ile seramik üst katman arasında oluşan TGO tabakasının oluşumu ve termal genleşme katsayısı uyumsuzluğu bu bölgelerde gerilim konsantrasyonu oluşturmuş ve seramik üst katmanda kılcal çatlakların oluşmasına sebebiyet vermiştir.

Şekil 5.16'da LGZ kaplamalara ait termal çevrim testleri sonrası alınan mikroyapı görüntüleri görülmektedir. LGZA kaplamasının 400 çevrim sonrasında herhangi bir hasar oluşmadığı fakat başlangıç mikroyapısına göre büyük değişimler meydana

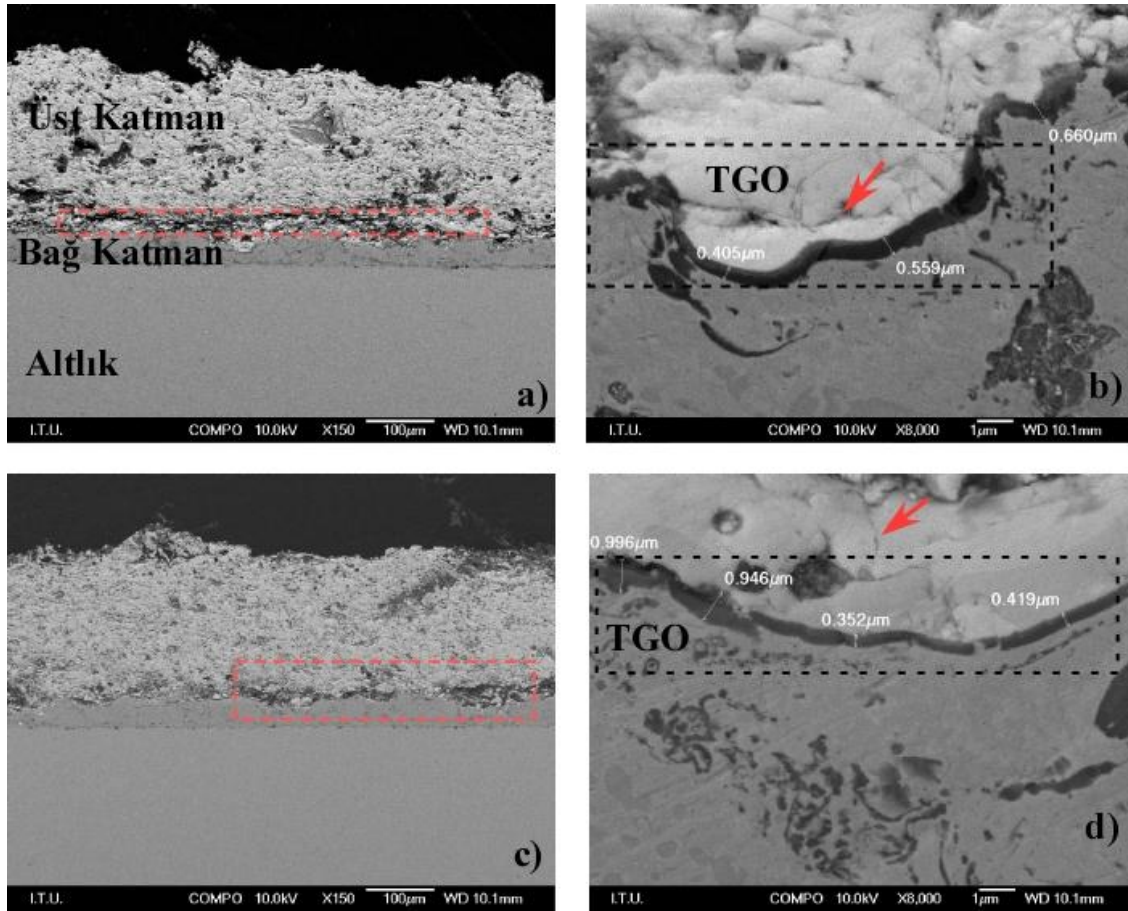
geldiği görülmektedir. LGZC termal bariyer kaplamanın ise seramik üst katman ile bağ katman arasından ayrıldığı ve seramik üst katmanda kaplama içlerinden yüzeye doğru çatlakların oluştuğu tesbit edilmiştir.



**Şekil 5.16 :** Termal çevrim testleri sonrası LGZA(a,b) ve LGZC(c,d) kaplamalara ait kesit mikroyapısı.

Bağ katman ve üst katman arası incelendiğinde termal olarak gelişen oksit tabakası varlığı ve yapısı Şekil 5.16 b ve d’de görülmektedir. LGZA kaplamada TGO yapısının oluşumunun çok daha dağınık olduğu, LGZC de ise TGO tabakasının sürekli ve düzenli dağılmış olduğu görülmektedir. Ayrıca bağ katman ile üst katman birleşme bölgelerinde her iki kaplama içinde kılcal çatlak oluşumu söz konusudur.

Şekil 5.17’de termal çevrim testleri sonrası LYZ kaplamalara ait kesit mikroyapı görüntüleri verilmiştir. Kaplama mikroyapıları incelendiğinde iki tip kaplama içinde sinterlenme etkisi ile mikroyapıda büyük değişimler meydana gelmiş ve porozite ve splatlar arası çatlak yoğunluğu azalmıştır. Ayrıca bağ katman ile üst katman yapışma bölgelerinin bir kısmında ayrılmalar olduğu görülmektedir.



**Şekil 5.17** : Termal çevrim testleri sonrası LYZA(a,b) ve LYZC(c,d) kaplamalara ait kesit mikroyapısı.

Her iki kaplama için termal olarak gelişen oksit tabakası bölgeleri incelendiğinde ise seramik üst katmanda kılcal çatlakların varlığı tesbit edilmiştir.

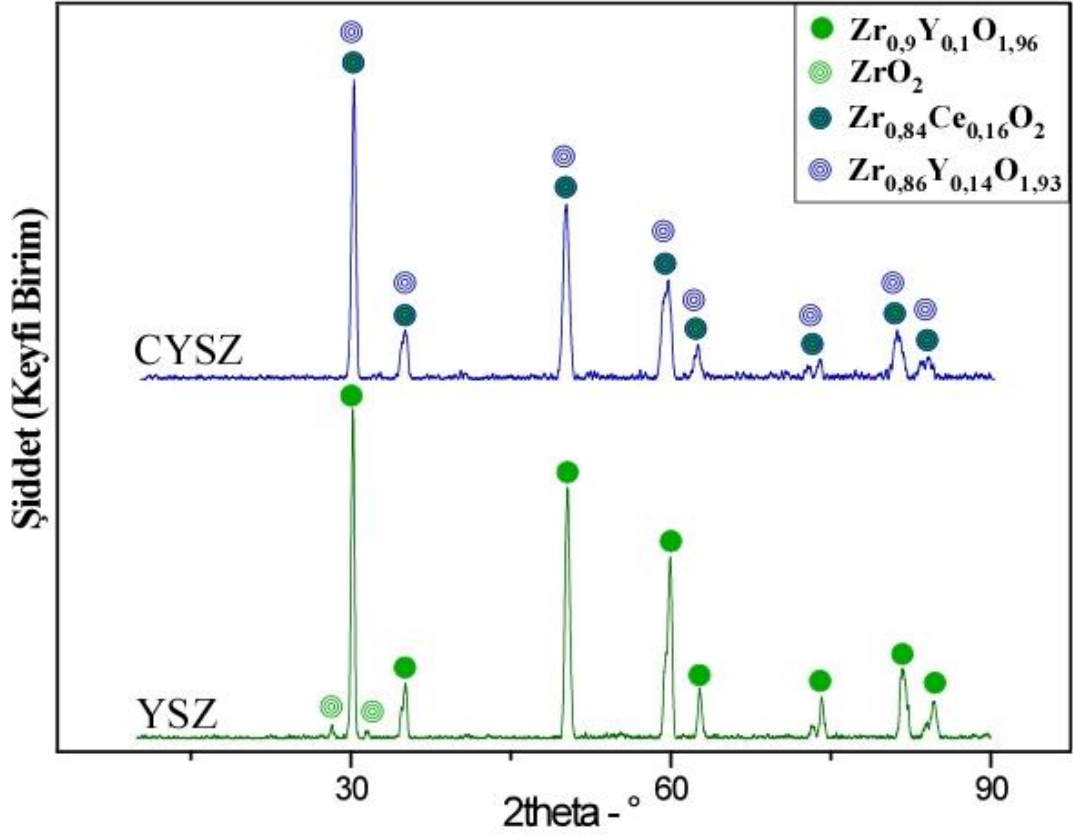
Termal çevrim testleri sonrası termal bariyer kaplamalardaki mikroyapısal değişimler değerlendirildiğinde sinterlenme etkisi ile poroziteli ve splatlararası çatlak dağılımının azaldığı, seramik üst katman ile bağ katman arasında termal olarak büyüyen bir oksit tabakasının(TGO) oluştuğu, TGO oluşumunun ve termal genişleme katsayısı uyumsuzluklarının üst katmanda kılcal çatlakların meydana gelmesine sebep olduğu, oluşan kılcal çatlakların kaplama içerisinde ilerleyerek kaplamaların bağ katman-üst katman arasından ayrılmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır. Daha önce termal bariyer kaplamaların termal çevrim performansları ile ilgili yapılan birçok çalışma bu durumu desteklemektedir [29,34,47-52,86-89,91].

### 5.2.2 Termal çevrim sonrası faz analizi

Termal çevrim testleri sonrasında kaplamaların hasara uğramasında faz dönüşümlerinin etkili olup olmadığını anlamak amacıyla seramik üst katman



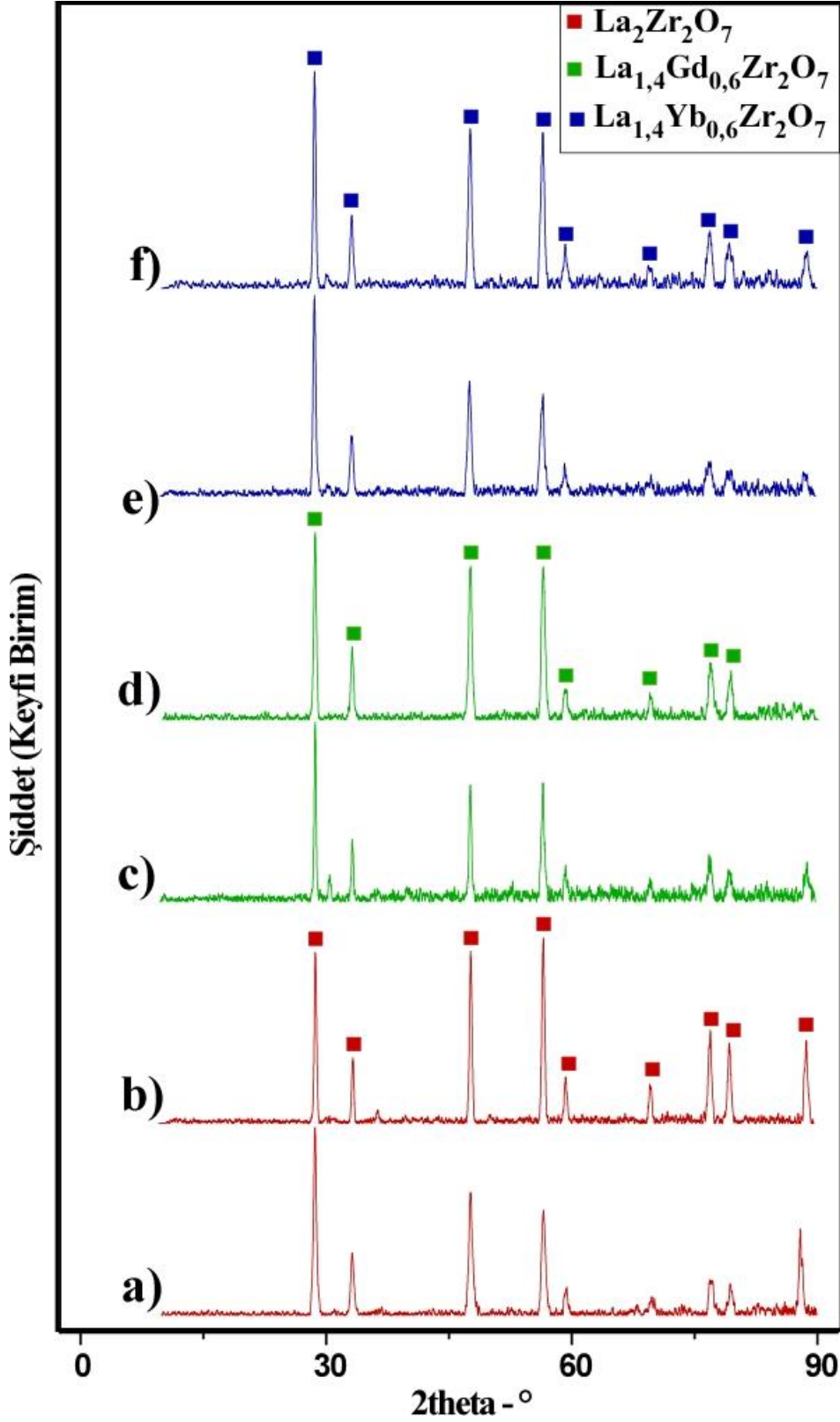
kaplamalara XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 5.18’de YSZ ve CYSZ esaslı kaplamalardan termal çevrim sonrasında elde edilen XRD grafikleri görülmektedir.



Şekil 5.18 : Termal çevrim testleri sonrasında YSZ ve CYSZ kaplamalara ait XRD grafikleri.

YSZ’ya ait olan XRD grafiği incelendiğinde termal çevrim deneyleri sonrasında yapıda tetragonal  $Zr_{0,9}Y_{0,1}O_{1,96}$  (JCPDS kart no: 010-086-1241) ve monoklinik  $ZrO_2$  (JCPDS kart no: 010-086-1450) fazlarının bulunduğu görülmüştür. Termal çevrim testleri sonrasında yapıda bulunan monoklinik fazın miktarında artış gözlenmiştir. Bu durum kaplamalarda %3-5 hacim genişmesi meydana getirmekte ve kaplamaların kullanım ömrünü azaltmaktadır [29,34]. CYSZ esaslı kaplama ise termal çevrim testleri sonrasında faz stabilitesini korumuş ve yapısında herhangi bir faz dönüşümü meydana gelmemiştir.

Şekil 5.19’da termal çevrim testleri sonrasında Lantan Zirkonat esaslı termal bariyer kaplama numunlerinden elde edilen XRD analizleri verilmiştir.



Şekil 5.19 : Termal çevrim testleri sonrasında kaplamalara ait XRD analizleri, a)LZA, b)LZC, c)LGZA, d)LGZC, e)LYZA, f)LYZC.

Elde edilen XRD analizleri kaplamaların başlangıç XRD kırınım desenleri ile karşılaştırıldığında termal çevrim sonrasında herhangi bir faz dönüşümünün meydana

gelmediği fakat pik yüksekliklerinin arttığı görülmüştür. Faz yapısı üretilen kaplamalarda olduğu gibi düzensiz florit yapıdır.

Pik yüksekliklerinin artmasının sebebi termal çevrim testleri boyunca kaplama yapısında bulunan mikrokristallerin gelişme göstermesi, kaplama içerisine kalan ergimemiş amorf partiküllerin kristalline hale geçmesi ve tane boyutundaki değişimler sebep olmuştur [12,50].



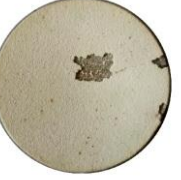

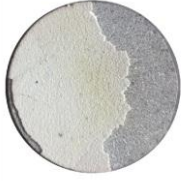









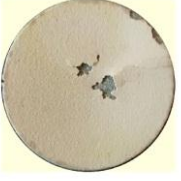

### 5.3 Termal Şok Testleri ve Karakterizasyonu

Paslanmaz çelik altlıklar üzerine üretilen termal bariyer kaplamalar termal şok testlerine tabii tutulmuş ve termal şok ömürleri belirlenmiştir. Termal şok testleri sonrasında termal bariyer kaplamaların mikroyapı ve faz analizleri yapılarak hasar sebepleri anlaşılmasına çalışılmıştır. Lantan Zirkonat esaslı kaplamaların termal şok ömürleri incelendiğinde en uzun termal çevrim ömrüne Gd ile modifiye edilmiş olan LGZ kaplamaların sahip olduğu görülmüştür. LGZA 55 çevrim, LGZC ise 54 çevrim sonrasında Şekil 5.20’de görülen şekilde kaplamalar altlık malzemelerden ayrılmıştır.

Yb ile modifiye edilmiş LYZ kaplamaların termal çevrim ömürleri ise 42 ve 43 çevrim olarak belirlenmiştir. En düşük termal şok ömrüne ise 37 çevrim ile LZA kaplama sahiptir. Kaplamaların termal şok performanslarının karşılaştırılması amacıyla günümüzde endüstride termal bariyer kaplama malzemesi kullanılan YSZ ve CYSZ esaslı kaplamalar da termal şok testlerine tabii tutulmuş ve yaklaşık 70 çevrimde hasara uğramıştır. Bu durumda termal şok ömrü açısından YSZ ve CYSZ’ye göre üstün özellikler elde edilememiştir.

Zhan-Guo Liu ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada YSZ üzerine  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ve  $(\text{Sm}_{2/3}\text{Yb}_{1/3})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  bileşiminde kaplamalar üretilmiş ve 1250 °C’de termal şok ömürleri sırasıyla 52 ve 33 çevrim olarak bulunmuştur [90]. Nejati ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise YSZ ve CYSZ üzerine nano, mikro alumina kaplanmış çift katmanlı kaplamalar termal şok testlerine tabii tutulmuş ve termal şok ömürleri sırasıyla 30, 45 ve 60 çevrim olarak bulunmuştur [92]. Liang ve Ding tarafından yapılan bir çalışmada ise geleneksel YSZ ve nanoyapılı YSZ termal bariyer kaplamaların termal şok ömürleri karşılaştırılmış ve 1200 °C sıcaklıkta termal şok ömürleri sırasıyla 25 ve 45 çevrim olarak bulunmuştur [93]. Daha önce

yapılan çalışmalar bu çalışmada ulaşılan termal şok ömrü değerlerinin gerçekçi olduğunu göstermektedir.

LZA	LZC	LGZA	LGZC
			
33 Çevrim	40 Çevrim	45 Çevrim	43 Çevrim
			
37 Çevrim	48 Çevrim	55 Çevrim	54 Çevrim
LYZA	LYZC	YSZ	CYSZ
			
34 Çevrim	35 Çevrim	50 Çevrim	50 Çevrim
			
42 Çevrim	43 Çevrim	70 Çevrim	70 Çevrim

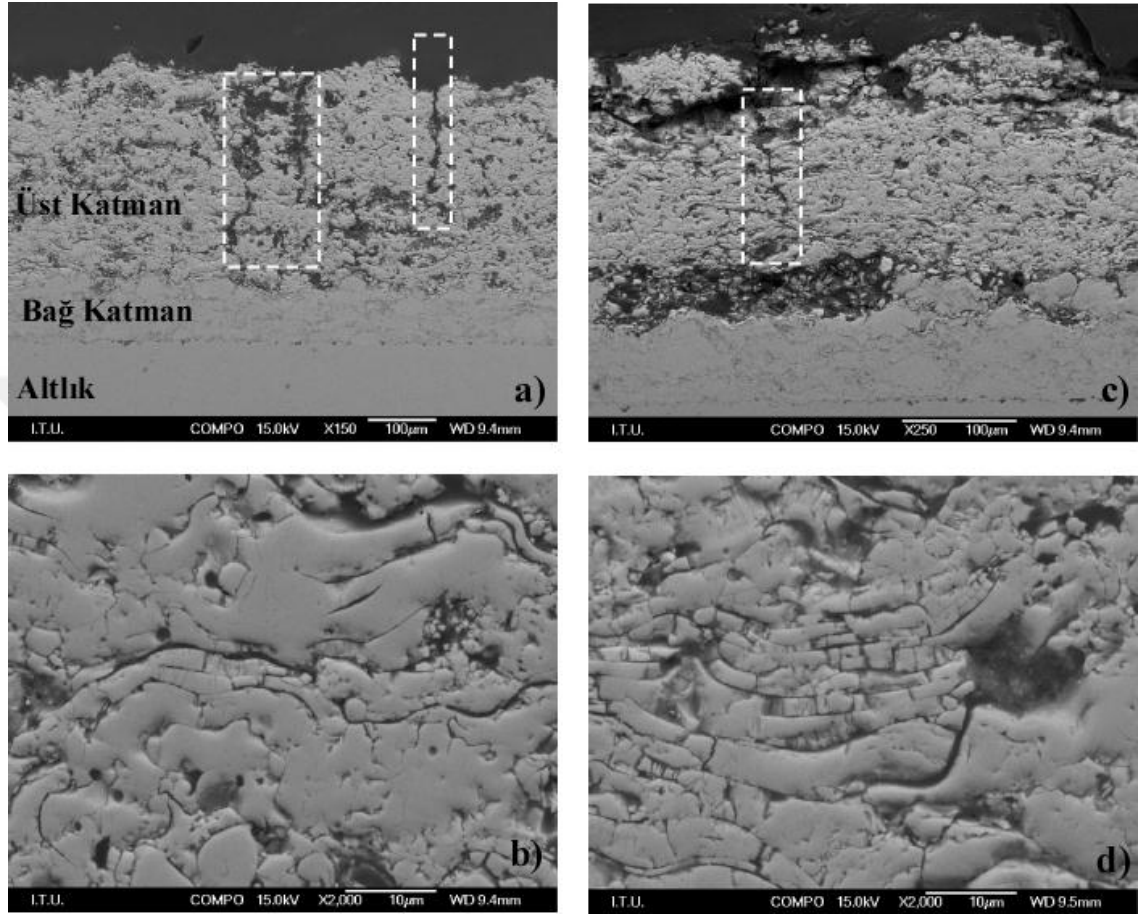
Şekil 5.20 : Termal şok testleri sonrasında kaplama yüzeyleri ve hasarlar.

### 5.3.1 Termal şok testleri sonrası mikroyapı analizi

Termal şok testleri sonrasında seramik üst katmanların altlık malzeme üzerinde kaldığı kısımlardan mikroyapı görüntüleri alınmış ve hasar sebepleri anlaşılmaya çalışılmıştır. Şekil 5.21'de termal şok testleri sonrasında YSZ ve CYSZ esaslı kaplamalardan elde edilmiş kesit SEM görüntüleri verilmiştir.

YSZ ve CYSZ esaslı kaplamalarda termal şok sonrasında üst katman mikroyapısında büyük değişimler meydana gelmiştir. Test esnasında hızlı ısınma sonucu ani genişleme ve hızlı soğuma sonucu ani büzülme etkisi ile oluşan gerilmeler sonucu üst katmanda dikine uzanan çatlaklar meydana gelmiştir. Yine bu gerilmeler etkisi ile CYSZ kaplamada üst katman bütünlüğünün bozulduğu anlaşılmış ve bağ katman ile

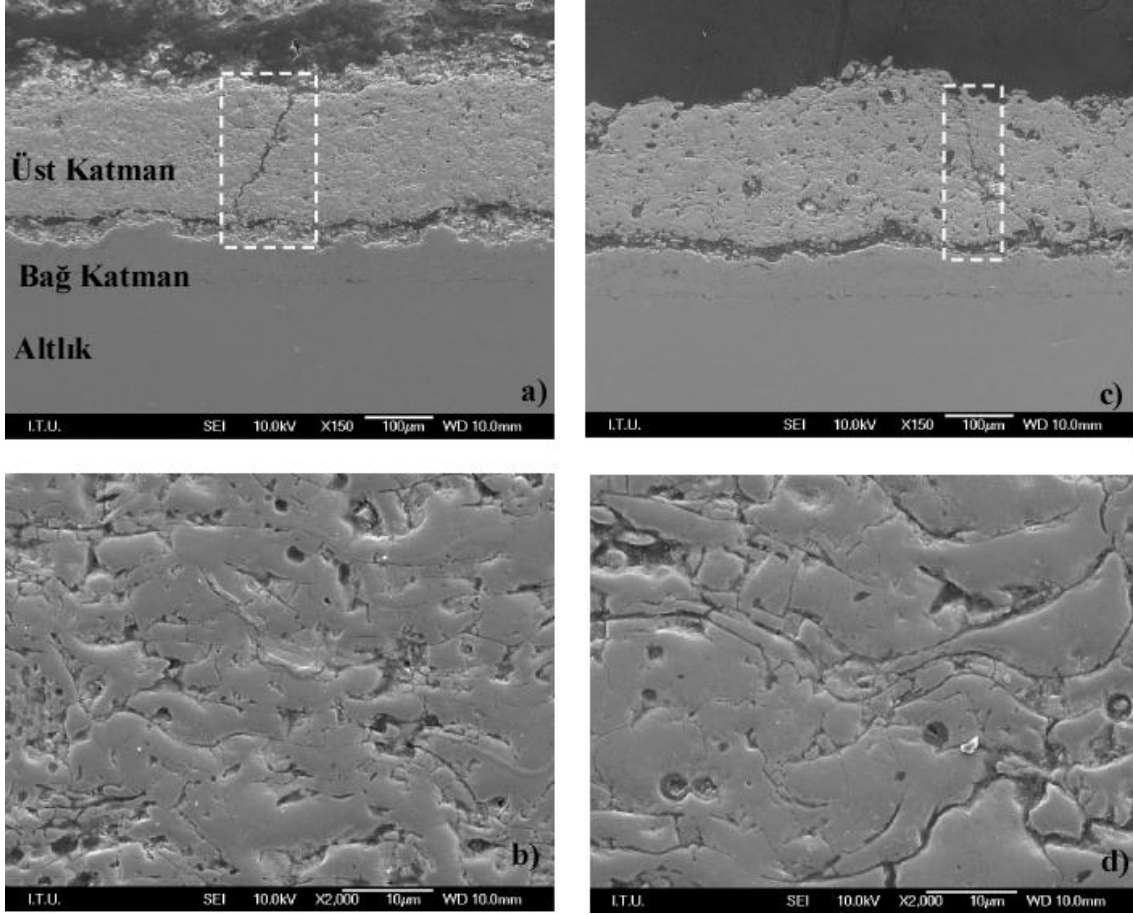
seramik üst katman aralığında ayrılmış ve bozulmuş bölgelerin varlığı tesbit edilmiştir. Seramik üst katmanlardan elde edilen detaylı SEM görüntülerinde ise yüksek sıcaklıkta sinterlenme etkisi ile yapıda bulunan küçük ve ince porozitelerin kaybolduğu ve yapıda dağılımlarının azaldığı anlaşılmıştır.



**Şekil 5.21 :** Termal şok testleri sonrası YSZ(a,b) ve CYSZ(c,d) kaplamaların kesit mikroyapıları.

Şekil 5.22’de LZA ve LZC kaplamalara ait kesit mikroyapı görüntüleri verilmiştir. LZA ve LZC kaplamalara ait kesit mikroyapıları incelendiğinde iki tip kaplamada da bağ katman ile seramik üst katman arasında ayrılmaların olduğu görülmektedir. Bunun haricinde üst katman kaplamalarda kesitte boyuna uzanan çatlaklar meydana geldiği görülmektedir. Termal şok testleri esnasında yüksek sıcaklık etkisi ile oluşan gerilmeler üst katman ile bağ katman arasında ayrılmalara sebep olmuş ve yine bu gerilmeler etkisi ile oluşan boyuna çatlakların üst katman boyunca ilerlemesi ve yüzeye ulaşması sonucu üst katman kaplamalarda kopmalar ve ayrılmalar meydana gelmiştir.

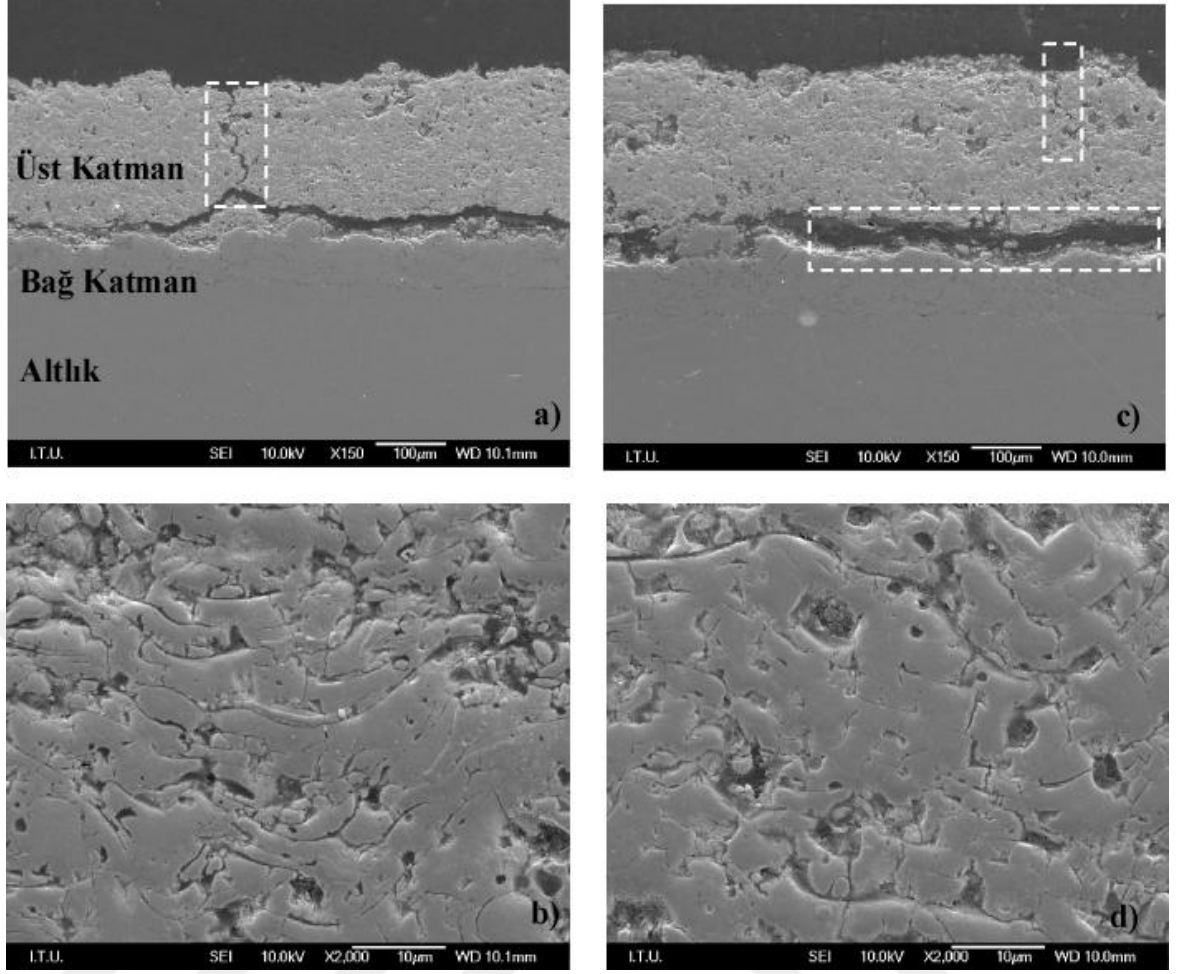
Şekil 5.22 b) ve d)'de görülen üst katmana ait detaylı mikroyapı resimlerinde ise seramik üst katman porozite yapısı ve splatlar arası boşlukların termal şok testleri sonrasında da mevcut olduğu, fakat sinterlenme etkisi ile yapıda bozulmaların meydana geldiği belirlenmiştir.



**Şekil 5.22 :** Termal şok testleri sonrası kaplama kesit mikroyapıları, a,b) LZA, c,d) LZC.

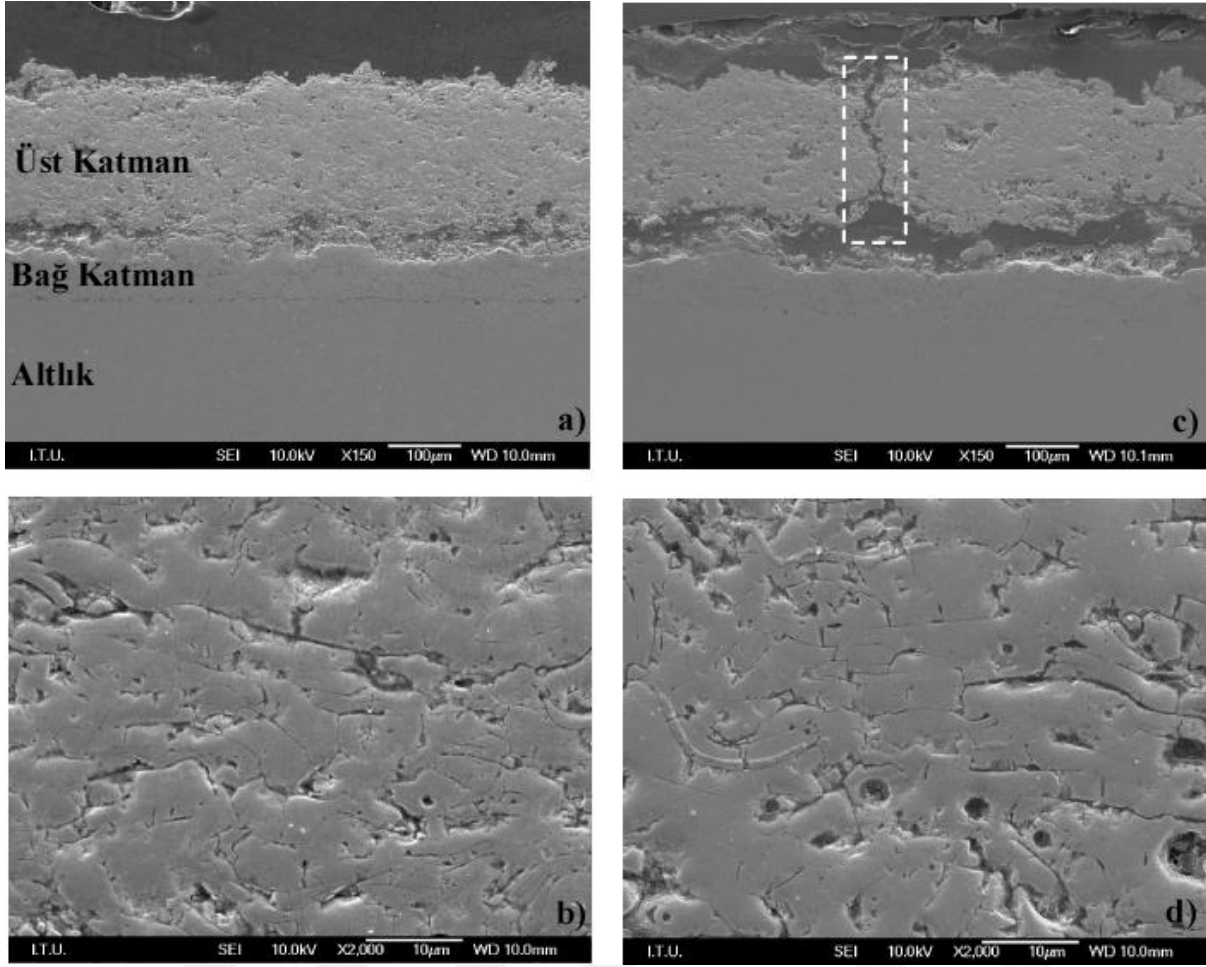
Porozite ve splatlararası boşlukların dağılımında ve boyutunda azalmalar meydana gelmiş, LZA' da sinterlenme etkisinin daha etkin olduğu görülmüştür.

Şekil 5.23 a) ve c)'de Gd ile modifiye edilmiş LGZ kaplamalara ait kesit mikroyapıları görülmektedir. Her iki tip kaplamalara ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde bağ katman ile üst katman arasında kaplamaların ayrılma bölgeleri görülmektedir. Ayrıca kaplama kesitinde boyuna çatlakların varlığı belirlenmiştir. Seramik üst katmanlardan alınan detaylı mikroyapı görüntüleri incelendiğinde ise üst katman kaplama mikroyapılarında sinterlenme etkisi ile meydana gelmiş olan değişimler mevcuttur. Şekil 5.23 b) ve d)'de görüldüğü gibi sinterlenme etkisi ile porozite ve splatlar arası boşlukların miktarı azalmıştır.



**Şekil 5.23** : Termal şok testleri sonrası kaplama kesit mikroyapıları, a,b) LGZA, c,d) LGZC.

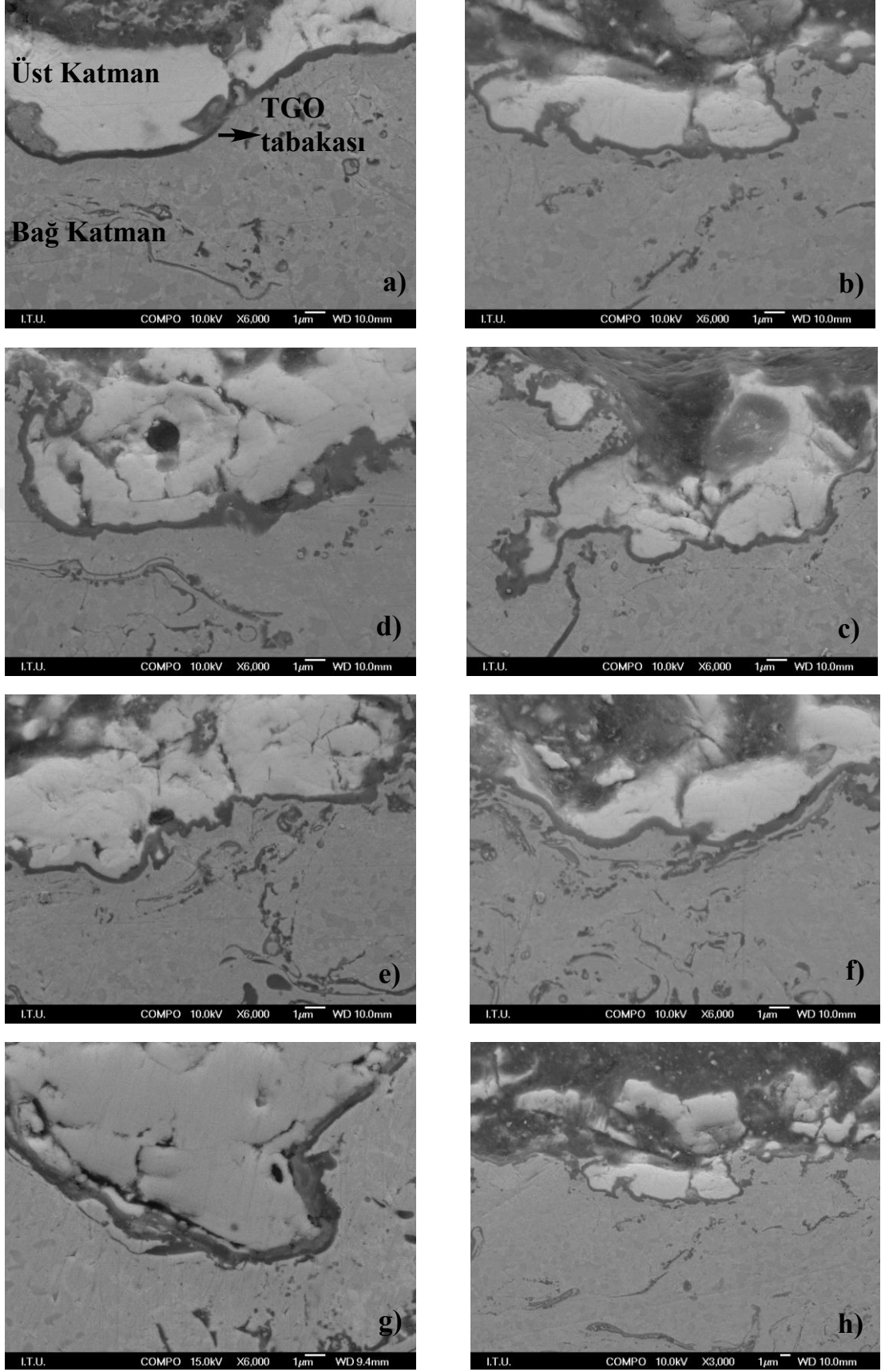
Şekil 5.24'te ise Yb bile modifiye edilmiş LYZ kaplamalardan elde edilen mikroyapı görüntüleri verilmiştir. LYZ kaplamalara ait mikroyapı görüntüleri incelendiğinde termal şok testleri sonrasında diğer kaplamalarda olduğu gibi bağ katman ile üst katman arasında boşlukların oluştuğu görülmektedir. Yine seramik üst katmanda ayrılmalara sebep olan dikey çatlakların varlığı görülmektedir. Dikey çatlaklar ani ısınma ve soğuma sonucu seramik üst katman kaplamaların ani genişmesi ve büzülmesi sonucu oluşan gerilmeler ve termal genişleme katsayısı uyumsuzlukları sonucu oluşan gerilemeler sonucu oluşmaktadır. Şekil 5.24 b) ve d)'de verilen resimlerde ise termal şok testleri sonrasında seramik üstkatman kaplamaların detaylı SEM resimleri verilmiştir. Seramik üst katman kaplamalarda sinterlenme etkisi ile yapıda değişimler meydana gelmiş, ince ve küçük splatlar arası çatlaklar ve porozitelerin varlığı ve dağılımı azalmıştır.



**Şekil 5.24 :** Termal şok testleri sonrası kaplama kesit mikroyapıları, a,b) LYZA, c,d) LYZC.

Şekil 5.25' de ise tüm kaplamalara ait bağ katman ile üst katman arasında oluşan termal olarak büyüyen oksit tabakası (TGO) yapısı görülmektedir. Üretilen ve termal şok testlerine tabii tutulan tüm kaplamalar için bağ katman ile seramik üst katman aralığında sürekli bir termal olarak büyüyen oksit tabakası (TGO) varlığı belirlenmiştir. Ayrıca termal çevrim testlerinde olduğu gibi TGO oluşumu ve termal genleşme katsayısı uyumsuzlukları sonucunda oluşan kılcal çatlakların seramik üst katmanda oluştuğu ve bu durumun kaplamaların hasar görmesinde büyük rol oynadığı belirlenmiştir.



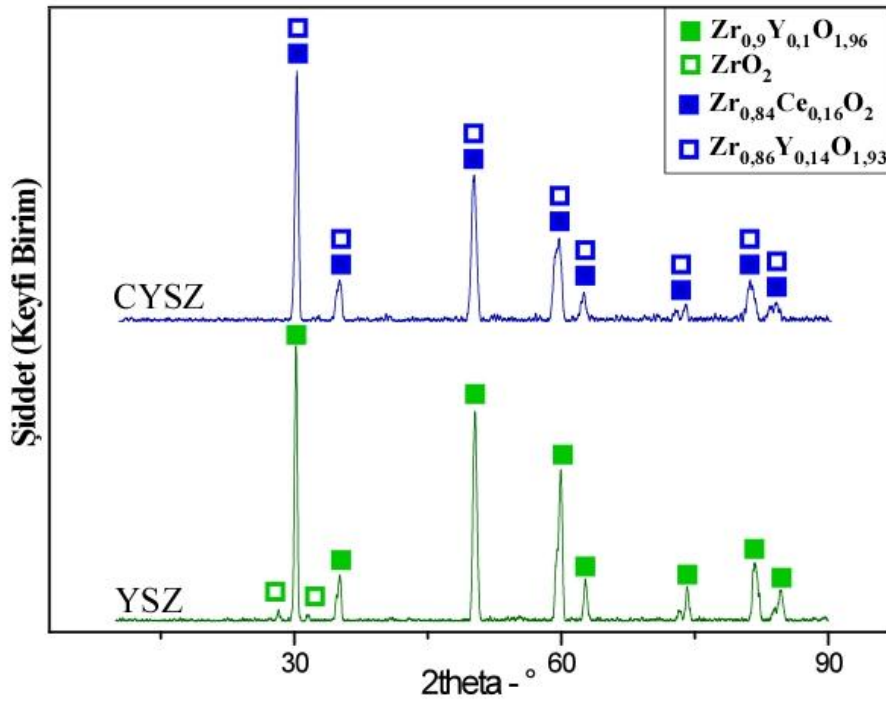


Şekil 5.25 : Termal bariyer kaplamalara ait TGO tabakası yapısı, a)LZA, b)LZC, c)LGZA, d)LGZC, e)LYZA, f)LYZC, g)YSZ, h)CYSZ.

Genel olarak termal şok testleri sonrasında elde kaplamalardan elde edilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde seramik üst katmanlar ile bağ katmanlar arasında boşluklar meydana geldiği, üst katman kaplamalarda ani ısınma ve soğuma sonucu dikey çatlakların oluştuğu, sinterlenme etkisi ile üst katman mikroyapısında değişimler meydana geldiği ve bağ katman ile üst katman arasında TGO tabakasının oluştuğu belirlenmiştir. Belirlenen bu etmenler kaplamaların hasara uğramasına sebep olmuştur [53-55,90-93].

### 5.3.2 Termal şok testleri sonrası faz analizi

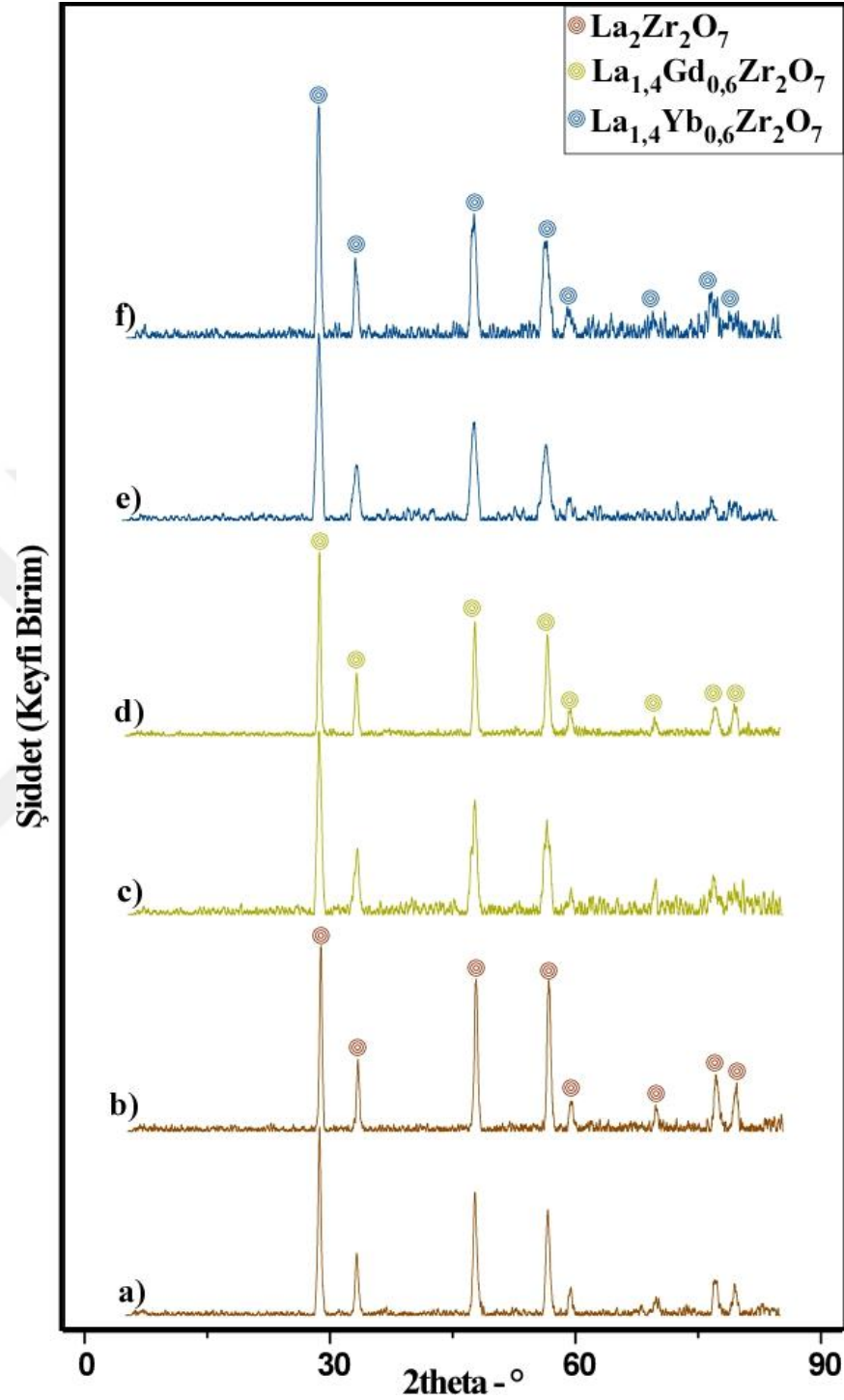
Şekil 5.26’da termal şok testleri sonrasında YSZ ve CYSZ esaslı termal bariyer kaplamalardan elde edilen XRD analizi sonuçları verilmiştir. Termal çevrim deneylerinde olduğu gibi termal şok testlerinde de CYSZ esaslı kaplama faz stabilitesini korumuş, fakat YSZ kaplamada monolinik faz miktarında artış olduğu görülmüştür.



Şekil 5.26 : Termal şok testleri sonrası YSZ ve CYSZ kaplamalara ait XRD grafikleri.

Şekil 5.27’de ise termal şok testleri sonrasında Lantan Zirkonat esaslı termal bariyer kaplamalardan elde edilen XRD grafikleri verilmiştir. Elde edilen XRD analizleri kaplamaların başlangıç XRD analizleri ile karşılaştırıldığında termal şok sonrasında

herhangi bir faz dönüşümünün meydana gelmediği fakat pik yüksekliklerinin arttığı görülmüştür. Faz yapısı başlangıçta olduğu gibi düzensiz florit yapıdır.



Şekil 5.27 : Termal şok testleri sonrasında kaplamalara ait XRD analizleri, a)LZA, b)LZC, c)LGZA, d)LGZC, e)LYZA, f)LYZC.

## 5.4 Lazer Işını ile Yüzey Modifikasyonu Karakterizasyonu

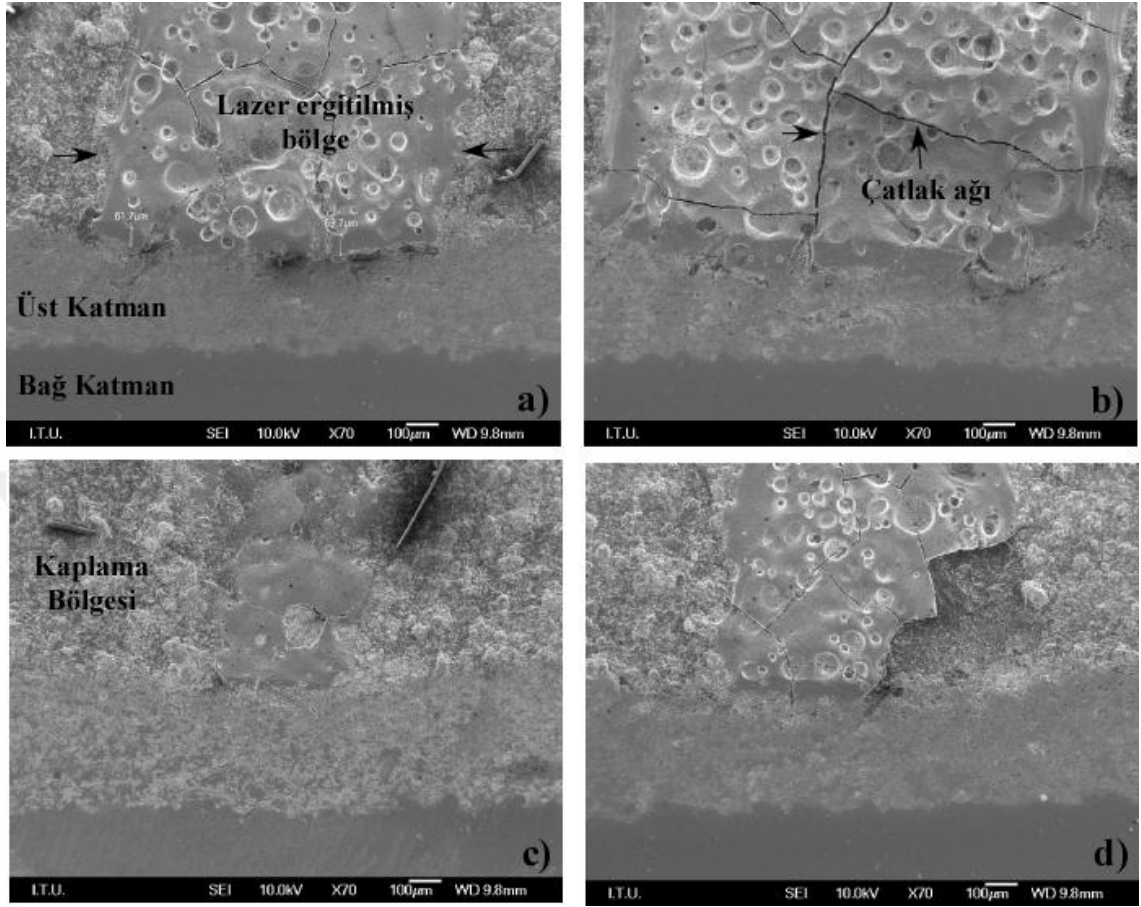
Termal bariyer kaplamaların seramik üst katman bileşenlerine yeteri enerjiye sahip bir lazer ışını gönderildiğinde üst katmanda meydana gelen ergime ve katılma olaylarından dolayı üst katman yüzey yapısında değişimler meydana gelmektedir. Bu değişimler kaplama malzemesinin fiziksel özelliklerine (ergime noktası v.b.) göre farklılık gösterebilmektedir. Ayrıca lazer işlem parametreleri de kaplama yapısında meydana gelen değişimler üzerinde oldukça etkilidir. Çizelge 4.5’de verilen farklı parametreler ile lazer yüzey modifikasyon işlemi yapılan LYZA ve LYZC kaplamalar üzerinde meydana gelen mikroyapısal değişimler SEM ile incelenmiştir. Ayrıca bu bölgelerin intersept metodu ile tane boyutu analizi yapılmış ve mikrosertlikleri ölçülmüştür.

### 5.4.1 Mikroyapısal Değişimlerin İncelenmesi

Şekil 5.28’de LYZA kaplama için 4 farklı parametre ile üretilen lazer ergitilmiş çizgilere ait SEM görüntüleri verilmiştir. Uygulanan tüm lazer işlem parametrelerinde seramik üst katmanda çatlak ağı bulunan yoğun bir tabaka elde edilmiştir. Yeniden ergitilerek oluşturulmuş bu yoğun tabakalar ile kaplama arasında herhangi bir ayrılma ve bozulma gözlemlenmemiştir. Fakat L3 (lazer gücü:75W, tarama hızı:150 mm/sn) lazer modifikasyon parametreleri hariç yüzeyde krater görünümünde çukurlar oluştuğu belirlenmiştir. Krater görünümündeki bu çukurluklar seramik üst katman kaplamaya yüksek enerji girdisi sebebiyle oluşmaktadır. Termal bariyer kaplamaların yapısında bulunan kapalı poroziteler ve içerisinde bulunan gazlar lazer ile ergitme esnasında difüzyon ile biraraya gelerek yüzeye doğru hareket ederler ve yüzeyden kaplama yapısını terkederken hızlı katılma sebebiyle yüzeyde krater görünümünde çukurlar oluşmasına sebep olurlar [96,97].

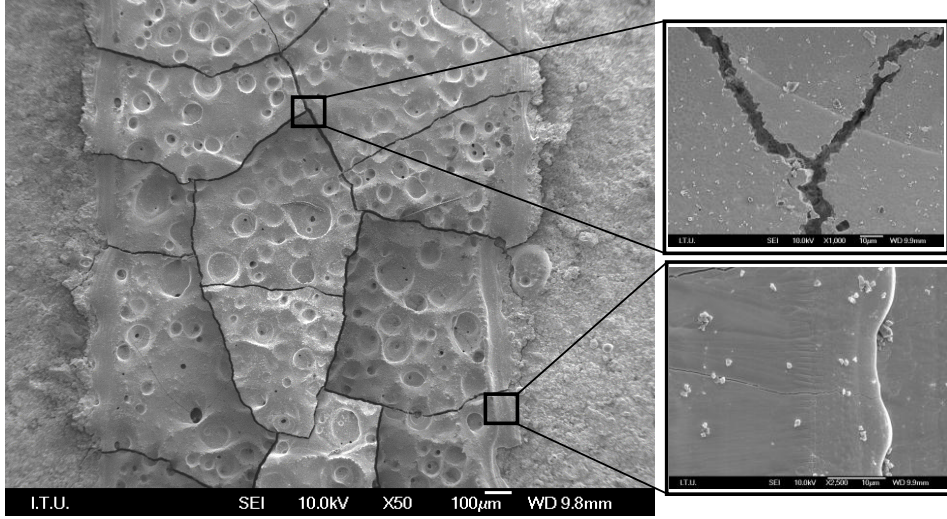
Lazer ışını ile üretilen çizgilerin genişlikleri karşılaştırıldığında ise L2 (Lazer gücü:100W, Tarama hızı:200 mm/sn) parametreleri ile üretilen çizginin en geniş, L3 parametreleri ile üretilen çizginin ise en dar ergimiş bölgeye sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca L2 parametreleri ile üretilen ergimiş bölge en derin ergime tabakasına ve en belirgin çatlak ağına sahiptir. 100W lazer gücü kullanılarak üretilen L1 ve L2 çizgileri karşılaştırıldığında tarama hızının 150 mm/sn’ den 200 mm/sn’ ye çıkarılması ergime derinliğini ve ergimiş bölge genişliğini arttırdığı anlaşılmaktadır. Ayrıca L1 ve L2 lazer parametreleri ile üretilen ergimiş bölgelerde modifikasyon

çizgileri boyunca geniş bir ısı tesiri altında kalmış bir bölgenin varlığı tespit edilmiştir.



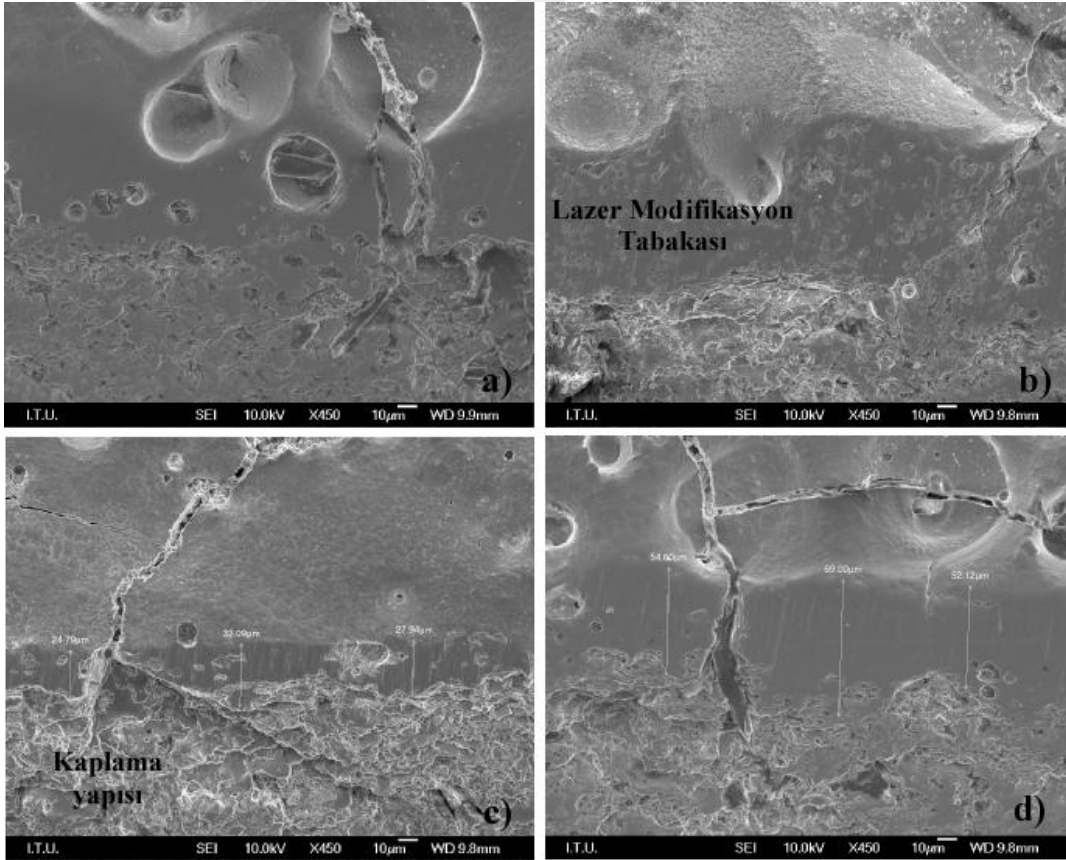
**Şekil 5.28** : LYZA kaplama için farklı Lazer parametreleri ile modifiye edilmiş çizgilerin mikroyapısı, a)L1, b)L2, c)L3, d)L4.

Şekil 5.29’de L1 parametreleri ile üretilen yüzeyde bulunan ısı tesiri altında kalan bölgelere ve çatlak yapısına ait mikroyapılar verilmiştir. Isı tesiri altında kalan yarı ertimiş bölgelerde tarama yönüne bağlı olarak uzanmış dar ve uzun taneler oluştuğu ve çatlak yapısının ise tane sınırlarından ilerleyerek kaplama yüzeyinde yayıldığı görülmektedir. Lazer ile modifiye edilmiş yüzeylerde bulunan bu çatlakların oluşumunda lazer ile yüzeyin ertitilmesi sonrasında hızlı soğuma ve kaplama üretimi sırasında yapıda kalan gerilmelerin lazer ile ertime sırasında yapıdan salınması etkili mekanizmalardır.



**Şekil 5.29** : L1 parametreleriyle üretilen lazer ergitilmiş bölgenin detaylı SEM görüntüsü.

L3 ve L4 parametreleri ile üretilen modifikasyon çizgilerinin mikroyapısı da bu durumu kanıtlamaktadır. Lazer gücünün 100 W'tan 75W'a düşürülmesi ise yüzeye ısı girdisini azaltmış ve ergimiş bölge genişliğinin ve ergime derinliğinin azalmasına sebep olmuştur.

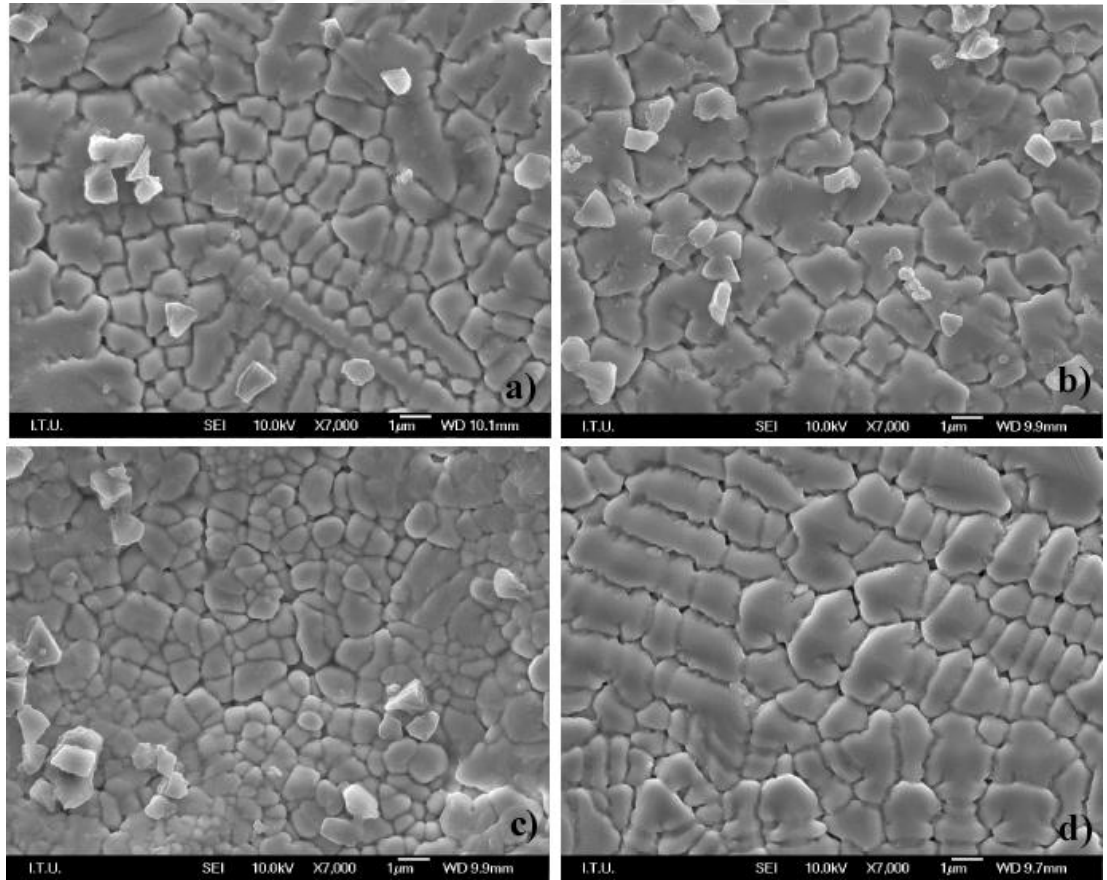


**Şekil 5.30** : LYZA kaplama için farklı Lazer parametreleri ile ergitilmiş bölgelerin detaylı mikroyapısı, a)L1, b)L2, c)L3, d)L4.

Şekil 5.30'da farklı parametreler ile üretilen modifikasyon bölgelerine ait detaylı SEM görüntüleri verilmiştir. L3 ve L4 parametreleri ile üretilen modifikasyon tabakasının yaklaşık 25-40 µm kalınlığında olduğu ve bu işlem için istenen 20-50 µm aralığında ergime derinliği şartını sağladığı görülmektedir. L1 ve L2 parametreleri ile üretilen modifikasyon tabakaları ise 50 µm'dan daha yüksek ergime derinliğine sahiptir.

Yapılan mikroyapısal karakterizasyon neticesinde LYZA esaslı kaplamaların lazer yüzey modifikasyonu için en uygun parametrelerin L3 parametreleri olduğu anlaşılmıştır.

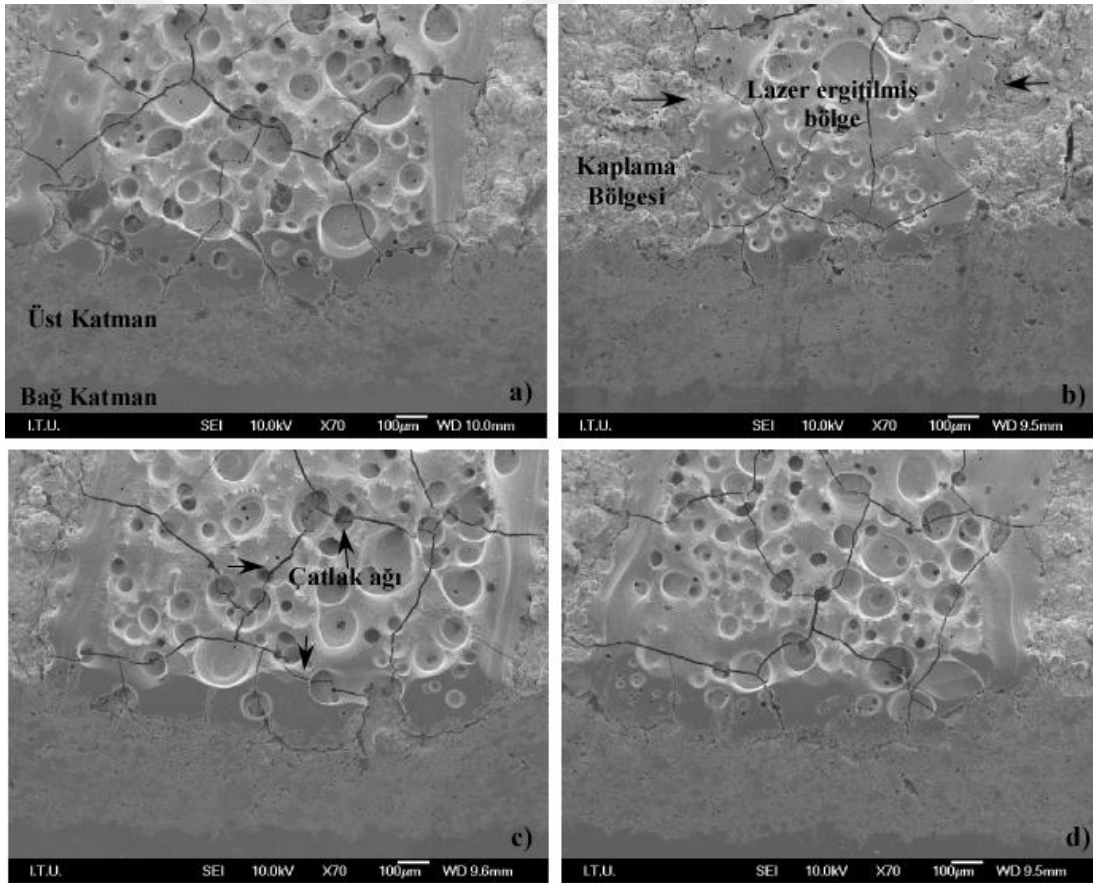
Şekil 5.31'de LYZA kaplamaya 4 farklı lazer parametresi ile uygulanan yüzey modifikasyonu sonucu elde edilen tane yapıları görüntüleri verilmiştir. L2 ve L3 parametreleri ile üretilen modifikasyon bölgelerinde tane yapısı homojen görünümde iken L1 ve L4 parametreleri ile üretilen modifikasyon bölgelerine enine uzanmış tanelerin varlığı dikkat çekmektedir.



**Şekil 5.31** : LYZA kaplama için farklı lazer parametreleri ile elde edilen tane yapısı, a)L1, b)L2, c)L3, d)L4.

Bu durumun sebebi daha önceki çalışmalarda lazer ile ergitme yönüne bağlı olarak farklı katılma hızlarının ortaya çıkması ve pürüzlü kaplama yüzeyinden yansıyan lazer ışını sebebiyle farklı enerji girdisi olarak rapor edilmiştir [96]. LYZA kaplamalar için en uygun lazer yüzey modifikasyon parametreleri olan L3 parametreleri ile uygulanan lazer yüzey modifikasyonu sonucu  $0,73\mu\text{m}\pm 0,08$  değeri ile en düşük tane boyutu elde edilmiştir. Diğer parametreler için hesaplanan tane boyutu değerleri ise L1 için  $1\mu\text{m}\pm 0,16$ , L2 için  $1,584\mu\text{m}\pm 0,2$  ve L4 için ise  $1,15\mu\text{m}\pm 0,27$  olarak hesaplanmıştır.

Şekil 5.32’de LYZC kaplamaların 4 farklı lazer işlem parametresi kullanılarak ergitilmesi sonucu elde edilen çizgilerin yüzey ve kesitlerine ait SEM görüntüleri verilmiştir.

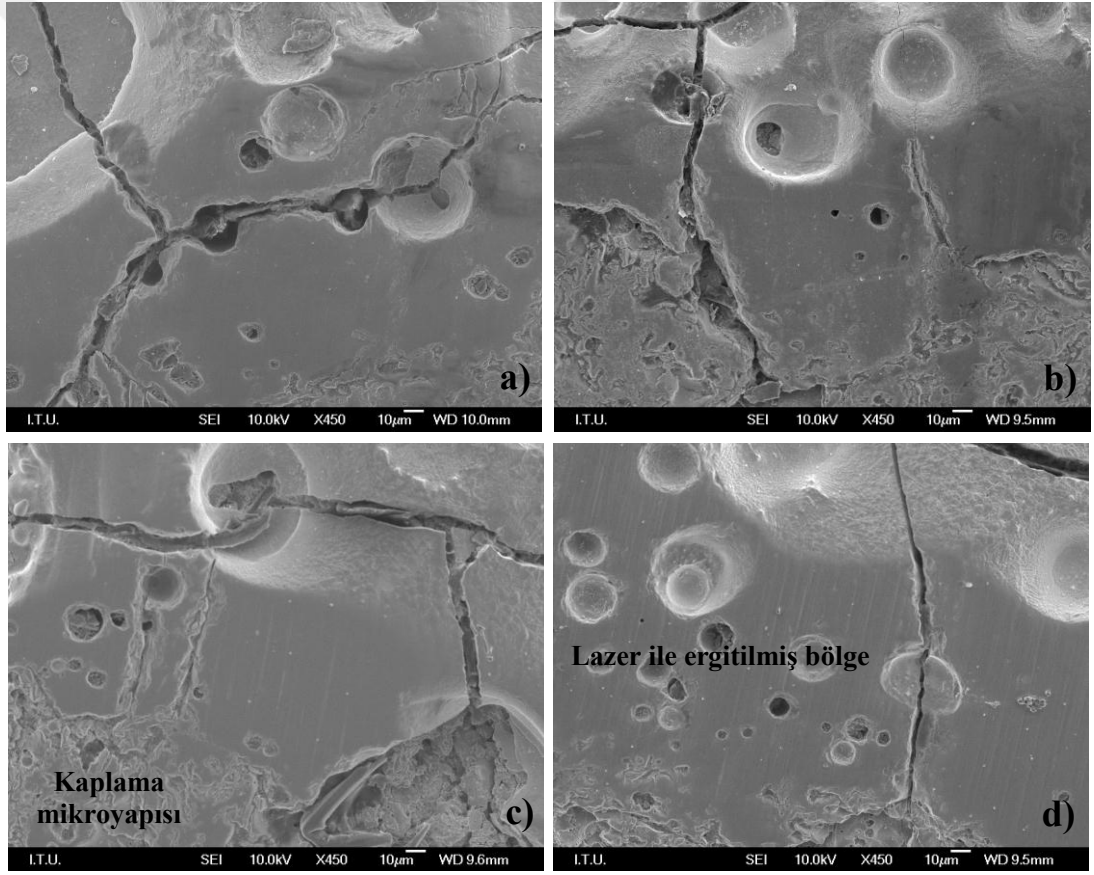


**Şekil 5.32 :** LYZC kaplama için farklı Lazer parametreleri ile modifiye edilmiş çizgilerin mikroyapısı, a)L1, b)L2, c)L3, d)L4.

Tüm lazer modifikasyon parametreleri ile taranan çizgilerin yüzeylerinde krater görünümü çukurlukların oluşumu görülmektedir. Bu çukurlukların oluşum mekanizması daha önce açıklanmıştır. Kaba taneli kristalin tozlar ile üretilen kaplamaların mikroyapısında ince amorf tozlarla üretilen kaplamalara nazaran



daha geniş porozite ve splatlar arası çatlak barındırması yüzeyde oluşan çukurlukların boyutunu ve miktarını arttırmıştır. Ayrıca kristalin tozlarla üretilen kaplamaların yüzey pürüzlülüğünün daha yüksek olması da bu durumun ortaya çıkmasında etkilidir. L2 (lazer gücü:100 W, tarama hızı:200 mm/sn) parametreleri ile üretilen modifikasyon yüzeyinin diğer yüzeylere nazaran daha az krater görümlü çukur ihtiva ettiği görülmektedir. Fakat en düşük ergime derinliği L2 parametreleri ile üretilen modifikasyon bölgesine aittir. L2 parametresi ile üretilen modifikasyon çizgisi hariç tüm bölgelerde ergitme çizgisi boyunca ısı tesiri altında yarı ergimmiş bölgeler mevcuttur. Çatlak ağı yapısı incelendiğinde ise tüm modifikasyon bölgelerinin düzenli çatlak ağına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 5.33'de lazer ergitilmiş bölgelere ait detaylı SEM görüntüleri verilmiştir.

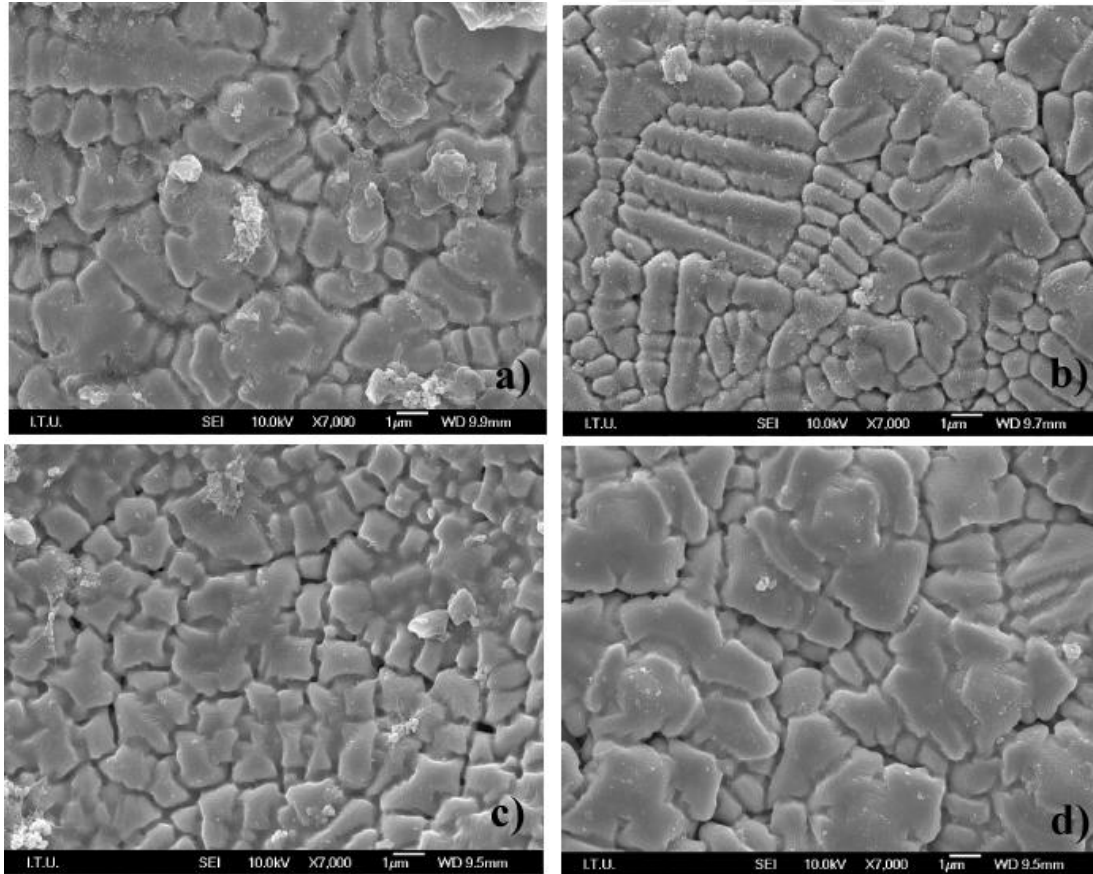


**Şekil 5.33 :** LYCZ kaplama için farklı Lazer parametreleri ile ergitilmiş bölgelerin detaylı mikroyapısı, a)L1, b)L2, c)L3, d)L4.

Şekil 5.33'de verilen lazer ile ergitilmiş bölgelere ait detaylı SEM görüntüleri incelendiğinde ergitilmiş bölge yapısında yuvarlak porozitlerin varlığı ve ergitilmiş bölge kesiti boyunca kaplama içlerine ilerleyen ve kaplama mikroyapısındaki poroziteler ile birleşen çatlak yapısı dikkat çekmektedir. Yapılan mikroyapısal

incelemeler neticesinde LYZC kaplamaların lazer yüzey modifikasyonunda kullanılan 4 farklı parametreden en uygun parametrenin L2 olduğu sonucuna varılmıştır. Fakat L2 parametreleri üzerinde değişiklik yapılarak yüzeyde oluşan çukurlukların yok edilmesi elzemdir.

Şekil 5.34’de LYZC kaplamaların 4 farklı lazer parametresi ile yüzey modifikasyonu sonucu elde edilen tane yapılarını gösteren SEM görüntüleri verilmiştir. L3 parametreleri ile elde edilen modifikasyon yüzeyi tane yapısı hariç, diğer parametreler ile üretilen yüzeylerin tane yapılarında homojen bir dağılımdan ve boyuttan söz etmek mümkün değildir. L2 parametreleri için elde edilen tane yapısı yönlendirilmiş ve heterojen dağılmış tanelerden oluşmaktadır ve tane boyutu  $1,4\pm 0,27$   $\mu\text{m}$  olarak hesaplanmıştır. L3 parametreleri ile üretilen modifikasyon yüzeyinin tane yapısı ise homojen dağılımlı olup tanelerin şekil ve boyutları birbirine oldukça yakındır. L3 parametreleri ile üretilen yüzey tane boyutu  $1,13\pm 0,07$   $\mu\text{m}$  olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 5.34 :** LYZC kaplama için farklı lazer parametreleri ile elde edilen tane yapısı, a)L1, b)L2, c)L3, d)L4.

L1 ve L4 parametreleri ile üretilen modifikasyon yüzeyi ise karmaşık boyutta tanelerin rastgele dağılımı sonucu oluşmaktadır ve tane boyutu L1 için  $1,594\pm 0,2$   $\mu\text{m}$ , L4 için ise  $1,8\pm 0,24$   $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Bu bilgiler ışığında en küçük tane boyutuna L3 en kaba tane boyutuna ise L4 lazer yüzey modifikasyon parametrelerinin sebebiyet verdiği anlaşılmaktadır.

#### 5.4.2 Mikrosertlik ölçüm sonuçları

Çizelge 5.3’de 4 farklı lazer parametresi kullanılarak üretilen modifikasyon bölgelerine ait sertlik değerleri verilmiştir. LYZA kaplama için elde edilen sertlik değerleri incelendiğinde tüm parametreler için artan tane boyutu ile sertlik değerinin düştüğü sonucuna varılmıştır. En küçük tane boyutuna sahip olan L3 parametreleri ile üretilen lazer modifikasyon bölgesinin en yüksek sertlik değerine sahip olduğu görülmektedir. Tane sınırlarının dislokasyonların ilerlemesine engel teşkil eden etmenler olduğu bilinmektedir. Tane boyutundaki azalma yapıda bulunan toplam tane sınırı alanının artmasına sebep olacaktır ve bu tane sınırları indentasyon sırasında meydana gelebilecek dislokasyonların ilerlemesini engelleyecektir [98].

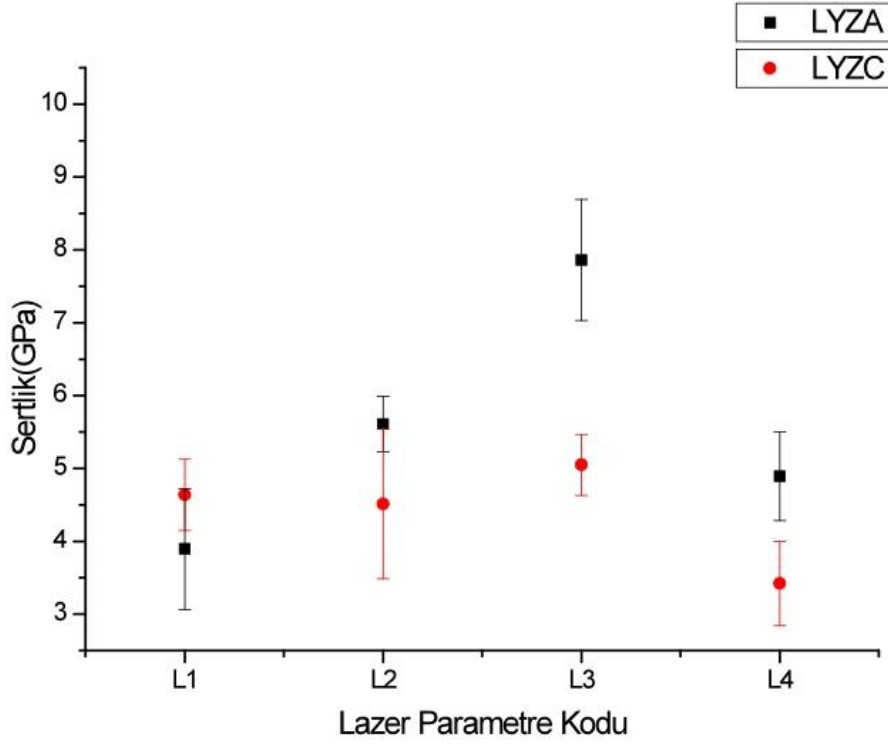
LYZC için 4 farklı lazer işlem parametresi ile yapılan modifikasyon sonucu elde edilen sertlik değerleri incelendiğinde de artan tane boyutunun sertlik değerini düşürdüğü görülmektedir. En yüksek sertlik değeri L3 lazer parametreleri ile yapılan modifikasyon bölgesinde ölçülmüştür.

**Çizelge 5.3 :** Farklı parametreler ile lazer yüzey modifikasyonu sonucu elde edilen tane boyutu ve sertlik değerleri

	LYZA		LYZC	
	Tane boyutu( $\mu\text{m}$ )	Sertlik (GPa)	Tane boyutu( $\mu\text{m}$ )	Sertlik (GPa)
<b>L1</b>	$1\pm 0,16$	$4\pm 0,8$	$1,59\pm 0,2$	$4,63\pm 0,5$
<b>L2</b>	$1,58\pm 0,2$	$5,6\pm 0,3$	$1,4\pm 0,27$	$4,51\pm 1$
<b>L3</b>	$0,73\pm 0,08$	$7,86\pm 0,8$	$1,13\pm 0,07$	$5\pm 0,42$
<b>L4</b>	$1,15\pm 0,27$	$4,9\pm 0,6$	$1,8\pm 0,24$	$3,42\pm 0,6$

Şekil 5.35’te LYZA ve LYZC kaplamalar için 4 farklı parametre ile yapılan lazer yüzey modifikasyonu sonucu elde edilen sertlik değerleri grafiği görülmektedir.

L1 lazer işlem parametreleri hariç tüm lazer işlem parametrelerinde amorf toz ile üretilen LYZA kaplamaların modifikasyon bölgelerinden alınan sertlik değerleri kristalin tozlar ile üretilen LYZC kaplamaların modifikasyon bölgelerinden alınan sertlik değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5.35 : Lazer ışını ile modifiye edilmiş bölgelerin mikrosertlik değerleri.

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında Lantan Zirkonat esaslı termal bariyer kaplamaların üretimi amorf ve kristalin tozlar kullanılarak başarılı şekilde yapılmış ve bu malzemelerin termal bariyer kaplama malzemesi olarak kullanımının önüne geçen bazı özellikleri molar olarak %30 Yb ve Gd ile modifiye edilerek giderilmeye çalışılmıştır. Yapılan karakterizasyon çalışmaları neticesinde aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir.

- Amorf ve kristalin fazda tozlar kullanılarak atmosferik plazma sprey işlemi ile başarılı şekilde üretilmiş LZ, LGZ ve LYZ kaplamaların mikroyapılarının termal bariyer kaplamaların karakteristik mikroyapısal özellikleri olan poroziteler ve splatlar arası çatlak-boşluklara sahip olduğu görülmüştür.
- Kaplama üretimi esnasında püskürtmeli kurutma yöntemi ile üretilmiş, ısı işlem görmemiş amorf ve ısı işlem görmüş kristalin tozların kullanımının mikroyapıda bulunan porozite ve splatlararası çatlakların dağılımını ve boyutunu önemli derecede etkilediği belirlenmiştir. Bu durum ısı işlem sonrasında tozların boyut ve yoğunluklarındaki artış ile açıklanmıştır.
- Lazer ışını ile termal olarak dağılanan amorf toz ile üretilen kaplamalar için ortalama tane boyutu 160 nm, kristalin tozlar ile üretilen kaplamalar için ise 450 nm olarak hesaplanmıştır. Böylece amorf toz ile üretilen kaplamaların daha ince tane boyutuna sahip olduğu kanıtlanmıştır.
- Üretilen kaplamalardan elde edilen XRD analizleri tüm kaplamalar için yapının düzensiz florit yapı olduğunu göstermiştir. Yb ve Gd ile yapılan modifiye işlemi sonucunda yapının değişim göstermediği, kristal yapıdaki La atomlarının yerini atom çapı daha küçük olan Yb ve Gd atomlarının aldığı sonucuna varılmıştır.
- Yapışma mukavemeti testleri sonucunda YSZ ve CYSZ kaplamalara yakın yapışma mukavemeti değerleri elde edilmiştir. Amorf toz kullanımının kaplamaların yapışma mukavemetini arttırdığı belirlenmiştir. Kristalin tozlarla üretilen kaplamaların %100 kohesif olduğu, amorf tozlar ile üretilen

kaplamalarda ise kopma karakteristiğinin kohesif+adhesive olduğu görülmüştür.

- Termal iletkenlik ölçümleri sonucunda tüm kaplamaların YSZ ve CYSZ kaplamalardan daha düşük termal iletkenlik değerine sahip olduğu görülmüştür. Amorf toz ile üretilen kaplamalar mikroyapıdaki porozite ve splatlararası çatlak-boşluk dağılımının ve daha önceki çalışmalarda ifade edilen tane boyutunun daha küçük olması sebebiyle kristalin tozlar ile üretilen kaplamalara göre daha düşük termal iletkenlik değeri göstermiştir.
- Termal çevrim testleri sonucunda termal çevrim ömrü düşük olan LZ' nin Yb ve Gd ile yapılan modifiye işlemi ile termal çevrim ömründe kayda değer iyileşmeler gözlemlenmiştir. Yb ile modifiye LYZ kaplamalar 400 çevrim sonucunda herhangi bir hasara uğramamıştır. Gd ile modifiye LGZ kaplamalarda ise amorf ve kristalin tozlar ile üretilen kaplamalar mikroyapısal farklılıklar sebebiyle farklı termal çevrim ömürlerine sahiptir. LGZA 400 çevrime kadar dayanım gösterirken, LGZC kaplama 166 çevrimde hasara uğramıştır. Böylece üretilen yeni nesil kaplamaların termal çevrim ömürleri YSZ ve CYSZ esaslı termal bariyer kaplamalara yaklaştırılmıştır.
- Termal çevrim testleri sonucu hasar sebepleri incelendiğinde üst katmandaki sinterlenme sonucu porozite ve splatlar arası çatlak boşluk yapısının bozulması, bağ katman ile üst katman arasındaki termal genişleme katsayısı uyumsuzluğu, termal olarak gelişen oksit tabakası (TGO) büyümesi ve sıcaklık farkı etkisi ile oluşan gerilmelerin etkili olduğu mikroyapısal incelemeler sonucu görülmüştür.
- Termal çevrim testleri sonunda kaplamalardan alınan XRD analizleri herhangi bir faz dönüşümünün testler esnasında meydana gelmediğini göstermiştir. Fakat pik yükseklikleri artmıştır. Bu durumun ortaya çıkmasında düzensiz yapının termal çevrim testleri esnasında daha düzenli tarafa kayması ve seramik üst katmandaki tane boyutu değişiminin etkili olduğu daha önce yapılan çalışmalarda belirtilmiştir.
- Termal şok testleri sonucunda ise kaplamalar YSZ ve CYSZ esaslı termal bariyer kaplamalardan daha kötü performans göstermiştir. CYSZ termal

bariyer kaplama 70 çevrimde herhangi bir hasar göstermezken, LGZ esaslı kaplamalar 55 çevrim ile bu kaplamalara en yakın termal şok ömrüne sahip olduğu görülmüştür. LZ esaslı kaplamaların kötü kırılma tokluğunun bunda etkili olduğu tahmin edilmektedir.

- Termal şok testleri sonucunda oluşan hasarların sebepleri incelendiğinde ise termal çevrim testleri sonucunda oluşan hasarlara benzer mekanizmalar ile karşılaşılmıştır. Seramik üst katmanların sinterlenmesi sonucu yapıda bulunan çok küçük poroziteler ve ince splatlararası çatlak-boşlukların kaybolduğu mikroyapısal incelemeler sonucu görülmüştür. TGO oluşumu ve termal genleşme katsayısı uyumsuzluğu sonucu üst katmana doğru ilerleyen kılcal çatlakların oluşumu kaplama boyunca uzanan daha büyük çatlakları oluşturmuş ve kaplamaların ayrılmasına sebebiyet vermiştir.
- Termal şok testleri sonucu yapılan XRD analizlerinde ise yine yapıda herhangi bir faz dönüşümünün meydana gelmediği belirlenmiştir. Yapı başlangıç kaplamalarda olduğu gibi düzensiz florit yapı olup, termal çevrim testlerinde olduğu gibi pik yüksekliklerinde artış meydana gelmiştir.
- Termal çevrim ömrü yüksek olan LYZA ve LYZC kaplamaların optimum lazer yüzey modifikasyon parametreleri belirlemek amacıyla yapılan çalışma sonucunda LYZA kaplama için en uygun lazer gücünün 75W, tarama hızının ise 150 mm/sn, LYZC kaplamalar için ise en uygun lazer gücünün 100W lazer gücü ve 200 mm/sn tarama hızı olduğu anlaşılmıştır.
- Optimum parametreler ile yapılan lazer yüzey modifikasyonu neticesinde kaplama yüzeylerine nazaran daha az pürüzlü, yüzeyde düzenli çatlak ağına sahip, yaklaşık 25-40µm aralığında ergime derinliği olan porozite ve splatlararası çatlaktan arındırılmış yoğun bir katman elde edildiği görülmüştür.
- Kaplamaların lazer yüzey modifikasyon bölgelerinden alınan sertlik ölçümleri sonucunda ise tane boyutunun azalması ile sertlik değerinin arttığı anlaşılmıştır. Bu durumun sebebi tane sınırlarının dislokasyon ilerlemesini engelleme mekanizması ile açıklanmıştır.
- Yapılan bu çalışma sonucunda birçok fiziksel ve termofiziksel özellik açısından YSZ'den daha üstün özelliklere sahip olan lantan zirkonat esaslı

kaplamaların endüstride kullanımının farklı dizaynlar ve modifikasyonlar sonucu mümkün olduğu görülmüştür. Özellikle YSZ ve CYSZ ile yapılan çift katmanlı kaplamaların daha verimli olabileceği, ayrıca Lantan Zirkonat esaslı kaplamaların kırılma tokluğunda yapılabilecek iyileştirmelerin bu malzemelerin termal bariyer kaplama malzemesi olarak kullanımının önünü açacağı kesindir.





## KAYNAKLAR

- [1] **Eskner M.** (2004). *Mechanical Behaviour of Gas Turbine Coatings*.(Doktora Tezi). Royal Institute of Technology, Stockholm.
- [2] **Coatings For Turbine Blades**, Erişim: 10 Ekim 2015, <http://www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2003/Superalloys/coatings/index.html>
- [3] **Guo, H., Wang, Y., Wang, L. and Gong, S.** (2009). Thermo-Physical Properties and Thermal Shock Resistance of Segmented  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  Thermal Barrier Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 18, 665-671.
- [4] **Lehmann, H., Pitzer, D., Pracht, G., Vassen, R., Stöver, D.** (2003) Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-Element Zirconate System, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (8) 1338–44.
- [5] **Zhou, H., Yi, D., Yu, Z., Xiao, L.** (2007). Preparation and thermophysical properties of  $\text{CeO}_2$  doped  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ceramic for thermal barrier coatings, *Journal of Alloys and Compounds*, 438, 217–221.
- [6] **Pawłowski, L.** (2008) Finely Grained Nanometric and Submicrometric Coatings by Thermal Spraying: A Review, *Surf. Coat. Technol.*, 202, 4318-4328.
- [7] **Kear, B.H. and Skandan, G.,** (1997). Thermal Spray Processing of Nanoscale Materials, *NanoStruct. Mater.*, 8 (6), 765-769.
- [8] **Roy, M., Pauschitz, A., Bernardi, J., Koch, T. and Franek, F.** (2006). Microstructure and Mechanical Properties of HVOF Sprayed Nanocrystalline  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25(\text{Ni}_20\text{Cr})$  coating, *J. Therm. Spray Technol.*, 15(3), 372-381.
- [9] **Azonano,** (2005). Formation of Nanoparticles in Gaseous Phase Reactions and Flame Synthesis in Microgravity Conditions. At <http://www.azonano.com/details.asp?ArticleID=1127>
- [10] **Kear, B.H., Kalman, Z., Sadangi, R.K., Skandan, G., Colaizzi, J. and Mayo, W.E.** (2000). Plasma-Sprayed Nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  Powders and Coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 9, 483-487.
- [11] **McPherson, R.** (1989). A Review of Microstructure and Properties of Plasma Sprayed Ceramic Coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 39- 40, 173-181.
- [12] **Chen, H., Gao, Y., Luo, H. and Tao, S.** (2011). Preparation and Thermophysical Properties of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  Coatings by Thermal Spraying of an Amorphous Precursor, *Journal of Thermal Spray Technology*, 20, 1201–1208.
- [13] **Cao, X.Q., Vassen, R., Stoever, D.** (2004). Ceramic materials for thermal barrier coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, 24, 1–10.

- [14] **Vaßen, R., Jarligo, M. O., Steinke, T., Mack, D. E., Stöver, D.** (2010). Overview on advanced thermal barrier coatings, *Surface & Coatings Technology*, 205, 938–942.
- [15] **Qin, Y., Wang, J., Pan, W., Wan, C. and Qu, Z.** (2007). Low Thermal Conductivity Ceramics for Thermal Barrier Coatings, *Key Engineering Materials*, 336-338, 1764-1766.
- [16] **Yu, J., Zhao, H., Tao, S., Zhou, X., Ding, C.** (2010). Thermal conductivity of plasma sprayed  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 799–804.
- [17] **Guo, L., Guo, H., Peng, H., Gong, S.** (2014). Thermophysical properties of  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  doped  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and thermal cycling durability of  $(\text{Gd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1})_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{YSZ}$  thermal barrier coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, 34, 1255–1263.
- [18] **Xiang, J., Chen, S., Huang, J., Zhang, H., Zhao, X.,** (2012). Phase structure and thermophysical properties of co-doped  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ceramics for thermal barrier coatings, *Ceramics International*, 38, 3607–3612.
- [19] **Bansal, N.P., Zhu, D.** (2007). Effects of doping on thermal conductivity of pyrochlore oxides for advanced thermal barrier coatings, *Materials Science and Engineering A*, 459, 192–195.
- [20] **Ma, W., Jarligo, M.O., Mack, D.E., Pitzer, D., Malzbender, J., Vaßen, R., and Stover, D.** (2008). New Generation Perovskite Thermal Barrier Coating Materials, *Journal of Thermal Spray Technology*, 17, 831–837.
- [21] **Bansal, N.P., Zhu, D.** (2008). Thermal properties of oxides with magnetoplumbite structure for advanced thermal barrier coatings, *Surface & Coatings Technology*, 202, 2698–2703.
- [22] **Ma, W. and Dong, H.** (2011). *Ceramic thermal barrier coating materials, Thermal barrier coatings*, Part 1, Woodhead Publishing Limited.
- [23] **Zhu, D., Fox, D.S., Bansal, N. P. and Miller, R. A.** (2004). Advanced Oxide Material Systems for 1650 °C Thermal/Environmental Barrier Coating Applications, *NASA/TM*, 213-219.
- [24] **Stöver, D., Pracht, G., Lehmann, H., Dietrich, M., Döring, J-E. and Vaßen, R.** (2003) New Material Concepts for the Next Generation of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 13, 76-83.
- [25] **Hongming, Z., Danqing, Y.I.** (2008). Effect of rare earth doping on thermophysical properties of lanthanum zirconate ceramic for thermal barrier coatings, *Journal of Rare Earths*, 26 (6), 770.
- [26] **Stokes, J.** (2003). *The Theory and Application of the HVOF Thermal Spray Process*. Ireland, Dublin City University.
- [27] **Bengi, T.** (2009). *Termal Bariyer Kaplamaların Isıl Özelliklerinin İncelenmesi ve Düşük Termal İletkenlik İçin Parametre Optimizasyonu*, (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı, İstanbul.

- [28] **Pawłowski, L.** (2008). *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*. İngiltere, Wiley.
- [29] **Dokur, M.M.** (2014). *Çok Katmanlı CYSZ / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CYSZ / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+YSZ Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi ve Isıl-Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi*, (Doktora Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı, İstanbul.
- [30] **Davis, J.R.** (2004). *Handbook of Thermal Spray Technology*. Ohio, ASM International.
- [31] **Fitzpatrick, R.** (2008) *The Physics of Plasmas*. Texas: The University of Texas at Austin. Ders Notları, 6-7.
- [32] **Pierfrancesco R., Gianluca Z.** (2012). PEEK Biomaterials Handbook, Steven M. Kurtz(eds), *Thermal Plasma Spray Deposition of Titanium and Hydroxyapatite on Polyaryletheretherketone Implants* (A volume in Plastics Design Library, pp. 119-142). Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/book/9781437744637>
- [33] **Çiftyürek, E.** (2009). *%8 YSZ (İtiryum ile Stabilize Edilmiş ZrO<sub>2</sub>) Termal Bariyer Kaplamaların (TBK) Üretilmesi ve Proses Parametreleri Optimizasyonu*, (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı, İstanbul.
- [34] **Altuncu, E.** (2011). *YSZ ve CSZ Esaslı Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi, Karakterizasyonu ve Termal Çevrim Performanslarının Karşılaştırılması*, (Doktora Tezi). Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Sakarya.
- [35] **Doğan, V.** (2011). *Termal Bariyer Kaplamaların Lazer ile Yüzey Modifikasyonu*, (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Mühendisliği Programı, İstanbul.
- [36] **Diltemiz, S.F.** (2010). *Plazma Sprey Termal Bariyer Kaplamaların Isıl ve Mekanik Özelliklerinin Optimizasyonu*, (Doktora Tezi). Osmangazi Üniversitesi, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- [37] **Taylor, R.E.** (1998). Thermal conductivity determinations of thermal barrier coatings, *Materials Science Engineering*, A245, 160-167.
- [38] **Padture, N., Gell, M., Jordan, E.H.** (2002). Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Engine Applications, *Science's Compass*, 296, 280-284.
- [39] **Rena, X., Wanb, C., Zhaoa, M., Yanga, J., Pana, W.** (2015). Mechanical and thermal properties of fine-grained quasi-eutectoid (La<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 35, 3145–3154.
- [40] **Stanek, C R.** (2003). *Atomic scale disorder in fluorite and fluorite related oxides*, University of London, Imperial College of Science, Technology and Medicine, United Kingdom.
- [41] **Lima, C.R.C., Guilemany, J.M.** (2007). Adhesion improvements of Thermal Barrier Coatings with HVOF thermally sprayed bond coats, *Surface & Coatings Technology*, 201, 4694–4701.

- [42] **ASTM** (2008). Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings (ASTM C633). Adres: <http://www.astm.org/Standards/C633.htm>
- [43] **Dura, O.J., Bauer E., Vazquez, L. and Lopez de la Torre, M.A.** (2010). Depressed Thermal Conductivity of Mechanically Alloyed Nanocrystalline 10 mol% Yttria-Stabilized Zirconia, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, *43*, 105407.
- [44] **Schlichting, K.W., Pature, N.P. ve Klemens, P.G.** (2001). Thermal conductivity of dens and porous yttria-stabilized zirconia, *Journal of Materials Science*, *36*, 3003-3010.
- [45] **Klemens, P.G., Gell, M.** (1998), Thermal conductivity of thermal barrier coatings, *Materials Science and Engineering*, *245*, 143–149.
- [46] **Golosnoy, I.O., Cipitria, A. and Clyne, T.W.** (2009). Heat Transfer Through Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings in Gas Turbines: A Review of Recent Work, *Journal of Thermal Spray Technology*, *18*, 809–821.
- [47] **Giolli, C., Scrivani, A., Rizzi, G., Borgioli, F., Bolelli, G. and Lusvardi, L.** (2009). Failure Mechanism for Thermal Fatigue of Thermal Barrier Coating Systems, *Journal of Thermal Spray Technology*, *18*, 223–230.
- [48] **Vaßen, R., Traeger, F., and Stöver, D.** (2004). Correlation Between Spraying Conditions and Microcrack Density and Their Influence on Thermal Cycling Life of Thermal Barrier Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, *13*, 396-404.
- [49] **Lu, Z., Myoung, S.W., Kim, H.S., Kim, M.S., Lee, J.H., Jung, Y.G., Jang, J.C., and Paik, U.** (2013). Microstructure Evolution and Interface Stability of Thermal Barrier Coatings with Vertical Type Cracks in Cyclic Thermal Exposure, *Journal of Thermal Spray Technology*, *22*, 671–679.
- [50] **Cao, X. Q., Vassen, R., Jungen, W., Schwartz, S., Tietz, F. and Stover, D.** (2001). Thermal Stability of Lanthanum Zirconate Plasma-Sprayed Coating, *J. Am. Ceram. Soc.*, *84* (9), 2086–90.
- [51] **Siebert, B., Vassen, R., Stover, D.** (1999). Changes in porosity and Young's modulus due to sintering of plasma sprayed thermal barrier coatings, *J. Mater. Process. Technol.*, *92-93*, 217–223.
- [52] **Lughi, V., Tolpygo, V.K., Clarke, D.R.** (2004). Microstructural aspects of the sintering of thermal barrier coatings, *Mater. Sci. Eng. A.*, *368*, 212–221.
- [53] **Bolcavage, A., Feuerstein, A., Foster, J. and Moore, P.** (2004). Thermal Shock Testing of Thermal Barrier Coating/Bondcoat Systems, *JMEPEG*, *13*, 389-397.
- [54] **Jamalin, H., Mozafarinia, R., Razavi, R. S., Ahmadi-Pidani, R.** (2012). Comparison of thermal shock resistances of plasma-sprayed nanostructured and conventional yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings, *Ceramics International*, *38*, 6705–6712.
- [55] **Wang, L., Wang, Y., Sun, X.G., He, J.Q., Pan, Z.Y., Wang, C.H.** (2012). Thermal shock behavior of 8YSZ and double-ceramic-layer

La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/8YSZ thermal barrier coatings fabricated by atmospheric plasma spraying, *Ceramics International*, 38, 3595–3606.

- [56] **Traeger, F., Ahrens, M., Vaßen, R., Stöver, D.** (2003). A life time model for ceramic thermal barrier coatings, *Materials Science and Engineering: A*, 358, (1–2), 255–265.
- [57] **Godoy, C., Souza, E.A., Lima, M.M., Batista, J.C.A.** (2002). Correlation between residual stresses and adhesion of plasma sprayed coatings: effects of a post-annealing treatment, *Thin Solid Films*, 420–421, 438–445.
- [58] **Fukumoto, M., Nishioka, E., Nishiyama, T.** (2002). A criterion for splashing in attening of thermal sprayed particles onto at substrate surface, *Surface and Coatings Technology*, 161 (2-3), 103–110.
- [59] **Fukumoto, M., Yang, K., Yamada, M. and Yasui, T.** (2011). Splat formation mechanism in thermal spraying, *Journal of Solid Mechanics and Material Engineering*, 5, 1001–1014.
- [60] **Tsipas, S.A., Golosnoy, I.O.** (2011). Effect of substrate temperature on the microstructure and properties of thick plasma-sprayed YSZ TBCs, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (15), 2923-2929.
- [61] **Sampath, S., Jiang X.Y., Matejicek J., Leger A.C., Vardelle A.** (1999). Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia, *Materials Science and Engineering: A*, 272, 1, 181-188.
- [62] **Lee, C.H., Kim, H.K., Choi, H.S., Ahn, H.S.** (2000). Phase transformation and bond coat oxidation behavior of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coating, *Surf. Coat. Technol.*, 12, 1-12.
- [63] **Brandon, J.R., Taylor, R.** (1989). Thermal properties of ceria and yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 39–40, 143–151.
- [64] **Choi, H., Kim, H., Lee, C.** (2002). Phase evolutions of plasma sprayed ceria and yttria stabilized zirconia thermal barrier coating, *J. of Mat. Sci. Lett.*, 21, 1359 – 1361.
- [65] **Langjahr, P. A., Oberacker, R., Hoffmann, M. J.** (2001). Long-term behavior and application limits of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (6), 1301–1308.
- [66] **Ballard, J.D., Davenport, J., Lewis, C., Nelson, W., Doremus R.H., Schadler L.S.** (2003). Phase stability of thermal barrier coatings made from 8 wt.% yttria stabilized zirconia: A technical note, *Journal of Thermal Spray Technology*, 12 (1), 34-37.
- [67] **Ilavsky, J., Stalick, J.K.** (2000). Phase Composition and its changes during annealing of plasma-sprayed YSZ, *Surf. Coat. Tech.*, 127, 120– 129.
- [68] **Huang P J,Swab J J,Patel P J,Chu W S.** (2000). Evaluation of CeSZ thermal barrier coatings for diesels, *Proceedings of the 1st International Thermal Spray Conference*, (pp.1179-1182), Materials Park, OH, Canada.

- [69] **Moon, J., Choi H., Lee C.** (2000). Cooling rate effects on the phase transformation of ZrO<sub>2</sub> base thermal barrier coatings coated by APS, *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 1, No. 1, 69-73.
- [70] **Muroi, T., Echigoya J., Suto H.** (1988). Structure and Phase Diagram of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Ceramics, *Trans. Jpn. Inst. Metals*, 29 (8), 634-641.
- [71] **Meriani, S.** (1989). Features of the Ceria-Zirconia System, *Mater. Sci. Eng. A*, A109, 121-30.
- [72] **Miller, R.A., Smialek, J.L, Garlick, R.G.** (1981). Advances in Ceramics. A.H. Heuer and L.W. Hobbs (eds.), *Phase stability in plasma-sprayed partially stabilized zirconia yttria*, *Science and Technology of Zirconia* (Vol. 3, pp 241-251). Columbus, OH : The American Ceramic Society.
- [73] **Ramaswamy, P., Seetharamu, S., Varma, K. B.R., Rao K. J.** (1999). Evaluation of CaO-CeO<sub>2</sub>-partially stabilized zirconia thermal barrier coatings, *Ceramics International*, 25 (4), 317-324.
- [74] **Bennett, A.** (1986). Properties of thermal barrier coatings, *Mater. Sci. And Technol.*, 2, 257-261.
- [75] **Kucuk, A., Lima, R.S., Berndt C.C.** (2001). Influence of plasma spray parameters on formation and morphology of ZrO<sub>2</sub>-8 wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposits, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (4), 693-700.
- [76] **Mcpherson, R.** (1981). The relationship between the mechanism of formation, microstructure and properties of plasma sprayed coatings. *Thin Solid Films*, 83, 297-310.
- [77] **Friis, M., Persson, Ch., Wigren, J.** (2001). Influence of particle inflight characteristics on the microstructure of atmospheric plasma sprayed yttria stabilized ZrO<sub>2</sub>, *Surf. Coat. Technol.*, 141, 115-127.
- [78] **Krauss, M., Bergmann D., Fritsching U.,** (2002). Bauckhage K., In situ particle temperature, velocity and size measurements in the spray forming process, *Mat. Science and Engineering*, A326, 154-164.
- [79] **Sampath, S., Jiang, X.Y., Matejicek, J., Leger A.C., Vardelle A.** (1999). Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia, *Materials Science and Engineering*, A272, 181-188.
- [80] **Levit ,M., Grimberg I., Weiss B.Z.** (1994). Residual micro- and macrostresses in the plasma- sprayed zirconia-based TBCs, *Mater. Lett.*, 19, 48-52.
- [81] **Scardi, P., Leoni M., Bertamini L.** (1996) Residual stress in plasma sprayed partially stabilised zirconia TBCs: influence of the deposition temperature, *Thin Solid Films*, 278, 96-103.
- [82] **Wolfe, D.E., Singh, J., Miller, R.A., Eldridge, J.I., Zhu, D.M.** (2005). Tailored microstructure of EB-PVD 8YSZ thermal barrier coatings with low thermal conductivity and high thermal reflectivity for turbine applications, *Surface & Coatings Technology*, 190, 132 - 149.

- [83] Moskal, G., Swadzba, L., Hetmanczyk, M., Witala, B., Mendala, Mendala, J., Sosnowy, P. (2012). Characterization of microstructure and thermal properties of Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-type thermal barrier coating, *Journal of the European Ceramic Society*, 32, 2025–2034.
- [84] Alfano, M., Di Girolamo, G., Pagnotta, L., Sun, D., Zekonyte, J., Wood, R.J.K. (2010). The influence of high-temperature sintering on microstructure and mechanical properties of free-standing APS CeO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> coatings, *Journal of Materials Science*, 45, 2662-2669.
- [85] Singh, J., Wolfe, D.E., Miller, R.A., Eldridge, J.I. and Zhu, D.M. (2004). Tailored Microstructure of Zirconia and Hafnia-Based Thermal Barrier Coatings with Low Thermal Conductivity and High Hemispherical Reflectance by EB-PVD, *J. Mater. Sci.*, 39 (6), 1975-1985.
- [86] Kulkarni, A. A., Golland A., Herman H., Allen A. J., Ilavsky J, Long G.G., De Carlo F., (2005). Advanced microstructural characterization of plasma-sprayed zirconia coatings over extended length scales, *J. Thermal Spray Technology*, 14 (2) 239-250.
- [87] Cao, X. (2004), Development of New Thermal Barrier Coating Materials for Gas Turbines, Bochum Uni., Germany.
- [88] Di Girolamo, G., Blasi, C., Brentari, A., Schioppa, M. (2013) Microstructure and thermal properties of plasma-sprayed ceramic thermal barrier coatings, *Energia, Ambiente e Innovazione*, 1-2, 69-76.
- [89] Karaoglanli, A. C., Ogawa, K., Türk A. and Ozdemir, I. (2014). Progress in Gas Turbine Performance. Ernesto Benini (Eds), *Thermal Shock and Cycling Behavior of Thermal Barrier Coatings (TBCs) Used in Gas Turbin* (edited volume, pp. 237-260). retrieved from <http://www.intechopen.com/books/progress-in-gas-turbine-performance/thermal-shock-and-cycling-behavior-of-thermal-barrier-coatings-tbcs-used-in-gas-turbines>
- [90] Liu, Z.-G., Zhang, W.H., Ouyang, J.H., Zho, Y. (2015). Novel thermal barrier coatings based on rare-earth zirconates/YSZ double-ceramic-layer system deposited by plasma spraying, *Journal of Alloys and Compounds*, 647, 438-444.
- [91] Kumar, V., Balasubramanian, K. (2016). Progress update on failure mechanisms of advanced thermal barrier coatings: A review, *Progress in Organic Coatings*, 90, 54–82.
- [92] Nejati, M., Rahimipour, M.R., Mobasherpour, I., Pakseresht, A.H. (2015). Microstructural analysis and thermal shock behavior of plasma sprayed ceria-stabilized zirconia thermal barrier coatings with micro and nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a third layer, *Surface & Coatings Technology*, 282, 129–138.
- [93] Liang, B., Ding, C. (2005). Thermal shock resistances of nanostructured and conventional zirconia coatings deposited by atmospheric plasma spraying, *Surface & Coatings Technology*, 197, 185 – 192.

- [94] **Bahbou, M.F., Nylen, P. and Wigren, J.** (2004). Effect of Grit Blasting and Spraying Angle on the Adhesion Strength of a Plasma-Sprayed Coating, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 13 (4), 508-514.
- [95] **Kwon, J.Y., Jung, Y.G., Chang, J.C., Choi, S.C., Paik, U.** (2007). Bonding Strength of Top Coat and Its Fracture Mechanism in Thermal Barrier Coatings with Thermal Fatigue, *Solid State Phenomena*, 24 (126), 1569-1572.
- [96] **Morks, M.F., Berndt, C.C., Durandet, Y., Brandt, M., Wang, J.** (2010). Microscopic observation of laser glazed yttria-stabilized zirconia coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 6213–6218.
- [97] **Park, J.H., Kim, J.S., Lee, K.H., Song, Y.S., Kang, M.C.** (2008). Effects of the laser treatment and thermal oxidation behavior of CoNiCrAlY/ZrO<sub>2</sub>-8 wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermal barrier coating, *J. Mater. Process. Technol.*, 201, 331–335.
- [98] **Jasim, K.M.** (2013). Laser sealing of zirconia–yttria–alumina plasma sprayed coating, *J. King Saud Univ. Sci.*, 25, 11–20.
- [99] **Pidani, R.A., Razavi, R.S., Mozafarinia, R., Jamali, H.** (2013). Laser surface modification of plasma sprayed CYSZ thermal barrier coatings, *Ceram. Int.*, 39, 2473–2480.
- [100] **Pidani, R.A., Razavi, R.S., Mozafarinia, R., Jamali, H.** (2012). Improving the thermal shock resistance of plasma sprayed CYSZ thermal barrier coatings by laser surfacemodification, *Opt. Lasers Eng.*, 50, 780–786.
- [101] **Batista, C., Portinha, A., Ribeiro, R.M., Teixeira, M.P.V., Oliveira, C.R.** (2006). Evaluation of laserglazed plasma-sprayed thermal barrier coatings under high temperature exposure to molten salts, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 6783–6791.
- [102] **Batista, C., Portinha, A., Ribeiro, R.M., Teixeira, V., Costa, M.F., Oliveira, C.R.** (2006). Morphological and microstructural characterization of laser-glazed plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 200, 2929–2937.
- [103] **Jasim, K.M.** (2000). Laser remelting of plasma-sprayed yttria partially stabilized zirconia coatings, *J. Mater. Eng. Perform.*, 9, 516–521.
- [104] **Tsai, H.L., Tsai, P.C.** (1998). Laser glazing of plasma-sprayed zirconia coatings, *J. Mater. Eng. Perform.*, 7, 258–264.
- [105] **Bakan, E., Mack, D.E., Mauer, G., Vaßen R.** (2014). Gadolinium zirconate/YSZ thermal barrier coatings: plasma spraying, microstructure, and thermal cycling behavior, *J. Am. Ceram. Soc.*, 97, 4045–4051.
- [106] **Chmiela, B., Sozańska, M., Moskal, G.** (2012). Application of EBSD method for the investigation of microstructure and crystallographic orientation in RE<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> TBC, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 32, 1–11.
- [107] **Ghasemi, R., Razavi, R.S., Mozafarinia, R., Jamali, H., Oghaz, M.H., Pidani, R.A.** (2014). The influence of laser treatment on hot corrosion



behavior of plasma-sprayed nanostructured yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34, 2013–2021.

- [108] **Batista, C., Portinha, A., Ribeiro, R.M., Teixeira, V.M.P., Costa, M.F., Oliveira, C.R.** (2005). Surface laser-glazing of plasma-sprayed thermal barrier coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 247, 313–319.
- [109] **Ahmaniemi, S., Vuoristo, P., Mantyla, T.** (2002). Improved sealing treatments for thick thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 151, 412–417.
- [110] **Pidani, R.A., Razavi, R.S., Mozafarinia, R., Jamali, H.** (2014). Improving the hot corrosion resistance of plasma sprayed ceria–yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings by laser surface treatment, *Mater. Des.*, 57, 336–341.
- [111] **Lee, J.H., Tsai, P.C., Chang, C.L.** (2008). Microstructure and thermal cyclic performance of laser-glazed plasma-sprayed ceria–yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 202, 5607–5612.
- [112] **Einstein, A.** (1911). Elementare Betrachtungen über die thermische Molekularbewegung in festen Körper, *A. Ann Phys.*, 35, 679.
- [113] **Keppens, V., Mandrus, D., Sales, B.C., Chakoumakos, B. C., Dai, P., Coldea, R., Maple, M.B., Gajewski, D.A., Freeman, E.J., & Bennington, S.** (1998). Localized vibrational modes in metallic solids, *Nature*, 395, 876.
- [114] **Sales, B.C., Mandrus D., Williams R.K.** (1996). Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials, *Science*, 272, 1325.
- [115] **Wana, C., Zhang, W., Wang, Y., Qu, Z., Du, A., Wu, R., Pan, W.** (2010). Glass-like thermal conductivity in ytterbium-doped lanthanum zirconate pyrochlore, *Acta Materialia*, 58, 6166–6172.



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad-Soyad** : Muhammet KARABAŞ  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : Çatalca – 13.02.1984  
**E-posta** : muhammetkarabas@yahoo.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2007, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Metal Eğitimi Bölümü.
- **Yükseklisans** : 2009, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metal Eğitimi A.B.D.
- **Doktora** : 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği A.B.D.