

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FONKSİYONEL DERECELENDİRİLMİŞ Al_2O_3 / CYSZ TERMAL BARIYER
KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih KIRBIYIK

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gültekin GÖLLER

Haziran 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FONKSİYONEL DERECELENDİRİLMİŞ Al_2O_3 / CYSZ TERMAL BARIYER
KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Fatih KIRBIYIK
(506141428)**

Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Gültekin GÖLLER

Haziran 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506141428 numaralı Yüksek Lisans ora Öğrencisi Fatih KIRBIYIK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “FONKSİYONEL DERECELENDİRİLMİŞ Al_2O_3 / CYSZ TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Gültekin GÖLLER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Figen KAYA**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. İpek AKIN KARADAYI
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **30 MAYIS 2016**
Savunma Tarihi : **09 HAZİRAN 2016**





Aileme ve eşime,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmamı yöneten, bilgi ve tecrübeleri ile beni aydınlatan, maddi manevi hiçbir desteğini esirgemeyen, tez çalışmam süresince bana yol gösteren ve hiçbir imkanı esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Gültekin GÖLLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen, karşılaştığım her sorunla yakından ilgilenen, vermiş olduğu tavsiyelerle önümü aydınlatan Yrd. Doç. Dr. İpek Akın'a teşekkürü borç bilirim.

Deneysel çalışmalarda yardımlarını ve desteklerini eksik etmeyen Prof. Dr. Yılmaz TAPTIK ve Prof. Dr. Kelami ŞEŞEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneyselerimin gerçekleştirilmesinde her türlü yardımı gösteren ve tecrübelerini paylaşan bana bir ağabeylik yapan Hüseyin SEZER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımında hiçbir yardımdan kaçınmayan, fikir ve önerileri ile destek olan çalışma arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Mustafa Güven GÖK, Arş. Gör. Barış YAVAŞ, Arş. Gör. Muhammet KARABAŞ, Arş. Gör. Utku Orçun GEZİCİ, Can Burak DANIŞMAN, Burak Çağrı OCAK, Cansinem TUZEMEN, Öznur KAYA'ya teşekkür ederim.

Benim bu günlere gelmemde tartışmasız en büyük payı olan, canım annem Gülhanım KIRBIYIK, canım babam Cemal KIRBIYIK ve desteğini hiç esirgemeyen eşim Andi RAKHSHANDA'ya çok teşekkür ederim.

Mayıs 2016

Fatih Kırbıyık
(Araştırma Görevlisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. GAZ TÜRBİN MOTORLARI VE TERMAL BARIYER KAPLAMALAR ...	3
2.1 Gaz Türbin Motorları	3
2.2 Termal Bariyer Kaplamalar.....	6
3. TERMAL BARIYER KAPLAMA SİSTEMİ VE BİLEŞENLERİ.....	9
3.1 Süper Alaşım Altlık.....	10
3.2 Bağlanma Katmanı	12
3.3 Isıl Etkiyle Büyüyen Oksit Tabakası (TGO).....	13
3.4 Seramik Üst Katman	14
3.4.1 İtريا ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ).....	18
3.4.2 Alümina (Al_2O_3).....	18
3.4.3 $CeO_2 + YSZ$ (CYSZ).....	19
4. TERMAL BARIYER KAPLAMA ÜRETİM YÖNTEMLERİ.....	21
4.1 Elektron Demeti Fiziksel Buhar Biriktirme (EB-PVD)	21
4.2 Yüksek Hızlı Oksijen Yakıt Spreyleme (HVOF).....	22
4.3 Atmosferik Plazma Sprey (APS).....	23
5.FONKSİYONEL DERECELENDİRİLMİŞ TERMAL BARIYER KAPLAMALAR	25
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
6.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Fonksiyonel Derecelendirilmiş TBK tasarımı	31
6.1.1 Metalik altlık malzemeleri	31
6.1.1.1 Altlık malzemelerin hazırlanması	31
6.2 Bağlanma Katmanı Üretimi (HVOF prosesi).....	32
6.3 Tozların Hazırlanması ve Seramik Üst Katman Tasarımları	33
6.4 Seramik Üst Katman Üretimi (APS prosesi).....	35
6.5 Termal Bariyer Kaplamaların Karakterizasyonu	36
6.5.1 Mikroyapı karakterizasyonu	36
6.5.2 Termal Çevrim Performansı.....	36
6.5.3 Isıl iletkenlik	39
6.5.4 Yapışma mukavemetinin karakterizasyonu	40

6.5.5 Faz karakterizasyonu.....	41
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	43
7.1 Mikroyapı Karakterizasyonu	43
7.2 Termal Çevrim Performansı	46
7.2.1 Termal çevrim deneyi sonrası genel mikroyapı karakterizasyonu	48
7.2.1 TGO tabakasının karakterizasyonu	49
7.3 Yapışma Mukavemeti Karakterizasyonu	51
7.4 Isıl İletkenlik.....	53
7.5 Faz Karakterizasyonu	56
8. GENEL SONUÇLAR	59
KAYNAKLAR.....	63
ÖZGEÇMİŞ	67



KISALTMALAR

APS	: Atmosferik Plazma Sprey
ASTM	: American Society for Testing and Materials
CNC	: Bilgisayarlı Numerik Kontrol
CTE	: Termal Genleşme Katsayısı
CYSZ	: Seryum-İttriya Stabilize Zirkonya
ÇK	: Çok Katmanlı
EB-PVD	: Elektron Demeti-Fiziksel Buhar Biriktirme
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
FD	: Fonksiyonel Derecelendirilmiş
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
HVOF	: Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt Spreyleme
PS	: Plazma Sprey
TBK	: Termal Bariyer Kaplama
TGO	: Isıl Etkiyle Büyüyen Oksit Tabakası
XRD	: X-Işını Difraksiyonu
YSZ	: İttriya Stabilize Zirkonya



SEMBOLLER

k	: Isıl iletkenlik değeri
ρ	: Yoğunluk
C_p	: Isı kapasitesi
W	: Watt
η	: Verim





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Termal bariyer kaplama sistemindeki bazı malzemeler ve özellikleri.	16
Çizelge 3.2 : Termal bariyer kaplama malzemelerinin avantaj ve dezavantajları.....	17
Çizelge 6.1 : Karakterizasyon aşamasında kullanılan cihazların bilgileri.....	31
Çizelge 6.2 : Bağlanma katmanı HVOF üretim parametreleri	32
Çizelge 6.3 : Üretilen TBKların kodlanması.	34
Çizelge 6.4 : Seramik üst katmanlar için APS üretim parametreleri.....	35
Çizelge 7.1 : Termal çevrim performansı testi sonuçları	47
Çizelge 7.2 : Termal bariyer kaplamaların yapışma mukavemeti sonuçları (A:Adhesif, K: Kohesif).	51
Çizelge 7.3 : Termal iletkenlik ve % porozite değerleri.....	53



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 :	Gaz türbin motoru kesit resmi.....	4
Şekil 2.2 :	(a) Gaz türbin motorunda yanma odasının fotoğrafı, (b) Yanma odasında kullanılan termal bariyer kaplamanın kesit mikroyapı görüntüsü	5
Şekil 3.1 :	Termal bariyer kaplama sistemi ve katman görevleri şematik gösterimi	9
Şekil 3.2 :	Türbin kanadına etkiyen sıcaklığın termal bariyer kaplama ile düşürülmesinin şematik grafiği.....	10
Şekil 3.3 :	Türbin kanadı üretiminde döküm teknolojisinin gelişimine bağlı olarak a. eş eksenli, b. yönlendirerek katılaştırılmış, c. tek kristalli super alaşımlar.....	11
Şekil 3.4 :	Seramik üst katman ve bağ katmanı arasında TGO oluşumu.....	13
Şekil 3.5 :	Oksidasyon ve korozyon direnci için MCrAlY bağ katmanı seçimi	14
Şekil 4.1 :	EB-PVD metoduyla üretilmiş TBK mikroyapı görüntüsü	22
Şekil 4.2 :	HVOF tabancasının şematik görseli	23
Şekil 4.3 :	APS tabancasının şematik görseli.....	24
Şekil 5.1 :	Çok tabakalı ve fonksiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplamaların şematik gösterimi (a) tek katmanlı (malzeme-A), (b) tek katmanlı (malzeme-B) (c) çok katmanlı (8katman) ve (d) fonksiyonel derecelendirilmiş (8 katman) tasarımlar	26
Şekil 6.1 :	DeneySEL çalışmalar akış diyagramı	30
Şekil 6.2 :	Altlık malzemesinin kumlama öncesi ve sonrası görünümü (a) kumlama öncesi (b) kumlama sonrası.	32
Şekil 6.3 :	Başlangıç tozlarının taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, (a) Alümina, (b) CYSZ.....	33
Şekil 6.4 :	Termal bariyer kaplama tasarımlarının şematik gösterimi	34
Şekil 6.5 :	TBK üretimi sürecinde her bir işlem adımı sonrası numune yüzey görüntüleri (a) altlığın ilk hali, (b) kumlanmış, (c) bağ katmanı kaplanmış (HVOF), (d) CYSZ seramik üst katman ile kaplanmış, (e) Al ₂ O ₃ seramik üst katman ile kaplanmış.....	35
Şekil 6.6 :	Termal çevrim deney düzeneğinin şematik gösterimi.	37
Şekil 6.7 :	Termal çevrim düzeneği için hazırlanmış numune tutucu ve termal çevrim numunesi.....	38
Şekil 6.8 :	Termal çevrim deney düzeneği.....	38
Şekil 6.9 :	Termal iletkenlik testleri için kullanılan lazer flash cihazı.....	40
Şekil 6.10 :	Yapışma mukavemeti testinin yapıldığı çekme cihazı ve standarta göre hazırlanmış sistem.....	41
Şekil 7.1 :	CYSZ ve ÇK2 termal bariyer kaplamanın FESEM kesit mikroyapı görüntüsü.. ..	44
Şekil 7.2 :	FD4, FD8 ve FD12 termal bariyer kaplamanın FESEM kesit mikroyapı görüntüsü.. ..	45

Şekil 7.3 :	Termal çevrim sonrası numune yüzeyi görünümü.....	47
Şekil 7.4 :	Termal bariyer kaplamaların termal çevrim sonrası FESEM kesit görüntüsü.....	49
Şekil 7.5 :	TGO tabakasının her numune için kesit mikroyapısı görüntüleri ve TGO tabakası ve bağ katmanı EDS kimyasal analizi sonuçlar.....	50
Şekil 7.6 :	Yapışma mukavemeti testi sonrası kaplamaların yüzey görüntüsü (a) CYSZ, (b) ÇK2, (c) FD4, (d) FD8 ve (e) FD12	52
Şekil 7.7 :	Numunelerin termal iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı grafiği.....	54
Şekil 7.8 :	FD8 kodlu kaplamanının kesit görüntüsündeki çatlak, porozite ve splatler arasındaki paralel boşlukların görünümü	55
Şekil 7.9 :	CYSZ tozu, spreyleneş ve ısıt çevrim uygulanmış tek katmanlı CYSZ kaplamaların faz analizleri.....	56
Şekil 7.10:	Alümina tozu, spreyleneş ve ısıt çevrim uygulanmış 8 katmanlı fonksiyonel derecelendirilmiş CYSZ/Al ₂ O ₃ kaplamaların faz analizleri.....	57



FONKSİYONEL DERECELENDİRİLMİŞ Al_2O_3 / CYSZ TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Termal bariyer kaplamalar (TBK) uçak ve endüstriyel gaz türbin motorların yanma odası, türbin kanatçığı, yönlendirici gibi bazı yüksek sıcaklığa maruz kalan parçalarda metalik altlığı korumak, termal yalıtımı sağlamak ve verimliliği arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. TBK sistemleri temel görevi altlık metali üzerine etkiyen sıcaklığı düşürmek amacıyla uygulanan seramik üst katman, altlık ile seramik üst katman arasındaki termal genleşme katsayısı (CTE) uyumsuzluklarını azaltan metalik bağ katmanından (MCrAlY) meydana gelir.

Termal bariyer kaplama olarak genellikle zirkonya kullanılır. Ancak zirkonyanın 1200 °C üzerinde faz dönüşümü göstermesinden dolayı, faz kararlılığı sağlanmak için itriya ile stabilizasyonu sağlanmaktadır. İtriya stabilize zirkonya (YSZ) araştırmalar için en fazla kullanılan termal bariyer kaplama seramik üst katman malzemesidir. Daha iyi faz kararlılığı sağlama, YSZ'ye kıyasla monoklinik, tetragonal faz dönüşümünün düşük olması ve daha yüksek termal genleşme katsayısına (CTE) sahip olması nedeniyle CeO_2 katkılı YSZ (CYSZ) seramik üst katman malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu katmana ek olarak CYSZ'ye göre daha yüksek termal iletkenlik özellikleri göstermesine rağmen oksijen difüzyonuna dirençli, sert bir yapıda ve kaplamanın yapışma mukavemeti özelliklerini geliştirdiği için alümina (Al_2O_3) ikinci seramik üst katman malzemesi olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmada seramik üst katman malzemesi olarak CYSZ (seryum-itriya stabilize zirkonya) ve Al_2O_3 tozları kullanılarak tek katmanlı CYSZ, çift katmanlı CYSZ / Al_2O_3 ve 4, 8 ve 12 katmanlı fonksiyonel derecelendirilmiş (FD) termal bariyer kaplamalar üretilmiştir. Altlık malzemesi üzerine HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) prosesi ile bağlanma katmanı (NiCoCrAlY) kaplanmıştır. Seramik üst katman üretilmesi için APS (Atmospheric Plasma Spraying) prosesi kullanılmıştır. Üretilen numunelere mikroyapı karakterizasyonu, ısıl iletkenlik testi, ısıl çevrim dayanımı testi ve yapışma mukavemeti testi yapılmıştır.

CYSZ / Al_2O_3 fonksiyonel derecelendirilmiş tabakalı termal bariyer kaplamalarda kesit mikroyapı karakterizasyonu ile tozların plazma alevi içerisinde yeterli derecede eridiği ve katmanların birbirine sorunsuz bir şekilde bağlandığı gözlenmiştir.

CYSZ / Al_2O_3 fonksiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplamaların mikroyapı karakterizasyonu ile bağlanma katmanı ve seramik üst katman kalınlıkları belirlenmiştir. Metalik bağlanma katmanı kalınlık değeri $100 \pm 10 \mu m$ ve seramik üst katman kalınlık değeri $300 \pm 30 \mu m$ olarak belirlenmiştir.

CYSZ / Al_2O_3 çift katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplamaların 835 °C'deki ısıl iletkenlikleri 1.32 W/mK ve 0.84 W/mK , oda sıcaklıklarında ise 1.23 W/mK ve 0.94 W/mK olarak belirlenmiştir.

Isıl çevrim testleri 60 saniye oksî-propan alevi ile ısıtma ve 60 saniye have ile soğutma ile 300 çevrimlik testler uygulanmıştır. Hasara neden olan ilk çatlakların seramik üst katman kenarlarından başladığı belirlenmiştir. Çift katman ve fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamalarda 300 çevrim sonrası hasar oluşmamıştır. Ayrıca seramik üst katman ile bağlanma katmanı arayüzeyinde Al₂O₃ fazında olan ısıl etkiyle büyüyen oksit (TGO) katmanı oluşmuştur.

Yapışma mukavemeti analizleri ASTM C633 standardına göre yapılmıştır. CYSZ / Al₂O₃ fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamalarda çift katmanlı ve tek katmanlı tasarımlara göre daha yüksek yapışma mukavemeti değerleri verdiği görüşmüştür. Yapışma mukavemeti FD4 kodlu kaplama için 23,8 MPa, FD8 kodlu kaplama için 22,22 MPa ve FD12 kodlu kaplama için ise 23,49 MPa değerlerini almıştır.



PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF Al_2O_3 / CYSZ FUNCTIONALLY GRADED THERMAL BARRIER COATINGS

SUMMARY

Thermal barrier coatings (TBCs) are used for the purpose of protection metallic substrate, provide thermal insulation and increase the efficiency of combustor, turbine blades and vanes of aircraft and industrial engines. The ceramic coat in TBC systems supplies reduce in temperature influencing metal substrate surface. In addition, bond coat (MCrAlY) which is another component of TBC decreases coefficient of thermal elongation (CTE) mismatch between substrate and ceramic coat.

Zirconia is usually preferred as a ceramic topcoat in thermal barrier coatings. It shows phase transformation above $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Therefore, zirconia is stabilized by yttria in order to obtain phase stability. Yttria stabilized zirconia (YSZ) is most used ceramic topcoat material of TBC in investigations. Moreover, the addition of CeO_2 to YSZ (CYSZ) layer provides further phase stability, lower monoclinic and tetragonal phase transformation comparing with YSZ. Alumina (Al_2O_3) is used as a second ceramic topcoat material due to resistant to oxygen diffusivity, strengthened structure and improved adherence properties of coating, although it has a higher thermal conductivity properties. However, the plasma spray coated alumina contains mainly unstable phases such as γ and δ - Al_2O_3 . These unstable phases transform into α - Al_2O_3 during thermal cycling, accompanied by a significant volume change ($\gamma \rightarrow \alpha$, $\sim 15\%$) which results in micro crack formation in the coatings.

In this study, one layered CYSZ, two-layered CYSZ / Al_2O_3 and 4, 8, 12 layered functionally graded (FG) thermal barrier coatings were produced as a ceramic topcoat material. The bond coat were applied by HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) process on the substrate material. APS (Atmospheric Plasma Spraying) process was used to produce ceramic topcoat. Microstructure characterization, thermal conductivity measurement, thermal cycle failure test, adhesive strength test were fulfilled.

Commercial alumina (Al_2O_3), CYSZ and bond coat powders (NiCoCrAlY) were used as coating powders. Composition of the bottom and topmost layers were 100 % CYSZ and alumina, respectively. Each layer had different ratio of mixture (wt %) of CYSZ and alumina in the FGed coatings. Alumina and CYSZ powders were weighed according to the composition of each layer and then mixed for 6 h in a turbula type of mixer using zirconia balls then heated to $70\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h to release moisture. INCONEL, 316L and Al substrates were subjected to cleaning and grit blasting process. Afterwards, NiCoCrAlY powders were sprayed to prepared surface in a total thickness of $90 \pm 20\text{ }\mu\text{m}$ by HVOF process. Alumina and CYSZ and mixture of ceramic top coat powders were sprayed onto the bond coating layer by APS system. Total thickness of the ceramic coatings were about $350 \pm 100\text{ }\mu\text{m}$.

Microstructure characterization were carried out by field emission gun scanning electron microscope (FESEM) that attached with Energy Dispersive Spectrometer. An image analysis software (Image J) and back-scattered electron images were used to process porosity measurement. The phase characterization were performed using X-ray diffractometer within the range of 10 to 90 using Cu K α radiation. ASTM-C633 standard was used to determine bonding strength calculated by universal test machine. The values of bonding strength were evaluated using the relationship between load and area when the failure occurs on the sample. Fracture types were determined by evaluating surface of the fracture regions. Thermal cycle performance test of FGed TBCs were carried out by using a dynamic heat flux of oxygen-propane flame. Surface of the coatings was heated to 1250 °C \pm 50 °C for 1 min. by an oxy-propane flame, and then cooled down for 1 min. by using air jet. A cycle was consisted of heating and cooling period, and therefore, total time of a cycle was about 890 °C during heating period. The thermal conductivity of the coatings was determined by laser flash thermal properties analyzer from room temperature to 1105 °C.

According to FESEM analysis, typical surface and polished cross-sectional images of the APSed coatings were obtained. Microstructural investigations showed that powders were melted enough in plasma flame. Moreover, layers bonded each other without any proposition of CYSZ / Al₂O₃ functionally graded layered thermal barrier coating were monitored with cross sectional microstructure analysis.

The thickness of bonding layer and ceramic top layer of CYSZ / Al₂O₃ thermal barrier coatings were determined by microstructure characterization. The thickness value of metallic bonding layer and ceramic top layer were measured as 100 \pm 10 μ m and 300 \pm 30 μ m, respectively.

The most significant property of a thermal barrier coating is thermal conductivity. Lower thermal conductivity result of ceramic coat will be needed in future gas turbines due to reduce in temperature which affect on surface of substrate. Thermal conductivities of two-layered and functionally graded thermal barrier coatings are measured 1.32 W/mK and 0.84 W/mK at 835 °C and at room temperature 1.23 W/mK and 0.94 W/mK.

Thermal cycle tests were applied for 300 cycles 60 second heating and 60 second cooling with air. First cracks that caused failure were determined starting on edge of topcoat. After 300 cycles there was no any defects like cracks or pull outs on two-layered and functionally graded coats. Thermally grown oxide that Al₂O₃ phase (TGO) were formed at interface of topcoat and bond coat.

The bond strength of the coatings is obtained by calculating relationship between load and area when failure occurs on the sample. The failure region indicates the type of adhesion of coatings. The adhesion strength were measured between 22,22 MPa - 23,8 MPa for FGed Al₂O₃ / CYSZ thermal barrier coatings.

Phase analysis were obtained from starting powder (α -Al₂O₃), sprayed coating and surface of the thermally cycled coatings. The starting powder transforms to γ -Al₂O₃ after plasma sprayed process. When sprayed coatings were applied to thermal cycle test, γ -Al₂O₃ transforms back to α -Al₂O₃. CYSZ phase analysis shows that ceria ratio of coat decreased after plasma sprayed coatings. However, there was not any transformation phases of zirconia during spraying and also thermal cycle performance test.





1. GİRİŞ

Termal bariyer kaplamalar (TBK) gaz türbinlerinin sıcak bölgelerinde bulunan süper alaşım bileşenleri yüksek sıcaklık ve oksidasyona karşı koruma amaçlı yaygın olarak kullanılır. Ticari TBKlar genellikle nikel esaslı süper alaşım üzerine uygulanan NiCoCrAlY bağ katmanı, düşük ısı iletkenliğe sahip ısı bariyer görevi gören seramik üst katman (itriya (Y_2O_3) ile stabilize edilmiş ZrO_2 katman) ile çok katmanlı bir yapıdan oluşur. Çalışma şartlarında yüksek sıcaklığa maruz kalmasıyla bağ katmanı ve seramik üst katman arasında üçüncü bir katman olan ısı etkiyle büyüyen oksit tabakası (TGO) oluşur [1].

Bu tez çalışmasında seryum itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (CYSZ) ve alümina (Al_2O_3) tozları seramik üst katman malzemesi olarak kullanılmıştır. CYSZ düşük termal iletkenlik değerine sahip, yüksek termal şok ve korozyon direnci göstermesi nedeniyle termal bariyer kaplama malzemesi özelliklerini karşılamaktadır. Alüminanın oksijen geçirgenliği yoktur, yüksek korozyon direnci ve sertlik değerlerine sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı tasarımlarda yüzey katmanı olarak kullanılmıştır [16].

Yüksek Hızlı Oksijen Yakıt (High Velocity Oxygen Fuel, HVOF) ve Atmosferik Plazma Spreyleme (Atmospheric Plasma Spraying Fuel, APS) yöntemleriyle fonksiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplamaların üretimi gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı karakterizasyonu ile katmanların kalınlığı, birbirine ve altlık malzemesine bağlanması gözlemlenmiştir. Isıl özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ısı iletkenlik ve ısı çevrim dayanımı testleri uygulanmıştır. Isıl çevrim testi sonrasında oluşan TGO tabakasının kalınlık ve morfolojisi incelenmiştir. Mekanik özelliklerinin belirlenmesinde yapışma mukavemeti testinden yararlanılmıştır.

Üretilen fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamaların CYSZ / Al_2O_3 termal bariyer kaplamaların mikroyapı analizinde bağlanma katmanı ve seramik üst katman kalınlıkları sırasıyla $100 \pm 10 \mu m$ ve $300 \pm 30 \mu m$ olarak ölçülmüştür.

300 çevrimlik termal çevrim testi sonuçlarına göre makro düzeyde dökülme ya da çatlama olmamıştır. Termal çevrim testi sonrası oluşan yüksek sıcaklık koşullarında bağlanma katmanı ve seramik üst katman arayüzeyinde Al_2O_3 fazında TGO oluşumu gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasının amacı literatürdeki çalışmalarda kullanılmış YSZ'ye göre daha düşük termal iletkenliğe sahip ve termal şok ömrü iyileştirilmiş tasarım için fonksiyonel derecelendirilmiş yapı oluşturmak olarak belirlenmiştir. Üretim atmosferik plazma sprej prosesi ile yapılmış olup, yapışma mukavemeti değerlerinin tasarım ile yükseltilmesi hedeflenmiştir.

Termal bariyer kaplama seramik üst katman üretiminde APS yöntemi uygulanmasındaki amaç, diğer termal kaplama metodlarına göre daha ekonomik olmasının yanında çalışma ömrünü ve performansını geliştirilmesi, poroz ve lamelli yapı sayesinde ise daha düşük termal iletkenlik değerlerine sahip kaplama elde edilmesidir [2].

Fonksiyonel derecelendirilmiş tasarım ile tek katmanlı ve çok katmanlı yapıya göre termal çevrim ömrü iyileştirilmiş bir yapı elde etmek amaçlanmıştır. Literatürde yapılan çalışmalarda fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımın daha yüksek termal çevrim ömrüne sahip olduğu gösterilmiştir [3].

Seramik üst katman kaplama malzemesi olarak $CeO_2 + YSZ$ (CYSZ) ve alümina (Al_2O_3) kullanılmıştır. Literatürde yapılmış çalışmalarda alüminanın YSZ kaplamalarına eklenmesiyle daha yüksek sertlik ve yapışma mukavemeti sağladığı ifade edilmektedir. Ayrıca alümina oksijen geçirgenliği açısından daha dirençli bir malzeme olmasından dolayı en üst tabakalarda alümina kullanımı ile oksidasyon engellenmeye çalışılmıştır. YYSZ, YYSZ'ye göre daha fazla faz kararlılığı sağlarken aynı zamanda ısıl genişleme katsayısının daha yüksek olması nedeniyle metal ile termal genişleme katsayılarında (CTE) daha fazla uyum sağlanması amaçlanmıştır [3,4,7].

Literatürde YYSZ / Al_2O_3 çok katmanlı tasarım üzerine çalışmalar bulunmaktadır. Ancak bu yapıya ait fonksiyonel derecelendirilmiş bir yapı bulunmamaktadır. YYSZ / Al_2O_3 fonksiyonel derecelendirilmiş tasarım bu çalışmanın özgün yanını oluşturmaktadır. Bu çalışma ile fonksiyonel derecelendirilmiş olarak üretilen YYSZ / Al_2O_3 termal bariyer kaplamaların mikroyapı, ısıl ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmektedir.

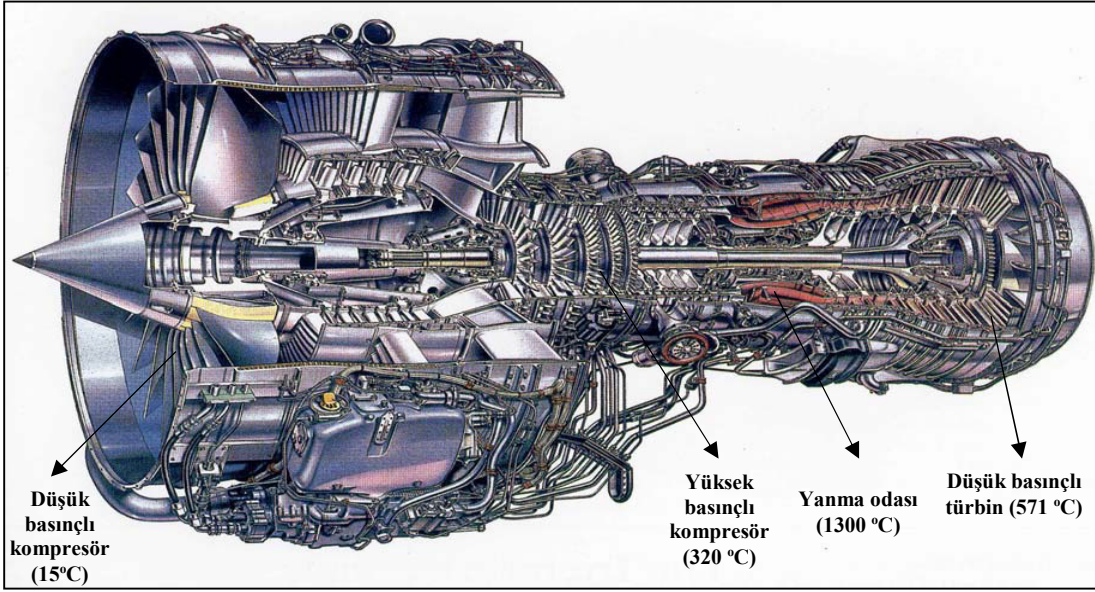
2. GAZ TÜRİN MOTORLARI VE TERMAL BARIYER KAPLAMALAR

2.1 Gaz Türin Motorları

Bir gaz türin motoru sıvı ve gaz halde yakıt kullanılan fan, kompresör, yanma odası ve türin olmak üzere dört ana bölümden oluşan ağırlıkça hafif, karmaşık bir yapıdır. Bu yapı gaz türin motorunu havacılık ve endüstriyel uygulamalar için uygun hale getirmektedir. Gaz türin motorunun ekonomik olması; yakıt tüketimi, çalışma verimi ve bakım masraflarına bağlıdır. Yakıt tüketimini en düşük seviyeye indirirken motor verimini yükseltmek amaçlanmaktadır. Modern bir gaz türin motorunun başlıca kısımlarının ve her bölümün çalışma sıcaklıklarını gösteren kesit resmi Şekil 2.1’de görülmektedir [5,7].

Bir gaz türin motoru bir çok turbo makine ve yardımcı alt sistemlerden oluşan bir sistemdir. Kompresör bileşenlerinden giren hava, aynı şaft üzerine yerleştirilen türin bileşenlerinden geçerek yüksek basınç kazanır ve yanma odasına geçer. Yanma odasında yakıtın sağladığı kimyasal enerji, termal enerjiye dönüşerek, türin tasarımına uygun sıcaklıkdaki yanma gazını üretir. Yanma gazı genişleyerek, toplam enerjinin türin bileşenlerinin yardımıyla kinetik enerji olarak çıkmasını sağlar. Sonuç olarak türinlerden geçen gazlar hızlandırılarak egzoz gazı olarak çıkarken atmosferik basınç ile bir itme oluşturulur. Bu sıkıştırılmış hava ve itme gücü, havacılıkta, gemilerde ve elektrik üretiminde kullanılır [6,7].

Geçtiğimiz elli yıllık süreçte gaz türin motorlarının gelişmesi için mühendislik araştırmalarının sıcaklık dayanımlarını artırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Ancak bu süreç içerisinde farklı malzeme kullanımı, döküm teknolojisinin iyileştirilmesi ve gaz türin motorlarında bulunan soğutma sistemlerindeki gelişmeler türinlerin kullanım sıcaklıklarını sadece 20 °C artırabilmiştir [45].



Şekil 2.1 : Gaz türbin motoru kesit resmi [8].

Gaz türbin motorlarında çalışma sıcaklıklarını yükseltmek verimin çok fazla iyileşmesini sağlar. Günümüzde bu motorların sıcak bölgelerinde kullanılan metal alaşımların ergime noktalarına yakın sıcaklıklarda çalışmaktadır. Verimi en yüksek seviyeye çıkarmak için sıcak bölgelerde bulunan soğutucular, en düşük seviyede kullanılmaya çalışılır. Bu sıcak bölge bileşenlerinde bulunan delikler yardımıyla buharlaşarak iç yüzey soğutması tasarımı ile gerçekleştirilmektedir. Bu soğutma sisteminin yanında alternatif bir sistem olan termal bariyer kaplamalar motor sıcak bölge bileşenlerini ısıl olarak korumak ve daha gelişmiş verim elde etmek için otuz yılı aşkın süredir kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda uygulanan düşük termal iletkenliğe sahip seramik bariyer kaplamalar ile sıcaklık yüzeyden metal altlığına 170 °C düştüğü gözlemlenmiştir [9].

Termal bariyer kaplamalar yanma odasında, sıcak gaz geçiş oluklarında ve kanatçıklarda kullanılmaktadır. Termal bariyer kaplamaların türbin kanatlarında uygulanması türbin giriş sıcaklıklarını 1500 °C'ye çıkarmasını sağlamak gibi bir avantajına ek olarak yakıt tüketimini ve bakım ömrünün artmasını sağlar. Ayrıca gaz türbinlerinin yüksek sıcaklıklarda çalıştığı için daha fazla sera gazı emisyonu sağlanmasına yardımcı olmaktadır [10].

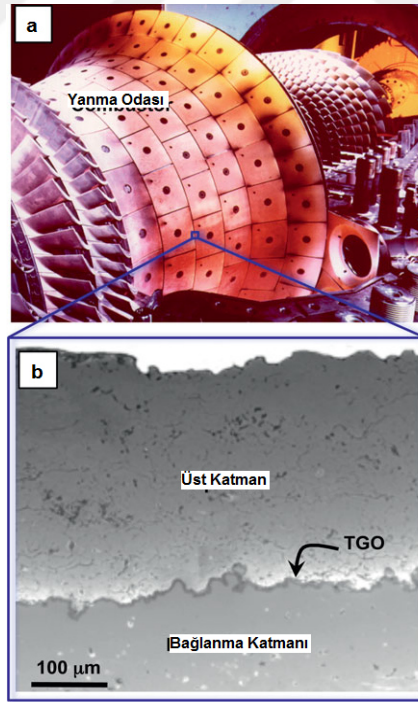
Bir gaz türbin motorunun verimi (η), akışkan yakıt gazlarının en yüksek (T_{max}) ve en düşük (T_{min}) sıcaklıklarına bağlıdır. (Denklem 1.1)

$$\eta = \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}} \quad (1.1)$$

Verimin iyileştirilmesi hem en yüksek sıcaklığı yükseltmek, hem de en düşük sıcaklığı düşürmekle sağlanır. Bunu aşağıdaki dört yolla gerçekleştirebiliriz;

- Metal altlığın yüksek sıcaklığa olan dayanıklılığını artırmak.
- Türbin kanatları ve yönlendiricilerdeki soğutma sistemini geliştirmek.
- Kanatcıkların dayanıklılığını ve korozyon dayanımını koruyucu kaplamalarla geliştirmek.
- Termal bariyer kaplamalarla metal altlığın yüzeyine etkiyen sıcaklığı düşürmek [17].

Şekil 2.2’de termal bariyer kaplamaların kullanıldığı yüksek sıcaklıklara maruz kalan yanma odası bölümü fotoğrafı verilmiştir. Bu bölgede kullanılan termal bariyer kaplamanın seramik üst katman, ısıl etkiyle büyüyen oksit tabakası ve bağlanma katmanı mikroyapı görüntüsü görülmektedir.



Şekil 2.2: (a) Gaz türbin motorunda yanma odasının fotoğrafı, (b) Yanma odasında kullanılan termal bariyer kaplamanın kesit mikroyapı görüntüsü [7].

Şekilde yanma odasında kullanılan TBK mikroyapısında üst katman ve bağlanma katmanı arasında Al_2O_3 fazında ısıl etkiyle büyüyen oksit tabakası (TGO) oluşumu gösterilmiştir.

2.2 Termal Bariyer Kaplamalar

Termal bariyer kaplamalar gaz türbin motorlarının metalik bileşenlerini termal etkilerden ve sıcak-korozif gaz akışına karşı koruyan çok katmanlı malzeme sistemidir. Tipik bir termal bariyer kaplama sistemi seramik üst katman, bağ katmanı ve metal altlıktan oluşur. Seramik üst katman sıcak gazların metal altlığa ısı akışına engel olur. Gelişmiş motorların gelecek nesiller için ileri taşınmasında gaz türbinlerinin verim artışı ve daha yüksek türbin giriş sıcaklıklarına ihtiyaç duymaktadır [12].

Termal bariyer kaplamalar genellikle her biri ayrı fonksiyonu ve gereksinimleri olan birçok kaplama katmanından oluşur. En üst katman ısıl yalıtım ve düşük ısıl özellik sağlayan genellikle zirkonya kullanılan seramik bir katmandır. Ancak zirkonya yüksek sıcaklıklarda polimorfik faz dönüşümleri gösterdiği için stabilize edilmesi gerekir. Isıl izolasyonu sağlayan seramik katman ve altlık alaşım arasında oksidasyon direnci sağlaması ve termal genleşme uyumsuzluklarını minimuma indirmek amaçlı bağ katmanı olarak isimlendirilen bir MCrAlY metalik katman uygulanır. Seramik katman biriktirme işlemi sırasında bağ katmanı ve seramik katman arasında oksidasyonun ve yüksek sıcaklıkların sağladığı alümina bir tabaka olan, ısıl etkiyle büyüyen oksit tabakası (TGO) oluşur. Her bir katmanın yaklaşık olarak kalınlık değerleri; seramik üst katman 125-1000 μm , bağ katmanı 50-125 μm ve ısıl etkiyle büyüyen oksit katmanı (TGO) 0,5-10 μm arasında değişmektedir [13].

Termal bariyer kaplamalar, itici güç üretimi sağlayan gaz türbin motorlarında yanma odası, yönlendirici ve türbin kanatı gibi bölümlerin metalik yüzeylerine daha yüksek çalışma sıcaklıkları sağlaması için kullanılır. Termal bariyer kaplama malzemesi olarak hem çok iyi termo mekanik özellikler sağlaması hem MCrAlY bağ katmanının süper alaşım türbin bileşenine iyi yapışmasından dolayı genellikle kısmi stabilize zirkonya (YSZ) kullanılır. Bu kaplamalar motorun yakıt verimini artırmada ve bu sayede sera gazları emisyonunu düşürmekte çok önemlidir. Türbin bileşeni TBKlar çalışma ve durması arasında bir çok termal çevrime maruz kalır. Çalışma sıcaklıklarından oda sıcaklıklarına düşüşte yüksek gerilme gerçekleşir. Bundan dolayı metal ve seramik altlık arasında termal genleşme katsayısı farkından dolayı bir uyumsuzluk oluşur [14].

Termal bariyer kaplama malzemesi seçimi bazı gereksinimlerle sınırlıdır. Bunlar; yüksek ergime noktası (>2173 K), oda sıcaklıkları ve çalışma sıcaklıkları arasında faz dönüşümü olmaması, düşük termal iletkenlik ($<2,5$ W/m.K), yanma gazları ve ortam koşulları ile kimyasal inertlik, metalik altlık ile termal genleşme uyumu, metalik altlığa iyi yapışma ve poroz mikroyapının düşük sinterlenme hızıdır. Bu özellikler arasında termal genleşme katsayısı ve termal iletkenlik en önemlileri olarak kabul edilir [15].

Termal bariyer kaplamanın başlıca fonksiyonu ısının metal altlığa geçişini azaltmaktır. Arzu edilen karakteristik mikroyapı özelliklerine göre hem plazma sprej (PS), hem elektron demeti fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) yöntemiyle üretilebilen % 7-8 ağırlık itriya stabilize zirkonya (YSZ) mükemmel mekanik, kimyasal ve termal özelliklerinden dolayı temel endüstriyel termal bariyer kaplama malzemesi olarak kullanılır. Plazma sprej (PS) yöntemiyle üretilen termal bariyer kaplamalar altlık yüzeyine paralel yönlü ve splatler arasında poroz bir yapıya sahip olurken daha düşük termal iletkenlik özelliği gösterir. (0.8-1.1 W/mK). EB-PVD yönteminde ise metalik altlığa dik olarak tanecikler arasında kolonlar ve porlar oluşur. EB-PVD yöntemiyle üretilen termal bariyer kaplamalar daha yüksek termal iletkenlik özelliği sağlar (1.5-1.9 W/mK). Buna karşılık taneciklerin kolonlu dağılımı daha fazla şekil değiştirme toleransı sağlar. Bunun sonucu olarak plazma sprejlemeye göre daha fazla dayanıklılık gösterir. Termal bariyer kaplama üretim yöntemleri kısmında bu iki üretim yöntemi daha detaylı olarak incelenecektir [16].



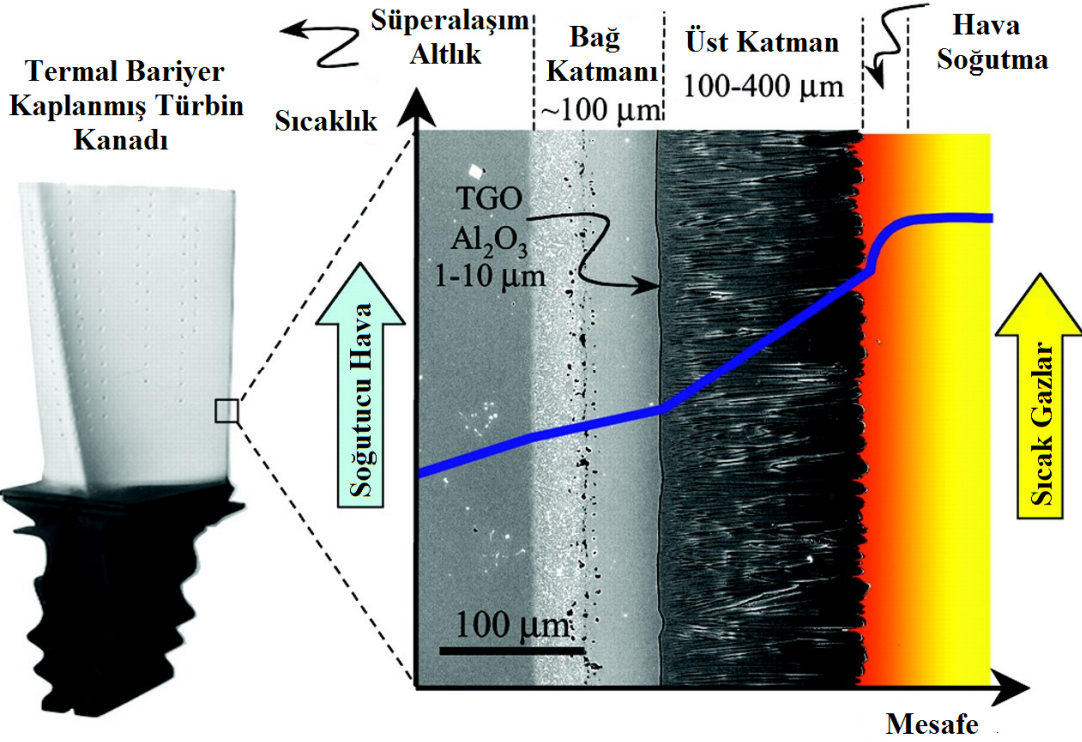
3. TERMAL BARIYER KAPLAMA SİSTEMİ VE BİLEŞENLERİ

Gaz türbin motorlarının sıcak bölgeleri olan yanma odası, türbin kanatı ve yönlendiricileri çok yüksek sıcaklıklara maruz kalmaktadır. Yanma odası duvarlarının maruz kaldığı yakıt gazı alev sıcaklığı 1400-1700 °C arasındadır. Bu sıcaklıklar gaz türbin motorlarında kullanılan yüksek sıcaklık dayanımı olan nikel ve kobalt bazlı alaşımların bozunma sıcaklıklarının da üstündedir. Türbinli motorlarda sıcak bölgelere, kompresör ile sıkıştırılmış hava ile soğutma yöntemi kullanılmaktadır. Bu soğutma sistemi malzemelerin kabul edebileceği sıcaklık olan 900 °C'ye kadar düşürebilmektedir. Ancak bu soğutma motorun daha düşük sıcaklıklarda çalışmasına sebep olduğu için, motor çalışma sıcaklığıyla doğrudan ilişkili olan verimi düşürmektedir. Bu yüzden gaz türbin motoru sıcak bölgelerinde metal altlık üzerine korozyon ve oksidasyona karşı metalik MCrAlY bağ kaplaması ve metal altlığa difüze olan sıcaklığı düşürmesi için termal bariyer kaplama uygulanır. Bağ kaplamasının diğer görevleri ise TBK'nın metal ile yapışması ve metal-seramik termal genişleme uyumsuzluklarını azaltma görevini yapar. Termal bariyer kaplamaların diğer bir bileşeni de ısıl etkiyle büyüyen oksit tabakasıdır (TGO). Bu tabaka 1000 °C üzerinde gerçekleşen oksidasyon sonucunda bağ katmanında bulunan alüminyum metalinin oksitlenmesiyle, alümina (Al₂O₃) ince bir katman oluşur. Şekil 3.1'deki termal bariyer kaplama sistemi ve temel görevleri gösterilmiştir [18,19].

Seramik Üst Katman (CYSZ, Al ₂ O ₃)	Termal Yalıtım	TBK
TGO	Oksidasyon Bariyeri	
Bağlanma Katmanı (NiCoCrAlY)	TBK ile bağlanma	
Altlık (Paslanmaz çelik, süper alaşımlar)	Termo-mekanik Yük taşıma	

Şekil 3.1: Termal bariyer kaplama sistemi ve katmanların görevi şematik gösterimi.

Termal bariyer kaplamaların görevi yakıt gazı sıcaklıklarını yükseltirken, metal sıcaklığını sabit tutabilmektir. Bu türbin kanatlarındaki soğutma kanallarına da kaplama uygulayarak yapılabilmektedir. Bu yolla, yalıtkan seramik üst katman metal altlığa etkileyen sıcaklığı 100 - 300 °C düşürebilmektedir. Şekil 3.2’de sıcaklığın termal bariyer kaplama boyunca düşüşü görülmektedir [20].

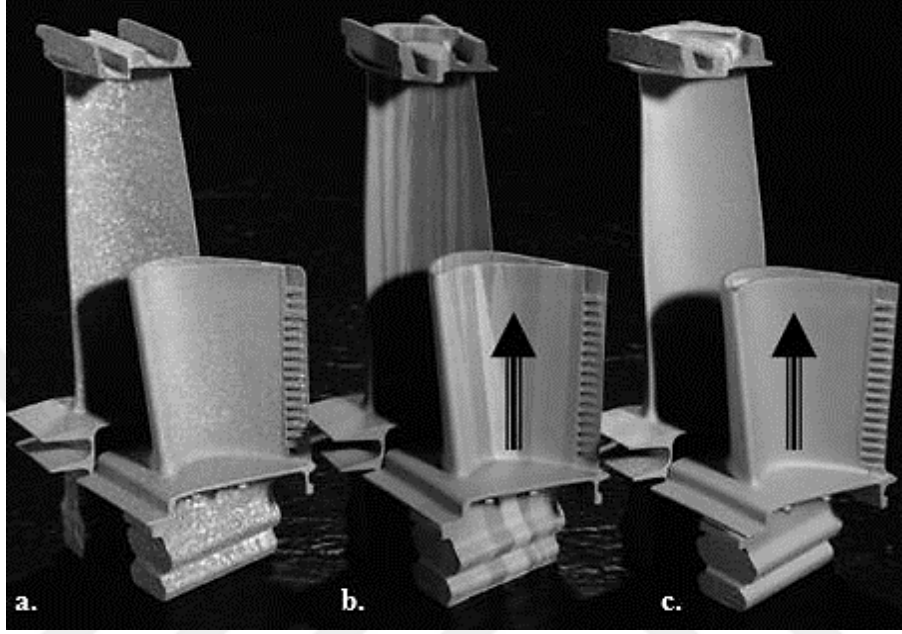


Şekil 3.2 : Türbin kanadına etkileyen sıcaklığın termal bariyer kaplama ile düşürülmesinin şematik grafiği [20].

3.1 Süper Alaşım Altlık

Gaz türbin motorlarının türbin kanatçıkları diğer bileşenlerine göre en ağır sıcaklık ve gerilme koşulları altında çalışır. Türbinler yüksek hızlı açılal dönmesinden merkez kaç ve yüksek basınçtan dolayı eğme gerilmesine maruz kalır. Bunun yanında sürekli yüksek titreşim halindedir. Metal sıcaklık değişimleri ve sıcak gazlardan dolayı yüksek oksidasyon ve korozyon etkisindedir. Kanatçıklar çalışma koşulları olan; sürekli çalışma, kapanma, sabit hızla çalışma ve acil durum kapanmalardan dolayı, termal ve mekanik çevrimleri çok fazladır. Sıcaklık ~540 °C’yi aştığında çelik ve titanyum alaşımları bu uygulamalar için kullanılmaz duruma gelir. Türbin kanatçıkları için en uygun malzeme nikel süper alaşımlarıdır [17].

Türbin parçası alaşımlarında gelişmeler, 1960 yıllarında dövme süper alaşımlardan sonra döküm teknolojisindeki gelişmeler ile sırasıyla eş eksenli hassas döküm, yönlendirerek katılaştırılarak döküm ve son olarakta tek kristalli döküm süper alaşımlar ile devam etmiştir. Şekil 3.3’de farklı döküm yöntemleriyle üretilmiş türbin kanatları görüntüsü verilmiştir [22].



Şekil 3.3: Türbin kanadı üretiminde döküm teknolojisine bağlı olarak a. eş eksenli, b. yönlendirerek katılaştırılmış, c. tek kristalli süper alaşımlar [22].

Termal bariyer kaplama uygulamalarında, uygulanacak yönteme göre altlık malzemesinin yüzeyi hazırlanmalıdır. Spreyeme yöntemlerinde yüzeyin kaplama ile bağlanması ve yapışmasını etkileyeceği için yüzey bazı aşamalardan geçirilmelidir. Bunlar; yüzeyin temizlenmesi, yüzeye pürüzlülük sağlanması ve pürüzlendirme işleminden sonra tekrar temizleme işlemleridir. Spreyeme uygulamadan önce yüzeyde kalıntı yağ ve gres gibi bağlanmayı engelleyecek kontaminasyon bulunmaması için yüzey çözücü ile çalkalama veya buharlı yağ alma işleminden geçirilmelidir. Poroz bir yüzey üzerinde çalışılacaksa düşük sıcaklıkta fırınlama gerekebilir. Yüzeyin temizlenmesi işleminden sonra yapılacak ikinci bir işlem yüzeyi pürüzlendirme işlemidir. Yüzey pürüzlendirme kaplama ile metal altlık arasında daha yüksek yapışmaya sahip bir yapı elde etmeyi sağlayacaktır. Yüzey pürüzlendirme işlemi genellikle kumlama veya su püskürtmeli pürüzlendirme yöntemleri ile yapılmaktadır. Pürüzlendirilen yüzey son aşama olarak kalıntı kumların uzaklaştırılması için hava jetleriyle yüksek basınçlı hava püskürme ile tekrar temizleme işlemi yapılır [2].

3.2 Bağlanma Katmanı

Zirkonya termal bariyer kaplamalar yüksek sıcaklıklarda oksijen geçirgenliği gösterir. Bundan dolayı metal altlığı oksidasyondan korumak için metal esaslı bir bağ katmanı uygulanır. Bu katman 75-150 μm kalınlığında değişmektedir. Önceleri bağ katmanının seramik st katman ve metal altlık arasındaki termal genleşme uyumsuzluklarını düşürmek için daha düşük sertlikte malzeme kullanılırdı. Ancak daha yüksek sertlikteki malzemelerin daha iyi sürünme direnci göstermesinden dolayı kullanımı artmıştır. Bunun dışında, bağ katmanı sünek ve altlık alaşımına difüzyon direnci yüksek bir yapıda olması gerekir.

Havacılık uygulamalarında genellikle MCrAlY, M esaslı bir yapıdan oluşmaktadır. M nikel, kobalt veya nikel-kobalt birleşimi seçilebilir. Yüksek sıcaklıklarda (700 $^{\circ}\text{C}$ – 900 $^{\circ}\text{C}$) oksidasyon ve sıcak korozyon koşulları oluşur. Bağ katmanı kompozisyonunda krom korozyon direncini artırıcı görev üstlenirken, alüminyum iyi oksidasyon direnci sağlamasına yardımcı olur. Ancak kompozisyonda nikel bağlanma katmanının iyi fiziksel ve mekanik özellikler sağlaması için bileşen içinde dengede bulunması gerekir [19,21,22].

Endüstriyel uygulamalarda bağlanma katmanı genellikle plazma spreyleme ve EB-PVD metodlarıyla uygulanır. Bu iki uygulama metodu bağlanma katmanında farklı yapıda özellikler gösterirler. Yüksek pürüzlülük ve bu sayede seramik katman ile iyi yapışma özelliği sağlaması için APS metodu uygulanır. Yüzeyin pürüzsüz bir yapıda olması istendiğinde ise EB-PVD metodu seçilmektedir.

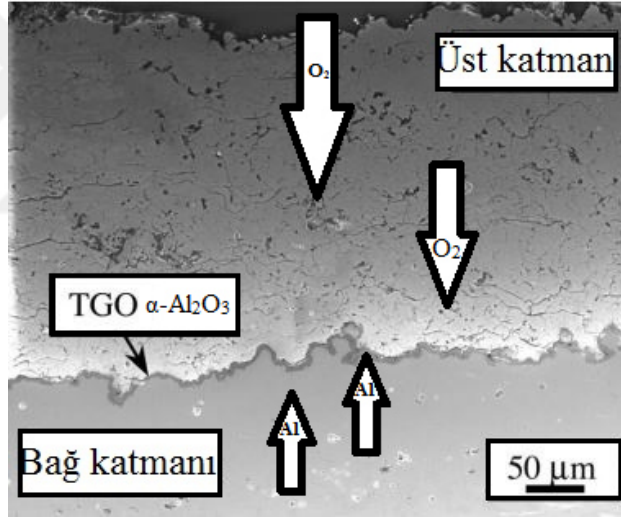
MCrAlY bağlanma katmanı için kullanılan farklı bileşenler farklı özellikler sağlamasına sebep olur. Bu zellikler;

- Nikel yüksek ergime noktasına sahiptir ve yüksek oksidasyon direnci sağlar.
- Kobalt kolaylıkla nikel atomlarının yerine geçer ve sülfür ortamında korozyon direncini geliştirir.
- Nikel, kobalt ve alüminyum alaşımını β -(Ni,Co)Al fazı, α - Al_2O_3 oksit tabakası oluşumuna yüksek güçte hassasiyet gösterir.
- Krom, koruyucu Cr_2O_3 oksit oluşturarak bu yolla sıcak korozyon direnci sağlar ve istenmeyen oranda α - Al_2O_3 oluşumunu engeller.
- İtiryum α - Al_2O_3 fazının tane sınırlarından ayrılmasını sağlar ve bu yolla kk taneli α - Al_2O_3 fazlarının boşluklara dolarak oksijen difüzyonuna engel olana iyi yapışmaya sahip bir katman oluşmasını sağlar [23].

3.3 Isıl Etkiyle Büyüyen Oksit Tabakası (TGO)

TGO katmanı oksidasyon direnci yüksek katmandır. Çalışma koşulları altında yüksek sıcaklıklara (700 °C) çıkıldığında, seramik üst katmanla metal altlık arasında bağ katmanından aldığı alüminyumun oksitlenmesiyle, seramik üst katmanla reaksiyona girmeyen 1-10 µm kalınlığında bir alümina fazı (α -Al₂O₃) katman oluşur. Bu katman ısı ile etkiyle büyüyen oksit tabakası (TGO) olarak adlandırılır.

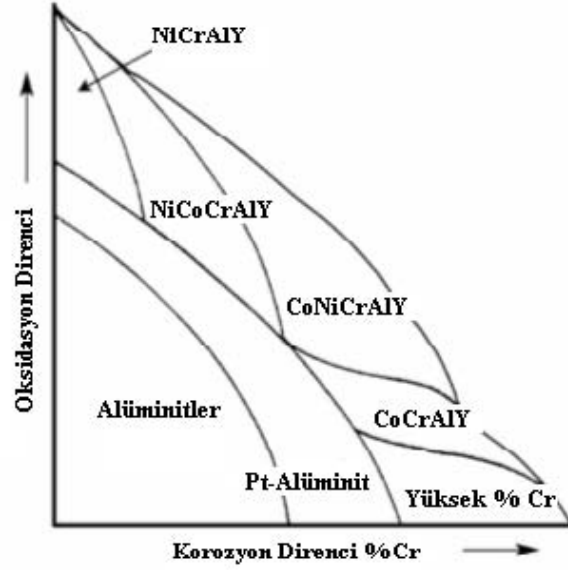
TGO katmanı oluşumu yüksek sıcaklıklarda kaçınılmazdır ancak bu formun daha yavaş, üniform ve hasarsız oluşması için tasarımlar geliştirilmiştir. Bağlanma katmanında kullanılan alüminyum oranı ile daha fazla veya az TGO tabakası oluşulması incelenerek, yüksek yapışmaya sahip TGO oluşması sağlanmaktadır. TGO tabakası çok düşük oksijen iyonu geçişine izin verir, mükemmel difüzyon bariyeri sağlar ve bağlanma katmanının daha fazla oksidasyona uğramasını engeller. Şekil 3.4’de seramik üst katman ve bağ katmanı arasında TGO oluşumu görseli vermiştir [22].



Şekil 3.4: Seramik üst katman ve bağ katmanı arasında TGO oluşumu [22].

Şekil 3.4’de gösterildiği üzere termal bariyer seramik üst katman boyunca penetre olan oksijen bağ katmanındaki Al ile reaksiyona girerek bağ katmanı ve seramik üst katman ara yüzeyinde α -Al₂O₃ yapısında TGO tabakasının oluşmasına sebep olur.

Şekil 3.5’de bağ katmanı için kullanılacak bazı bileşenlerin oksidasyon ve korozyon direnci özellikleri verilmiştir. Buna göre NiCrAlY en fazla oksidasyon direnci gösterirken, yüksek krom oranı korozyon direncini artırmaktadır.



Şekil 3.5: Oksidasyon ve korozyon direnci için MCrAlY bağ katmanı seçimi [24].

3.4 Seramik Üst Katman

1960lardan beri bazı seramik malzemeler düşük termal iletkenlik özelliklerinden dolayı türbin giriş sıcaklıklarını düşürmek için termal bariyer kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu malzemeler motor verimini artırmak için endüstriyel ve havacılık türbinlerinin sıcak bölgelerinde metal yüzey sıcaklığını düşürür ve ömrünü artırır. Seramik kaplamalar için iki tip kaplama vardır. Bunlar oksitler ve oksit olmayanlar olarak ayrılır. Oksit olmayanlara örnek olarak SiC ve Si₃N₄ verilebilir. Oksit seramikler oksijence zengin gazlarla reaksiyona girmezler. Oksit olmayan seramikler de yüksek sıcaklıklarda kristalizasyon olduğu için gerilmelere ve çatlaklara neden olur. Bundan dolayı oksit seramikler oksidasyona karşı dirençlerinden ve reaksiyon vermemelerinden dolayı termal bariyer kaplama malzemesi olarak kullanılırlar. Son gelişmelerle birlikte termal bariyer olarak kullanılan malzemeler YSZ, Al₂O₃, TiO₂, mullite, CaO/MgO + ZrO₂, CeO₂ + YSZ (Seryum ve itriya ile stabilize edilmiş zirkonya), Y₂O₃ + HfO₂, ZrO₂, La₂Zr₂O₇, La₂Ce₂O₇, LaMgAl₁₁O₁₉, SrZrO₃ ve bunlar haricinde her geçen gün yeni malzeme gelişimi sürmektedir. TBK malzemesi seçimi için bazı temel gereksinimler gerekmektedir. Bunlar;

- Yüksek ergime noktası,
- Oda sıcaklığı ve çalışma sıcaklığı arasında faz dönüşümü olmaması,
- Düşük termal iletkenlik,

- Kimyasal inertlik,
- Metal altlık ile termal genleşme uyumu,
- Metalik altlığa iyi yapışma özelliği ve
- Poroz mikroyapıda düşük sinterlenme oranı olarak belirlenmiştir.

Ancak hiçbir malzeme bu özelliklerin hepsini tam anlamıyla karşılayamaz. Bunun yerine en yeterli olan malzemeler termal bariyer kaplama malzemesi olarak seçilir. Çizelge 3.1’de bazı termal bariyer kaplama malzemesi olarak kullanılan seramik malzemelerin özellikleri gösterilmiştir. YSZ önünde bulunan rakam ZrO₂ içinde Y₂O₃’ün ağırlıkça yüzde oranı ifade etmektedir. Bazı TBK malzemelerin avantaj ve dezavantajları da çizelge 3.2 de gösterilmiştir.

Termal bariyer kaplama malzemesi olarak genellikle düşük termal iletkenlik özelliklerinden ve termal genleşme katsayısı (CTE) termal gerilmelere uyumlu olduğu için Y₂O₃ ile stabilize edilmiş ZrO₂ (YSZ) kullanılır. YSZ’nin 1000 °C’de termal iletkenlik değeri 2.3 W/m.K ve termal genleşme katsayısı 11x10⁻⁶ °C⁻¹’dir. Genellikle, seramik üst katman kalınlığı 250-375 µm olacak şekilde uygulanır [16]. Ayrıca bu kalınlığı belirlerken aşağıdaki formülden ve ulaşmak istediğimiz kullanılacak malzemeye göre, kaplama kalınlığı (Δx), termal iletkenlik değeri (k) ve kaplama alanına (A) bağlı olan termal dayanımını (R) öğrenebiliriz [26]. (Denklem 2.1)

$$R = \frac{\Delta x}{k.A} \quad (2.1)$$

Termal bariyer kaplamalar genellikle termal spreyleme yöntemleri APS (atmosfer plazma sprej), düşük basınç altında LPPS (düşük basınçlı plazma sprej) ya da EB-PVD (elektron demeti fiziksel buhar biriktirme) ile üretilir [16,21].

Çizelge 3.1: Termal bariyer kaplama sistemindeki bazı malzemeler ve özellikleri [16].

Malzemeler	$T_m(K)$	$D_{th} (m^2s^{-1}) \times 10^{-6}$	$\lambda (W/mK)$	$\alpha (K^{-1}) \times 10^{-6}$	$E (GPa)$	$C_p (Jg^{-1}K^{-1})$	ν
ZrO ₂	2953	0.43	2.17	15.3	21		0.25
3YSZ	2975	0.58	2.12	11.5(293–1273 K)		0.64	
8YSZ (APS)				10.7(293–1273 K)	40		0.22
18YSZ				10.53			
5 wt% CaO + ZrO ₂	2558			9.91	149.3		0.28
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	2123		3.3	5.3(293–1273 K)	30		0.25
Al ₂ O ₃	2323	0.47	5.8	9.6	30		0.26
Al ₂ O ₃ (TGO)				8(293–1273 K)	360		0.22
Al ₂ O ₃ + TiO ₂		0.65		5.56(1073 K)			
CeO ₂	2873	0.86	2.77	13 (293–1500 K)	172	0.47	0.27–0.31
La ₂ Zr ₂ O ₇	2573	0.54	1.56	9.1 (293–1273 K)	175	0.49	
La ₂ Ce ₂ O ₇		0.19	0.6	12.3 (573–1473 K)		0.43	
BaZrO ₃	2963	1.25	3.42	8.1 (293–1273 K)	181	0.45	
SrZrO ₃	2883	1.4	2.08(1273 K)	10.9 (473–1373 K)	170	0.46	0.25
YBa ₂ ZrO ₆	1973		0.37(543 K)		120	2.8	
CaTi ₂ ZrO ₇			2.1	9.04		0.7	
TiO ₂	2098	0.52	3.3	9.4(293–1500 K)	283		0.28
Y ₂ Ti ₂ O ₇	>2173			11.0(293–1293 K)			
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	2243		3.0	9.1			
LaMgAl ₁₁ O ₁₉			1.7	10.1(298–1473 K)		0.86	
LaPO ₄	2343	1.8	10.5		133		0.28
CePO ₄	2318	1.4		9–11			0.43
2MgO·NiO	2573	1.9					
BaNd ₂ Ti ₃ O ₁₀ (BNT)	>1800	0.5 (1573 K)	11.5				
NiCoCrAlY (bağ katmanı)				17.5(293–1273 K)	86		0.3
IN737 süperalaşım (altlık)				16(293–1273 K)	197		0.3

Tablodaki Sembollerin Anlamı D_{th} : Termal Difüzyon katsayısı, E : Elastisite Modülü, α : Termal genleşme katsayısı, λ : Termal iletkenlik, C_p : Isı kapasitesi ν : Poisson oranı, T_m : Ergime sıcaklığı.

Çizelge 3.2: Termal bariyer kaplama malzemelerinin avantaj ve dezavantajları [25].

<i>Malzeme</i>	<i>Avantajlar</i>	<i>Dezavantajlar</i>
7-8 YSZ	Yüksek termal genleşme katsayısı Düşük termal iletkenlik Yüksek termal şok direnci	1473 K üstünde sinterlenme 1443 K’de faz dönüşümü Korozyon Oksijen geçirgenliği yüksek
Mullite	Yüksek korozyon direnci Düşük termal iletkenlik 1273 K altında iyi termal şok dayanımı Oksijen geçirgenliği yok	1023-1273 K arasında kristalleşme Düşük termal genleşme katsayısı
Alümina (Al₂O₃)	Yüksek korozyon direnci Yüksek sertlik Oksijen geçirgenliği yok	1273 K’de faz dönüşümü 2. Yüksek termal iletkenlik Düşük termal genleşme katsayısı
YSZ + CeO₂ (CYSZ)	Yüksek termal genleşme katsayısı Düşük termal iletkenlik Yüksek korozyon direnci YSZ’ye göre daha düşük <i>m</i> , <i>t</i> faz dönüşümü Yüksek termal şok direnci	Yüksek sinterlenme 1373 K sıcaklığın üstünde 2. CeO ₂ çökmesi Spreyleme sırasında CeO ₂ kaybı
La₂Zr₂O₇	Yüksek termal dayanım Düşük termal iletkenlik Düşük sinterlenme oranı Oksijen geçirgenliği düşük	Nispi olarak düşük termal genleşme katsayısı
La₂Ce₂O₇	Çok yüksek termal dayanım Düşük termal iletkenlik Yüksek termal genleşme katsayısı Yüksek korozyon direnci	Spreyleme sırasında CeO ₂ kaybı 2. 1523 K üzerinde sinterlenme göstermesi
Silikatlar	Ucuz, kolaylıkla temin edilebilir Yüksek korozyon direnci	Spreyleme sırasında ZrO ₂ ve SiO ₂ bozunması Çok düşük termal genleşme katsayısı
SrZrO₃	Yüksek termal genleşme katsayısı Düşük termal iletkenlik Düşük sinterlenme oranı	Faz dönüşümü göstermesi Spreyleme sırasında SrO kaybı

3.4.1 İttriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ)

7-8YSZ, gaz türbinleri ve dizel motorlar gibi yüksek sıcaklık uygulamaları için en fazla çalışılan ve kullanılan termal bariyer kaplama malzemesidir. YSZ kaplamalar CaO ya da MgO ile stabilize edilmiş ZrO_2 'den V_2O_5 ve Na_2SO_4 korozyonuna karşı daha dirençli olduğu kanıtlanmıştır. Diğer bir neden ise plazma püskürtme yöntemiyle zirkonya kaplamada yüksek sıcaklık nedeniyle CaO ve MgO'in buharlaşması gerçekleştiğinden, ittriya ile stabilize edilmiş zirkonya tercih edilmektedir. YSZ'nin yüksek ergime noktası (2680 °C), yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlar. Aynı zamanda 1000 °C'de düşük termal iletkenliği (~2.1-2.2 W/mK), metal ile uyumu için yüksek termal genleşme kat sayısı (~ $11 \times 10^{-6} K^{-1}$) ve düşük yoğunluğu (~6.4 g/cm³) türbin bileşenleri için çok uygun kılmaktadır. Düşük elastisite modulu (~40GPa) ve yüksek sertlikte olması (~14 GPa) türbin bileşenleri için daha iyi aşınma direnci sağlamasına yardımcı olur. Ancak YSZ'nin en büyük dezavantajı uzun soluklu çalışmalar için, çalışma sıcaklıklarının 1200 °C'ye kısıtlı olmasıdır. Bu sıcaklıktan yüksek sıcaklıklarda tetragonal ve monoklinik faz dönüşümleri gösterir, bu hacimsel genleşmeye sebep olacağından dökülmelere neden olur. Bu sebeple YSZ yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılması için stabilize yöntemleriyle faz kararlığı sağlanmaktadır [15,16,26].

3.4.2 Alümina (Al₂O₃)

Alümina çok sert bir malzemedir, termal ve kimyasal olarak kararlıdır. Kristalin alümina birçok seramiğe nazaran daha dayanımlıdır, fakat kırılmandır. Alüminyum oksit 'in tek kararlı fazı $\alpha-Al_2O_3$ 'dır. $\alpha-Al_2O_3$ son derece sert ve inerttir. Bu fazının YSZ kaplamalara yeterli miktarda eklenmesiyle, kaplamaların sertlik ve bağlanma mukavemeti değerlerinde artış görülür. İstenilen sertliğe ulaşması için mevcut YSZ üzerine Al_2O_3 dış kaplama tabakası spreyle edilir. Ancak plazma spreyle yöntemiyle kaplanmış alümina katmanı genel olarak γ ve $\delta-Al_2O_3$ gibi stabil olmayan bir çok kararsız faz içerir. Stabil olmayan bu kararsız fazlar termal çevrim sırasında $\alpha-Al_2O_3$ kararlı fazına dönüşler ve bu dönüşümü takiben %15 oranına kadar hacim değişikliğine uğrarlar. Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 gibi geçiş metal oksitlerinin katkılanmasıyla $\alpha-Al_2O_3$ fazı ancak yarı kararlı faza dengelenir. Al_2O_3 , YSZ'ye göre daha düşük termal genleşme katsayısı ve yüksek termal iletkenliğe sahip

olduğundan dolayı TBK için tek başına yeterli değildir. Ancak ilave olarak YSZ' ye katıldığında kaplamanın sertliğini ve oksitlenme direncini artırma potansiyeli vardır. Bazı dezavantajlarına rağmen alüminanın tek başına termal bariyer kaplama malzemesi olarak kullanılması yerine YSZ'ye eklenmesi ve bu yolla kaplamanın sertlik ve altlık malzemenin oksidasyon direncinin artırılması için daha uygun görülmektedir. 1050 °C'de termal çevrim testine tutulan derecelendirilmiş 8YSZ-Al₂O₃ ve Al₂O₃ göre derecelendirilmiş olarak 8YSZ-Al₂O₃'nın Al₂O₃'ya göre daha fazla termal çevrim ömre sahiptir [15,16,27].

3.4.3 CeO₂ + YSZ (CYSZ)

CeO₂, YSZ'ye göre daha yüksek termal genişleme katsayısı sağlarken, daha düşük termal iletkenlik değeri sağlar. YSZ'ye eklenen CeO₂ dikkat çekici biçimde termal çevrim ömründe iyileştirmeye sebep olur. YSZ'ye seryum-oksit katkısının daha iyi termal şok direncine sahip olmasını şu maddelerle açıklayabiliriz;

- CYSZ kaplamasında daha düşük monoklinik ve tetragonal faz değişimi olması,
- CYSZ daha iyi termal izolasyon sağladığı için bağ katmanı oksidasyonundan kaynaklanan gerilim daha düşük olması,
- CYSZ daha yüksek termal genişleme katsayısına sahiptir.

Buna rağmen CeO₂'in sertlik azalması, CeO₂ buharlaşması sonucu stokiyometri değişimi, CeO₂'nin Ce₂O₃'e indirgenmesi ve kaplamanın sinterleme oranının hızlanması gibi bazı olumsuz etkileri de vardır [4].



4. TERMAL BARIYER KAPLAMA ÜRETİM YÖNTEMLERİ

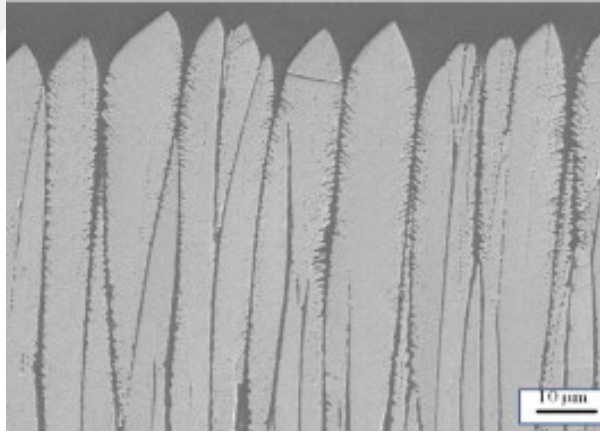
Termal bariyer kaplamalar yüksek sıcaklık gereksinimi olan çalışma şartlarına göre sıcaklık, aşınma ve korozyona karşı dayanıma sahip özellikleri karşılamaktadır. Bu özellikleri sağlarken aynı zamanda yüksek verimde, düşük maliyet ve yüksek üretim hızına sahip proseslerle üretiminin yapılması gerekir. Termal bariyer kaplama hazırlama için birçok metod elektron demeti fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD), plazma spreyleme (PS), yüksek hızlı oksiyakıt (HVOF), sol-gel, lazer kimyasal buhar biriktirme ve daha birçok metod vardır. Termal bariyer kaplama metodları arasında en sık kullanılan iki metod plazma spreyleme (PS) ve elektron demeti fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) metodlarıdır. Bu iki proses arasında kaplama mikroyapısal olarak ayrılır. EB-PVD daha iyi yüzey pürüzlülüğü ve kolonsal bir yapı sağlarken, plazma spreyleme ile daha pürüzlü ve katmanlı bir yapı elde edilir. EB-PVD ile oluşturulmuş kolonsal yapıdaki kaplamalar bu yapısından dolayı daha uzun ömürlü, termal çevrim ömrü geliştirilmiş davranış sergiler. Termal spreyleme prosesi kalınlığı 50 µm üzeri kaplamalar için kullanılır. Gaz türbin teknolojisinden elektronik endüstrisine kadar geniş aralıkta alanda malzemeler bu metod ile kaplanabilmektedir. Termal spreyleme yaklaşık olarak kırk yıldır kullanılan bir prosestir ancak son on yıldır çok farklı tipte altlık üzerine büyük aralıkta malzeme çeşitiyle kaplanmaya başlanmıştır. Bu gelişmeler farklı tipte yeni spreyleme teknikleriyle elde edilmiştir. Bu uygulama ile aşınma, yüksek sıcaklık, kimyasal atak ve çevresel korozyona karşı koruma sağlayarak mühendislik bakım altyapısını oluşturmuştur [16,21,29].

4.1 Elektron demeti fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD)

1980lerden beri EB-PVD TBKları hazırlamak üzere araştırılmıştır. 1990 yılında *Paton Electric Institute of Welding in Ukraine* yeni EB-PVD teknolojisi TBKlar için üretimde maliyeti düşürmüştür. Günümüzde de bu teknoloji termal bariyer kaplama üretimi için yararlanılmaktadır.

Elektron demeti EB-PVD teknolojisi için büyük öneme sahiptir. EB-PVD ile her tipte malzeme kaplanması sağlanabilmektedir. Biriktirme mekanizması, elektron demetinin 2000 °C'de bir elektron tabancası yardımı ve yüksek voltaj ile termal elektronların hızlandırılmasıyla işlemektedir. Yüksek hızlı elektronlar bir ingot haldeki malzemeye çarparak, malzemeyi eritmeye ve buharlaştırmaya yetecek kadar enerji verilerek altlık üzerine biriktirilir. Diğer metodlarla karşılaştırıldığında bu metod çok daha fazla biriktirme oranına sahiptir ve yaklaşık olarak 1-2 µm aralıklı pürüzsüz bir yüzey elde edilir. Proses parametreleri kolayca değiştirilebilir ve biriktirme oranı akım ve voltaj ile kontrol edilebilir.

EB-PVD metoduyla kolonsal bir mikroyapı elde edilir. Kolonlar arasında düşük kuvvette bağlanma bulunur. Bu yapı çalışma koşullarında genleşme ve gerilme toleransı sağlamaktadır. Yapı özelliklerini değiştirmek için, biriktirme açısı ve altlığı ısıtma yöntemleri kullanılabilir ve bu sayede yönlendirilerek farklı özellikte yapılar elde edilebilmektedir. Şekil 4.1'de EB-PVD metoduyla üretilmiş disprosiya ile stabilize edilmiş zirkonya SEM görüntüsü verilmiştir. [13,16,28]

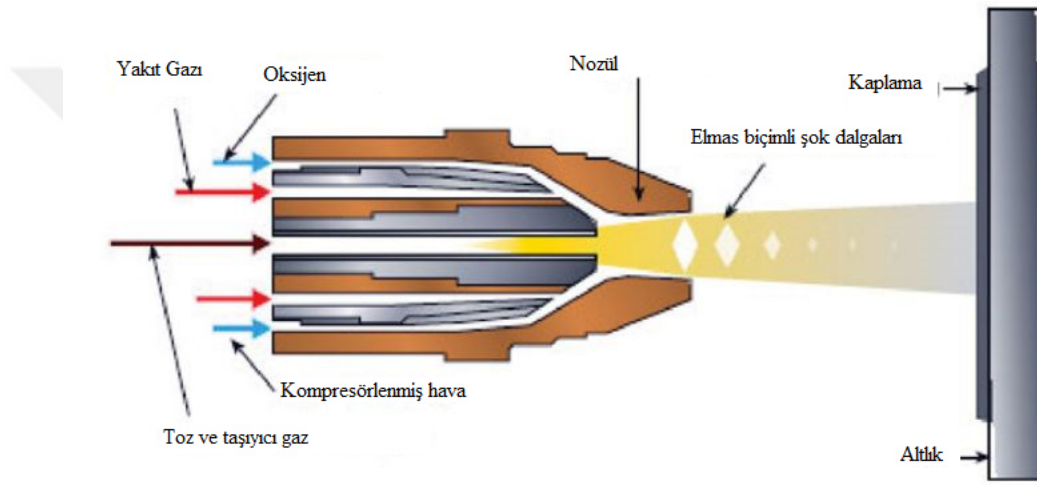


Şekil 4.1: EB-PVD metoduyla üretilmiş TBK mikroyapı görüntüsü [28].

4.2 Yüksek Hızlı Oksijen Yakıt Spreyleme (HVOF)

Termal bariyer kaplama yöntemleri arasında hızlı, verimli ve düşük maliyetli bir proses olan yüksek hızlı oksijen-yakıt (HVOF) bulunmaktadır. Bu süreçte sprey tabancasıyla üretilen enerji ile kullanılan toz malzemelerin neredeyse erime noktasına kadar ulaşan sıcaklıkta altlık malzemesi üzerine gönderilir. Ana metal üzerine kaplama

oluştugu sırada altlık malzemesi soğukken gelen toz besleme sıcak olacaktır. Bu altlık ve kaplama arasında kalıntı bir gerilmeye sebep olur ve kaplama mekanik özelliklerini etkiler. Prosesin önemli noktası toz partiküllerinin sıcaklığı ve hızının sıcak akış içinde belirlenmesidir. Bu proses diğer spreyleme yöntemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda çalışılmakta ve püskürtme hızı olarak diğer proseslere oranla daha yüksektir. Tozlar bu yüksek hız ile altlık üzerine plastik deforme olarak yapışır ve bu sayede daha yoğun kaplama yapısı elde edilir [29,30]. HVOF tabancasının şematik görseli Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 : HVOF tabancasının şematik görseli [31].

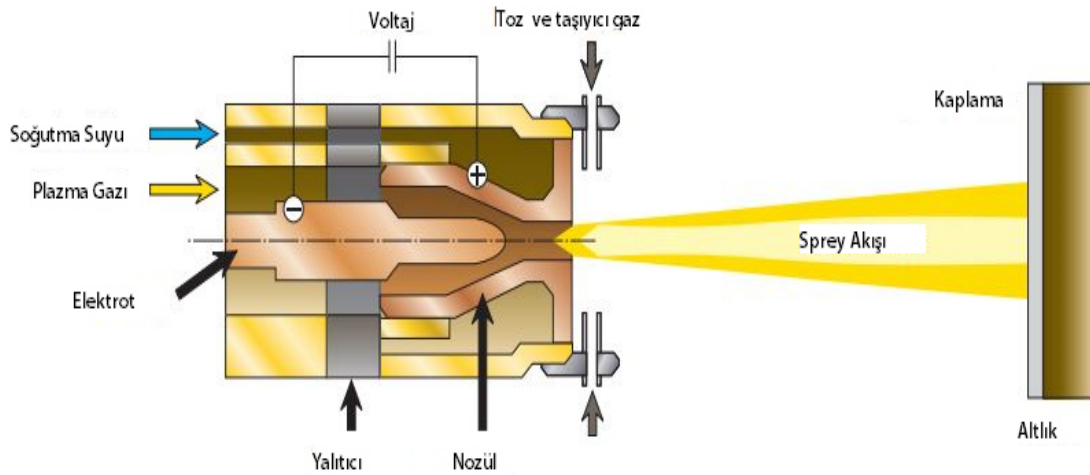
4.3 Atmosferik Plazma Sprey (APS)

Atmosferik plazma sprej prosesi altlık üzerine hızlandırılmış toz partiküllerini yüksek sıcaklıkta iyonize olmuş gaz (plazma) jeti kullanır. Parametreler doğru ve kaplanacak toza göre ayarlanırsa bu proses ile çok düşük porozite değerinde üretim yapılabilir. Ancak partiküller ve altlık arasındaki büyük sıcaklık farkı partiküllerin çözünüp amorf fazlara dönüşmesine sebep olur. Bu sıcaklık farkı, altlık üzerine ergimiş partiküller geldiğinde yeniden katılaşmaya sebep olduğu için kalıntı gerilmeler oluşur. Plazma

spreyleme esnasında biriktirilen partiküllerin ani sertleşmesini engellemek için altlık belirli sıcaklıklara ısıtılırsa, amorf fazların oluşumu engellenir.

Plazma spreylere kaplama gaz ünitesi, güç ünitesi, toz besleme ünitesi, soğutma ünitesi, püskürtme ünitesi ve kontrol ünitesi kısımlarından meydana gelmektedir. Püskürtme hızı 0.45 kg/sa ile 14 kg/sa arasında değişmektedir. Bu değer aralıklarında değişim göstermesinin sebebi değişen tozlardır.

Plazma spreylere kaplama prosesinde tungsten katot (-) ile bakır nozül anot (+) arasında oluşur. Arkı geçen gazlar (Argon-hidrojen karışımı) iyonize edilmekte ve 15.000 °C ile 25.000 °C'ye kadar varabilen plazma sıcaklığındaki tozlar kaplanacak malzeme üzerine püskürtülmektedir. Prosesin yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi sebebiyle nozül sürekli olarak soğutma suyuna tabi tutulmalıdır [38]. APS tabancasının şematik görseli Şekil 4.3'de verilmiştir.



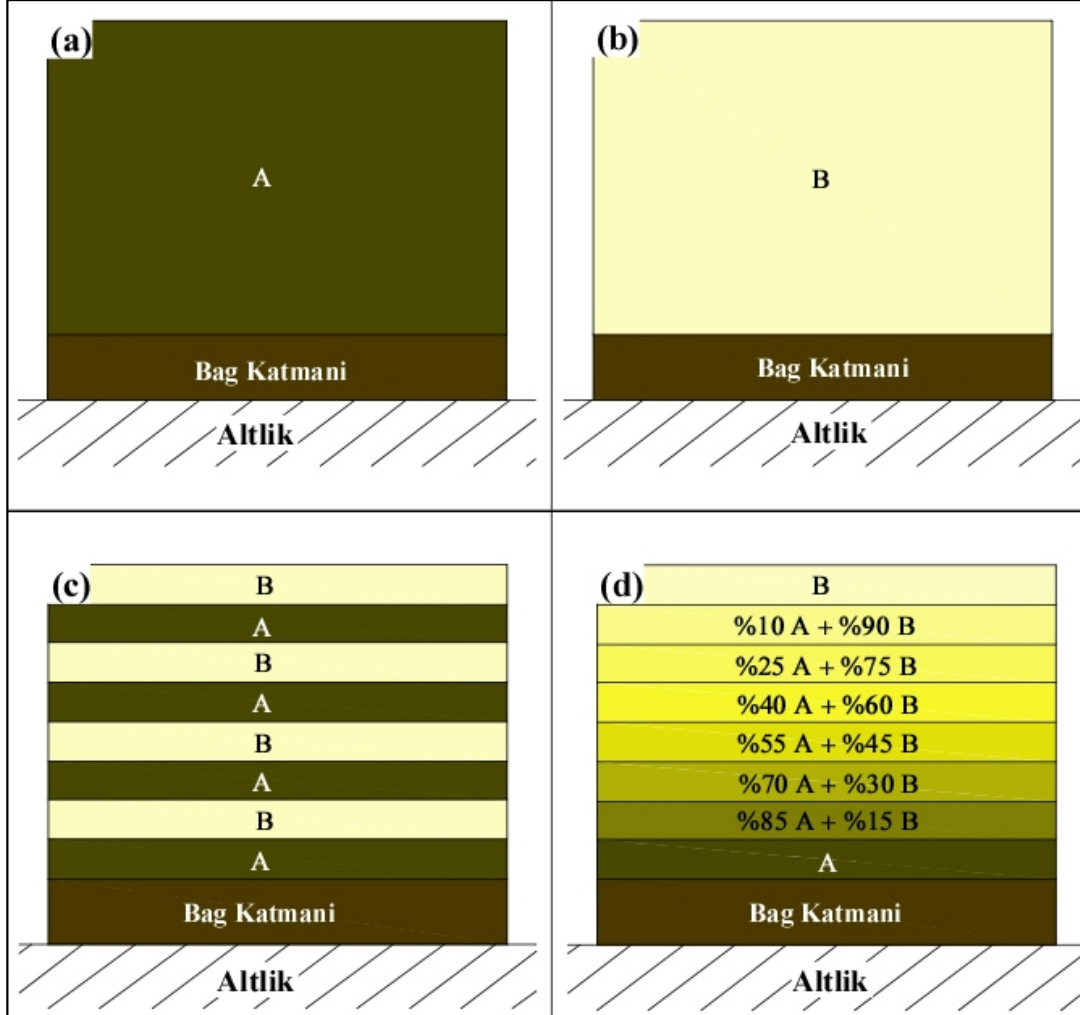
Şekil 4.3: APS tabancasının şematik görseli [39].

5. FONKSİYONEL DERECELENDİRİLMİŞ TERMAL BARIYER KAPLAMALAR

Termal bariyer kaplama uygulamalarında yüksek sıcaklığa maruz kalan homojen seramik ve metalin temel genişleme katsayılarındaki yüksek uyumsuzluk nedeniyle bağlanma bölgesinde termal gerilmeler ortaya çıkar, sonuçta arayüz çatlakları ve kırılmalar oluşur. Yüksek sıcaklığa ilk maruz kalan kaplamanın en üst yüzeyinde de yüzeye dik kenar çatlakları görülmektedir. Bu çatlakların oluşmasında rol oynayan gerilim, kaplamanın en üst yüzeyindeki yarıçap yönündeki yatay gerilmedir. Bu uyumsuzlukları minimuma indirmek, dolayısıyla ısı gerilmeleri azaltmak amacıyla fonksiyonel derecelendirilmiş malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemelerdeki dereceli yapı metal altlığı korozyon, oksidasyon veya aşınmaya karşı korumanın yanında homojen seramik kaplamada oluşan kırılmaları, arayüz ve yüzey çatlaklarını da minimuma indirmektedir. İhtiyaca ve seçilen üretim tekniğine bağlı olarak fonksiyonel derecelendirilmiş malzemelerde dereceli yapı tabakalı veya devamlı derecelendirilmiş olabilmektedir [32].

Geleneksel çift katmanlı yapıdaki termal bariyer kaplamalar, oksidasyondan korumak amaçlı bağ katmanı ve ısı izolasyon sağlayan YSZ seramik üst katmanı bulunur. Kaplamanın yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalmasından dolayı bağ katmanı ve YSZ seramik katmanı arasında alümina formunda ısı etkisiyle büyüyen oksit tabakası (TGO) oluşur. Oluşan oksit tabakası ve bağ katmanı arasında farklı termal genişleme katsayılarından dolayı gerilmeler meydana gelir. Dolayısıyla YSZ esaslı TBKlar daha düşük termal çevrim ömrüne sahiptirler. Geleneksel çift katmanlı yapıdaki TBK ve sürekli olarak fonksiyonel derecelendirilmiş yapıdaki TBK karşılaştırıldığında, fonksiyonel derecelendirilmiş TBK kesit yapısında termal gerilmelerin çok daha düşük ve termal çevrim ömürlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür [16,30]. Şekil 5.1'de çok tabakalı ve fonksiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplama tasarımları şematik olarak gösterilmiştir.

Literatürdeki çalışmalarda çok tabakalı ve fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlarla yüksek sıcaklık uygulamalarında oksijen difüzyonunu azalttığı, daha az kalıntı gerilmelerin oluştuğu ve daha sağlam kaplama yapısı sağlandığı görülmektedir [33,34].



Şekil 5.1: Çok tabakalı ve fonksiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplamaların şematik gösterimi (a) tek katmanlı (malzeme-A), (b) tek katmanlı (malzeme-B) (c) çok katmanlı (8katman) ve (d) fonksiyonel derecelendirilmiş (8 katman) tasarımlar [30].

Yapılan başka çalışmalarda çok katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımdaki yapılarda geleneksel tek katmanlı tasarıma göre daha düşük termal iletkenlik değerlerinin elde edildiği sonuçlarına varılmıştır [30,35].

Başka bir çalışmada araştırmacılar, YSZ/NiCoCrAlY çift katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş TBKları APS yöntemiyle üretmişlerdir. Yapılan karakterizasyon sonucunda çift katmanlı kaplamanın bağ mukavemeti 9 MPa ölçülürken, fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamanın bağ mukavemeti iki katı 18MPa ölçülmüştür. 1300 °C'ye ısıtma ve oda sıcaklığına soğutma şeklinde gerçekleştirilen termal çevrim

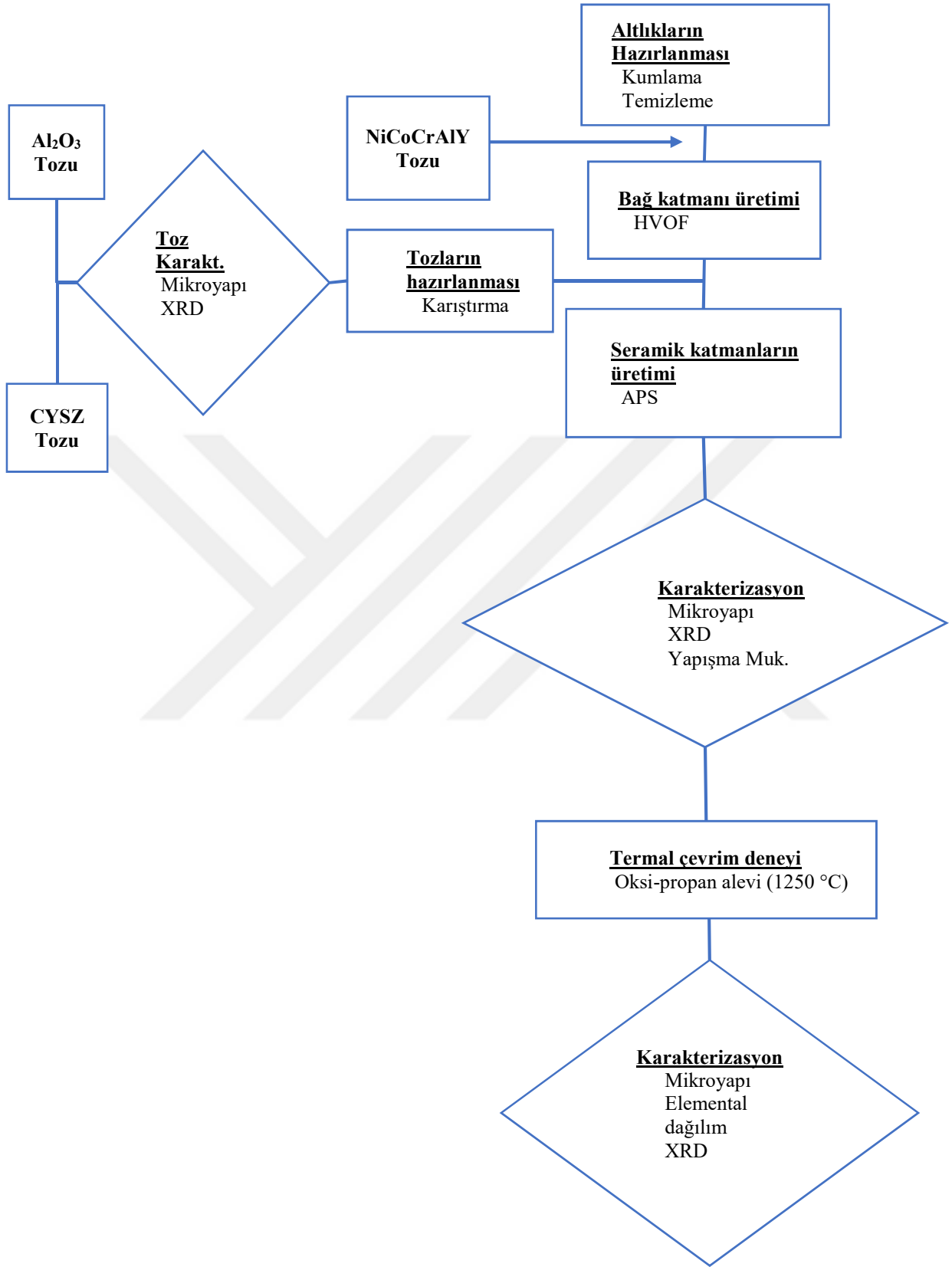
deneyleri sonucunda ise fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamaların (90 çevrim); çift katmanlı kaplamaların (18 çevrim) altı kat daha dayanıklı olduğu belirlenmiştir [36]. Başka bir çalışmada ise araştırmacılar zirkonya ve bağ katmanının, tek katmanlı ve fonksiyonel olarak 3, 6, 9 katmanlı zirkonya olacak şekilde tasarlamışlar. Burada araştırmacılar termal dayanımı aynı olan malzemelerin, tasarım ile termal şok ömrünü nasıl etkilediğini gözlemlenmişlerdir. Termal şok dayanımları incelenmiştir. Sonuç olarak fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamaların daha az iç gerilmelere, yüzey ve hacimsel çatlaklara sahip olduğu ve buna bağlı olarak termal şok ömürlerinin daha fazla olduğu anlaşılmıştır [37].

YSZ ve NiCrAlY'nın çift katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımları ile yapılan diğer bir çalışmada kaplamaların termal şok dayanımları incelenmiştir. Fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımların termal şok dayanımını artırmada etkili bir yöntem olduğu belirtilmiştir [44].



6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada 2 katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş olarak üç ayrı oranlarda 4, 8, 12 katmandan oluşturulmuş CYSZ / Al₂O₃ termal bariyer kaplamaların üretimi ve sistematik bir şekilde karakterizasyonu amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalar sırasında ilk aşamada kaplama öncesi ön hazırlık olarak kaplama tozları ve metalik altlıkların hazırlanması işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kaplama prosesi HVOF prosesi ile bağlanma katmanı ve APS prosesi ile de seramik üst katmanların üretimi gerçekleştirilmiştir. 2 katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş üç ayrı tip kaplama yanında tek katmanlı CYSZ referans kaplamalar üretilmiştir. Kaplamalar, INCONEL, paslanmaz çelik ve alüminyum metalik altlıkları olmak üzere üç ayrı altlık üzerine uygulanmıştır. Başlangıç tozları çift katmanlı, fonksiyonel derecelendirilmiş oranlarda belirlenen parametrelere göre spreyleme yapılmıştır. Karakterizasyon işlemleri üretim ve her deney sonrası yapılmıştır. Mikroyapı analizinde alan emisyonlu tarama elektron mikroskopundan elde edilen görüntüler ile bağlanma katmanı ve seramik üst katmanların kalınlıkları, bağlanma yapısı ve porozite miktarları incelenmiştir. Kaplamaların termal çevrim performansı incelenmesinde oksijen-propan alevinin ısı kaynağı olarak kullanıldığı torç sistemiyle ısıtılırken, sıkıştırılmış hava soğutma sistemi ile soğutulmuştur. Termal iletkenlik değerleri belirlenmesinde kaplamaların termal iletkenlik değerleri Lazer Flaş yöntemiyle ölçülmüştür. Kaplamaların yapışma mukavemeti ASTM C633 standardına göre yapılmıştır. Başlangıç tozlarının, spreylemiş ve termal çevrim uygulanmış numunelerin faz analizleri XRD yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmaların şematik akış diyagramı Şekil 6.1 'de verilmiştir.



Şekil 6.1 : Deneysel çalışmalar akış diyagramı.

Kaplamaların üretimi ve termal çevrim testi İTÜ Plazma Sprey Kaplama Laboratuvarında, diğer tüm karakterizasyonlar ise İTÜ Biyomalzeme Araştırma ve Karakterizasyon laboratuvarında yürütülmüştür. Karakterizasyon aşamalarında kullanılan cihazların detaylı bilgileri Çizelge 6.1 de verilmiştir.

Çizelge 6.1: Karakterizasyon aşamasında kullanılan cihazların bilgileri.

Cihaz	Marka-Model	Amaç
X-Işını Difraksiyon (XRD)	Rigaku MiniFlex	Faz analizi
Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)	JEOL JSM 7000F	Mikroyapı analizi

6.1 Deneylerde Kullanılan Malzemeler ve Fonksiyonel Derecelendirilmiş TBK tasarımı

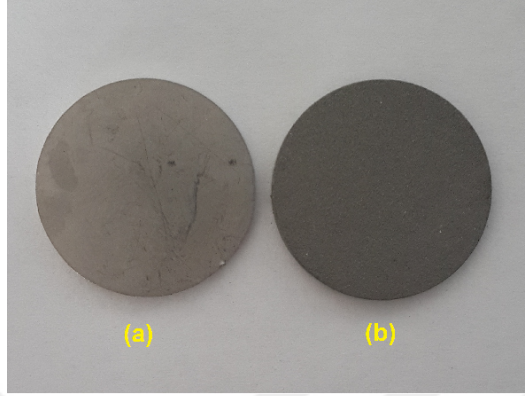
6.1.1 Metalik altlık malzemeleri

Metalik altlık olarak alüminyum, AISI 321 kalite östenitik paslanmaz çelik ve INCONEL 625 olmak üzere üç farklı malzeme kullanılmıştır. Metalik altlık boyutları, numunelerin kullanılacağı cihaz ve standartlar dikkate alınarak hazırlanmıştır. 25,4 mm çap ve 2 mm kalınlığa sahip INCONEL 625 altlık termal çevrim performansı deneyinde kullanılırken aynı boyuttaki AISI 321 paslanmaz çelik altlık diğer tüm deney ve karakterizasyon proseslerinde kullanılmıştır. 15,8 mm çap ve 2 mm kalınlığa sahip alüminyum altlık üzerine üretilen kaplamalar termal iletkenlik testi için kullanılmıştır. INCONEL gaz türbin motorlarının yüksek sıcaklık bölgelerinde kullanılan, yüzeyine termal bariyer kaplama uygulanan alaşımdır. Bu sebeple termal çevrim performansı deneyinde türbin çalışma koşulları en iyi şekilde simüle edebilmek adına INCONEL altlık üzerine kaplama uygulanmıştır. Alüminyum altlık ise alüminyum NaOH çözeltisinde çözüldüğünden termal iletkenlik testi için sadece kaplama kullanımına imkan vermektedir.

6.1.1.1 Altlık malzemelerinin hazırlanması

Metalik altlık malzemesi kaplama öncesinde temizleme ve pürüzlendirme işlemleri uygulanmaktadır. Altlık, üzerinde kalan nem, toz, yağ ve oksit filmleri altlık ile kaplama arasında bağlanma mukavemetini olumsuz yönde etkileyeceği için ilk olarak aseton ile yıkanarak temizleme işlemi yapılmaktadır. Altlık yüzeylerinde altlık ve kaplama bağlanma mukavemetini artırmak kaplama yapılacak yüzeye pürüzlendirme

işlemi yapılmaktadır. Bunun için altlık yüzeyleri kumlama işlemine tabi tutulmuştur. Kumlama işlemi kum tabancası altlık yüzeyine dik yaklaşık 40 cm mesafeden 60 sn süreyle uygulanmıştır. Kumlama öncesi ve sonrası altlık malzemelerin fotoğrafları Şekil 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.2: Altlık malzemesinin kumlama öncesi ve sonrası görünümü (a) kumlama öncesi (b) kumlama sonrası.

6.2 Bağlanma Katmanı Üretimi (HVOF prosesi)

Metalik altlığı oksidasyondan korumak, seramik ve metal arasındaki termal genişleme uyumsuzluklarını minimize etmek ve seramik üst katmanın metal altlık yüzeyine yapışmasını sağlamak amaçlı metal altlık üzerine, metal ve seramik termal genişleme katsayılarına yakın değerlerde metalik NiCoCrAlY bağlanma katmanı uygulanmaktadır. NiCoCrAlY metalik bağlanma katmanı HVOF (yüksek hızlı oksiyakıt) prosesi ile üretilmiştir. Bağlanma katmanı üretim parametreleri Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2: Bağlanma katmanı HVOF üretim parametreleri.

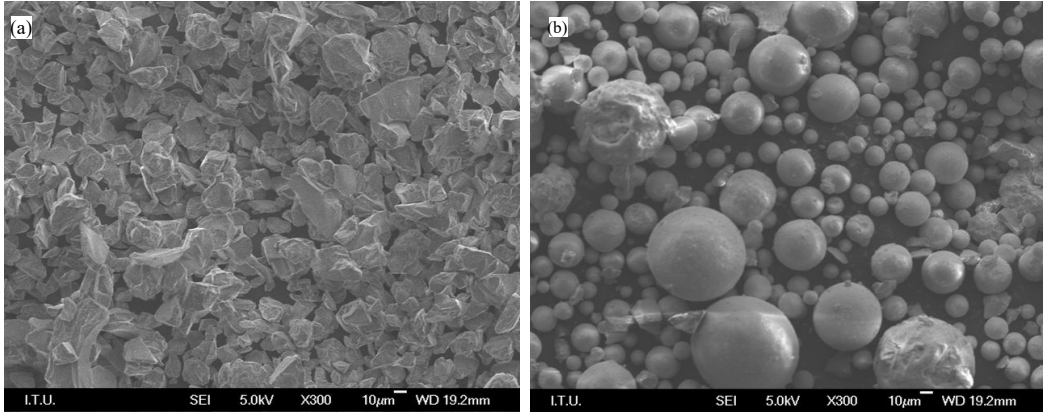
Parametreler	NiCoCrAlY (HVOF)
Toz Besleme Hızı(lb/dak)	7,4
Sprey Mesafesi(cm)	25
Propan(scfh)	40
Oksijen(scfh)	24
Hava(scfh)	50
Tabla dönüş hızı(Hz)	50
Spreyleme açısı (°)	90

Bağlanma katmanı malzemesi olarak Amdry 997 kodlu NiCoCrAlY esaslı toz kullanılmıştır. Bu tozlar İTÜ Termal Sprey Laboratuvarı'nda bulunan HVOF (*Sulzer Metco DJ-2700*) kaplama sistemi ile altlık üzerine kaplanmıştır. Laboratuvardaki HVOF kaplama sistemi Şekil..’de verilmiştir. Tabanca, 3 eksenli bir CNC tezgah üzerinde metal yüzeylerini hedeflerken, 16 adet numune monte edilebilen döner bir tabla ile hem bağ katmanı üretimi hem seramik üst katman üretiminde tüm numunelerin aynı özellikte üretilmesi sağlanmıştır.

Bu sistemde HVOF tabancası için alevleyici olarak oksijen,propan ve hava kullanılmaktadır. Bağlanma katmanı kalınlığının yaklaşık 100 µm olacak şekilde belirlenen paso sayısı 12 seçilerek üretimler gerçekleştirilmiştir.

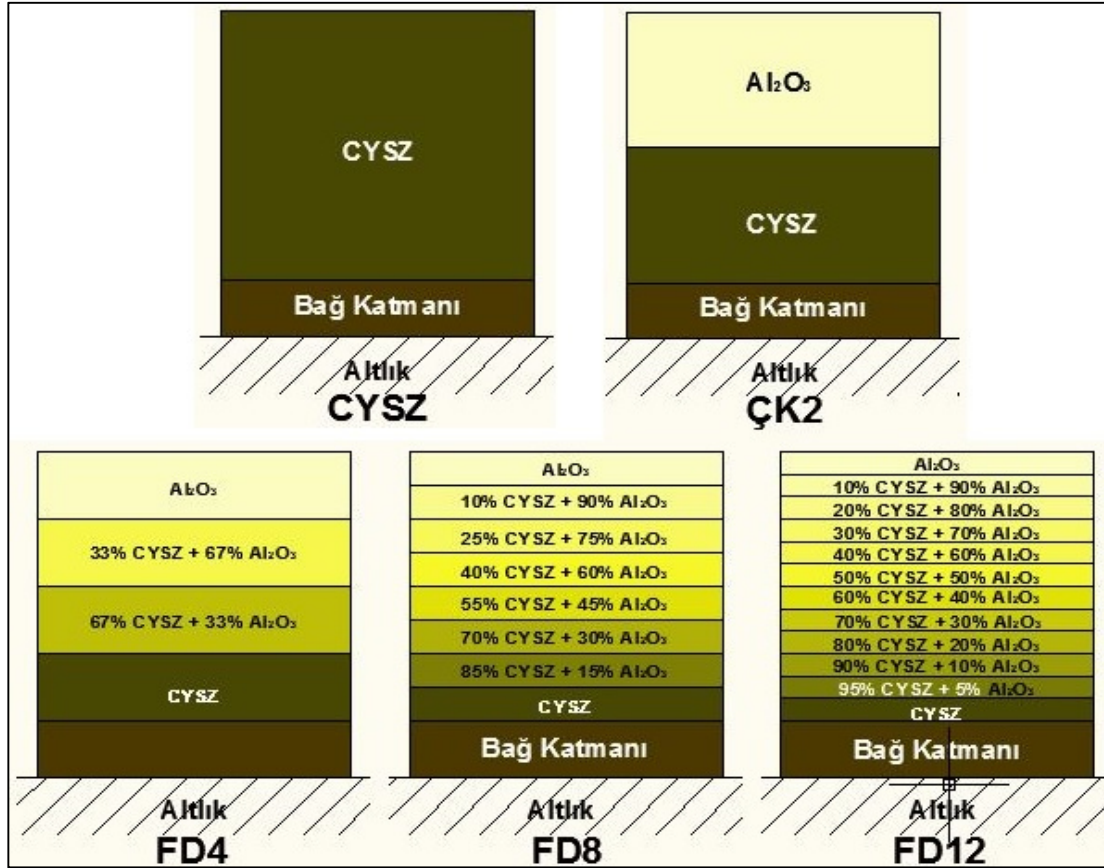
6.3 Tozların Hazırlanması ve Seramik Üst Katman Tasarımları

Kaplama tozlarının morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskopuyla tozların yüzey görüntüleri elde edilmiştir (Şekil 6.3 a,b). Seramik üst katman üretiminde 2 katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş 4, 8, 12 katmanlı üç farklı tipte kaplama üretimi tasarlanmıştır. 2 katmanlı tasarımda bağ katmanı üzerine CYSZ katmanı, üst katman ise Al₂O₃ katmanı olarak belirlenmiştir. Fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlarda bağ katmanı üzerine %100 CYSZ gelirken, en üst katman %100 Al₂O₃ olacak şekilde sistematik olarak farklı oranlanarak derecelendirilmiştir. CYSZ esaslı tek katman kaplama tasarımı da deneylerde referans teşkil etmesi amaçlı üretilmiştir. Şekil 6.4’de bu tasarımların şematik gösterimi ve Çizelge 6.3’de tasarımlara verilen numune kodları verilmiştir. Seramik üst katman toplam kalınlığı her numune için 350 µm ve her tabaka eşit kalınlıkta olacak şekilde üretim planlanmıştır.



Şekil 6.3 : Başlangıç tozlarının taramalı elektron mikroskopu görüntüleri, (a) Alümina, (b) CYSZ.

Görüntülerden anlaşılacağı üzere alümina tozu açısız, CYSZ tozu ise küresel bir morfolojiye sahiptir.



Şekil 6.4: Termal bariyer kaplama tasarımlarının şematik gösterimi.

Fonksiyonel derecelendirilmiş tasarım ile üretilen tozlar, ağırlıkça farklı oranlarda tartılarak hazırlanmıştır. Daha sonra tozlar, zirkonya tozları ile Turbula (T2F Bachofen AG) tipi değirmende 6 saat süre ile karıştırılmıştır. Karışım tozlarının spreyleme için uygun hale gelmesi için 70 °C’de bir saat süreyle nem alma işlemi uygulanmıştır.

Çizelge 6.3: Üretilen TBK’ların kodlanması

Numune Kodu	Kaplama Tipi	Seramik Üst Katman Sayısı	Hedeflenen Ortalama Katman Kalınlığı (um)
CYSZ	Tek Katman	1	350
ÇK2	Çok Katmanlı	2	175
FD4	Fonksiyonel Derecelendirme	4	88
FD8	Fonksiyonel Derecelendirme	8	44
FD12	Fonksiyonel Derecelendirme	12	30

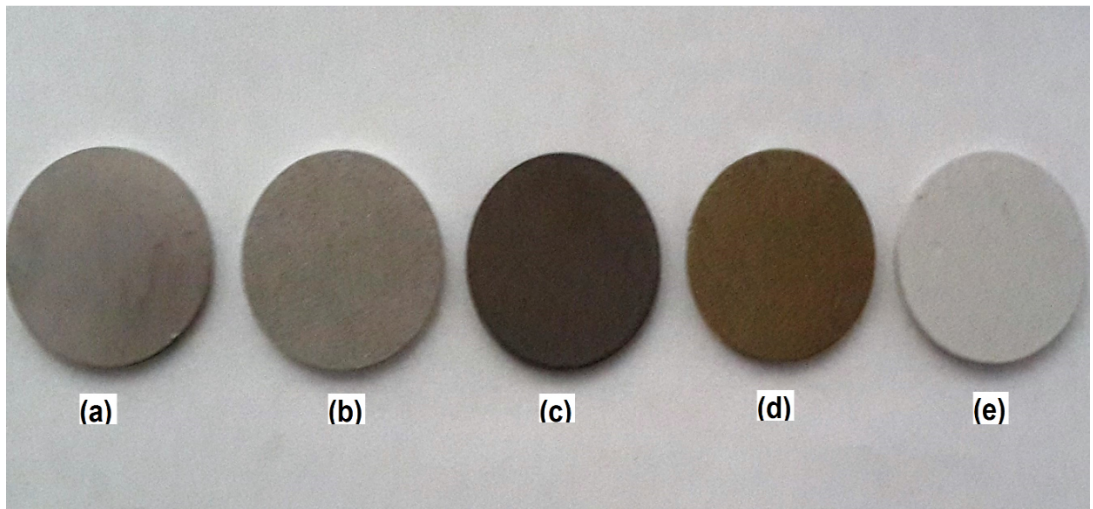
6.4 Seramik Üst Katman Üretimi (APS prosesi)

Spreylemeye hazırlanan tozlar fonksiyonel derecelendirilmiş seramik üst katmanlar (Al_2O_3 ve CYSZ) APS prosesi ile üretilmiştir. Birincil gaz (plazma gazı) olarak argon ve ikincil gaz (destekleyici gaz) olarak ise hidrojen kullanılmıştır. *Sulzer Metco 9 MCE* plazma sistemi, *Sulzer Metco 9 MB* plazma tabancası ve CNC tezgah üstünde 16 adet numune tutuculu döner tabla spreyleme prosesi kullanılmıştır. APS üretim parametreleri Çizelge 6.4’de verilmiştir.

Çizelge 6.4: Seramik üst katmanlar için APS üretim parametreleri

Parametreler	CYSZ	Al_2O_3	$Al_2O_3 +$ CYSZ
Akım (A)	400	450	450
Voltaj (V)	63	63	63
Argon (slpm)	90	90	90
H ₂ (slpm)	15	15	15
Toz besleme hızı (lb/dak)	6,5	6,5	6,5
Sprey mesafesi (cm)	7,5	7,5	7,5
Tabla dönüş hızı (Hz)	50	50	50
Spreyleme açısı (°)	90	90	90

Metalik altlık üzerine spreyleme işlemleri sürecinde her bir işlemten sonraki numune yüzey görüntüleri Şekil 6.5’de verilmiştir.



Şekil 6.5: TBK üretimi sürecinde her bir işlem adımı sonrası numune yüzey görüntüleri (a) altlığın ilk hali, (b) kumlanmış, (c) bağ katmanı kaplanmış (HVOF), (d) CYSZ seramik üst katman ile kaplanmış, (e) Al_2O_3 seramik üst katman ile kaplanmış.

6.5 Termal Bariyer Kaplamaların Karakterizasyonu

HVOF ve APS yöntemleri ile üretilen fonksiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplamalar, bazı testlere ve karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. Bunlar;

- Mikroyapı ve faz analizleri
- Isıl çevrim dayanımı
- Isıl iletkenlik değerleri belirlenmesi
- Yapışma mukavemeti

6.5.1 Mikroyapı karakterizasyonu

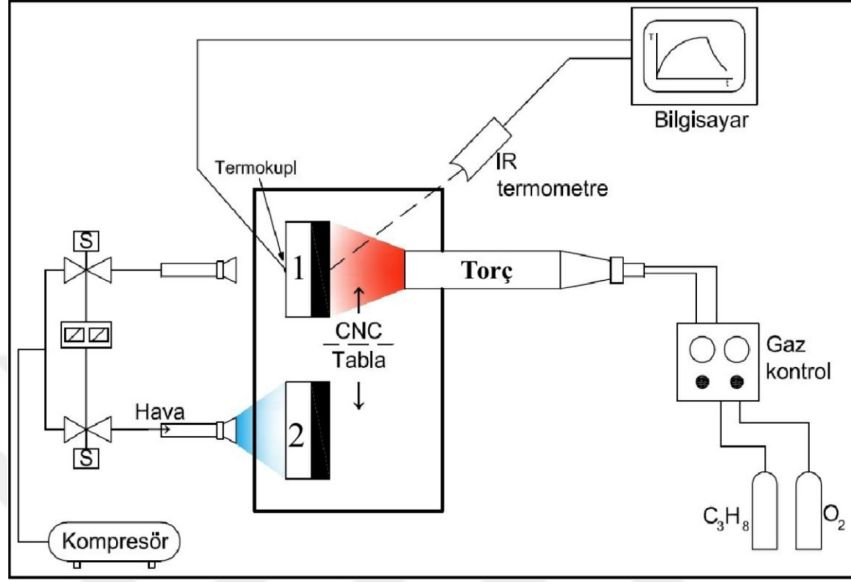
Termal bariyer kaplamalar mikroyapı analizi için metalografik numune hazırlama prosesine tabi tutulmuştur. Öncelikle numuneler *Struers EpoFix* reçine ve sertleştirici kullanarak 30 mm çapındaki kalıpta soğuk bakalite alınmıştır. Daha sonra kesit mikroyapısı incelenmek üzere numuneler kesitlerinden *Struers LaboTom-5* marka cihazda elmas testere kullanılarak hassas bir şekilde kesilmiştir. Kesilen numuneler *Struers LaboPol-5* parlatma cihazında SiC zımparalarla sulu zımpara yapılmıştır. Parlatma işlemi ise 3 µm ve 1 µm'lik elmas aşındırıcılar ile yapıp, numuneler mikroyapı analizi için hazır hale getirilmiştir.

Mikroyapı incelemesi için alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (*FE-SEM JEOL JSM 7000F*) ile gerçekleştirilmiş, özellikle geri saçılmış (*backscattered*) mikroyapı fotoğrafları alınmıştır. Görüntü analizlerinde; kaplama tabakalarının birbirinden ve altlıktan ayrılma problemi olup olmadığı, kaplama morfolojisi, kalınlığı ve porozite miktarı analizleri yapılmıştır. Porozite miktarı belirlenmesinde *ImageJ* yazılımından faydalanılmıştır. Isıl etkiyle büyüyen oksit (TGO) oluşumunun incelenmesi için bağlanma katmanı ve seramik üst katman arasında mikroyapı görüntüleri incelenmiş ve EDS dedektöründen kimyasal analiz ile belirlenmesi sağlanmıştır.

6.5.2 Termal çevrim performansı

Termal çevrim performansı testinin temel amacı, gaz türbin motorlarının ani ve belirli sayıda ısıtma ve soğutma adımlarıyla, gerçek çalışma şartlarına yakın servis ömrünü belirlemektir. Bir gaz türbin motoru kanatçıkları sürekli çalışma, kapanma, sabit hızla çalışma ve acil durum kapanmalardan dolayı, termal ve mekanik çevrimleri çok fazladır [17]. Literatürdeki çalışmalarda fırında, alev ve lazer ile ısıtma, su ve ya hava

ile ısıtma gibi prosesler bulunmaktadır.[7,51,52,53,54] Bu tez çalışmasında 1250 ± 50 °C sıcaklığında numune yüzeyinden 1 dakika ısıtma ve numune arka yüzeyinden 1 dakika hava ile soğutma 1 çevrim olarak değerlendirilmiştir. Termal çevrim testleri için kurulan düzeneğin şematik gösterimi Şekil 6.6'de verilmiştir.

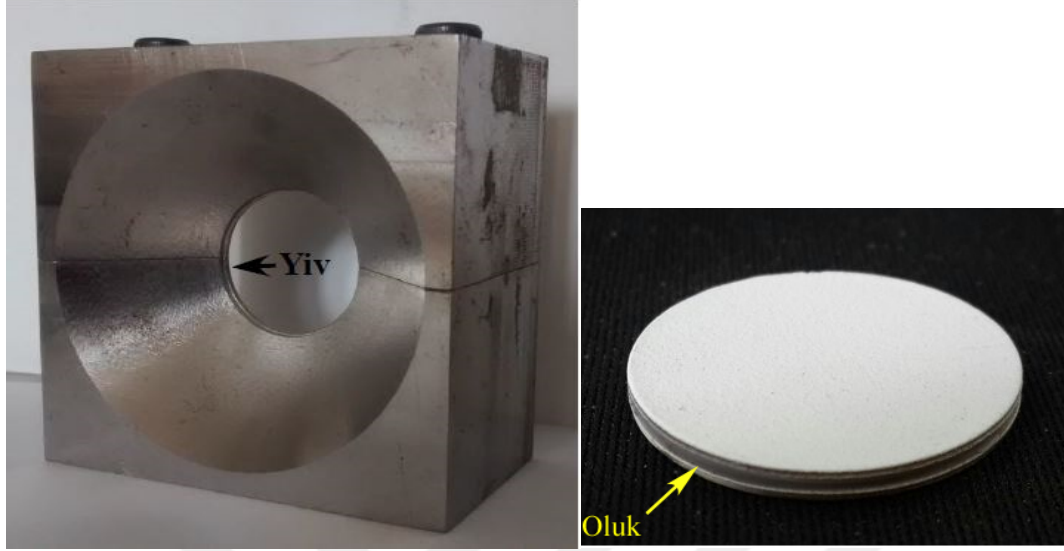


Şekil 6.6 : Termal çevrim deney düzeneğinin şematik gösterimi

Bu düzenek ile iki numune aynı zamanda termal çevrim testine tabi tutulmuştur. 1 nolu tutucudaki numune 1 dakika boyunca ısıtılırken 2 nolu tutucudaki numune arka yüzeyinden 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 işlemi ısıtma basamağı biter bitmez başlaması sağlanmıştır. Termal çevrim testleri boyunca numune yüzeyi ve arka bölgesinden infared termometre ile sıcaklık ölçümleri alınmıştır.

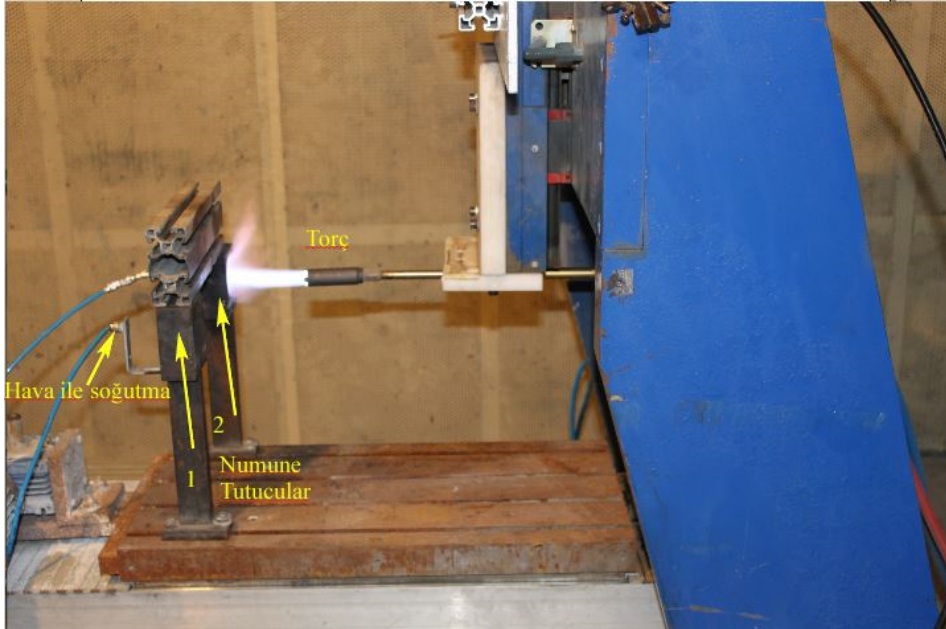
Sisteme gönderilen gazlar bir gaz kontrol ünitesi ile sıcaklığa ve yoğunluğa göre ayarlanmıştır. Isıtma için propan-oksijen gaz karışımı bir torç aracıyla karıştırılarak verilmiştir. Termal çevrim deney düzeneğinde özel olarak tasarlanmış iki adet yüksek sıcaklık dayanımlı W serisi çelikler kullanılarak üretilen numune tutucu ile sabit kalmasını sağlamak, soğutma ve ısıtma basamaklarında tutuculardan fırlamasını önlemek amacıyla tutuculara yiv bırakılmış, numune çerçevesi boyunca ise torna

tezgahında oluk açılmıştır. Şekil 6.7’de numune tutucu ve oluk açılmış termal çevrim numunesi fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 6.7 : Termal çevrim düzeneği için hazırlanmış numune tutucu ve termal çevrim numunesi

Termal çevrim deney düzeneği görseli Şekil 6.8’de verilmiştir. 1 numaralı numune tutucuda hava ile soğutma yapılırken 2 nolu numune tutucuda oksijen propan aleviyle ısıtma gösterilmiştir.



Şekil 6.8 : Termal çevrim deney düzeneği

İlk yapılan testlere göre hasarın oluşmasına bağlı olarak çevrim sayısı 300 çevrim olarak belirlenmiştir. Bütün numunelere 300 çevrim uygulanmıştır. Termal çevrim deneyleri esnasında kaplama yüzeyleri sürekli kontrol edilmiş ve kaplamalar yüzeyden

yaklaşık %50 hasara uğrayarak altlık malzemedan ayrıldığında veya 300 çevrim sonunda deney sonlandırılmıştır.

Deney sonrasında tüm numuneler soğuk bakalite alınmış, hassas kesme işleminden sonra metalografik hazırlama proseslerine tabi tutulmuştur. Bu numunelerin mikroyapıları FESEM cihazında incelenmiş ve Enerji Dağılım Spektrometre (EDS) sistemi kullanılarak kaplamalardaki hasar mekanizmaları, TGO morfolojikleri ve kritik bölgelerdeki elementel değişimler karakterize edilmiştir. Ayrıca kaplama yüzeylerinden XRD analizleri de yapılarak termal çevrim esnasında faz dönüşümü gerçekleşip gerçekleşmediği belirlenmiştir.

6.5.3 Isıl iletkenlik

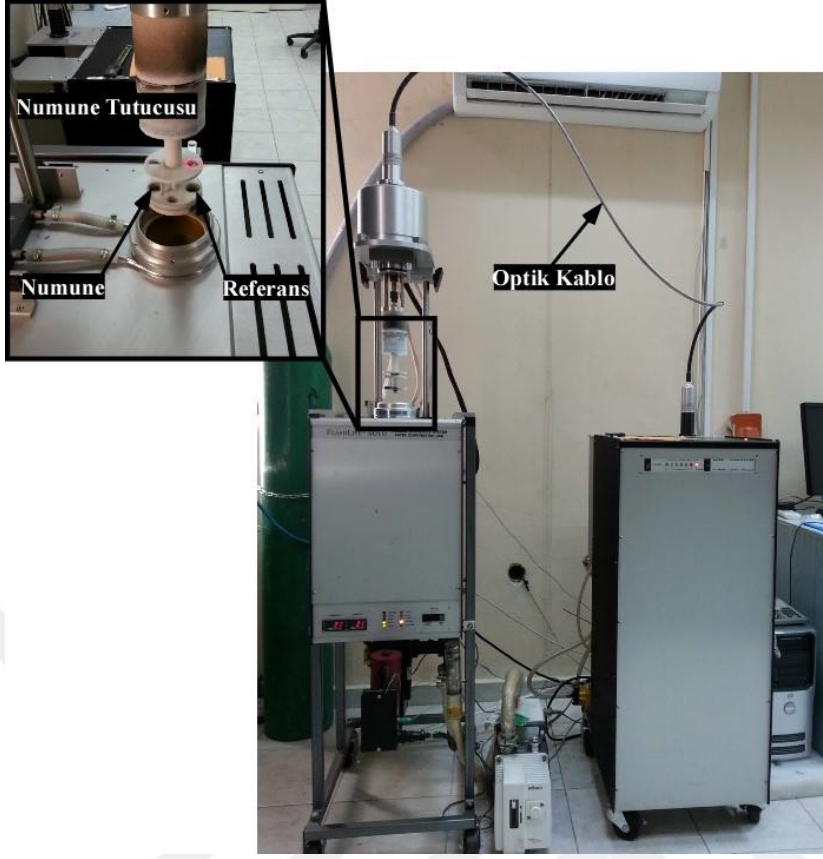
Termal bariyer kaplamaların en önemli özelliği düşük termal iletkenlik özelliği sağlamasıdır. Kaplamalar metal üzerine düşecek ısıyı azaltarak çalışma sıcaklığını artırmak ve altlık olarak kullanılan metal ömrünü uzatmak amaçlı olduğu için, termal iletkenlik değerlerinin düşük olması yüksek önem arz eder. Termal sprey prosesi ile üretilen kaplamalar mikro düzeyde çatlak ve porozite içerirler. Ancak bu kusurlar kaplamanın yalıtımını ve ısıl şok dayanımını geliştirdiği için düşünülenin aksine yarar sağlamaktadır.

Bir malzemenin ısıl iletkenlik değeri (k), ısı kapasitesi (C_p), termal difüzyivite değeri (α) ve yoğunluğu (ρ) çarpımı ile belirlenir. (Denklem 3.1)

$$k = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (3.1)$$

Üretilen termal bariyer kaplamaların ısıl iletkenlik değerleri oda sıcaklığı ile 1105 °C arasında Şekil 6.9’de verilen lazer flash sistemi (*Flashline 4010, Anter Corporation*) ile belirlenmiştir.

Termal iletkenlik ölçümü için 15,84 mm çapındaki alüminyum altlık üzerine kaplanmış numuneler NaOH çözeltisinde alüminyum altlık çözünerek sadece kaplamanın kalması sağlanır. Seramik kaplama malzemesi cihaza koyulmadan önce üzeri grafit bir tabakayla kaplanır. Bunun sebebi lazer ışınları geçirgenliğini azaltmak ve lazer ışınları bu şekilde iç bölgeler yerine yüzeyden emilimini sağlamaktır.



Şekil 6.9: Termal iletkenlik testleri için kullanılan lazer flash cihazı.

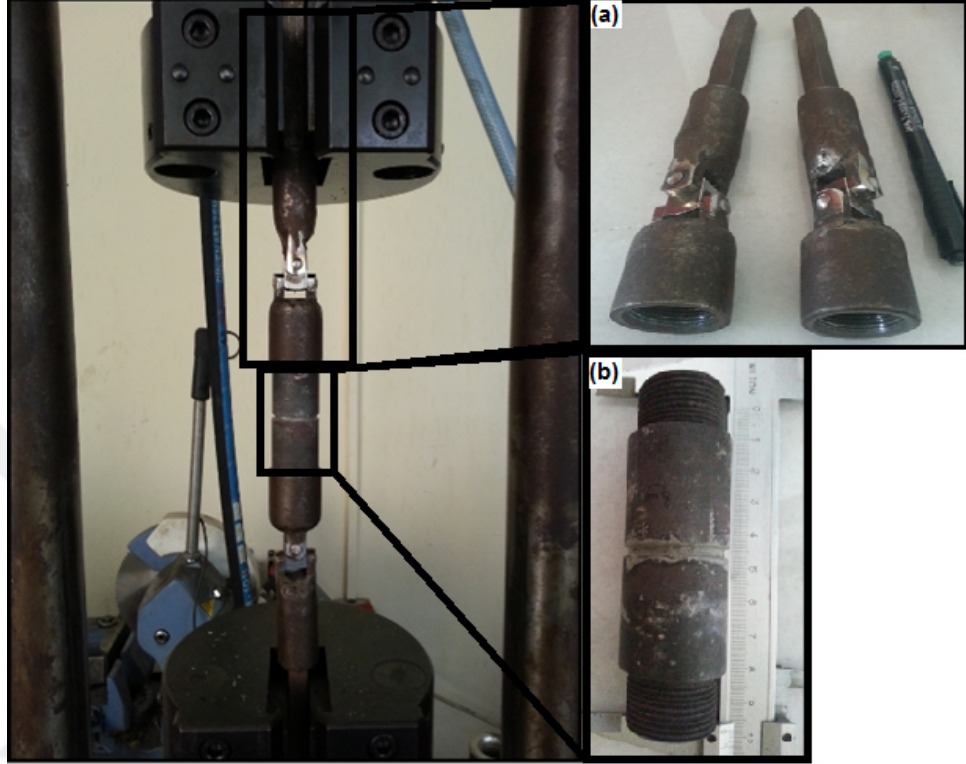
6.5.4 Yapışma mukavemetinin karakterizasyonu

TBK yapısı iki katmandan oluşan bir sistem olup katmanlar arasında yapışma termal çevrim koşullarında kaplamaların dayanımı üzerine önem taşımaktadır. [24] Termal spreyleme metoduyla kaplanmış numunelere yapışma mukavemetini belirlemek amaçlı çekme testi uygulanmıştır. Çekme testi sonucu kopma; kaplama katmanlarının içerisinde, katman ara yüzlerinden veya yapıştırıcıdan gerçekleşebilir. Termal bariyer kaplamaların yapışma mukavemeti altlık ve kaplama malzemesinin türüne, altlığın yüzey özelliklerine, spreylene tozun boyut ve şekline, prazma spreyleme üretim parametrelerine ve ortam koşullarına bağlıdır. [8,24]

Bu tez çalışmasında yapışma mukavemetini belirlemek için, termal bariyer malzemelerin yapışma mukavemetini belirlemede en çok kullanılan ve kabul edilen standart test metodu ASTM C633 kullanılmıştır. [48]

Sabitleyici numune tutucu aparatlar öncelikle numuneye yapışması iyi olması için kumlanmış ve temizlenmiştir. Ardından 3M 2214 Epoxy yapıştırıcı ince tabaka halinde numune tutucu aparatlara sürülmüştür. Üretilen TBKlar, silindirik numune tutucular arasına yerleştirilmiş ve fırında 120 °C'de 2 saat kütleme prosesi

uygulanmış, fırında soğutulmuştur. Çekme aparatına yerleştirilen numune tutucu aparatlar INSTRON 1195 üniversal çekme cihazında 1,2 mm/dak hızda çekilmiştir. Çekme işlemi sonrasında kaplamaların yapışma mukavemeti değerleri hesaplanmıştır. Şekil 6.10'da çekme testi cihazı, numune tutucu ve aparatları görseli verilmiştir.



Şekil 6.10: Yapışma mukavemeti testinin yapıldığı çekme cihazı ve standarta göre hazırlanmış sistem. (a) Çift mafsallı çekme aparatı (b) yapııştırılma ve kürleme sonrası numune tutucu.

6.5.5 Faz karakterizasyonu

Kaplamaların toz, spreyleme prosesi sonrası ve termal çevrim deneyi sonrası yüzey faz analizleri yapılmıştır. XRD grafikleri $2\theta=10-90^\circ$ aralığında 2 %/dak tarama hızlarıyla ve X- Işını kaynağı Cu-K α radyasyonu 1.5405 Å dalga boyu kullanılarak elde edilmiştir.

XRD piklerinin karakterize edilmesinde JCPDS difraksiyon verilerinden yararlanılmıştır. Prosesler arasında toz ve spreyleneş, spreyleneş ve termal çevrim performansı değerlendirmesi sonrası faz yapısında dönüşüm veya bozulma meydana gelip gelmediğinin belirlenmiştir.



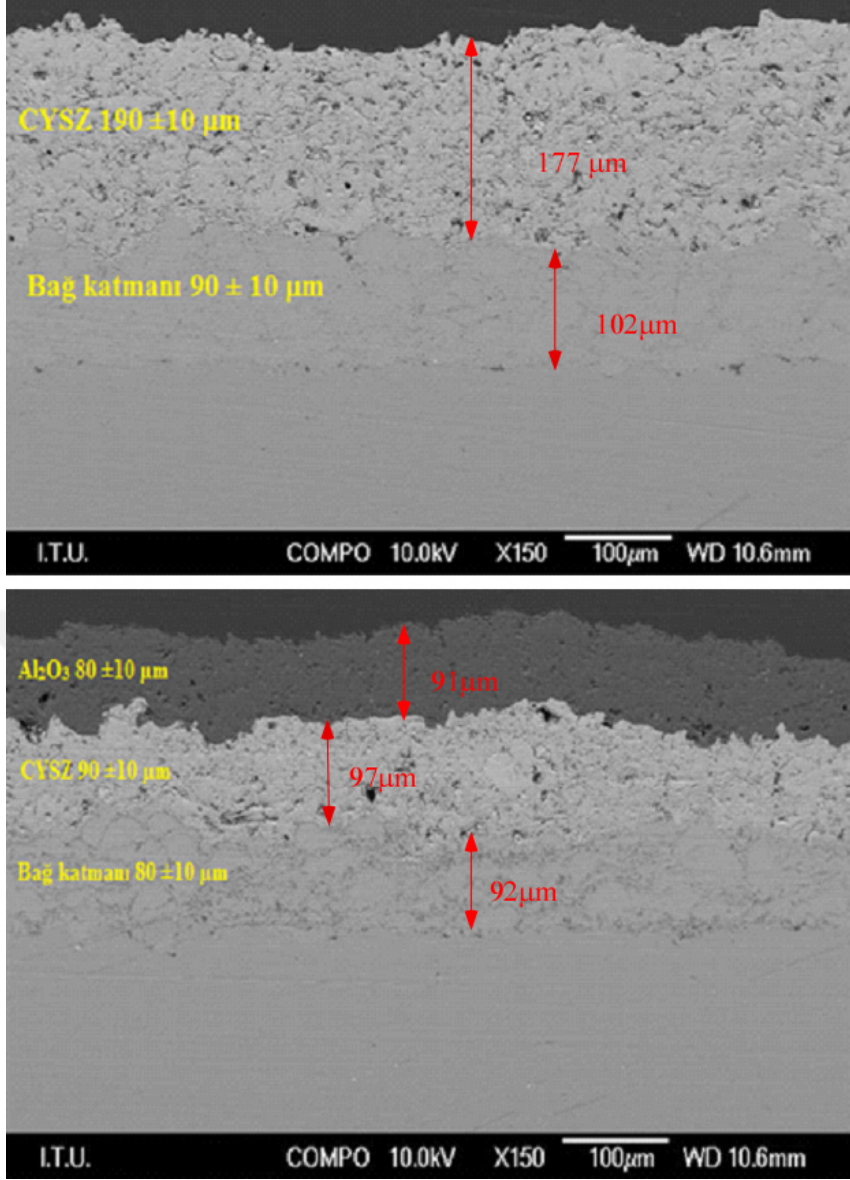
7. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

7.1 Mikroyapı Karakterizasyonu

Termal bariyer kaplamalarda ısıl kararlılığın sağlanması ve daha düşük ısıl iletkenlik değerlerinin gerekliliği için kalınlık, sınırlıdır. Koolloos ve diğerlerinin yaptığı çalışmaya göre kalınlık artışı ile termal iletkenlik değerlerinin yükseldiği ancak metal altlık üzerine ulaşan sıcaklığın daha az olduğu belirtilmiştir. Genelde termal bariyer kaplamalarda seramik üst katman kalınlık değerleri 200 – 500 μm , bağlanma katmanının kalınlığı ise 50-100 μm değişmektedir [47]. Proses esnasındaki paso sayısı, taşıyıcı gaz akış hızı, toz besleme miktarı, tozun akıcılığı ve nozül türüne bağlı olarak kaplama kalınlığı değişmektedir. Özellikle paso sayısı ve toz besleme miktarının artışı kaplama kalınlığının da artmasını sağlamaktadır. Kaplamanın mikroyapısı genellikle kaplama tozlarının plazma jeti içerisindeki sıcaklığından ve hızından etkilenmektedir. Porozite miktarı ise partikül hızı, boyutu ve spreyleme mesafesine bağlıdır [30]

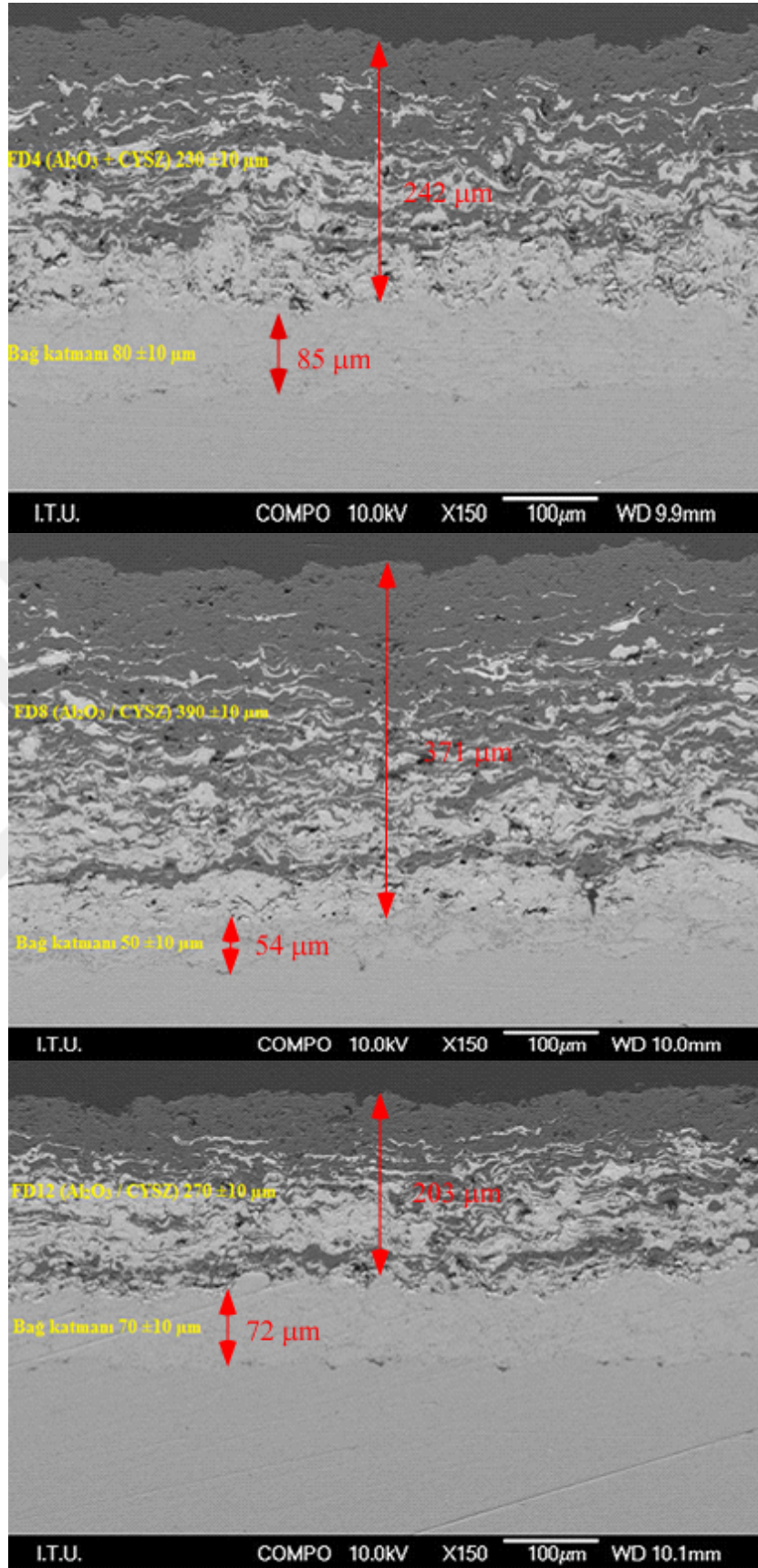
Bu tez çalışmasında seramik üst katman kalınlığı 350 μm olacak şekilde üretimler yapılmıştır. Bunun için CYSZ tozu ve Al_2O_3 tozları HVOF ve APS prosesleri ile üretilmiştir. Buna göre üretilen CYSZ, ÇK2, FD4, FD8 ve FD12 termal bariyer kaplama numunelerinin kesit mikroyapı görüntüleri taramalı elektron mikroskopunda çekilmiştir.

CYSZ tek katmanlı ve ÇK2 çift katmanlı Al_2O_3 / CYSZ termal bariyer kaplamaların mikroyapı görüntüleri Şekil 7.1’de verilmiştir. CYSZ numunesinin kalınlık değerleri seramik üst katman $190 \pm 10 \mu\text{m}$ ve bağ katmanı $90 \pm 10 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir. ÇK2 kodlu numunede ise alümina tabakası kalınlığı $80 \pm 10 \mu\text{m}$, CYSZ tabakası kalınlığı $90 \pm 10 \mu\text{m}$ ve bağ katmanı kalınlığı $80 \pm 10 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.1: CYSZ ve ÇK2 termal bariyer kaplamanın FESEM kesit mikroyapı görüntüsü.

FD4, FD8 ve FD12 fonksiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplamanın kesit mikroyapı görüntüleri ise Şekil 7.2’de verilmiştir. FD4 kodlu numune için seramik üst katman kalınlığı $230 \pm 10 \mu\text{m}$ ve bağ katmanı kalınlığı $80 \pm 10 \mu\text{m}$ ’dir. FD8 kodlu numunenin seramik üst katman kalınlığı ise $270 \pm 10 \mu\text{m}$ ve bağ katmanı kalınlığı $70 \pm 10 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. FD 12 kodlu numunenin seramik üst katman kalınlığı $200 \pm 10 \mu\text{m}$ ve bağ katmanı kalınlığı da $70 \pm 10 \mu\text{m}$ ’dir.



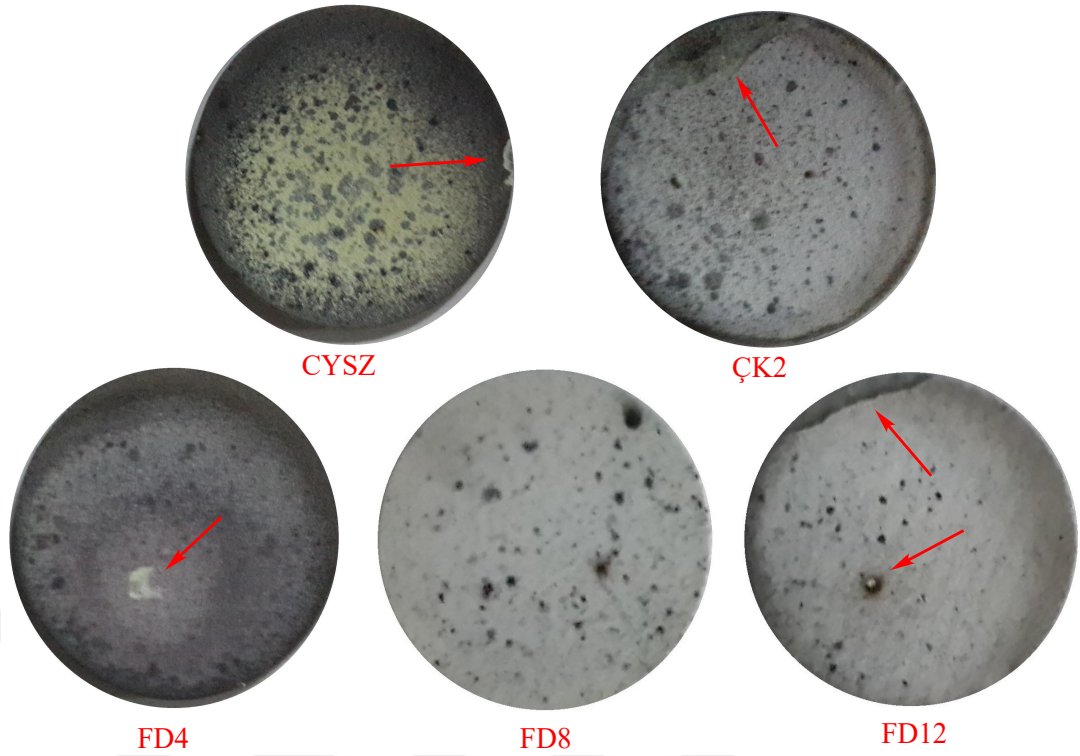
Şekil 7.2: FD4, FD8 ve FD12 termal bariyer kaplamanın FESEM kesit mikroyapı görüntüsü.

ÇK2, FD4, FD8 ve FD12 kodlu numuneler için alümina porozite değerleri CYSZ'ya göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi alüminanın ergime noktasının CYSZ'dan daha düşük olması ve APS ile üretimi sırasında ergimemiş CYSZ partiküllerinin fazla olmasıdır [16]. Numunelerin porozite değerleri ImageJ programı ile mikroyapı üzerinden kontrast farkıyla ölçülmüştür. CYSZ, ÇK2, FD4, FD8 ve FD12 kodlu numunelerin porozite değerleri sırasıyla % 12, 13, 6, 7 ve 8 olarak hesaplanmıştır. Seramik üst katman ile bağ katmanı ve metal altlık ile bağ katmanı arasında bağlanmalarında bir problem olmadığı ve sürekli olduğu gözlemlenmiştir. Fonksiyonel derecelendirilme yapılmış numunelerin kesit görüntülerinde kaplamaların üretim paso sayıları arttıkça porozite değerleri arttığı gözlenmiştir. Bu süreksiz üretim esnasında katmanların hızlı soğuyarak çekilmesiyle açıklanabilir. Bu çekilme katmanlar arasında porozite ve çatlak oluşumuna sebep olur. Porozite ve çatlak oluşumları termal iletkenlik ve yapışma mukavemeti değerlerini etkileyecektir.

7.2 Termal Çevrim Performansı

Termal bariyer kaplamalar çalışma şartları altında ani ısıtma ve soğutma etkilerine maruz kalır. Farklı termal genleşme özelliklerine sahip metal altlık, bağ katmanı ve seramik üst katman arasında genleşme uyumsuzlukları oluşur. Bu TBKlarda sinterlenme ve dökülmelere sebep olmaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen monoklinik-tetragonal faz dönüşümleri hacimsel % 3-5 değişikliğe sebep olarak kaplamaların deformasyona uğramasını, mikro ve makro boyutta çatlaklar oluşmasını kaçınılmaz hale getirmektedir [24].

Bu tez çalışmasında TBKların termal çevrim performansı 1250 ± 50 °C oksijen-propan alevi ile ısıtma ile gözle görülebilen ilk hasarın oluşmaya başladığı an olan 300 çevrimlik testler uygulanmıştır. Deney esnasında sürekli olarak hasar başlangıç durumları izlenmiş, TBK yüzeyi ve metal altlık arka yüzeyinden sıcaklık ölçümleri kontrol edilmiştir. Termal çevrim esnasında %50'sinden fazla hasara uğrayan numuneler için veya 300 çevrim sonunda deney sonlanmıştır. Termal çevrim sonrası yüzey görüntüleri ile hasar morfolojileri ve kırmızı oklarla hasar oluşmuş bölgeler Şekil 7.3'de verilmiştir.



Şekil 7.3: Termal çevrim sonrası numune yüzeylerinin görünümü.

Görüntülerde numune yüzeylerinde koyulaşmalar gözlenmektedir. Bu oksî-propan alevinin tutuşturulması ve söndürülmesi esnasında oluşan islenme sebep olmuştur. Hasar oluşmuş numunelerin genellikle kenar kısımlarında deformasyon ve ayrılma meydana gelmiştir.

Çizelge 7.1’de numunelere uygulanan termal çevrim sayıları, yüzde hasar oranları, seramik üst katman kalınlıkları ve yüzde porozite oranları verilmiştir.

Çizelge 7.1: Termal çevrim performans testi sonuçları.

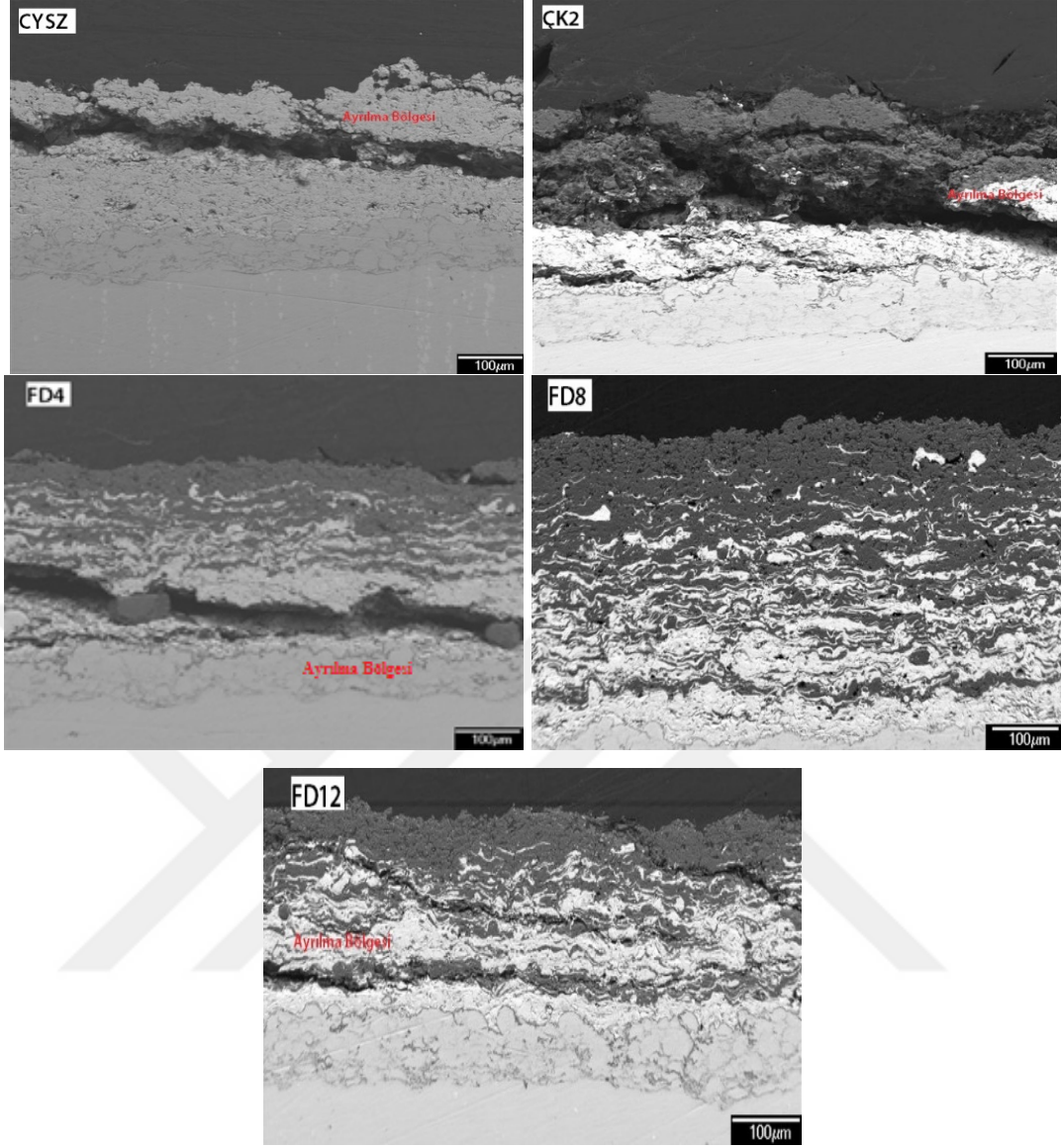
Numune Adı	Çevrim Sayısı (Isıtma+Soğutma)	Hasar Miktarı (%)	Üst Katman Kalınlığı (μm)	Porozite (%)
CYSZ	300	3	195	12
ÇK2	300	10	160	13
FD4	300	2	296	6
FD8	300	0	362	7
FD12	300	7	210	8

CYSZ numunesinin 300 çevrim sonunda % 3 oranında bir hasar oluşurken, ÇK2 numunesinde bu oran % 10'lara kadar çıkmıştır. Bunun sebebi katman kalınlığındaki düşüş olarak düşünülmektedir. Fonksiyonel derecelendirilmiş numunelerde ise diğer tek katmanlı ve çift katmanlı tasarımlara oranla daha düşük hasar oranları görülmektedir. Bu tez çalışmasının Fonksiyonel Derecelendirilmiş Termal Bariyer Kaplamalar bölümünde de verilen, literatürde yapılan çalışmalarla paralel doğrultuda olduğunu göstermektedir. Yapılan bir çalışmada YSZ / NiCoCrAlY çift katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş tasarım TBKlar ile 1300 °C'ye ısıtma ve oda sıcaklığına soğutma şeklinde gerçekleştirilen termal çevrim testinde, çift katmanlı tasarımın 18 çevrim, fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımın ise 90 çevrim sonunda deformasyon başlangıcı gözlenmiştir [36]. Dokur ve Goller [54]'in yaptığı bir çalışmada ise CYSZ / Al₂O₃ ve CYSZ / Al₂O₃ + YSZ çok katmanlı termal bariyer kaplamalar APS yöntemiyle üretilmiş CO₂ lazer ışınlarıyla 1150 °C'ye ısıtılmış ve hava ile soğutulmuştur. Numunelerde 500 çevrim sonunda makro boyutta bir deformasyon gözlenmemiştir. Ancak FESEM incelemeleri sonucunda numunelerde mikro boyutta çatlaklar oluştuğu anlaşılmıştır.

Test esnasında numune yüzeyinden infared termometre ile yapılan ölçümlerde 60 saniyelik ısıtma sonlarına yaklaşırken numune seramik üst katman yüzeyinde ölçülen değer 1250 ±50 verirken, numune arkasından yapılan ölçüm ile 800 – 900 °C arası bir değer verdiği görülmüştür. Bu termal bariyer kaplamanın ısı yalıtımı özelliği ile ~300 °C'lik bir düşüşe sebep olduğunu göstermektedir. Bu tezin Gaz Türbin Motorları kısmında verilen ve literatürdeki çalışmalara göre bu sıcaklık metal altlığa etkileyen 170 °C'lik bir düşüş olarak hesaplanmıştır [7].

7.2.1 Termal çevrim deneyi sonrası genel mikroyapı karakterizasyonu

Şekil 7.4'de sırasıyla CYSZ, ÇK2, FD4, FD8 ve FD12 termal bariyer kaplamaların termal çevrim performansı analizi sonrası kesit yüzeylerinden alınan FESEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden CYSZ, ÇK2, FD4 ve FD12 numunelerinde ayrılma bölgeleri açık görülmektedir. Fonksiyonel derecelendirilmiş numunelerin ayrılma bölgeleri TGO katmanı bölgelerine yakın bulunurken tek katmanlı CYSZ ve çift katmanlı ÇK2 numunelerinde ise seramik üst katman arayüzeyinden olduğu görülmektedir. FD8 numunesinde ise makro boyutta hasar gözlemlenmediği gibi mikro boyutta da bir hasar oluşmamıştır.

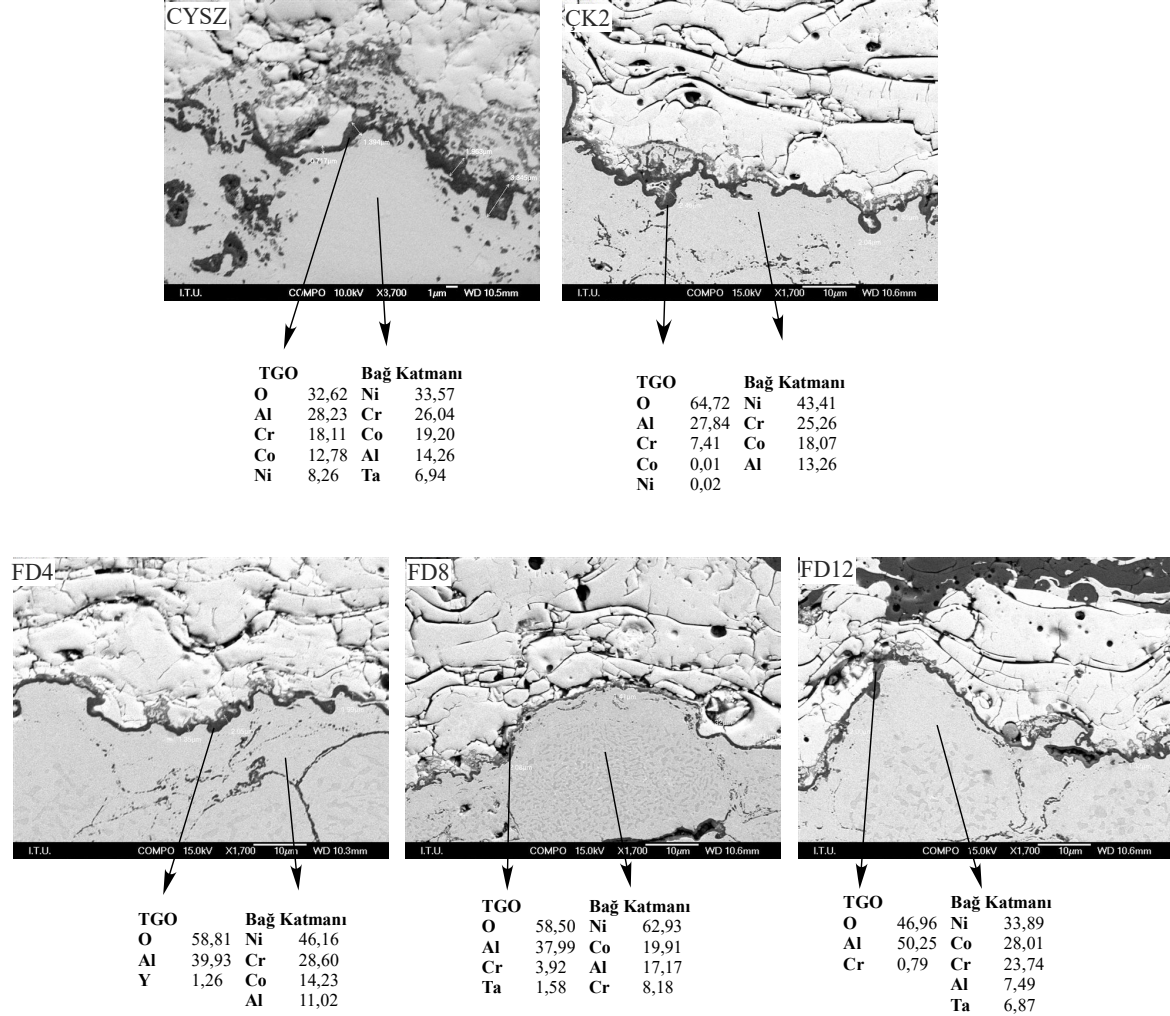


Şekil 7.4: Termal bariyer kaplamaların termal çevrim sonrası FESEM kesit görüntüsü

7.2.2 TGO tabakasının karakterizasyonu

Termal çevrim ve çalışma koşulları altında seramik üst katman içerisinde geçerek bağ katmanı üzerinde oksidasyon meydana gelir. Bu oksidasyon sonucu 950 °C sıcaklığın üzerinde, bağ katmanı ve seramik üst katman arasında, bağ katmanındaki Al ile reaksiyona girerek Al_2O_3 yapısında ısıl etkiyle büyüyen oksit tabakası oluşur. Sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak bu katman kalınlaşır. Seramik üst katman malzemesinin oksijen difüzyon hızı TGO kalınlığı artışıyla etkilidir [30]. Bu tez çalışmasında üretilen termal bariyer kaplamaların termal çevrim testleri oksijen-propan aleviyle ısıtma ve hava ile soğutma yöntemiyle 300 çevrim olarak yapılmıştır. Bu çevrimler esnasında oluşan

oksidasyon nedeniyle TGO tabakası oluşmuştur. TGO tabakasının morfolojisi ve kalınlığı FESEM mikroyapı görüntüleri ile belirlenmiştir. Şekil 7.5'te her numunenin TGO bölgesinden alınan FESEM görüntüleri ve EDS kimyasal analizi sonuçları verilmiştir.



Şekil 7.5: TGO tabakasının her numune için kesit mikroyapısı görüntüleri ve TGO tabakası ve bağ katmanı EDS kimyasal analizi sonuçları.

CYSZ, ÇK2, FD4, FD8 ve FD12 kodlu numunelerin TGO kalınlıkları sırasıyla $1,20 \pm 0,2 \mu\text{m}$, $1,50 \pm 0,2 \mu\text{m}$, $1,85 \pm 0,2 \mu\text{m}$, $1,35 \pm 0,2 \mu\text{m}$ ve $1,65 \pm 0,2 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür.

EDS analizi ile ısıl çevrim testi uygulanmış numuneler üzerinde kimyasal analiz yapılmıştır. Buna göre bütün numunelerde TGO tabakasında alüminyum ağırlıkça oranı artarken, nikel, kobalt ve krom elementleri oranları düşmüştür. CYSZ tek katmanlı numunede nikel, kobalt ve krom elementleri TGO yapısında bulunurken, çok katmanlı ÇK2 ve fonksiyonel derecelendirilmiş FD4, FD8, FD12 numunelerinde nikel, kobalt ve krom yapıdan uzaklaşmaktadır. Bağ katmanında bulunan bu

elementler belirli özellikleri sağlamaktadır. Termal bariyer kaplama bileşenleri kısmında da belirtildiği üzere, nikel yüksek ergime noktasına sahip ve yüksek oksidasyon direnci sağlar. Alüminyum iyi oksidasyon direnci sağlamasında rol alır. Kobalt nikel atomlarını yerine geçer ve sülfür ortamında korozyon direncini geliştirir. Krom Cr₂O₃ oluşturarak sıcak korozyon direnci sağlar ve istenmeyen oranda α-Al₂O₃ oluşumunu engeller. Nikel, kobalt ve alüminyum alaşımı ise β-(Ni-Co)Al fazı, α-Al₂O₃ oksit tabakası oluşumuna hassasiyet gösterir. Bu özelliklerine göre bağ katmanı için kullanılan metalik elementlerin TGO oluşumunda farklı etkileri vardır [19,21,22,23].

7.3 Yapışma Mukavemeti Karakterizasyonu

Metalik altlık, bağlanma katmanı ve seramik üst katmandan oluşan TBK sistemlerinde çekme gerilmeleri sonucundaki kırılma seramik üst katman içerisinde (kohesif), seramik üst katman ile bağ katmanı arasında (adhesif) ve bunların tamamı veya bazılarının bileşimi (adhesif + kohesif) şeklinde olabilir. Bu kırılma bölgeleri TBK sisteminin karakteristik hasar tipini belirler. Hasarın meydana geldiği andaki en yüksek çekme kuvvetinin yüzey alanına oranlanması ile de yapışma mukavemeti değeri elde edilir [30]. Çizelge 7.2’de termal bariyer kaplama numunelerinin yapışma mukavemeti sonuçları, kopma türleri ve porozite değerleri verilmiştir.

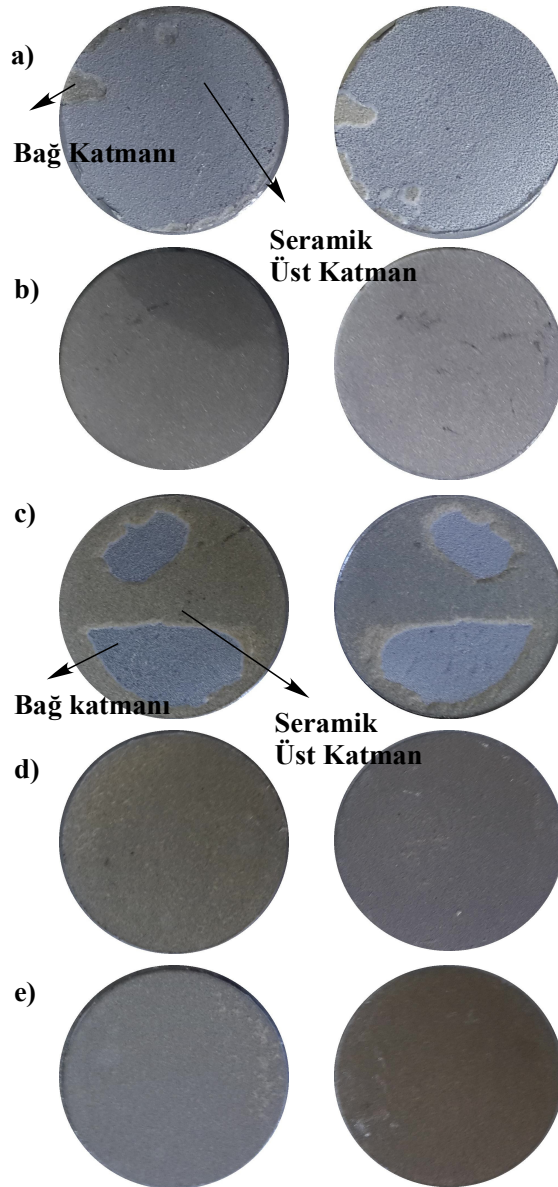
Çizelge 7.2: Termal bariyer kaplamaların yapışma mukavemeti sonuçları
(A: Adhesif, K: Kohesif).

Numune Adı	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopma Türü	Üst Katman Kalınlığı (µm)	Porozite (%)
CYSZ	13,41 ±8,62	A + K	195	12
ÇK2	11,9 ±3,23	A	160	13
FD4	23,8 ±17,22	A + K	296	6
FD8	22,22 ±17,92	A	362	7
FD12	23,49 ±16,57	A	210	8

Bu çalışmada CYSZ / Al₂O₃ fonksiyonel derecelendirilmiş 4 katmanlı yapının yapışma mukavemeti değeri 23,8 MPa olarak en yüksek değerdedir. Kalınlık değerinin fonksiyonel derecelendirilmiş diğer numunelere kıyasla daha düşük olmasının etkisi olduğu düşünülmektedir. CYSZ ve FD4 numunelerinde adhesif ve kohesif kuvvetler etkili olurken diğer numunelerde adhesif ayrılma gözlemlenmiştir.

Fonksiyonel derecelendirilmiş yapı ile tek ve çok katmanlı tasarımlara göre literatürde verilen çalışmalar da göz önüne alındığında daha yüksek yapışma mukavemeti değerleri aldığı gözlemlenmiştir.

Şekil 7.6’te termal bariyer kaplamaların ASTM C633 standardına uygun yapılmış olan çekme testi deney sonuçlarına göre ayrılma bölgeleri görselleri verilmiştir. Görüntüler ImageJ programı ile numune ayrılma bölgeleri ve yapıştırıcı bölgesinden ayrılmasına göre yüzde orantılanmış ve alınan oran ile çekme testi sonuçlarına göre kıyaslanarak seramik üst katman ve bağ katmanı arasında ayrılma mukavemetlerine göre sonuçları hesaplanmıştır.



Şekil 7.6: Yapışma mukavemeti testi sonrası kaplamaların yüzey görüntüsü
(a)CYSZ, (b) ÇK2, (c) FD4, (d) FD8 ve (e) FD12

Yapılan bir çalışmada 12 katmanlı CYSZ / Al₂O₃ ve CYSZ / Al₂O₃ + YSZ APS prosesi ile üretilen termal bariyer kaplamaların yapışma mukavemeti değerleri sırasıyla 10,1 ±0,7 MPa ve 11,5 ±1,7 MPa olarak ölçülmüştür. [7]

Diğer bir çalışmada ise YSZ ve NiCoCrAlY tozları kullanılarak iki katmanlı ve fonksiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplamalar APS prosesi ile üretilmiştir. Yapışma mukavemeti testi sonuçlarına göre bu kaplamaların iki katmanlı yapının yapışma mukavemeti değeri 9,3 MPa, fonksiyonel derecelendirilmiş kaplamanın ise 17,8 MPa olarak bulunmuştur. [49]

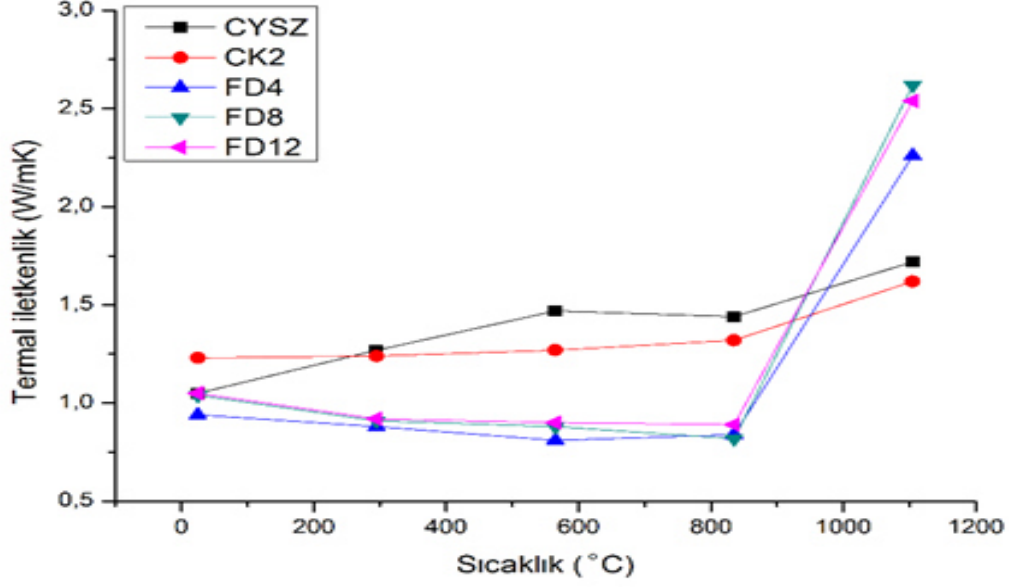
Bu çalışmaya göre yapışma mukavemeti değerleri 11,9 MPa ile 23,8 MPa arasında değişmektedir. Buna göre bu tez çalışmasında üretilen termal bariyer kaplamaların literatürdeki çalışmalara kıyasla daha yüksek kopma dayanımına sahip olduğu görülmektedir.

7.4 Isıl iletkenlik

Termal bariyer kaplamaların altlığa etkileyen ısıyı düşürmesi beklenmektedir. Lazer flaş yöntemiyle ölçülen CYSZ, Al₂O₃ / CYSZ çift katmanlı ve Al₂O₃ / CYSZ fonksiyonel derecelendirilmiş 4, 8, 12 katmanlı termal bariyer kaplamaların 25 °C ve 1105 °C arasında her 270 °C'lik sıcaklık artışı sonrası alınan ısıl iletkenlik sonuçları ve porozite değerleri Çizelge 7.3'de verilmiş ve Şekil 7.7'da grafiksel olarak ısıl iletkenlik değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 7.3: Termal iletkenlik ve % porozite değerleri.

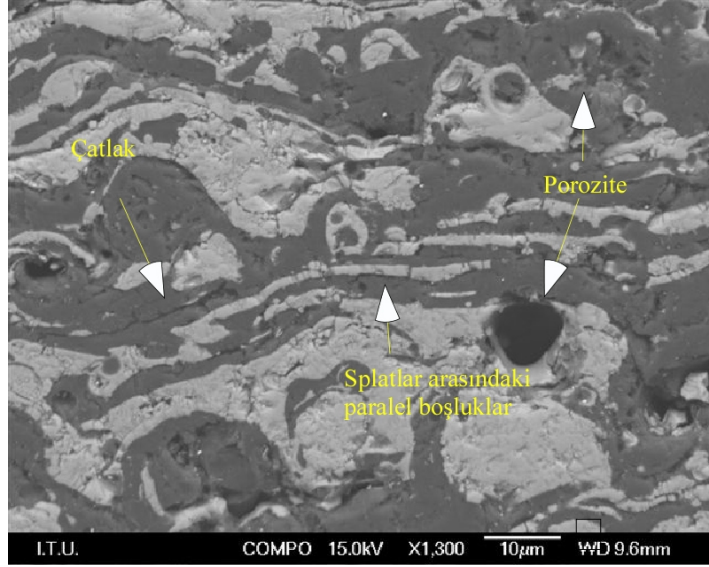
Kaplama Tipi	Kalınlık (µm)	Porozite (%)	Termal İletkenlik Değerleri (W/mK)				
			25 °C	295 °C	565 °C	835 °C	1105 °C
CYSZ	291	12,02	1.05	1.27	1.47	1.44	1.72
ÇK2	225	13,32	1,23	1,24	1,27	1,32	1,62
FD4	306	6,12	0.94	0.88	0.81	0.84	2.26
FD8	430	6,76	1.04	0.91	0.88	0.82	2.65
FD12	275	8,08	1,05	0,92	0,90	0,89	2,54



Şekil 7.7: Numunelerin termal iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı grafiği.

Isıl iletkenlik değerleri CYSZ ve çift katmanlı sistemi için 835 °C ve altı değerler için düşük (1,05-1,44 W/mK arası) değerler alırken, bu sıcaklık üzerinde daha yüksek (1,62 - 1,72) olduğu görülmüştür. Yine bu iki sistem için sıcaklık artışı ile ısıl iletkenlik değerleri artmıştır. Fonksiyonel derecelendirilmiş 4, 8 ve 12 katmanlı numunelerde düşük sıcaklıklarda, sıcaklığın yükselmesi ile ısıl iletkenlik değerlerinin düştüğü gözlemlenirken, 800 °C üzerindeki sıcaklıklarda yapılan çalışmalarla da aynı özelliklere sahip olarak ani bir artış gözlemlenmiştir. 1105 °C’de tek katmanlı CYSZ, çift katmanlı ÇK2 numunelerinin, fonksiyonel derecelendirilmiş numunelerin termal iletkenlik değerlerine (2,26 – 2,65 W/mK) oranla daha düşük (1,72 ve 1,62 W/mK) olmasının nedeni yapılarındaki porozite miktarlarının daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Moskal ve diğerlerinin yaptığı bir çalışmada gadolinyum zirkonat ile yapılan termal iletkenlik ölçümü 800 °C sıcaklık üzerinde artış göstermiştir. Yüksek sıcaklıklarda termal difüzyon değerlerinde yükselme gözlemlenmiş, bu ısınım ile ısı transferi ile açıklanmıştır [50]. Bu çalışmada da yüksek sıcaklıklarda (800 °C üzeri) ısınım ile ısı transferi etkisiyle 1105 °C’de alınan değerler 0,82 – 0,89 W/mK aralığından, 2,26 – 2,65 W/mK aralığına yükselmiştir.

APS ile üretilen termal bariyer kaplamalarda belirgin mikroyapısal kusurlar, splatler ve poroziteler bulunmaktadır. Bu kusurlar termal iletkenlik değerlerinde azalmaya neden olmaktadır [43]. Şekil 7.8’de FD8 kodlu numuneye ait mikroyapı görüntüsü verilmiştir.



Şekil 7.8: FD8 kodlu kaplamanının kesit görüntüsündeki çatlak, porozite ve splatlar arasındaki paralel boşlukların görünümü

FD8 kodlu numune kesit mikroyapı görüntüsünde porozite, çatlaklar ve splatlar arasında paralel boşluklar görülmektedir. Bu kusurlar ısıl genleşme uyumsuzluğu ve gerilim toleransı sağlamaya yardımcı olmaktadır. Bu nedenle seramik üst katmanında bu hataların varlığı sistemin ısıl iletkenlik değerini düşürmektedir [43,57,58].

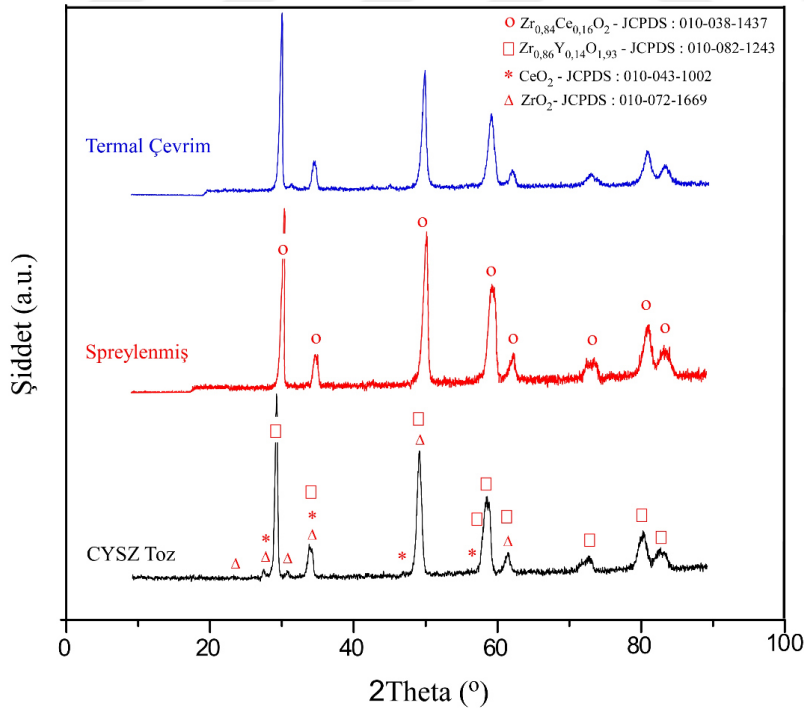
NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) tarafından yapılan çalışmada plazma spreyleme yöntemiyle üretilen $(\text{Ba,Sr})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (BSAS) - mullit seramik bulk süper alaşım disk ile YSZ termal bariyer kaplamalar ve sıcak pres yöntemiyle BSAS-mullit ve YSZ disk numune üretilmiştir. CO_2 lazer ile termal iletkenlik değerleri ölçülmüştür. $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 20 saat süren ölçüm ile 2-4 mm kalınlık aralığındaki sıcak pres ile üretilen BSAS-müllit 1.9 ile 3.0 W/mK ve YSZ disk 2.0 W/mK termal iletkenlik değerlerine sahip olmuştur. Plazma spreyleneşmiş kaplamalar ise sırasıyla BSAS- Müllit 1.4 W/mK ve YSZ 1.0 W/mK daha düşük termal iletkenlik değerlerini almıştır. Bunun sebebi plazma spreyleme ile daha poroz bir yapı elde edilmesi olarak gösterilmiştir. Ayrıca lazerin etkisi altında uzun süre yüksek sıcaklıkta kalan seramiklerin sinterlenmesi ve yoğunlaşması dolayısıyla termal iletkenlikleri önemli ölçüde yükselme göstermiştir [46].

Literatürdeki çalışmada ZrO_2 , YSZ, Al_2O_3 ve CYSZ'nin termal iletkenlik değerleri sırasıyla 2,17 W/mK, 2,12 W/mK, 5,8 W/mK ve 2,77 W/mK'dır [41]. Al_2O_3 ve YSZ tozlarıyla 4 ve 40 katmanlı tasarımların lazer flaş yöntemiyle oda sıcaklıklarında alınan

termal iletkenlik değerleri ise sırasıyla 2,5 ve 3,2 W/mK olarak bulunmuştur [42]. Dokur ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada CYSZ / Al₂O₃ ve CYSZ / Al₂O₃ + YSZ 4, 8, 12 çok katmanlı termal bariyer kaplamaların oda sıcaklıklarında alınan termal iletkenlik değerleri 0,99 ile 1,50 W/mK arasında değişmektedir [7]. Bu çalışma kapsamında yapılan ölçümlerle oda sıcaklığındaki termal iletkenlikleri 0,94 – 1,23 W/mK arasındadır. Kıyaslama yapıldığında termal iletkenlik değerlerinde düşüş olduğu görülmektedir. Bu fonksiyonel derecelendirilmiş yapının ısıl iletkenlik özelliklerinde düşüşe sebep olduğunu göstermektedir.

7.5 Faz Karakterizasyonu

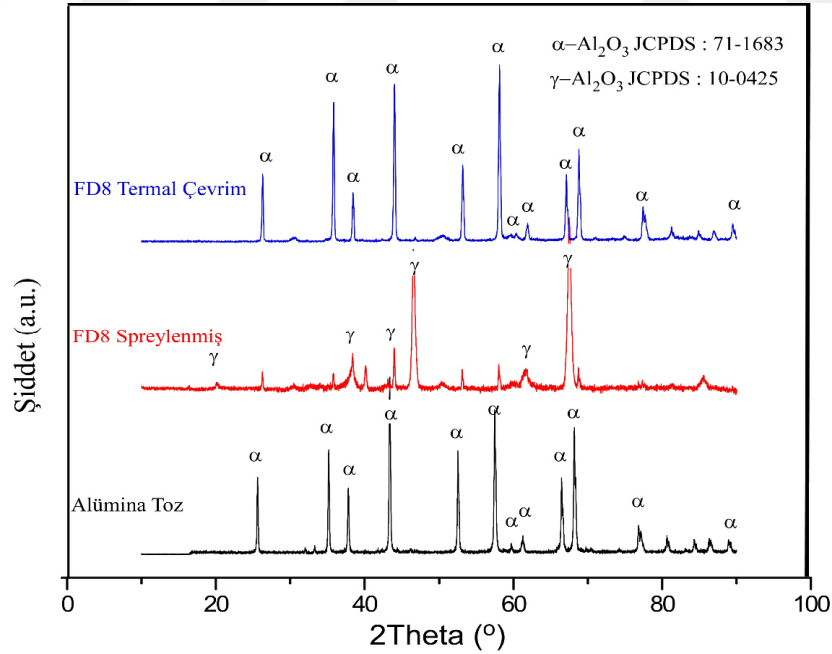
Tek katmanlı CYSZ ve fonksiyonel derecelendirilmiş (Al₂O₃ + CYSZ) FD8 numunelerinin spreyleneşmiş ve termal çevrim testine tabi tutulmuş yüzeylerinden faz analizleri yapılmıştır. Karşılaştırma için spreyleme öncesi başlangıç tozlarının faz analizleri gerçekleştirilmiştir. CYSZ tozu, spreyleneşmiş ve termal çevrim sonrası numunelerinin XRD paternleri Şekil 7.9’de verilmiştir.



Şekil 7.9: CYSZ tozu, spreyleneşmiş ve ısıl çevrim uygulanmış tek katmanlı CYSZ kaplamaların faz analizleri.

CYSZ tozuna ait XRD paterninden yapıda t' -Zr_{0,86}Y_{0,14}O_{1,93}, m-ZrO₂ ve kübik CeO₂ fazlarının bulunduğu anlaşılmaktadır. (JCPDS numaraları sırasıyla; 010-085-1243, -010-072-1669 ve 010-043-1002). Plazma spreyleme sonrası yapıda tek başına bulunan CeO₂ fazı tamamen kaybolmuş ve t-Zr_{0,84}Ce_{0,16}O₂ fazına dönüşmüştür (JCPDS 01-038-1437). Ayrıca m-ZrO₂ ise tamamen t' -ZrO₂'ye dönüşmüştür. Literatürde ve bu tez içeriği seramik üst katman bölümünde CYSZ özelliklerinden bahsedildiği üzere plazma prosesi esnasında buharlaşmadan dolayı CeO₂ fazının miktarında azalma veya yapıda başka faz oluşturması beklenen durumdur [4,25,55]. Termal çevrim sonrasında yapılan faz analizlerinde spreyleme ve termal çevrim sonrası XRD paternlerine göre malzeme yapılarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum CYSZ'nin yüksek sıcaklıklarda (1200 ±50 °C) termal kararlılık özelliğine sahip olduğunu kanıtlamaktadır.

FD8 numunesinin yüzeyinden alınan faz analizleri karşılaştırılması için ise alümina başlangıç tozu, fonksiyonel derecelendirilmiş olarak spreyleneş Al₂O₃ + CYSZ kaplaması ve termal çevrim sonrası numuneleri XRD analizleri incelenmiştir. XRD paternleri Şekil 7.10'de verilmiştir.



Şekil 7.10: Alümina tozu, spreyleneş ve ısıl çevrim uygulanmış 8 katmanlı fonksiyonel derecelendirilmiş CYSZ / Al₂O₃ kaplamaların faz analizleri.

Buna göre toz haldeki alümina rombohedral kristal yapısına sahip α -Al₂O₃ fazına (JCPDS 71-1683) sahiptir. α -Al₂O₃ yapısındaki alümina tozu APS prosesi ile spreylendikten sonra kübik kristal yapısına sahip γ -Al₂O₃ fazına (JCPDS 10-0425) dönüşmektedir. Isıl çevrim testi sırasında yüksek sıcaklıklarda (1200 ±50 °C) alümina fazı sinterlenmekte ve sinterleme sonucu kristal yapısı tekrar rombohedrale dönüştüğünden α -Al₂O₃ fazı oluşmaktadır.



8. GENEL SONUÇLAR

Termal bariyer kaplamalar birden fazla özelliğe sahiptir. Gaz türbin motorlarındaki süper alaşım parçalarına termal yalıtım sağlarken aynı zamanda süper alaşımlarda soğuma ve ısıtma aşamalarında gerilme ile oluşan termal genleşme uyumsuzluklarını minimuma indirir. Bunun yanında sıcak gazlardan gelen yüksek ısıyı yansıtarak metal alaşımlara ulaşmasını engeller, servis ömrünü uzatır ve her hangi bir hasara uğramadan termal çevrimini sürdürür [11]. Gaz türbinli motorların itki gücünü artırmak ve verimi yükseltmek talebi doğrultusunda, motor çalışma sıcaklıklarını artırmak gereksinimi doğurmaktadır. Bundan dolayı TBKların yüksek sıcaklık ve zorlu çalışma koşullarına dayanımlarını artırmaya yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Bu tez çalışmasında YSZ'ye alternatif olarak yüksek servis ömrü sağlayan seryum-itriya stabilize zirkonya ve yüksek dayanımından dolayı alümina tozları seçilerek farklı katman sayısına sahip fonksiyonel derecelendirilmiş termal bariyer kaplamalar üretilmiştir. HVOF ve APS prosesleri ile fonksiyonel derecelendirilmiş oranlarda 4, 8, 12 katmanlı termal bariyer kaplamaların karakterizasyon çalışmaları sonucunda aşağıda belirtilen sonuçlar elde edilmiştir.

- Kaplamaların her birinin kesitlerinden alınan mikro yapı görüntülerinde splatler arası boşluklar, poroziteler, ergimemiş partiküller ve lamelli bir yapı gibi APS ile üretilmiş termal bariyer kaplamaların karakterize özelliklerinin bulunduğu görülmüştür.
- Kesit mikroyapılarında bağlanma katmanının metal altlık ve seramik üst katmana bağlanmasında her hangi bir kusur görülmemiş. Bağ katmanı porozitesiz bir yapı sağlarken, tek katmanlı ve çift katmanlı tasarıma göre fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımda porozite değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Tek ve çift katmanlı tasarımda porozite değeri %12-13 değerlerinde iken, fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlarda % 6-8 arasında değişmektedir.

- ASTM C633 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilen yapışma mukavemeti test sonuçlarına göre yapışmanın fonksiyonel derecelendirilmiş tasarım ile daha yüksek olduğu gösterilmiştir. Literatürde aynı kaplama tozlarıyla çok katmanlı üretimle yapılan çalışmada yapışma mukavemeti değerleri 4, 8 ve 12 katman için sırasıyla 5,4, 8,7 ve 10,1 MPa olarak bulunmuştur [7]. Fonksiyonel derecelendirilmiş 4, 8 ve 12 katmanlı tasarımlarla bu tez çalışmasında sırasıyla 23,8, 22,22 ve 23,49 MPa değerleriyle bağlanmanın iyileştiği gösterilmiştir.
- Oksi-propan aleviyle 1250 ± 50 °C'ye ısıtma ve hava ile soğutma yapılan 300 çevrim termal çevrim testleri sonrasında kaplamada makro düzeyde yüksek oranda hasar oluşumları gözlenmemiştir. 300 çevrim sonunda en yüksek hasar % 10 ile çift katmanlı CYSZ / Al_2O_3 numunesinde oluşmuştur. Bütün numuneler 300 çevrime kadar dayandığı belirlenmiştir.
- Termal çevrim sonrası numunelerin kesit mikroyapı analizlerinde seramik üst katman arayüzeyinde ayrılmalara, dikey çatlaklar tespit edilmiştir. FD8 numunesi mikroyapısında ayrılma ve çatlak gözlenmemiştir. FD8 numunesinin termal çevrim ömrünün diğer numunelere oranla iyi olduğu anlaşılmıştır.
- Termal çevrim testleri sonrasında kaplamaların kesit görüntüsünden yapılan mikroyapı analizlerinde bağlanma katmanı ve seramik üst katman arayüzeyinde oksijenin penetrasyonu sonucu bağlanma katmanında bulunan alüminyum ile tepkimeye girmesiyle $\sim 1-2$ μm kalınlığında TGO oluşumu gözlenmiştir.
- Bağlanma katmanı ve TGO tabakasının elementel konsantrasyonu incelendiğinde bağlanma katmanında alüminyum ağırlık % 14 ± 4 iken TGO tabakasında %50 oranlarına yükselmektedir. TGO tabakasında nikel, krom ve kobalt elementleri tükenmiştir.
- Isıl iletkenlik testi sonuçlarına göre tek katmanlı CYSZ ve çift katmanlı CYSZ / Al_2O_3 tasarımlarının oda sıcaklıklarında ısıl iletkenlikleri 835 °C'de 1,44 ve 1,32 W/mK olarak ölçülmüştür. Fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımda ise 835°C'de 0.82-0.89 W/mK olarak tek katmanlı ve çift katmanlı tasarıma göre düştüğü gözlemlenmiştir.
- Fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımların ısıl iletkenlik değerleri 1105 °C'de alınan sonuçlara göre 835 °C'ye göre (0,82-0,89 W/mK) 2,26-2,65 W/mK

aralığına yükselmiştir. Bu sonuçlar literatürde yapılan çalışmalara paralel olarak yüksek sıcaklıklarda radyoaktif ısı transferi etkisi ile açıklanmıştır.[50]

- Literatürde yapılmış CYSZ / Al₂O₃ çok katmanlı tasarımlarda oda sıcaklığında alınan ısı iletkenlik değerleri 1.07 - 1.50 arasında değişmektedir [7]. Bu tez çalışmasında aynı tozlarla hazırlanmış farklı katmanlı fonksiyonel derecelendirilmiş tasarımlar ile ısı iletkenlik değerleri oda sıcaklığında 0,94-1,05 değerleri arasında değişmiştir. Buna göre fonksiyonel derecelendirilmiş yapı ile ısı iletkenlik değerlerinin azaldığı düşünülmektedir.
- CYSZ ve alümina tozları ile yapılmış XRD analizleri sonuçları, spreyleneş ve termal çevrim uygulanmış termal bariyer kaplamaların XRD sonuçları ile karşılaştırılmış, faz dönüşümleri incelenmiştir. Alümina başlangıç tozu α -Al₂O₃ fazı içerirken spreyleme sonrasında γ -Al₂O₃ fazına dönüşmüştür. Termal çevrim sonrasında yapılan faz analizinde ise γ -Al₂O₃ fazı tekrar α -Al₂O₃ fazına dönüşmüştür. Bu yapıda hacimsel değişmelere sebep olduğu için termal çevrim ile kaplamalarda gerilme farklılıkları ve ayrılmalara sebep olduğu belirlenmiştir. Spreyleme sonrasında CYSZ tozunun yapısında tetragonal YSZ, monoklinik ZrO₂ ve kübik CeO₂ fazlarının mevcut olduğu, spreyleme sonrası ise yapıda sadece tetragonal Zr_{0,86}Y_{0,14}O_{1,93} ve Zr_{0,84}Ce_{0,16}O₂ fazlarının bulunduğu anlaşılmıştır. Termal çevrim sonrasında bu numune için faz dönüşümü gözlenmemiştir.



KAYNAKLAR

- [1] **Li, C. C., Wang, T., Liu, X. J., Zheng, Z. H. ve Li, Q.** *Evolution of mechanical properties of thermal barrier coatings subjected to thermal exposure by instrumented indentation testing.* Ceramic International
- [2] **Pierre, L., Fauchais, Joachim, V. R., Heberlein ve Maher, I. B.** *D.C. Plasma Spraying Chapter 7,* Thermal Spray Fundamentals From Powder to Part, s. 452.
- [3] **Saremi, M. ve Valefi, Z.** (2014) *Thermal and mechanical properties of nano-YSZ–Alumina functionally graded coatings deposited by nano-agglomerated powder plasma spraying,* Ceramic International 40
- [4] **Xu, Q., Cao, R., Vassen, D. ve Stoeber** (2004). Ceramic materials for thermal barrier coatings Journal of the European Ceramic Society 24
- [5] **Tarek, N.** (2014). *Performance characterization of different configurations of gas turbine engines.* Propulsion and Power Research
- [6] **Meinhard, S.** *Gas turbine engines, design and dynamic performance Chapter 18.* Flow Physics and Dynamic Performance s. 439.
- [7] **Dokur, M. M.** (2014) *Çok Katmanlı CYSZ / Al₂O₃ ve CYSZ / Al₂O₃ + YSZ Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi ve Isıl-Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi* (Doktora Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi
- [8] **Diltemiz, S. F.** (2010) *Plazma Sprey Termal Bariyer Kaplamaların Isıl ve Mekanik Özelliklerinin Optimizasyonu,* Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
- [9] **Hass, D. D.** (1997). *Electron Beam Directed Vapor Deposition of Thermal Barrier Coatings,* Virginia
- [10] **Kvernes, I., Lugscheider, E. ve Lindblom, Y.** Protection Materials: Coatings for Thermal Barrier and Wear Resistance *2nd European symposium on Engineering Ceramics. Sf 45-79*
- [11] **Clarke, D. R., Oechsner, M. ve Padture N. P.** *Thermal Barrier Coatings for More efficient Gas Turbine Engines.* Materials Research Society, s:891
- [12] **Wang, X., Guo, S., Zhao, L., Zhu, Y. ve Ai, L.** (2015). *A Novel Thermal Barrier Coating for High Temperature Applications* Ceramic International 42
- [13] **Bose, S.,** (2007) *High Temperature Coatings.*
- [14] **Derelioglu, Z., Carabat, A. L., Song, G. M., van der Zwaag, S., ve Sloof, W. G.** (2015). *On the Use of B-alloyed MoSi₂ Particles as Crack Healing Agents in Ytria Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings* Journal of the European Ceramic Society.

- [15] **Cao, X.** (2007). *Application of Rare Earths in Thermal Barrier Coating Materials.*
- [16] **Xu, H., ve Guo, H.** (2011). *Thermal Barrier Coatings*
- [17] **Serrafon, M.** (2012). *Performances of Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings for Industrial Gas Turbines*, School of Applied Sciences, (Doktora Tezi), Bedfordshire, Cranfield
- [18] **Soares, C.** (2015). *Gas Turbine Major Components and Modules Chapter 4 Gas Turbines (Second Edition)*
- [19] **Konter, M. ve Bossmann, H. P.** *Materials and Coatings Developments for Gas Turbine Systems and Components* Alstom (Schweiz) AG, Switzerland.
- [20] **Rapp, B.** *The Hotter the Gas, the Greater the Turbine efficiency. But High Temperatures Require a Thermal Barrier Coating to Shield Metal Parts* The Ohio State University
- [21] **Kurt, H. S.** (1996). *Metallurgical and Ceramic Protective Coatings.*
- [22] **Padture, N. P., Gell, M. ve Jordan, E. H.,** *Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications*
- [23] **Moskal G.** (2009). *Thermal Barrier Coatings: Characteristic of Microstructure and Properties, Generation and Directions of Development of Bond* Department of Materials Science, Silesian University of Technology Poland
- [24] **Altuncu, E.** (2011). *YSZ ve CSZ Esaslı Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi, Karakterizasyonu ve Termal Çevrim Performanslarının Karşılaştırılması* (Doktora Tezi) Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
- [25] **Cao, X.** *Development of New Thermal Barrier Coating Materials for Gas Turbines*
- [26] **Saral, U.** (2007). *Alümina İlavesinin YSZ Termal Bariyer Kaplamaların Mikroyapı ve Mekanik Özelliklerine Etkisi* (Yüksek Lisans Tezi) Sakarya Üniversitesi.
- [27] **Xu, H., Guo, H., Liu F. ve Gong, S.** (2007) *Development of Gradient Thermal Barrier Coatings and Their Hot-fatigue Behaviour.* Surface and Coatings Technology
- [28] **Munawar, A. U., Schulz, U., Cerri, G. ve Lau, H.** (2014). *Microstructure and Cyclic Lifetime of Gd and Dy-containing EB-PVD TBCs Deposited as Single and Double-layer on Various Bond Coats* Surface and Coatings Technology
- [29] **Yilbas, B. S., Al-Zaharnah, I. ve Sahin, A.** *Flexural Testing of Weld Site and HVOF Coating Characteristics*
- [30] **Gök M. G.** *Çok Katmanlı ve Fonksiyonel Derecelendirilmiş Gd₂Zr₂O₇ / CYSZ Yeni Nesil Teslim Bariyer Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu* (Doktora Tezi) İTÜ
- [31] **Url-1** <http://www.asminternational.org/emails/etssspraytips/081908/HVOF Schematic_1.pdf>, erişim tarihi 27.04.2016

- [32] **Alagöz H., Gülgeç M. ve Konez A.** *Fonksiyonel Derecelendirilmiş Malzemeler ve Kullanım Alanları* Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü
- [33] **Chen, X. ve Gu, L.** *New Functionally Graded Thermal Barrier Coating System Based on LaMgAl₁₁O₁₉ / YSZ Prepared by Air Plasma Spraying*
- [34] **Yu., Z. X. ve Huang J. B.** *Deposition and Properties of a Multilayered Thermal Barrier Coating Surface and Coating Technology* S. 126-134
- [35] **Vassilis, S. ve Vladislav, S.** *Design of Functionally Graded Multilayer Thermal Barrier Coatings for Gas Turbine Application*
- [36] **Khor. K. A. ve Gu Y. W.** *Mechanical Behavior of Plasma Sprayed Functionally Graded YSZ/NiCoCrAlY Composite Coatings*
- [37] **Kokoni, K., DeJonge, J., Rangaraj, S. ve Beardslay B.** (2002). *Thermal Shock of Functionally Graded Thermal Barrier Coatings with Similar Thermal Resistance Surface and Coatings Technology*
- [38] **Meşekıran, N.** (2015). *Farklı Üst Kaplama İçeriğine Sahip Termal Bariyer Kaplamaların (TBC) Oksidasyon Davranışlarının İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi)* Bartın Üniversitesi
- [39] **Url-2** <<http://www.oerlikon.com/>>, erişim tarihi 27.04.2016.
- [40] **Mendele, N. M. ve McDonald, A. G.** *Thermal Spray Coatings in Environmental Barrier Coatings.*
- [41] **Chen, W. R., Wu, X., Marple, B. R., Nagy, D. R. ve Patnaik, P. C.** (2008). *TGO Growth Behaviour in TBCs with APS and HVOF Bond Coats.* Surface and Coatings Technology.
- [42] **Su, Y.J.** (2001) *Thermal Conductivity and Phase Evolution of Plasma Sprayed Multilayer Coatings.* Journal of Materials Science
- [43] **Tong, T. W.** (1994) *Thermal Conductivity* 22. : Technomic Publishing Company.
- [44] **Kim, J. H, Kim, M. C. ve Park C. G.** *Evulation of Functionally Graded Thermal Barrier Coatings Fabricated by Detonation Gun Spray technique* Surface and Coating Technology
- [45] **Url-2** *Coattings for Turbine Blades* <http://www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2003/Superalloys/coatings/index.html>
- [46] **Zhu., D., Bansal., N. P., Lee., K. N. ve Miller, R. A.** (2001) *Thermal Conductivity of Ceramic Thermal Barrier and Environmental Barrier Coating Materials* Glen Research Center NASA
- [47] **Koolloos, M. F. J.** *Behaviour of Low Porosity Microcracked Thermal Barrier Coatings under Thermal Loading* Universiteitsdrukkerij Tu Eindhoven
- [48] **Krishnamurthy, N., Sharma, S. C., Murali, M. S. ve Makunda, P. G.** (2009) *Adhesion behaviour of plasma sprayed thermal barrier coatings on Al-6061 and cast iron substrates.* Frontiers of Materials Science in China, 3(3), Sf. 333-338

- [49] **Dong, Z. L., Khor, K. A. ve Gu Y. W.** (1999) *Microstructure Formation in Plasma Sprayed Functionally Graded NiCoCrAlY / Yttria-Stabilized Zirconia Coatings*. Surface and Coatings Technology.
- [50] **Moskal, G., Swadzba, L., Hetmanczyk, M., Witala, B., Mendala, B., Mendala J. ve Sosnowy, P.** (2012) *Characterization of Microstructure and Thermal Properties of Gd₂Zr₂O₇-type Thermal Barrier Coating* Journal of the European Ceramic Society 32
- [51] **Patel, N. V., Jordan, E. H., Sridharan, S. ve Gell, M.** (2015) *Cyclic Furnace Testing and Life Predictions of Thermal Barrier Coating Spallation Subject to A Step Change in Temperature or in Cycle Duration* Surface and Coatings Technology 275
- [52] **Gao, L., Guo, H., Wei, L., Li, C. ve Xu H.** (2015) *Microstructure, Thermal Conductivity and Thermal Cycling Behavior of Thermal Barrier Coatings Prepared by Plasma Spray Physical Vapor Deposition* Surface and Coatings Technology 276
- [53] **Sun, J., Fu, Q. G., Liu, G. N., Li H. J., Shu, Y. C. ve Fan, G.** (2015) *Thermal Shock Resistance of Thermal Barrier Coatings for Nickel Based Superalloy by Supersonic Plasma Spraying* Ceramic International 41
- [54] **Lee, J. H., Tsai, P. C. ve Chang, C. L.** (2008) *Microstructure and Thermal Cyclic Performance of Laser-Glazed Plasma-Sprayed Ceria-Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings* Surface and Coatings Technology 202
- [55] **Alfano, M., Pagnotta, L., Stigliano, G., Girolamo, G. Di, Blasi, C. ve Brindisi, C. R.** (2007) *Structural Analysis and Elastic Characterization of Air Plasma Sprayed Ceria-Yttria Co-Stabilized Zirconia Coatings*. Wseas Transactions on Applied and Theoretical Mechanics
- [56] **Dokur, M. M. ve Goller, G.** (2014). *Processing and Characterization of CYSZ / Al₂O₃ and CYSZ / Al₂O₃ + YSZ Multilayered Thermal Barrier Coatings*. Surface and Coatings Technology, 258
- [57] **Bratton, R. J. Ve Lau, S. K.** (1981) *Advances in Ceramics: Science and Technology o Zirconia*. The American Ceramic Society, 3
- [58] **Tong, T. W.** 1994 *Thermal Conductivity* 22. Technomic Publishing Company.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Fatih KIRBIYIK
Doğum Tarihi ve Yeri : 1987 – Samsun
E-posta : kirbiyikf@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2013, Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER

- 2014-2015, Araştırma Görevlisi (ÖYP), Adıyaman Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- 2015-..., Araştırma Görevlisi (ÖYP), İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Kirbiyik F, Goller G, “Production and characterization of CYSZ/Al₂O₃ thermal barrier coatings with functionally graded design” Material Science & Technology, 2016 Conference & Exhibition (MS&T’16), ABD, (2016)
- Fatih Kirbiyik, Gultekin Goller “Processing and characterization of CYSZ/Al₂O₃ functionally graded thermal barrier coating” IMMC 2016