

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN LAZER İLE YÜZEY
MODİFİKASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Vakur Uğur AKDOĞAN**

**Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme
Mühendisliği Anabilim Dalı
Programı : Malzeme Mühendisliği**

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Özgül KELEŞ

Eylül 2011

**TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN LAZER İLE YÜZEY
MODİFİKASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Vakur Uğur AKDOĞAN
506081432

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Mayıs 2011
Tezin Savunulduğu Tarih : 05 Eylül 2011

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Özgül KELEŞ (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. İ. Yılmaz TAPTIK (İTÜ)
Prof. Dr. Fatih ÜSTEL (SAÜ)

EYLÜL 2011

ÖNSÖZ

Karşılaştığımız zorluklarda olumlu yaklaşımı ve ürettiği çözümlerle tezim süresince çalışma şevkimi arttıran, her sorunumda bana yardımcı olarak motive olmamı sağlayan ve tüm yoğunluğuna rağmen bana her zaman vakit ayırarak bu tezi yazmamı mümkün kılan sayın hocam Doç.Dr. Özgül KELEŞ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Değerli vaktini ayırarak eksiklerimi gidermeme yardımcı olan sayın hocam Prof.Dr. Yılmaz TAPTIK' a ve çalışmalarım sırasında laboratuvarlarımı rahatça kullandığım sayın hocam Prof.Dr. Gültekin GÖLLER'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında benden yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Yük.Müh. Mehmet DOKUR, Yük.Müh. Sedat İHVAN ve Ar. Gör. Billur Deniz POLAT'a teşekkür ederim.

Karakterizasyon çalışmalarım sırasında büyük bir sabır ve içtenlikle bana yardımcı olan Talat Tamer ALPAK'a teşekkür ederim.

Her türlü zorlukla mücadele ederek bu günlere gelmemde en büyük pay sahibi olan anneme, her zaman yanımda olan aileme ve Pelin'e canı gönülden teşekkür ederim.

Mayıs 2011

Vakur Uğur Akdoğan
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|-----------|
| ÖNSÖZ..... | iii |
| İÇİNDEKİLER..... | v |
| KISALTMALAR..... | vii |
| ÇİZELGE LİSTESİ..... | ix |
| ŞEKİL LİSTESİ..... | xi |
| ÖZET..... | xv |
| SUMMARY..... | xvii |
| 1.GİRİŞ..... | 1 |
| 2.TERMAL BARIYER KAPLAMALAR..... | 3 |
| 2.1 Termal Bariyer Kaplama (TBK) Sistemi..... | 3 |
| 2.2 Termal Bariyer Kaplamaların Tarihsel Süreci..... | 4 |
| 2.3 Gaz Türbinlerinde Termal Bariyer Kaplama Kullanımı..... | 6 |
| 2.4 Termal Bariyer Kaplama Malzemeleri..... | 15 |
| 2.4.1 Taban malzeme..... | 15 |
| 2.4.2 Bağ tabakası..... | 18 |
| 2.4.3 Seramik tabaka..... | 21 |
| 2.4.3.1 Alternatif seramik tabaka malzemeleri..... | 25 |
| 2.5 Termal Bariyer Kaplama Üretim Yöntemleri..... | 26 |
| 2.5.1 Termal spreyleme..... | 26 |
| 2.5.1.1 Yüksek hızlı oksji-yakıt spreyleme (HVOF)..... | 31 |
| 2.5.1.2 Plazma spreyleme..... | 34 |
| 2.5.2 Dolgulu sementasyon..... | 38 |
| 2.5.3 Elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD)..... | 38 |
| 2.6 Termal Bariyer Kaplama Hasar Mekanizmaları ve Termal Olarak Büyüyen Oksit Tabakası (TGO)..... | 41 |
| 3. TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN YÜZEY MODİFİKASYONU..... | 47 |
| 3.1 Organik, İnorganik ve Metal Emdirme Yöntemleri..... | 48 |
| 3.2 Sıcak İzostatik Pres (HIP)..... | 49 |
| 3.3 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) ile Yüzey Filmi Oluşturma..... | 51 |
| 3.4 Lazer ile Yüzey Modifikasyonu..... | 52 |
| 3.4.1 Lazer kaplama (Laser Cladding)..... | 53 |
| 3.4.2 Eşzamanlı lazer ergitme (In-situ Laser Remelting)..... | 56 |
| 3.4.3 Lazer uygulaması (Laser Treatment/Glazing)..... | 58 |
| 4.DENEYSSEL ÇALIŞMALAR..... | 65 |
| 4.1 Numune Hazırlama..... | 65 |
| 4.2 Kaplama Prosesi..... | 66 |
| 4.3 Lazer Uygulaması..... | 68 |
| 4.4 Oksidasyon Testi..... | 69 |
| 4.5 Analiz ve Karakterizasyon Yöntemleri..... | 69 |

| | |
|--|-----------|
| 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA | 71 |
| 5.1 Lazer Uygulaması | 71 |
| 5.2 Yüzey Pürüzlülüğü | 73 |
| 5.3 XRD Sonuçları | 74 |
| 5.4 Lazer Uygulaması Sonrası SEM ve Optik Mikroskop Görüntüleri..... | 75 |
| 5.5 Oksidasyon Testi Sonrası TGO Kalınlıkları | 79 |
| 5.6 EDS Analizleri..... | 83 |
| 6. GENEL SONUÇLAR..... | 85 |
| KAYNAKLAR..... | 87 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 97 |

KISALTMALAR

| | |
|----------------|---|
| TBK | : Temal Bariyer Kaplama |
| YSZ | : Yitriya ile Stabilize Zirkonya |
| TGO | : Thermally Grown Oxide |
| HVOF | : High Volume Oksi-Fuel |
| APS | : Atmospheric Plasma Spray |
| EB-PVD | : Electron Beam Physical Vapor Deposition |
| CVD | : Chemical Vapor Deposition |
| TGS | : Türbin Giriş Sıcaklığı |
| VPS | : Vacuum Plasma Spray |
| LPPS | : Low Pressure Plasma Spray |
| ITSA | : International Thermal Spray Association |
| D-Gun | : Detonation Gun |
| AWS | : American Welding Society |
| CAPS | : Controlled Atmospheric Plasma Spray |
| HIP | : Hot Isostatic Press |
| XRD | : X-Ray Diffractometry |
| FEG-SEM | : Field Emission Gun Scanning Electron Microscope |
| EDS | : Energy Dispersive Spectroscopy |
| ITAB | : Isı Tesiri Altındaki Bölge |

ÇİZELGE LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Çizelge 2.1 : Süper alaşımlarda kullanılan alaşım elementleri ve etkileri..... | 17 |
| Çizelge 2.2 : Seramik tabaka malzeme gereksinimleri. | 22 |
| Çizelge 4.1 : Kuşlama öncesi ve sonrası altlık malzemeye ait yüzey pürüzlülük değerleri | 66 |
| Çizelge 4.2 : HVOF kaplama parametreleri | 67 |
| Çizelge 4.3 : APS kaplama parametreleri..... | 68 |
| Çizelge 4.4 : Lazer parametreleri. | 68 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1 : TBK şematik gösterimi b) TBK sistemine ait mikroyapı... .. | 4 |
| Şekil 2.2 : TBK sistemin kesiti boyunca sağladığı sıcaklık gradyenti | 5 |
| Şekil 2.3 : Yıllara göre türbin sıcaklıklarındaki artış | 6 |
| Şekil 2.4 : Bir jet motorunun çalışma sıcaklığı ve basıncı | 7 |
| Şekil 2.5 : TGS'na yıllara göre alaşım gelişim, soğutma sistemleri ve TBK etkisi..... | 8 |
| Şekil 2.6 : Jet motorunda TBK uygulanan bölgeler | 10 |
| Şekil 2.7 : Türbin bıçağında TBK ve sıcaklık gradyenti. | 10 |
| Şekil 2.8 : 2500 saatlik servis sonrasında a) korozyona uğrayan TBK uygulanmamış türbin bıçağı ile b) TBK uygulanmış, hasara uğramayan türbin bıçağı | 11 |
| Şekil 2.9 : II ve Tip I sıcak korozyon ile oksidasyon için hız-sıcaklık ilişkisi | 11 |
| Şekil 2.10 : TBK ve hava soğutma sistemi ile bir türbin bıçağının soğutulması..... | 13 |
| Şekil 2.11 : Türbin bıçağı ve hava soğutma sisteminin şematik gösterimi..... | 14 |
| Şekil 2.12 : Soğutma sistemi ve TBK uygulaması ile türbin bıçağınca sağlanan T gradyenti..... | 14 |
| Şekil 2.13 : Yıllara göre Ni esaslı süper alaşımlarda meydana gelen kompozisyon değişimi..... | 16 |
| Şekil 2.14 : Ni esaslı süper alaşım mikroyapısı..... | 16 |
| Şekil 2.15 : Türbin bıçaklarında üretim proseslerine bağlı olarak elde edilen mikroyapılar | 18 |
| Şekil 2.16 : Yüksek sıcaklık kaplamalarının oksidasyon ve korozyon dirençleri..... | 20 |
| Şekil 2.17 : Bazı seramik malzemeler ve Ni süper alaşımların sahip olduğu termal iletkenlik ve termal genleşme katsayıları..... | 22 |
| Şekil 2.18 : ZrO ₂ - Y ₂ O ₃ sistemi faz diyagramı. | 23 |
| Şekil 2.19 : ZrO ₂ içerisinde yitriya konsantrasyonuna göre termal çevrim sayısı..... | 24 |
| Şekil 2.20 : a) Dr.M.U Schoop tarafından gerçekleştirilmiş ilk ergimiş metalin püskürtülmesi, b) Dr.M.U tarafından geliştirilen ilk termal spreyleme tabancası..... | 27 |
| Şekil 2.21 : İlk metal püskürtme sisteminin şematik gösterimi | 27 |
| Şekil 2.22 : Yeni Zelanda Auckland Limanı'nda termal spreyleme ile kaplanan köprü ... | 28 |
| Şekil 2.23 : Termal spreyleme prosesinin şematik gösterimi..... | 29 |
| Şekil 2.24 : APS ile elde edilmiş tungsten kaplamada lameller yapısını gösteren kesitten alınmış SEM mikroyapısı..... | 29 |
| Şekil 2.25 : Termal spreylemede oluşan splat yapısının şematik gösterimi. | 30 |
| Şekil 2.26 : Termal spreyleme tabakasının şematik gösterimi | 31 |
| Şekil 2.27 : Modern bir HVOF termal spreyleme..... | 32 |
| Şekil 2.28 : HVOF spreylemenin şematik gösterimi..... | 32 |
| Şekil 2.29 : HVOF spreyleme ile elde edilen 1.9 % porozite içeren WC12Co kaplamaya ait SEM mikroyapısı..... | 34 |
| Şekil 2.30 : Plazma spreylemenin şematik gösterimi..... | 35 |
| Şekil 2.31 : Plazma spreyleme prosesleriyle kaplanabilen malzemeler | 36 |
| Şekil 2.32 : Plazma spreyleme sistemine ait bileşenlerin şematik gösterimi..... | 37 |

| | |
|--|----|
| Şekil 2.33 : EB-PVD ile elde edilen kaplama mikroyapısı..... | 38 |
| Şekil 2.34 : EB-PVD kaplama tekniğinin şematik gösterimi..... | 39 |
| Şekil 2.35 : EB-PVD ve APS teknikleri ile elde edilen YSZ kaplamalara ait mikroyapıların şematik gösterimi ... | 40 |
| Şekil 2.36 : EB-PVD ve APS tekniği ile elde edilen YSZ kaplamaların termal iletkenli değerlerinin karşılaştırılması | 41 |
| Şekil 2.37 : TBK’da hasara yol açan çatlak oluşumu ve birleşmesi. | 43 |
| Şekil 2.38 : ortamında 1100 °C’ de 50 saat oksidasyon sonrası TGO oluşumu | 44 |
| Şekil 2.39 : a) sıcaklık ile beraber Al’un difüzyonu, b) 50 saat oksidasyon sonrası Al difüzyonu ile β çökeltilerinin çözünmesi β tükenmiş bölge oluşumu | 45 |
| Şekil 3.1 : Sıcak izostatik presleme (HIP) cihazı | 50 |
| Şekil 3.2 : CVD kaplama reaktörünün şematik gösterimi..... | 51 |
| Şekil 3.3 : Lazer ışını ve normal ışığın şematik gösterimi | 52 |
| Şekil 3.4 : Lazer kaplama işlemi..... | 53 |
| Şekil 3.5 : Lazer kaplama ile MCrAlY üzerine uygulanmış ağırlık %7 YSZ kaplama. | 54 |
| Şekil 3.6 : Lazer kaplama ile Al altlık malzemesi üzerine %2,5 TiO ₂ ilave edilmiş ağırlık %7 YSZ..... | 55 |
| Şekil 3.7 : a) TBK b) lazer kaplanmış Al ₂ O ₃ c) lazer kaplanmış LaPO ₄ | 55 |
| Şekil 3.8 : Eş zamanlı lazer ergitme prosesinin şematik gösterimi | 56 |
| Şekil 3.9 : Eş zamanlı lazer ergitme ile elde edilen ağırlık %8 YSZ mikroyapısı..... | 57 |
| Şekil 3.10 : a) normal lazer ışını b) kaleydoskop ile elde edilen lazer ışını..... | 60 |
| Şekil 3.11 : YSZ ile birlikte lazer uygulanmış ve AlPO ₄ emdirilmiş kaplamalara..... | 60 |
| Şekil 3.12 : a) lazer tarama işleminin şematik gösterimi b) lazer taraması sonrası yüzey görünümü..... | 62 |
| Şekil 4.1 : İş akış şeması | 65 |
| Şekil 4.2 : HVOF termal sprey işlemi..... | 66 |
| Şekil 4.3 : APS termal sprey işlemi | 67 |
| Şekil 5.1 : a) kaplanmış haldeki ve lazer uygulaması sonrası numunelerin görüntüsü b) L3 kodlu numune de tekrar ergimiş bölge ve ITAB (ısı tesiri altındaki bölge) gösterimi ... | 71 |
| Şekil 5.2 : Lazer ışınının Gaussyen dağılımı | 72 |
| Şekil 5.3 : Güç – Tekrar ergimiş bölge çapı ilişkisi..... | 72 |
| Şekil 5.4 : L0, L1, L2 ve L3 kodlu numunelere ait XRD sonuçları ve literatür değerleri (tetragonal YSZ) ile karşılaştırması..... | 74 |
| Şekil 5.5 : YSZ’ de monoklinik faz. | 75 |
| Şekil 5.6 : J Lazer uygulaması sonrası numunelerin yüzey ve kesit mikroyapıları..... | 76 |
| Şekil 5.7 : a) Lazer uygulanmış numunede tekrar ergimiş tabaka, arayüzey çatlak ve başlangıcının gösterimi. b) Literatürde benzer şekilde arayüzey çatlak oluşumu..... | 77 |
| Şekil 5.8 : Lazer gücü ile arayüzey çatlak derinliği ve ergimiş tabaka derinliği ilişkisi..... | 78 |
| Şekil 5.9 : Yüzyin taranması ile gerçekleştirilen lazer uygulaması sonucu oluşan tarama yönüne ve yüzeye dik her tarama kademesinde oluşan çatlaklar | 78 |
| Şekil 5.10 : Oksidasyon testi sonrası tekrar ergimiş bölgelere ait kesitten FEG - SEM görüntüleri..... | 79 |
| Şekil 5.11 : Oksidasyon testi sonrası ITAB bölgesine ait kesitten FEG-SEM görüntüleri..... | 80 |
| Şekil 5.12 : 200 saatlik oksidasyon sonrasında numunelerin görünümü | 80 |
| Şekil 5.13 : Sadece kaplanmış numune ile L1, L2 ve L3 kodlu numunelerin tekrar ergimiş bölgeleri için TGO kalınlığı-oksidasyon süresi ilişkisi | 81 |

| | |
|--|----|
| Şekil 5.14 : Sadece kaplanmış numune ile L1, L2 ve L3 kodlu numunelerin ITAB için TGO kalınlığı-oksidasyon süresi ilişkisi..... | 81 |
| Şekil 5.15 : 200 saatlik oksidasyon testi sonrasında L1 kodlu numunede oluşan TGO ya ait EDS analizi ... | 83 |
| Şekil 5.16 :50 saat oksidasyon sonrası L3 kodlu numunede bağlantı katmanına ait EDS analizi ... | 84 |

TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN LAZER İLE YÜZEY MODİFİKASYONU

ÖZET

Termal Bariyer Kaplamalar (TBK) türbin içi sıcaklıklarını arttırmak ve gaz türbinin sıcak bölgelerinde kullanılan parçaları korumak amacı ile enerji, havacılık ve uzay endüstrilerinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Tipik bir TBK en genel formu ile metalik bir bağlantı tabakası ve seramik üst tabakadan oluşmaktadır. Bağlantı katmanı altlık malzemesine oksidasyon ve korozyona karşı koruma ile altlık malzemesi ve seramik üst katman arasında bağlanma sağlarken, seramik üst katman sisteme termal yalıtım sağlamaktadır. Servis koşullarında bağlantı katmanının oksitlenmesi sonucu BC/üst katman arayüzeyinde, TBK hasarında önemli bir rolü olan, termal olarak büyüyen bir oksit tabakası (TGO) meydana gelir. Oksijen penetrasyonunu azaltarak, TGO tabakasının oluşumunu geciktirmenin TBK' nın servis ömrünü arttıracığı bilinmektedir.

TBK' ya lazer uygulaması ile seramik üst katmandan bir tabakayı tekrar ergitmek, oksijen penetrasyonunu azaltmak için umut verici bir yöntemdir. Oksijen penetrasyonunda düşüş, yüzeye açık porozitelerin kapanması, termal sprey sonucu oluşan splat yapısının ortadan kalkması ve birbirine bağlanan porozitelerin giderilerek üst yüzeyde yoğunlaşma sonucunda gerçekleşmektedir.

Literatürde gerçekleştirilen lazer uygulamaları, kademeli olarak yüzeyi tarama şeklinde uygulanan lazerin, oksijen penetrasyonunu arttırabilecek çatlak miktarını önemli ölçüde arttıran, üst üste binme (overlapping) sorununa yol açtığını ortaya koymuştur. Lazer ışınının çapını arttırarak tek atış ile lazer uygulamasının bu sorunu ortadan kaldırdığı düşünülmüştür.

Çalışmada, farklı işlem koşullarında tek atış olarak lazer uygulamasının TBK yüzeyine, mikroyapısına ve TGO büyümesi üzerine etkileri araştırılmıştır.

TBK sistemi AISI 321 kodlu (C – 0,08% , Fe – 68% , Cr – 18% , Ni – 11% , Mn – 2% , P – 0,045% , S – 0,03% , Si – 1% , Ti – 0,15%) paslanmaz çelik altlık malzemesi üzerine yüksek hızlı oksit-yakıt (HVOF) ile spreylenen MCrAlY (M : Ni ve/veya Co) bağlantı katmanı ve atmosferik plazma spreyleme ile püskürtülen seramik üst katmandan (8 %ağ. yitriya ile stabilize edilmiş zirkonyum) oluşmaktadır. Termal bariyer kaplanan numunelere farklı işlem koşullarında tek atış olarak sürekli CO₂ lazer uygulanmıştır. Lazer uygulaması sonrasında tüm numuneler hava ortamında 1100 °C'de 50, 100 ve 200 saat olmak üzere oksidasyon testine maruz bırakılmıştır.

Numunelerin yüzeyleri (Pt tozları ile kaplanarak) ve kesitleri (zımparalama ve parlatma) hazırlanarak mikroyapısal değişimleri optik ve alan emisyon tabancası-tarama elektron mikroskopunda (FEG-SEM) incelenmiştir. Oksit oluşumlarını, zirkonyumun faz kararlılığını tespit etmek için XRD ve elementel analiz için EDS analizleri kullanılmıştır.

SURFACE MODIFICATION OF THERMAL BARRIER COATINGS BY LASER TREATMENT

SUMMARY

Thermal barrier coatings (TBCs) are frequently used in energy, aerospace and aircraft industries in order to protect high temperature components. in hot section of gas turbines and to increase turbine inlet temperatures. A typical TBC is consisted of a metallic bond coat (BC) and a ceramic top coat in most general form. BC is designed to protect substrate material from oxidation and corrosion and to increase adherence between substrate and top coat, whilst the top coat provide thermal insulation to BC and substrate. At elevated temperatures, oxidation of BC results in formation of a thermally grown oxide (TGO) layer at the original ceramic/BC interface, which plays an important role in failure mechanisms of TBCs. Increase in thickness of TGO results spallation of TBC from the BC/top coat interface. It is known that to delay TGO thickening due to decreasing oxygen penetration increases service life of TBC.

Laser treatment of TBC is a promising way to decrease oxygen penetration by remelting a layer from the top of ceramic layer. Decrease in oxygen penetration is achieved due to sealing the porosities open to surface, elimination splat structure of thermal spray and densification of the layer by eliminating interconnected porosities. Laser treatments applied in former studies indicated that laser treatment by scanning the surface with track shifts has resulted important amount of cracks at the surface due to overlapping between track shifts which can increase the penetration of oxygen. A single shot laser with increased laser beam diameter is thought as solution to this problem.

In this study, the effects of laser treatment with single shot at different operating conditions on TBC surface, microstructure and TGO growth are investigated. The TBC system consisted of a metallic (MCrAlY) BC deposited by high velocity oxy-fuel (HVOF) system on AISI 321 stainless steel (C – 0,08% , Fe – 68% , Cr – 18% , Ni – 11% , Mn – 2% , P – 0,045% , S – 0,03% , Si – 1% , Ti – 0,15%) substrate and ceramic (8wt % yttria-stabilized zirconia) top coat deposited by air plasma spray (APS). The TBC deposited specimens are exposed to continuous wave CO₂ laser at different operating conditions by single shot. After deposition of TBC and laser treatment, both as sprayed and laser treated specimens are exposed to thermal oxidation test and heated in air environment for 50, 100 and 200 hours at 1100 °C.

As sprayed and laser treated coatings' surfaces (Coated with Pt) and cross-sections (Grinding and polishing) were prepared and examined with optical microscope and Field emission gun-scanning electron microscope (FEG-SEM) in order to determine microstructural modifications. Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) and x-ray diffractometry (XRD) are used in order to make elemental analyses, to observe oxide formations and phase stability of zirconia.

1.GİRİŞ

Termal bariyer kaplamalar (TBK) içten yanmalı motorlarda ve özellikle gaz türbinlerindeki kullanımı ile otomobil, enerji ve havacılık-uzay endüstrilerinde çok önemli bir yere sahiptir [1,2]. Bu sebeple her zaman geliştirilmesi gündemde olan TBK' lar sayısız akademik araştırmaya konu olmuştur ve olmaya da devam etmektedir.

TBK olarak adlandırılan sistem, ticari olarak nikel esaslı süper alaşım altlık malzemesi üzerine kaplanan, bağlantı mukavemetini arttıran, oksidasyon ve korozyona karşı koruma sağlayan metalik bağlantı katmanı ve karşılaştığı termal ve mekanik açıdan aşırı çalışma koşullarına karşı dayanım gösteren, termal yalıtım sağlayan seramik üst katmandan oluşmaktadır. Literatürde sadece seramik üst katmanı TBK olarak adlandıran kaynaklar bulunsa da bu çalışma da bağlantı katmanı ve seramik üst katmandan oluşan sistem TBK olarak adlandırılacaktır. Çalışmada kullanılacak olan, tipik TBK sistemi, metalik bağlantı katmanı olarak MCrAlY (M: Co ve/veya Ni), seramik üst katman olarak 8 %ağ. itriyum ile stabilize edilmiş zirkonyumdan (YSZ) oluşmaktadır [3-5].

TBK en önemli kullanım alanı olan gaz türbinlerinde, bir yandan kaplandığı parçaların termal yalıtımını sağlayarak, bir gaz türbininin verimi için çok büyük önem arz eden türbin içi sıcaklığını attırırken, diğer yandan da metalik parçaları maruz kaldıkları aşırı çalışma koşullarından korur [1, 2, 6, 7].

YSZ' nin oksijen geçirgen bir malzeme olması nedeniyle yüksek sıcaklık sonucu, bağlantı katmanı servis koşulları sırasında oksitlenir ve termal olarak büyüyen oksit (TGO) adı verilen tabaka meydana gelir. Bu tabakanın kalınlığındaki artış ve belirli bir değerin üzerine çıkması ile TBK hasara uğrar ve kullanılamaz hale gelir [5, 8-10].

Günümüzde TBK da seramik üst katman ticari olarak EB-PVD ve atmosferik plazma spreyleme olmak üzere iki yöntemle üretilmektedir. Kaplama sonrası elde edilen nihai YSZ mikroyapısı her iki yöntemde büyük farklılıklar göstermektedir ve birbirlerine göre önemli avantaj ve dezavantajlara sahiptir [11]. Her iki yöntem

içinde ileri de detaylı olarak bahsedilecek olan dezavantajlarını ortadan kaldırmak amacı ile pek çok çalışma yapılmaktadır.

Termal spreyci yöntemi ile elde edilen TBK' ların en önemli dezavantajı ortaya koydukları daha düşük oksidasyon ve korozyon direncine bağı olarak nispeten düşük servis ömrüdür. Termal spreyci ile elde edilen TBK' lara lazer uygulaması TBK' larda TGO oluşumunu geciktirerek oksidasyon direncini artırma doğrultusunda umut verici bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır fakat numune yüzeyini taramak suretiyle gerçekleştirilen lazer uygulamasına bağı yüksek miktarda çatlak oluşumu sebebi ile önemli bir handikaba sahiptir.

Bu çalışmada, lazerin tüm nımmeyi etkisi altına alacak şekilde tek seferde uygulanması ile termal bariyer kaplamaların oksidasyon direncine etkisi incelenmiştir.

2.TERMAL BARIYER KAPLAMALAR (TBK)

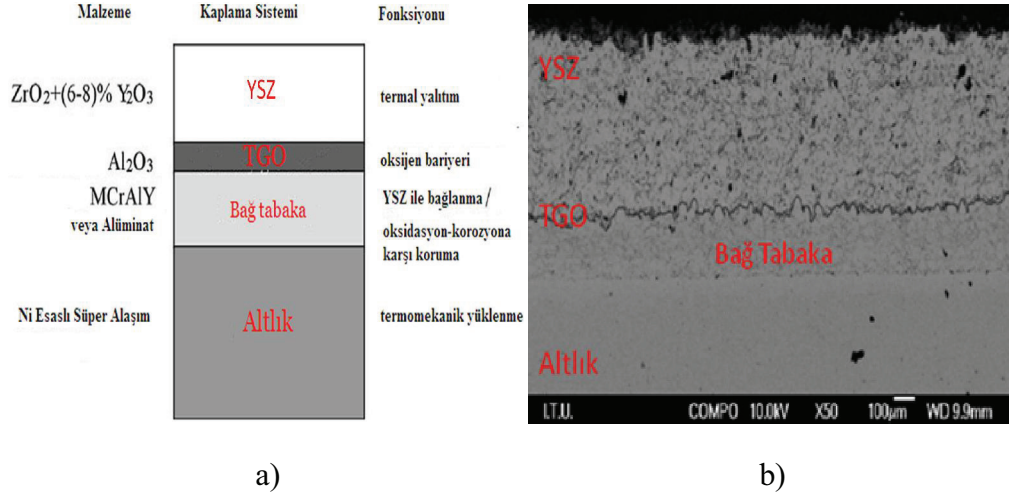
2.1 Termal Bariyer Kaplama (TBK) Sistemi

Geride bıraktığımız 50 yılı aşkın sürede enerji üretimi uygulamalarında meydana gelen ihtiyaçlara bağlı olarak kaplamalar büyük gelişim göstermiştir. Daha yüksek performans ve daha efektif motorlara duyulan ihtiyaç daha gelişmiş malzemelere duyulan gereksinimi ortaya çıkarmıştır. Bu amaç doğrultusunda kullanılan malzemelerde kaplamalar önemli bir rol oynamaktadır. Yüksek sıcaklık kaplamaları uygulandıkları malzemelerde oksidasyon, korozyon ve erozyon sebepli yüzey bozunmalarını azaltmak ve kullanıldıkları yüksek sıcaklık ortamında malzemeyi termal olarak yalıtım amacı ile kullanılmaktadır. Kullanılan yapısal parçaların servis ömürleri yüzey bozulmaları ile kontrol edildiğinden kaplamaların uygulanması ile maliyet ve performans açısından önemli faydalar sağlanmıştır [12].

Termal bariyer kaplamalar (TBK) uygulandıkları metalik komponentlerin, yüzey sıcaklıklarını düşürerek ve aşırı servis koşullarına karşı koruma sağlayarak servis ömrünü arttırır [13]. Isı iletimini azaltılmasının yanında oksidasyon ve korozyona karşı koruma beklentisini tek bir kaplama karşılayamayacağından “kaplama sistemi” ortaya çıkmıştır [11] ve TBK sistemi her birinin spesifik bir fonksiyonunun bulunduğu en az iki tabakadan oluşmaktadır. TBK sisteminin yüzeyinde, sahip olduğu düşük termal iletkenlik ile termal yalıtım sağlayan seramik üst tabaka bulunmaktadır. Seramik üst tabakaya alternatif olarak, Al_2O_3 , CeO, müllit gibi malzemeler araştırılsa da, ticari anlamda kullanılan malzeme ağırlıkça $Y_2O_3-ZrO_2$ formundaki, ağırlıkça yitriya ile stabilize edilmiş zirkonyadır (YSZ) [13-16].

Seramik üst tabaka, oksidasyon ve korozyona karşı koruma sağlamakla görevli metalik bir bağ tabakası üzerine kaplanmaktadır. Bağ tabakanın koruma sağlamanın yanı sıra aynı derecede öneme sahip bir diğer faydası da seramik üst tabaka ile altlık malzemesi arasında iyi bir yapışma sağlamasıdır. Metalik bağ tabakası Pt-Al gibi bir difüzyon alüminatı olabileceği gibi genel kompozisyonu MCrAlY (M: Co ve/veya Ni) formunda olan yüzey kaplaması da olabilmektedir [16, 17].

Seramik üst tabakanın elde edilmesi sırasında bağ tabaka/YSZ arayüzeyinde başlangıç kalınlığı yaklaşık olarak 0,3 μm olan, termal olarak büyüyen oksit tabakası (TGO). TBK sisteminin önemli bir parçası olan bu tabaka ile ilgili detaylı değerlendirme ileride yapılacaktır. Yukarıda genel hatları ile bahsedilen TBK sistemine ait tabakalar Şekil 2.1 görülmektedir.



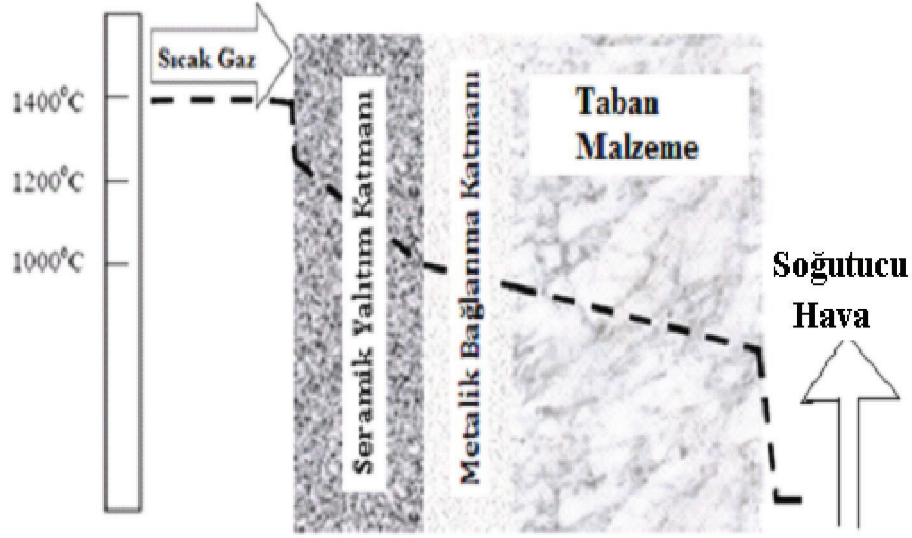
Şekil 2.1: a) TBK şematik gösterimi, malzemeleri ve görevleri [18] b) TBK sistemine ait mikroyapı

TBK'lar havacılık, denizcilik, otomotiv ve enerji sektörlerinde, enerji dönüşümü sağlayan sitemlerde kullanılan yüksek sıcaklığa maruz kalan parçalarda yüzey ile sıcaklık gradyenti sağlayarak ve iç soğutma ile sıcaklıkları düşürerek başarılı bir şekilde uygulanmaktadır [16]. Modern jet motorlarında sıcak bölgelerde kullanılan komponentlere TBK ve soğutma sistemlerinin uygulanarak, maruz kaldıkları yüksek sıcaklıklarda (~ 1500 $^{\circ}\text{C}$) herhangi bir onarıma ihtiyaç duymadan 20.000 saat kullanılabilmesi hedeflenir [7]. Şekil 2.2 de şematik olarak bir TBK sisteminin kesiti boyunca sağladığı sıcaklık gradyanı görülmektedir

2.2 Termal Bariyer Kaplamaların Tarihsel Süreci

TBK'ların en önemli kullanım alanı olan gaz türbinlerindeki uygulamalarına ait ilk kayıtlar 1920'lere dayanmaktadır. Bu tarihte kaplamalar kullanılan elementlerin yüzeye difüze etmesi ile elde edilmekteydi. Kaplamalar için ilk olarak alüminyum, NH_4Cl veya grafit katılan toz şeklindeki metal karışımları kullanılmıştır. Kullanılan

kaplama ile geliştirilen oksidasyon direnci yapıda oluşan alümina tabakası ile ilişkilendirilmektedir.



Şekil 2.2: TBK sistemin kesiti boyunca sağladığı sıcaklık gradyenti [16].

Co esaslı gaz türbin parçalarının kromaj ve alüminizasyon gibi işlemlere tabi tutulması ilk olarak 1950-60' lara dayanmaktadır. 1970'lerde ise çok sayıda türbin kanatçığına dolgulu sementasyon ve daha da yeni olarak CVD prosesleri ile kaplamalar uygulanmıştır. Bu süreçte CVD yönteminin en önemli avantajı kompleks şekilli parçaların üniform bir şekilde kaplanabilmesini mümkün kılmasıdır. Bunun yanı sıra metaller, karbürler, nitrürler ve oksitler gibi çok geniş bir malzeme spektrumunun kaplanabilmesini mümkün kılması diğer bir avantajdır. Bununla beraber yüksek proses maliyetleri ve çok parçalı malzemelerin zorluklar yöntemin üzerinde durulması gereken dezavantajlarıdır [16].

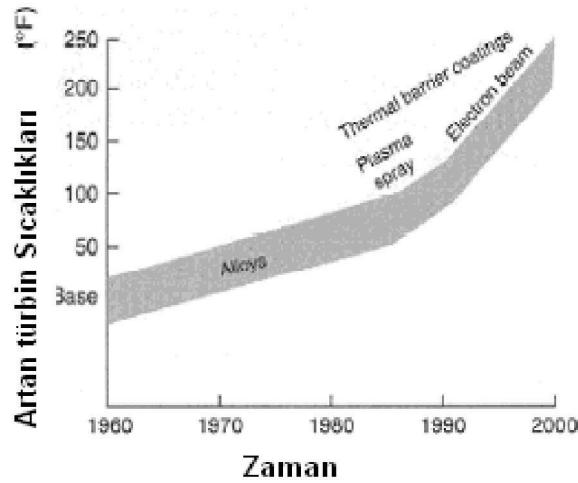
1960' lı yılların sonlarında kompozisyonu altlık malzemesinden bağımsız, yüzeyde tabaka halindeki kaplamalarla birlikte çok önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Ni esaslı süper alaşımların üzerine ağ.% 10-15 Al içeren FeCrAlY forumundaki kaplamalar EB-PVD yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Bu kaplama serisinde bir sonraki nesil çok iyi korozyon ve oksidasyon direncine sahip CoCrAlY alaşımlarıdır. Yüksek performanslı motorlarda süneklığe duyulan ihtiyaç NiCoCrAlY alaşımlarının geliştirilmesine yol açtı. Bu alaşımlar genel olarak Ni(Co) esaslı olmakla beraber yüksek oranda Al (ağ.%8-12) ve Cr (ağ.% 15-22) içermektedir. Endüstride Ta, W, Ti, Nb, Rh, Zr gibi elementlerden bir tanesini yada kombinasyonlarını da içeren daha

kompleks alaşımlar kullanılmaktadır. Günümüzde patent alınmış en az kırk adet MCrAlX formunda alaşım bulunmaktadır [16, 19, 20].

1980'lerin başında termal yalıtım sağlayan seramik üst tabakaların gelişimi artan bir önem kazanmıştır. Bu amaçla kullanılacak malzeme olarak ZrO₂ ön plana çıkmıştır. Kısmi olarak stabilize edilmiş ZrO₂ sahip olduğu düşük termal iletkenlik ve alternatif seramik malzemelere göre nispeten yüksek termal genleşme katsayısı ile, ticari anlamda kullanılan malzeme haline gelmiştir [16, 21].

2.3 Gaz Türbinlerinde Termal Bariyer Kaplama Kullanımı

TBK'ların en önemli kullanım alanı, 1980'lerden beri uygulanmaya başladıkları, uçak motorlarında ve kara esaslı enerji üretiminde kullanılan gaz türbinleridir. Pratt & Whitney, General Electrics, Siemens ve Rolls Royce gibi dünyanın önde gelen motor üreticiler farklı modellerinde TBK kullanmaya başlamaları ile kaplamaların uygulanmasındaki önemi ortaya koymuşlardır. Bu motorların verimliliği ileride daha detaylı olarak bahsedilecek olan türbin giriş sıcaklıkları (TGS) ile ilişkilidir [13].

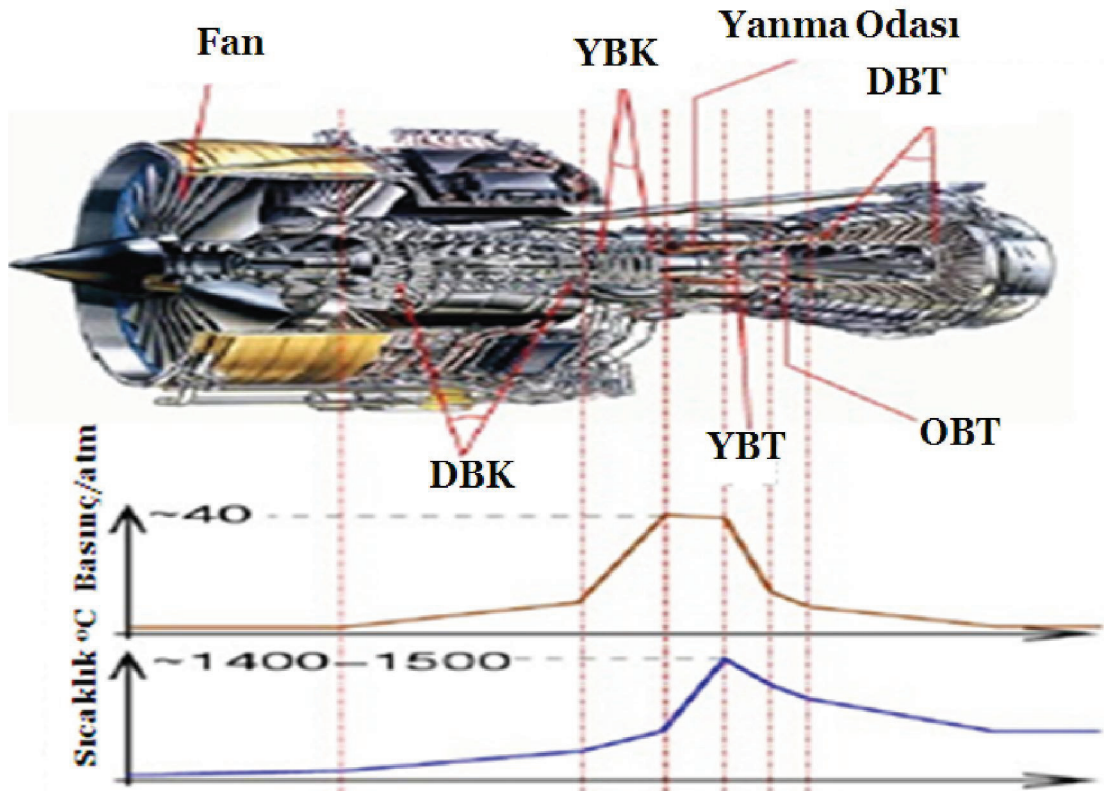


Şekil 2.3: Yıllara göre türbin sıcaklıklarındaki artış [13].

Şekil 2.3 incelendiğinde, 1965-85 arası elde edilen 80 °C' lik sıcaklık kazancı Ni esaslı süper alaşımların tek kristal şeklinde üretilebilmesi ile sürünme ve yanma dayanımındaki artış ile ilişkilidir. Bu tarihten sonra alaşım geliştirilmesi ile birlikte bu denli bir artış kaydedilmesi olası görülmemektedir. Bununla beraber 1980'de Pratt & Whitney JT9D motorlarında kullandığı efektif TBK' lar ile 200°C' lik bir artış

sağlamıştır. Oksidasyonda azalma, hareketli parçalarda meydana gelen sürünme hasarındaki düşüş, altlık malzemesinin oda sıcaklığındaki yapısal özelliklerini daha yüksek bir oranda koruyabilmesi ve ilave olarak kompresörlerde üretilen soğutucu havanın tekrar yönlendirilerek itiş sağlaması, motor verimini arttırmada TBK kullanımının sağladığı direk faydalar olarak tespit edilmiştir [13].

Jet motorlarında ve enerji dönüşümünde kullanılan gaz türbinlerinde uygulanan TBK' lara duyulan ihtiyacı daha iyi ortaya koyabilmek adına gaz türbini çalışma prensibine değinmek gerekmektedir.

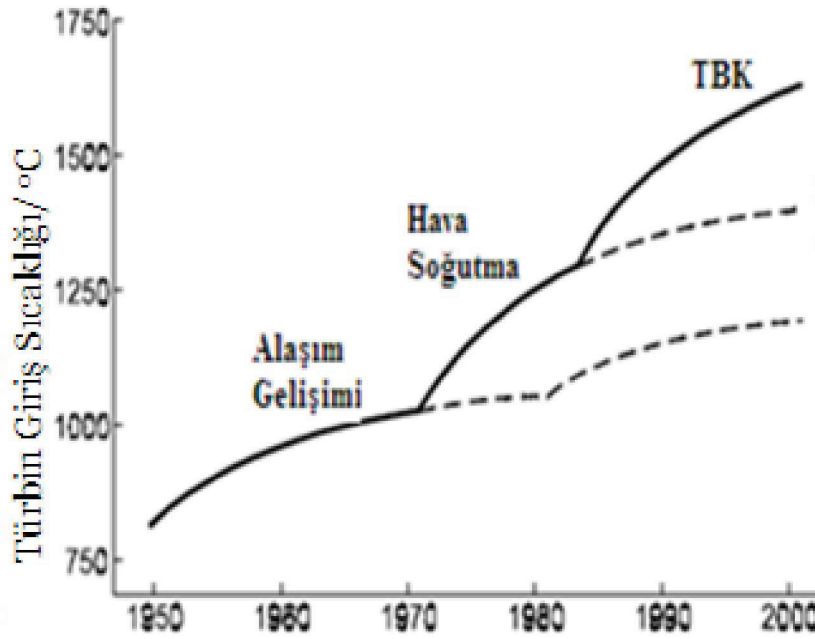


Şekil 2.4: Bir jet motorunun çalışma sıcaklığı ve basıncı [7].

Şekil 2.4' te görülen jet motorunda kullanılan gaz türbini, kompresör (düşük ve yüksek basınçlı), yanma odası ve türbin (düşük, orta ve yüksek basınçlı) olmak üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır. Jet motorunda sol tarafta görülen fan tarafından sisteme alınan hava kompresörlerde yaklaşık 40 katı basınçlara kadar sıkıştırılır ve yanma odasına sevk edilir. Yanma odasında jet yakıtı ile karıştırılan yüksek basınçlı hava ateşlenir ve büyük bir genleşme meydana gelir. Gerçekleşen yanma sonucunda yanma odasından türbin kısmına doğru çok yüksek sıcaklık (~ 1500 °C), basınç ve hızda gaz jeti açığa çıkar. Burada elde edilen sıcaklık motorun verimi ile doğru orantılıdır. Söz konusu jet motoru olduğunda, açığa çıkan jet türbin bıçakları ve

kanatçıklarının dönmesini sağlayarak itme ve sol tarafta bulunan fana merkezden geçen bir şaft ile bağlanarak sistemin döngü halinde çalışması sağlarken, enerji üretimi için kullanılan kara esaslı bir gaz türbini olduğunda türbinler şaft ile jeneratöre bağlanarak enerji üretimini sağlar [3, 22, 23].

Gaz türbin motorunun termal efektifliği ve motorun verimi büyük oranda türbin giriş sıcaklığı (TGS) ile belirlenmektedir. Şekil 2.5’ de TGS’ nin, yüksek sıcaklıkta yüksek mukavemet gösteren malzemeler, koruyucu ve ısıl dirençli kaplamalar ve soğutma sistemleri kullanımı ile tarih boyunca gösterdikleri gelişim verilmiştir.



Şekil 2.5: TGS'na yıllara göre gelişim, soğutma sistemleri ve TBK etkisi[24].

Alaşım geliştirme; sıcaklık artışlarını mümkün kılmak amacı ile yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet gösteren alaşımlar geliştirilmiştir. Malzeme gelişimi açısından tarihe baktığımızda 1950'lerde ısıya dayanıklı çelik ve dövme Ni-Cr alaşımlarından 1960'larda konvansiyonel döküm ile elde edilen Ni esaslı süper alaşımlara, 1970'lerde yönlendirilmiş katılaşmaya ve 80-90'larda tek kristal alaşımların elde edilmesine geçiş tarihsel gelişim sürecini oluşturmaktadır. Mukavemet artışının yanında oksidasyon ve korozyona karşı dirençte azalma kaydedilmiştir. Bu handikaba çözüm olarak koruyucu metalik yüzey kaplamalar geliştirildi. Öncelikle Al içeriğini arttıran difüzyon kaplamalar kullanılsa da günümüzde MCrAlY formunda alaşımlar yaygın olarak kullanılmaktadır.

Hava soğutma; 30 yılda en büyük artış kompresörden akan hava ile sıcak bölge komponentlerinin soğutulması ile elde edilmiştir. Soğutma için kompresör kullanımı motor verimi azaltsa da TGS' de ki artış totalde motor verimini arttırmaktadır.

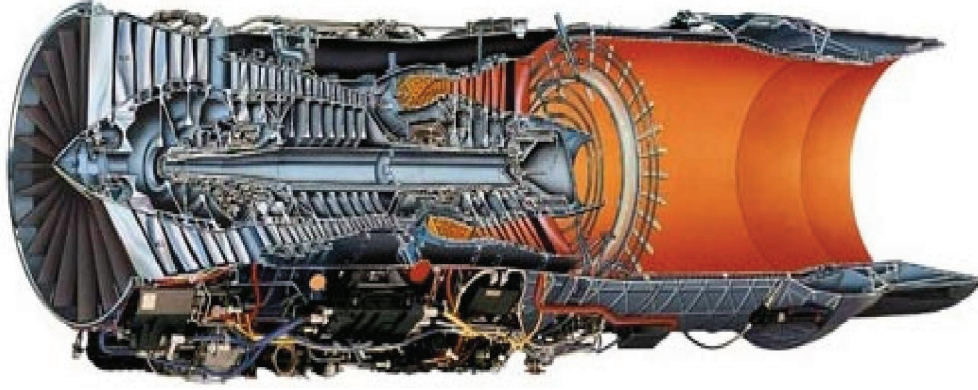
TBK, TGS sıcaklıklarında elde edilen en son gelişme aktif olarak soğutulan komponentlerin TBK ile kaplanmasıdır. TBK sahip olduğu düşük termal iletkenlik sayesinde kesiti boyunca kayda değer bir sıcaklık düşüşü sağlamaktadır [24, 38].

Gaz türbininde TBK' ların kullanımı üç şekilde gerçekleşmektedir.

- TGS ve hava soğutma sabit tutularak metal sıcaklıklarının düşürülmesi ile servis ömründe artış sağlamak.
- TGS sabit tutularak soğutmanın azaltılması ile motor veriminde artış sağlamak.
- Metal sıcaklığının TBK kullanımı öncesi ile aynı olması sağlanarak TGS ve motor veriminde artış sağlamak [12, 24].

TBK kullanımında en önemli sorun kullanıldıkları komponentlerin servis ömrü ihtiyaçları ile karşılaştırıldığında düşük servis ömrü sağlamasıdır. İlk iki durumda motor parçaları, TBK' nın hasara uğramasından sonra hasara uğramaz. Üçüncü durumda kullanımda ise TBK' nın hasara uğramasından sonra komponentler hızlı bir şekilde aşırı hasara uğrar. Bu yüzden üç moda da TBK kullanımı için TBK servis ömrünün gelişmesi ve verimin artması açısından önemli çalışmalar yapılmaktadır [24].

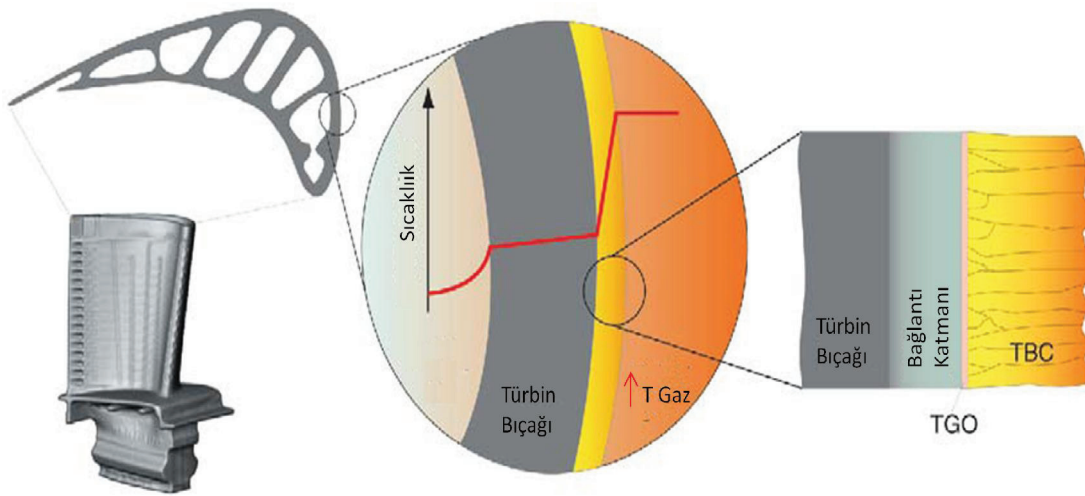
TBK' lar gaz türbinlerinin yüksek sıcaklık, basınç ve hızlarda gaz jetine maruz kalan, türbin bıçakları, kanatçıkları, yanma odası, bağlantı elemanları ve egzoz gibi metalik parçalarda kullanılmaktadır. Modern bir jet motorunda kullanılan gaz türbininde, TBK' ların uygulandığı bölgeler Şekil 2.6' da turuncu renk ile gösterilmiştir.



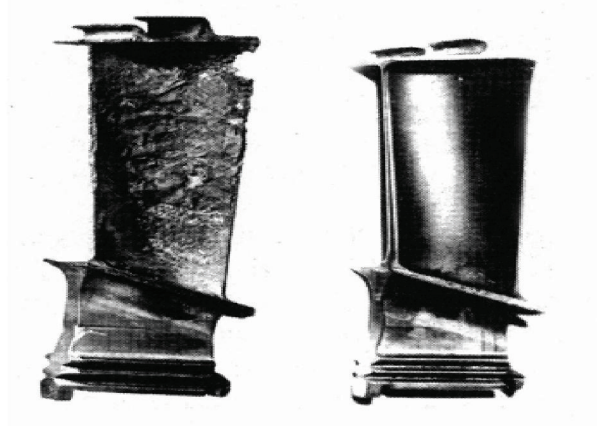
Şekil 2.6: Jet motorunda TBK uygulanan bölgeler (turuncu renk)

Daha önce de bahsedildiği üzere yüksek sıcaklıklarda kullanılan TBK'lar aşırı koşullar altında gerçekleşecek olan, oksidasyon korozyon ve partikül erozyonu sebebi ile yüzeyden kopmaları engellemek ve metalik malzemeleri ısı olarak yalıtım amacıyla uygulanmaktadır. Yüzeyin korozyona uğraması sonucu bu bölgeler hasara yol açan yorulma çatlakları için çekirdeklenme yoreleri olarak davranır. Yine korozyon sonucu komponentlerde yük taşıyan bölgelerde malzeme kaybı söz konusu olmaktadır. Yüzey altında gerçekleşen mukavemet ve sünekliği düşüren diğer hasar mekanizmaları ile birlikte bu durumlar komponenti çok hızlı bir şekilde hasara uğratar [12].

Şekil 2.7' de Gaz türbininde kullanılan türbin bıçağına uygulanan TBK' nın kesit görüntüsünü ve Şekil 2.8' de 2500 saat sonrasında hasara uğrayan TBK uygulanmayan türbin bıçağı ile hasara uğramayan TBK uygulanmış türbin bıçağı görülmektedir.



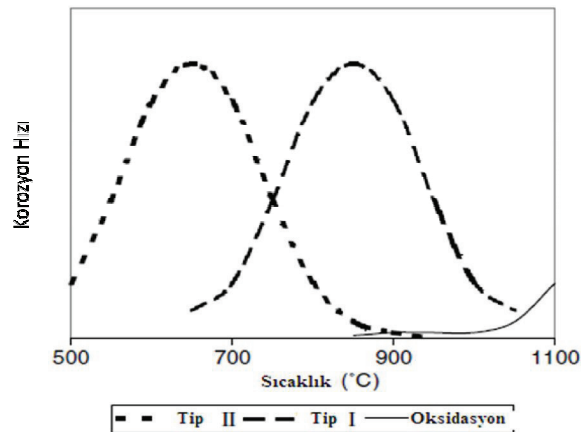
Şekil 2.7: Türbin bıçağında TBK ve sıcaklık gradyentini [2].



Şekil 2.8: 2500 saatlik servis sonrasında sol tarafta korozyona uğrayan TBK uygulanmamış türbin bıçağı ile sağ tarafta TBK uygulanmış, hasara uğramayan türbin bıçağı [12].

Gaz türbininde kullanılan metalik komponentler, yüksek sıcaklıkta ve hızda yanıcı gazlar varlığında aşırı servis koşullarına maruz kalmaktadırlar. Komponentlerin bu koşullara dayanabilmesini mümkün kılmak amacı ile uygulanacak kaplamaların başarılı olabilmesi için, maruz kaldıkları oksidasyon ve korozyon prosesleri ile bu proseslerin çevresel koşullara ve sıcaklığa bağımlılıklarının iyi bir şekilde incelenmesi gerekmektedir.

Gaz türbininin yüksek sıcaklığa maruz kalan bölgelerinde kullanılan komponentlerin maruz kaldığı, sıcaklığa bağlı üç adet hızlandırılmış hasara yol açan proses bulunmaktadır. Şekil 2.9' da sıcaklığa bağımlı olarak verilen bu prosesler artan sıcaklığa göre; Tip II sıcak korozyon, Tip I sıcak korozyon ve oksidasyon olarak gerçekleşmektedir [1].



Şekil 2.9: Tip II ve Tip I sıcak korozyon ile oksidasyon için hız-sıcaklık ilişkisi [1].

Tip II sıcak korozyon, 600-850 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşir ve ana metal alaşım elementlerine ait sülfatların oluşumunu içerir. Bu sülfatlar alkali metal sülfatları ile reaksiyona girer ve oksit filmi oluşumu engelleyerek düşük ergime sıcaklığına sahip bileşikler oluştururlar. Tip I sıcak korozyon, 750-900 °C sıcaklıkları arasında gerçekleşir ve genellikle Na₂SO₄ gibi sülfattan, sülfürün ana metale taşınması ile burada Cr gibi sülfid yapıcı elementler ile reaksiyona girererek kararlı sülfitleri oluşturması şeklinde gerçekleşmektedir. Oluşan bu yapılar Tip I sıcak korozyonun gerçekleştiği sıcaklıklarda ergiyik olarak bulunacağından katastrofik sonuçlara yol açmaktadır [1,40].

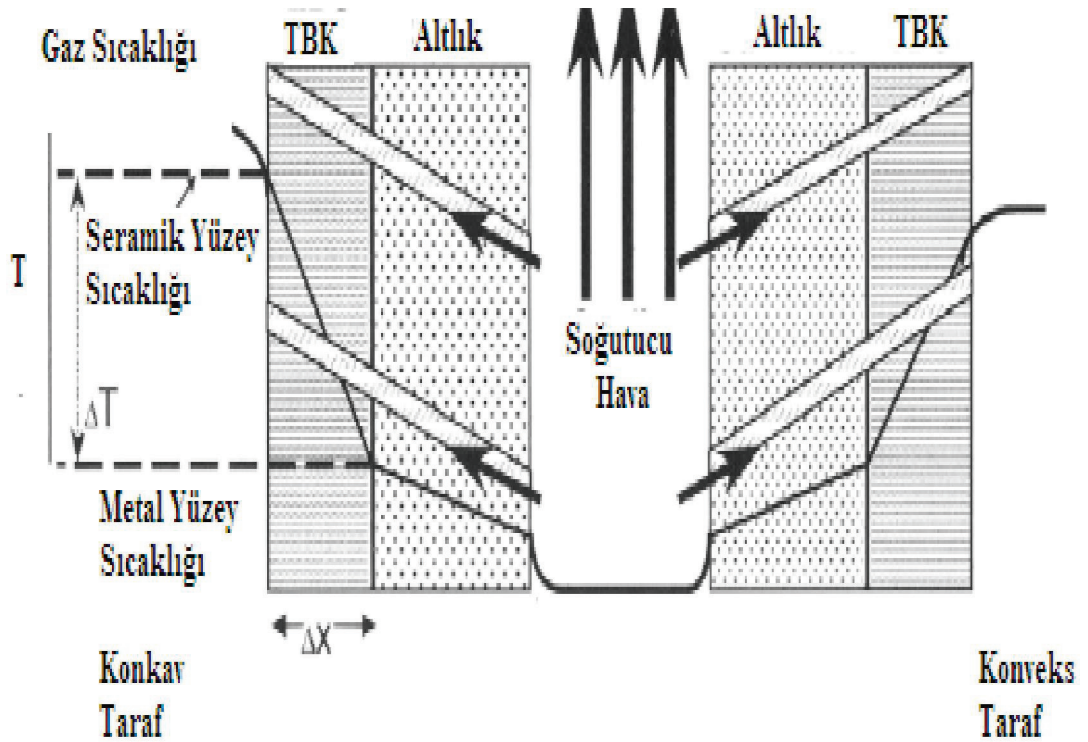
Metallerin oksidasyonu yapıdaki anyon ve katyonların kristal kafes içerisinde ya da tane sınırlarında taşınma hızları ile ilişkilidir. Alaşımlarda hangi oksidin en kararlı olacağı ise oksit disosiyasyon basıncına bağlıdır. Ni esaslı süper alaşımlarda diğer alaşım elementleri ile karşılaştırıldığında bu değer Al ve Cr için en düşüktür. Ağ.%10 ve üzerinde Cr içeriğine sahip alaşımlarda koruyucu bir krom oksit tabakası oluşmaktadır fakat Co esaslı alaşımlarda Cr' un Co içerisinde düşük difüzyon hızına sahip olması nedeni ile sürekli bir krom oksit tabakası oluşmamaktadır. Bu durumun engellenmesi için Cr içeriğinin ağ.%25 civarında olması gerekmektedir. Aksi takdirde sürekli bir koruyucu oksit tabakası oluşmamaktadır [39].

850 °C' den yüksek sıcaklıklarda Cr oksit de oksitlenerek son derece gevrek CrO₃ bileşiğinin oluşmasına yol açar. Bu durumdan ötürü gaz türbini parçaları gibi kritik uygulama alanlarında bu sıcaklıkların üzerinde oksidasyon direnci için Al içeriği tercih edilmektedir.

Oksidasyon ile ilgili bu noktaya kadar bahsedilen Al ve Cr içerikleri ile koruyucu oksit filmi oluşumu izotermal oksidasyon koşulları için geçerlidir. Fakat termal çevrim söz konusu olduğunda, meydana gelen termal gerilmeler sonucunda oksit tabakalarında kopmalar meydana gelir. Y, Hf ve Ce gibi reaktif alaşım elementlerinin ilavesi ile termal çevrim sırasında oksidasyon direncinde artış sağlanmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda, Y ve nadir toprak elementlerinin alaşıma ilavesi ile tane sınırlarına segregasyon olarak Al ve O difüzyon hızlarını düşürdüğü ve oksidasyon hızını azalttığı belirlenmiştir. Ayrıca bu elementlerin ilavesi ile metalik malzemedeki sülfür ve fosfat impüriteleriyle birleşerek bu

impürilerin yüzeye difüze olmasını ve oksit metal arayüzeyini deforme olmasını engeller. Bu durum çok iyi yapışma sağlar ve Y ile Ce ilavesi sonucunda oksidasyon direncinde gerçekleşen artışı açıklar [1].

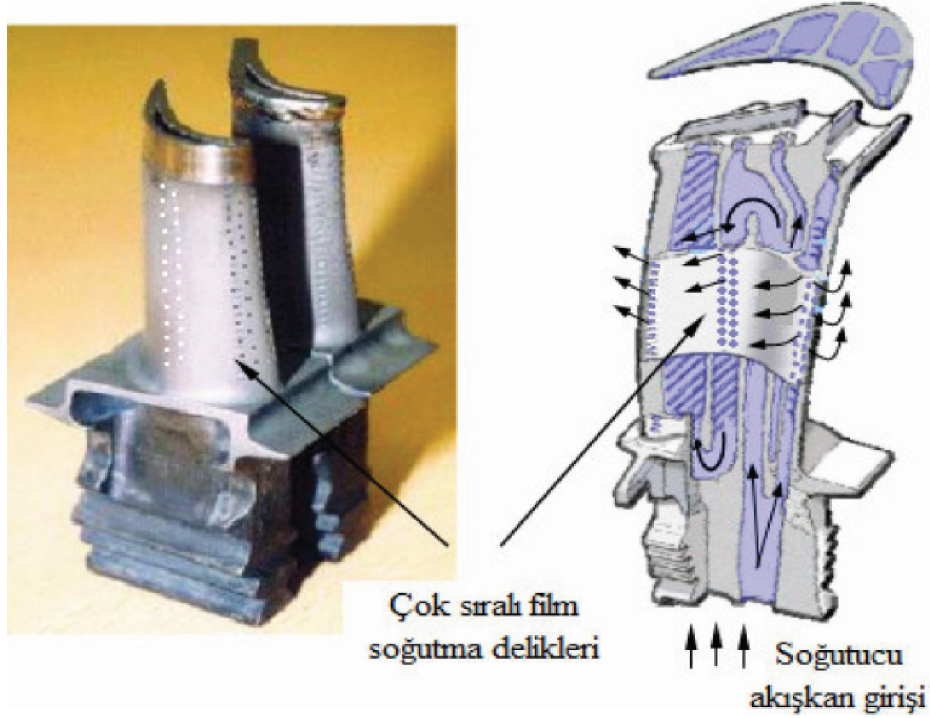
Gaz türbinlerinde kullanılan metalik komponentlere TBK' dan iletilen ısının giderilmesi ve yüzey sıcaklıklarının düşürülmesinin efektif olabilmesi ve için aktif olarak soğutulması gerekmektedir. Gaz türbinlerinin sıcak bölgelerinde, türbin bıçakları, kanatçıklar ve bağlantı elemanları gibi komponentler Şekil 2.10' da gösterildiği gibi aktif olarak soğutulmaktadır [11,13, 25].



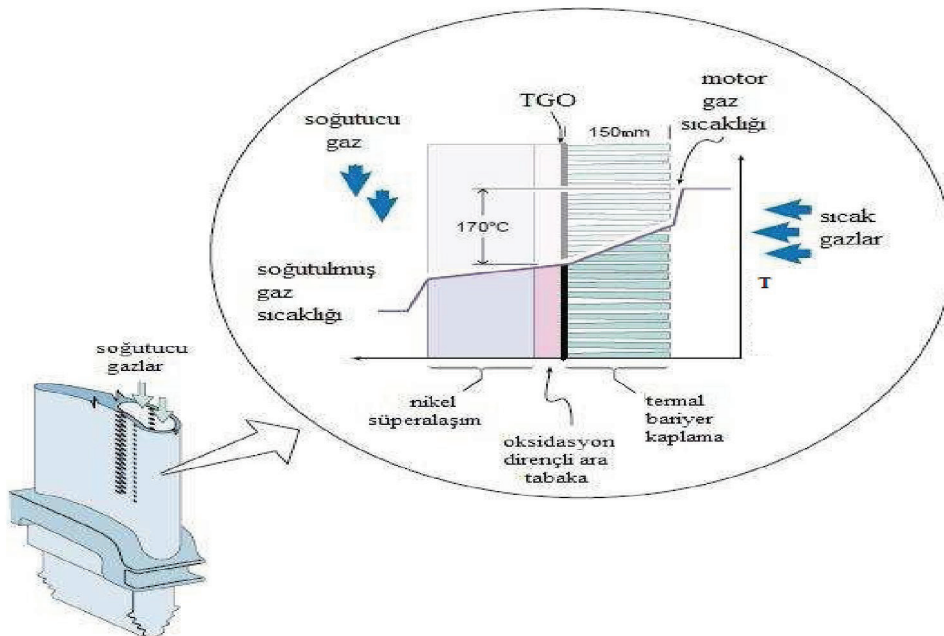
Şekil 2.10: TBK ve hava soğutma sistemi ile bir türbin bıçağının soğutulması [13].

Şekil 2.11' de verilen türbin bıçağı gaz türbinine ait kompresörlerden elde edilen soğuk hava ile aktif olarak soğutulmaktadır. Türbin bıçağının içindeki oyuklardan ilerleyen soğuk hava kaplamadan ve bıçağın duvarlarından iletilen sıcak havanın soğutulmasını sağlar. Soğuk havanın çıkışı için bir yola ihtiyaç duymaktadır. Bu amaçla türbin bıçağının üzerine çapı birkaç yüz mikron civarında şekilde görülen soğutma delikleri açılmıştır. Bu deliklerin uzunluğu ise türbin bıçağının et kalınlığı ile doğru orantılıdır [13].

Nihai olarak gaz türbinlerinde kullanılan türbin bıçağına uygulanan hava soğutma sistemleri ile TBK uygulamasına bağlı olarak elde edilen sıcaklık gradyenti Şekil 2.12' de verilmiştir.



Şekil 2.11: Türbin bıçağı ve hava soğutma sisteminin şematik gösterimi [25].



Şekil 2.12: Soğutma sistemi ve TBK uygulaması ile türbin bıçağınca sağlanan sıcaklık gradyenti [11].

2.4 Termal Bariyer Kaplama Malzemeleri

Maruz kaldıkları aşırı servis koşulları göz önünde bulundurulduğunda gaz türbininin sıcak bölgelerinde kullanılan komponentlerin ve uygulanan kaplamaların sistem içinde spesifik görevi bulunmaktadır. Bu anlamda maruz kalınan çevresel koşullar ışığında kullanılacak ve görevini yerine getirerek sisteme fayda sağlayacak malzeme seçimini yapmak ve geliştirmek büyük önem arz etmektedir. Bu bölümde TBK sisteminde altlık malzemesi, bağlantı tabakası ve seramik üst tabaka olarak kullanılan malzemeler ve maruz kaldıkları çevresel koşullar incelenecektir.

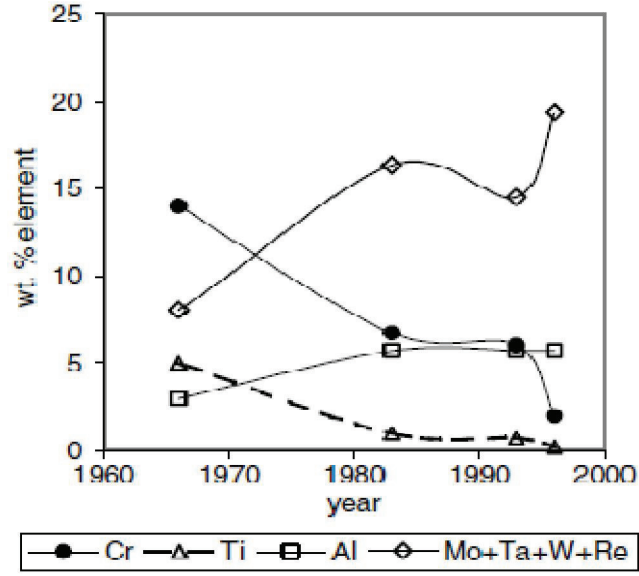
2.4.1 Taban malzeme

Gaz türbinlerinde türbin bıçaklarında ve kanatçıklarında paslanmaz çeliğin kullanılmaya başlanmasının ardından hem proses hem de kompozisyon anlamında önemli alaşım gelişimleri kaydedilmiştir [1].

Yüksek sıcaklığa maruz kalan kaplamaların maruz kaldıkları sıcaklıklar yaklaşık 1400 °C civarında olmakla beraber bu değer metal yüzeyinde 1150 °C civarındadır. Bununla beraber aşırı yüklenmeler de göz önünde bulundurulduğunda yüksek sürünme mukavemetine ve iyi oksidasyon/korozyon direncine sahip yapı malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Sahip oldukları mükemmel yüksek sıcaklık özellikleri sebebi ile Ni esaslı süper alaşımlar türbin motorlarında en yüksek sıcaklıklara maruz kalan bölgelerde kullanılmaktadır [12, 26]. Yüksek sıcaklıklarda kullanılmasını mümkün kılan ve en önemli özelliği olarak ön plana çıkan durum ise, diğer bütün mühendislik alaşımlarından daha yüksek olarak, ergime sıcaklıklarının %80' ine kadar varan sıcaklıklarda yük altında kullanabilmeleridir [16, 27].

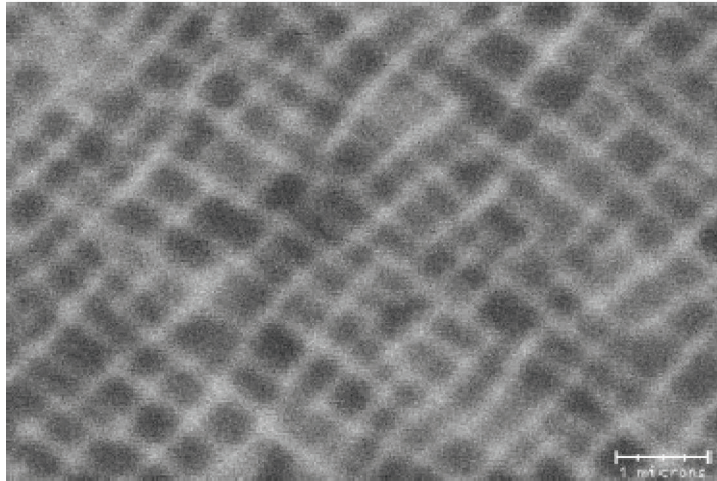
Tarihsel gelişim sürecinde Ni esaslı süper alaşımların kompozisyon açısından uğradığı değişiklikler Şekil 2.13' de verilmiştir. 1965'den beri ilerleyen süreçte Cr içeriğinin ağırlık %15'ten %3' e gerilediği görülürken Al içeriğinin ise ağırlık %5' lik bir artış kaydettiği görülmektedir. Grafikten ortaya çıkan diğer önemli bir durum ise 1965-95 yılları arasında Ta, Re, W ve Mo gibi refrakter element kullanımında meydana gelen ağırlık %8'den %20' ye artıştır. Ni esaslı süper alaşımlarda meydana gelen bu değişimlerle beraber alaşımlara 1100 °C ye varan yüksek sıcaklıklarda optimum sürünme direncini kazandırılmıştır [1, 29]. Kaydedilen bu gelişmeler

ışığında günümüzde kullanılan gaz türbin motorlarının ağırlığının %50' den fazlasını Ni esaslı süper alaşımlar oluşturmaktadır [12].



Şekil 2.13: Yıllara göre Ni esaslı süper alaşımlarda meydana gelen kompozisyon değişimi [1].

Şekil 2.14'de mikroyapısı görülmekte olan Ni esaslı süper alaşım γ matris içerisinde bulunan kübik γ' çöktürmelerinden oluşmaktadır. γ' ' nün kompozisyonu genel olarak Ni_3Al formunda iken matris Ta, Re W ve Mo gibi refrakter alaşım elementlerini de içermektedir. Katı çözültü de bu refrakter elementlerin varlığı Ni ile gerçekleştirdikleri kuvvetli bağlanma sebebi ile kayda değer bir katı çözültü mukavemetlendirmesi sağlamaktadır. Sonuç olarak refrakter element içeriğinde sağlanan artış alaşımın daha mukavemetli ve yüksek sürünme direncine sahip olmasını sağlamaktadır [1, 28].



Şekil 2.14: Ni esaslı süper alaşım mikroyapısı [1].

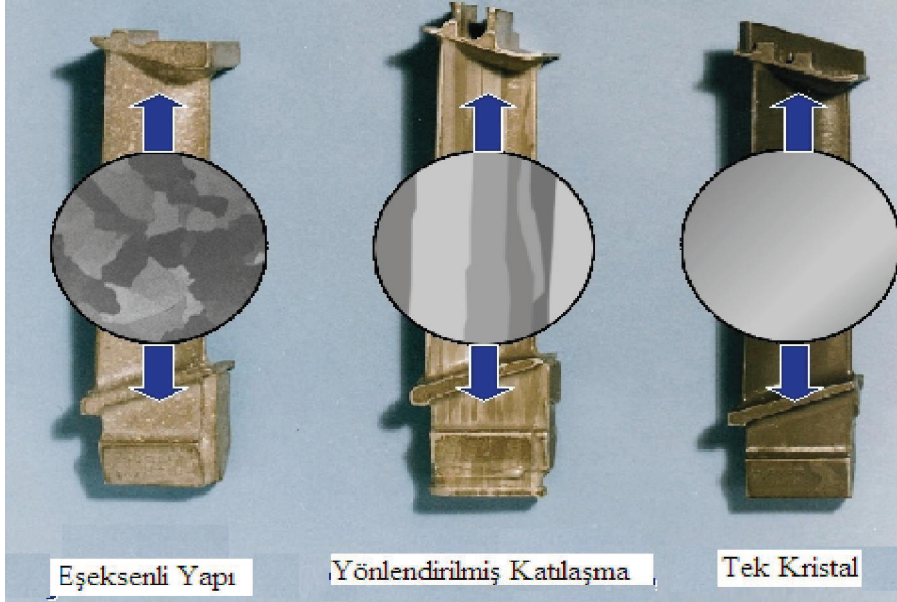
Ni esaslı süper alaşımların kompozisyonu geniş bir aralıktadır. On alaşım elementine varan ilaveler ile kompleks süper alaşımlar meydana gelebilmektedir. Süper alaşımlarda kullanılan alaşım elementleri ve sisteme etkileri Tablo 2.1’ de verilmiştir [16].

Çizelge 2.1: Süper alaşımlarda kullanılan alaşım elementleri ve etkileri

| Etki | Fe-esaslı | Co-esaslı | Ni-esaslı |
|---|------------------|-----------------------|--------------------|
| Katı çözültü mukavemetlendirici | Cr, Mo | Nb, Cr, Mo, Ni, W, Ta | Co, Cr, Fe, Mo, Ta |
| YMK matris stabilizatör | C, W, Ni | Ni | |
| MxCy tipi karbür yapıcı | Ti, Cr, Mo | Ti, Ta, Nb, Cr, Mo, W | W, Ta, Ti, Mo, Cr |
| M(CN) tipi karbür yapıcı | C, N | C, N | C, N |
| γ^1 Ni ₃ (Al Ti) yapıcı | Al, Ni, Ti | ... | Al, Ti |
| γ^1 solvüs sıcaklığı yükseltici | ... | ... | Co |
| Mukavemetlendirici çökeltiler ve/veya intermetalikler | Al, Ti, Nb | Al, Mo, Ti, W, Ta | Al, Ti, Nb |
| γ^1 (Ni ₃ Nb) yapıcı | ... | ... | Nb |
| Oksidasyon direnci | Cr | Al, Cr | Al, Cr |
| Sıcak korozyon direnci | La, Y | La, Y, Th | La, Th |
| Sülfürasyon direnci | Cr | Cr | Cr |
| Tane sınırı segregasyonu | ... | ... | B, C, Zr |

Alaşım kompozisyonlarında meydana gelen değişimin yanında yüksek mukavemetli ve sürünme direncine sahip alaşımların üretim teknikleri de gelişim göstermiştir. Sürünme olayının, tane sınırı kayması ve uygulanan çekme gerilmelerine dik tane sınırlarında boşluk yoğunlaşması sebebi ile tane sınırlarına bağlı olması sonucu, Şekil 2.15’ de görülen yönlendirilmiş katılaşma ve tek kristal halinde dökülmüş gaz türbin komponentlerinin gelişmesi ile sürünme özelliklerinde artış kaydedilmiştir.

Yönlendirilmiş olarak katılaşılan komponentler de büyük çekme gerilmelerine dik tane sınırlarının tercihli olarak çok az sayıda bulundurulmasına, tek kristal şeklinde üretilen komponentlerde de tane sınırı bulunmamasına bağlı olarak sürünme direncinde artışlar kaydedilmektedir.



Şekil 2.15: Türbin bıçaklarında üretim proseslerine bağlı olarak elde edilen mikroyapılar [41].

Yapılan tüm bu alaşım geliştirmelerinin amacı sahip olunan mekanik özelliklerin yüksek sıcaklıklarda da korunması ve geliştirilmesidir. Fakat bu amaç doğrultusunda azaltılan Cr ve Al içeriği, gaz türbininin maruz kaldığı çevresel koşullar altında oksidasyon ve korozyon direncinde azalmaya sebebiyet vermektedir. Bu durum sebebi ile gaz türbini komponentlerinde oksidasyon ve korozyon direncini arttırmak amacı ile koruyucu kaplamalar uygulanmaktadır. Ayrıca TGS duyulan artış ihtiyacına bağlı olarak da komponentlerin yüzey sıcaklıklarını düşüren seramik yalıtım kaplamalarına ihtiyaç duyulmaktadır [42]. Bu anlamda kullanılan Ni esaslı altlık malzemesi, bağlantı tabakası ve seramik üst tabakadan oluşan TBK sistemi bu ihtiyaçların tümüne cevap verecek şekilde kullanılmaktadır ve geliştirilmeye de devam etmektedir.

2.4.2 Bağ tabakası

Bağlantı tabakasının TBK sisteminde iki ana görevi bulunmaktadır; üzerine uygulandığı altlık malzemesini oksidasyon ve korozyona karşı korumak ve altlık

malzemesi ile seramik üst tabaka arasında iyi bir yapışma sağlamak. Bu iki görevde eşit olarak önemlidir çünkü oksidasyon ve korozyon gibi kötü bir yapışmada seramik tabakanın yüzeyden kopmasına ve kırılmalara yola açabilmektedir. Bu durum gerçekleştiğinde de bağlantı tabakası aşırı oksidasyona ve korozyona maruz kalır [12, 30].

Altlık malzemesinin gelişim sürecinde medyana gelen kompozisyon değişimleri sonucu ortaya çıkan Al ve Cr içeriğindeki azalmaya bağlı olarak oksidasyon ve korozyona karşı koruma sağlamakla görevli kaplamalara duyulan ihtiyaç ortaya çıkmıştır. Bu ihtiyaç doğrultusunda Pt-Al gibi difüzyon kaplamaları ile MCrAlY (M: Ni ve/veya Co) formundaki yüzey kaplamaları 50 – 150 µm kalınlıklarında uygulanmaktadır [1,7].

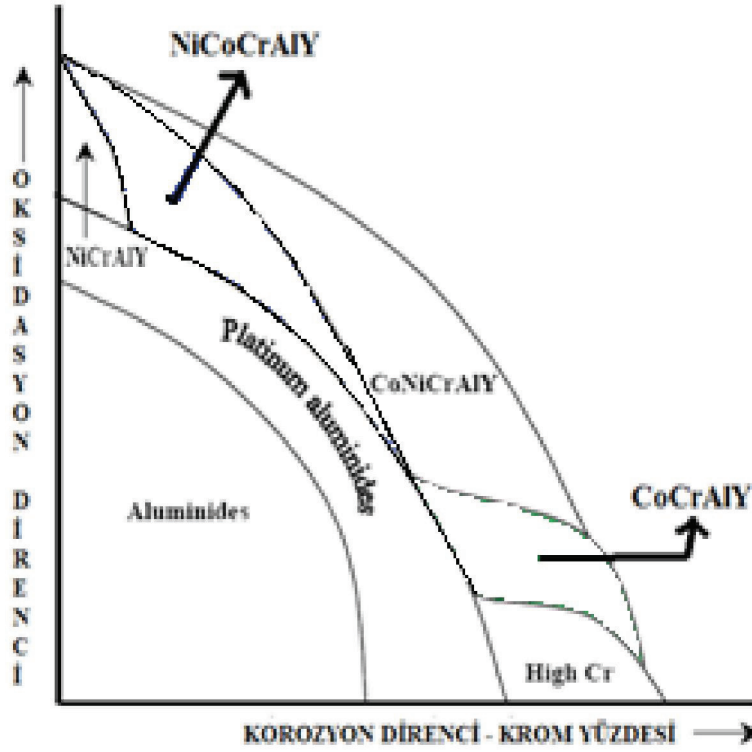
Difüzyon kaplamalar Al veya Cr' un dolgulu sementasyon ve kimyasal buhar fazdan biriktirme (CVD) gibi yöntemlerle altlık malzemesi üzerine kaplanmasıdır. Kapama prosesi CVD esaslı olmasına rağmen uygulama sırasında kaplandıkları altlık malzemesinin içine difüzyonu içermesi sebebi ile difüzyon kaplamalar olarak adlandırılmaktadır [1].

Difüzyon kaplamalar uygulandıkları altlık malzemesinde bir oksit şeridi oluşturarak türbin parçalarını maruz kaldıkları aşırı servis koşullarına karşı korurlar. Al ve Cr gibi oksit yapıcı elementlerle altlık malzemesinin yüzeyinin zenginleştirilmesini içeren bu tür kaplamalarda en yaygın kullanılan tür üstün yapışması ve düşük oksijen difüzyon hızı sebebi ile alüminitlerdir [7, 12.].

1960' ların sonlarında Pratt & Whitney tarafında geliştirilen MCrAlY kaplamaları iki temel özelliğe sahiptir;

- Kaplama kompozisyonunun altlık malzemesinden bağımsız olarak uygulanabilmesi.
- Geniş spektrumda bir kompozisyon ile uygulanabilmesi sayesinde oksidasyon, korozyon ve mekanik özellikler açısından optimizasyon sağlanabilmesi [12].

Şekil 2.16' da farklı MCrAlY alaşımlarının ve difüzyon kaplamaların sergiledikleri oksidasyon ve korozyon dirençleri gösterilmiştir.



Şekil 2.16: Yüksek sıcaklık kaplamalarının oksidasyon ve korozyon dirençleri [16].

MCrAlY alaşımların sahip oldukları Cr ve Al içeriğine bağlı olarak farklı oksidasyon ve korozyon dirençleri sergilemektedir. Bu anlamda uygulanan kaplama alaşımının maruz kaldığı mekanizma iyi bilinmelidir. Örnek olarak ağırlık %18-22 Cr ve %8-12 Al içeren kaplamalar oksidasyonun dominant olduğu yüksek sıcaklıklarda (~ 900 °C) daha iyi performans sergilemektedir. Yine aynı şekilde yüksek Cr içerikli NiCoCrAlY alaşımları da iyi bir oksidasyon performansı sergilemektedir. Fakat sıcak korozyonun dominant olduğu koşullarda ($650-800$ °C) ise CoCrAlY esaslı alaşımlar, NiCrAlY esaslı alaşımların performansını geçmektedir [16]. Alaşıma ağırlık %1'e kadar Y ilavesi sonucu Y alaşım içerisindeki sülfürü tutarak oksit katmanına çökmesini engeller ve böylece oksit katmanının kaplamaya olan bağlılığını artırır [31]. Hf da aynı görevi göreceği şekilde alaşıma ilave edilebilirken, Re ve Ta gibi alaşım elementleri de kaplamanın oksidasyon direncini arttırmaktadır [37].

MCrAlY alaşımları en ucuz maliyet ile atmosferik plazma sprej (APS) yöntemi ile üretilmektedir fakat bu yöntem ile kaplama sırasında alaşımın oksitlenmesi neden ile düşük performans sergilemektedir. Vakum plazma sprej (VPS) ve düşük basınçlı plazma sprej (LPPS) yöntemleri ile de kaplanabilen alaşımlarda, alternatif olarak yüksek hızlı oksijen-yakıt sprejleme (HVOF) yöntemi hem VPS ve LPPS' nin

sergilediği performanslara yaklaşmakta olup hem de maliyet açısından büyük üstünlük sağlamaktadır. MCrAlY alaşımlarını bir diğer kaplama yöntemi ise elektron demeti ile fiziksel buhar fazdan biriktirme (EB-PVD) yöntemdir. Bu yöntem çok yüksek maliyetinin yanında kaplamaların sergilediği üstün performans sebebi ile en aşırı koşullar altında çalışan komponentlerde uygulanmaktadır [33, 34, 89].

2.4.3 Seramik tabaka

Havacılık endüstrisinde TBK kullanımı ilk olarak 1970'lerde APS ile elde edilen MgO ile stabilize edilmiş zirkonya kullanımı ile gerçekleşmiştir. NASA' da gerçekleştirilen araştırmalar sonucunda günümüzde kullanılan MCrAlY abağ tabakası alaşımının üzerine ağ.%7-8 yitriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) TBK sistemi ortaya çıkmıştır. APS ile elde edilen bu TBK sistemi yüksek termal yüklenmelere maruz kalan parçalarda başarı ile kullanılmaktadır. Yüksek servis sıcaklıklarına duyulan ihtiyaca bağlı olarak TBK' ların hareketli türbin bıçakları gibi yüksek yüklenmelere de maruz kalan parçalarda da kullanımını ortaya çıkar mıştır. Bu ihtiyaç EB-PVD yöntemi ile TBK elde edilmesinin gelişmesini sağlamıştır [24].

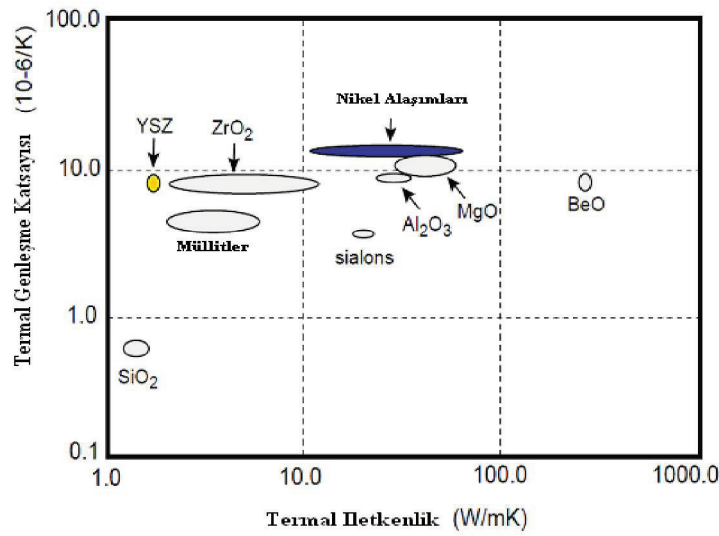
TBK' ların tasarımı ve maruz çevresel koşullar göz önünde bulundurulduğunda malzeme özellikleri açısından önemli kısıtlamalar mevcuttur. Kaplama malzemesinin karşılamakla yükümlü olduğu bu zellikler Tablo 2.2' de verilmiştir. TBK' ların en önemli uygulama alanı olan gaz türbin motorlarında yüksek sıcaklıklarda kullanılan komponentlerin yüzey sıcaklıklarının düşürülmesidir. Bu durum kullanılan seramik tabakanın düşük bir termal iletkenliğe sahip olmasını zorunlu kullanılmaktadır.

Bununla beraber kullanılacak olan seramik tabakanın metalik bağ tabaksı ve altlık malzemesi üzerine uygulanması sebebi ile termal çevrim sırasında oluşacak termal genleşme farklılıklarının yol açacağı gerilmeleri minimize etmesi açısından yüksek bir termal genleşme katsayısına sahip olması gerekmektedir [13, 35].

Çizelge 2.2: Seramik tabaka malzeme gereksinimleri [13].

| Özellik | İhtiyaç | Gereke |
|----------------------------|-------------|--|
| Ergime noktası | Yüksek | Servis sıcaklıklarının çok yüksek olması |
| Termal iletkenlik | Düşük | Sıcaklık azalmasının termal iletkenlik ile ters orantılı olması |
| Termal genişleme katsayısı | Yüksek | Uygulandığı metalik bağ tabaka ve altlık malzemesi ile genişleme farkının minimum olması |
| Faz yapısı | Kararlı | Termal çevrim sırasında gerçekleşebilecek olan faz dönüşümlerinin hasara yol açması |
| Oksidasyon direnci | Yüksek | Servis koşullarının aşırı oksitleyici olması |
| Korozyon direnci | Orta-yüksek | Servis koşullarının korozif olması |
| Deformasyon toleransı | Yüksek | Servis koşullarında yüksek oranda deformasyon meydana gelmesi |

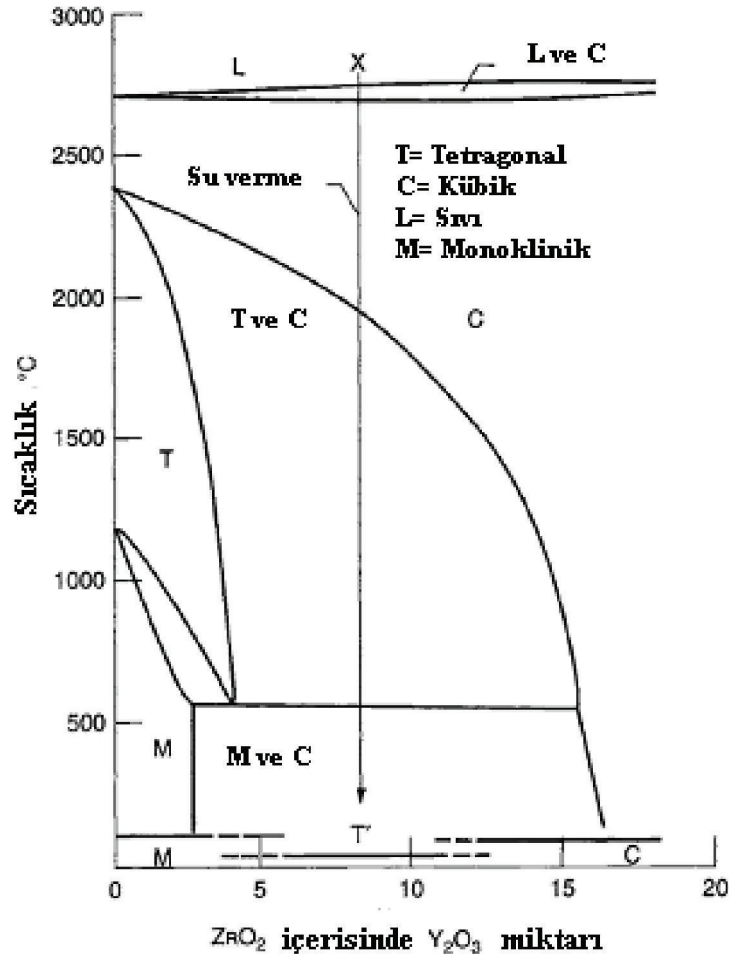
YSZ malzemesinin diğer seramik malzemelere göre bu iki özellik açısından sağladığı üstünlük şekil 2.17’ de görülmektedir.



Şekil 2.17: Bazı seramik malzemeler ve Ni esaslı alaşımların sahip olduğu termal iletkenlik değerleri ve termal genişleme katsayıları [11].

Tablo 2.2' de verilen özelliklerin yanı sıra seramik tabakanın maruz kalınan yüksek sıcaklıklarda porlu yapıda hacim değişiminin engellemesi açısından düşük bir sinterleme oranı, yüksek hızlarda ve basınçta ilerleyen gaz jeti ile temas halinde olması sebebi ile yüksek erozyon ve aşınma direnci, maruz kalınan yüklenmeler sebebi ile yüksek mekanik dayanım ve gerçekleşen termal çevrim sebebi ile yüksek termal şok direnci sahip olması arzu edilen diğer özelliklerdir [35].

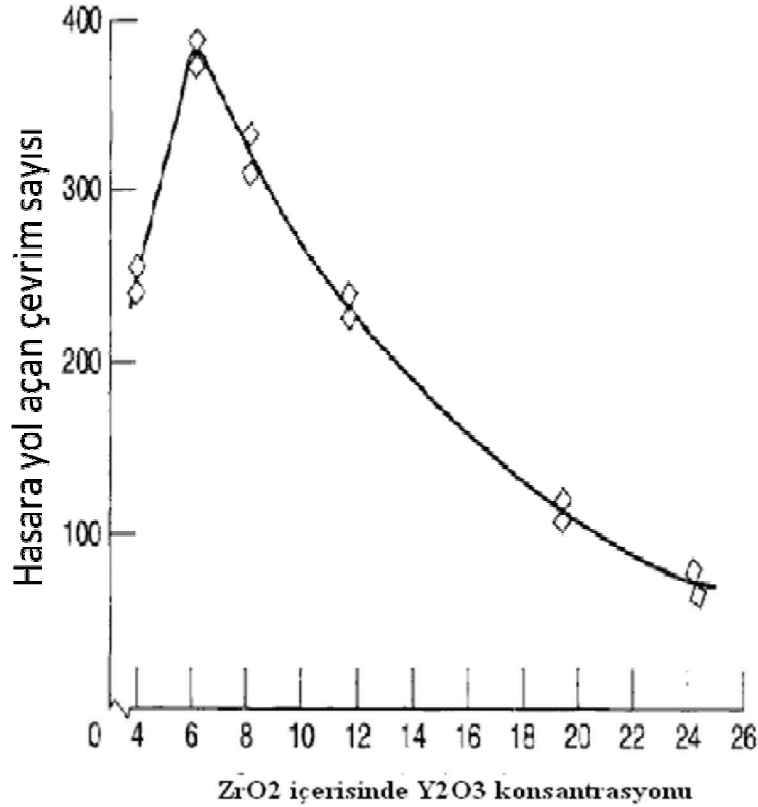
Seramik üst tabakadan beklenen özellikleri büyük ölçüde karşılayan malzeme zirkonya (ZrO_2)' dir. Şekil 2.18 de faz diyagramı verilen zirkonya saf haldeyken sıcaklık değişimi ile birlikte ısıtma ve soğutma sırasında polimorfik dönüşümlere uğrar ve üç farklı faz olarak bulunur.



Şekil 2.18: ZrO_2 - Y_2O_3 sistemi faz diyagramı [36].

Faz diyagramında da görüldüğü üzere saf halde zirkonya oda sıcaklığı ve 1170 °C arasında monoklinik yapıda, 1170-2370 °C arasında tetragonal yapıda 2370 °C ve ergime sıcaklığı olan 2690 °C arasında ise kübik yapıda bulunmaktadır [13, 37]. Saf zirkonyada soğuma sırasında gerçekleşen t→m faz dönüşümü sırasında %4.5 lik bir hacim artışı meydana gelmektedir [16, 97, 100]. Meydana gelen bu hacim artışı tokluğu arttırmak için başarı ile kullanılsa da (transformation toughening), TBK da çatlak oluşumun tetikler ve hasara yol açar [16]. Zirkonyaya CaO, MgO, Y₂O₃, CeO₂, ScO₂ ve In₂O₃ gibi stabilizatörlerin ilavesi ile faz dönüşümü engellenir ve yüksek sıcaklık fazı kararlı hale gelir. Bu stabilizatörler içinde yitriya (Y₂O₃) en uzun süre faz kararlılığı sağlaması sebebi ile en yaygın olarak kullanılanıdır [13].

NASA tarafından yapılan araştırmaların yansıdığı Şekil 2.19'da maksimum termal çevrim sayısını sağlayan yitriya içeriğinin ağırlık %7-8 olduğu görülmektedir [21].



Şekil 2.19: Zirkonya içerisinde yitriya konsantrasyonuna göre termal çevrim sayısı [21].

Düşük yitriya içeriklerinde monoklinik faz dönüşümünü engelleyemediği görülürken yüksek seviyelerde ise yeterli mukavemet ve tokluğa sahip olmayan kübik fazı kararlı hale gelmektedir. Nihai olarak ağırlık %7-8 Y_2O_3 endüstriyel olarak bir standart haline gelmiştir [13].

2.4.3.1 Alternatif seramik tabaka malzemeleri

Ticari anlamda TBK sisteminde seramik tabaka olarak kullanılan malzeme ağırlık %7-8 yitriya ile stabilize edilmiş zirkonya olsa da hem akademik hem de endüstriyel anlamda seramik tabaka için alternatif, özellikler açısından geliştirilmiş malzeme arayışı devam etmektedir. Bu bölümde alternatif olarak düşünülmüş malzemelerden kısaca bahsedilecektir.

Müllit; düşük yoğunluğu, yüksek termal stabilitesi, zor çalışma koşullarına dayanıklılığı, düşük termal iletkenliği, yüksek sürünme dayanımı ve mukavemeti sebebiyle önemli bir seramik malzemedir. SiO_2 ve Al_2O_3 ' ün bir bileşimi olan müllit YSZ' ye göre çok daha düşük termal genleşme katsayısına ve daha yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Dizel motorlar gibi gaz türbinlerinden daha düşük sıcaklıklarda çalışan sistemler için müllit çok iyi bir alternatiftir. Düşük sıcaklıklarda müllit kaplamaların termal çevrim sayısı YSZ ile oluşturulan kaplamalardan daha fazla olmasına rağmen 1273K üzerindeki sıcaklıklarda termal çevrim sayısı çok daha azdır [35].

Alümina (Al_2O_3); bütün alüminyum oksitler arasında sadece $\alpha-Al_2O_3$ fazı stabildir. $\alpha-Al_2O_3$ son derece sert ve inerttir. YSZ kaplamalara belirli bir ölçüde ilave edilirse kaplamanın tokluğunu etkilemeden sertliğini ve bağ mukavemetini arttırabilir. Ancak plazma sprey yöntemiyle kaplanmış alümina katmanı genel olarak γ ve $\delta-Al_2O_3$ gibi stabil olmayan fazlar içerir. Stabil olmayan bu fazlar termal çevrim sırasında α fazına dönüşler ve bu dönüşümü takiben %15 mertebesine varan hacim azalmasına uğrarlar. Geçiş metallerinin oksitlerinin ilave edilmesiyle bile ancak yarı kararlı α fazı elde edilebilir. YSZ kaplamalara göre düşük termal genleşme katsayısı ve yüksek termal iletkenliğe sahip olmasından dolayı termal bariyer kaplamalar için tek başına yeterli olmasa da, YSZ' ye katıldığında kaplamanın sertliğini ve oksitlenme direncini arttırabilir [35].

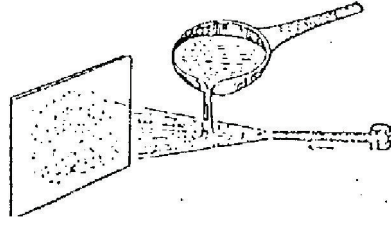
CeO₂+YSZ; CeO₂ YSZ' den daha yüksek termal genleşme katsayısına ve düşük termal iletkenlik katsayısına sahiptir. Ayrıca CeO₂ ilave edilen YSZ kaplamaların termal şok toleransında da kayda değer bir gelişme kaydedilmiştir. Bunun başlıca sebepleri ilave edilen kaplamada daha az faz geçişi gözlenmesi ve kaplamanın daha yüksek termal genleşme katsayısına sahip olmasıdır. Bunlara ek olarak bağlanma katmanı daha iyi izole edildiğinden oksitlenmeye bağlı gerilim değeri YSZ kaplamalara göre daha düşüktür. Kaplama sertliğinin azalmasına ek olarak CeO₂' nin buharlaşması ve Ce₂O₃' e indirgenmesi CeO₂ ilave edilmesinin olumsuz etkileridir [35].

2.5 Termal Bariyer Kaplama Üretim Yöntemleri

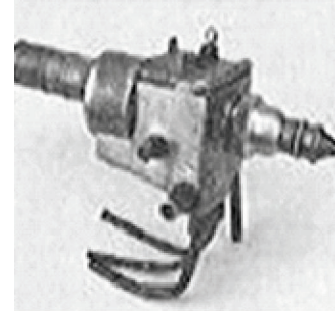
TBK sisteminde kullanılan tabakaların her biri kendilerinden beklenen görevleri yerine getirmesini mümkün kılan kaplama teknikleri ile üretilmektedir. Bağ tabaka olarak MCrAlY; APS, LPPS, VPS ve HVOF gibi termal spreyn tekniklerinin yanı sıra EB-PVD tekniği ile de üretilmektedir. Difüzyon kaplamalar ise dolgu sementasyon ve CVD gibi teknikler ile üretilmektedir. Seramik üst tabaka için ticari olarak kullanılan ve kabul görmüş iki yöntem APS ve EB-PVD teknikleridir. Bu bölümde ağırlıklı olarak, çalışmada TBK üretiminde kullanılan termal spreyleme teknolojisi olan HVOF ve APS yöntemlerinden bahsedilerek diğer kaplama yöntemlerine de kısaca değinilecektir.

2.5.1 Termal spreyleme

Termal spreyleme 20. Yüzyılın başlarında tamir amacıyla kullanılmaktaydı. İlk zamanlarda metalizasyon adıyla anılan ve 1890-1910 yıllarında metalizasyon amacı ile oksii-asetilen torcunun kullanımını içeren teknik, 1910 yılında Dr. Max Ulrich Schoop ve arkadaşları, iletken metal tellerini eritmek, atomize etmek ve ana metal üzerine uygulamak için bir elektrik ark yöntemini geliştirmesinin temelini oluşturmuştur [43]. Şekil 2.20 a) Dr. Max Ulrich Schoop tarafından gerçekleştirilmiş ilk ergimiş metalin püskürtülmesini ve b) ise kendisi tarafından geliştirilen ilk termal spreyn tabancasını göstermektedir.



a)

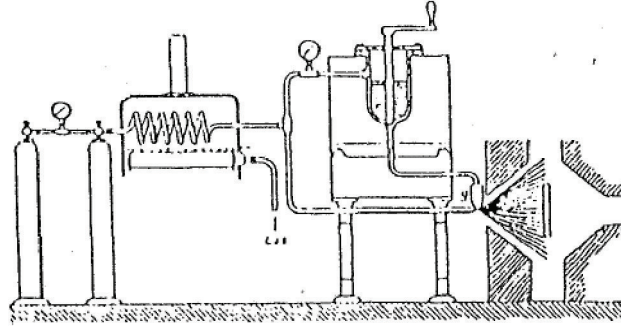


b)

Şekil 2.20 : a) Dr.M.U Schoop tarafından gerçekleştirilmiş ilk ergimiş metalin püskürtülmesi [43].

b) Dr.M.U tarafından geliştirilen ilk termal sprej tabancası [44].

Daha sonra Dr.M.U. Scoop yaptığı çalışmalarla yöntemi geliştirmiştir. Dr.Schoop, Şekil 2.20’ de şematik olarak gösterilen yüksek basınçlı jet içerisindeki gaz ve ergimiş metali esas malzeme yüzeyine göndererek ilk metal püskürtme yönteminin tesisini kurmuştur.



Şekil 2.21: İlk metal püskürtme sisteminin ticari uygulamasının şematik gösterimi [43].

Dr. M.U. Schoop’un, “Schoop Process” olarak adlandırdığı yöntemini Almanya ve Fransa’da satması sonrası, ticari haklarını alan Alman firması Metallizator ile proses 1920’lerde America ve tüm Avrupa’ya yayıldı ve takiben pek çok firma kuruldu. Elektrik arkı ve alev spreylemeyi uygulayan firmalar bu yıllarda yöntemi demiryolu rayları, yük tekneleri ve donanma gemilerinde yaygın bir şekilde kullanıyorlardı.

Termal sprejin gelişmesinde başrolü oynaya Rea Axline önderliğinde George Lufkin ve Herb Ingham, 1933 yılında günümüzde sektörün lider firmalarından olan METCO adlı şirketi kurdu. 1940 yılı itibari ile ilk plazma tabancası keşfedildi ve bu sayede yöntem pek çok malzemeyi farklı altlık malzemelerine kaplayabilir hale geldi. Bu

gelişmeler ışığında 1948 yılında günümüzde de varlığını sürdüren Uluslararası Termal Sprey Birliği (ITSA) kuruldu.

2. Dünya Savaşı sırasında uzun ömürlü savaş ekipmanları ihtiyacı nedeni ile termal spreyleme savaş yıllarında patlama yaptı. Bu dönemde sadece savaş için değil uzun ömürlü ev aletleri kullanımına ihtiyaç duyulmasına bağlı olarak da termal spreyleme kullanımı yaygınlaştı.

1950'lerde termal spreyleme ile köprüler kaplanmaya başlandı ve DAVY Met. Ind. Slev, Şekil 2.22' de görülen, spreyleme ile o güne kadar kaplanmamış en büyük yapı olan Yeni Zelanda Auckland Limanı'ndaki köprüyü kapladı. Günümüzde de hala o hali ile kullanımda olan köprü için kaplama sırasında 100 ton çinko kullanıldı. O yıllar termal spreylemenin en hızlı gelişim gösterdiği yıllardı.



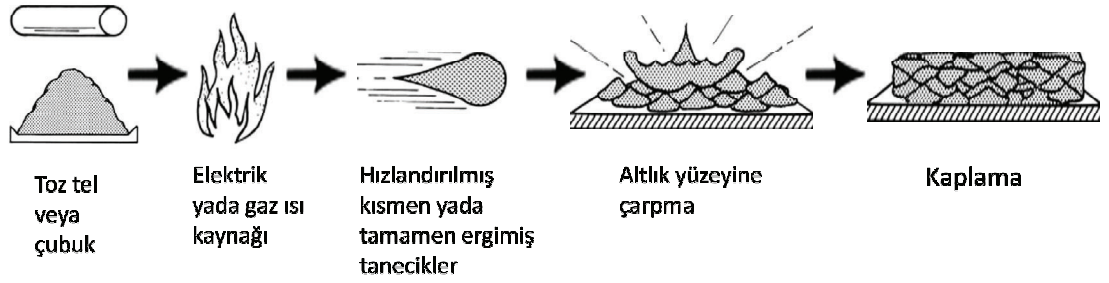
Şekil 2.22: Yeni Zelanda Auckland Limanı'ndaki termal spreyle kaplanan köprü [45].

1960'larda termal spreylemenin fiziksel olarak analizi yapılmaya başlandı. Oksijen ve asetilen kullanımını sonrası yanma ve jet genişmesi ile D-Gun yöntemi bulundu. 1960-70 arası ünlenen termal spreyleme prosesi 1973'te Vakum Plazma Spreyleme (VPS)'nin bulunması ile kaplama dünyasının büyük bir parçası haline geldi. ITSA ve America Kaynak Cemiyeti (AWS) tarafından 1976'da ilk termal spreyleme kongresi yapıldı. Bu kongre sayesinde birçok kaplamacı, tasarımcı ve mühendis bir araya gelerek endüstride gerçekleşen gelişmeleri, ihtiyaçları ve amaçlarına ulaşmak için yapılması gerekenleri tartışabildi [45].

1980'lerde Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt spreyleme (HVOF) yaygın olarak kullanılmaya başlandı. Bu ses üstü hızda gerçekleşen yöntemde oluşan yanma ve süpersonik jet genişmesi sırasında basınç artırılarak 1000 m/s ye varan hızlar elde edildi.

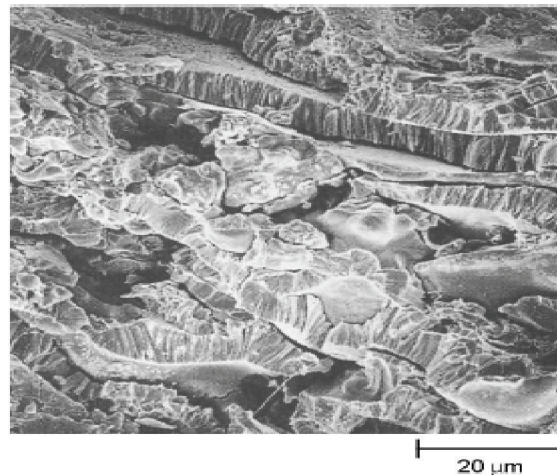
1990'lı yıllarda ise Kontrollü Atmosferik Plazma Spreyleme (CAPS) ve Düşük Basıncılı Plazma Spreyleme (LPPS) gibi plazma spreyleme yöntemlerinin geliştirilmesi ile termal spreyleme gelişim süreci devam etti [45].

Toz, çubuk veya tel şeklindeki kaplama malzemelerini püskürten termal spreyleme yönteminde, torç kaplama malzemesini eritmek için gerekli olan sıcaklığı yanıcı gazlar, elektrik arkı veya plazma arkı ile elde eder. Kısmen ya da tamamen ergimiş durumdaki kaplama malzemesi, yöntemde kullanılan taşıyıcı gazlar ile kaplanacak malzemeye doğru hızlandırılır. Altlığa çarpan tanecikler darbeye bağlı olarak düzleşir mekanik bağlanma ile altlık malzemesine bağlanarak kaplamayı meydana getirir [43]. Şekil 2.23'de termal spreyleme ile kaplama prosesinin şematik gösterimi verilmiştir.



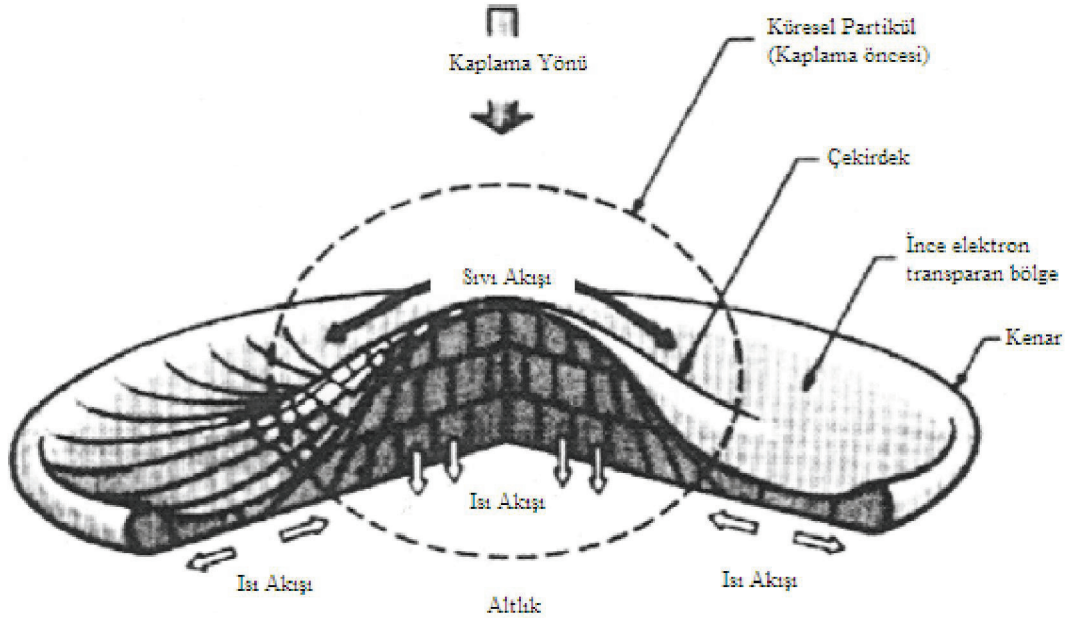
Şekil 2.23: Termal spreyleme kaplama prosesinin şematik gösterimi [46].

Kısmen ya da tamamen ergitilmiş partiküllerin hızlandırılmış bir şekilde altlık malzemesine çarpması sonucu önceden hazırlanan malzeme yüzeyi ile bağlanma gerçekleşir. Devam eden kaplama prosesi ile kalınlık artar ve Şekil 2.24' de gösterilen lameler bir yapı oluşur [46].



Şekil 2.24: APS ile elde edilmiş tungsten kaplamada lameler yapıyı gösteren kesitten alınmış SEM mikroyapısı [46].

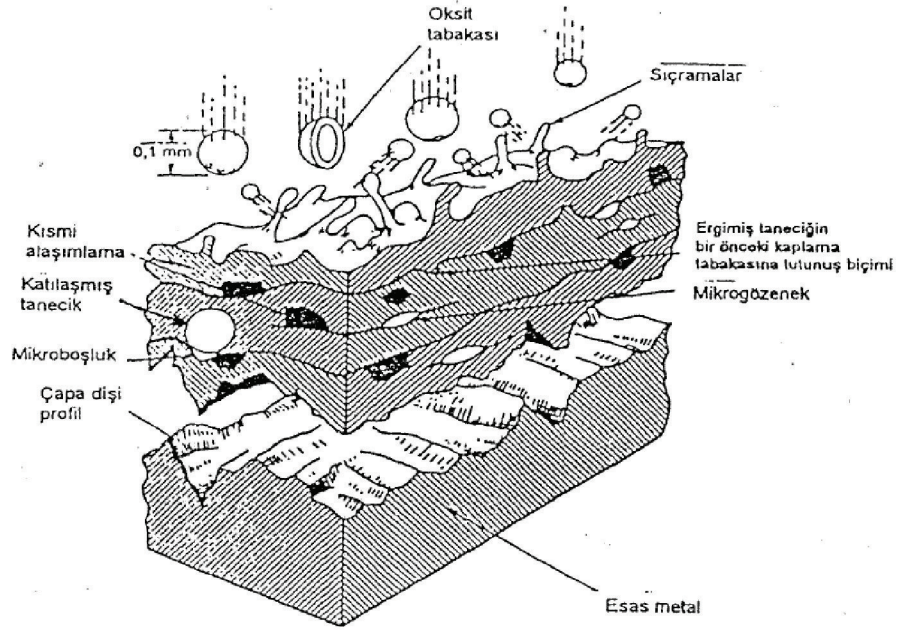
Küresel şekilde gelen taneciklerin çarpma sırasındaki deformasyon sonucu oluşturduğu disk şeklindeki yapılara “splat” adı verilir (Şekil 2.25) ve termal spreyleme yöntemi ile elde edilen kaplamaların karakteristik bir özelliğidir.



Şekil 2.25: Termal spreylemede oluşan splat yapısının şematik gösterimi [13].

Splat adı verilen ince yapılar 10^6 K/s gibi çok yüksek hızlarda soğur [46], kaplanan partiküllerde yüksek kalıntı gerilmeler meydana gelir. Oluşan bu gerilmelerin iki sebebi vardır; birincisi, ergimiş partiküllerin çok yüksek hızlarda soğuyarak oda sıcaklığında katılaşması sırasında meydana gelen büzülme ve kaplama malzemesi ile altlık malzeme arasındaki büzülme farklılıklarıdır [13].

Nihai olarak, kaplama tabakası kısmen veya tamamen ergimiş tanecikler, boşluk, inklüzyonlardan meydana gelmektedir. Oksit kalıntıları, püskürtme jetindeki sıcak taneciklerin bir kısmının çevre ile reaksiyonundan dolayı oksitlenmesi sonucu meydana gelmektedir ve milyonlarca tanecik aynı anda ısıtıldığından her biri aynı ısı etkisinde kalmamaktadır. Tanecikler bir kısmı tamamen erimemekte ve kaplamada boşluk ve erimemiş tanecikler meydana gelmektedir Şekil 2.26’da şematik olarak gösterilen nihai kaplamadaki bu oluşumlar, termal spreyleme yöntemine, kullanılan spreyleme parametrelerine ve kullanılan kaplama malzemelerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir [43].



Şekil 2.26: Termal spreyleme kaplama tabakasının şematik gösterimi [43].

Ticari olarak kullanılan termal spreyleme yöntemleri; alev spreyleme, elektrik ark spreyleme, detonasyon spreyleme (D-Gun), yüksek hızlı oksijen-yakıt spreyleme ve plazma spreyleme olarak sınıflandırılmaktadır. Bu yöntemler kullandıkları ısı kaynağı, elde edilen alev sıcaklıkları, partikül hızları, kullandıkları kaplama malzemesi ve kaplamanın gerçekleştirildiği ortam açısından birbirlerine göre farklılık göstermektedir ve bu farklılıkların tümü nihai kaplama mikro yapısına etki etmektedir.

2.5.1.1 Yüksek hızlı oksijen-yakıt spreyleme (HVOF)

Daha önce bahsedildiği üzere MCrAlY alaşımlarından oluşan bağ tabaka en ucuz maliyet ile atmosferik plazma spreyleme (APS) yöntemi kullanılarak üretilmektedir fakat bu yöntem ile kaplama sırasında alaşımların oksitlenmesi nedeniyle düşük performans sergilemektedir. Vakum plazma spreyleme (VPS) ve düşük basınçlı plazma spreyleme (LPPS) yöntemleri ile de kaplanabilen alaşımlarda, alternatif olarak yüksek hızlı oksijen-yakıt spreyleme (HVOF) yöntemi hem VPS ve LPPS' nin sergilediği performanslara yaklaşmakta olup hem de maliyet açısından büyük üstünlük sağlamaktadır [33, 47, 89].

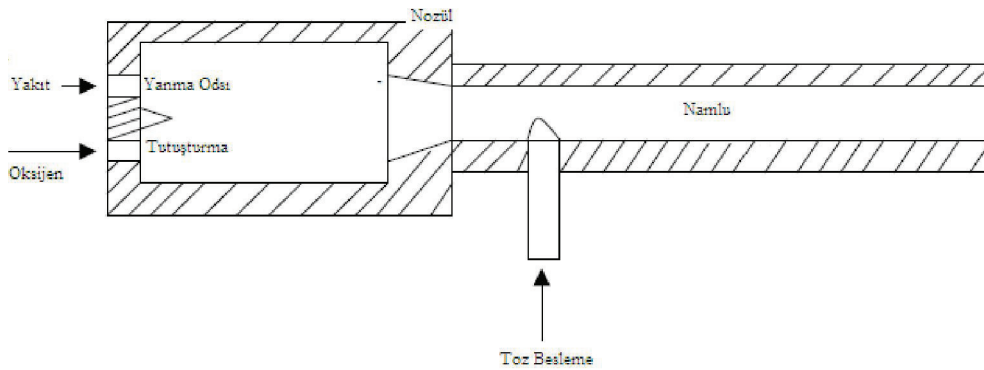
1970'li yıllarda geliştirilen ve Şekil 2.27'de uygulaması gösterilen HVOF spreylemenin temel prensibi detonasyon spreylemenin ki ile benzerdir. İki yöntem arasındaki fark sisteme enjekte edilen yakıtın oksijen içindeki yakılış yollarıdır. Detonasyon spreylemede gerçekleşen yanma tekrarlamalı iken HVOF spreylemede gerçekleşen yanma sürekli'dir. Kaliteli detonasyon spreyleme kaplamaları elde eden kaplamacıların çabaları, HVOF yönteminin büyük bir hızla gelişmesine ve ekipmanının yayılmasına yol açtı.



Şekil 2.27 : Modern bir HVOF termal spreyleme [48].

Bu teknik karbürlerin kaplanmasında ve havacılık endüstrisinde, daha önceleri kullanılan elektrolitik krom kaplama yöntemi yerine HVOF spreylenen karbür ve alaşımlarını, kaplamada standart bir uygulama haline gelmiştir.

HVOF tekniğinde gaz veya sıvı yakıt oksijenle birlikte yanma odasına sevk edilir. Bir tutuşturma sonrası, namludan geçen nozül tarafından şekillendirilerek atmosfere çıkan yanma ve egzoz gazı oluşturulur. Toz besleme radyal veya aksenal olarak, oluşturulan jete enjekte edilebilmektedir. Yanma odası, nozül ve namlu yoğun bir şekilde soğutulmaktadır. HVOF sisteminin şematik gösterimi Şekil 2.28'de verilmiştir [48].



Şekil 2.28: HVOF spreylemenin şematik gösterimi [48].

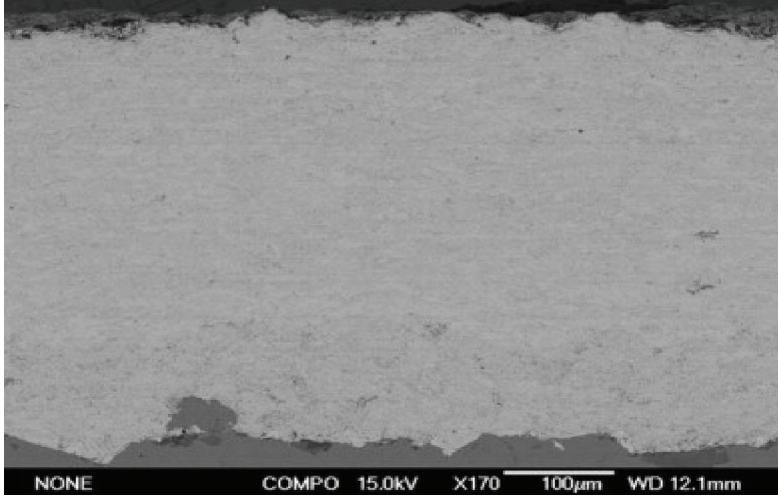
Yakıcı gaz olarak oksijen kullanılmaktadır. Yanıcı gaz olarak ise etilen (C_2H_2), propilen (C_3H_6), propan (C_3H_8) ve doğal gaz gibi hidrokarbon gazları ve kerosen gibi hidrokarbon sıvısı kullanılabilir. Yanma odasındaki basınç 4 MPa' a kadar çıkabilmektedir. Yüksek basınç spreylene partiküllerin hızında artışa yol açar. Bu artış büyük olasılıkla alevin viskozitesindeki artış ile ilişkilidir [48, 49].

HVOF alevinin yapısı, genişleyen gaz akışının süpersonik karakteri tarafından şekillendirilmektedir. Torç çıkışında ulaşılan ses üstü hız ve akışın genişmesi ses üstü hızın karakteristikleri olan genişleme-sıkıştırma dalgaları ve "shock diamonds" oluşumuna yol açar. 2200 °C'ye ulaşan alev sıcaklıkları ve 1600 m/s spreyleme hızları ölçülmüştür. Kaplamada kullanılan partiküllerin boyutları 4-45 mikron arasında olabilmekle birlikte, 20-120 gr/dk aralığında bir hızla beslenebilmektedir. Kaplama prosesinde spreyleme mesafesi 150 ile 300 mm aralığındadır. Taşıyıcı gaz olarak azot ve argon kullanılmaktadır [48, 50].

HVOF yöntemi ile aşınmaya ve korozyona karşı koruma ile ısı ve elektriksel izolasyon için kaplamalar üretilmektedir. Püskürtme parametreleri özel uygulamalar için ayarlanabilmektedir. Yüksek dolgu oranları, geniş yüzey parçalarda işlem zamanını kısaltmaktadır.

HVOF yönteminin önemli özelliklerinden bir tanesi de, püskürtme anında esas metalin yüzey sıcaklığının yaklaşık 100 °C' yi aşmamasıdır. Bundan dolayı malzemede distorsiyon ve metalurjik olarak bir değişme meydana gelmez. Püskürtme torcu ve esas yüzey arasındaki mesafenin ayarlanmasıyla esas yüzeyde anormal bir sıcaklık artışı görülmemiştir [43].

Şekil 2.29'da görülen HVOF ile spreyleme sonucunda WC-Co kaplamalarda 90 MPa' a ulaşan bağ mukavemetleri elde edilmektedir ki bu değer pek çok yapıştırıcının dayanımını aşmaktadır. Kalınlıkları 100-300 mikron arasında olan kaplamalarda porozite içeriği 1%'in altında elde edilebilmektedir [43, 48].



Şekil 2.29: HVOF spreyleme ile elde edilen 1.9 % porozite içeren WC12Co kaplamaya ait SEM mikroyapısı [51].

HVOF termal spreyleme sisteminin en önemli özellikleri şöyle sıralanabilir; Temiz, sert ve yoğun yapıda, yüksek bağ mukavemetine sahip, korozyon ve aşınma direnci yüksek kaplamalar üretilebilmesi, termal kalıntı gerilmelerin oldukça düşük seviyede olması, kompleks geometrilerin kaplanmasına olanak vermesi ve sistemin tam otomatik olarak kullanılabilir olmasıdır [50].

2.5.1.2 Plazma spreyleme

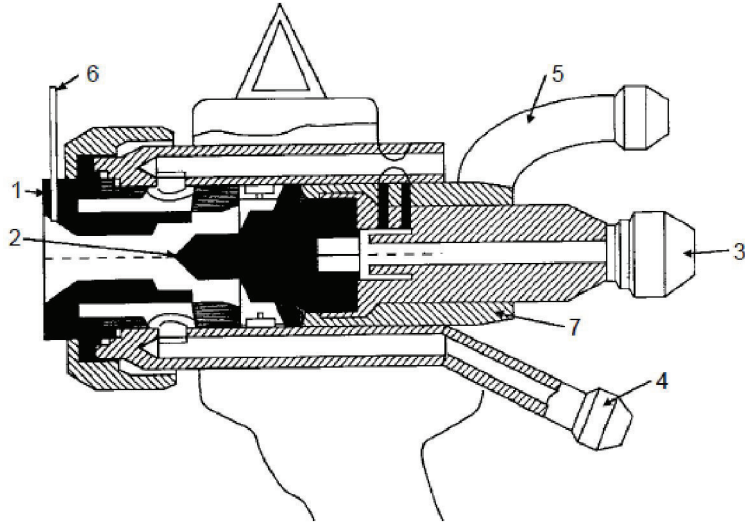
Çok yüksek ergime sıcaklıkları (~ 2700 °C) sebebi ile YSZ geleneksel ısıtma prosesleri ile ergitilemez yada buharlaştırılmaz. YSZ kaplamaların elde edilmesi için plazma spreyleme ve EB-PVD gibi yüksek enerjili sistemler kullanılmaktadır [13].

Öncelikle maddenin dördüncü hali olarak adlandırılan plazmanın kısaca tanımını yapmak gerekirse, plazma içerisinde eşit sayıda serbest elektron ve pozitif iyon barındıran yüksek enerjili bir gaz olarak ifade edilebilir.

Eğer maddeye ısı aktarımı, gaz halinden sonra da devam ederse iyonlaşma başlayabilir, bir elektron çekirdek çekiminden kurtulur ve serbest bir elektron uzayı meydana getirerek maddeye yeni bir form kazandırır. Madde ısıtıldıkça gaz içindeki bu iyonlaşma işlemi defalarca tekrarlanır ve serbest elektron ve iyon bulutları oluşmaya başlar. Fakat bazı atomlar nötr kalmaya devam eder. Oluşan bu iyon, elektron ve nötr atom karışımı, plazma olarak adlandırılır. Plazmanın birim hacmi

içindeki negatif yüklü parçacıkların sayısı (genelde elektronlar) pozitif yüklü parçacık sayısına (genelde iyonlar) yaklaşık olarak eşit olduğundan, plazma elektriksel olarak nötrdür [52].

Tabancasını şematik olarak Şekil 2.30' da gösterilen plazma spreyleme temel prensip olarak; bir gazın elektrik arkı ile iyonize edilmesi sonucu oluşan plazmaya kaplama tozlarının enjekte edilmesi ve altlık malzemesin hızlandırılmış partiküller halinde püskürtülmesi işlemidir [53].



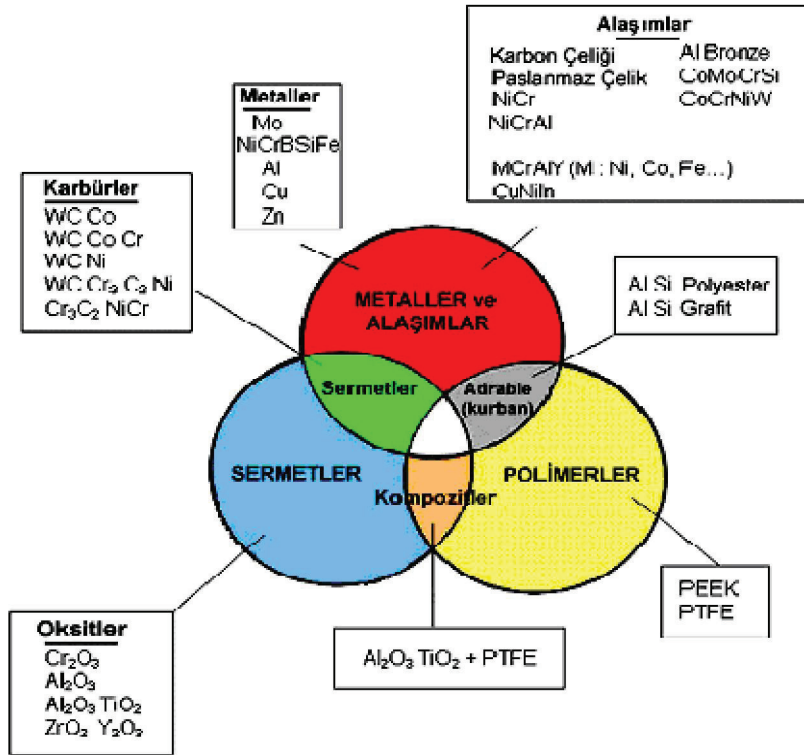
Şekil 2.30: Plazma spreylemenin şematik gösterimi [48].

Plazma spray prosesinde, suni bir plazma oluşturularak yüksek sıcaklığa ulaşılır. Plazma, kaplama tabancası içerisinde su soğutmalı bakır anot ile toryumlu katot arasında oluşturulan yüksek voltaj arkı (doğru akım) içerisinde plazma gazları olarak nitelendirilen Ar, H₂, N₂ ve He gazının geçirilmesiyle elde edilir. Plazma gazlarının elektrik arkı içerisinde nötr durumları bozulur ve 20.000°K kadar çıkan yüksek sıcaklık meydana gelir. Isınan gazlar, radyal ve aksel olarak genişir, partikül hızını arttıran süpersonik genişmeye, gazların dar boğazlı bir nozul içerisinde geçirilmesiyle ulaşılır. Kaplama tozları, plazma huzmesinin içerisine taşıyıcı Ar gazı yardımıyla beslenir. İyonize gaz içerisinde ergiyen tozlar, çok hızlı bir şekilde önceden hazırlanmış altlığın/iş parçasının yüzeyine püskürtülür. Yüzeye çarpan ergimiş veya yarı ergimiş tozlar/partiküller yassılaşıp, lamelli bir hal alır ve çok ani soğuma sonucu (10⁻⁶ °C/sn) katılaşıp. Altlık yüzeyine bu şekilde biriken

binlerce, milyonlarca toz partikülleri ince tabakalı/lamelli nihai kaplamayı meydana getirir [54].

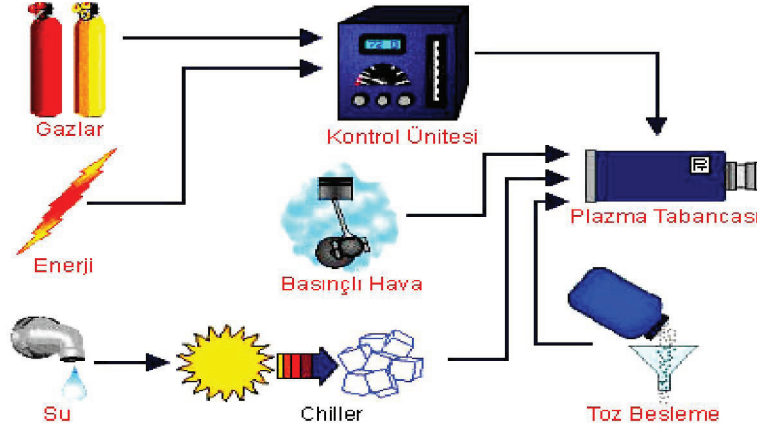
Plazma sprej ile püskürtülen partiküllerin hızı 450 m/s değerlerine ulaşmaktadır. Metalik altlık malzemelerin üzerinde yapılan kaplamalarda bağ mukavemeti 15-25 MPa aralığında bir değere sahiptir. 300-1500 mikron arasında değişen kalınlıklara sahip kaplamalar, %1-7 porozite içeriğine sahiptirler. Kaplama mesafesi 60-130 mm aralığında olan yöntemde kullanılan tozların boyutu 20-90 mikron aralığındadır [48].

Plazma sprej prosesinde oluşan plazmanın çok yüksek sıcaklıklara sahip olması dolayısı ile çok yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerin kaplama tozu olarak kullanılabilmesini mümkün kılmaktadır. Şekil 2.31’de görüldüğü üzere plazma sprejleme çok geniş bir spektrumda kaplama malzemesine sahiptir.



Şekil 2.31 : Plazma sprej kaplama prosesi ile kaplanabilen malzemeler [54].

Şekil 2.32’ de gösterilen plazma sprej yöntemi ile kaplama işleminin gerçekleştirildiği plazma sprej sistemi başlıca; Güç ünitesi, gaz besleme ünitesi, toz besleme ünitesi, soğutma sistemi, sprej tabancası ve kontrol ünitesinden meydana gelmektedir



Şekil 2.32: Plazma sprej sistemine ait bileşenlerin şematik gösterimi [54].

Geniş kaplama malzemesi spektrumuna bağlı olarak plazma spreyleme,

- Sürtünme/ aşınma/ erozyon direnci,
- Korozyon/ oksidasyon direnci,
- Kimyasal inertlik,
- Termal bariyer / termal şok/ termal yorulma direnci,
- Elektriksel direnç/ yalıtım,
- Biyo uyumluluk
- Radyasyon yalıtımı

gibi bir çok uygulama alanına sahiptir.

Plazma sprejin çok yaygınlaşmasının sebebi prosesin spesifik özellikleridir. Plazma sprej, termal sprejin bir alt üyesi iken prosesin çok yönlülüğü yöntemin kendi başına bir kaplama prosesi olmasını sağlamıştır. Plazma spreylemenin genel olarak avantajları;

- ✓ Sabit bir ergime noktasına sahip tüm malzemelerin kaplamada kullanılabilmesi,
- ✓ Her türlü malzemenin kaplanabilir olması,
- ✓ Her büyüklükte ve geometrideki iş parçaların kaplanabilir olması,
- ✓ Prosesin mükemmel otomizasyona imkan vermesi,
- ✓ Esnek, iyi tekrarlanabilir, yüksek hassasiyette ve kalite standartlarında kaplama üretimini mümkün kılması
- ✓ Diğer ince film yöntemlerine göre uygun yatırım ve işletme maliyetleri şeklinde sıralanabilir [54].

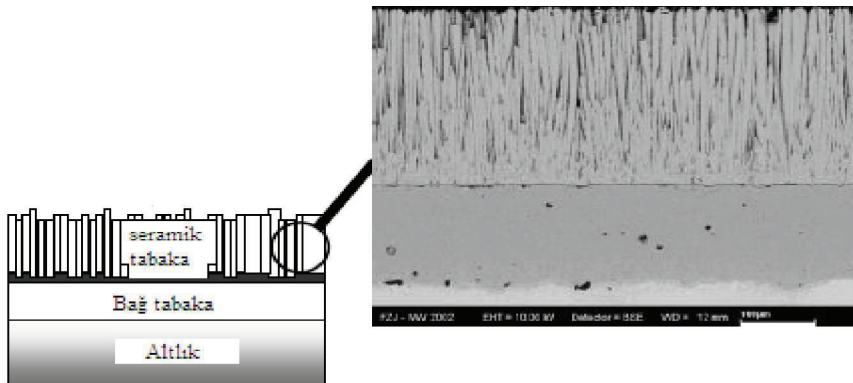
2.5.3 Dolgulu sementasyon

Dolgulu sementasyon yöntemi 1950' li yıllardan beri havacılıkta, denizcilikte ve endüstriyel olarak kullanılan gaz türbinlerine ait türbin bıçaklarını koruma amaçlı difüzyon kaplamaların uygulanmasında kullanılmaktadır. Bu uygulamada altlık malzemesi dolgu ile beraber bir hazneye koyulur. Söz konusu alüminizasyon olduğunda, dolgunun içerisinde Al tozları, kaplama malzemesinin altlık malzemesine iletimini destekleyen bir aktivatör ve karışımın sinterlenmesini engelleyen inert bir dolgu malzemesi bulunmaktadır. İnert atmosferde reaksiyon sıcaklıklarına çıkılması sonucu Al ve aktivatör yüksek aktiviteye sahip, yüzeyle reaksiyona giren Al tozu ortaya çıkar. Oluşan buharın Ni esaslı altlık malzemesine difüze etmesi sonucunda NiAl intermetaliti oluşur. Alüminizasyon prosesinden sonra kaplama ısıl işleme maruz bırakılır ve mikroyapının optimizasyonu sağlanır.

Difüzyon kaplamaları ile elde edilen bağ tabakaları MCrAlY alaşımlarına göre daha düşük sıcaklığa maruz kalan bölgelerde kullanılır ve daha düşük maliyet, daha yüksek yapışma sağlar [12].

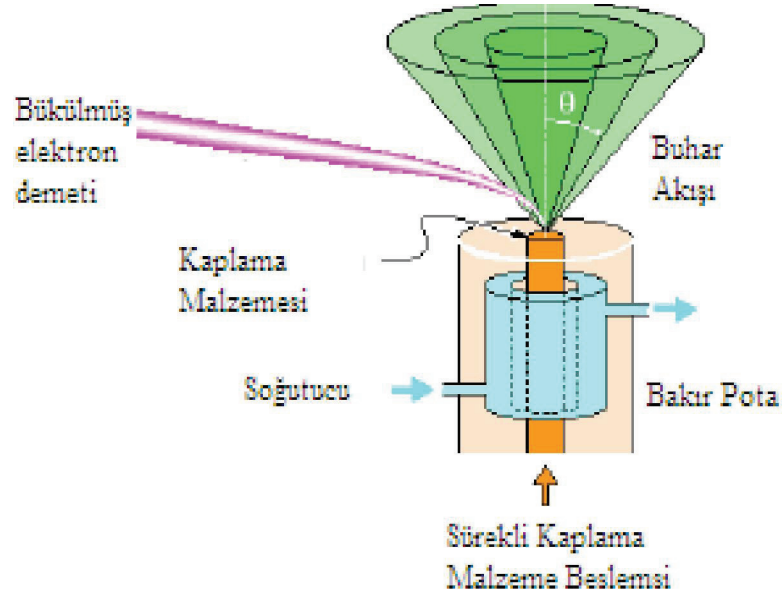
2.5.4 Elektron demeti ile fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD)

EB-PVD uzun yıllardır kullanılan ve yüksek sıcaklığa maruz kalan gaz türbin komponentlerine uzun servis ömrüne sahip seramik tabaka uygulamasında kendini kanıtlamış bir yöntemdir. EB-PVD kaplamaları Şekil 2.33' de görüldüğü gibi tipik olarak kolonsal bir mikroyapı sergilemektedir. Bu yapı EB-PVD kaplamanın sahip olduğu yüksek deformasyon toleransını açıklamaktadır.



Şekil 2.33: EB-PVD ile elde edilen TBK mikroyapısı

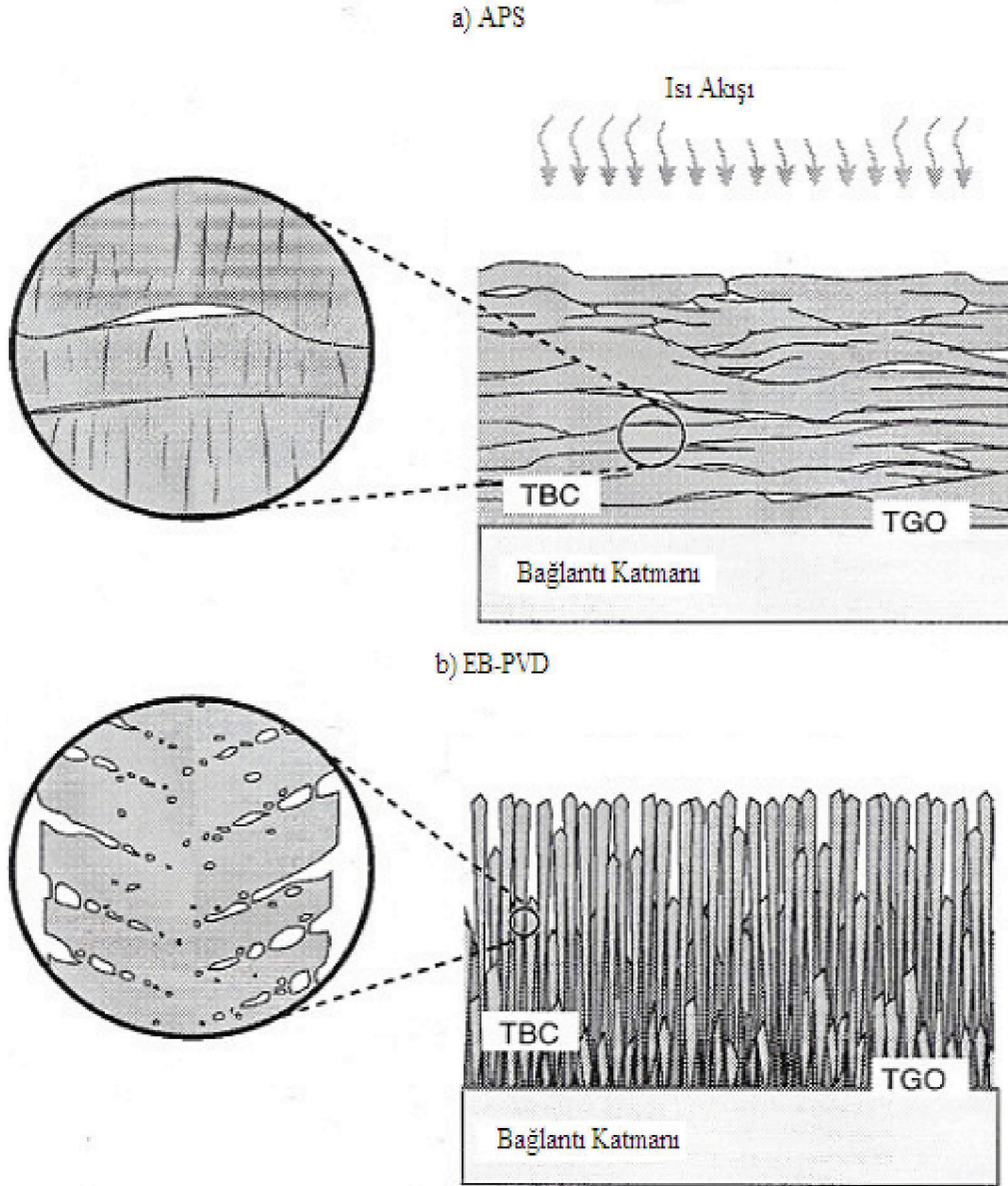
Klasik EB-PVD yönteminde, bir elektron demeti su ile soğutulmakta olan bir pota içinde bulunan, toz ya da çubuk formundaki kaplama malzemesi üzerine yönlendirilir. Alaşım veya seramik kaplama malzemesi elektron demeti ile buharlaştırılarak döndürülen altlık malzemesi üzerine kaplanır [16]. Klasik EB-PVD kaplama tekniğinin şematik gösterimi Şekil 2.34' te görülmektedir.



Şekil 2.34: EB-PVD kaplama tekniğinin şematik gösterimi [16].

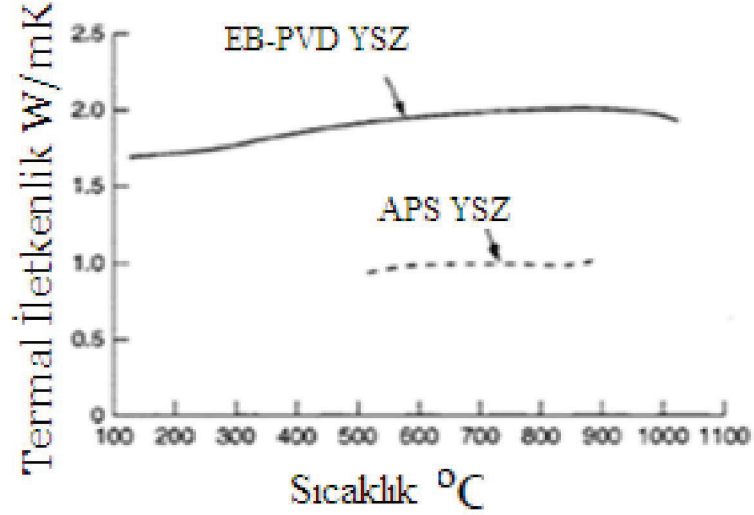
APS ve EB-PVD ile elde edilen TBK' lar önemli morfolojik farklılıklar sergilemektedir. Şekil 2.35' te her iki yöntem ile elde edilen kaplamalara ait mikroyapıların sergilediği farklılıklar şematik olarak gösterilmektedir.

APS ile elde edilen YSZ kaplamada nihai mikroyapı ısı akışına dik, içerisinde porozitelerin ve yatay çatlakların bulunduğu lamelli bir yapıya sahiptir. EB-PVD ile elde edilen YSZ kaplama ise ısı akışına dik, mikro porozitelerin bulunduğu, pürüzsüz yüzeye sahip yoğun bir mikroyapı sergilemektedir.



Şekil 2.35: EB-PVD ve APS teknikleri ile elde edilen YSZ kaplamalara ait mikroyapıların şematik gösterimi [11].

EB-PVD ile elde edilen YSZ kaplamalar birbirinden bağımsız olarak gelişen kolonlara bağlı olarak çok APS ile kıyasla çok yüksek bir deformasyon toleransı sergilerken, sahip olduğu nispeten yüksek genleşme katsayısı sebebiyle bağlantı tabakası ve altlık malzeme ile saha iyi bir uyum göstermektedir. Bu artılarına bağlı olarak EB-PVD YSZ kaplamalar gaz türbinlerinde en yüksek gerilmelere ve zorlanmalara maruz kalan komponentlerde başarı ile uygulamaktadır. APS ile elde edilen YSZ kaplamalar ise Şekil 2.36' da görüldüğü üzere sahip olduğu mikro yapıya bağlı olarak EB-PVD ile elde edilen YSZ kaplamalar göre çok daha düşük bir termal iletkenlik değerine sahiptir.



Şekil 2.36: EB-PVD ve APS teknikleri ile elde edilen YSZ kaplamaların termal iletkenli değerlerinin karşılaştırılması [55]

APS tekniği EB-PVD tekniğine göre daha hızlı ve basit bir yöntem olmakla beraber çok daha düşük bir maliyete sahiptir. Proses esnekliği kompozisyon kontrolü ile APS yönteminde daha geniş bir spektrumda mikroyapı elde edilirken EB-PVD yönteminde daha düşük esneklik ve yüksek maliyet olmasına rağmen yüksek kalitede kaplamalar elde edilir [12].

2.6 Termal Bariyer Kaplama Hasar Mekanizmaları ve Termal Olarak Büyüyen Oksit Tabakası (TGO)

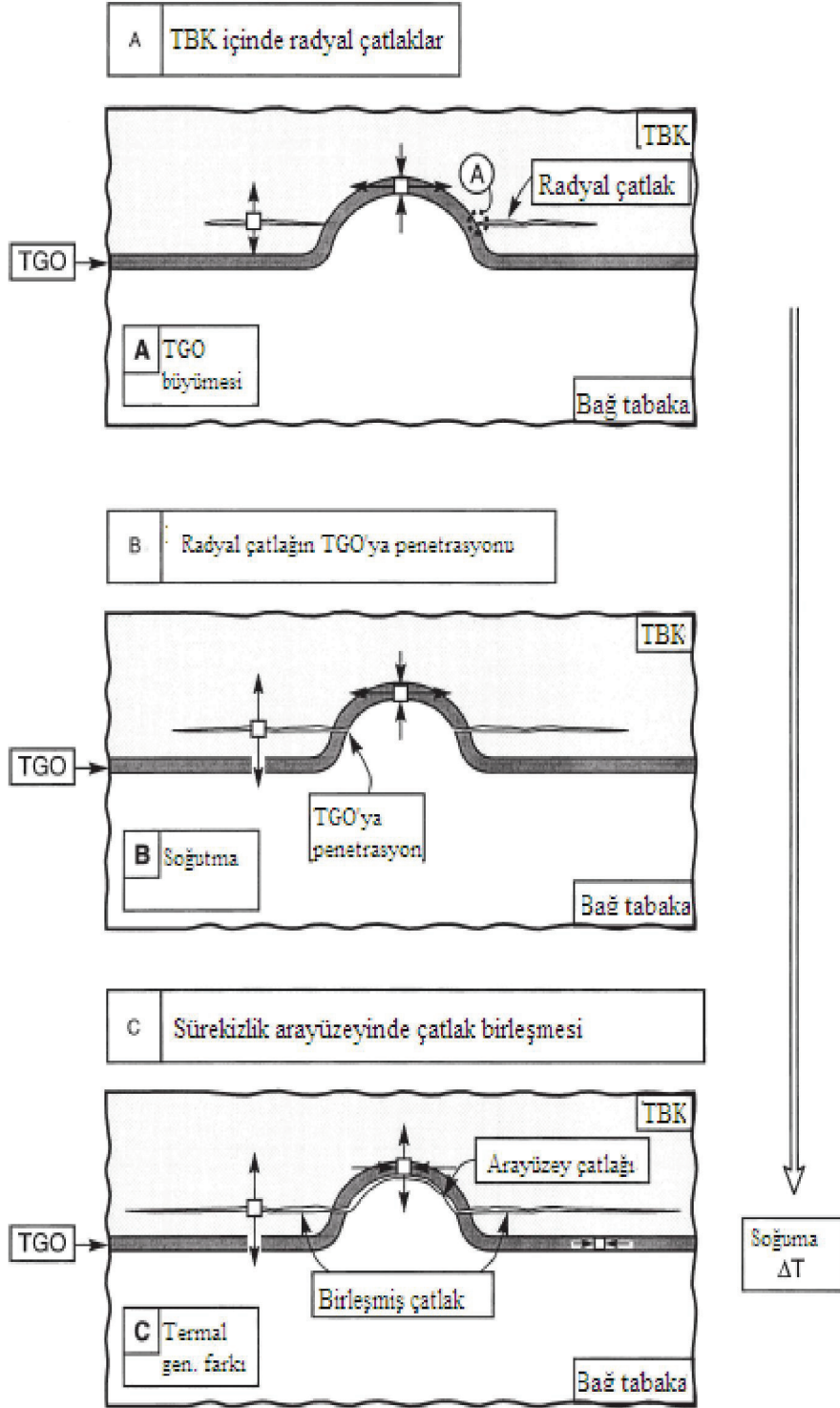
Plazma sprey ile elde edilen TBK' ların kullanımında ortaya çıkan en önemli sorun sahip oldukları sınırlı servis ömürleridir. Bu sebeple TBK' nın maruz kaldığı aşırı servis koşulları sırasında uğrayabileceği hasar mekanizmalarının bilinmesi büyük önem arz etmektedir.

Seramik üst tabaka erozyonu; özellikle EB-PVD ile türbin bıçakları için elde edilen kaplamalarda, yüksek hızlardan dolayı erozyon direnci çok önemlidir. Hızla temas eden parçalar seramik katmanda dikey çatlaklar oluşmasına ve bu bölgelerden kırılmalara yol açabilir.

Üst tabaka sinterlenmesi; çok yüksek sıcaklıklarda seramik yapının sinterlendiği görülür. Buna bağlı olarak Young modülü yükselir ve kaplama deformasyona karşı daha az toleransa sahip olur. Bu durum plazma sprey ile elde edilen seramik üst tabakalarda 1350 °C'nin üzerinde meydana gelir.

Üst tabaka kimyasal olarak bozunması; bu tür bir bozunma düşük kaliteli yakıtların kullanılması ile ilgilidir. V_2O_5 , Na_2SiF_6 , SO_3 and Na_2SO_3 gibi ergimiş korozif bileşikler ile temas eden zirkonya destabilize olur. Bu durum tetragonal denge fazının soğuma sırasında monoklinik faza dönüşmesi anlamına gelmektedir. Geçekleşen bu dönüşüm sırasında meydana gelen hacim artışı termal bariyer kaplamayı hasara uğrattır [2].

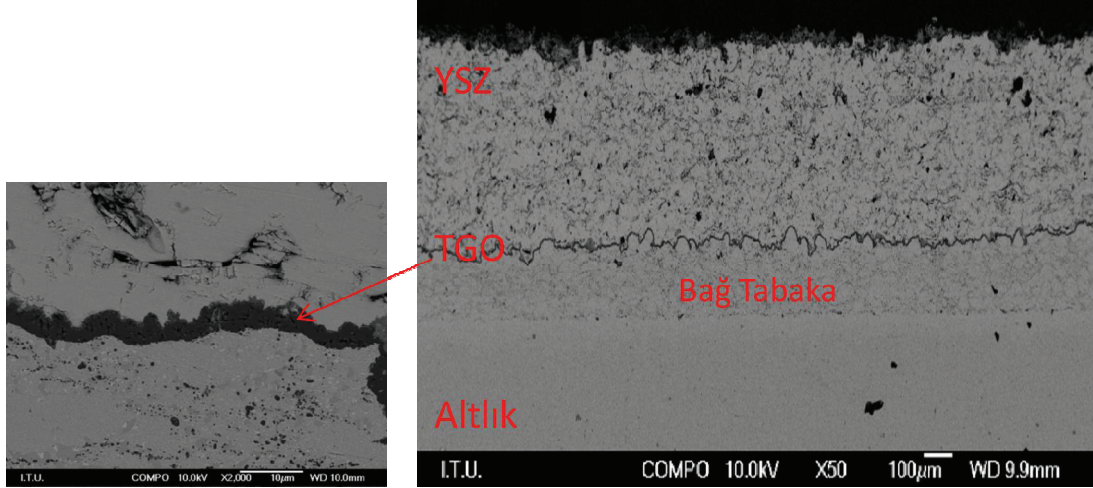
Gaz türbinlerinde kullanılan TBK yukarıda bahsedildiği gibi farklı sebeplerle hasara uğrayabilse de bunların içinden en önemlisi; arayüzeyde oluşarak birleşen çatlaklar sonucu kaplamanın tabaka halinde YSZ/bağ tabaka arayüzeyinden kopmasıdır (spallation). Bu hasar için en önemli itici güç YSZ ile metal bağ tabaka ve altlık malzemesi arasındaki termal genişleme farklarından ve daha da önemlisi termal olarak büyüyen oksit tabakasının (TGO) kalınlık artışından doğan gerilmelerdir [13]. Şekil 2.37' de şematik olarak gösterilen, hasar mekanizması incelendiğinde ilk olarak; TGO kalınlığı arttıkça oluşan TBK yüzeyine dik gerilmeler sonucu TBK içinde arayüzeye yakın bölgelerde radyal çatlakları meydana gelir. Oluşan çatlaklar servis sıcaklıklarında TGO içine penetre edemezler. Bunun sebebi TGO tabakasının servis sıcaklıkları sırasında sahip olduğu sürünme sünekliğinin (creep ductility) çatlak ucunda biriken gerilmeleri dağıtmasıdır. Soğuma sırasında termal genişleme farkı sonucu TGO ve bağ tabaka arasında, yüzeye dik gerilmeler meydana gelir. Bu gerilmeler TGO tabakasının ayrılmasına ve radyal çatlakların bağ tabaka/TGO arayüzeyinde birleşmesine sebep olur [12].



Şekil 2.37: TBK'da hasara yol açan çatlak oluşumu ve birleşmesi [105].

TBK sisteminin hasar mekanizması ve servis ömrü açısından Şekil 2.38' de mikroyapısını gördüğümüz TGO tabakasının yapısı, oluşumu son derece önemlidir ve bu tabakanın sisteme etkileri üzerinde detaylı olarak durulmalıdır. TGO tabakası kaplama prosesi sırasında oluşan ve oksijen geçirgen [56] bir malzeme olan YSZ' den kullanım sıcaklıklarında oksijenin difüze olarak bağ tabakası ile reaksiyona

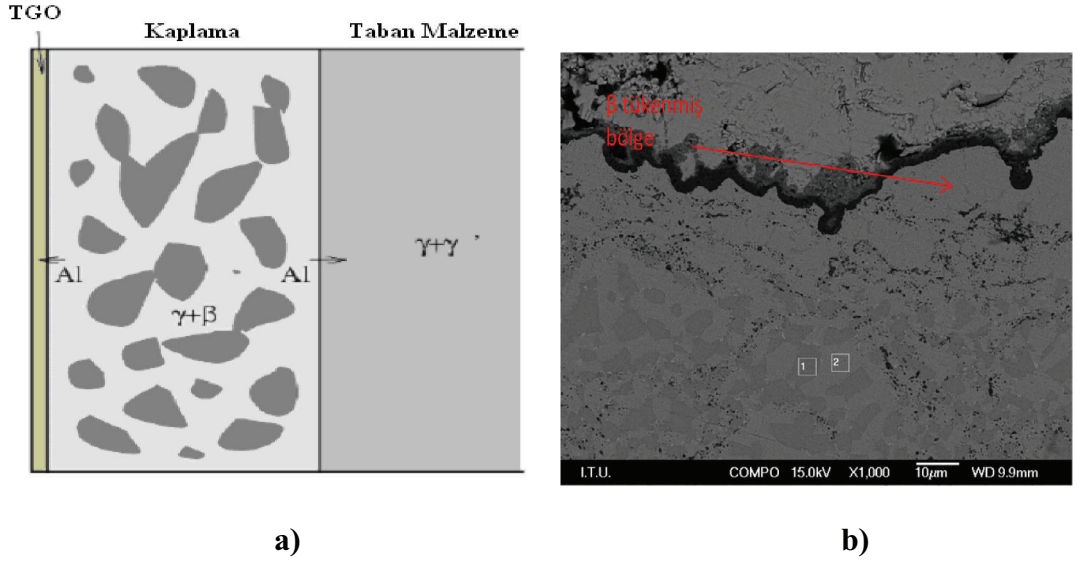
girmesi sonucu kalınlığı artan bir tabakadır. Aşağıda bahsedilecek olan olumsuz özelliklerinin yanında kritik kalınlık değerlerinin altında TGO tabakasının varlığı bağ tabakasının YSZ katmanla bağlanmasını arttırarak sisteme önemli bir katkı da sağlamakta ve devam eden oksidasyona karşı oksijen bariyeri görevi görmektedir [57].



Şekil 2.38: Hava ortamında 1100 °C' de 50 saat oksidasyon sonrası TGO oluşumu

Uzun bir servis ömrü sağlaması beklenen TBK' larda oluşan TGO tabakasının α - Al_2O_3 olması için bağlantı tabakası kompozisyonunda Co, Ni ve Cr' dan ödün verilerek yerlerine yeterli miktarda ($> \text{ağ.}\%6$) Al içermesi sağlanır. α - Al_2O_3 sürekli bir şekilde oluşması ve sahip olduğu düşük büyüme hızı sebebiyle TGO tabakasında oluşması arzu edilen oksittir. Kritik bir kalınlık değerinin üzerinde TBK hasarına yol açması sebebi ile TGO tabakasının yavaş büyümesi, servis ömrü açısından son derece önemlidir [1, 58-60].

MCrAlY formunda bağ tabakası sürekli γ (Co/Ni/Cr) matris içerisinde bulunan ve TGO tabakasına Al kaynağı görevi gören β (Ni(Co)Al) çökeltilerinden oluşan, iki fazlı bir yapıya sahiptir. TGO oluşumu ve devam eden servis ömrü ile birlikte Al' un TGO ve altlık malzemesine doğru difüze olması ile β çökeltileri çözünür. Şekil 2.39' da görülen bu durum sonucunda bağ tabakasında artan servis süresi ile birlikte büyüklüğü artan β tükenmiş bölge (β depleted zone) oluşumu gözlenir [1, 60].



Şekil 2.39: a) sıcaklık ile beraber Al'un difüzyonu [60].

b) 50 saat oksidasyon sonrası Al difüzyonu ile β çöktellerinin çözünmesi β tükenmiş bölge oluşumu.

Al kaynağının tükenmeye başlaması ile birlikte oksijen bağlantı tabakasının diğer alaşım elementleri ile reaksiyona girerek Cr, Ni ve Co içeren kompleks oksitlerin oluşmasına yol açar. Bu oksitler son derece gevrek yapıları, hızlı büyümeleri ve süreksiz bir oksit tabakası oluşturmaları sebebi ile kesinlikle arzu edilmez. TGO tabakasının kalınlaşması ve hasara yol açmasına önemli bir katkıda bulunurlar [13].

Tüm bu bahsedilen durumlar göz önünde bulundurulduğunda oluşan TGO tabakasının yapısı, içerdiği oksitler ve kalınlık artışını minimum seviyede tutarak oluşacak hasarı geciktirmek amacı ile oksidasyonu azaltmak, TBK servis ömrü açısından büyük önem arz etmektedir.

3. TERMAL BARIYER KAPLAMALARIN YÜZEY MODİFİKASYONU

TBK' ların maruz kaldığı yüksek sıcaklıklar altında meydana gelen oksidasyon ve korozyona mekanizmaları sebebiyle kısıtlı olan servis ömürleri problemini çözebilmek için, kullanılmaya başlandığı 1980' li yıllardan beri çalışmalar yapılmaktadır.

Plazma spreyleme ile elde edilen YSZ seramik tabaka, kaplama yönteminin karakteristiğine bağlı olarak değişen miktarlarda porozite içermektedir. Kaplama içerisindeki porozite oluşumu, kısmen yada tamamen ergimemiş partiküllere, yetersiz seviyede partikül akışına, altlık malzemeye çarpma sırasında ergimmiş partiküllerin fragmantasyonuna, spreya açısına bağlı oluşan gölgeleme efektine ve sıkışan gazların varlığına bağlı olarak gerçekleşmektedir. TBK' larda porozitelerin varlığı, oluşan termal gerilmeleri gidermesi ve termal iletkenliği düşürmesi sebebi ile seramik tabaka içerisinde arzu edilmektedir. Fakat maruz kalınan korozyif ve oksitleyici ortamda yüzeye açık olan bu porozitelerin varlığı korozyif partiküllerin ve oksijenin penetrasyonunu kolaylaştırmaktadır. Bu durumda kaplama içindeki porozitelerin varlığının korunması (termal iletkenlik değerinin korunması açısından) fakat yüzeyden bir tabaka halinde yoğunlaşma sağlayarak bu tabakada bulunan ve yüzeye açık porozitelerin giderilmesi optimum faydayı sağlayacak gerçekçi bir çözüm olarak düşünülmektedir.

Bu amaç doğrultusunda literatürde YSZ seramik tabakanın içinde ve yüzeye açık olarak bulunan porların kapatılması (surface sealing) adına birçok yüzey modifikasyon yöntemi denenmiştir.

Çalışmanın bu bölümünde tarihsel gelişim süreci boyunca uygulanan organik, inorganik ve metal kapaticılar (sealant) ile emdirme (impregnation), sol-jel, sıcak izostatik pres (HIP), CVD ile ince film (10-30 μ) kaplama ve lazer uygulaması gibi yüzey kapatma yöntemlerinden ve bu alanlarda gerçekleştirilen çalışmalardan bahsedilecektir.

3.1 Organik, İnorganik ve Metal Emdirme Yöntemleri

Emdirme teknikleri; (i) atmosferik basınç altında (ii) düşük basınç altında (iii) yüksek basınç altında (iv) ilk üç yöntemin kombinasyonu olmak üzere 4 farklı kategoride uygulanmaktadır ve kaplanacak malzemenin boyutu, arzu edilen penetrasyon derinliği ile kaplanan malzemenin uygulama alanına bağlı olarak seçilen kapatıcıya (sealant) göre belirlenmektedir. Düşük basınç altında uygulama küçük boyutlu parçalarda tercih edilirken, yüksek basınçlı uygulama kapatıcının yüzeyi yeterince ıslatmadığı yani temas açısının 90^0 ' nin üzerinde olduğu durumlarda tercih edilmektedir. Genel olarak kullanılan yöntem olan atmosferik basınç altında emdirme ise büyük parçalar için ekonomik olarak uygulanabilmektedir.

Kontaminasyonu engellemek açısından emdirme işlemi kaplama gerçekleştikten hemen sonra ılık olarak yapılmalıdır. Fakat bu durum pek de pratik olmadığından kaplamanın soğumasına izin verildikten sonra da gerçekleştirilmektedir. Kaplamaya nihai yüzey işlemi uygulanması gerekiyor ise bu işlem emdirme uygulamasından önce yapılmalıdır aksi takdirde kapatılan yüzey tabakasının uzaklaştırılması yada yeni yüzeye açık porların oluşması söz konusu olabilmektedir.

Emdirme işleminde genel olarak hedef elde edilebildiği kadar yüksek bir penetrasyon derinliği sağlamak olsa da TBK gibi uygulamalarda kaplama içi poroziteyi azaltmadan yüzeye açık porları gidermek için yüzeyden bir tabakanın yoğunlaştırılması hedeflenmektedir. TBK gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında kapatıcı olarak inorganik bir kapatıcı kullanılmaktadır. Alüminyum fosfatın ($AlPO_4$) yanı sıra sodyum ve etil silikatlar, çeşitli sol-jel tipi çözeltiler de kullanılmaktadır.

İnorganik kapatıcılar ergimiş tuzların ve agresif gazların yol açtığı hasarları engellemede fayda sağlasa da ilaveten mukavemet ve aşınma direncide de artış sağlamaktadır. Çoğu yanma reaksiyonunda kaplama, içine kolaylıkla penetre eden korozif gazlar ve partiküllere maruz kalmaktadır. Bu penetrasyon yolunu fiziksel olarak kapamanın yanında korozif partiküller ile reaksiyona girecek bir malzeme ile kapatma gerçekleştirilerek korozif partiküllerin daha fazla ilerlemesi engellenebilmektedir [61].

Alüminyum fosfat, refrakter birleştirici olarak uzun zamandır başarı ile uygulanmaktadır. Uygun formülasyon ile birlikte özellikle seramik kaplamalar için kapaticı olarak da kullanılabilir. Fosfatın formülasyonuna ve reaksiyona dahil olduğu için uygulanacak olan kaplama malzemesine bağlı olarak uygulama sıcaklığı 180-400 °C arasında değişmektedir [61]. E. Leivo ve ark. yaptıkları çalışmada [62], Al₂O₃ ve Cr₂O₃ plazma spreyleme ile elde edilmiş seramik kaplamalara alüminyum fosfat kapaticı uygulayarak seramik tabakada poroziteleri gidermiş ve yoğunlaşma sağlamışlardır. Ayrıca kaplamaların aşınma ve korozyon dirençlerinde de artış kaydedilmiştir.

Kalın TBK üzerine yapılan çalışmalarda [63] da S. Ahmaniemi ve ark. ağ. %8 yitriya ile stabilize edilmiş zirkonya üzerine alüminyum fosfat ile emdirme işlemi sonucunda kaplamada yoğunlaşma ve aşınma direncinde artış kaydetmişlerdir.

Emdirme üzerine yapılan diğer bir çalışmada [64] A. Ohmori ve ark. sıvı Mn penetrasyonu ile YSZ katmanındaki porozite ve çatlakları doldurarak yoğunluğu arttırmayı hedeflemiştir. 1300 °C'de vakum ortamında gerçekleştirilen sıvı mangan penetrasyonu ile porozitelerin kapatılmasında başarı sağlandığı, kaplama yoğunluğunda artış ile beraber mekanik özelliklerde gelişme sağlandığı ifade edilmiştir.

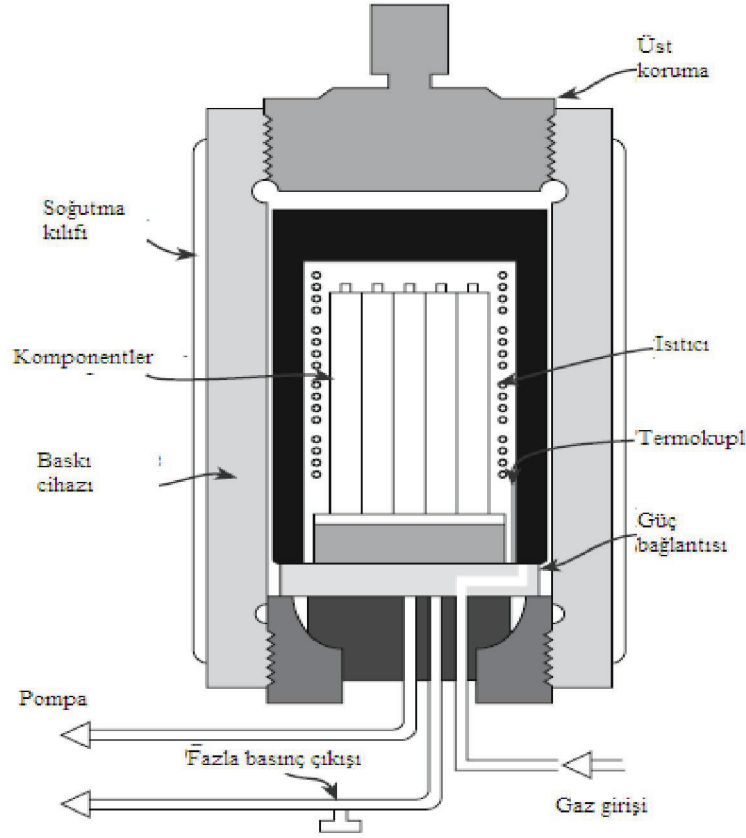
Sol-jel ile yapılan uygulamalar stabil bir solüsyon oluşturulması ve hidrolize edilerek jele dönüştürülmesi ve uygulama sıcaklıklarda oksite kalsine edilmesini içermektedir. Kullanılana solüsyon, jel yapısına dönüşebilen alkoksitlerden, nitratlarda ve hidroksitlerden oluşabilmektedir [61].

Ağ. %8 yitriya ile stabilize zirkonya üzerine sol-jel yöntemi ile emdirme gerçekleştirmek üzerine yapılan başka çalışmalar [65-67] da bulunmaktadır.

3.2 Sıcak İzostatik Pres (HIP)

Seramik malzemelerde porozitelerin kapatılması ve yoğunluk artışı sağlamak için kullanılan sıcak izostatik presleme, malzemeye sıcaklık ve basıncın bir arada uygulandığı yöntemdir. Şekil 3.1' de şematik olarak gösterilen cihaz da sıkıştırılacak malzemeler yüksek basınç uygulayan bir cihaz içerisinde bulunan fırına yerleştirilirler. Yöntemde ulaşılan sıcaklıklar 2000 °C' ye kadar çıkabilirken

uygulanan basınç aralığı ise 30-100 MPa aralığındadır. Basınç uygulaması için yöntemde gaz kullanılmaktadır ve bu gaz genellikle Ar olmaktadır [68].



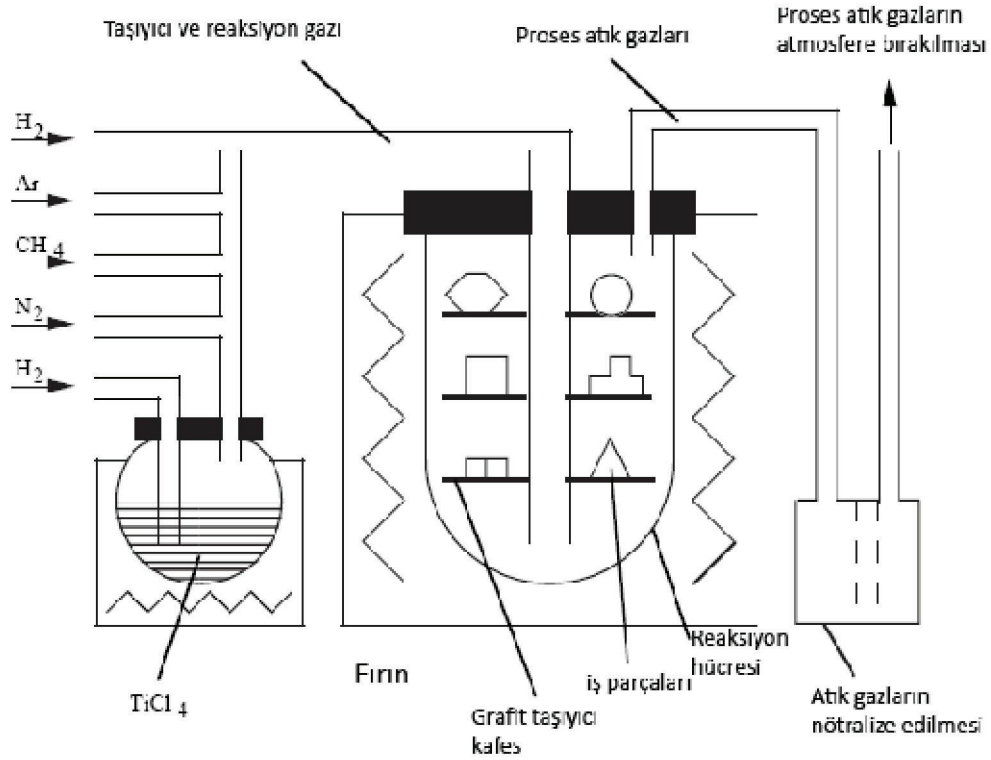
Şekil 3.1: Sıcak izostatik presleme (HIP) cihazı [68].

Sıcak izostatik presleme teknolojisi yüksek sıcaklık ve basıncın bir arada uygulanması ile seramik malzemelerde porozite giderme ve yoğunluk artışı sağlama açısından büyük başarı sağlamaktadır. Buradan yola çıkarak K. A. Khor ve Y. W. Gu gerçekleştirdikleri çalışmada [69] ağ. %8 yitriya ile stabilize zirkonya üzerine 1000-1200 °C sıcaklıklarda 180 MPa basınçta 1 saat boyunca HIP uygulaması. Elde edilen sonuçlar ışığında porozite içeriğinde %2,5 değerinde bir azalma ve %40 civarında bir sertlik artışı kaydedilirken, termal difüzyon ve termal iletkenlik değerlerinde ise artış tespit edilmiştir.

YSZ üzerine sıcak izostatik presleme üzerine bir diğer çalışma [70] da Japonya' da H.Kuribayashi ve ark. tarafından gerçekleştirilmiştir.

3.3 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) ile Yüzey Filmi Oluşturma

Şekil 3.2’ de gösterilen kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, kapalı bir kap içerisinde ısıtılmış altlık malzemesinin taşıyıcı bir gazın kimyasal reaksiyonu sonucu oluşan katı bir tabaka ile kaplanması işlemidir. Yöntem, temelde buhar fazından ve basıncı arzu edilen değerlere ayarlanmış bir ortamda kimyasal reaksiyonlarla katı, film şeklinde kaplama malzemesi üretilmesine dayanmaktadır [71].



Şekil 3.2: CVD kaplama reaktörünün şematik gösterimi [71].

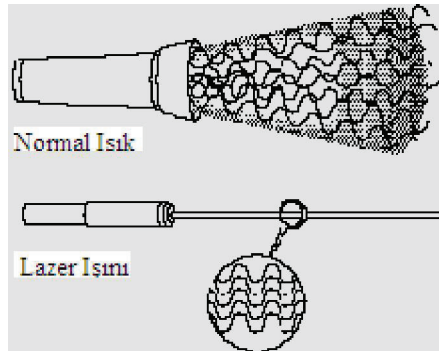
Mantyla ve ark. yaptıkları çalışmada [72], plazma spreyleme ile elde edilen Al₂O₃ seramik kaplama üzerine, CVD yöntemi ile 1000 °C’ de AlCl₃-CO₂-H₂ karışımından koruyu ilave bir tabaka uygulanmıştır. Kalınlığı 10-20 µm arasında değişen α-Al₂O₃ tabakası ile birlikte kaplamada bulunan yüzeye açık porozitelerin kapatıldığı ve yoğunluğun arttığı tespit edilmiştir.

R. Rajendran ve ark. yaptığı çalışmada [73] ağı. %8 yitriya ile stabilize zirkonya üzerine CVD yöntemi ile 10 µm kalınlığında uyguladığı koruyucu tabakanın yüzeye

açık porların ve çatlakları kapadığını ve uygulanan tabakanın YSZ yüzeyine de bir miktar penetre ederek tabaka içindeki porları da doldurduğunu tespit etmiştir.

3.4 Lazer ile Yüzey Modifikasyonu

Lazer (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), doğadaki her şeyden daha yoğun ve konsantre olarak bulunan eşsiz bir ışık çeşididir. Lazer ışını günlük yaşantımızda kullandığımız beyaz ışıktan (günüşiği, ampul veya fener) pek çok açıdan farklılık göstermektedir. Lazer dışındaki, diğer kaynaklardan çıkan ışık saçılarak ilerlediği için çıktığı kaynaktan uzaklaştıkça çok düşük bir miktarı hedeflenen noktaya ulaşmaktadır. Yoğun kırılmamış bir ışın olarak lazer, kaynağından çıkıp hedefe doğru giderken dağılma sergilemez. Beyaz ışık renkli ışık dalgalarının bir karışımı iken, lazer ışını monokromatiktir ve tek bir dalga boyunda spesifik bir renge sahiptir. Bir birine takviye sağlamak suretiyle aynı dalga boyu ile paralel olarak ilerleyen lazer ışını 0,001 inçlik bir çaptan daha azına bile odaklanabilmektedir. Lazer ışını kararlı ve kontrollü olarak, sürekli (continious) veya atışlar halinde (pulse) kullanılabilir [74]. Keşfedildiği zamandan itibaren gelişim içerisinde olan lazer, tıp ta cerrahi operasyonlarda, kaynak amacıyla, sert cisimlerin kesilmesinde, mikro boyutta elektronik parçaların kaynağında, kesme işlemlerinde olmak üzere farklı şekillerde uygulama alanı bulmaktadır.



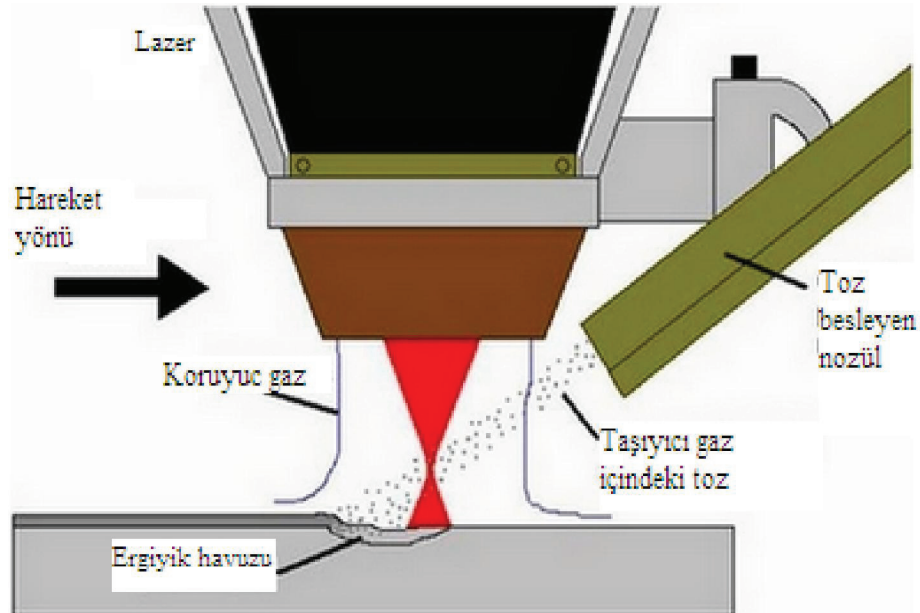
Şekil 3.3: Lazer ışını ve normal ışığın şematik gösterimi [74].

Lazer teknolojisi sahip olduğu özellikler sebebi ile TBK' ların tarihsel gelişim sürecinin bir parçası haline gelmiştir. Yapılan çalışmalarda lazerin farklı şekilde uygulamaları ile TBK' lar modifiye edilerek, servis ömürlerini geliştirmek hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda TBK modifikasyonu üzerine lazer içeren çalışmalar üç farklı şekilde uygulama alanı bulmaktadır; lazer kaplama (laser

cladding), eş zamanlı lazer ergitme (in-situ laser remelting) ve lazer uygulaması (laser glazing/treatment).

3.4.1 Lazer kaplama (Laser Cladding)

Şematik olarak Şekil 3.4' te gösterilen lazer kaplama, kaplanmak istenen alaşımı altlık malzemesine lazer ışını yardımı ile ergiterek uygulayan bir ergitme prosesidir. Kaplama malzemesi lazer-altlık etkileşim alanına iki şekilde beslenebilmektedir; ya preoses sırasında yada prosten önce. Proses sırasında nominal alaşım kompozisyonunda kaplama (clad) oluşturmak için altlık malzemesinde çok az bir miktarda ergime meydana gelmektedir. Arzu edilen özelliklere bağlı alaşım kompozisyonu seçerek, aşınma, erozyon, oksidasyon ve korozyon dirençlerinde artış sağlayacak uygulamalar yapılabilmektedir. Ergiyik haldeki kaplama altlık malzemesi ile güçlü metalurjik bir bağ oluşturarak hızlı bir şekilde katılaşmaktadır. Kullanılacak olan lazerin seçimi, kaplanacak olan yüzey alanına, kaplama kalınlığına ve kaplanacak parçanın karmaşıklığına bağlıdır. CO₂ lazer, düzgün bir geometriye sahip geniş parçalarda birkaç milimetreye varan kaplamalar elde etmekte kullanılırken, Nd-YAG lazer ise 1 milimetreden az kalınlıklara sahip kaplamaların, üç boyutlu kompleks parçalara uygulanmasında kullanılmaktadır [75].

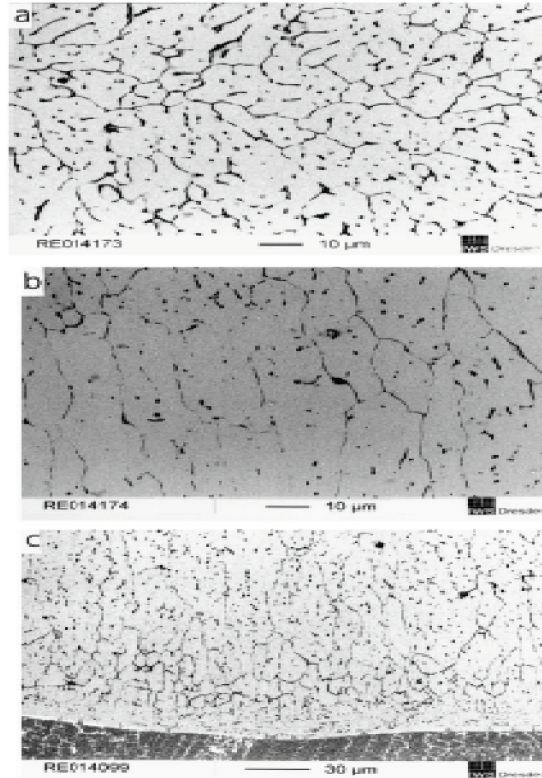


Şekil 3.4: Lazer kaplama işlemi [76].

Lazer kaplama işleminde genel olarak hedeflenen minimum alaşım ilavesi ve distorsiyon ile maksimum kaplama hızı ve kuvvetli bir bağlanma elde ederek arzu edilen servis özelliklerinin sağlanmasıdır [75].

TBK' lar üzerine lazer kaplama uygulaması üzerine denemeler ilk olarak 1980' li yılların sonlarında gerçekleştirilmiştir. Vandelaar ve ark. yaptıkları çalışmada [78]. Çatlak içermeyen bir mikroyapıya ve camsı görünümlü düzgün yüzeye sahip kaplamalar elde etmişlerdir. Fakat kaplama kalınlıkları 15 μm ile sınırlı kalmıştır. Daha kalın kaplamaların elde edilememesine gerekçe olarak, oluşan çatlakların kaplamanın altlık yüzeyden kopmasına yol açması olduğunu ifade etmişlerdir.

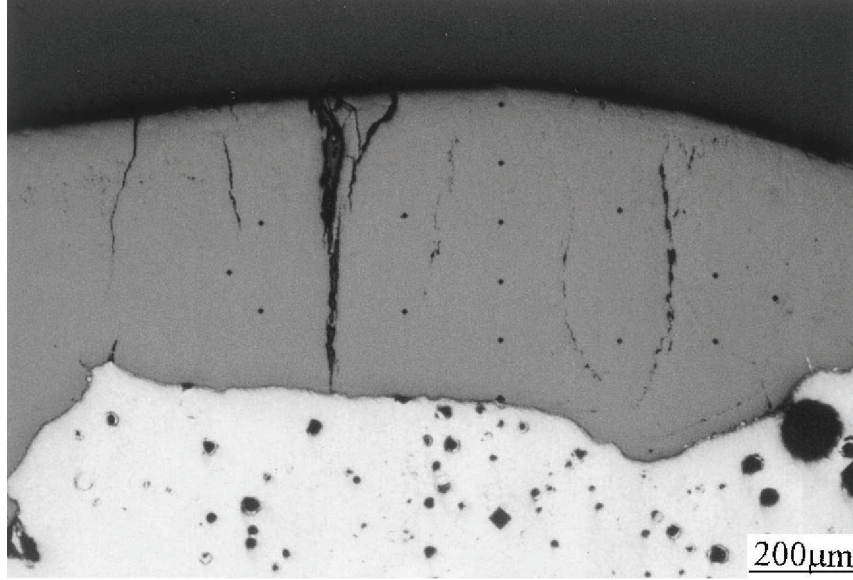
2000'li yılların başlarında Ouyang ve ark. yaptıkları iki çalışmanın ilkinde [77] NiCoCrAlY bağ tabakası üzerine ağırlık %7 YSZ tozlarını lazer kaplama ile uygulayarak 3 mm kalınlıklara ulaşabilen, yer yer yüzeye dik az miktarda kontrollü çatlaklar içeren ve Şekil 3.5' de gösterilen nihai mikroyapıya sahip kaplamalar elde etmişlerdir.



Şekil 3.5: Lazer kaplama ile MCrAlY üzerine uygulanmış ağırlık %7 YSZ kaplama

a) yüzeyde eşeksenli taneler b&c) orta ve alt kısımda oluşan kolonsal yapı [78]

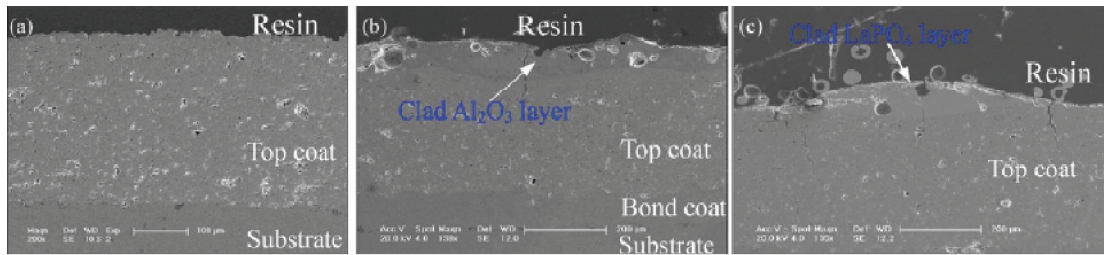
Gerçekleştirdikleri diğer çalışmada [79] ise, lazer kaplama tekniği ile Al esaslı altlık malzemelerin üzerine %2,5 TiO₂ ilave edilmiş ve edilmemiş halde ağırlık %7 YSZ uygulamışlardır. Kalınlığı 1 mm'ye kadar olan kaplamalara ait mikroyapı Şekil 3.6' da verilmiştir.



Şekil 3.6: Lazer kaplama ile Al altlık malzemesi üzerine %2,5 TiO₂ ilave edilmiş ağırlık %7 YSZ [79]

Çalışmada TiO₂ ilavesi ile birlikte kaplama içerisinde kontrollü çatlakların bulunduğu, üst bölgelerde eşeksenli, alt bölgelerde kolonsal tanelerin bulunduğu ve yapıda da metastabil tetragonal fazın bozunmadan kararlılığını koruduğu ifade edilmiştir.

X.H. Zong ve ark.'nın yaptığı çalışmada [80] ise plazma spreyleneşmiş ağırlık %8 YSZ üzerine Al₂O₃ ve LaPO₄ tabakalarının lazer kaplama ile uygulandığı iki ayrı sistemin sıcak korozyon davranışları incelenmiştir. Elde edilen kaplamalara ait mikroyapılar Şekil 3.7' de verilmiştir.

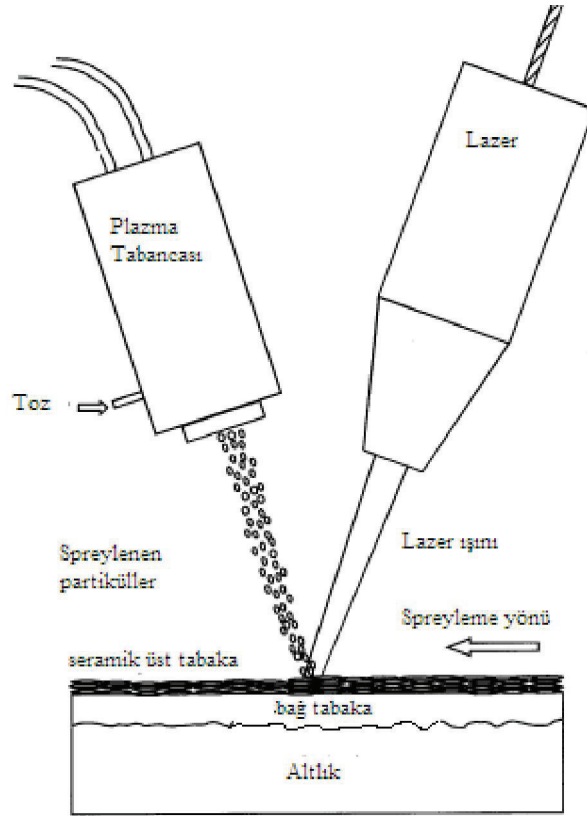


Şekil 3.7: a) TBK b) lazer kaplanmış Al₂O₃ c) lazer kaplanmış LaPO₄ [80].

Çalışmada lazer kaplama ile elde edilen nihai sistemlerin sadece TBK sistemini göre daha yüksek korozyon direnci sağladığı, Al_2O_3 kaplamanın ise $LaPO_4$ kaplamaya göre daha iyi bir korozyon direnci ortaya koyduğu ifade edilmiştir. Ayrıca sistemde oluşturulan segmente çatlakların termal şok direncini arttıracığı da ifade edilmiştir.

3.4.2 Eşzamanlı lazer ertitme (In-situ Laser Remelting)

Lazer ile YSZ üzerine yapılan çalışmalarda lazer kaplama ve lazer uygulama tekniklerinde amaç tamamen yoğun bir üst tabakaya sahip, porlu bir mikroyapı elde etmektir. Şekil 3.8’ de şematik olarak gösterilen eş zamanlı lazer ertitme prosesinde ise farklı olarak lazer plazma spreyleme işlemi ile birlikte uygulanarak, daha homojen, yoğun ve düşük poroziteye sahip bir mikroyapı elde edilmektedir.

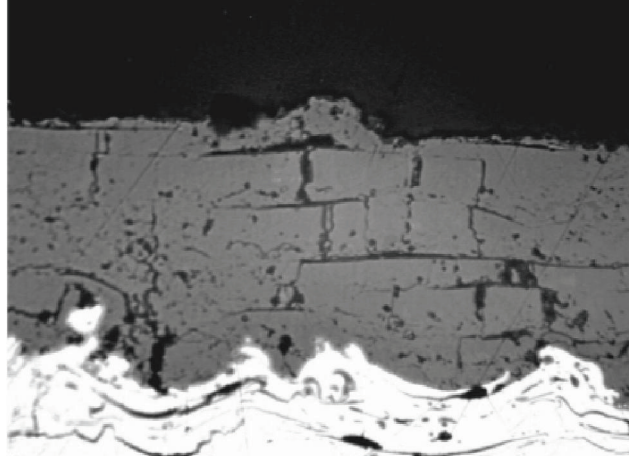


Şekil 3.8: Eş zamanlı lazer ertitme prosesinin şematik gösterimi [81].

Eş zamanlı lazer uygulamasını üzerine çalışmalar yapan Guy antou ve ark çalışmalarında [82, 83], prosesin temel amacının lazer ile plazma spreyleme prosesinin birlikte uygulanarak porozite-çatlak oluşumlarını kontrol etmek sureti ile mikroyapıyı modifiye etmek olarak ifade etmiştir. Eş zamanlı lazer uygulamasının avantajlarını; plazma spreylemede oluşan lamelli yapıdan kolonsal yapıya geçiş,

kaplama içindeki porozite oluşumunu modifiye etmek, oksidasyon ve korozyonu engellemek amacı ile TBK geçirgenliğini azaltmak, porozitelerin sinterlenme oranını azaltarak termal çevrim sırasında maksimum mekanik özellikleri sağlamak, kaplama uyumluluğunu arttırarak termal şok direncini arttırmak olarak ifade etmiştir [84].

2003 tarihli araştırmalarında [83] G. Antou ve ark. lazer parametrelerinin YSZ mikroyapısına etkilerini ve önemini incelemiştir. Şekil 3.9’ da görülen mikroyapıya sahip kaplamalarda lazer prosesi ile lamelli plazma spreysel yapıdan, EB-PVD ‘ deki gibi kolonsal bir mikroyapıya geçildiği tespit edilmiş olup bu durumda muhtemelen deformasyon toleransını arttırarak daha yüksek termal çevrim sergileyeceği beklentisi ifade edilmiştir. Çalışmada 1,7-1,9 J/mm² enerji yoğunluğuna sahip lazer uygulamalarında minimum porozite içeriği ve minimum geçirgenlik sağladığını ifade etmişlerdir. Fakat hızlı katılaşmaya bağlı oluşan çatlak ve delaminasyonların varlığına değinilerek eş zamanlı lazer ergitme prosesinde oluşan hızlı soğuma kaynaklı gerilmelerin düşürülmesi için parametrelerin optimize edilmesi ihtiyacı ifade edilmiştir.



Şekil 3.9: Eş zamanlı lazer ergitme ile elde edilen ağ.%8 YSZ mikroyapısı [83].

2005 tarihli çalışmalarında [82] ise elde edilen kaplamalar oda sıcaklığından 1100 °C’ye çıkarılarak termofiziksel özellikler incelenmiştir. 1100 °C’deki termal iletkenlik değerlerinde elde edilen %15’lik azalmanın yapıda oluşan yüzeye paralel çatlakların varlığı ile ilişkili olduğu ifade edilmiştir.

S. Chwa [81] ve J. Ouyang [85] da yaptıkları çalışmalarda benzer tespitlerde bulunarak G.Antou ve ark. ile paralel sonuçlar elde etmişlerdir.

3.4.3 Lazer uygulaması (Laser Treatment/Glazing)

APS ile elde edilen YSZ kaplamalar üzerine lazer uygulaması TBK'ların oksidasyon/korozyon direnci, aşınma direnci, sertlik gibi özelliklerinde önemli gelişmeler kaydetmesi sebebi TBK'ların yüzey modifikasyonunda umut verici bir yöntem olarak ön plana çıkmaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda [86-102] ortaya konan ve lazer uygulamasının karakteristik özellikleri olarak nitelendirilebilecek aşağıda sıralanan değişiklikler meydana gelmektedir.

- Yüzeyden bir katmanın tekrar ergiyerek ve hızlı bir şekilde katılaşmaktadır.
- Ergime-katılma ile birlikte hem tabaka içinde hem de yüzeye açık olarak bulunan porozitelerin kapanması sonucu yoğunluk artışı meydana gelmektedir.
- Düzgün katılma ve yüzeye açık porozitelerin giderilmesi ile birlikte çok düşük pürüzlülük değerlerine sahip bir yüzey elde edilmektedir.
- Meydana gelen katılma sonucunda oluşan yeni tabakada termal spreycaplamaların karakteristik özelliği olan lamelli yapı yerini kolonsal yapıya bırakmaktadır.
- Meydana gelen hacim büzülmesi ve termal gerilmeler, yüzeyde ağ şeklinde gözükken, yüzeye dik ilerleyen ve termal şok direncini arttıran çatlak oluşumuna sebebiyet vermektedir.
- Yüzeyin taranması şeklinde gerçekleştirilen lazer uygulamasında tarama kademelerinin üst üste binmesi (overlapping) ve bu soruna bağlı olarak lokalize olmuş gerilmelerin sebep olduğu makro çatlaklar.

Literatürde lazer uygulanmış YSZ kaplamalar üzerinde yapılan çalışmalarda kaplamalar aşınma, oksidasyon ve korozyon direnci, mikroyapısal değişimler, faz kararlılığı ve lazer parametrelerinin bunlara etkileri gibi pek çok açıdan incelenmiştir.

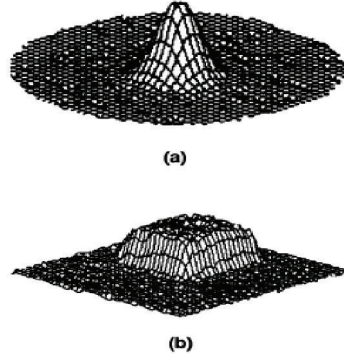
Lazer uygulaması üzerine yapılan ilk çalışmalardan olan H. Tsai ve P. Tsai yaptığı çalışmada [95], lazer uygulamasında artan lazer gücü ile ergimiş tabaka derinliğinin arttığını ortaya koyarak lazer uygulaması sonucu tabaka yoğunluğunun arttığını, yüzey pürüzlülüğünün düşürüldüğünü ifade etmiştir. Bununla beraber oluşan üst üste binme sorununa değinerek artan lazer tarama hızı ile birlikte arttığını ifade etmişlerdir.

Yine aynı yıllarda yapılan bir diğer çalışma da [98] Y.Fu ve ark. lazer uygulanmış numunelerin aşınma davranışlarını incelemiştir. Porozite içeriğinin ve yüzey pürüzlülüğünün ortaya konduğu çalışmada lazer uygulanan numunelerin daha yüksek bir aşınma direnci ortaya koyduğu ifade edilmiştir. Sadece kaplanmış (as-sprayed) numunelerde aşınma mekanizması yüzeyden tabakalar halinde kopma (spallation) şeklinde gerçekleşirken, lazer uygulanmış numunelerde ise aşınmanın pullanma (ploughing) ve abrasif aşınma ile meydana geldiği ortaya konmuştur.

Lazer uygulaması sonrasında kaplamaların oksidasyon davranışlarını inceleyen ilk çalışmalardan olan araştırmada [101] C.Chen ve ark. genel olarak gerçekleştirilen lazer uygulamasına farklı bir yaklaşım getirerek, iki kademeli lazer uygulaması gerçekleştirmiştir. Bir anlamda lazer uygulaması ile lazer kaplama işleminin kademeli olarak uygulanması olarak ifade edilebilecek çalışma da, YSZ kaplama üzerine taramalı şekilde lazer uygulaması sonrasında ikinci kademedeki vakum ortamında YSZ tozları lazer ile kaplanarak ilk kademedeki oluşan çatlakların kapatılması hedeflenmiştir. Elde edilen sadece kaplanmış, lazer uygulanmış ve lazer uygulanarak sonrasında lazer ile kaplanmış numunelerin oksidasyon davranışları incelendiğinde, lazer uygulanan numunelerin sadece kaplanmış olan numuneye göre daha yüksek bir oksidasyon direnci sergilediği ifade edilirken en yüksek oksidasyon direncini iki kademe de lazer uygulanan kaplamanın sergilediği ortaya konmuştur. Bu durumun ilk kademedeki oluşan çatlakların bir kısmının kapatılması ile ilişkili olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca çalışmada YSZ kaplamalara ön ısıtma uygulanması ile daha düşük çatlak oluşumu meydana geldiği ifade edilmiştir. Bu durum termal gradyente bağlı olarak daha düşük oranda meydana gelen gerilmeler ile ilişkilendirilmiştir. Ön ısıtma ile ilgili bu tespit daha sonraki yıllarda K. Kobylansa tarafından yapılan çalışmada [99] da desteklenmiştir. Oksidasyon direnci üzerine yapılan bir başka çalışmada [86] ise J. Park ve ark. gerçekleştirdikleri oksidasyon testleri sonucunda, TGO tabakalarının kalınlıkları üzerinden lazer uygulanan numuneler ile sadece kaplanmış numunelerin oksidasyon dirençlerini yorumlayarak, lazer uygulamasının oksidasyon direncini arttırdığını ifade etmiştir.

Lazer uygulaması üzerinde yapılan diğer bir farklı çalışmada [92] ise S. Chwa ve A. Ohmori YSZ kaplamanın yüzey pürüzlülüğünün lazer uygulamasına etkilerini incelemiştir. Çalışmada ayrıca lazer düzeneğine kaleydoskop (iki çift ayna) isimli bir

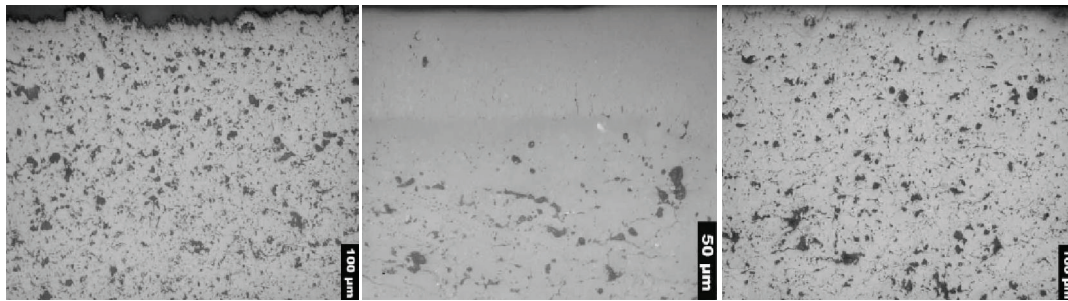
aparat eklenerek lazer ışının Şekil 3.10' da gösterilen formu alması sağlanarak daha homojen bir enerji iletimi sağlandığı ifade edilmiştir.



Şekil 3.10: a) normal lazer ışını b) kaleydoskop ile elde edilen lazer ışını [92]

Çalışmada sadece kaplanmış ve kaplama sonrasında yüzeyi parlatılmış numuneler üzerine lazer uygulanmıştır. Numuneler ait yüzey pürüzlülük değerleri sırası ile Ra: 4,7 μm ve Ra:0,27 μm olarak verilmiştir. Numunelere aynı güçlerde lazer uygulanması sonrasında yüzeyi parlatılan numune de, sadece kaplanmış numunede meydana gelen ergime derinliğinin yarısı kadar bir değer elde edildiği, bununla beraber çok daha az çatlak oluşumu gözlemlendiği belirtilmiştir. Bu duruma gerekçenin ise yüzey pürüzlülüğü yüksek olan numunenin lazer ışını daha fazla absorblamasına rağmen kontrolsüz saçılmalar sonucu ortaya çıkan homojen olmayan ergimenin olduğu ifade edilmiştir.

S. Ahmaniemi ve ark. yaptıkları çalışmada [93] YSZ üzerine lazer uygulaması ile alüminyum fosfat emdirme tekniklerini elde edilen mikro yapılar ve sahip oldukları porozite içerikleri açısından karşılaştırılmıştır. Şekil 3.11'de çalışmada elde edilen sadece kaplanmış, AlPO_4 emdirilmiş ve lazer uygulanmış numuneler verilmiştir.



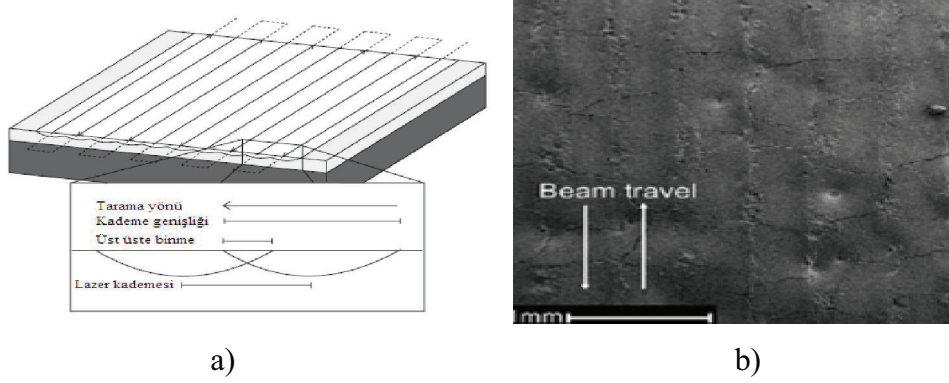
a) Sadece kaplanmış b) lazer uygulanmış c) AlPO_4 emdirilmiş

Şekil 3.11: YSZ ile birlikte lazer uygulanmış ve AlPO_4 emdirilmiş kaplamalar [93].

Çalışmada görüntü analizi ile yapılan ölçümlerde sadece kaplanmış numune de porozite içeriği %20,7 olarak belirlenirken, $AlPO_4$ emdirilmiş numunede %12,6, lazer uygulanmış numunede ise %2,8 olarak tespit edilmiştir. Yapılan sertlik ölçümlerinde de porozite ölçümü ile örtüşen sonuçlar alındığı, azalan porozite miktarı ile sertlik değerlerinin arttığı ifade edilmiştir. Lazer uygulanan numunelerde meydana gelen sertlik artışı ilgili çalışmada [88] M. Morks ve ark. da paralel sonuçlar elde etmiştir. S. Ahmaniemi ve ark. gerçekleştirdiği bir başka çalışmada [94] ise aynı yöntemlerin uygulanması sonucunda (Lazer ve $AlPO_4$ emdirme) aşınma ve erozyon dirençleri incelenmiş olup bu özelliklerde sadece kaplanmış olan numunelere göre önemli artışlar kaydedildiği ifade edilmiştir.

Lazer uygulanmış numunelerin korozyon davranışları üzerine yapılan çalışmalardan P. Tsai ve C. Hsu yaptıkları çalışmada [102] lazer uygulanmış numunelerin V_2O_5 ergimiş tuzlarının bulunduğu korozyon ortamında sadece kaplanmış numunelerden dört kat daha uzun süre hasar görmeden bulunduğu ifade edilirken, M. Pinto ve ark. da yaptıkları çalışmada [96] lazer uygulamasının korozyon direncini arttırdığını ortaya koymuştur. Bununla beraber C. Batista ve ark. ise yaptıkları çalışmada [87], lazer uygulanmış numunelerin V_2O_5 ve Na_2SO_4 ergimiş tuzlarının bulunduğu ortamda, korozyon dirençlerinde sadece kaplanmış numunelere göre kayda değer bir gelişmenin olmadığını, sadece %10 oranında daha düşük bir destabilizasyon ortaya koyduğunu ifade etmiştir.

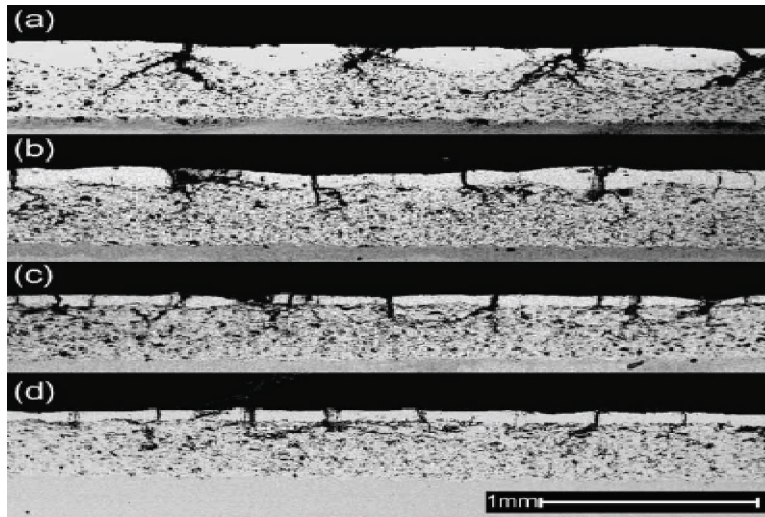
TBK üzerine lazer uygulaması ile ilgili yapılan çalışmalarda ortaya konan tüm pozitif gelişmelerin yanında hemen tüm çalışmalarda ortaya çıkan problem yüzeyden derinlemesine ilerleyen, kontrol dışı oluşan makro boyutlu çatlaklardır. Yaptıkları çalışmalarda [83, 87, 89, 90, 91, 95, 97] araştırmacılar bu kontrolsüz ve makro boyuttaki çatlakların, tarama şeklinde gerçekleştirilen lazer uygulaması sırasında her bir tarama kademesinin yanındaki tarama kademesi ile üst üste binmesi sonucunda oluşan tekrar eden hacim büzülmesi ve hızlı soğuma sebebi ile oluştuğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 3.12 : a) lazer tarama işleminin şematik gösterimi b) lazer taraması sonrası yüzey görünümü [89].

Şekil 3.12’ de tarama kademelerinin şematik gösterimi ve lazer ile tarama işlemi sonrasında elde edilen yüzey görüntüsü görülmektedir.

Lazer uygulanmış numunelerin kesit görüntüleri ile Batista ve ark. yaptığı çalışmada [89] net olarak ortaya konan bu çatlaklar varlığı ile kaplamaların termal şok dirençlerini arttırdığı ifade edilse de miktar, derinlik ve genişliğinin artması oksidasyon ve korozyon prosesleri sırasında oksijen ve ergimiş tuzlar için penetrasyonu kolaylaştıran olumsuz faktörler olarak düşünülmektedir.



| Numune | Tarama Hızı mm/dk | Tarama Kademesi mm | Üst üste binme mm | Enerji Yoğunluğu (J/mm ³) |
|--------|----------------------|-----------------------|----------------------|--|
| LG5 a | 5000 | 1 | 0.21 | 14.0 |
| LG7 b | 7000 | 0.7 | 0.40 | 10.0 |
| LG10 c | 10,000 | 0.5 | 0.56 | 7.0 |
| LG12 d | 12,000 | 0.4 | 0.61 | 5.8 |

Şekil 3.13: Tarama şeklinde lazer uygulaması sonrası farklı lazer parametreleri ile çatlak oluşumu [89].

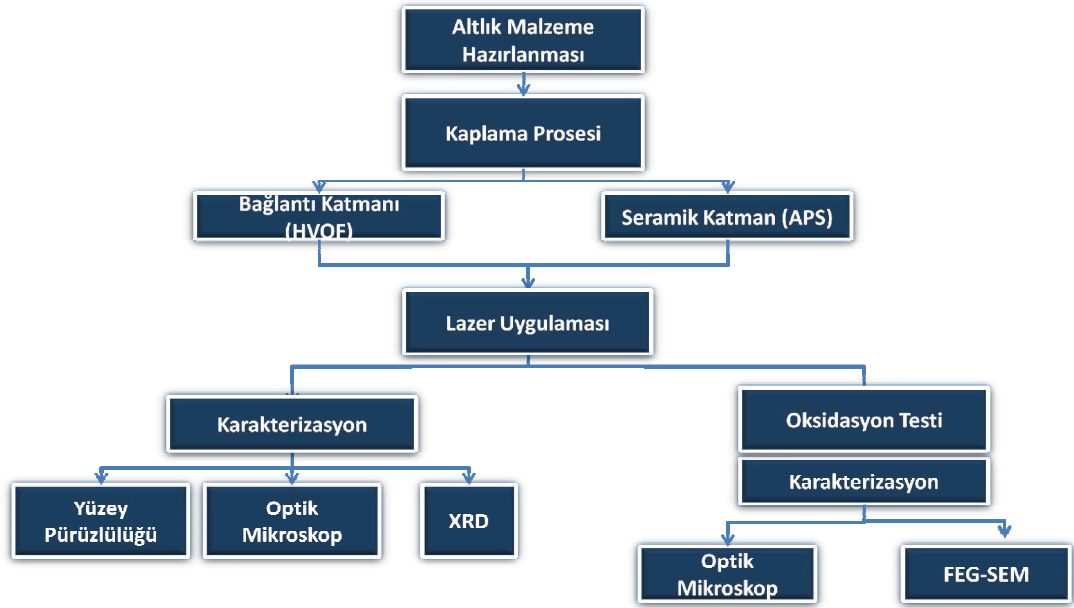
Literatürde yapılan çalışmalarda plazma sprey ile elde edilen TBK' ların oksidasyon direncini arttırmak amacı ile gerçekleştirilen lazer uygulaması umut vaat eden sonuçlar vermiştir. Lazer uygulaması ile amaçlanan yüzey pürüzlülüğünde düşüş, yüzeye açık porozitelerin kapanması, kaplama içindeki birbirine bağlı porozitelerin giderilmesi ve YSZ katmanının yoğunlaştırılması farklı çalışmalarda başarı ile elde edilmiştir.

Çalışmalarda ortaya çıkan ortak sorun kademeli olarak gerçekleştirilen lazer taraması sonrasında oluşan termal gradyent ve kademelerin üst üste binmesi sonucu yüksek miktarda çatlak oluşumu olarak tespit edilmiştir.

Bu çalışmada, tek atış halinde lazer uygulaması ile termal bariyer kaplamaların oksidasyon direncini arttırmak suretiyle TGO kalınlıklarında azalma elde etmek ve yukarıda bahsedilen taramalı olarak lazer uygulaması gerçekleştiren çalışmalarda ortaya çıkan sorunların giderilmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda lazer uygulaması için lazer ışınının çapı, odak mesafesinin artırılması sureti ile, arttırılarak lazer uygulaması gerçekleştirilmiştir. Bu sayede seramik üst katmanda lazer sonrası minimum kalıntı gerilme oluşumu sağlanacağı ve çatlak oluşumunun minimize edileceği öngörülmüştür.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde çalışmada gerçekleştirilen deneylerin yapılışı, deney parametreleri ve karakterizasyon çalışmaları detaylı olarak verilecektir. Deneysel çalışma sürecinde gerçekleştirilen işlemlerin akış şeması Şekil 4.1’ de verilmiştir.



Şekil 4.1: İş akış şeması.

4.1. Numune Hazırlama

Yapılan çalışmada AISI 321 kodlu paslanmaz çelik (C – 0,08% , Fe – 68% , Cr – 18% , Ni – 11% , Mn – 2% , P – 0,045% , S – 0,03% , Si – 1% , Ti – 0,15%) numuneler altlık malzemesi olarak kullanılmak amacı ile Ø 16 mm x 2 mm boyutlarında, lazer ile kesilmiştir. Etanol ile yüzeyleri temizlendikten sonra, altlık malzemesinin yüzey pürüzlülüğünü artırarak kaplama sırasında mekanik bağlanmayı sağlamak amacı ile alümina tozları ile kumlanmıştır. Çizelge 4.1 de altlık malzemelerinin kumlama öncesi ve sonrasındaki pürüzlülük değerleri verilmiştir. Kumlama sonrasında basınçlı hava ile temizlenen numuneler kaplama prosesine hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 4.1: Kumlama öncesi ve sonrası altlık malzemeye ait yüzey pürüzlülük değerleri.

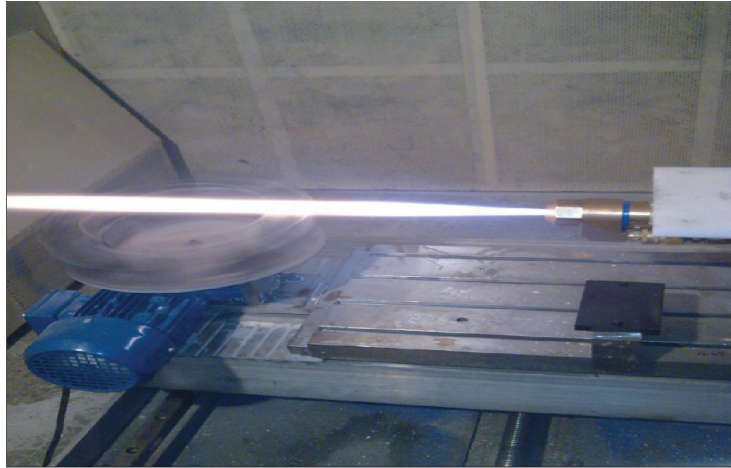
| | Kumlanmamış | Kumlanmış |
|----------------------|-------------|-----------|
| Ra (μm) | 0.4 | 1.3 |
| Rz (μm) | 4.2 | 9.6 |

Ra: ortalama çizgisi üzerinde kalan pürüzlülük değerlerinin aritmetik ortalaması

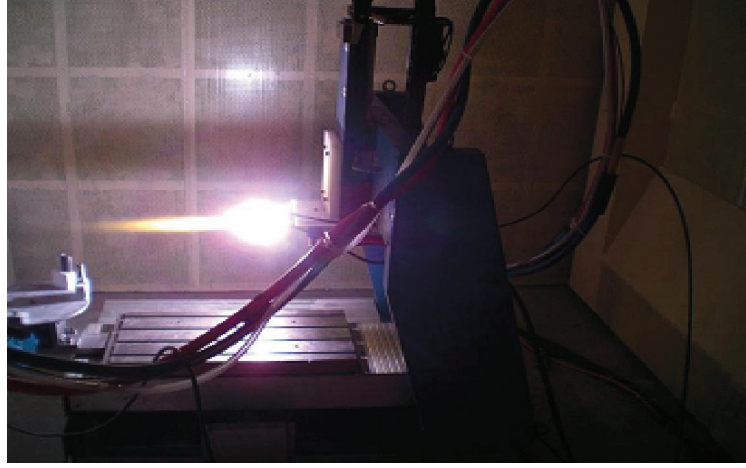
Rz: en yüksek 5 çıkıntı ve en düşük 5 girinti ortalamalarının farkı

4.2 Kaplama Prosesi

Kaplama prosesinin tamamı İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü' nde bulunan termal bariyer kaplama laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Kaplama prosesleri sırasında Sulzer Metco firmasından alınan, DJ-2700 tabancalı HVOF sistemi ve 9 MBM tabancalı APS sistemi kullanılmıştır. Kaplama işlemleri sırasında 3 eksenli CNC tezgahın düşey ekseninde hareket eden tabanca sayesinde döner tabla üzerindeki numuneler homojen bir şekilde kaplanabilmiştir. HVOF ve APS sistemleri ile kaplama işlemleri sırasında çekilmiş fotoğraflar sırası ile Şekil 4.2 ve 4.3 de verilmiştir.



Şekil 4.2: HVOF termal sprey işlemi.



Şekil 4.3: APS termal sprey işlemi.

Kumlanmış altlık malzemeleri kaplama prosesi için numune tutucuya yerleştirildikten sonra AMDRY 997 ticari kodlu (Sulzer Metco) Ni-23Co-20Cr-8,5Al-4Ta-0,5Y bileşimine MCrAlY bağlantı katmanı HVOF termal sprey sistemi ile kaplanmıştır. HVOF termal sprey kaplama parametreleri Çizelge 5.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.2: HVOF kaplama parametreleri.

| Oksijen | | Propan | | Hava | | Sprey Mesafesi (mm) | Besleme Hızı (gr/dk) | Paso |
|--------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|-------------------|---------------------|----------------------|------|
| Basınç (Bar) | Akış Hızı (lt/dk) | Basınç (Bar) | Akış Hızı (lt/dk) | Basınç (Bar) | Akış Hızı (lt/dk) | 250 | 75 | 12 |
| 10.3 | 152 | 6.2 | 72 | 7.2 | 399 | | | |

Bağlantı katmanının elde edilmesinden sonra multi kaplama sisteminde HVOF tabancası APS tabancası ile değiştirilmiş ve 204 B-NS (Sulzer Metco) ticari kodlu YSZ seramik üst katman APS sisteminde kaplanmıştır. APS kaplama parametreleri Çizelge 5.3 de verilmiştir.

Çizelge 4.3: APS kaplama parametreleri.

| Argon /Hidrojen | Amper (A) | Voltaj (V) | Sprey Mesafesi (mm) | Besleme Hızı (gr/dk) | Paso |
|-----------------|-----------|------------|---------------------|----------------------|------|
| 80/20 | 600 | 66 | 75 | 70 | 10 |

4.3 Lazer Uygulaması

Lazer uygulaması İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümünde bulunan maksimum gücü 3.5 kW olan sürekli CO₂ lazer ile gerçekleştirilmiştir.

Termal bariyer kaplanmış numunelere yapılan deneysel lazer uygulamalarında, odak noktasında ve yakınında düşük lazer çapına bağlı olarak çok düşük ergime çapı elde edildiği, odaktan uzaklaştıkça da yetersiz enerji girdisine bağlı olarak ergimenin gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. Yetersiz enerjinin elde edildiği durumlarda lazer gücünün artırılması çözüm olarak öngörülmüştür fakat artan ışın çapı ve yüksek enerji girdisi ile beraber paslanmaz çelik altlıkta aşırı ısınma ve buna bağlı olarak da kaplamada atmalar gözlemlenmiştir. Yapılan uygulamalar sonucunda optimum büyüklükte tekrar ergimiş yüzeyin odaktan 190 mm mesafe uzaklıkta elde edildiği tespit edilmiştir.

Tespit edilen lazer mesafesinde, farklı güçte ve eşit sürelerde sürekli CO₂ lazer uygulanmıştır. Lazer uygulamasına ait parametreler Çizelge 5.4 de verilmiştir.

Çizelge 4.4: Lazer parametreleri.

| Numune Kodu | Güç (W) | Süre (s) | Numune çapı (mm) |
|-------------|---------|----------|------------------|
| L0 | - | - | 16 Ø |
| L1 | 400 | 10 | 16 Ø |
| L2 | 450 | 10 | 16 Ø |
| L3 | 500 | 10 | 16 Ø |

4.4 Oksidasyon Testi

L0, L1, L2 ve L3 kodlu numuneler, sadece kaplanmış ve farklı operasyon koşullarında lazer uygulanmış kaplamalarda TGO oluşumunu gözlemek amacıyla oksidasyon testine maruz bırakılmıştır. Numunelerin, dörtlü gruplar halinde (L0, L1, L2 ve L3), hava ortamında 1100 °C'de 50, 100 ve 200 saat tutularak oksitlenmeleri sağlanmıştır. Fırın sıcaklığı her oksidasyon süresi için 10 °C/dk olarak arttırılmıştır.

4.5 Analiz ve Karakterizasyon Yöntemleri

Çalışma süresince karakterizasyon iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada lazer uygulaması sonrasında yüzey pürüzlülüğü ölçümü, XRD analizi, yüzeyden FEG-SEM ile görüntü alımı ve kesitten optik mikroskop ile görüntü alımı yapılmıştır. İkinci aşamada ise sadece kaplanmış ve lazer uygulanmış numuneler oksidasyon testine maruz bırakıldıktan sonra oluşan TGO kalınlıklarını tespit etmek amacıyla tüm oksitlenmiş numunelerin kesit görüntüleri FEG-SEM ile alınmıştır.

Yüzey Pürüzlülüğü

L0, L1, L2 ve L3 kodlu numunelerin lazer uygulaması sonrasında yüzey pürüzlülüklerinde oluşan değişimleri belirlemek için Mohr Perlihan Perthometre S8P cihazı ile her ölçüm bölgesinden beşer ölçüm alınmak üzere yüzey pürüzlülükleri ölçülmüştür.

XRD Analizi

L0, L1, L2 ve L3 kodlu numunelerde lazer uygulaması sonrasında gerçekleşmiş olabilecek faz dönüşümlerini ve eğer mevcut ise istenmeyen monoklinik fazın oluşumunu tespit etmek amacıyla RIGAKU MiniFlex XRD cihazı ile analiz edilmiştir.

Optik Mikroskop ve FEG-SEM Görüntüleri

Lazer uygulaması sonrasında ve oksidasyon testi sonrasında numuneler hassas kesme cihazında 3000 devir/dk disk dönme hızı ve 0.6 mm/dk tezgah ilerleme hızı ile kesilmiştir. Kesilen numunelerin kesitlerinden görüntü alabilmek amacıyla mekanik parlatma gerçekleştirilmiştir. Mekanik parlatma işleminde zımparalama aşamasında sırası ile 240, 380, 600, 800, 1000 ve 2500 lük zımpara kağıtları ve parlatma

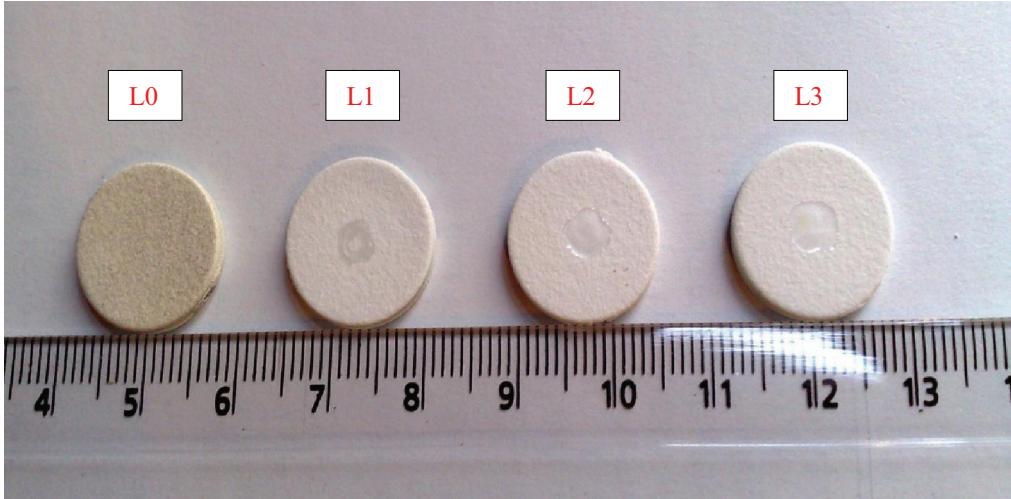
aşamasında da sırası ile 3 ile 1 mikronluk elmas cilalar kullanılmıştır. Lazer uygulaması sonrasında kesit görüntüleri LEICA Optik Mikroskop, yüzey görüntüleri ise JEOL JSM 7000F FEG-SEM ile elde edilmiştir. Sadece kaplanmış ve lazer uygulanmış numunelerin oksidasyonu sonrasında kesit görüntüleri de yine JEOL JSM 7000F FEG-SEM ile elde edilmiştir.

5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

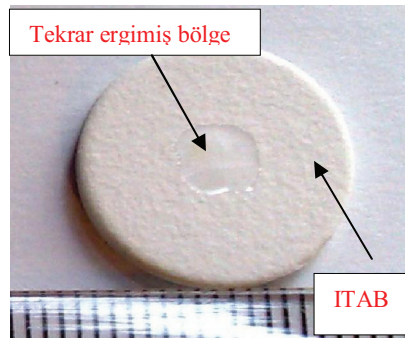
Bu bölümde, çalışmada gerçekleştirilen deneyler ve karakterizasyon çalışmalarının sonuçları ortaya koyularak değerlendirilecektir.

5.1 Lazer Uygulaması

Lazer uygulaması sonrasında L0, L1, L2 ve L3 kodlu numunelerin görüntüleri Şekil 5.1' de verilmiştir.



a)

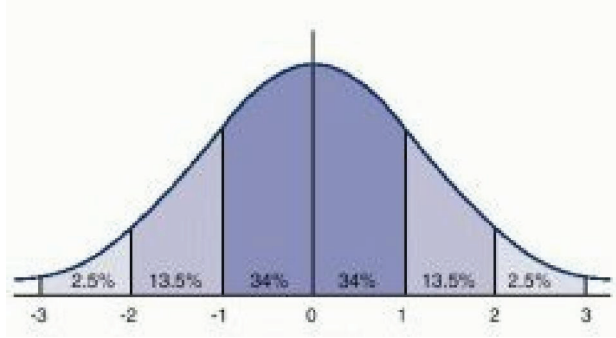


b)

Şekil 5.1: a) kaplanmış haldeki ve lazer uygulaması sonrası numunelerin görüntüsü.

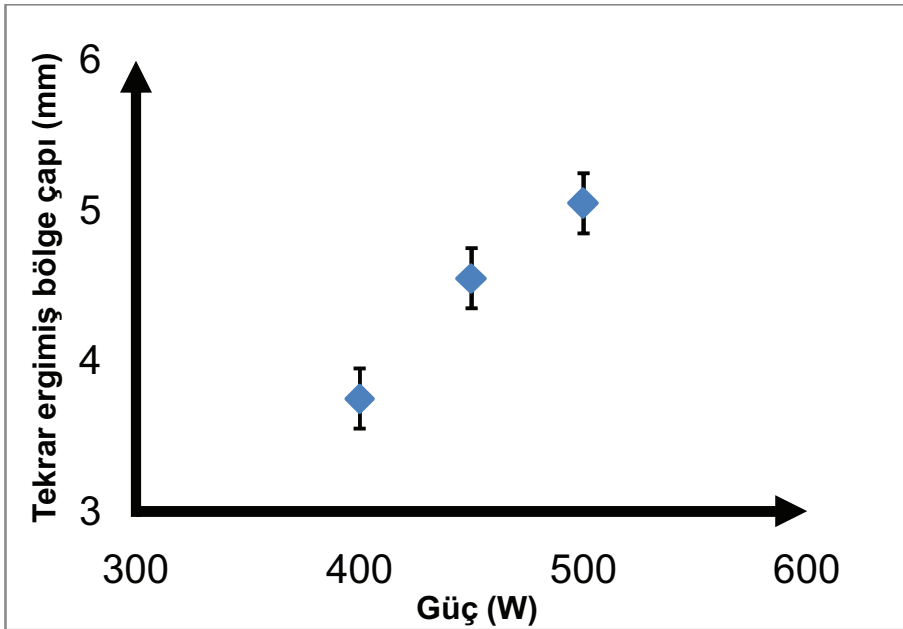
b) L3 kodlu numune de tekrar ergimiş bölge ve ITAB (ısısı tesiri altındaki bölge) gösterimi.

Lazer uygulamasından sonra Şekil 5.1’ de görüldüğü üzere numunelerin merkezlerinde tekrar ergimiş bölge ve bu bölgelerin etrafında da renk değişimine uğramış ısıdan etkilenen ITAB (ısı tesiri altındaki bölge) oluşmuştur. Şekil 5.2 de gösterilen, lazer ışınındaki Gausyen dağılım sebebiyle ışın merkezinde elde edilen maksimum enerjiye bağlı olarak tekrar ergimiş bölgenin oluşumu, ışın merkezinden uzaklaştıkça azalan enerjiye bağlı olarak ergimenin gerçekleşmediği fakat ısıdan etkilenerek ITAB oluşmuşu gerçekleşmiştir.



Şekil 5.2: Lazer ışınının Gausyen dağılımı[36].

Lazer uygulaması sonrasında oluşan tekrar ergimiş bölgele çapının, artan lazer gücü ile artış gösterdiği tespit edilmiştir, ilgili grafik Şekil 5.3’ de gösterilmektedir.



Şekil 5.3: Güç – Tekrar ergimiş bölge çapı ilişkisi.

5.2 Yüzey Pürüzlülüğü

Yapılan ölçümler sonucunda sadece kaplanmış numunenin ve laser uygulanmış numunelerin tekrar ergimiş bölgeleri ile ITAB bölgelerinden alınan yüzey pürüzlülük değerleri (Ra ve Rz) Çizelge 5.1' de verilmiştir.

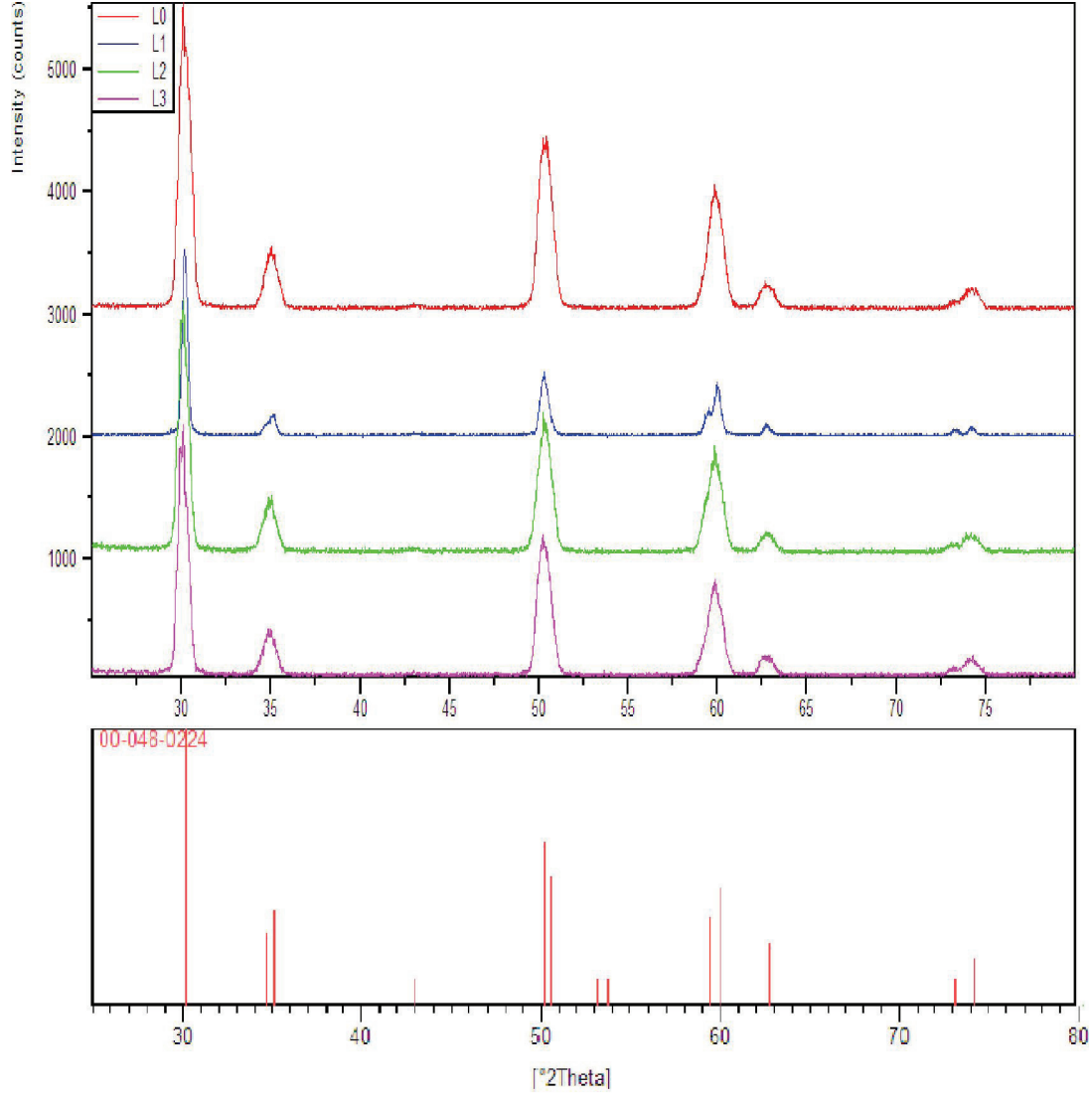
Çizelge 5.1: Numunelerin lazer öncesi ve sonrası yüzey pürüzlülük değerleri.

| | L0 | L1 | | L2 | | L3 | |
|----------------------|-----------------|----------------|--------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|
| | | Tekrar Ergimiş | ITAB | Tekrar Ergimiş | ITAB | Tekrar Ergimiş | ITAB |
| Ra (μm) | 7.8 ± 0.5 | 5 ± 0.2 | 7.4 ± 1 | 2.73 ± 0.15 | 7.3 ± 0.25 | 1.76 ± 0.11 | 7.3 ± 0.2 |
| Rz (μm) | 44.6 ± 1.75 | 29.2 ± 3.7 | 42 ± 0.5 | 16.3 ± 0.75 | 45.1 ± 1.4 | $11.9 \pm 1,3$ | 40.9 ± 0.5 |

Numunelerin yüzey pürüzlülük değerleri (Ra) incelendiğinde, laser uygulanmış numunelerin yüzey pürüzlülüğünde sadece kaplanmış olan numunelere göre önemli bir düşüş görülmektedir. Lazer uygulaması sonrasında TBK yüzey pürüzlülüğündeki bu düşüş, literatürde elde edilen sonuçlar [87-90, 95, 96, 98, 99, 102]. ile örtüşmektedir. Bu durum lazer uygulama sırasında yüzeydeki tabakada gerçekleşen tekrar ergime ve katılma ile termal sprey yapısının ortadan kalkmasına, yüzeye açık olan porozitelerin kapanarak porozitesi giderilmiş yoğun bir tabaka elde edilmesine bağlanmaktadır. Lazer uygulanmış numunelerin tekrar ergimiş bölgelerine ait yüzey pürüzlülük değerleri karşılaştırıldığında L2 ve L3 kodlu numunelerin birbirlerine göre küçük bir farklılık göstermesine karşın, L1 kodlu numune de yüzey pürüzlülüğü, sadece kaplanmış numuneden düşük olmakla beraber, L2 ve L3 kodlu numunelere göre daha yüksek bir değere sahiptir. Bu durum L1 kodlu numunenin lazer uygulaması sırasında yetersiz kalan enerjiye bağlı olarak kısmi bir ergime göstermiş olmasından kaynaklanmaktadır. Lazer uygulanmış numunelerde ITAB olarak adlandırılan bölgelerin pürüzlülük değerleri birbirleri ile karşılaştırıldığında kayda değer bir değişiklik görülmemekle beraber, sadece kaplanmış numuneye göre az da olsa bir düşüş görülmektedir.

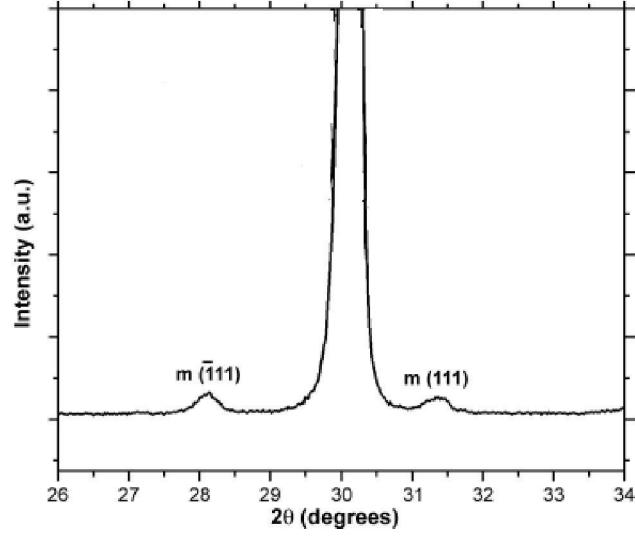
5.3 XRD Sonuçları

Lo, L1, L2 ve L3 kodlu numuneler yapılan XRD analizi neticesinde elde edilen sonuçlar Şekil 5.4’de verilmiştir.



Şekil 5.4: L0, L1, L2 ve L3 kodlu numunelere ait XRD sonuçları ve literatür değerleri (tetragonal YSZ) ile karşılaştırması.

Sadece lazer uygulanmış ve lazer uygulanmış kaplamalarda toz halindeki 204 B-NS ticari kodlu tozlarda Şekil 5.5’ de görülen düşük miktarda monoklinik faz, termal spreyleme ve lazer uygulamasının sağladığı hızlı soğuma koşullarının t→m dönüşümünü engellemesi sebebi ile görülmemektedir.

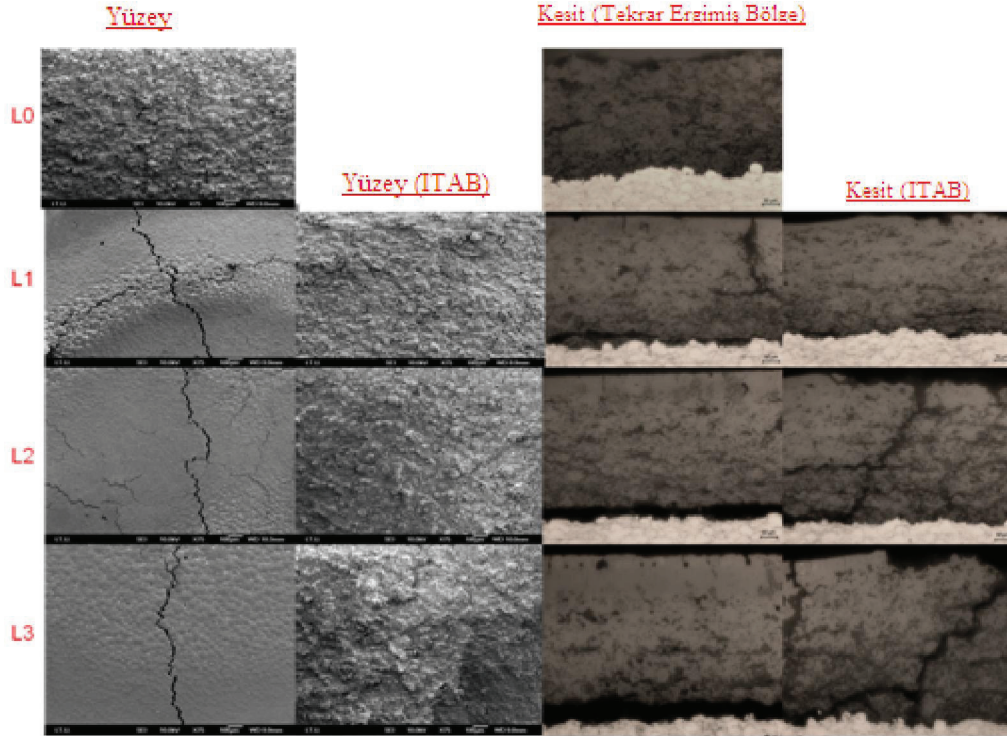


Şekil 5.5: YSZ’ de monoklinik faz [89].

Lazer uygulaması sonrasında da yapıda metastabil tetragonal faz yapıda dominant olarak bulunmaktadır. Özellikler L1 kodlu numunede görülen şiddet değerlerindeki değişim bu numunede elde edilen düşük ısı girdisine bağlı meydana gelen farklı soğuma hızlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Lazer uygulamasının başarı ile tekrar ergittiği numunelerde elde edilen sonuçlar literatürde gerçekleştirilen çalışmalar [86, 87, 89, 90, 92, 96, 100] ile paralellik göstermektedir ve lazer uygulamasının kaplamanın faz kararlılığını bozmadan uygulama sonrasında da dominant fazın metastabil tetragonal faz olarak bulunduğunu ortaya koymaktadır.

5.4 Lazer Uygulaması Sonrası SEM ve Optik Mikroskop Görüntüleri

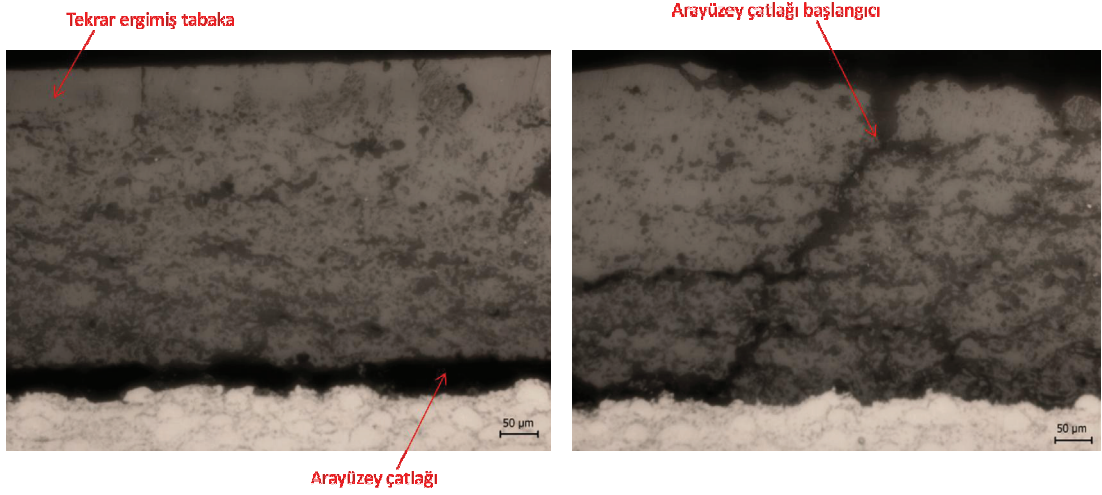
Lazer uygulamasından sonra, sadece kaplanmış ve lazer uygulanmış numunelere ait FEG-SEM ile elde edilmiş yüzey ve optik mikroskop ile elde edilmiş kesit görüntüleri Şekil 5.6’ da verilmiştir.



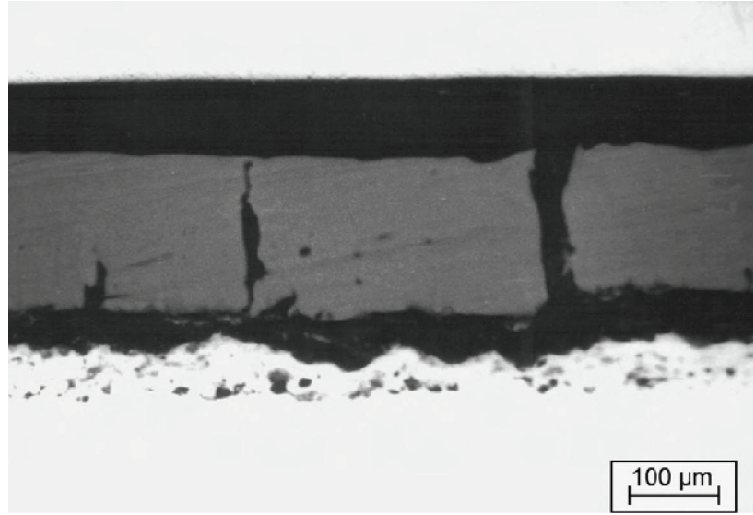
Şekil 5.6 : Lazer uygulaması sonrası numunelerin yüzey ve kesit mikroyapıları.

Şekil 5.6' de yüzey görüntülerine baktığımızda, LO kodlu numunede termal sprej kaplamalarının karakteristik özelliği olan, yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip, splat oluşumunu görülmektedir. Daha önce yapılan çalışmalara paralel olarak [86-102], lazer uygulanmış L1, L2 ve L3 kodlu numunelerin yüzeylerinde ise splat oluşumu giderilmiş, yoğun, pürüzlülüğü düşürülmüş fakat çatlaklar içeren yapı gözlemlenmektedir. Çatlakların oluşum sebebinin, lazer ile ısıtma sonrasında gerçekleşen hızlı soğumanın yol açtığı termal gerilmeler ve hacim büzülmesi olduğu düşünülmektedir [88-90]. Şekil 5.7' de numunelerin kesit görüntüleri incelendiğinde, lazer uygulanmış numunelerde seramik katmanın üst kısmından derinlemesine ilerleyen, tekrar ergime ve katılma sonucu yoğunlaşmış tabaka oluşumu gözlemlenmektedir. Bu tabakanın derinliği artan lazer gücü artış göstermiştir. Tekrar ergimiş tabakanın altında, başlangıcı ITAB ile tekrar ergimiş tabakanın kesiştiği bölgede bulunan, bağlantı katmanı ile seramik üst katman arayüzeyi boyunca ilerleyen çatlak oluşumu gözlenmiştir.

Başlangıcı ve bitişi tekrar ergimiş bölge ile aynı olan bu arayüzey çatlaklarının, homojen olmayan tekrar ergime ve katılma sürecine bağlı olarak oluşan gerilmeler sonucu meydana geldiği öngörülmektedir.

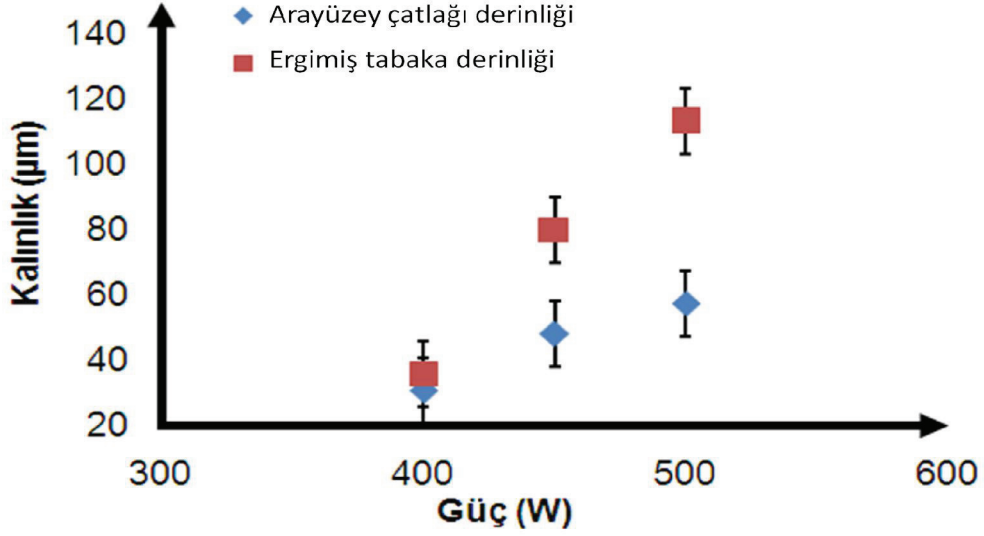


a)



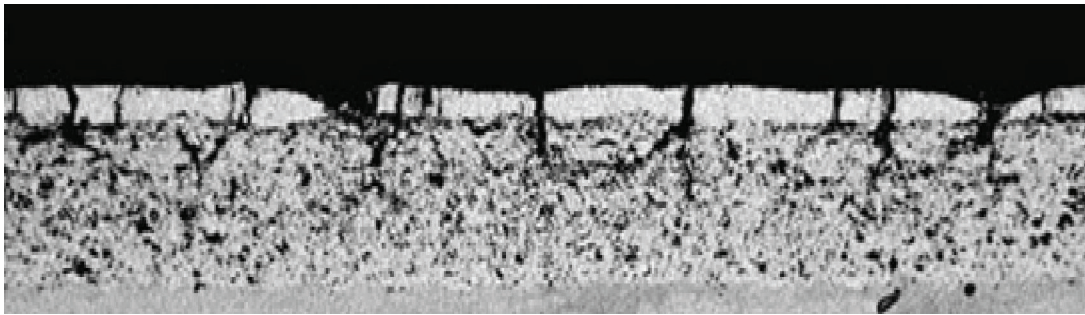
b)

Şekil 5.7: a) Lazer uygulanmış numunede tekrar ergimiş tabaka, arayüzey çatlığı ve başlangıcının gösterimi. b) Literatürde benzer şekilde arayüzey çatlığı oluşumu [99]. Artan lazer gücüne bağlı olarak artış gösteren tekrar ergimiş tabaka derinliği ve arayüzey çatlığı derinliği ilişkilerini gösteren grafik Şekil 5.8’de verilmiştir. Bu arayüzey çatlaklarının derinliğinin artan lazer gücü ile artış gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.8: Lazer gücü ile arayüzey çatlak derinliği ve ergimiş tabaka derinliği ilişkisi.

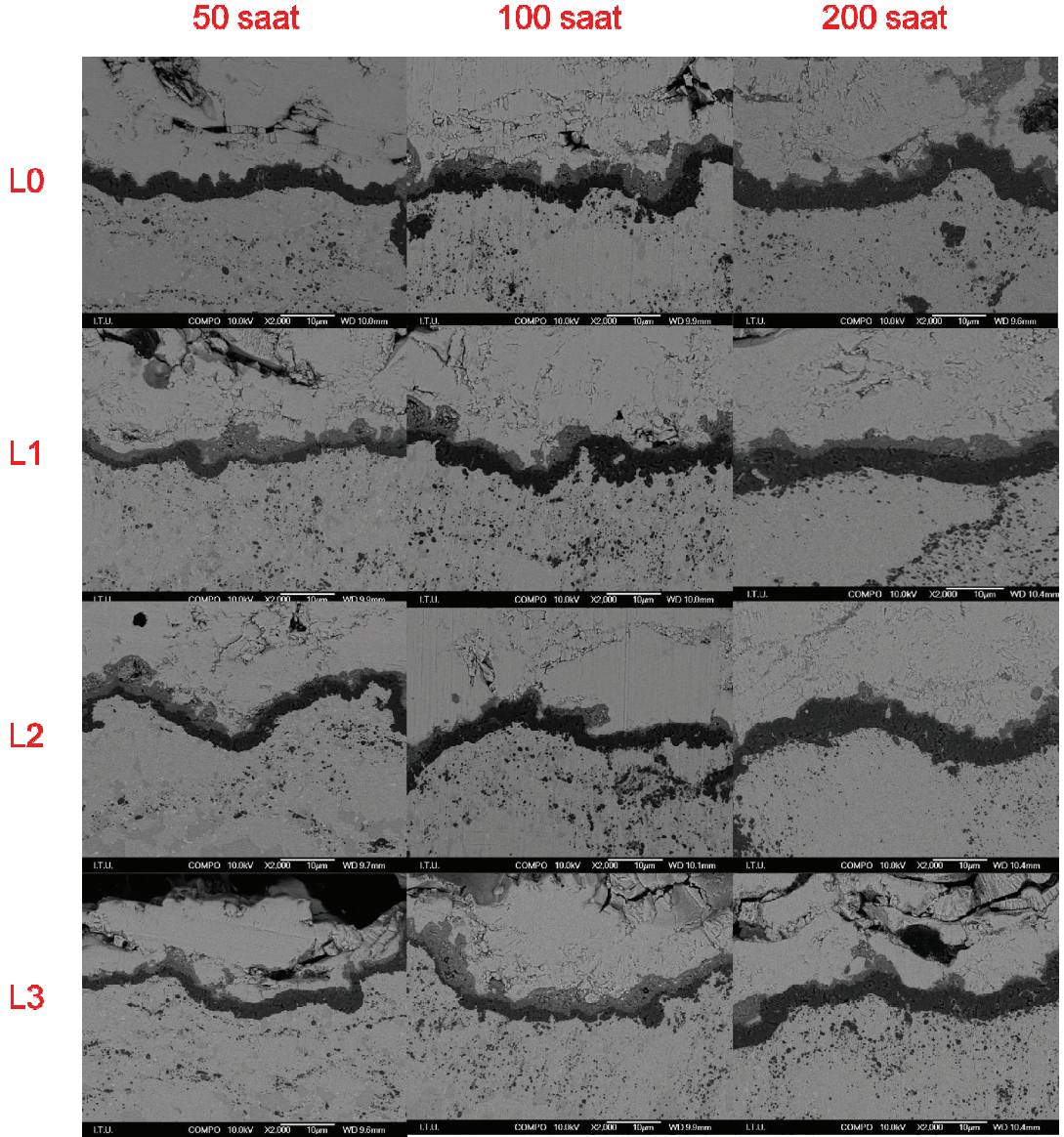
Yüzeyde oluşan çatlakların kaplama yüzeyine dik olarak ilerlediği tesbit edilmiştir. Yüzeyde oluşan bu çatlaklar ve karakteristiği literatürde [87-90] elde edilen sonuçlara uymakla beraber, sonuçlar karşılaştırıldığında çatlakların miktarı ve sıklığının literatürde elde edilen sonuçlarda (Şekil 5.9) daha fazla olduğu görülmektedir. Bu durumun gerekçesinin, literatürde gerçekleştirilen, lazerin yüzeyi tarama şeklinde uygulanması ile ilişkili daha önce detaylı olarak bahsedilen üst üste binme adlı sorun ve yine yüzeyin taranması ile ilgili birden fazla hızlı soğuma bölgesinin bulunmasıdır. Birden fazla hızlı soğuma bölgesi oluşumu ve meydana gelen büzülme kaynaklı gerilmeler yüzey çatlaklarının sıklığını arttırmaktadır. Tek atış ile lazer uygulanarak birden fazla soğuma kademesi oluşumu engellenmiş ve yüzey çatlaklarının oluşumunda azalma tespit edilmiştir.



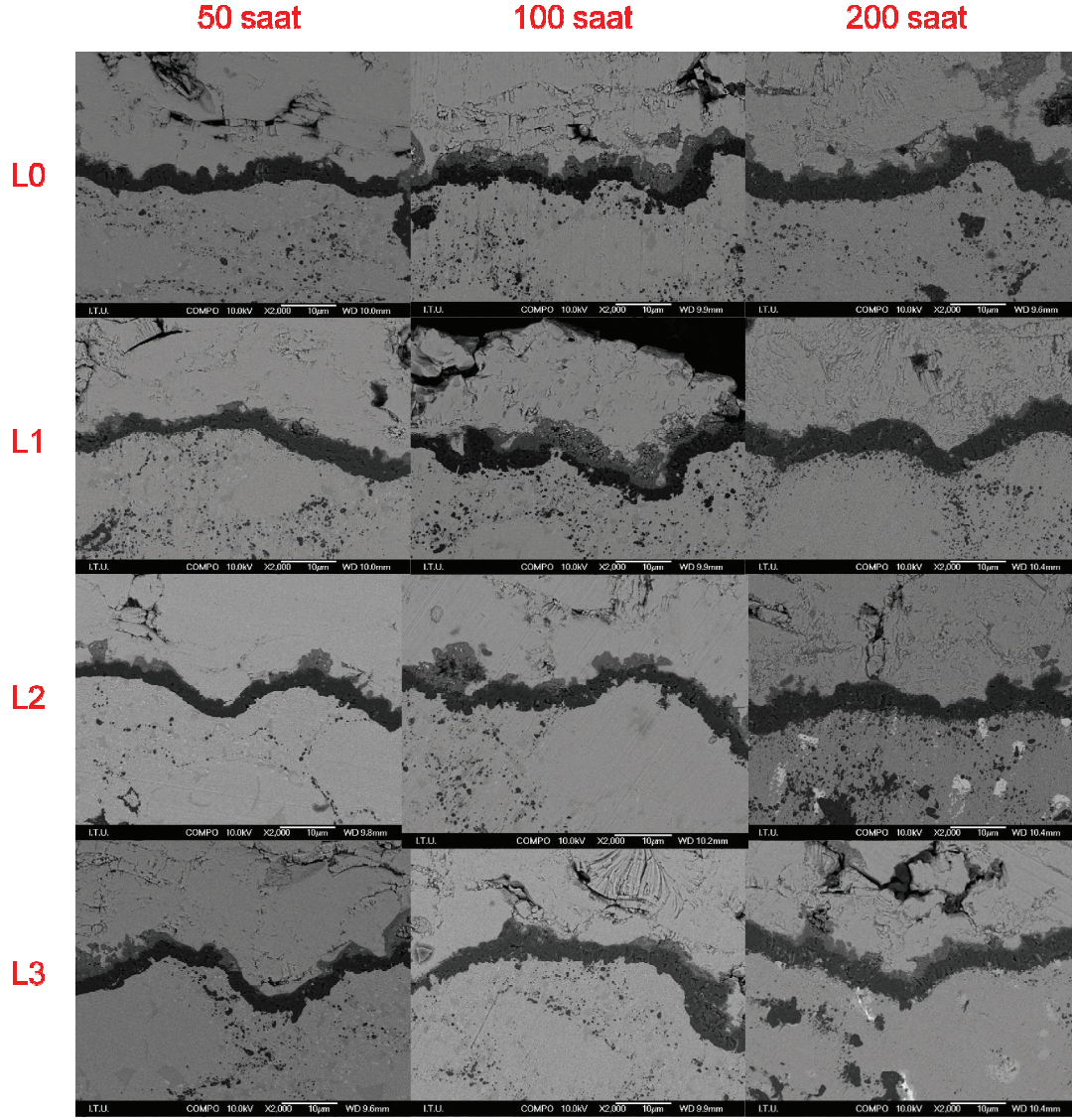
Şekil 5.9 : Yüzeyin taranması ile gerçekleştirilen lazer uygulaması sonucu oluşan tarama yönüne ve yüzeye dik her tarama kademesinde oluşan çatlaklar [89].

5.5 Oksidasyon Testi Sonrası TGO Kalınlıkları

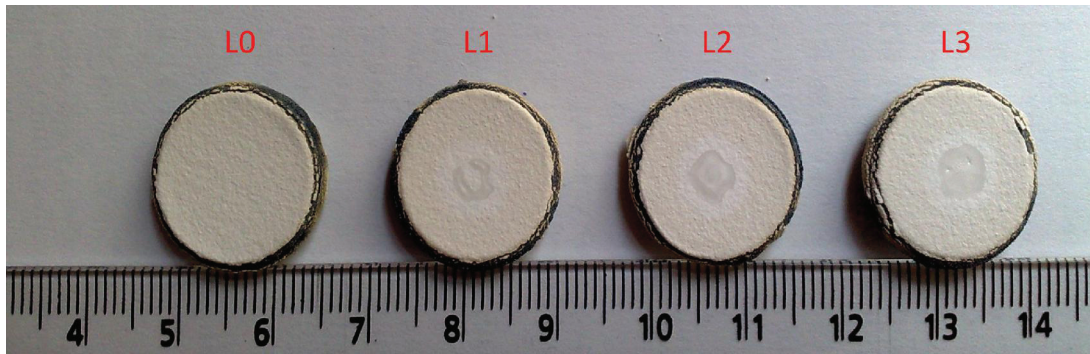
50, 100 ve 200 saatlik oksidasyon testlerinden sonra L0, L1, L2 ve L3 kodlu numunelerin tekrar ergimiş bölgelerinden alınan kesit görüntüleri Şekil 5.10'da, ITAB bölgelerinden alınan kesit görüntüleri ise Şekil 5.11' de verilmiştir. Şekil 5.112' de ise 200 saat oksitlenmiş numuneye ait fotoğraf görülmektedir.



Şekil 5.10: Oksidasyon testi sonrası tekrar ergimiş bölgelere ait kesitten FEG-SEM görüntüleri.

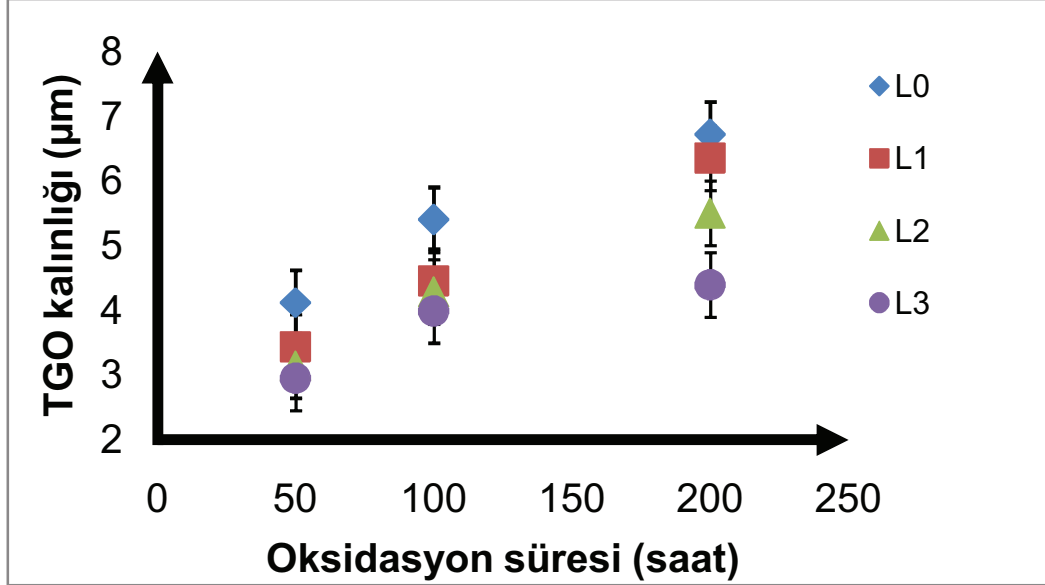


Şekil 5.11: Oksidasyon testi sonrası ITAB bölgesine ait kesitten FEG-SEM görüntüleri.

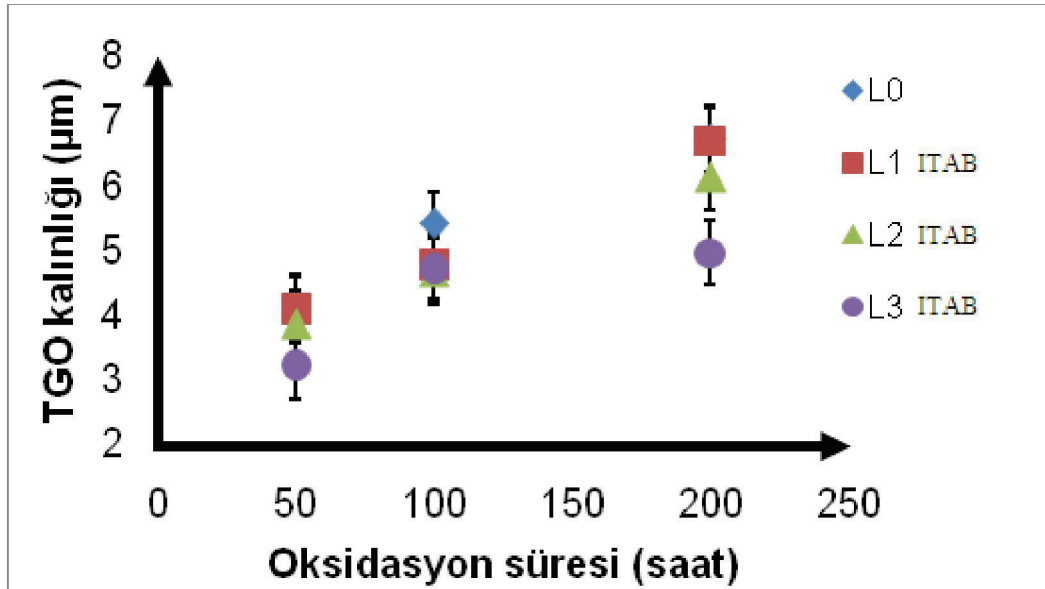


Şekil 5.12: 200 saatlik oksidasyon sonrasında numunelerin görünümü.

Şekil 5.10 ve 5.11’deki mikroyapı görüntülerine dayanarak oluşturulan, uygulanan lazer gücü ile tekrar ergimiş bölge ve ITAB bölgelerinde oluşan TGO kalınlıklarını ilişkilendiren grafikler iki bölge için sırası ile Şekil 5.13 ve 5.14’de verilmiştir.



Şekil 5.13 : Sadece kaplanmış numune ile L1, L2 ve L3 kodlu numunelerin tekrar ergimiş bölgeleri için TGO kalınlığı-oksidasyon süresi ilişkisi



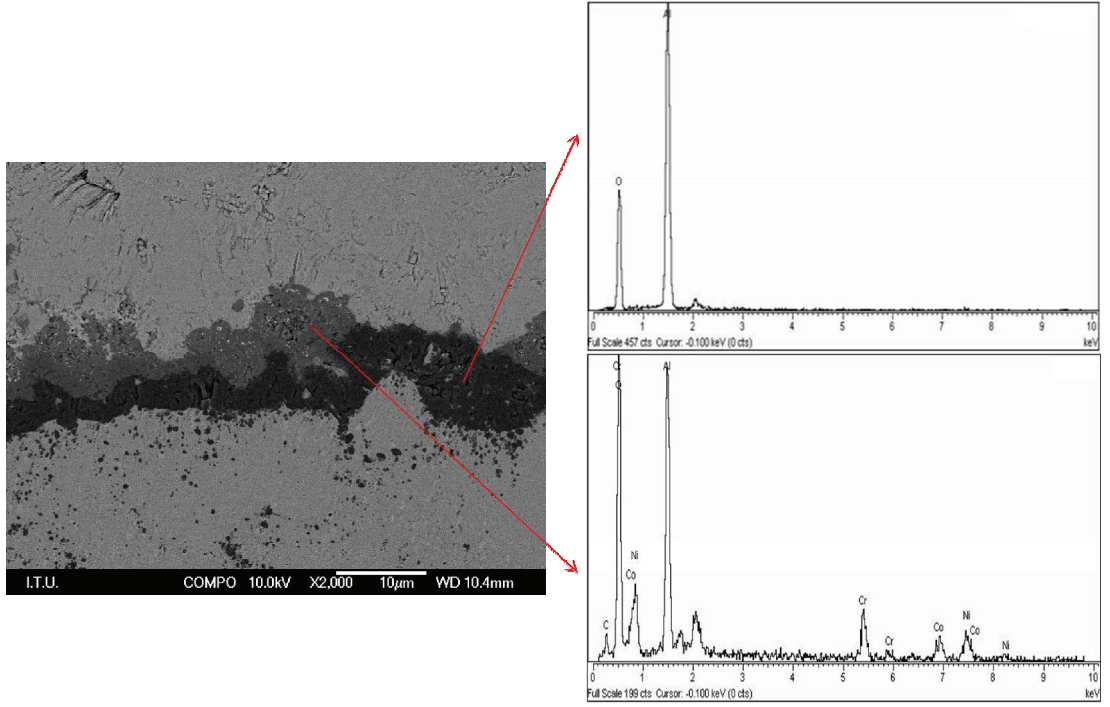
Şekil 5.14: Sadece kaplanmış numune ile L1, L2 ve L3 kodlu numunelerin ITAB için TGO kalınlığı-oksidasyon süresi ilişkisi.

Şekil 5.11 ve Şekil 5.12'deki grafikler incelendiğinde her numune için, tekrar ergimiş bölgelerde ve ITAB bölgelerinde oluşan TGO kalınlığının artan oksidasyon süresi ile birlikte arttığı görülmektedir. Tekrar ergimiş bölgeler için elde edilen grafiğe bakıldığında (Şekil 5.13), TGO kalınlığı lazer uygulanan numunelerde sadece kaplanmış numuneye oranla belirgin bir azalma göstermiştir. Bu durum daha önce yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarla uyum göstermektedir. Literatürde bu duruma gerekçe olarak lazer uygulaması sonrasında tekrar ergime-katılaşma ile yüzeye açık porozitelerin kapanması ve porozitelerin giderilerek yüzeyde daha yoğun bir tabaka oluşması sonucu oksijen penetrasyonu azaltılmış olup, oksitlenme hızının düşürülmesi öngörülmektedir [86, 101]. Lazer uygulanan numunelerin tekrar ergimiş bölgelerine ait sonuçlar incelendiğinde, artan lazer gücü ile birlikte TGO kalınlığının azaldığı gözlemlenmektedir. Bu durumun artan ergimiş tabaka derinliğine bağlı olarak daha yoğun, daha düşük porozite içerikli yapı oluşumu ve buna bağlı olarak geciktirilen oksidasyon hızı öngörülmektedir. Artan güçle beraber TGO kalınlığındaki azalmanın belirli bir değerden sonra yerini artışa bırakacağı beklenmektedir. Bu duruma gerekçe olarak öngörülen, artan güce bağlı olarak lazer uygulanan yüzeylerde oluşan yüzeye dik çatlakların derinliğinin, tabaka derinliği ile artarak bağlantı katmanına kadar ulaşması ve oksijen penetrasyonunu kolaylaştırarak oksitlenmeyi hızlandıracağı beklentisidir.

Lazer uygulanan numunelerde ITAB (Şekil 5.13) ve tekrar ergimiş bölgelere (Şekil 5.14) ait sonuçlar karşılaştırıldığında; ITAB' da oluşan TGO kalınlıklarının daha yüksek olduğu görülmektedir. ITAB' da oluşan TGO kalınlıkları ile sadece kaplanmış numunede oluşan TGO kalınlığı karşılaştırıldığında ise bir düşüş eğilimi görülmekle beraber belirgin ve tutarlı olmadığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda ITAB' ın oksidasyonu geciktirmekte kayda değer bir etkisinin olmadığı öngörülmektedir.

5.6 EDS Analizleri

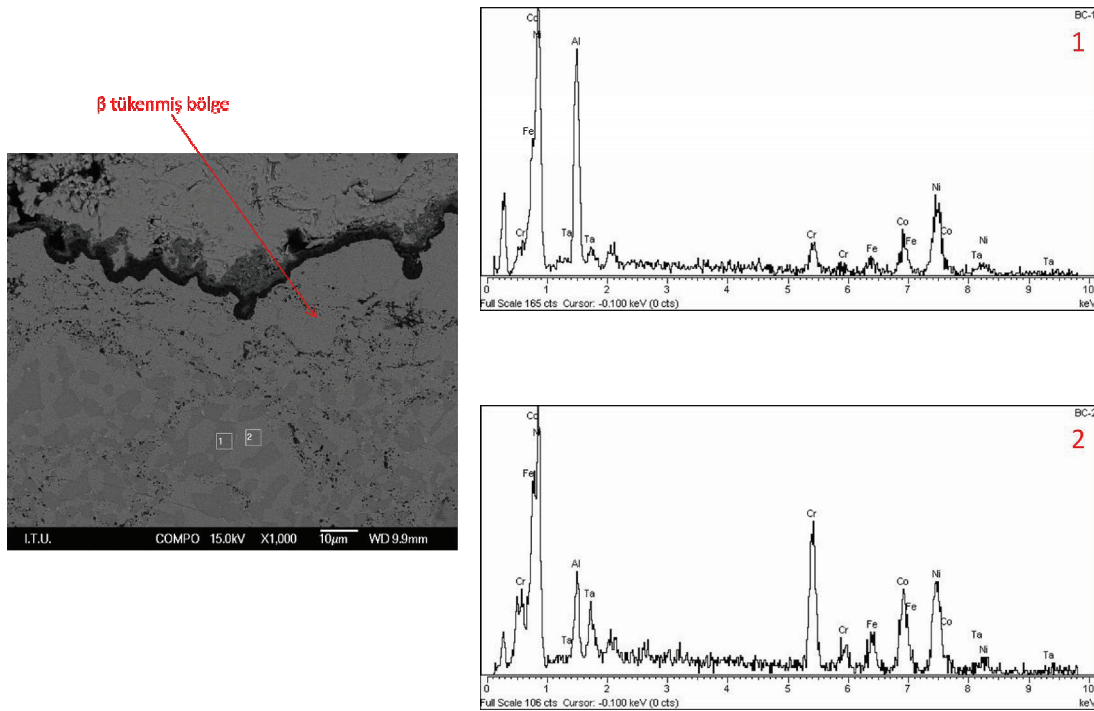
Oksidasyon testi sonrası numunelere yapılan EDS analizi neticesinde elde edilen sonuçlar Şekil 5.15 ve Şekil 5.16’da verilmiştir. Şekil 5.15’ de oksidasyon sonrasında oluşan TGO tabakasında bulunan farklı iki faza ait sonuçlar, Şekil 5.16’ da ise oksidasyon sonrasında bağlantı katmanındaki fazlara ait sonuçlar verilmiştir.



Şekil 5.15 : 200 saatlik oksidasyon testi sonrasında L1 kodlu numunede oluşan TGO ya ait EDS analizi

Şekil 5.15’de TGO tabakasındaki iki farklı kontrast kompozisyon modunda alınan FEG-SEM görüntüsünde iki farklı faza ait kompozisyonu temsil etmektedir. Bu bölgelere uygulanan EDS analizlerinin sonuçları da yukarıda verilmiştir. Mikroyapıda TGO tabakasının koyu kontrastta görülen bölgesine ait sonuç incelendiğinde bu fazın, TGO tabakası için öncelikli olarak var olması arzu edilen, alüminadan oluşan TGO olduğu görülmektedir. TGO tabakasının sürekli olarak α -alüminadan oluşması arzu edilen durumdur. α -alüminadan oluşan TGO tabakasının kontrollü büyümesi, bağlantı katmanına oksijen bariyeri görevi görmesi ve YSZ ile BC arasında bağlanmayı arttırması sebebi ile termal bariyer sistemine fayda sağlayan bir katman olduğu tespit edilmiştir [60, 103, 104].

Oksidasyon süresince TGO olarak adlandırdığımız tabaka kaçınılmaz olarak sadece alüminadan oluşmamaktadır. Al tüketiminin devam etmesi ile birlikte TGO tabakasında, bağlantı katmanının alaşım elementlerinden Cr, Ni ve Co' ait kompleks oksitler bulunmaktadır. Şekil 5.15' de açık kontrastta görülen EDS analizi sonuçları incelendiğinde bu fazın alüminaya ilave olarak yukarıda adı geçen oksitlerden oluştuğu düşünülmektedir. Bu oksitler, hızlı ve kontrolsüz büyümeleri, çok gevrek olmaları sebebi ile TBK' nın hasara uğramasına yol açarak servis ömrünü kısalttığı tespit edilmiştir [105-107].



Şekil 5.16: 50 saat oksidasyon sonrası L3 kodlu numunede bağlantı katmanına ait EDS analizi

Şekil 5.16'da bağlantı katmanını incelemek üzere alınan görüntüde 2 no lu analize ait sonuç bağlantı katmanında sürekli olarak matrisi oluşturan γ -katı çözeltilisini temsil etmektedir. 1 nolu EDS analize ait sonuç ise bağlantı katmanında matrisin içinde bulunan alüminyum açısından zengin TGO' daki alüminaya Al kaynağı olan β -çökeltilerini temsil etmektedir. Oksidasyon süresince β -çökeltilerinin TGO tabakasındaki alüminaya kaynak olması dolayısı ile matriste TGO sınırında başlayan ve artan oksidasyon süresine bağlı olarak genişleyen, β -çökeltilerinin çözündüğü ve sadece matristen oluşan " β -tükenmiş bölge" (β depleted zone) olarak adlandırılan bölge oluşmaktadır [105].

6. GENEL SONUÇLAR

-Termal spreyleme yöntemi ile elde edilen TBK üzerine, odaktan 190 mm uzaklıkta 10 sn süresince 400, 450 ve 500 W olmak üzere tüm numune yüzeyine tek seferde lazer uygulanmıştır. Lazer uygulaması sonucunda Ø 16 mm' lik numunelerin merkezinde çapları lazer gücü ile artan sırası ile 3,75, 4,5 ve 5 mm kalınlıklarında ergimiş bölge ve bu bölgenin etrafında renk değişimi gözlemlenen ITAB bölgeleri oluşmuştur.

-Lazer uygulaması sonrasında tekrar ergimiş bölgelerin kesit görüntülerinde, yüzeyden bir tabakanın ergimesi ve takip eden hızlı katılaşması ile porozitesi giderilmiş, yoğunlaşmış lazer gücü ile kalınlıkları arasında değişen bir tabaka oluşmuştur. Bu tabakanın derinliğinin artan lazer gücü ile arttığı ve artan lazer gücüne bağlı olarak 35-115 µm arasında değiştiği tespit edilmiştir.

-Sadece kaplanmış numunelerde 7,8 µm olan yüzey pürüzlülüğü, Ra, lazer uygulaması ile tekrar ergitilen bölgelerde 400, 450 ve 500 W lazer güçleri için sırası ile 5, 2,73 ve 1,76 µm olarak ölçülerek belirgin bir azalma kaydedilmiştir. ITAB bölgesinde ise sırası ile 7,4, 7,3 ve 7,3 µm olarak ölçülen pürüzlülük değerleri ışığında ITAB bölgesinin yüzey pürüzlülüğüne kayda değer bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir.

-Lazer uygulaması sonrasında tekrar ergiyen bölgelerde yüzeyde ağ şeklinde bulunan ve yüzeye dik ilerleyen çatlak oluşumları görülmüştür. Bu çatlakların varlığı literatürde elde edilen sonuçlarla uyum göstermekle beraber literatürdeki yüzeyi tarama şeklinde gerçekleştirilen lazer uygulamalarında çatlakların miktarı ve sıklığının daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

-Heterojen bir şekilde gerçekleşen tekrar ergimeye bağlı olarak ITAB ile tekrar ergimiş bölgenin kesiştiği noktalarda başlayarak, bağlantı katmanına ulaşan ve burada bağlantı katmanı/YSZ ara yüzeyi boyunca ilerleyen bir arayüzey çatlağı oluşmuştur. Arayüzey çatlağının kalınlığı 400, 450 ve 500 W güçler için sırası ile 30, 48 ve 57 µm olarak tespit edilmiştir.

-Oksidasyon testi sonrasında oluşan TGO kalınlıkları incelendiğinde, lazer uygulanmamış ve lazer uygulanmış numunelerin tümünde TGO kalınlığının artan oksidasyon süresi ile arttığı görülmüştür. Lazer uygulaması sonrasında elde edilen tekrar ergimiş bölgelerde oluşan TGO tabakasının kalınlığında lazer uygulanmamış numunelere göre azalma elde edilmiştir. Bu sonuca bağlı olarak lazer ile tekrar ergitilen bölgelerin oksidasyon direncinde artış elde edilmiştir. ITAB' ta oluşan TGO kalınlıklarında kayda değer ve tutarlı bir azalma elde edilememiştir.

Oluşan tekrar ergimiş bölgelerde, arzu edilen tekrar ergimiş ve yoğunlaştırılmış tabaka, termal sprey yapısının giderilmesi, yüzeye açık porozitelerin kapatılması ve bu sonuçlara bağlı olarak TGO kalınlığında azalma başarı ile elde edilmiştir. Fakat lazer enerjisinin gasuyen dağılımı sebebi ile tek seferde uygulanan lazer uygulamasında dahi numune yüzeyinde heterojen ısı dağılımının oluşmasına sebep olmaktadır. Bu heterojen ısı dağılımı lazerin merkezinin etkisinde olan bölgelerde ergimelere sebep olurken merkezden uzaklaştıkça enerji azaldığından numunenin sadece ısıdan etkilenmesine yol açmakta ve sonuçta numunede bu iki bölge arasında çatlak oluşumu görülebilmektedir.

Bu nedenle TBK kaplamaların lazer ile yüzey modifikasyonuna ait proses tasarımında homojen olarak numune yüzeyinin etkilenmesi sağlanarak kaplama yüzeyinde kontrollü tekrar ergime sağlanması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **M.J. Pomeroy**, Coatings For Gas Turbine Materials And Long Term Stability Issues, *Materials and Design* 26 (2005) 223–231
- [2] **H.B. Guo, R. Vaßen, D. Stöver**, Thermophysical Properties And Thermal Cycling Behavior Of Plasma Sprayed Thick Thermal Barrier Coatings, *Surface & Coatings Technology* 192 (2005) 48– 56
- [3] **S.-H. Song, P. Xiao, L.-Q. Weng**, Evaluation Of Microstructural Evolution In Thermal Barrier Coatings During Thermal Cycling Using Impedance Spectroscopy, *Journal Of The European Ceramic Society* 25 (2005) 1167–1173
- [4] **C.R.C. Lima, J.M. Guilemany**, Adhesion Improvements Of Thermal Barrier Coatings With HVOF Thermally Sprayed Bond Coats, *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 4694–4701
- [5] **J. Toscano, R. Vaßen, A. Gil, M. Subanovic, D. Naumenko, L. Singheiser, W.J. Quadackers**, Parameters Affecting TGO Growth And Adherence On MCrAlY-Bond Coats for TBC's, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 3906–3910
- [6] **M.F.J. Koolloos and M.J.W. Schouten**, Thermal Testing Of Low Porosity Microcracked Thermal Barrier Coatings, *National Aerospace Laboratory NLR*, 2002
- [7] **R. Stolle**, Conventional and Advanced Coatings for Turbine Airfoils, MTU Aero Engines D-80995 München
- [8] **A.C. Fox, T.W. Clyne**, Oxygen Transport by Gas Permeation Through The Zirconia Layer In Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Surface and Coatings Technology* 184 (2004) 311–321
- [9] **Sujanto Widjaja, Andi M. Limarga, Tick Hon Yip**, Oxidation Behavior of A Plasma-Sprayed Functionally Graded ZrO_2/Al_2O_3 Thermal Barrier Coating, *Materials Letters* 57 (2002) 628–634
- [10] **K.W. Schlichting, N.P. Padture, E.H. Jordan, M. Gell**, Failure Modes in Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Materials Science and Engineering A* 342 (2003) 120_ /130
- [11] **Derek D. Hass**, Directed Vapor Deposition of Thermal Barrier Coatings, *Ph. D. Dissertation*, University of Virginia, 2000
- [12] **Mats Eskner**, Mechanical Behaviour of Gas Turbine Coatings, *Doctoral Thesis*, Department of Materials Science and Engineering Royal Institute of Technology Stockholm, 2004
- [13] **Sudhangshu Bose**, High Temperature Coatings, Elsevier Inc, 2007
- [14] **Abbas Afrasiabi, Mohsen Saremi, Akira Kobayashi**, A Comparative Study On Hot Corrosion Resistance of Three Types Of Thermal Barrier Coatings: YSZ, YSZ+ Al_2O_3 and YSZ/ Al_2O_3 , *Materials Science and Engineering A* (2007)

- [15] **A. Nusair Khan, J. Lu**, Behavior of Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings, Subject to Intense Thermal Cycling, *Surface and Coatings Technology* 166 (2003) 37–43
- [16] **Oxana Alexandrovna Zubacheva**, Plasma-Sprayed and Physically Vapor Deposited Thermal Barrier Coatings: Comparative Analysis of Thermoelastic Behavior Based on Curvature Studies, Von der Fakultat für Georesourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2004
- [17] **L. Zhaou, M. Parco, E. Lugscheider**, High Velocity Oxy-Fuel Thermal Spraying of A NiCoCrAlY, *Surface and Coatings Technology* 179 (2004) 272-278
- [18] **Uwe Schulz, Christoph Leyens, Klaus Fritscher, Manfred Peters, Bilge Saruhan-Brings, Odile Lavigne, Jean-Marc Dorvaux, Martine Poulain, Remy Mévrel, Michaël Caliez**, Some Recent Trends in Research and Technology of Advanced Thermal Barrier Coatings, *Aerospace Science and Technology* 7 (2003) 73–80
- [19] **R.A. Miller**, Thermal Barrier Coatings for Aircraft Engines: History and Directions, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 6 (1) March 1997, 35-42
- [20] **T. Sourmail**, Coatings for Turbine Blades, University of Cambridge, <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2003/Superalloys/coatings/>
- [21] **Stephan Stecura**, Optimization of the NiCrAlY/ZrO₂-Y₂O₃ Thermal Barrier System, Low Research Center Cleveland, Ohio, Nasa Technical Memorandum, 86905
- [22] **Edwin Adelpour**, Thermal Barrier Coating for Gas Turbine Engine, Department of Mechanical and Aerospace Engineering University of California, San Diego, MAE 221A
- [23] **Url-1**, <http://science.howstuffworks.com/transport/flight/modern/turbine3.htm>
- [24] **M.F.J. Koolloos**, Behaviour of Low Porosity Microcracked Thermal Barrier Coatings under Thermal Loading, Technische Universiteit Eindhoven, 2001
- [25] **Serdar Toprak**, Gaz Türbin Kanatlarının Soğutulmasının Önemi ve Soğutma Yöntemlerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Edirne, 2007
- [26] **M. Peters, K.Fritscher, G. Staniek, W. A. Kaysser ve U.Schulz**, Design and Properties of Thermal Barrier Coatings for Advanced Turbine Engines, *Mat.-wiss. Werkstofftech.* 28, 357-362 (1997)
- [27] **S.M. Meier, D.K. Gupta, K.D. Sheffler**, Ceramic Thermal Barrier Coatings for Commercial Gas Turbine Engines, *J. Miner. Metals Mat. Soc.* 43 (1991) 50-53
- [28] William F. Smith, *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*, University of California, (Çeviri : N. G. Kınıkoğlu), 2001
- [29] **P. Caron, T. Khan**, Evolution of Ni-based Superalloys For Single Crystal Gas Turbine Blade Applications. *Aerospace Sci Technol* (1999) 3(8) 513–23.
- [30] **W. Brandl, D. Toma, J. Krüger, H.J. Graske, G. Matthaus**, The Oxidation Behaviour of HVOF Thermal Sprayed MCrAlY Coatings, *Surface and Coatings Technology* 93-95 (1997) 21-26
- [31] **J. G. Smeggil**, Some Comments on the Role of Yttrium in Protective Oxide Scale Adherence, *Material Sci. Eng.* 87 , 1987, pp. 261-265

- [32] **C. S. Richard**, Influences of Heat-Treatments and Interdiffusion on the Adhesion of Plasma Sprayed NiCrAlY Coatings, *Surf. Coat. Techn.* 82, 1996, 99-109
- [33] **J. Stokes**, The Theory and Application of The HVOF Thermal Spray Process, 2003
- [34] **D. Toma, W. Brandl, U. Köstel**, Studies on the Transient Stage of Oxidation of VPS and HVOF Sprayed MCrAlY Coatings, *Surface and Coatings Technology* 120–121 (1999) 8–15
- [35] **X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoever**, Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1–10
- [36] **C. Scott**, Phase Relationships in Zirconia-Yttria System, *J. Mater. Science*, (1975) 1527-1535.
- [37] **N. Czech**, Improvement of MCrAlY Coatings by Additions of Rhenium, *Surf. Coat. Tech.* 68, (1994), 17-21
- [38] **J. Stringer**, The Role of the Coating and Superalloy System in Enabling Advanced Land-Based Combustion Turbine Development, *Proc. Materials Solutions ASM International*, (1999) pp. 3-12
- [39] **G. Goward**, Progress In Coatings For Gas Turbine Airfoils, *Surf. Coat. Tec.*, (1998), 109(1–3) 73–79
- [40] **R. Viswanathan**, An Investigation Of Blade Failures In Combustion Turbines. *Eng Fail. Anal.* (2001) 8(5) 493–511
- [41] **Michael Cervenka**, The Rolls-Royce Trent Engine, October 2000
<http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/mphil/Trent1/>
- [42] **C. T. Sims, N. S. Stoloff, W.C. Hagel**, *Superalloys II*. A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [43] **Taner Bilge**, Aşınmaya Karşı Plazma Püskürtme Ve Hvof (Yüksek Hızlı Oksi-Yakıt) Püskürtme Yöntemleriyle Yüzey Hazırlama, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, 1998
- [44] **Url-2**, <http://www.sulzermetco.com/en/desktopdefault.aspx/tabid-1692/>
- [45] **Richard Knight**, Thermal Spray: Past, Present and Future A Look at Canons and Nanosplats, Philadelphia PA 19104 *Thermal Spray Term Paper* – MATE-580
- [46] **J.R. Davis**, *Handbook of Thermal Spray Technology*, Thermal Spray Society Training Committee, Davis & Associates, 2004
- [47] **K. G. Schmitt, H.Haindl, D.Fu**, Modifications of Thermal Barrier Coatings, *Surf. and Coat. Tech.* 93-95 (1997) 21-26
- [48] **Lech Pawlowski**, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, John Wiley & Sons Second Edition, 2007
- [49] **Joseph Stokes**, Production of Coated And Free-Standing Engineering Componenets Using The HVOF Process, *Doktora Tezi*, Dublin City University, 2003
- [50] **Erja Turunen**, Diagnostic Tools for HVOF Process Optimization, *Dissertation for the Degree of Doctor of Science in Technology*, Helsinki University, 2005

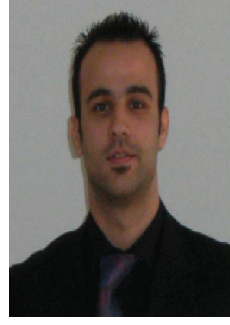
- [51] **Q. Wang, Z.H.Chen, Z.X.Ding**, Performance Of Abrasive Wear Of WC-12Co Coatings Sprayed By HVOF, *Tribology International*, 2008
- [52] **Fitzpatrick R.**, The physics of plasmas, University of Texas at Austin
- [53] **Joachim Heberlein**, New Approaches In Thermal Plasma Technology, *Pure Appl. Chem.*, 74 (2002) 327–335,
- [54] **Eren Yüksek, Ekrem Altuncu, İbrahim Yalçın Şeker, Fatih Üstel**, Plazma Sprey Kaplama Yöntemi Ve Teknolojik Uygulamaları
- [55] **S. M. Meier, D. Nissley, K. Sheffler, T. Cruise**, Thermal Barrier Coating Life Prediction Model Development, *J. Eng. Gas Turbine Power Trans.ASME*, 114 (1992) 258-263.
- [56] **C. Mercer, S. Faulhaber, N. Yao, K. McIlwrath, O. Fabrichnaya**, Investigation of The Chemical Composition of the Thermally Grown Oxide Layer in Thermal Barrier Systems with NiCoCrAlY Bond Coats, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1495–1502
- [57] **W.R. Chen, X. Wu, B.R. Marple, P.C. Patnaik**, The Growth And Influence of Thermally Grown Oxide in a Thermal Barrier Coating, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1074–1079
- [58] **Alok Satapathy**, Thermal Spray Coating of Red Mud On Metals, *Doctor of Philosophy in Mechanical Engineering*, Department of Mechanical Engineering National Institute of Technology Rourkela, India, 2005
- [59] **J. Toscano, R. Vaßen, A. Gil, M. Subanovic, D. Naumenko, L. Singheiser, W.J. Quadackers**, Parameters Affecting TGO Growth and Adherence on MCrAlY Bond Coats for TBC's, *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 3906–3910
- [60] **W.R. Chen, X. Wu, B.R. Marple, D.R. Nagy, P.C. Patnaik**, TGO Growth Behaviour in TBCs with APS and HVOF Bond Coats, *Surface & Coatings Technology*, (2007)
- [61] **J. Knuuttila, P. Sorsa, T. Mäntylä**, Sealing of Thermal Spray Coatings by Impregnation, *Journal of Thermal Spray Technology Volume 8(2)* (1999) 249
- [62] **E. Leivo, M. Vippola, P. Sorsa, P. Vuoristo, T. Mäntylä**, Wear and Corrosion Properties of Plasma Sprayed Al₂O₃ and Cr₂O₃ Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, Volume 6(2) June 1997 9205
- [63] **S. Ahmaniemi, P. Vuoristo, T. Mäntylä**. Mechanical and Elastic Properties of Modified Thick Thermal Barrier Coatings, *Materials Science and Engineering A366* (2004) 175–182
- [64] **A. Ohmori, Z. Zhou, K. Inoue**, Liquid-Mn Sintering Of Plasma-Sprayed Zirconia-Yttria Coatings, *Thin Solid Films*, 251 (1994) 141-146
- [65] **I. Berezin, T. Troczynski**, Surface Modification of Zirconia Thermal Barrier Coatings, *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol 15, (1996) 214-218
- [66] **K. Moriya, H. Tomino, Y. Kandaka, T. Hara, H. Ohmori**, Sealing of Plasma Sprayed Ceramic Coatings by Sol-Gel Process, *Thermal Spray Industrial Applications*, C.C. Berndt and S. Sampath, Ed., ASM International (1994) 549-553

- [67] **G. John, T. Troczynski**, Surface Modification of Thermal Sprayed Coatings, Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems, C.C. Berndt, Ed., *ASM International*, (1996) 483-488
- [68] **C. B. Carter, M. G. Norton**, *Ceramic Materials Science and Engineering*, New York ; London : Springer, 2007
- [69] **K.A. Khor, Y.W. Gu**, Hot Isostatic Pressing of Plasma Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia, *Materials Letters* 34 (1998) 263–268
- [70] **H. Kuribayashi, K. Suganuma, Y. Miyamoto, M. Koizumi**, Effects of HIP Treatment on Plasma-Sprayed Ceramic Coating onto Strainless Steel, *American Ceramic* 65 (9) (1986) 1306-1310
- [71] **Fatih Üstel**, Ince Film Kaplama Teknolojileri CVD, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- [72] **T. Mäntylä, P. Vuoristo, P. Kettunen**, Chemical Vapour Deposition Densification of Plasma-Sprayed Oxide Coatings, *Thin Solid Films*, 118 (4) (1984) 437-444
- [73] **R. Rajendran, V. S. Raja, R. Sivakumar, R. S. Srinivasa**, Reduction of interconnected Porosity in Zirconia-Based Thermal Barrier Coating, *Surface and Coatings Technology*, 73 (3), (1995) 198-200
- [74] **Url-3**, <http://www.nasa.gov/centers/langley/news/factsheets/LaserTech.html>
- [75] **C. Ion**, *Laser Processing of Engineering Materials*, Elsevier Ltd, 2005
- [76] **Url-4**, http://www.laserbond.com.au/laser_cladding.shtml
- [77] **J.H. Ouyang, S. Nowotny, A. Richter, E. Beyer**, Characterization Of Laser Clad Yttria Partially-Stabilized ZrO₂ Ceramic Layers on Steel 16MnCr5, *Surface and Coatings Technology* 137 (2001) 12-20
- [78] **E. Vandelaar, P.A. Molian, M. Baldwin**, Laser Cladding of Thermal Barrier Coatings, *Surf. Eng.* 4 (2) (1988) 159-172
- [79] **J.H. Ouyang, S. Nowotny, A. Richter, E. Beyer**, Laser Cladding of Yttria Partially Stabilized ZrO₂ (YPSZ) Ceramic Coatings on Aluminum Alloys, *Ceramics International* 27 (2001) 15-24
- [80] **X.H. Zhonga, Y.M. Wang, Z.H. Xu, Y.F. Zhang, J.F. Zhang, X.Q. Cao**, Hot-Corrosion Behaviors of Overlay-Clad Yttria-Stabilized Zirconia Coatings in Contact with Vanadate Sulfate Salts, *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 1401–1408
- [81] **Sang Ok Chwa, Akira Ohmori**, Microstructures of ZrO₂-8wt.%Y₂O₃ Coatings Prepared by a Plasma Laser Hybrid Spraying Technique, *Surface and Coatings Technology* 153 (2002) 304–312
- [82] **Guy Antou, Françoise Hlawka, Alain Cornet, Claude Becker, David Ruch, Antoine Riche**, In Situ Laser Remelted Thermal Barrier Coatings: Thermophysical Properties, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 6062–6072
- [83] **Guy Antou, Ghislain Montavon, Françoise Hlawka, Alain Cornet, Christian Coddet, Frederique Machi**, Modification of Ceramic Thermal Spray Deposit Microstructures Implementing in situ Laser Remelting, *Surface and Coatings Technology* 172 (2003) 279–290

- [84] **Guy Antou, Ghislain Montavon, Françoise Hlawka, Alain Cornet, Christian Coddet, Frederique Machi**, Modification of thermal barrier coating architecture by in situ laser remelting, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 3583–3597
- [85] **J.H. Ouyang, S. Sasaki**, Microstructure and Tribological Characteristics of ZrO₂–Y₂O₃ Ceramic Coatings Deposited By Laser-Assisted Plasma Hybrid Spraying, *Tribology International* 35 (2002) 255–264
- [86] **Jin Hyo Park, Jeong Suk Kim, Koo Hyun Lee, Yo Seung Song, Myung Chang Kang**, Effects Of The Laser Treatment And Thermal Oxidation Behavior Of CoNiCrAlY/ZrO₂–8wt%Y₂O₃ Thermal Barrier Coating, *Journal Of Materials Processing Technology* 201 (2008) 331–335
- [87] **C. Batista, A. Portinha, R.M. Ribeiro, V. Teixeira, M.F. Costa, C.R. Oliveira**, Evaluation Of Laser-Glazed Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings Under High Temperature Exposure To Molten Salts, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 6783–6791
- [88] **M.F. Morks, C.C. Berndt, Y. Durandet, M. Brandt, J. Wang**, Microscopic Observation Of Laser Glazed Yttria-Stabilized Zirconia Coatings, *Applied Surface Science* 256 (2010) 6213–6218
- [89] **C. Batista, A. Portinha, R.M. Ribeiro, V. Teixeira, M.F. Costa, C.R. Oliveira**, Morphological And Microstructural Characterization Of Laser-Glazed Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 2929–2937
- [90] **C. Batista, A. Portinha, R.M. Ribeiro, V. Teixeira, M.F. Costa, C.R. Oliveira**, Surface Laser-Glazing Of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Applied Surface Science* 247 (2005) 313–319
- [91] **K.A. Khor, S. Jana**, Pulsed Laser Processing of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 66 (1997) 4-8
- [92] **Sang Ok Chwa, Akira Ohmori**, The Influence of Surface Roughness of Sprayed Zirconia Coatings on Laser Treatment, *Surface and Coatings Technology* 148 (2001) 88–95
- [93] **S. Ahmaniemi, M. Vippola, P. Vuoristo, T. Mantyla, F. Cernuschi, L. Lutterotti**, Modified Thick Thermal Barrier Coatings Microstructural Characterization, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2247–2258
- [94] **S. Ahmaniemi, P. Vuoristo, T. Mäntylä**, Mechanical and Elastic Properties of Modified Thick Thermal Barrier Coatings, *Materials Science and Engineering A366* (2004) 175–182
- [95] **H. L. Tsai, P. C. Tsai**, Laser Glazing of Plasma-Sprayed Zirconia Coatings, *JMEPEG* (1998) 7:258-264
- [96] **M.A. Pinto, W.R. Osório, C.R.P. Lima, A. Garcia, M.C.E Lerardi**, Laser Surface Treatment of Plasma-Sprayed Yttria-Stabilized Zirconia Coatings, *Rev. Metal Madrid Vol Extn* (2005) 154-159
- [97] **G. Zhang, Y. Liang, Y. Wu, Z. Feng, B. Zhang**, Laser Remelting of Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings, *J. Mater. Sci. Tech.* 17 (1) (2001) 105-110

- [98] **Yongqing Fu, Andrew William Batchelor, Huting Xing, Yanwei Gu**, Wear Behaviour Of Laser-Treated Plasma-Sprayed ZrO₂ Coatings, *Wear* 210 (1997) 157-164
- [99] **K. K. Szkaradek**, Laser Melted ZrO₂-Y₂O₃ Thermal Barrier Obtained by Plasma Spraying Method, *Journal of Alloys and Compounds* 505 (2010) 516-522
- [100] **K. Mohammed Jasim**, Characterization of Laser Sealed Coatings of Ytria Partially Stabilized Zirconia, *Optics and Lasers in Engineering* 49 (2011) 785-792
- [101] **K.C. Chang, W.J. Wei, C. Chen**, Oxidation Behavior Of Thermal Barrier Coatings Modified By Laser Remelting, *Surface and Coating Technology*, 102 (1998) 197-204
- [102] **P. C. Tsai, C.S. Hsu**, High Temperature Corrosion Resistance and Microstructural Evaluation of Laser-Glazed Plasma-Sprayed Zirconia/MCrAlY Thermal Barrier Coatings, *Surface and Coatings Technology* 183 (2004) 29-34
- [103] **P.K. Wright, A.G. Evans**, Mechanisms Governing The Performance Of Thermal Barrier Coatings, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 4 (1999) 255-265
- [104] **M. Martena, D. Botto, P. Fino, S. Sabbadini, M.M. Gola, C. Badini**, Modelling Of Tbc System Failure: Stress Distribution As A Function Of Tgo Thickness And Thermal Expansion Mismatch, *Engineering Failure Analysis* 13 (2006) 409-426
- [105] **A. Rabiei, A. G. Evans**, Failure Mechanisms Associated with The Thermally Grown Oxide In Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Acta mater.* 48 (2000) 3963-3976
- [106] **W.R. Chen, X. Wu, D. Dudzinski, P.C. Patnaik**, Modification of Oxide Layer in Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5863-5868
- [107] **E. A. G. Shillington, D. R. Clarke**, Spalling Failure of a Thermal Barrier Coating Associated with Aluminum Depletion In The Bond-Coat, PII: S1359-6454(98)00407-8

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Vakur Uğur Akdoğan

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 25.06.1985

Adres: -

Lisans Üniversite: Kocaeli Üniversitesi

Yayın Listesi:

