



**TERMAL BARIYER KAPLAMA UYGULAMALARI
İÇİN $Gd_2Zr_2O_7$ SERAMİĞİNİN TERMOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Ramazan TUNCER

Danışman

Prof. Dr. Yusuf KAYALI

İkinci Danışman

Doç. Dr. Hasan GÖKÇE

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

Haziran 2025

Bu tez çalışması 22.FEN.BİL.11 numaralı proje ile BAP tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

TERMAL BARIYER KAPLAMA UYGULAMALARI İÇİN $Gd_2Zr_2O_7$
SERAMİĞİNİN TERMOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ

Ramazan TUNCER

Danışman

Prof. Dr. Yusuf KAYALI

İkinci Danışman

Doç. Dr. Hasan GÖKÇE

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Haziran 2025

TEZ ONAY SAYFASI

Ramazan TUNCER tarafından hazırlanan “Termal Bariyer Kaplama Uygulamaları İçin $Gd_2Zr_2O_7$ Seramiğinin Termofiziksel Özelliklerinin Geliştirilmesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 19/06/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Yusuf KAYALI

İkinci Danışman : Doç. Dr. Hasan GÖKÇE

Başkan : Prof. Dr. Şükrü TALAŞ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi

Üye : Prof. Dr. M. Serhat BAŞPINAR
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi

Üye : Prof. Dr. Hilmi YURDAKUL
Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye : Dr. Öğretim Üyesi Muhammet KARABAŞ
Kırklareli Üniversitesi, Lüleburgaz Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... /..... /..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. Bekir YALÇIN

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

/ / 2025

İmza

Ramazan TUNCER

ÖZET

Doktora Tezi

TERMAL BARIYER KAPLAMA UYGULAMALARI İÇİN $Gd_2Zr_2O_7$ SERAMİĞİNİN TERMOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Ramazan TUNCER

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yusuf KAYALI

İkinci Danışman: Doç. Dr. Hasan GÖKÇE

Termal Bariyer Kaplamalar (TBK), gaz türbinlerinde yüksek sıcaklığa sahip gaz akımlarına maruz kalan bileşenleri korumak, sistemin dayanıklılığını artırmak ve yakıt verimliliğini iyileştirmek amacıyla yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu kaplama sistemleri, genellikle süper alaşım bir altlık üzerine uygulanan metalik bir bağ katmanı ve onun üzerinde yer alan seramik bir üst katmandan meydana gelir. Günümüzde en yaygın ve etkili Termal Bariyer Kaplama (TBK) malzemesi, %8 oranında itriyum oksit ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) olarak öne çıkmaktadır. Yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı olan bu seramik kaplamalar, yaklaşık 1200 °C'ye kadar etkin bir şekilde kullanılabilen, düşük termal iletkenlikleri ve yüksek termal şok dayanımları sayesinde motor ve türbin sistemlerinde kritik bir koruma sağlamaktadır. Zirkonya, oda sıcaklığında monoklinik kristal yapıda bulunmakta; sıcaklığın artmasıyla 1170 °C'de tetragonal faza, 2370 °C'nin üzerinde ise kübik kristal yapıya dönüşmektedir. Bu faz geçişleri sırasında yaşanan %3-5 oranındaki hacim değişimi, kaplama bütünlüğünü bozarak servis ömrünü ciddi şekilde kısaltmaktadır. Bu nedenle, mevcut kaplama sistemlerinin yerine daha üstün termal, mekanik ve kimyasal özelliklere sahip yeni nesil malzemelerin geliştirilmesi, türbin bileşenlerinin ömrünü uzatmakta, bakım periyotlarını azaltmakta ve sistemin genel verimliliğini artırarak yüksek sıcaklık koşullarında daha güvenli çalışma koşulları sunmaktadır. Bu amaç doğrultusunda daha yüksek termal kararlılık, düşük termal iletkenlik ve yüksek termal genleşme gibi özellikleriyle

Gd₂Zr₂O₇ (GZO) seramikleri öne çıkmaktadır. Bu seramikler termal bariyer kaplama sistemlerinde YSZ'ye alternatif bir malzeme olarak düşünülmektedir.

Gd₂Zr₂O₇ (GZO) esaslı seramiklerin termal bariyer kaplamalarda (TBK) kullanımı, sahip oldukları avantajlı özellikler nedeniyle giderek yaygınlaşmaktadır. Ancak sınırlı kırılma tokluğu, nadir toprak elementlerine olan bağımlılık ve yüksek üretim maliyetleri gibi etkenler, bu malzemelerin sürdürülebilirliği açısından bazı zorluklar doğurmaktadır. Bu çalışmada, GZO seramikleri Fe, Mo ve Ti gibi nadir toprak elementi olmayan elementlerle ve Yb ile farklı oranlarda katkılanarak 8 adet numune üretilmiş ve bu katkılamanın mekanik ve termo-fiziksel özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Katkısız GZO seramiği kusurlu florit (F) fazında, katkılı GZO seramikleri ise piroklor (P) fazında oluşmuştur. 900 °C'de katkısız GZO'nun termal iletkenliği 2,21 W.m⁻¹.K⁻¹ olarak ölçülmüşken, katkılı seramiklerde bu değer en düşük 0,89 W.m⁻¹.K⁻¹ seviyesine kadar düşmüştür. 1150 °C sıcaklıkta katkısız GZO'nun termal genleşme katsayısı 11,48 × 10⁻⁶.K⁻¹ olarak belirlenmiş, katkılı GZO seramiklerinde ise bu değerler 10,39 × 10⁻⁶.K⁻¹ ile 11,88 × 10⁻⁶.K⁻¹ arasında değişmiştir. Mekanik özellikler açısından, katkısız GZO'nun sertliği 10,88 GPa olarak ölçülmüş, katkılı seramiklerde bu değer 8,64 GPa ile 10,99 GPa arasında değişmiştir. Elastik modül katkısız GZO için 307 GPa iken, katkılı numunelerde 302 GPa ile 343 GPa arasında ölçülmüştür. Kırılma tokluğu katkısız GZO için 1,36 MPa.m^{1/2} olarak hesaplanmış, katkılı seramiklerde ise bu değer 0,92 MPa.m^{1/2} ile 1,64 MPa.m^{1/2} aralığında bulunmuştur. Bu bulgulara dayanarak, katkılı GZO seramiklerinin TBK uygulamaları için potansiyel taşıdığı sonucuna varılabilir. Ayrıca, bu seramiklerde nadir toprak elementlerine olan bağımlılığın azaltılması, daha sürdürülebilir ve çevre dostu kaplama malzemelerinin geliştirilmesine katkı sağlayabilir.

2025, xiii + 87 sayfa

Anahtar Kelimeler: Gadolinyum zirkonat, Termofiziksel özellikler, Katkılama

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

DEVELOPMENT OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF $Gd_2Zr_2O_7$ CERAMICS FOR THERMAL BARRIER COATING APPLICATIONS

Ramazan TUNCER

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Supervisor: Prof. Yusuf KAYALI

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Hasan GÖKÇE

Thermal Barrier Coatings (TBCs) are widely utilized in gas turbines to protect components exposed to high-temperature gas flows, enhance system durability, and improve fuel efficiency. These coating systems typically consist of a metallic bond coat applied onto a superalloy substrate, topped with a ceramic top coat. Today, the most common and effective TBC material is zirconia (ZrO_2) stabilized with 8 wt.% yttria (Y_2O_3), known as 8YSZ. These ceramic coatings, which are highly resistant to elevated temperatures, can function effectively up to approximately 1200 °C and provide critical protection in engine and turbine systems thanks to their low thermal conductivity and high thermal shock resistance. Zirconia exists in a monoclinic crystal structure at room temperature; as the temperature rises, it transforms to a tetragonal phase at 1170 °C and to a cubic phase above 2370 °C. These phase transitions involve a volumetric change of about 3–5%, which compromises the integrity of the coating and significantly reduces its service life. Therefore, the development of next-generation materials with superior thermal, mechanical and chemical properties is essential to replace current coatings. Such materials can extend the lifespan of turbine components, reduce maintenance intervals, and improve overall system efficiency while ensuring safer operation under extreme thermal conditions. In line with this goal, $Gd_2Zr_2O_7$ (GZO) ceramics have emerged as promising candidates due to their higher thermal stability, lower thermal

conductivity, and desirable thermal expansion properties. These ceramics are considered a potential alternative to YSZ in thermal barrier coating systems

The use of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (GZO)-based ceramics in thermal barrier coatings (TBCs) has been increasingly widespread due to their advantageous properties. However, limited fracture toughness, dependence on rare-earth elements, and high production costs pose certain challenges to the sustainability of these materials. In this research, eight samples of GZO ceramics were produced by doping with various ratios of non-rare-earth elements such as Fe, Mo, and Ti, along with Yb, and the effects of these dopants on the mechanical and thermophysical properties were investigated. The undoped GZO ceramic exhibited a defective fluorite (F) phase, while the doped GZO ceramics formed in the pyrochlore (P) phase. At 900 °C, the thermal conductivity of undoped GZO was measured as $2,21 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, whereas in the doped ceramics, it decreased to as low as $0,89 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. At 1150 °C, the thermal expansion coefficient of undoped GZO was determined to be $11,48 \times 10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$, while in the doped GZO ceramics, these values ranged from $10,39 \times 10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$ to $11,88 \times 10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$. In terms of mechanical properties, the hardness of undoped GZO was measured as 10,88 GPa, while the doped ceramics exhibited hardness values ranging from 8,64 GPa to 10,99 GPa. The elastic modulus of the undoped GZO was 307 GPa, whereas the doped samples showed values between 302 GPa and 343 GPa. The fracture toughness of the undoped GZO was calculated as $1,36 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, while for the doped ceramics, it ranged from $0,92 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ to $1,64 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Based on these findings, it can be concluded that the doped GZO ceramics possess potential for TBC applications. Furthermore, reducing the reliance on rare-earth elements in these ceramics may contribute to the development of more sustainable and environmentally friendly coating materials.

2025, xiii + 87 pages

Keywords: Gadolinium zirconate, Thermophysical properties, Doping

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanlarım Sayın Prof. Dr. Yusuf KAYALI ve Doç. Dr. Hasan GÖKÇE'ye, her zaman ve her süreçte fedakârca katkılarını sunan Sayın Dr. Öğretim Üyesi Muhammet KARABAŞ'a, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim. Deneysel çalışmalardaki değerli katkılarından dolayı Prof. Dr. M. Serhat BAŞPINAR'a, Dr. Öğretim Üyesi Mahmud Cemalettin YALÇIN'a, Dr. Öğretim Üyesi Melih ÖZÇATAL'a, Amir AKBARİ'ye ve Ersin DURAK'a çok teşekkür ederim. Numune analiz işlemlerinde özverili yardımlarından dolayı Eskişehir Teknik Üniversitesi, Seramik Araştırma Merkezi Test-Analiz Müdürü Doç. Dr. Erhan AYAS'a ve Kale Seramik A.Ş. AR-GE birimi sorumlusu Yıldız YILDIRIM'a ayrıca teşekkürlerimi sunarım. Bu tez çalışmasının yürütülmesinde 22.FEN.BİL.11 proje numarası ile destek sağlayan, Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu araştırma boyunca manevi desteklerinden dolayı aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Ramazan TUNCER
Afyonkarahisar 2025

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
RESİMLER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	9
2.1 Termal Bariyer Kaplama Sistemi	9
2.1.1 Altık.....	11
2.1.2 Bağ Katmanı	12
2.1.3 Isıl Etki ile Büyüyen Oksit Katmanı (TGO).....	12
2.1.3 Seramik Üst Katman	13
2.2 Termal Bariyer Kaplama Malzemeleri	16
2.2.1 İttriya Stabilize Zirkonya (YSZ)	16
2.2.2. Piroklor Yapıya Sahip Oksit Seramikler	18
2.2.3. Hekza Alüminat Oksit seramikler	21
2.2.4. Perovskit Yapıya Sahip Oksit Seramikler	22
3. MATERYAL ve METOT	24
3.1 Seramik Tozların Kimyasal Karakterizasyonu	24
3.2 Seramik Tozların Tane Boyut Analizleri	27
3.3 Numune Hazırlığı	31
3.3.1 Öğütme ve Karıştırma	31
3.3.2 Öğütme Sonrası Tane Boyut Analizleri	32
3.3.3 Seramik Tozların Pelet Haline Getirilmesi.....	37
3.3.4 Sinterleme	38
3.4 Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları	39
3.4.1 Kimyasal Karakterizasyon.....	39
3.4.2 Mikroyapı Analizi	39
3.4.3 Termal Genleşme	40

3.4.4 Termal Difüzivite.....	40
3.4.5 Isı Kapasitesi.....	41
3.4.6 Yoğunluk	41
3.4.7 Mikrosertlik ve Kırılma Tokluğu.....	41
3.4.8 Elastisite Modülü	43
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	44
4.1 Kimyasal ve Yapısal Karakterizasyon.....	44
4.2 Mekanik Özellikler.....	55
4.3 Termofiziksel Özellikler	65
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	77
6. KAYNAKLAR	79



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

μm	Mikrometre
Å	Angström
Al	Alüminyum
Al_2O_3	Alümina
As	Arsenik
Ca	Kalsiyum
Ce	Seryum
cm	Santimetre
Co	Kobalt
Cp	Isı kapasitesi (sabit basınçta)
Cr	Krom
Cu	Bakır
Dy	Disprozyum
E	Elastisite modülü (Young)
Er	Erbiyum
Eu	Evropiyum
Fe	Demir
g	gram
Gd	Gadolinyum
Hf	Hafniyum
Ho	Holmiyum
Hv	Vickers sertlik
K	Kelvin
K_{IC}	Kırılma tokluğu
La	Lantan
Li	Lityum
m	Metre
Mg	Magnezyum
mg	Miligram
Mo	Molibden
Nb	Niyobyum
Nd	Neodimyum
Ni	Nikel
nm	Nanometre
O	Oksijen
P	Fosfor
Pt	Platin
Sb	Antimon
Sc	Skandiyum
Si	Silisyum
Sm	Samaryum
Ta	Tantal
Ti	Titanyum
Tm	Tulyum

W	Watt (joule/sn)
Y	İtriyum
Yb	İterbiyum
Zr	Zirkonyum
γ	gama
δ^*	Atomik boyut düzensizliği
θ	Teta

Kısaltmalar

CİP	Soğuk izostatik pres
CMAS	Ca-Mg-Al-Si
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel termal analiz
EB-PVD	Elektron demeti fiziksel buhar biriktirme
EDS	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
F	Florit (kusurlu florit)
GPa	Gigapascal
GZO	Gadolinyum zirkonat ($Gd_2Zr_2O_7$)
HMK	Hacim merkezli kübik kafes
HVOF	Yüksek hızlı oksit-yakıt püskürtme
ICDD	Uluslararası difraksiyon veri merkezi
LaMA	$LaMgAl_{11}O_{19}$
LZ	Lantan zirkonat ($La_2Zr_2O_7$)
MPa	Megapaskal
P	Piroklor
Pa	Pascal
PMFP	Fonon ortalama serbest yolu
PS	Plazma püskürtme
RE	Nadir toprak elementi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
STA	Simültane termal analiz
TBK	Termal bariyer kaplama
TEC	Termal Genleşme Katsayısı
TGA	Termal gravimetrik analiz
TGO	Isıl etkiyle büyüyen oksit katmanı
XRD	X ışınları difraksiyonu
YMK	Yüzey merkezli kübik kafes
YSZ	İtriya ile stabilize edilmiş zirkonya

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Gaz Türbininin Şematik Görünümü.....	9
Şekil 2.2 Yıllara göre gaz türbinlerinde kullanılan malzemeler ve çalışma sıcaklıklar.	10
Şekil 2.3 Termal bariyer kaplama sistemi ve katmanların görevleri	15
Şekil 2.4 Türbin kanadına etkiyen sıcaklığın termal bariyer kaplama sistemindeki dağılımı	15
Şekil 2.5 ZrO_2 'ya Y_2O_3 stabilizesi ve oksijen boşluğu oluşumu .	18
Şekil 2.6 Piroklor kafes yapısı (1/8 hücre).....	19
Şekil 2.7 YSZ ve alternatif TBK malzemelerinin termal özellikl.	21
Şekil 2.8 $LaMgAl_{11}O_{19}$ kafes yapısı .	22
Şekil 2.9 Perovskit kristal kafes yapısı	23
Şekil 3.1 Gd_2O_3 tozu X ışınları difraktometre analizi.....	24
Şekil 3.2 ZrO_2 tozu X ışınları difraktometre analizi	25
Şekil 3.3 Yb_2O_3 tozu X ışınları difraktometre analizi.....	25
Şekil 3.4 Fe_2O_3 tozu X ışınları difraktometre analizi.....	26
Şekil 3.5 MoO_2 tozu X ışınları difraktometre analizi.....	26
Şekil 3.6 TiO_2 tozu X ışınları difraktometre analizi	27
Şekil 3.7 Gd_2O_3 tozu partikül tane boyut analizi	28
Şekil 3.8 ZrO_2 tozu partikül tane boyut analizi	28
Şekil 3.9 Yb_2O_3 tozu partikül tane boyut analizi	29
Şekil 3.10 Fe_2O_3 tozu partikül tane boyut analizi.....	29
Şekil 3.11 MoO_2 tozu partikül tane boyut analizi.....	30
Şekil 3.12 TiO_2 tozu partikül tane boyut analizi.....	30
Şekil 3.13 Öğütülen 1 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi	32
Şekil 3.14 Öğütülen 2 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi	33
Şekil 3.15 Öğütülen 3 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi	33
Şekil 3.16 Öğütülen 4 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi	34
Şekil 3.17 Öğütülen 5 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi	34
Şekil 3.18 Öğütülen 6 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi	35
Şekil 3.19 Öğütülen 7 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi	35
Şekil 3.20 Öğütülen 8 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi	36

Şekil 3.21 Öğütülen 9 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi	36
Şekil 4.1 Numunelerin (1, 2, 3, 4, 5) SEM topografik görüntüleri ve elementel analiz grafikleri	46
Şekil 4.2 Numunelerin (1, 6, 7, 8, 9) SEM topografik görüntüleri ve elementel analiz grafikleri	47
Şekil 4.3 Numunelerin (1, 2, 3, 4, 5) XRD analiz grafiği	51
Şekil 4.4 Numunelerin (1, 6, 7, 8, 9) XRD analiz grafiği	52
Şekil 4.5 $Gd_2Zr_2O_7$ (GZO) seramiğine ait kusurlu florit (F) ve piroklor (P) yapılarının (1/8 birim hücre) şematik gösterimi.	55
Şekil 4.6 Numunelerin Sertlik (GPa) değerleri	56
Şekil 4.7 Numunelerin Kırılma Tokluğu ($MPa.m^{1/2}$) değerleri.....	58
Şekil 4.8 Numunelerin Elastisite Modülü (GPa) değerleri	60
Şekil 4.9 Numunelerin (1, 2, 3, 4, 5) Termal Difüzivite değerleri.	666
Şekil 4.10 Numunelerin (1, 6, 7, 8, 9) Termal Difüzivite değerleri.	67
Şekil 4.11 Numunelerin (1, 2, 3, 4, 5) fonon ortalama serbest yol değerleri.	70
Şekil 4.12 Numunelerin (1, 6, 7, 8, 9) fonon ortalama serbest yol değerleri.	70
Şekil 4.13 Numunelerin (1, 2, 3, 4, 5) Termal İletkenlik değerleri.	72
Şekil 4.14 Numunelerin (1, 6, 7, 8, 9) Termal İletkenlik değerleri.	72
Şekil 4.15 Numunelerin (1, 2, 3, 4, 5) Termal Genleşme Katsayıları.	73
Şekil 4.16 Numunelerin (1, 6, 7, 8, 9) Termal Genleşme Katsayıları.	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1 $Gd_2Zr_2O_7$ seramiğine katkılama çalışmalarında elde edilen sonuçlarındaki sertlik, kırılma tokluğu, termal genleşme, elastik modül aralığı ve termal iletkenlik değerleri	6
Çizelge 1.2 Üretilen numunelerin sitokiyometrik oranları ve kimyasal formülleri	8
Çizelge 2.1 Yeni nesil termal bariyer kaplama malzemelerinden bazılarının termofiziksel ve mekanik özellikleri.....	19
Çizelge 3.1 Başlangıç seramik tozların ortalama partikül tane boyutları	31
Çizelge 3.2 Öğütülen numune toz karışımlarının ortalama partikül tane boyutları	37
Çizelge 4.1 Numunelerin yoğunluk, porozite, bağıl yoğunluk, teorik yoğunluk, ortalama tane boyutu ve kafes parametre değerleri (F:kusurlu florit, P:piroklor)	50
Çizelge 4.2 Numunelerin rA/rB iyonik yarıçap oranları, faz yapıları ve boyut bozukluğu oranı	53
Çizelge 4.3 Numunelerin sertlik, elastik modül ve kırılma tokluğu değerleri	57
Çizelge 4.4 GZO seramiğinin atomlarının ve katkılama yapılan atomların koordinasyon sayısına göre iyonik yarıçapları	63
Çizelge 4.5 Katkılama yapılan atomların yerini aldığı Gd ve Zr atomlarına göre iyonik yarıçap oranları	64
Çizelge 4.6 Numunelerin Brittleness (Br) indeksi değerleri	65
Çizelge 4.7 Numunelerin termal genleşme katsayısı (1150 °C), termal difüzivite (900 °C), ısı kapasitesi (900 °C) ve termal iletkenlik (900 °C) değerleri	68
Çizelge 4.8 GZO seramiğinin atomlarının ve katkılama yapılan atomların O ile yaptığı kimyasal bağın iyoniklik ve kovalentlik yüzdellikleri	76

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 13 mm iç çapa sahip kalıp	37
Resim 3.2 Presleme işlemi sonrası pelet haline getirilen numuneler	38
Resim 3.3 Sertlik ve kırılma tokluğu hesabında kullanılan ‘a’ ve ‘c’ parametrelerinin şematik gösterimi.....	42
Resim 3.4 Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümü için oluşturulan girinti fotoğrafları	43
Resim 4.1 Numunelerin sinter prosesi sonrasındaki fotoğrafları.....	44



1. GİRİŞ

Termal Bariyer Kaplamalar (TBK), gaz türbinlerinin yüksek sıcaklıktaki gaz akışına maruz kalan bileşenlerini korumak ve türbinin dayanıklılığını ve yakıt verimliliğini artırmak için yaygın olarak kullanılır. TBK sistemleri genellikle süperalaşım bir altlık üzerine metalik bir bağ katmanı ve seramik bir üst katmandan oluşur. Bağ katmanı, seramik üst katman ile altlık arasındaki yapışmayı iyileştirirken altlık malzemesini korozyondan ve oksidasyondan korur. Seramik üst kaplama, metalik malzemelerle termal genleşme katsayısı (TEC) uyumluluğu, düşük termal iletkenliği ve olağanüstü kırılma tokluğu nedeniyle genellikle itriya ile stabilize edilmiş zirkonya'dan (YSZ) yapılan bir termal yalıtım tabakası görevi görür (Su vd. 2024). TBK'ları uygulamak için genellikle kullanılan yöntemler elektron demeti fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) ve plazma püskürtmedir (PS). EB-PVD veya PS ile biriktirilen YSZ, termal bariyer kaplamaları metastabil tetragonal ve monoklinik fazlardan oluşur. Bununla birlikte, YSZ ile üretilmiş termal bariyer kaplamalar 1200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda faz dönüşümü ve hızlandırılmış sinterleme gibi zorluklarla karşı karşıyadır. Bu, YSZ'nin hacimsel olarak genleşmesine neden olur. YSZ tabakası hasar görür ve bağ tabakasından ayrılır. Bu nedenle, YSZ'nin yüksek sıcaklıklarda kullanılması sınırlıdır (Chellaganesh vd. 2021, Kadam vd. 2023).

Gaz türbinlerinde verimliliğin artırılması ihtiyacı, yanma sıcaklığında önemli bir artışa yol açmıştır. Bu talebi karşılamak için, daha düşük ısı iletkenliğe, daha fazla faz kararlılığına ve iyileştirilmiş kırılma tokluğuna sahip alternatif TBK malzemelerinin geliştirilmesine büyük bir ihtiyaç vardır. Bu nedenle, nadir toprak elementi (RE) katkılı zirkonyum, perovskit-florit yapılı malzemeler, hekzalüminatlar, manyetoplumbite yapılı seramikler, RE-niyobatlar, tantalatlar ve nadir toprak elementi içeren zirkonatlar araştırmalarda önemli ilgi görmüştür (Iqbal vd. 2023, Indupuri vd. 2025, Lai vd. 2023, Gan vd. 2023).

Gadolinium zirkonat ($Gd_2Zr_2O_7$), en yüksek termal genleşme katsayısına sahip nadir toprak elementli zirkonattır. Bu özelliğinden dolayı, bu malzemeye olan ilgi artmaktadır. Araştırmacılar tarafından, $Gd_2Zr_2O_7$ (GZO) ile üretilmiş termal bariyer

kaplamalarının termal döngü performansını ve yüksek sıcaklık kararlılığı incelenmiştir. Bulgular, GZO TBK'larının, esas olarak düşük TEC ve zayıf kırılma toklukları nedeniyle nispeten kısa bir termal döngü ömrüne sahip olduğunu göstermektedir. Dahası, GZO, Termal bariyer kaplama sisteminde daha sonra oluşan ısı etkiyle büyüyen oksit katmanı (TGO) ile reaksiyona girerek kısa sürede kaplamanın parçalanmasına katkıda bulunur. Bununla birlikte, çok katmanlı bir TBK tasarımı fikriyle bu sorunlar kısmen ele alınmıştır. Bu tasarımda, GZO YSZ'nin üzerine uygulanmış ve bu da daha uzun ömürlü bir termal döngüye sahip TBK sistemi elde edilmiştir. (Iqbal vd. 2023, Gök ve Göller 2016). Buna rağmen, YSZ tabakası 1200 °C'yi aşan sıcaklıklarda yine hasara uğramıştır.

$A_2B_2O_7$ tipi bileşikler piroklor (P) ve kusurlu florit (F) yapılarında olabilir. Bu bileşikler yüksek oksijen boşluğu içerir. Bu durum, düşük termal iletkenlik için gereklidir. $RE_2Zr_2O_7$ bileşiklerinde, RE'nin, yani A^{+3} ve B^{+4} bölgelerinin farklı elementlerle katkılanmasıyla daha düşük termal iletkenlik elde edilebilir ve termal genleşme katsayısı da artırılabilir. Ayrıca, kırılma tokluğu gibi mekanik özellikler ayarlanabilir. Piroklor tipi bir $A_2B_2O_7$ bileşikte, A^{+3} iyonu sekiz oksijen iyonu tarafından koordine edilir, altısı 4f bölgesinde ve diğer ikisi 8a bölgesinde bulunur. 4f bölgesindeki altı oksijen iyonu, köşeleri paylaşan BO_6 oktahedraları oluşturarak B^{+4} iyonunu koordine eder. Titreşim spektrumları analizi, A^{+3} iyonu ile 4f bölgesindeki O^{2-} iyonu arasında zayıf bağ ve B^{+4} iyonu ile çevresindeki 4f bölgesindeki O^{2-} iyonları arasında güçlü bağ olduğunu göstermiştir (Hess vd. 2002). A^{+3} ve B^{+4} bölgelerinde bir nokta kusurunun varlığı, piroklor malzemelerin yapısal bütünlüğünü bozabilir ve çok daha düşük termal iletkenlik ve daha yüksek termal genleşme katsayısı elde edilebilir.

Bu konuda yürütülen çalışmalara bir örnek olarak; Guo vd. (2014) $(Gd_{1-x}Yb_x)_2Zr_2O_7$ bileşimine sahip seramikler üretmişlerdir. Yb ile katkılanması nedeniyle ısı iletkenliğinin 1400 °C'de %20 azaldığını ve 1200 °C'deki termal genleşme katsayısının YSZ'den daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir.

Wang vd. (2015) $(Gd_{1-x}Sc_x)_2Zr_2O_7$ bileşimine sahip seramikleri üretmişlerdir. Ürettikleri seramik malzemelerde 'x' değeri 0,075'ten 0,2'ye yükselirken faz yapısı

piroklardan kusurlu florit fazına doğru bir değişim göstermiştir. Dahası, Sc^{+3} içeriğindeki artışın kırılma tokluğunu artırdığını ve Sc^{+3} ile birlikte Yb^{+3} eklenmesinin, katkılanmamış numuneye kıyasla ısı iletkenliğini yaklaşık %30 oranında düşürdüğünü gözlemlemişlerdir. Ayrıca $x=0,1$ parametresinde en fazla 11,88 GPa sertlik, $x=0,2$ parametresinde $1,45 \text{ MPa.m}^{1/2}$ kırılma tokluğu ve $x=0,075$ 'te $11,63 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ termal genleşme değerlerini rapor etmişlerdir.

Guo vd. (2020) kimyasal çöktürme kullanarak Yb ve Sc katkılı $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ seramiklerini sentezledikleri bir çalışma yürütmüşlerdir. Çalışmaya göre, Yb_2O_3 ve Sc_2O_3 'ün eklenmesi GZO'nun piroklardan kusurlu florite faz geçişine sebep olmuştur. Sc_2O_3 ile katkılanmış tüm numunelerin, katkısız numuneye kıyasla gelişmiş kırılma tokluğu sergilediğini gözlemlemişlerdir. Ayrıca, 1200°C 'de, hem Sc hem de Yb ile katkılanmış numunenin termal iletkenliğini yaklaşık $0,8 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ve termal genleşme değerini $13,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ olarak ölçmüşlerdir; bu termal iletkenlik değeri, katkılanmamış numunenin (GZO) termal iletkenliğinden neredeyse %30 daha düşüktür. Mekanik özelliklerden %10 sertlik artışı, maksimum $0,95 \text{ MPa.m}^{1/2}$ kırılma tokluğu ve 180 GPa - 210 GPa aralığında elastisite modülü değerlerini tespit etmişlerdir.

Bu çalışmalara ek olarak, $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ bileşimindeki B bölgelerine ve hem A hem de B bölgelerine katkılama, GZO'nun termofiziksel özellikleri üzerinde etkilidir. Wan vd. (2009), $\text{Gd}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ bileşimine sahip seramiklerin termofiziksel özelliklerini üreterek araştırmışlardır. Maksimum termal genleşme katsayısı değerini $x=0,2$ parametresi için $\sim 11,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ve Ti katkılanması sonucu termal iletkenlik değerini de minimum $1,25 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak bildirilmiştir.

Jiang vd. (2021), GZO'nun Zr^{+4} yerine eşit olmayan miktarda Nb^{+5} ve Cu^{+2} ikamesi olduğunda, ortaya çıkan katı çözeltilerin piroklor bir yapı gösterdiğini ve bunun da seramiklerin termal genleşme katsayısında bir azalmaya neden olduğunu keşfetmişlerdir. Maksimum termal genleşme katsayısı değerini $10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ve minimum termal iletkenlik değerini de $1,25 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ olarak bildirilmiştir.

Xue vd. (2020), katı hal reaksiyon sinterleme yöntemi kullanılarak hazırlanan farklı x

değerlerine (0-0,1-0,2-0,3-0,4) sahip $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ta}_x)_2\text{O}_{7+x}$ seramiklerini incelemiştir. Bulgular, oksijen boşluğu konsantrasyonu ve termal radyasyondaki azalma nedeniyle her katkılanmış numunenin saf GZO'dan ($1,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) daha fazla termal iletkenlik değerine sahip olduğunu göstermektedir. Katkılanmış seramiklerin elastik modülünün, Y veya Ta katkılanmasının konsantrasyonu arttıkça biraz değiştiğini ($x=0$;250 GPa $x=0,4$;285 GPa) bildirmişlerdir.

Wu vd. (2024), $(\text{Gd}_{0,85}\text{Yb}_{0,15})_{2+x}(\text{Zr}_{2-x})\text{O}_{7-0,5x}$ ($x=-0,15$ -0,10 -0,05 0 +0,05 +0,1 +0,15) kompozisyonuna sahip seramikler üreterek mekanik ve termo-fiziksel özelliklerini incelemiştir. Stokiyometrik olmayan GZO seramiklerinin stokiyometrik GZO'dan daha yüksek sertliğe, kırılma tokluğuna ve daha düşük termal iletkenliğe sahip olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca bu numunelerin 1600 °C'ye kadar kararlı kusurlu florit yapısına sahip olduklarını göstermişlerdir. Maksimum $10,83 \times 10^{-6}.\text{K}^{-1}$ (1200 °C) termal genleşme katsayısı, 12,48 GPa sertlik, $1,59 \text{ MPa.m}^{1/2}$ kırılma tokluğu ve minimum $1,10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (1000 °C) termal iletkenlik değerlerini ölçmüşlerdir. Elastik modül değerlerinin de 201-240 GPa aralığında olduğunu belirlemişlerdir.

Bir termal bariyer kaplama malzemesinin arzu edilen en önemli özellikleri, yüksek sertlik, yüksek kırılma tokluğu, yüksek termal genleşme, düşük elastisite modülü ve düşük termal iletkenlik değerlerine sahip olmalarıdır. Aşağıda, daha önce deneysel literatüre geçmiş çalışmalardan örnekler verilerek, yapılan bu çalışmalarda yukarıdaki özellikler açısından elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Liu vd. (2022), $(\text{La}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Sm}_{0,2}\text{Gd}_{0,2}\text{Yb}_{0,2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ bileşimine ait seramik malzemeleri üreterek mekanik ve termo-fiziksel özelliklerini araştırmışlardır. En yüksek termal genleşme katsayısı değerini $10,9 \times 10^{-6}.\text{K}^{-1}$ (1000 °C), kırılma tokluğu değerini $2,7 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ve en düşük termal iletkenlik değerini $0,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (1000 °C) olarak, Elastik modül değerlerinin de 186-257 GPa aralığında olduklarını belirlemişlerdir.

Wang vd. (2020), $\text{Gd}_{2-x}\text{Mg}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x = 0,1-0,2-0,3$) ve $\text{Gd}_{2-y}\text{Mg}_y\text{Zr}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ ($y = 0,1-0,2-0,3$) kompozisyonlarına sahip 6 farklı katkılı seramik malzeme üretmişlerdir. Bu seramiklerin mekanik ve termo-fiziksel özelliklerini araştırmışlardır. En yüksek termal

genleşme katsayısı değerini $9,83 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ (1500 °C), kırılma tokluğu değerini 1,34 MPa.m^{1/2} ve elastik modül değerlerinin de 186 GPa - 257 GPa aralığında olduklarını tespit etmişlerdir. Ayrıca çalışmada, katkılı numunelerin hepsinin termal iletkenlik değerlerinin katkısız GZO'ya göre daha yüksek olduklarını belirlemişlerdir.

Anokhina vd. (2021), GZO seramiğine Lityum (Li) katkılama yaparak Gd_{1,7}Li_{0,3}Zr₂O_{6,7} ve Gd₂Zr_{1,7}Li_{0,3}O_{6,55} bileşiklerinin elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Ek olarak termal iletkenlik için en düşük 1,6 W.m⁻¹.K⁻¹ değerini ölçmüşlerdir.

Guo vd. (2014), (Gd_{1-x}Yb_x)₂Zr₂O₇ (x=0-0,1-0,3-0,5-0,7) kompozisyonuna sahip seramik malzemeleri üreterek termal bariyer kaplama yapmışlardır. Daha sonra mekanik ve termo-fiziksel özelliklerini araştırmışlardır. En yüksek termal genleşme katsayısı değerini $12,96 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ (1200 °C), sertlik değerini 8,8 GPa olarak belirlemişler ve Elastik modül değerlerinin de 266-290 GPa aralığında olduğunu belirlemişlerdir.

Zhang vd. (2015), Gd₂Zr₂O₇ seramiğinde RE₂O₃ (RE¼ Dy, Y, Er, Yb) ile stabilize edilmiş ZrO₂ seramiğinin toklaştırma etkisini incelemek amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada en yüksek sertlik değerinin 10,2 GPa, kırılma tokluğu değerinin 1,89 MPa.m^{1/2} olduğunu tespit etmişlerdir.

Duan vd. (2019), Gd₂Zr₂O₇ seramiğine MgO bileşiğini katkılama yapmışlardır ve en yüksek sertlik değerini 15,73 GPa olarak ölçmüşlerdir. Li vd. (2016), Er₂O₃ ile stabilize edilmiş ZrO₂ ile Gd₂Zr₂O₇ seramiğinin mekanik ve termo-fiziksel özelliklerine etkisini araştırmışlardır. En yüksek sertlik değerinin 10,2 GPa, kırılma tokluğu değerinin 1,25 MPa.m^{1/2} ve en düşük termal iletkenlik değerinin 1,27 W.m⁻¹.K⁻¹ (1000 °C) olduğunu belirlemişlerdir.

Çizelge 1.1'de, literatürde Gd₂Zr₂O₇ seramiğine katkılama yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar içerisinde en yüksek sertlik, en yüksek kırılma tokluğu, en yüksek termal genleşme katsayısı, elastik modül aralığı ve en düşük termal iletkenlik değerleri, katkı yapılan elementlerle birlikte özet tablo halinde verilmiştir.

Çizelge 1.1 $Gd_2Zr_2O_7$ seramiğine katkılama çalışmalarında elde edilen sonuçlarındaki sertlik, kırılma tokluğu, termal genişleme, elastik modül aralığı ve termal iletkenlik değeri

Yazar	Katkı Elementi	Sertlik (H _V) (GPa) (maks.)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2}) (maks.)	Young Modülü (GPa) (aralık)	Termal İletkenlik (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) (min.)	Termal genişleme (10 ⁻⁶ .K ⁻¹) (maks.)
Xue vd. (2020)	Mo	--	--	250 - 285	1,3 (GZO)	--
Liu vd. (2022)	La, Nd, Sm, Yb	--	2,70	186 - 257	0,9	10,9
Wang vd. (2020)	Ti, Mg	--	1,34	--	--	9,83
Anokhina vd. 2021	Li	--	--	--	1,6	--
Guo vd. (2020)	Yb, Sc	7,90 + %10	0,95	180 - 210	0,8	13,90
Guo vd. (2014)	Yb	8,80	--	266 - 290	0,8	12,96
Zhang vd. (2015)	Dy, Y, Er, Yb	10,20	1,89	--	--	--
Duan vd. (2019)	Mg	15,73	--	--	--	--
Wan vd. (2009)	Ti	--	--	--	1,25	11,8
Jiang vd. (2021)	Nb, Cu	--	--	--	1,1	10,5
Wang vd. (2015)	Sc	11,88	1,45	--	--	11,63
Li vd. (2016)	Er	10,20	1,25	--	1,27	--
Zhao vd. (2025)	La, Nd, Sm, Ho, Er	11,26	2,38	--	1,74	11,69
Yan vd. (2023)	Y, Er, Tm, Yb	11,97	1,53	--	0,82	10,61
Wu vd. (2024)	Yb	12,48	1,59	201 - 240	1,1	10,83

Bu çalışmanın temel motivasyonu, nadir toprak elementlerinin (RE) kullanımını azaltarak GZO seramiklerinin fiziksel özelliklerini iyileştirmektir. Yukarıda belirtilen çalışmalarda, GZO, genellikle nadir toprak elementleriyle modifiye edilir. Çünkü fiziksel özellikler, RE^{+3} katyonunun boyutuna büyük ölçüde bağlıdır. Bu yaklaşım RE kullanımı açısından sorunludur. RE'ler birçok elemente kıyasla pahalıdır. Madencilikçi çevre dostu değildir. Son yıllarda, RE içeren bileşikler, termal bariyer kaplama (TBK) uygulamalarında yaygın olarak kullanılan itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) malzemesine alternatif olarak öne çıkmaktadır. RE'lerin yapıdaki rolünün daha ucuz alternatif elementlerle değiştirilmesi sonucunda daha çevre dostu, sürdürülebilir ve daha düşük maliyetli etkin TBK'lar üretilebilmektedir (Poerschke ve Krogstad 2024).

Bu çalışmada katkılama yapılan TBK malzemelerinde gözlemlenen kafes bozulması ve gecikmiş difüzyon etkileri dikkate alınarak, $Gd_2Zr_2O_7$ (GZO) seramiğine ek olarak Çizelge 1.2'de de gösterilen $GdFeZr_2O_7$, Gd_2ZrTiO_7 seramikleri ve $(Gd_{1-x}Fe_x)_2(Zr_{1-x}Ti_x)_2O_7$ ($x=0,125$ ve $x=0,250$) ve $(Gd_{1-2x}Yb_xFe_x)_2(Zr_{1-2x}Mo_xTi_x)_2O_7$ ($x=0$ - $x=0,0625$ - $x=0,125$ - $x=0,1875$ - $x=0,25$) kimyasal formüller ile 'x' değişkenine göre sitokiyometrik oranlar doğrultusunda toplamda 8 farklı zirkonat seramiği tasarlanmıştır ve sentezlenmiştir. Katkılardan 3 tanesi metal (Fe, Ti, Mo) ve 1 tanesi nadir toprak elementi (Yb) olarak seçilmiştir. A ve B konumundaki bileşenler için daha düşük iyonik yarıçapa sahip nadir toprak elementi ve metaller seçilerek kafes bozulması ve difüzyon gecikmesi etkilerinin artırılması amaçlanmıştır.

Katkılama için kullanılan Yb^{+3} , Fe^{+3} , Mo^{+4} ve Ti^{+4} elementlerinin A konumu için 8 koordinasyon sayısına göre ve $+3$ değerliğe göre, B konumu için ise 6 koordinasyon sayısı ve $+4$ değerliğe göre iyonik yarıçapları dikkate alınmıştır. Katkılama yapılan elementlerin iyonik yarıçapları sırasıyla 0,0985 nm, 0,078 nm, 0,0650 nm ve 0,0605 nm ($Gd^{+3}=0,1053$ nm, $Zr^{+4}=0,072$ nm) değerlerine sahiptir. Katkılamanın sonucunda kafes yapısındaki değişikliklere göre mekanik ve termofiziksel özelliklerdeki değişimler ele alınarak incelenmiştir. Farklı varyasyonlarda ve oranlarda tasarlanan numune kompozisyonları aşağıda belirtildiği üzere 1'den 9'a kadar numaralandırılmıştır ve bu numaralara göre ifade edilecektir.

Sonuç olarak;

- 1) GZO
- 2) $GdFeZr_2O_7$
- 3) Gd_2ZrTiO_7
- 4) $(Gd_{0,875}Fe_{0,125})_2(Zr_{0,875}Ti_{0,125})_2O_7$
- 5) $(Gd_{0,75}Fe_{0,25})_2(Zr_{0,75}Ti_{0,25})_2O_7$
- 6) $(Gd_{0,875}Yb_{0,0625}Fe_{0,0625})_2(Zr_{0,875}Mo_{0,0625}Ti_{0,0625})_2O_7$
- 7) $(Gd_{0,75}Yb_{0,125}Fe_{0,125})_2(Zr_{0,75}Mo_{0,125}Ti_{0,125})_2O_7$
- 8) $(Gd_{0,625}Yb_{0,1875}Fe_{0,1875})_2(Zr_{0,625}Mo_{0,1875}Ti_{0,1875})_2O_7$
- 9) $(Gd_{0,5}Yb_{0,25}Fe_{0,25})_2(Zr_{0,5}Mo_{0,25}Ti_{0,25})_2O_7$

seramikleri sentezlenmiştir. Çeşitli karakterizasyonlar yoluyla, katkılama yapılan GZO seramiklerinin TBK uygulamaları için üstün bir alternatif olup olamayacağı araştırılmıştır.

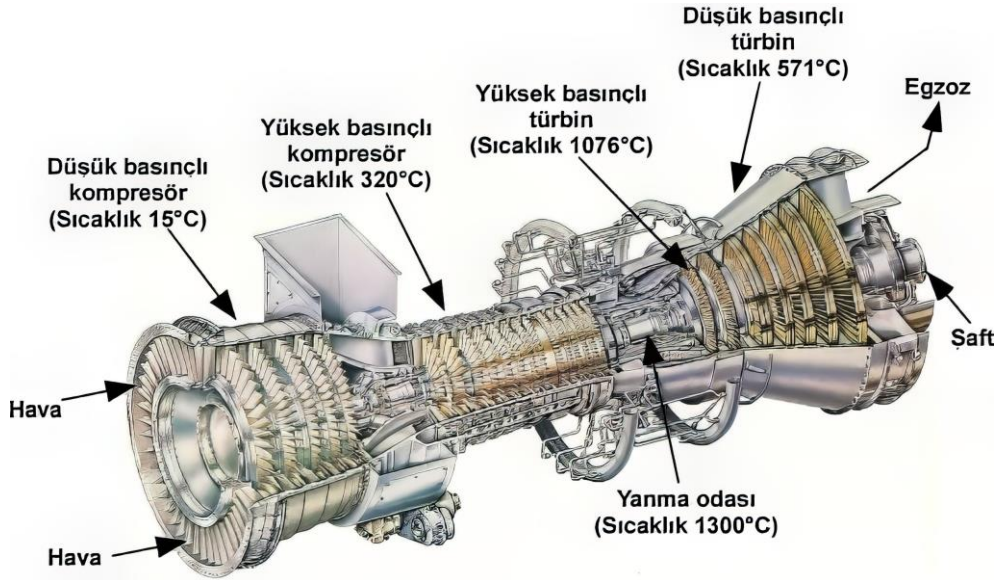
Çizelge 1.2 Üretilen numunelerin sitokiyometrik oranları ve kimyasal formülleri

No	Kimyasal Formüller	Katsayı
1	$Gd_2Zr_2O_7$	
2	$GdFeZr_2O_7$	
3	Gd_2ZrTiO_7	
4	$(Gd_{1-x}Fe_x)_2(Zr_{1-x}Ti_x)_2O_7$	x= 0,125
5		x= 0,250
6	$(Gd_{1-2x}Yb_xFe_x)_2(Zr_{1-2x}Mo_xTi_x)_2O_7$	x=0,0625
7		x=0,125
8		x=0,1875
9		x=0,250

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Termal Bariyer Kaplama Sistemi

Termal bariyer kaplamalar yaygın olarak gaz türbinlerinde kullanılır. Gaz türbinleri; havacılık, denizcilik ve endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılan, yanma sonucu açığa çıkan ısı enerjisini mekanik enerjiye dönüştüren motor sistemleridir. Bu sistemler genellikle bir kompresör, bir yanma odası ve türbin kanatlarından meydana gelir. Şekil 2.1'de gösterilen gaz türbinlerinde, giriş kısmından alınan hava önce kompresör tarafından sıkıştırılarak basıncı yükseltilir, ardından bu yüksek basınçlı hava yanma odasına iletilir. Yanma odasında havaya yakıt püskürtülerek karışım ateşlenir ve yanma işlemi gerçekleştirilir. Kompresör bölümünde sıkıştırılan hava, yanma odasında yakıtla karıştırılıp yakılarak sıcaklığı ve basıncı artırılır. Elde edilen yüksek enerjili gaz, türbin bölümüne yönlendirilerek burada kademeli basınç düşüşüyle hızlandırılır ve bu süreç sonunda türbine mekanik güç iletilirken aynı zamanda itme kuvveti oluşturulur. Elde edilen itme gücünün kontrolü ile hava ve deniz araçlarının hızı ayarlanır. (Eskner 2004, Dokur 2014).

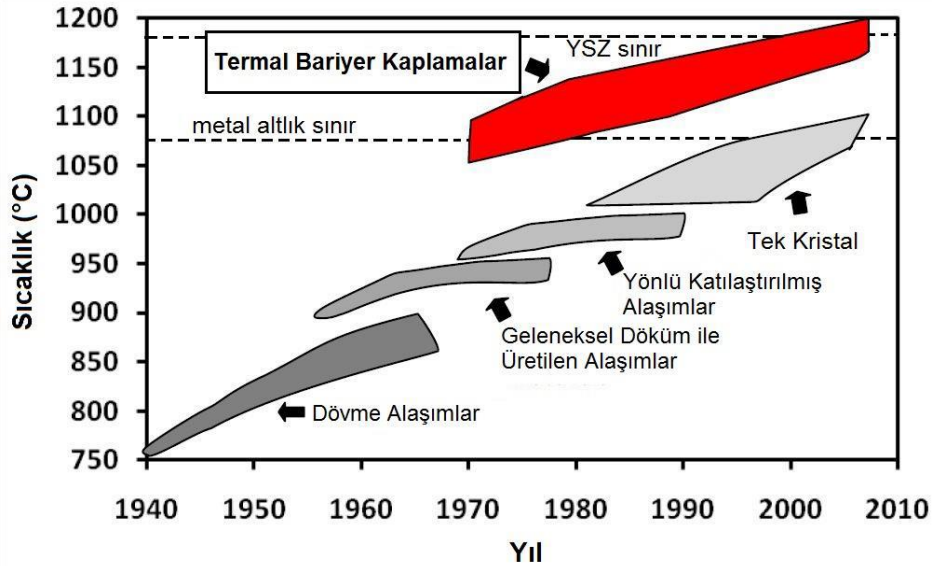


Şekil 2.1 Gaz Türbininin Şematik Görünümü (Karabaş 2016).

Yanma sonucunda, yanma odasından türbin kısmına doğru yaklaşık 1300°C'lere ulaşan çok yüksek sıcaklık, basınç ve hızda gaz çıkar. Yanma odasına elde edilen yanma

sıcaklığı motorun verimi ile doğru orantılıdır. Daha yüksek yanma sıcaklığı, daha yüksek türbin giriş sıcaklığı demektir ve bu durum gazların daha fazla genleşmesine sebep olur. Genleşme oranı artan gazlar vasıtasıyla motor verimi artar, çevreye salınan gaz emisyonu ve yakıt sarfiyatı azalır, daha uzun menzil ve çalışma süresi ya da taşınacak olan yükün artması gibi birçok çeşitli avantajlar elde edilmektedir. Bir çalışmada türbin giriş sıcaklığının (1050 °C) 170 °C artmasıyla motor gücünde %5 ve verimde %1 artış sağlandığı belirtilmiştir. (Torak 2007, Dokur 2014).

Sıcaklık artışı, türbinde kullanılan malzemelerin özelliklerinin izin verdiği sınırlarda olmak zorundadır. Daha yüksek türbin giriş sıcaklıklarına ulaşabilmek için, yüksek sıcaklıklara karşı daha dayanıklı türbin malzemelerine ihtiyaç duyulmuştur. Bu gereksinim doğrultusunda, özellikle 1950’li yıllardan itibaren bu alandaki araştırmalar hız kazanmıştır. Gaz türbinlerinin giriş sıcaklığındaki artış süreci, malzeme teknolojisinin ilerlemesine göre Şekil 2.2’de gösterilen dört önemli aşamada açıklanabilir. Alaşımların geliştirilmesi çalışmaları, malzeme geliştirme süreci, farklı üretim teknikleri ve dayanımı artırıcı işlemlerle malzemenin mikroyapısını kontrol altına almayı hedefleyen çalışmalara yönelerek ilerlemiştir (Gök 2015).



Şekil 2.2 Yıllara göre gaz türbinlerinde kullanılan malzemeler ve çalışma sıcaklıkları (Gök 2015).

Fakat tüm bu çalışmalar sonunda malzemenin kullanım sıcaklığı için verilen maksimum

limit değeri 1000 °C dolaylarında sınırlı kalmıştır. Farklı soğutma yöntemleriyle malzemeye etkiyen sıcaklık değerlerini bir miktar azaltan tekniklerin uygulanması ile türbin çalışma sıcaklığı biraz artırılabilmiştir. 1980'li yıllarda, gelişen malzeme teknolojisi sayesinde yanma odası ve yüksek basınçlı türbin bölümlerinde kullanılan kritik parçaların düşük termal iletkenliğe sahip termal bariyer kaplamalar uygulanmaya başlamıştır ve böylece malzeme yüzeyinin maruz kaldığı sıcaklık değerleri yaklaşık 1200 °C'lere ulaşabilmiştir. (Gök 2015).

Gaz türbin motorlarında bulunan türbin kanatlarının seramik esaslı malzemeler ile termal bariyer kaplama yapılması sonucunda türbin kanatlarının jet motorları, karasal güç jeneratörleri ve gemi motorları gibi birçok alanda kullanılabilme imkânı doğmuştur. Türbin kanatları, yüksek basınç ve sıcaklık, termal çevrimler, sıcak korozyon, oksidasyon ve aşınma gibi zorlu çevresel koşullara maruz kaldığından, bu etkenlerin yol açtığı bozulmalar termal bariyer kaplamalar (TBK) kullanılarak en aza indirilmektedir. (Kaplan 2017).

Termal bariyer kaplamalar, altlık, bağ kaplama, ısıl etkiyle büyüyen oksit tabaka ve seramik üst kaplama olarak dört ana bileşenden meydana gelmektedir (Oskay 2019, Çeliker 2019)

2.1.1 Altık

Gaz türbinlerinin sıcak bileşenlerinde, özellikle kanatçık gibi yüksek ısılara maruz kalan parçalarında, Ni içeren süper alaşımlar tercih edilmektedir. Bu alaşımlar, içerdiği yüksek oranda nikel (%51 - %55) sayesinde üstün sertlik özellikleri sunar. Ayrıca, Ni bazlı altlık malzemeleri, 650 °C gibi yüksek sıcaklıklarda görülen Tip I sıcak korozyonuna karşı da yüksek dayanıklılık göstermektedir. Bunun yanı sıra, Ni esaslı süper alaşımlar, 1000 °C'ye kadar etkili bir sürünme direnci de sağlayarak, yüksek sıcaklık koşullarında uzun süreli performans sergilerler (Odabaş 2024). Artan sıcaklıklarda sürünme dayanımını artırmak ve tane sınırlarından kaynaklanan hasarları en aza indirmek amacıyla, süper alaşımlar yönlendirilmiş tane yapısında veya tek kristal formunda üretilmektedir. Özellikle türbin bıçakları ve kanatlarında, yüzey merkezli

kübik (YMK) yapıya sahip γ fazından oluşan Ni esaslı tek kristal süper alaşımlar, uzun süredir etkin bir şekilde kullanılmaktadır (Çeliker 2019).

2.1.2 Bağ Katmanı

Isıl etki ile büyüyen oksit katmanı (TGO) tabakası oluşması için gerekli elementleri sağlar ve altlık olarak kullanılan süperalaşım malzemeyi oksidasyona karşı korur. MCrAlX (M= Ni,Co, X=Y,Hf) ve NiAlPt sıklıkla kullanılan bağ kaplamalardır. Altlık ve seramik üst katman arasındaki bağlanmayı daha uyumlu hale getirir. Seramik üst kaplama ile metalik altlık arasındaki termal genleşme farkından doğan gerilmeleri azaltarak bu iki katman arasında uyum sağlar ve kaplamanın bütünlüğünü korur. Üretim yöntemleri; Termal Sprey, HVOF, EB-PVD, CVD (kimyasal buhar biriktirme) olarak bilinmektedir. (Gök 2015, Oskay 2019).

Bağ kaplamalarda Alüminyumun gevreklik etkisi sebebiyle bağ kaplama içeriğinde maksimum kabul edilebilir alüminyum oranı %6 olarak belirlenmiştir. Alüminyumun olumsuz gevreklik etkisini azaltmak amacıyla kaplamaya krom (Cr) eklenir. Alüminyumdan sonra oksijene karşı en yüksek afinitesi olan element kromdur. Alüminyumun alüminaya (Al_2O_3) dönüşmesiyle birlikte, krom da Cr_2O_3 yapısı oluşturmaya başlar ve oksijenin altlığa geçişini engeller. Krom, 900 °C'ye kadar altlık malzemeyi yüksek sıcaklık korozyonu ve oksidasyona karşı korur. Ayrıca, bağ kaplama yapısına az miktarda İtiryum (Y) da eklenir. Özellikle NiCrAlY içeren bağ kaplamalarda, İtiryumun varlığı, ara yüzeyde meydana gelebilecek gevrekleşmeyi azaltır (Özgürlük 2020).

2.1.3 Isıl Etki ile Büyüyen Oksit Katmanı (TGO)

TGO tabakası, Al_2O_3 esaslı bir tabakadır ve yüksek sıcaklıklarda bağ katmanının oksidasyonu sonucu meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıklarda, kaplamada gerçekleşen oksijen difüzyonu ile bağ katmana ulaşan Oksijen, Alüminyum ile reaksiyona girerek, bağ katman ile seramik üst katman arasında bir TGO tabakası oluşmasına neden olur. Bu tabaka, zamanla ve sıcaklığın etkisiyle kalınlaşır ve

kaplamaların hasar görmesinde önemli bir rol oynar. (Karabaş 2016). Öte yandan TGO'nun oluşmasıyla altlık malzeme oksidasyondan korunur (Gök 2015).

Isıl etkiyle büyüyen oksit katmanı, diğer katmanlara göre oldukça ince olup, kalınlığı genellikle 5-25 µm arasında değişir. Bu katmanda, NiCoCrAlY alaşımındaki Al, Cr ve Ni gibi elementlerin oksitlenmesiyle Alümina ve benzeri koruyucu yapılar meydana gelir. Hasar oluşumunun engellenebilmesi için bu faydalı yapılar sistemde kalmalıdır. Özetle, oksidasyon koruması sağlamak için sınırlı ve ince bir TGO tabakasının oluşumu gereklidir (Özçelik 2023).

2.1.3 Seramik Üst Katman

Seramik üst katman, termal yalıtım işlevini gerçekleştiren katmandır ve TBK sistemlerinin en kritik tabakası olarak kabul edilir. Seramik esaslı malzemelerdir. Seramik malzeme kullanımı nedeniyle üst kaplamanın termal iletkenliği düşük olur, bu da altlığa iletilen sıcaklığın azalmasına neden olmaktadır. TBK'ların temel amacı, altlığı yüksek sıcaklık etkilerinden korumak olduğundan, termal iletkenlik büyük bir öneme sahiptir. Genellikle, EB-PVD (elektron demeti fiziksel buhar biriktirme), plazma sprey (PS) ve HVOF (yüksek hızlı oksijen-yakıt püskürtme) teknikleri ile üretilmektedir (Döleker 2018, Oskay 2019). TBK sisteminde kullanılacak olan seramik malzemelerin uygun olması açısından arzu edilen özellikler kısaca aşağıda şu şekilde listelenmiştir:

- Düşük termal iletkenlik ($<2,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
- Yüksek termal genleşme ($>10 \times 10^{-6}.\text{K}^{-1}$)
- Düşük elastisite modülü
- Yüksek kırılma tokluğu
- Yüksek ergime sıcaklığı ($>2173 \text{ K}$)
- CMAS ve sıcak korozyon gibi korozyif ortamlara karşı dayanıklı olmak
- Kimyasal uyumluluk
- Düşük sinterlenme eğilimi
- Servis sıcaklıklarında kararlı faz yapısı sergileme
- Kaplandığı metale iyi tutunma özelliği

Listelenmiş olan bu malzeme özellikleri arasında en kritik olanlar; termal iletkenlik, termal genleşme katsayısı ve maksimum kullanım sıcaklığıdır. Düşük termal iletkenlik, termal bariyer kaplamalarının (TBK) sahip olması gereken en temel özelliklerden biridir; zira kaplamanın ısıyı iletme hızının düşük olması, alt tabakadaki yapının yüksek sıcaklıkların zararlı etkilerine karşı korunmasında kritik öneme sahiptir. Düşük termal iletkenlik gösteren bir malzeme, aynı kalınlıktaki yüksek termal iletkenliğe sahip bir malzemeye kıyasla daha yüksek sıcaklıklarda çalışma olanağı sağlayarak, daha etkin bir ısı yalıtımı sunar (Gök 2015). Termal iletkenlik, seramik üst katmanın kalınlığının artırılmasıyla azaltılabilir. Ancak bu durum, kaplama boyunca artan termal gerilmelere ve uygulama esnasında bağ katmanının oksitlenmesine neden olmasıyla, ısı etkiyle zamanla kalınlaşan (TGO) bir oksit tabakası meydana gelir. (Çeliker 2019).

TBK sistemlerinde seramik üst katmandan beklenen bir diğer özellik ise yüksek termal genleşme katsayısıdır. Bu gerekliliğin nedeni, altlık malzemesi olan metalik malzeme ile ısı çevrim sırasında termal genleşme farklarından kaynaklanan gerilim ve potansiyel hasarı azaltmaktır. Ayrıca, kullanım sıcaklığının daha yüksek olması, motorların daha yüksek türbin giriş sıcaklıklarında çalışmasına olanak tanıyarak motor verimliliğini artıracaktır (Çiftyürek 2009).

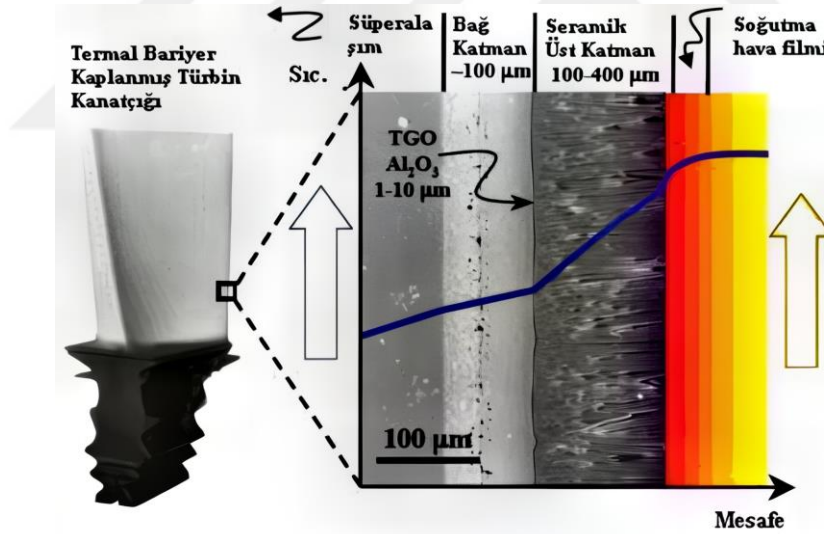
Yukarıda listelenmiş tüm özellikler göz önünde bulundurulduğunda, üst kaplama olarak kullanılabilecek malzeme çeşitliliği oldukça sınırlıdır. İçeriğinde YSZ ve Zirkonya olan malzemeler, bu özelliklerin çoğunu sağladıkları için TBK'larda yaygın olarak tercih edilen ve sürekli olarak incelenen malzeme gruplarındandır (Döleker 2018).

TBK'ların servis koşullarındaki performansını yansıtan fiziksel özelliklere bakıldığında, YSZ, birçok üstün özelliğe sahip olmasına rağmen, 1170 °C olan maksimum kullanım sıcaklığı ve 2,12 W.m⁻¹.K⁻¹ değerindeki termal iletkenliği ile sınırlı kalmaktadır. Buna karşılık, Gd₂Zr₂O₇ seramiği 1530 °C'ye kadar çıkabilen maksimum kullanım sıcaklığı ve 1,1 W.m⁻¹.K⁻¹ gibi daha düşük termal iletkenliği ile bu alanda dikkat çekici bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. YSZ'nin 1170 °C'de faz dönüşümüne uğraması, gelişmiş türbin motorlarının gerektirdiği yüksek sıcaklık koşulları altında önemli bir dezavantaj oluşturmaktadır (Gök 2015).

Şekil 2.3’ de Termal Bariyer Kaplama (TBK) sistemi ve katmanlarının görevlerinin şematik gösterimi verilmiştir. Şekil 2.4’de tipik termal bariyer kaplama sistemi ve türbin kanadına etkiyen sıcaklığın termal bariyer kaplama sistemindeki dağılımı gösterilmiştir

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

Şekil 2.3 Termal bariyer kaplama sistemi ve katmanların görevleri (Kırbiyık 2016)



Şekil 2.4 Türbin kanadına etkiyen sıcaklığın termal bariyer kaplama sistemindeki dağılımı (Karabaş 2016)

Gelişmiş türbin motorlarının daha yüksek yanma sıcaklıklarına ulaşma gereksinimini karşılamak amacıyla, daha yüksek servis sıcaklıklarında çalışabilen ve düşük termal iletkenlik değerine sahip ve YSZ’ye alternatif olabilecek yeni TBK malzemelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu alanda hala birçok araştırma yapılmakta olup, özellikle YSZ’ye kıyasla üstün performans sergileyen bazı malzemeler geliştirilmiş olsa da, bu

malzemelerin termal, mekanik ve kimyasal özelliklerinin daha da iyileştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır (Bengi 2009).

2.2 Termal Bariyer Kaplama Malzemeleri

Termal bariyer kaplama malzemelerinin seçiminde; yüksek ergime noktası, kullanım koşullarında faz kararlılığı, düşük termal iletkenlik, kimyasal etkilere karşı direnç, altlık malzeme ile termal uyum (termal genleşme), güçlü yapışma mukavemeti ve düşük sinterleme oranı gibi çeşitli termal özelliklerin dikkate alınması gerekmektedir (Özgürlük 2020).

Y_2O_3 , MgO , CaO , ve CeO_2 gibi bileşiklerle modifiye edilen Zirkonya, üstün kimyasal, mekanik, termal ve elektriksel özellikler sergileyerek dikkat çeker. İttriyum oksit katkılı zirkonya, yüksek mukavemeti ve kırılma tokluğu sayesinde en yaygın bilinen modifikasyonlardan biridir. İterbiyum katkılı zirkonya ise yüksek sertlik, yüksek üç nokta eğme dayanımı ve kübik fazda yüksek derecede kristal düzenlilik gibi avantajlara sahiptir. Öte yandan, seryum oksit ile stabilize edilen zirkonya bileşikleri, yüksek sıcaklık faz kararlılığı, termal çevrim dayanımı ve korozyon direnci sayesinde termal bariyer kaplamalarında tercih edilen malzemeler arasında yer alır (Karabaş 2016). Termal bariyer kaplama malzemeleri araştırmaları YSZ'ye (İttriya stabilize zirkonya) alternatif olabilecek malzeme arayışı ile devam etmektedir. Aşağıda YSZ ve YSZ'ye alternatif olarak öne çıkan malzemeler ve özellikleri verilmiştir.

2.2.1 İttriya Stabilize Zirkonya (YSZ)

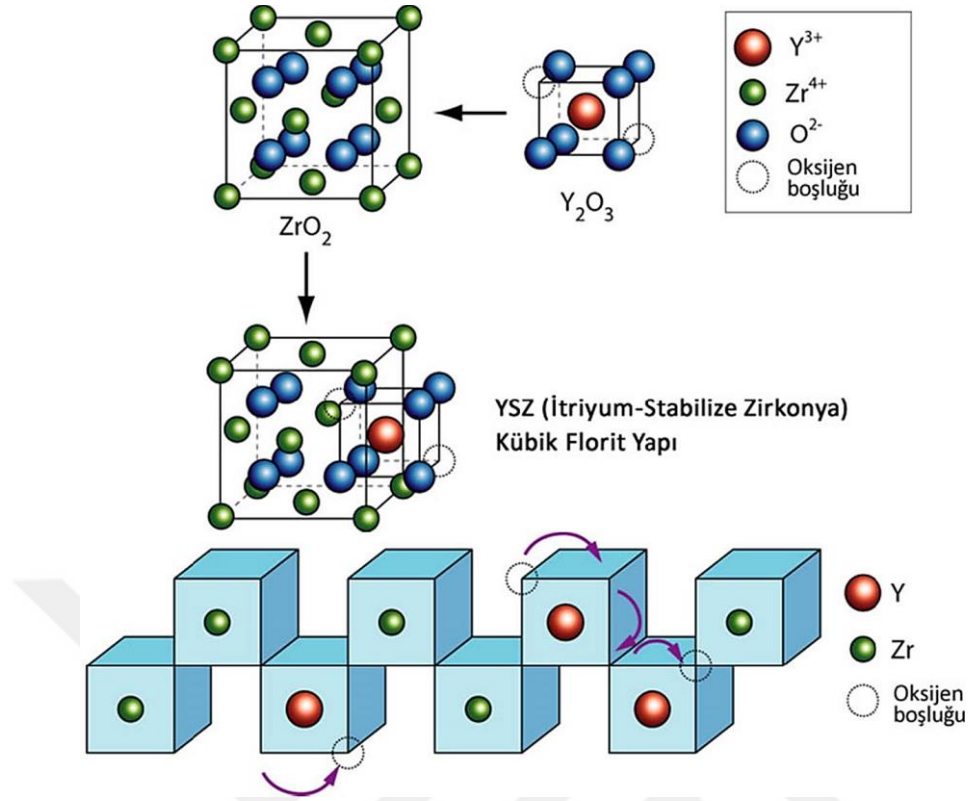
YSZ, düşük termal iletkenliği ve yüksek termal genleşme katsayısı nedeniyle termal bariyer kaplamalarında (TBK) üst katman malzemesi olarak yaygın biçimde tercih edilmektedir. YSZ ve diğer stabilize zirkonya seramik malzemelerinin üretimi için, katı hâlde bulunan ZrO_2 'nin CaO , MgO veya Y_2O_3 gibi katkılayıcı oksitlerle stabilize edilmesi gereklidir (Odabaş 2024).

Stabilize edilmemiş saf zirkonya (ZrO_2), yüksek ergime sıcaklığına ($2680^\circ C$) ve

oldukça düşük bir termal iletkenliğe ($1,6 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$) sahip olması nedeniyle dikkat çeker. Ancak, oda sıcaklığı ile yüksek çalışma sıcaklıkları arasında faz dönüşümleri göstermesi, zirkonya kullanımında karşılaşılan en temel sorunlardan biridir. Oda sıcaklığında monoklinik kristal yapıya sahip olan zirkonya, 1170°C 'nin üzerine çıkıldığında tetragonal faza dönüşmektedir. Bu faz geçişi, yaklaşık %3-5 oranında bir hacim artışına neden olarak, malzeme içerisinde gerilme birikimine ve mikro çatlakların oluşumuna yol açar. Bu çatlaklar zamanla yapısal hasara neden olur ve malzemenin ısıl şok direncini önemli ölçüde düşürür. Bu nedenle, ZrO_2 'nin yüksek sıcaklıklarda güvenli ve kararlı bir şekilde kullanılabilmesi için uygun elementlerle stabilize edilmesi gereklidir (Gök 2015).

ZrO_2 'yi daha kararlı bir hale getirebilmek amacıyla en yaygın kullanılan katkı maddesi itriyum oksittir (Y_2O_3). Y_2O_3 'ün alaşım içindeki miktarı ise, uygulama yöntemi ve kullanım amacına bağlı olarak farklılık gösterebilir. Kütle oranı olarak %6–8 Y_2O_3 içeren kısmi stabilize YSZ, düşük ısıl iletkenliği ve termal genleşme uyumluluğu sayesinde özellikle havacılıkta, uçak motorları gibi yüksek sıcaklık uygulamalarında etkin bir şekilde kullanılmaktadır. (Altuncu 2011 Dokur 2014, Gök 2015, Döleker 2018, Odabaş 2024).

Öte yandan, ZrO_2 'nin tamamen stabilize edilmesi, termal yorulma dayanımını olumsuz yönde etkileyebilir. Bu nedenle, %6–8 kütle oranında Y_2O_3 ile kısmi olarak stabilize edilmiş zirkonya, yüksek termal çevrim dayanımı sunması sebebiyle tercih edilmektedir. Bu yapı, kararlı kübik (k) faz ile yarı kararlı tetragonal (t') fazın bir kombinasyonundan oluşur. Y_2O_3 katkısı ile elde edilen bu kararlı kübik florit yapısı Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Stabilizasyon sürecinde, Y^{+3} iyonları ZrO_2 kristal kafesinde Zr^{+4} iyonlarının yerini alır. Bu ikame nedeniyle, üç değerlikli Y^{+3} iyonları dört değerlikli Zr^{+4} iyonları yerine geçtiğinde, yük dengelemesi için bazı O^{2-} iyonlarının yerleşimi engellenir ve böylece oksijen boşlukları meydana gelir. Bu durum, YSZ'nin yüksek oksijen geçirgenliğine sahip olmasına neden olmaktadır (Altuncu 2011 Dokur 2014, Gök 2015, Döleker 2018, Odabaş 2024).



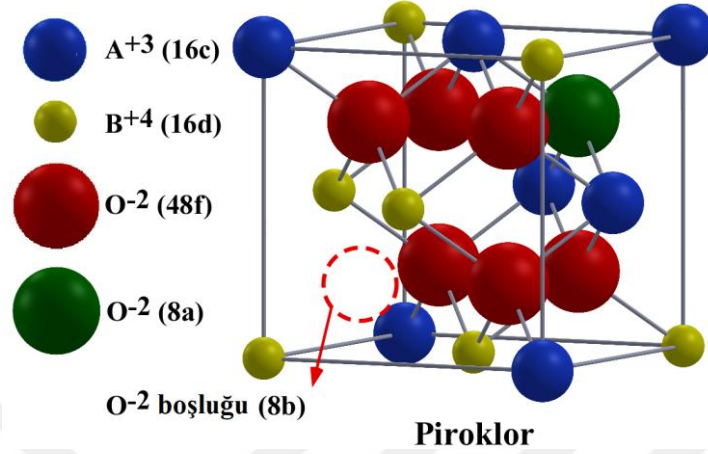
Şekil 2.5 ZrO₂'ya Y₂O₃ stabilizesi ve oksijen boşluğu oluşumu (Dokur 2014).

2.2.2. Piroklor Yapıya Sahip Oksit Seramikler

Yüksek sıcaklık uygulamalarında (>1300 °C), A₂B₂O₇ kristal yapısına sahip zirkonat esaslı piroklor seramikler, düşük termal iletkenlikleri ve yüksek sıcaklık faz kararlılıkları sayesinde YSZ'ye alternatif termal bariyer kaplama (TBK) malzemeleri arasında öne çıkmaktadır. Şekil 2.6'da piroklor kafes yapısının şematik gösterimi verilmiştir. TBK uygulamalarında yaygın olarak kullanılan piroklor yapısındaki bileşikler arasında Ln₂Zr₂O₇ (LZ), Gd₂Zr₂O₇ (GZO) (Ln: La, Gd, Sm, Nd, Eu), Hf bazlı bileşikler (La₂Hf₂O₇ ve Gd₂Hf₂O₇) ile seryum içeren La₂Ce₂O₇ (LC) yer almaktadır (Karabaş 2016).

Ancak, yapılan araştırmalar LZ'nin termal genleşme katsayısının YSZ'ye kıyasla daha düşük olduğunu ortaya koymuştur. Bu bileşikler arasında LZ'nin, 1,56 W.m⁻¹.K⁻¹ gibi düşük bir termal iletkenliğe sahip olması ve 2000 °C'ye kadar faz kararlılığını koruyabilmesi sayesinde en dikkat çekici piroklor yapı malzemelerden biri olarak ön

plana çıkmaktadır (Karabaş 2016). Çizelge 2.1’de Yeni nesil termal bariyer kaplama malzemelerinden bazılarının termofiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.6 Piroklor kafes yapısı (1/8 hücre).

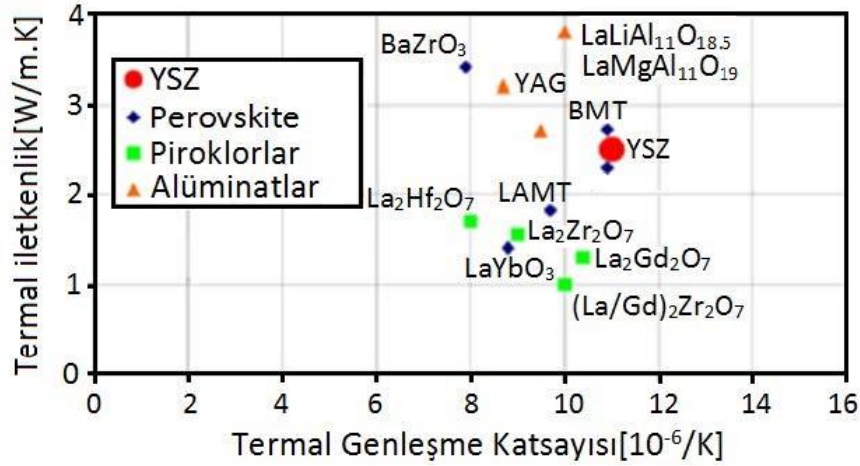
Çizelge 2.1 Yeni nesil termal bariyer kaplama malzemelerinden bazılarının termofiziksel ve mekanik özellikleri (Karabaş 2016, Wang vd. 2022)

Malzeme	Erime Noktası (°C)	Termal Genleşme Katsayısı (30–1000 °C), (10 ⁻⁶ .K ⁻¹)	Termal İletkenlik (1000 °C) (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Elastisite Modülü (GPa)
YSZ	2680	11,5	2,12	210 ± 10
Piroklor Yapılı Oksit Seramikler				
La ₂ Zr ₂ O ₇	2300	9,1	1,56	175
La ₂ Ce ₂ O ₇		12,3	3,42	
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	2570	10,4	1,6 (800)	235
Sm ₂ Zr ₂ O ₇	2200	11,2	1,6 (700)	
Y ₂ Ti ₂ O ₇	2098	9,4	3,3	283
Hekza Alüminatlar				
LaMgAl ₁₁ O ₁₉		9,5	2,7	130 ± 10
GdMgAl ₁₁ O ₁₉		9,6	2,6	—
Gd _{0,7} Yb _{0,3} MgAl ₁₁ O ₁₉		9,6	1,9	—
LaLiAl ₁₁ O ₁₉		10	3,8	—
Perovskit Yapılı Oksit Seramikler				
BaZrO ₃	2690	7,9	3,42	181 ± 10
SrZrO ₃	2800	10,9	2,3	170 ± 10
CaZrO ₃	2550	8,4–8,9	2	—
Ba(Mg _{1/3} Ta _{2/3})O ₃	3100	10,9	2,71	186 ± 2
La(Al _{1/4} Mg _{1/2} Ta _{1/4})O ₃	—	9,7	1,82	174 ± 2
BaLa ₂ Ti ₃ O ₁₀	—	10–13	0,7 (1200 °C)	—

Yüksek sıcaklıklarda gösterdiği üstün performansla öne çıkan bir diğer piroklor yapıdaki seramik malzeme $Gd_2Zr_2O_7$ (GZO)'dur. YSZ'ye kıyasla daha düşük termal iletkenliği (GZO: $1,6 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$, YSZ: $2,2 \text{ W.m}^{-1}.K^{-1}$), yaklaşık $1400^\circ C$ 'ye kadar koruduğu faz stabilitesi, Ca-Mg-Al-Si (CMAS) bileşiklerinin oluşturduğu zorlu çevresel koşullara karşı yüksek direnç sergilemesi ve jet motoru yakıtlarının yol açtığı yüksek sıcaklık kaynaklı korozyona karşı güçlü bir dayanım göstermesi, GZO'yu dikkat çeken bir piroklor seramik haline getirmektedir. Bununla birlikte, GZO'nun termal genleşme katsayısının ($10,4 \times 10^{-6} .K^{-1}$) YSZ'ye ($11,0 \times 10^{-6} .K^{-1}$) göre bir miktar daha düşük olması ve termal çevrimler sırasında oksit ara katmanı (TGO) ile reaksiyona girerek yapısal bütünlüğünü zamanla kaybetmesi, termal çevrim ömrünü sınırlayan başlıca etkenler arasında yer almaktadır (Karabaş 2016). Ayrıca YSZ'ye göre düşük sertliğe ve kırılma tokluğuna sahiptir.

Kristal örgü yapısındaki atomlararası mesafeler ve bu atomlar arasındaki bağ kuvvetleri, malzemenin termofiziksel özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Piroklor yapıları seramiklerin bu özelliklerini iyileştirmek amacıyla, $A_2B_2O_7$ bileşimindeki A ve B katyonlarının, farklı nadir toprak elementleriyle molar oranlarda yer değiştirmesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu tür katkılar, malzemenin kristal yapısında lokal düzenlemelere neden olarak, termal iletkenlik, termal genleşme katsayısı ve faz kararlılığı gibi önemli özelliklerin optimize edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu çalışmada ise hem nadir toprak elementi hem de metal katkılama yapılarak mekanik ve termo-fiziksel özellikleri araştırılmıştır.

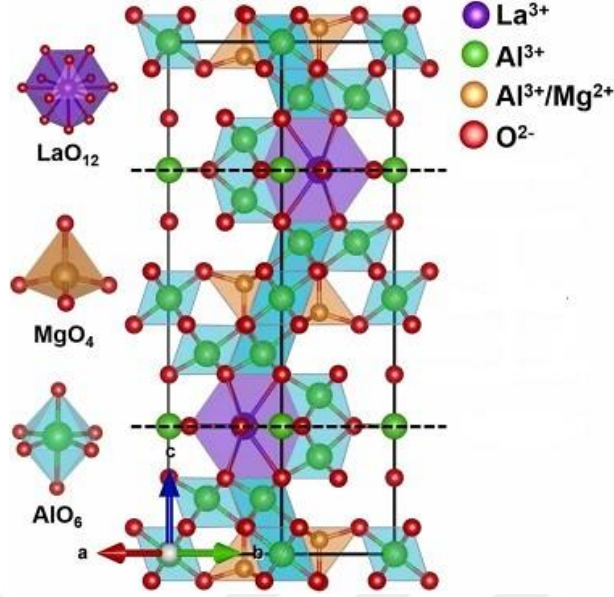
YSZ'ye alternatif olarak Piroklor, Florit, Hekzaaluminat ve Perovskit esaslı bileşikler öne çıkmaktadır Şekil 2.7'de bu bileşiklerden bazılarının termal iletkenlik ve termal genleşme değerlerini gösteren grafik verilmiştir. Termal bariyer kaplama malzemesi olarak kullanılmayı düşünülen alternatif malzemelerde kritik olan en önemli iki özellik termal iletkenlik (düşük olması gerekir) ve termal genleşmedir (yüksek olması gerekir). Şekil 2.7'ye göre bu iki özellik açısından en iyi aday malzeme grubu piroklor yapıya sahip oksit seramikler olarak görülmektedir.



Şekil 2.7 YSZ ve alternatif TBK malzemelerinin termal özellikleri (Özgürlük 2020).

2.2.3. Hekza Alüminat Oksit seramikler

Hekza alüminatlar, magnetoplumbit tipi kristal yapıları sayesinde termal bariyer kaplamalar için dikkate değer seramik malzemelerdir. Yüksek ergime sıcaklıkları, düşük termal iletkenlikleri, yüksek termal genleşme katsayıları ve 1800 °C üzerindeki sinterleme dirençleri ile bu malzemeler, zorlu yüksek sıcaklık koşullarında stabil yapılar sunarak TBK uygulamaları için güçlü bir alternatif oluşturmaktadır. (La, Nd, Gd)MA₁₁O₁₉ formülüne sahip sistemlerde, M konumunda Cr, Mn, Mg, Zn ve Sm gibi farklı elementlerin kullanımı mümkündür. LaMgAl₁₁O₁₉ bileşiğinin kristal kafes yapısı Şekil 2.8’de verilmiştir. LaMgAl₁₁O₁₉ (LaMA) bileşiği, özellikle yüksek sinterlenme kararlılığı ve uygun termofiziksel özellikleri sayesinde zirkonya bazlı kaplamalara alternatif olarak araştırmalarda sıkça incelenmiştir. Ancak plazma sprey yöntemiyle uygulanması sırasında, malzeme plazma alevinden geçerken yapısal bozulmalara uğramakta; bu da kaplamada Al₂O₃ fazı ve amorf bölgelerin oluşmasına neden olmaktadır. Literatürde, LaMA seramiğinin 1600 °C’deki termal iletkenliğinin yaklaşık 1,9 W.m⁻¹.K⁻¹, termal genleşme katsayısının ise 9,6×10⁻⁶.K⁻¹ olduğu bildirilmiştir. Ayrıca, LaMA bileşiğinde Mg’nin Mn ile yer değiştirmesi durumunda termal iletkenliğin 1600 °C’de 1,4 W.m⁻¹.K⁻¹ seviyesine düştüğü gözlemlenmiştir (Bansal vd. 2008, Odabaş 2024).



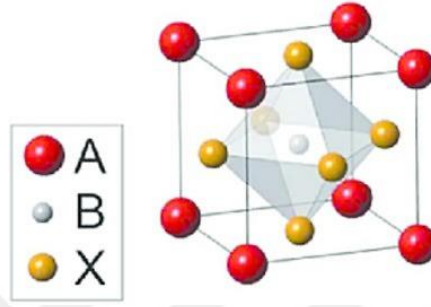
Şekil 2.8 LaMgAl₁₁O₁₉ kafes yapısı (Huang vd. 2023).

GdMgAl₁₁O₁₉, SmMgAl₁₁O₁₉ ve Gd_{0,7}Yb_{0,3}MgAl₁₁O₁₉ gibi varyantlar da hekza alüminatlar için geliştirilmiş diğer kompozisyonlardır. Sinterlenmiş numuneler üzerinde yapılan analizler, Yb katkısının termal iletkenlik değerini düşürdüğünü, ancak termal genleşme katsayısında önemli bir değişim yaratmadığını ortaya koymuştur. Bu bulgular, hekza alüminatların kompozisyonel modifikasyonlarla termal özelliklerinin optimize edilebileceğini göstermektedir (Bansal vd. 2008).

2.2.4. Perovskit Yapıya Sahip Oksit Seramikler

Perovskit tipi yapıya sahip malzemeler ABO₃ formuna sahiptirler. Düşük termal iletkenlikleri, yüksek ergime sıcaklıkları ve yüksek termal genleşme katsayıları sayesinde termal bariyer kaplamaları (TBK) için önemli adaylar arasında yer almaktadır. Bu yapıdaki malzemeler, A ve B katyonlarının yer değişimine olanak tanıyan esnek kristal yapıları sayesinde kolaylıkla modifiye edilebilmekte ve hedeflenen özelliklere göre tasarlanabilmektedir. Perovskit kristal kafes yapısı Şekil 2.9'da verilmiştir. Perovskit grubunda yer alan BaZrO₃ ve SrZrO₃ bileşikler, TBK sistemlerinde üst kaplama tabakası olarak değerlendirilebilecek nitelikler göstermektedir. BaZrO₃, bazı uygulamalarda kimyasal uyumsuzluk sorunları yaşattığı için, araştırmalar daha çok SrZrO₃ üzerine yoğunlaşmaktadır. SrZrO₃, yaklaşık 1,5

MPa.m^{1/2} seviyesindeki kırılma tokluğu ile mekanik performans açısından avantaj sunarken, yaklaşık 770 °C’de meydana gelen faz dönüşümü nedeniyle yüksek sıcaklık kararlılığı açısından sınırlamalar barındırmaktadır. Bu nedenle, SrZrO₃’ün yüksek sıcaklık ortamındaki TBK uygulamalarında kullanılabilirliği, bu faz geçişi dikkate alınarak değerlendirilmeli ve gerekli modifikasyonlarla iyileştirilmelidir (Döleker 2018).



Şekil 2.9 Perovskit kristal kafes yapısı (Mohan vd. 2023)

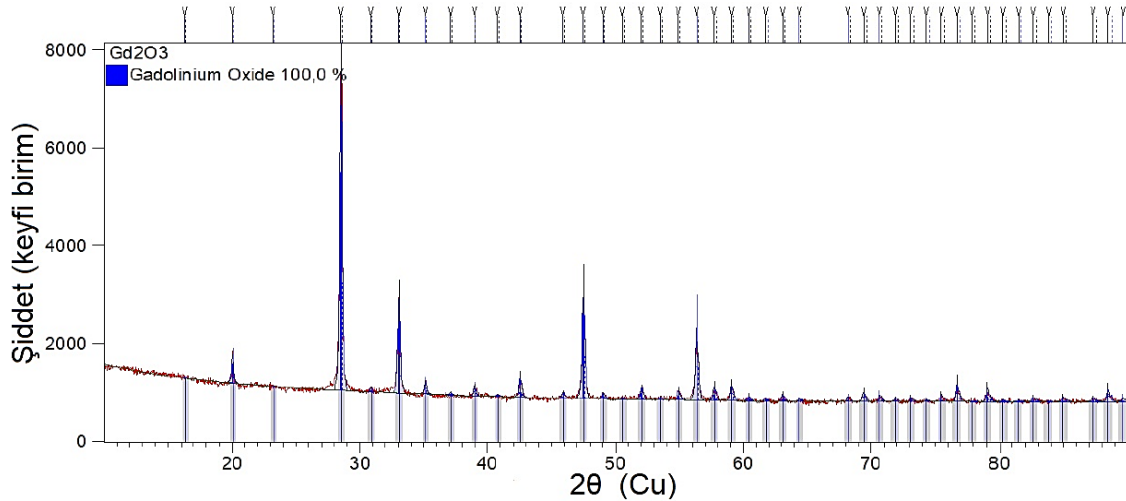
3. MATERYAL ve METOT

3.1 Seramik Tozların Kimyasal Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında, ilk olarak temin edilen Gd_2O_3 , ZrO_2 , Yb_2O_3 , Fe_2O_3 , MoO_2 ve TiO_2 başlangıç ham seramik tozlarının kimyasal karakterizasyonu İstanbul Teknik Üniversitesi, Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesindeki Panalytical marka Xpert Pro X ışınları difraktometre cihazı ile yapılmıştır. X ışınları difraktometre analiz cihazında numune tarama hızı parametresi $2^\circ/dk$ olarak uygulanmıştır.

Temin edilen seramik tozlarının firmadan talep edilen ve firma tarafından beyan edilen saflığının ve kimyasal içeriğinin doğruluğunu tespit etmek amacıyla ve bu tez çalışması için kullanılabilirliğine uygunluğunu kontrol etmek amacıyla kimyasal karakterizasyonları yapılmıştır.

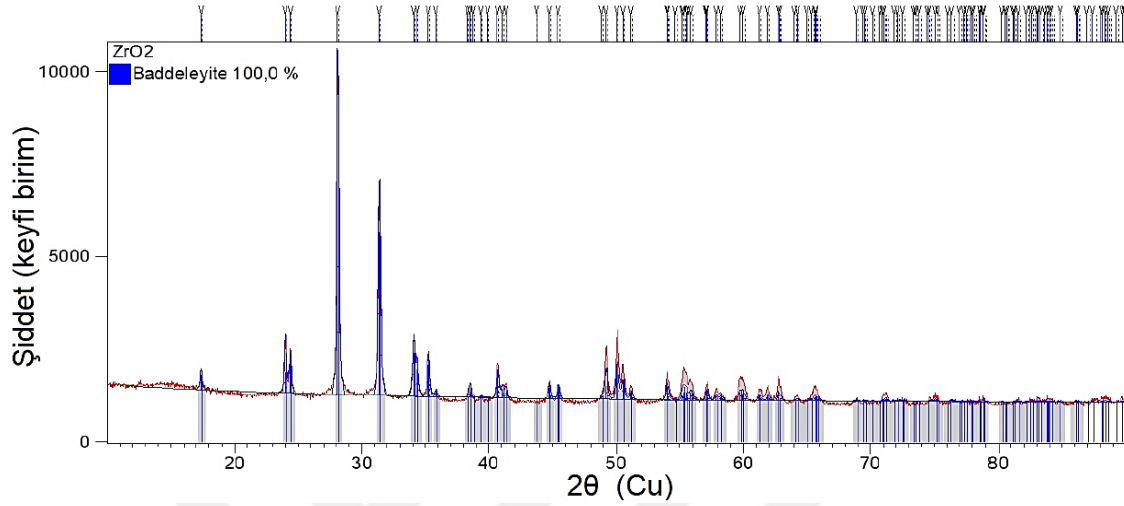
Gd_2O_3 , ZrO_2 , Yb_2O_3 , Fe_2O_3 , MoO_2 ve TiO_2 seramik tozlarının kimyasal karakterizasyon çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen X ışınları difraktometre analiz grafikleri sırasıyla Şekil 3.1, Şekil 3.2, Şekil 3.3, Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.1 Gd_2O_3 tozu X ışınları difraktometre analizi

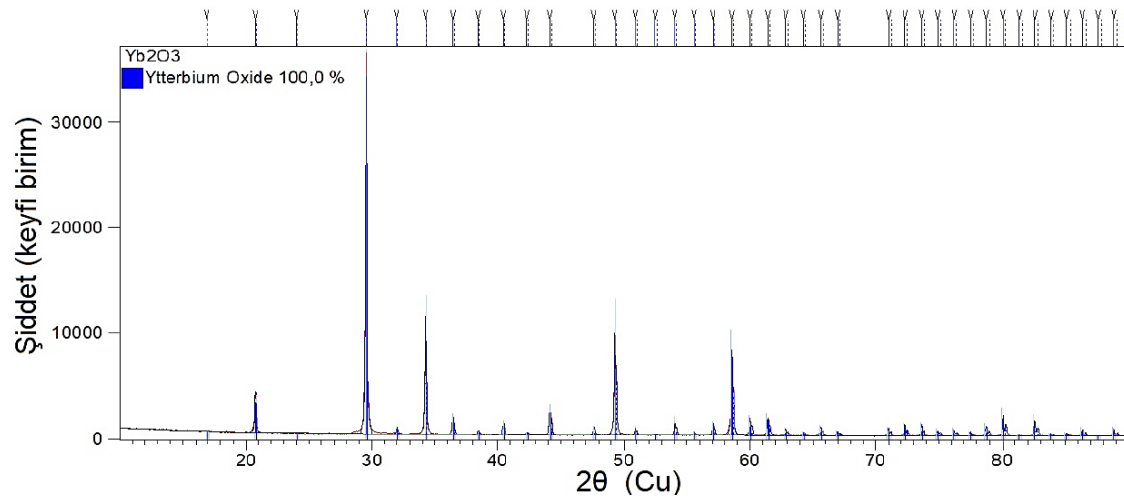
Şekil 3.1’de verilen Gd_2O_3 tozuna ait XRD grafiğine bakıldığında tüm piklerin Gd_2O_3

bileşiğine ait olduğu görülmektedir. Bu bileşik kübik kristal kafes yapısına sahiptir ve ICDD veri kart no:98-006-7208 olarak tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılması için kimyasal olarak uygun olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3.2 ZrO₂ tozu X ışınları difraktometre analizi

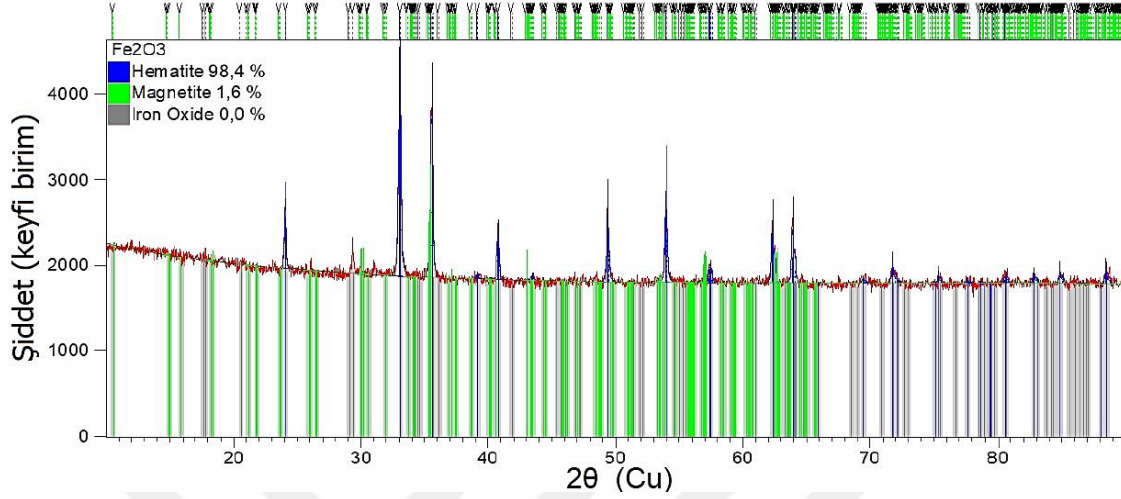
Şekil 3.2’de verilen ZrO₂ seramik tozuna ait XRD grafiği incelendiğinde tüm piklerin ZrO₂ bileşiğine ait olduğu görülmektedir. Bu bileşik monoklinik kristal kafes yapısına sahiptir ve ICDD veri kart no:98-007-2144 olarak tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılması için kimyasal olarak uygun olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3.3 Yb₂O₃ tozu X ışınları difraktometre analizi

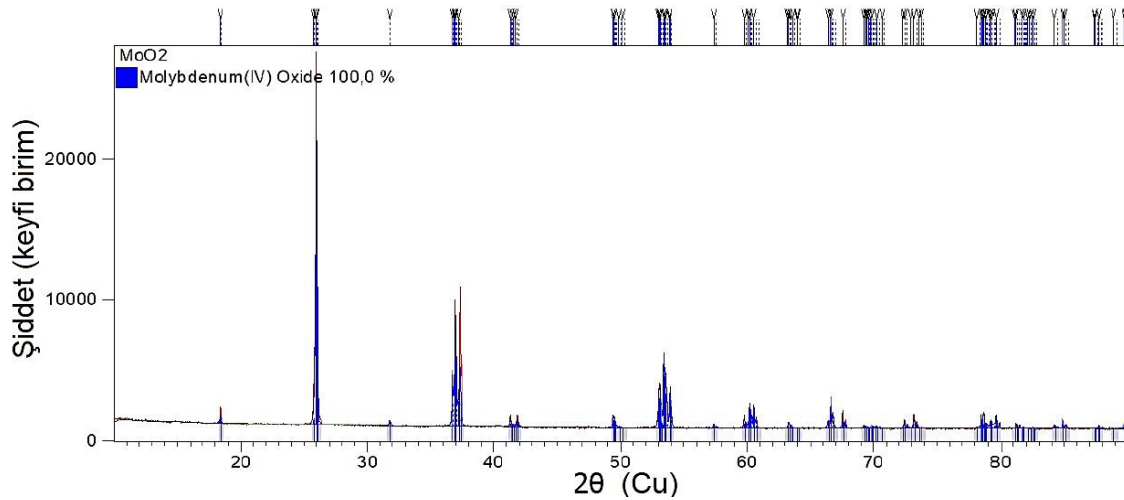
Şekil 3.3’te verilen Yb₂O₃ seramik tozuna ait XRD grafiğine bakıldığında tüm piklerin Yb₂O₃ bileşiğine ait olduğu görülmektedir. Bu bileşik kübik kristal kafes yapısına

sahiptir ve ICDD veri kart no:98-009-0773 olarak tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılması için kimyasal olarak uygun olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3.4 Fe₂O₃ tozu X ışınları difraktometre analizi

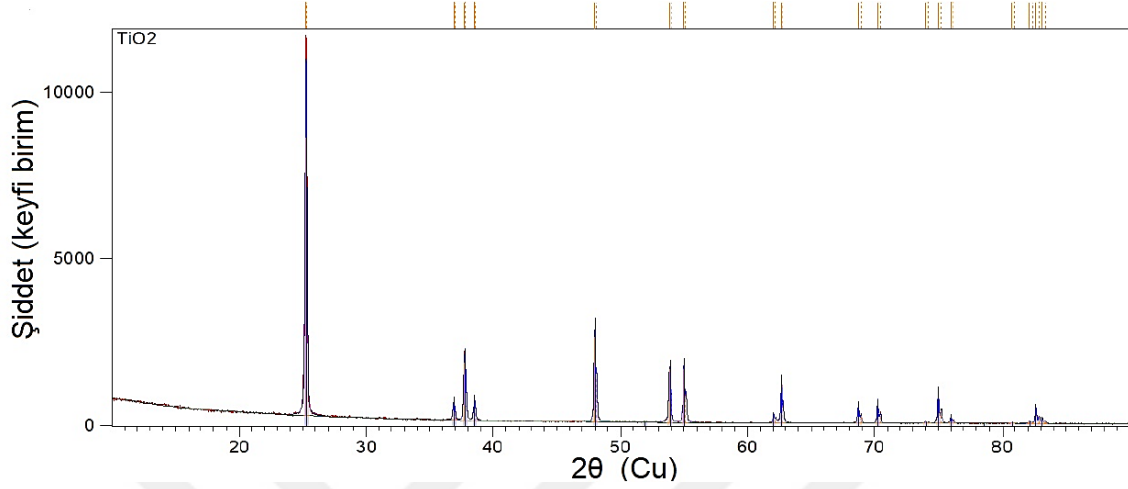
Şekil 3.4'te verilen Fe₂O₃ seramik tozuna ait XRD grafiği incelendiğinde piklerin %98,4'ünün Fe₂O₃ ve %1,6'sının Fe₃O₄ bileşiklerine ait olduğu görülmektedir. Bu bileşikler sırasıyla hekzagonal ve monoklinik kristal kafes yapısına sahiptirler ve ICDD veri kart numaraları 98-004-1166 ve 98-007-8202 olarak tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılması için kimyasal olarak uygun olduklarına karar verilmiştir.



Şekil 3.5 MoO₂ tozu X ışınları difraktometre analizi

Şekil 3.5'de verilen MoO₂ seramik tozuna ait XRD grafiğine bakıldığında tüm piklerin MoO₂ bileşiğine ait olduğu görülmektedir. Bu bileşik monoklinik kristal kafes yapısına

sahiptir ve ICDD veri kart no:98-009-0624 olarak tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılması için kimyasal olarak uygun olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 3.6 TiO₂ tozu X ışınları difraktometre analizi

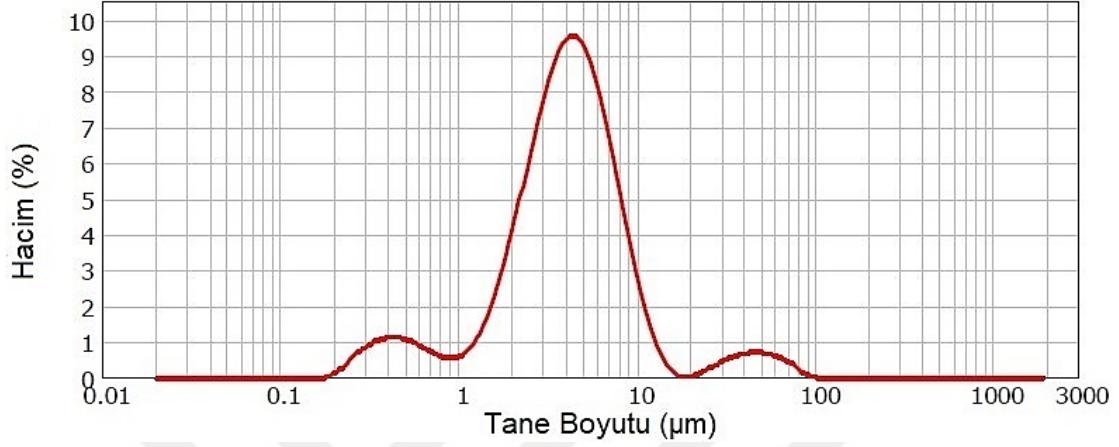
Şekil 3.6’da verilen TiO₂ seramik tozuna ait XRD grafiği incelendiğinde tüm piklerin TiO₂ bileşiğine ait olduğu görülmektedir. Bu bileşik tetragonal kristal kafes yapısına sahiptir ve ICDD veri kart no:98-007-6348 olarak tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılması için kimyasal olarak uygun olduğuna karar verilmiştir.

Analizler neticesinde bu çalışmada ihtiyaç duyulan toz içeriğine göre ilgili firmadan talep edilen ve temin edilen tüm tozların firma tarafından sunulan kimyasal bileşimlerinin ve saflık derecelerinin doğru ve uygun olduğu tespit edilmiştir. Tüm seramik tozların kimyasal olarak numune hazırlama için uygun olduğunun tespitinden sonra bir sonraki aşamaya geçilmiştir.

3.2 Seramik Tozların Tane Boyut Analizleri

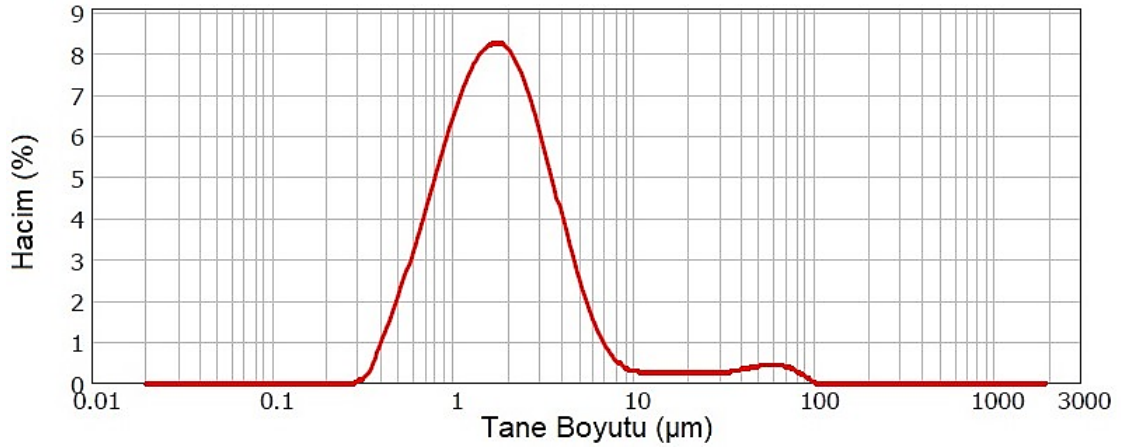
Seramik tozların (Gd₂O₃, ZrO₂, Yb₂O₃, Fe₂O₃, MoO₂ ve TiO₂) ortalama toz tane boyut analizi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi bünyesindeki Partikül ve Seramik Malzemeler Karakterizasyon Labotuarındaki Malvern marka Mastersizer 2000 cihazı ile yapılmıştır.

Gd₂O₃, ZrO₂, Yb₂O₃, Fe₂O₃, MoO₂ ve TiO₂ seramik tozlarının partikül tane boyut analizleri sırasıyla Şekil 3.7, Şekil 3.8, Şekil 3.9, Şekil 3.10, Şekil 3.11 ve Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Gd₂O₃ tozu partikül tane boyut analizi

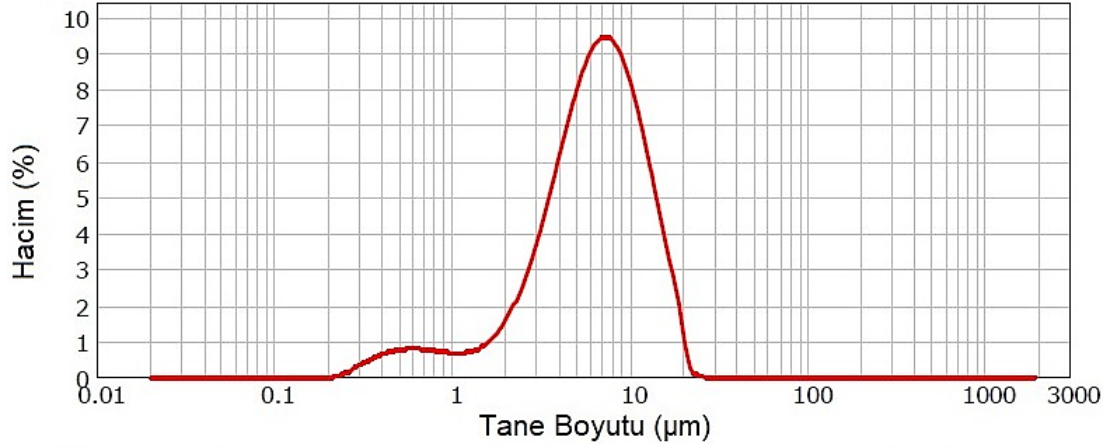
Şekil 3.7 incelendiğinde, Gd₂O₃ seramik tozunun partikül boyutu dağılımı ölçümlerinde elde edilen d₁₀, d₅₀ ve d₉₀ değerlerine göre %10’unun 1,4 µm, %50’sinin 4,1 µm, %90’ının ise 9,3 µm olduğu tespit edilmiştir. Gd₂O₃ seramik tozunun ortalama toz partikül tane boyutu 6,350 µm olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.8 ZrO₂ tozu partikül tane boyut analizi

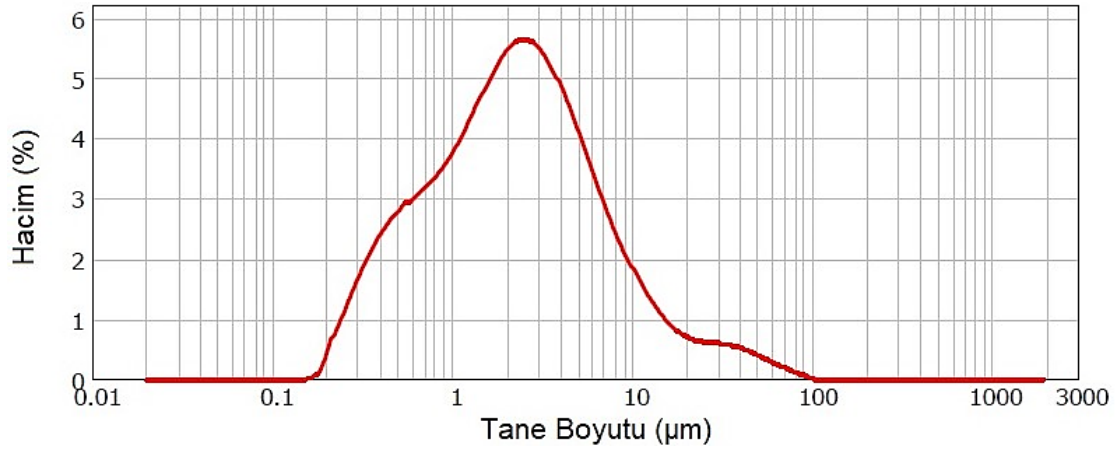
Şekil 3.8 incelendiğinde, ZrO₂ seramik tozunun partikül boyutu dağılımı ölçümlerinde d₁₀, d₅₀ ve d₉₀ değerlerine göre %10’unun 0,7 µm, %50’sinin 1,8 µm, %90’ının ise 4,8 µm olduğu tespit edilmiştir. ZrO₂ seramik tozunun ortalama toz partikül tane boyutu

3,753 μm olarak ölçülmüştür.



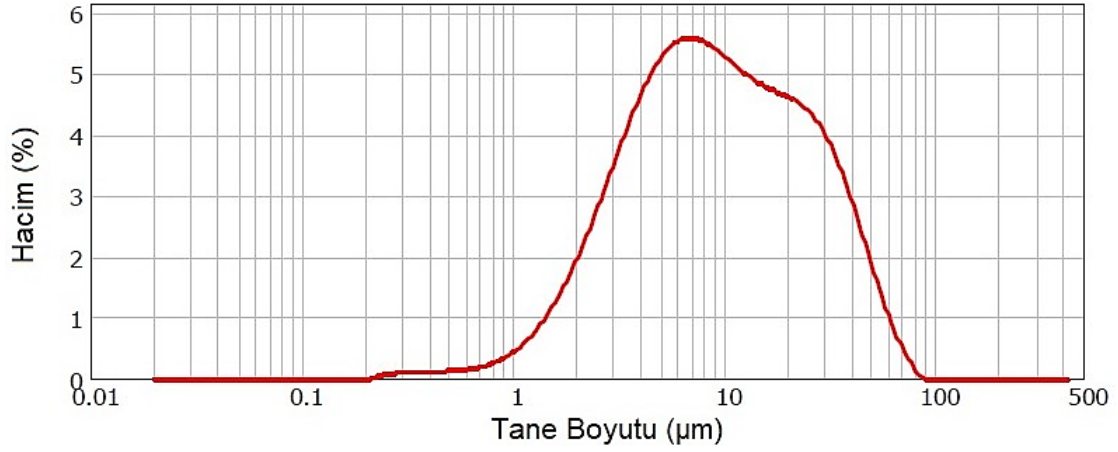
Şekil 3.9 Yb₂O₃ tozu partikül tane boyut analizi

Şekil 3.9 incelendiğinde, Yb₂O₃ tozunun partikül boyutu dağılımı ölçümlerinde d₁₀, d₅₀ ve d₉₀ değerlerine göre %10'unun 2,1 μm , %50'sinin 6,5 μm , %90'ının ise 13,5 μm olduğu tespit edilmiştir. Yb₂O₃ seramik tozunun ortalama toz partikül tane boyutu 7,213 μm olarak ölçülmüştür.



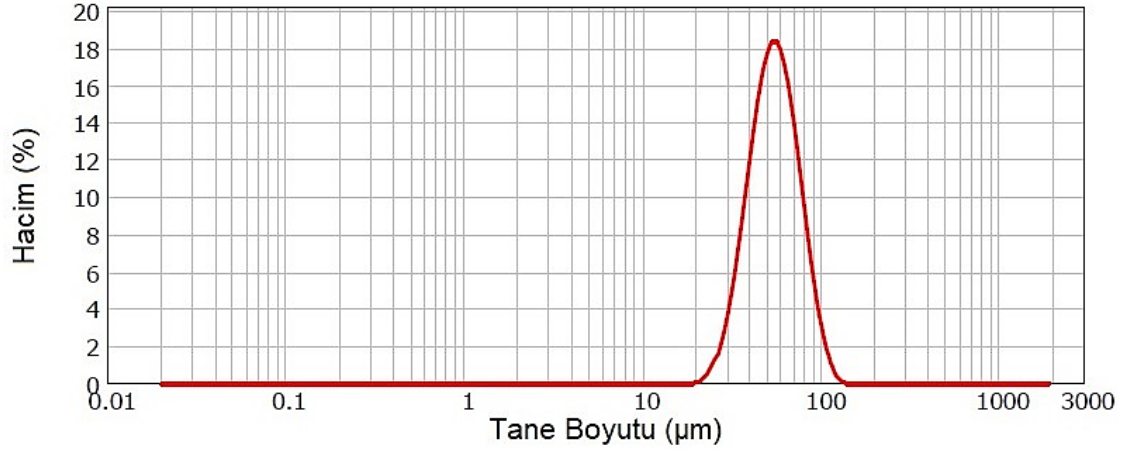
Şekil 3.10 Fe₂O₃ tozu partikül tane boyut analizi

Şekil 3.10 incelendiğinde, Fe₂O₃ seramik tozunun partikül boyutu dağılımı ölçümlerinde d₁₀, d₅₀ ve d₉₀ değerlerine göre %10'unun 0,5 μm , %50'sinin 2,2 μm , %90'ının ise 9,7 μm olduğu tespit edilmiştir. Fe₂O₃ seramik tozunun ortalama toz partikül tane boyutu 4,732 μm olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.11 MoO₂ tozu partikül tane boyut analizi

Şekil 3.11 incelendiğinde, MoO₂ seramik tozunun partikül boyutu dağılımı ölçümlerinde d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerlerine göre %10'unun 2,5 µm, %50'sinin 9,2 µm, %90'ının ise 33,8 µm olduğu tespit edilmiştir. MoO₂ seramik tozunun ortalama toz partikül tane boyutu 14,257 µm olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.12 TiO₂ tozu partikül tane boyut analizi

Şekil 3.12 incelendiğinde, TiO₂ seramik tozunun partikül boyutu dağılımı ölçümlerinde d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerlerine göre %10'unun 36,3 µm, %50'sinin 55,1 µm, %90'ının ise 82,7 µm olduğu tespit edilmiştir. TiO₂ seramik tozunun ortalama toz partikül tane boyutu 57,671 µm olarak ölçülmüştür.

Tüm seramik tozların ortalama tane boyutlarının 3.753 - 57.671 µm aralığında oldukları tespit edilmiştir. Tozların temin edilen firmanın belirttiği tane boyutlarına (en fazla 325

mesh-yaklaşık 45 μm) sahip veya yakın boyutlarda oldukları ve tez çalışmasına uygun oldukları belirlenmiştir. Bu çalışmada kullanmak için tüm seramik tozların toz tane boyutlarının uygun olduğuna karar verilmiştir. Ayrıca Çizelge 3.1’de tozların ortalama partikül tane boyutları verilmiştir. Tüm seramik tozların toz partikül boyutlarının numune hazırlama için uygun olduğunun tespitinden sonra numune hazırlama aşamasına geçilmiştir.

Çizelge 3.1 Başlangıç seramik tozların ortalama partikül tane boyutları

Toz Kimyasal Formülü	Ortalama partikül tane boyutu (μm)
Gd ₂ O ₃	6,350
ZrO ₂	3,753
Yb ₂ O ₃	7,213
Fe ₂ O ₃	4,732
MoO ₂	14,257
TiO ₂	57,671

3.3 Numune Hazırlığı

3.3.1 Öğütme ve Karıştırma

Tez çalışma kapsamında üretilmesi planlanan 9 farklı numuneyi üretmek için öncelikle Gd₂O₃, ZrO₂, Yb₂O₃, Fe₂O₃, MoO₂ ve TiO₂ seramik tozları Çizelge 1.2’de belirtilen sitokiyometrik oranlarda karışım kütleleri hesaplanıp, Precisa marka XB220A model hassas terazi ile tartılarak 9 adet toz karışımı hazırlanmıştır.

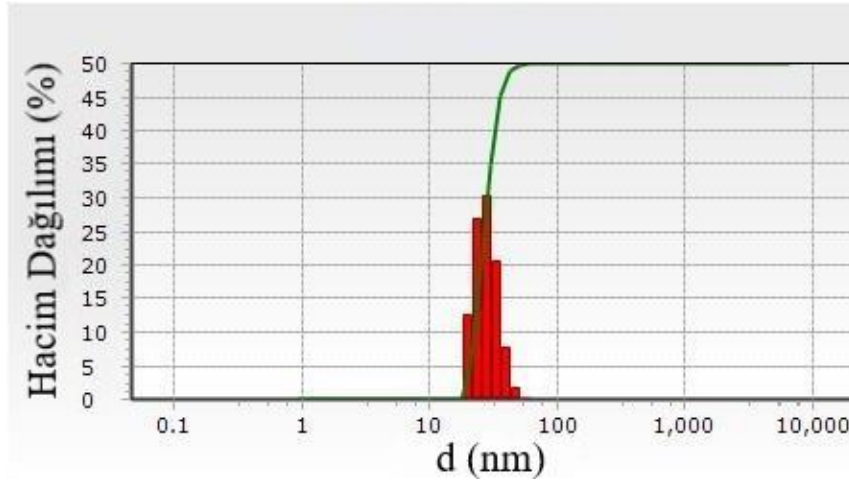
Daha sonra yüksek yoğunluklu polietilen kap içerisine, karışım numune tozları, 4 mm çapa sahip zirkonya (ZrO₂) bilya ve etil alkol koyularak İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesindeki Proses Laboratuvarında bulunan Fritsch marka Pulverisette 5 model gezegen tipi karıştırıcı/öğütücü cihaz ile 360 devir/dakika hız ve 24 saat süre ile karıştırılarak öğütülmüştür. Polietilen kap içerisinde karışım toz/bilya kütle oranı 1/8’dir. Hacimsel olarak polietilen kap içerisinde bilya + numune tozları %50, etil alkol %25 ve hava boşluğu %25 olacak şekilde hazırlanarak uygun karışım ve öğütme ortamı oluşturulmuştur.

3.3.2 Öğütme Sonrası Tane Boyut Analizleri

Öğütme işleminin ardından karışık öğütülmüş tozlara etüv fırın içerisinde 80 °C sıcaklıkta 24 saat kurutma işlemi uygulanmıştır. Kuruyan tozların tane boyut analizi İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi bünyesindeki Partikül ve Seramik Malzemeler Karakterizasyon Labotuarındaki Microtrac marka Nano-Flex model nano partikül analiz cihazı ile yapılmıştır.

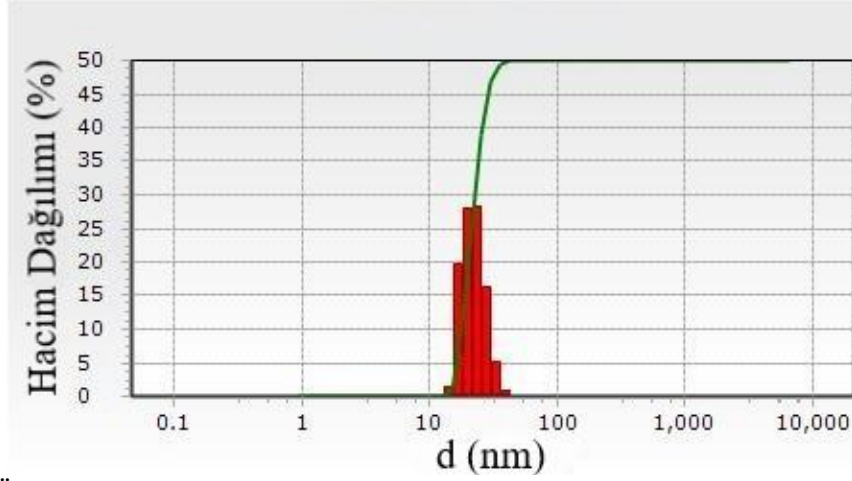
Karıştırma ve öğütme sonrasında karışım toz numunelerin (1,2,3,4,5,6,7,8 ve 9 numaralı numuneler) partikül tane boyut analizleri sırasıyla Şekil 3.13, Şekil 3.14, Şekil 3.15, Şekil 3.16, Şekil 3.17, Şekil 3.18, Şekil 3.19, Şekil 3.20, Şekil 3.21’de gösterilmiştir. Ayrıca Çizelge 3.2’de tozların ortalama partikül tane boyutları verilmiştir.

Şekil 3.13 incelendiğinde, 1 numaralı seramik karışım toz numunenin toz partikül boyutu dağılımı ölçümlerinde d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerlerine göre %10’unun 20,98 nm, %50’sinin 27,11 nm, %90’ının ise 36 nm olduğu tespit edilmiştir. 1 numaralı seramik karışım toz numunenin ortalama toz partikül tane boyutu 28,17 nm olarak ölçülmüştür.



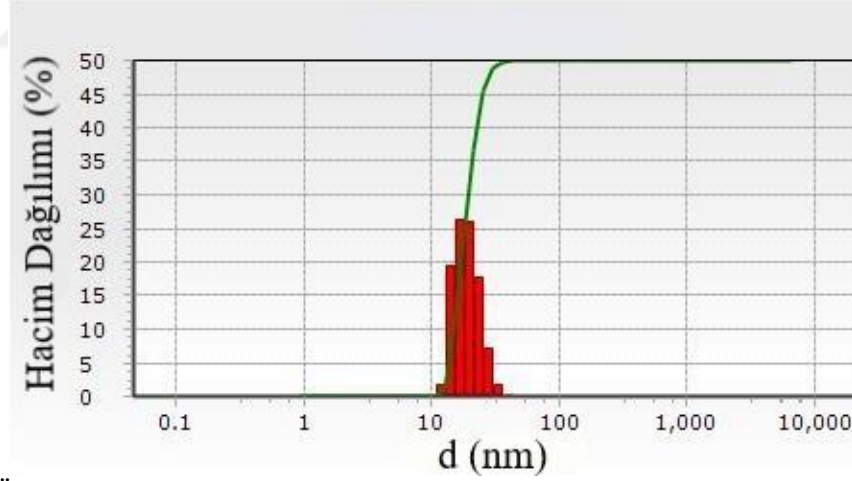
Şekil 3.13 Öğütülen 1 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi

Şekil 3.14 incelendiğinde, 2 numaralı seramik karışım toz numunenin toz partikül boyutu dağılımı ölçümlerinde d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerlerine göre %10’unun 16,64 nm, %50’sinin 21,55 nm, %90’ının ise 28,76 nm olduğu tespit edilmiştir. 2 numaralı seramik toz karışımının ortalama toz partikül tane boyutu 22,38 nm olarak ölçülmüştür.



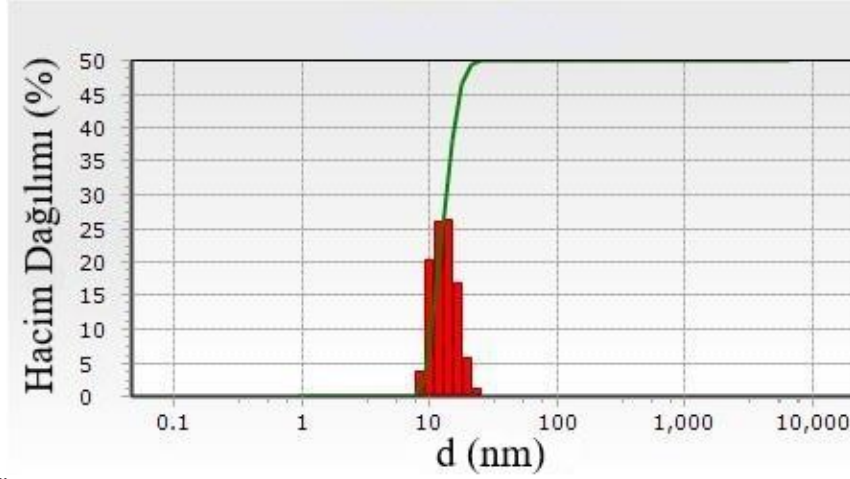
Şekil 3.14 Öğütülen 2 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi

Şekil 3.15 incelendiğinde, 3 numaralı seramik karışım toz numunenin toz partikül boyutu dağılımı ölçümlerinde d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerlerine göre %10'unun 13,98 nm, %50'sinin 18,38 nm, %90'ının ise 25,29 nm olduğu tespit edilmiştir. 3 numaralı seramik karışım toz numunenin ortalama toz partikül tane boyutu 19,20 nm olarak ölçülmüştür.



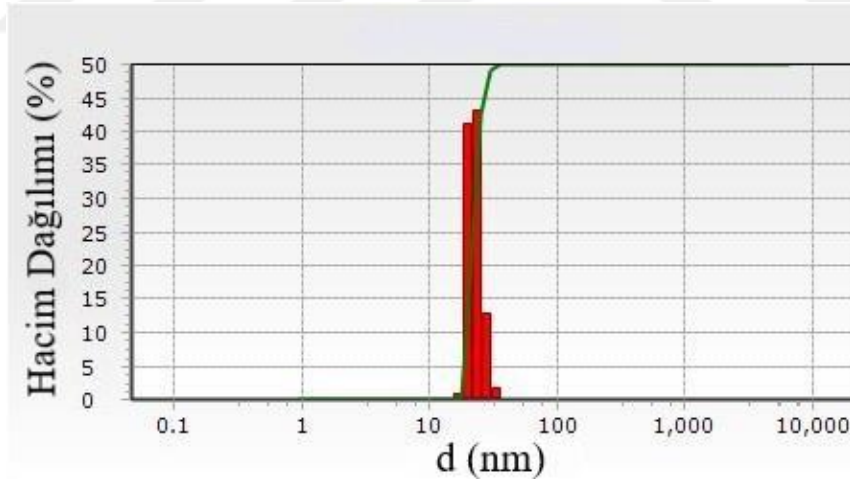
Şekil 3.15 Öğütülen 3 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi

Şekil 3.16 incelendiğinde, 4 numaralı seramik karışım toz numunenin toz partikül boyutu dağılımı ölçümlerinde d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerlerine göre %10'unun 9,67 nm, %50'sinin 12,79 nm, %90'ının ise 17,33 nm olduğu tespit edilmiştir. 4 numaralı seramik karışım toz numunenin ortalama toz partikül tane boyutu 13,30 nm olarak ölçülmüştür.



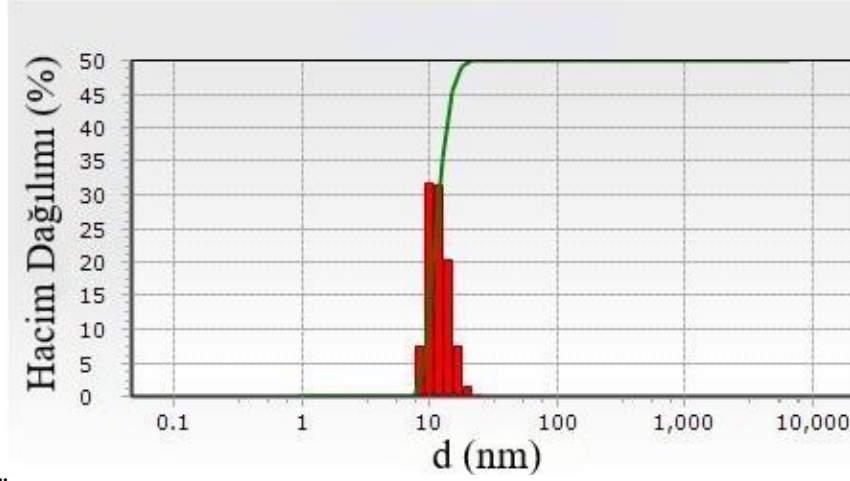
Şekil 3.16 Öğütülen 4 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi

Şekil 3.17 incelendiğinde, 5 numaralı seramik karışım toz numunenin toz partikül boyutu dağılımı ölçümlerinde d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerlerine göre %10'unun 19,04 nm, %50'sinin 22,09 nm, %90'ının ise 26,50 nm olduğu tespit edilmiştir. 5 numaralı seramik karışım toz numunenin ortalama toz partikül tane boyutu 22,67 nm olarak ölçülmüştür.



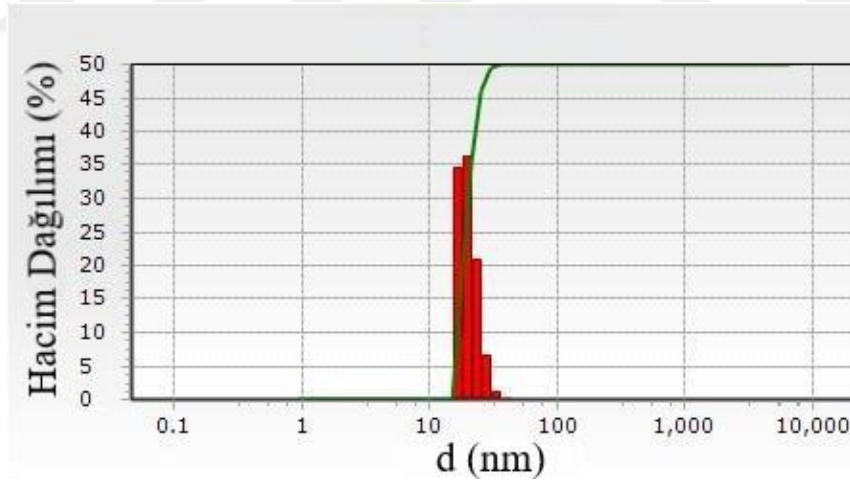
Şekil 3.17 Öğütülen 5 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi

Şekil 3.18 incelendiğinde, 6 numaralı seramik karışım toz numunenin toz partikül boyutu dağılımı ölçümlerinde d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerlerine göre %10'unun 9,19 nm, %50'sinin 11,35 nm, %90'ının ise 15,03 nm olduğu tespit edilmiştir. 6 numaralı seramik karışım toz numunenin ortalama toz partikül tane boyutu 11,88 nm olarak ölçülmüştür.



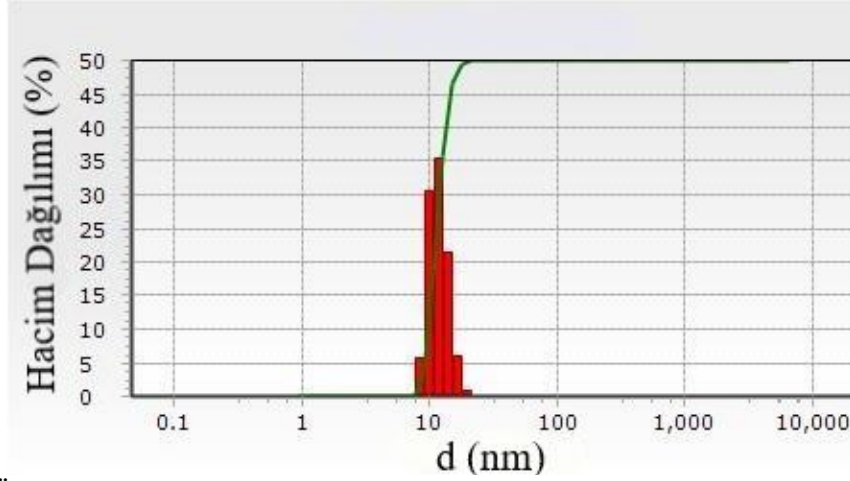
Şekil 3.18 Ögütülen 6 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi

Şekil 3.19 incelendiğinde, 7 numaralı seramik karışım toz numunenin toz partikül boyutu dağılımı ölçümlerinde d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerlerine göre %10'unun 16,21 nm, %50'sinin 19,34 nm, %90'ının ise 24,97 nm olduğu tespit edilmiştir. 7 numaralı seramik karışım toz numunenin ortalama toz partikül tane boyutu 20,18 nm olarak ölçülmüştür.



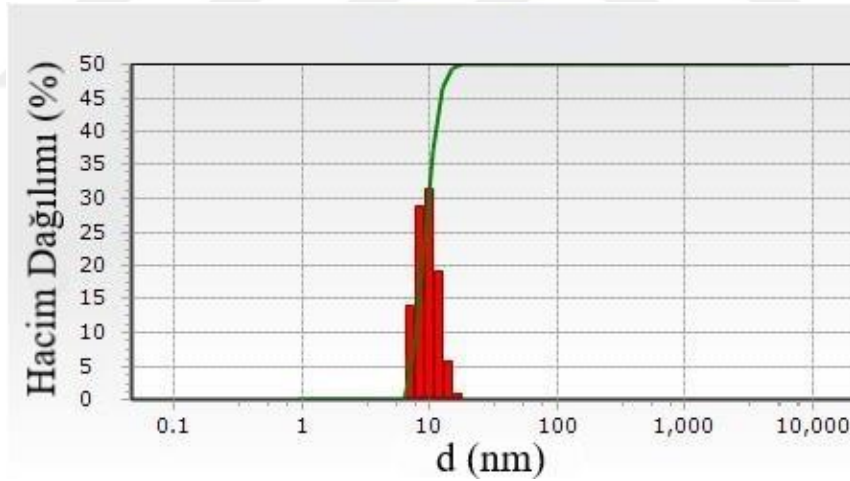
Şekil 3.19 Ögütülen 7 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi

Şekil 3.20 incelendiğinde, 8 numaralı seramik karışım toz numunenin toz partikül boyutu dağılımı ölçümlerinde d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerlerine göre %10'unun 9,34 nm, %50'sinin 11,15 nm, %90'ının ise 14,69 nm olduğu tespit edilmiştir. 8 numaralı seramik karışım toz numunenin ortalama toz partikül tane boyutu 11,86 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.20 Öğütülen 8 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi

Şekil 3.21 incelendiğinde, 9 numaralı seramik karışım toz numunenin toz partikül boyutu dağılımı ölçümlerinde d_{10} , d_{50} ve d_{90} değerlerine göre %10'unun 7,34 nm, %50'sinin 9,37 nm, %90'ının ise 12,24 nm olduğu tespit edilmiştir. 9 numaralı seramik karışım toz numunenin ortalama toz partikül tane boyutu 9,69 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.21 Öğütülen 9 numaralı numune toz karışımının partikül tane boyut analizi

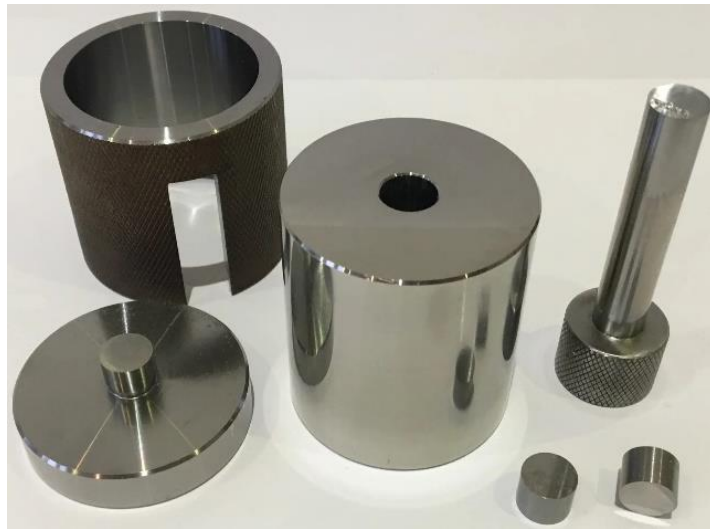
Bu çalışmada kullanmak için, Çizelge 1.2'de belirtilen sitokiyometrik oranlara göre hazırlanan karışım seramik tozların, karıştırma ve öğütme işlemlerinden sonraki toz tane boyutlarının, sinterleme prosesi için gerekli olan yüksek yüzey alanı için gayet uygun olduğuna karar verilmiştir.

Çizelge 3.2 Öğütülen numune toz karışımlarının ortalama partikül tane boyutları

Numune Numarası	Ortalama Partikül Tane Boyutu (nm)
1	28,17
2	22,38
3	19,20
4	13,30
5	22,67
6	11,88
7	20,18
8	11,86
9	9,69

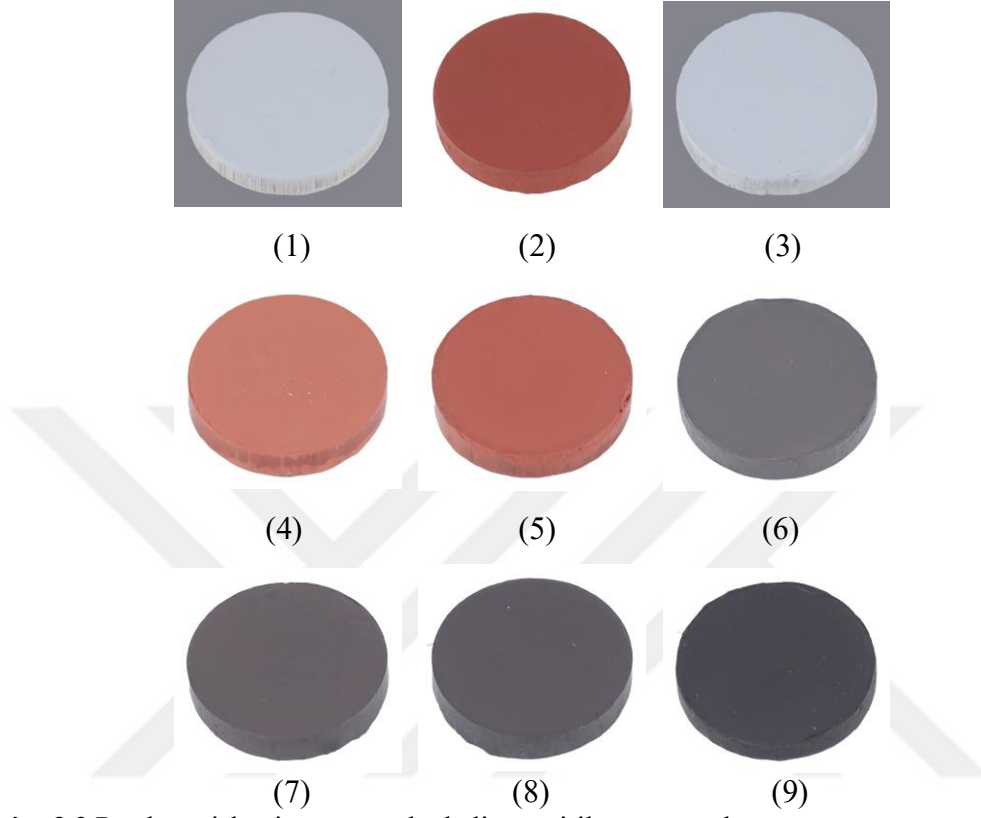
3.3.3 Seramik Tozların Pelet Haline Getirilmesi

Öğütülmüş tozlar İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesindeki çeşitli laboratuvarlarda Resim 3.1’de gösterilen 13 mm iç çapa sahip kalıp ile, tek eksenli pres yardımıyla 150 MPa basınç altında 1 dakika - 45 saniye bekletildikten sonra pelet halinde kalıptan çıkarılmıştır. Pelet şeklini alan numuneler soğuk izostatik pres (CIP) ile 280 MPa basınç ortamında 3 dk bekletilerek sinterleme işlemine hazır peletler haline getirilmiştir.



Resim 3.1 13 mm iç çapa sahip kalıp

Presleme aşamaları ile pelet haline getirilen ve sinterleme işlemine hazır hale gelen 9 farklı içeriğe sahip numuneler Resim 3.2’de gösterilmiştir.



Resim 3.2 Presleme işlemi sonrası pelet haline getirilen numuneler

Tozların sinterleme esnasında katı hal difüzyonu için gereken yüzey alanına sahip olduğuna karar verilmişti. Ayrıca hazırlanacak olan peletlerin yüksek yoğunluğa sahip olması da gerekmektedir. Bu amaçla, presleme vasıtasıyla hazırlanan pelet halindeki numunelerin yeterli yoğunluğa sahip olduklarına karar verilerek sinterleme aşamasında geçilmiştir.

3.3.4 Sinterleme

Sinterleme işlemleri Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi bünyesindeki Mekanik ve Isıl İşlemler laboratuvarındaki kamara tipi MoS serisi Protherm marka fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çizelge 1.2’de kimyasal bileşimleri verilen numuneler preslenerek pelet haline getirildikten sonra 1 numaralı (GZO) numuneye 1600 °C - 10 saat, diğer numunelere 1500 °C - 18 saat parametreleri doğrultusunda sinterleme prosesi

uygulanmıştır. Isıtma parametresi 8 °C/dk olup, fırında serbest soğutma ile oda sıcaklığına ulaşılmıştır.

Sinterleme prosesi sonrasında numunelerin analiz proseslerine hazırlık için bir grup numuneye sulu zımparalama, bir grup numuneye de parlatma işlemi yapılmıştır. Termal analizler (termal genleşme, termal difüzyivite, ısı kapasitesi) için kullanılacak olan test numuneleri Afyon Kocatepe Üniversitesi, Metalurji Malzeme Mühendisliği bölümünde bulunan Yüzey İşlemleri Laboratuvarı bünyesindeki Nüve marka FN032 model etüv fırında 120 °C sıcaklıkta 6 saat kurutma işlemi yapılmıştır.

3.4 Numunelerin Karakterizasyon Çalışmaları

Numunelere tez çalışmasında hedeflenen kimyasal, mekanik, termal özelliklerinin tespiti amacıyla kimyasal karakterizasyon (XRD), mikroyapı (SEM-EDS), termal genleşme, termal difüzyivite, ısı kapasitesi, yoğunluk, mikrosertlik ölçümü, kırılma tokluğu ve nanoindentasyon ile elastisite modülü testleri ve analizleri yapılmıştır.

3.4.1 Kimyasal Karakterizasyon

Sinterleme işleminin ardından numunelerin kimyasal karakterizasyonu İstanbul Teknik Üniversitesi, Prof. Dr. Adnan Tekin Malzeme Bilimleri ve Üretim Teknolojileri Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesindeki Panalytical marka Xpert Pro X ışınları difraktometre cihazı ile yapılmıştır. Yine burada da X ışınları difraktometre analiz cihazında numune tarama hızı parametresi 2°/dk olarak uygulanmıştır.

3.4.2 Mikroyapı Analizi

Taramalı elektron mikroskopunda mikroyapı analizi yapılmadan önce numuneler Eskişehir Teknik Üniversitesi, Seramik Araştırma Merkezinde parlatma işlemine tabi tutulmuş, sonrasında sinter sıcaklığının 75 °C altındaki sıcaklıkta 45 dakika bekletilerek termal dağlama işlemi uygulanmıştır. Seramik numunelerde tane sınırlarını net görebilmek için bu işlem gereklidir. Yine bu işlem için de 8 °C/dk ısıtma parametresi

uygulanarak ısıtma yapılmıştır. 1 numaralı numune 1525 °C’de 45 dakika, diğer numuneler 1425 °C’de 45 dakika bekletilerek başarılı bir şekilde termal dağlama işlemi yapılmıştır.

Numunelerin mikroyapı analizleri Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, İleri Teknolojiler Merkezi bünyesindeki FEI marka NOVA NANOSEM 650 model alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile yapılmıştır. Seramik numuneler iletken olmadıkları için numune yüzeylerine Altın-Paladyum karışımı bir kaplama uygulandıktan sonra SEM analizleri yapılmıştır. Farklı büyütme oranlarıyla tane görüntüleri çekilmiştir ve farklı nokta ve alanlardaki elementlerin atomik ve kütlelesel oranları EDS analizi ile yarı-kantitatif veriler halinde belirlenmiştir.

3.4.3 Termal Genleşme

Numunelerin Termal genleşme analizleri Kale Seramik Çanakkale Kalebodur Seramik San. A.Ş. AR-GE birimi bünyesindeki Expert System Misura ODHT optik dilatometre cihazı ile 10 °C/dk ısıtma-soğutma parametresi ile yapılmıştır. Optik dilatometre cihazı tarafından ısıtma süresince, her 100 °C ısı artışında numunenin 3 eksen boyunca uzunlukları ölçülerek termal genleşme katsayısı hesaplanmıştır. Analiz oda sıcaklığından 1150 °C sıcaklığa kadar gerçekleştirilmiştir.

3.4.4 Termal Difüzivite

Numunelerin Termal Difüzivite analizleri Koç Üniversitesi, Bor ve İleri Malzemeler Uygulama ve Araştırma Merkezi (KUBAM) bünyesindeki, Netzsch marka LFA 467HT model Lazer Flaş analizör cihazı ile yapılmıştır. Difüzivite analiz işlemi 10 °C/dk ısıtma-soğutma parametresi ile oda sıcaklığı ve 900 °C sıcaklıkları aralığında yapılmıştır. Termal genleşme analizinde de olduğu gibi her 100 °C ısı artışında numunenin difüzivite değeri hem ısıtırken hem de soğuturken cihaz tarafından hesaplanmıştır.

3.4.5 Isı Kapasitesi

Numunelerin ısı kapasitesi (C_p) analizi Kale Seramik Çanak-kale Kalebodur Seramik San. A.Ş. AR-GE birimi bünyesindeki Labsys Evo (TGA, STA, DTA/DSC) cihazı ile yapılmıştır. Isı kapasitesi ölçüm işlemi oda sıcaklığı ve 900 °C sıcaklıkları aralığında yapılmıştır.

3.4.6 Yoğunluk

Sinterleme prosesi sırasında numunelerin yoğunlukları Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi bünyesindeki Mekanik ve Isıl İşlemler laboratuvarındaki Dikomsan marka ES410D model hassas terazi ve Arşimet yoğunluk ölçüm kiti ile yapılmıştır. Teraziler ile yapılan m_1 ve m_2 ölçümü (bkz. Denklem 3.1) sonrasında, numune içerisindeki gözeneklere su girmesini sağlamak ve daha doğru bir yoğunluk ölçümü yapmak için numuneler 24 saat suda bekletilerek m_3 değerleri tespit edilmiştir. Numuneler çok yoğun yapıya sahip oldukları için suda bekletme işleminin ardından sadece 1-3 mg arasında kütle artışı meydana gelmiştir.

Suda bekletme metodu deneyi ile ölçülen yaş haldeki numune kütlesi (m_3) ve kuru haldeki numune kütle ölçümleri (m_1 , m_2) Denklem 3.1’de yerine koyularak tüm numunelerin yoğunluk değerleri bulunmuştur.

$$\rho = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \quad (3.1)$$

ρ	: Yoğunluk	m_1	: Kuru numune kütlesi
m_2	: Su içinde askıda numune kütlesi	m_3	: Yaş haldeki numune kütlesi

3.4.7 Mikrosertlik ve Kırılma Tokluğu

Numunelerin Vickers mikro sertlik ölçüm ve kırılma tokluğu tespiti işlemleri Eskişehir Teknik Üniversitesi, Seramik Araştırma Merkezi bünyesindeki EMCO-TEST marka mikro sertlik ölçüm cihazı ile yapılmıştır. Sertlik tayini için 5 ölçüm yapılarak ortalama

değer, sertlik değeri olarak kabul edilmiştir.

Kırılma tokluğu değerini tespit etmek için de numune yüzeyine 1000 g yük ile 5 girinti ve çatlak oluşturulmuştur. Bu oluşan girinti ve çatlakların uzunluklarını ölçerek ilgili formülle (bkz Denklem 3.3) kırılma tokluğu değeri bulunmuştur. Numunelerde oluşturulan girintilerin fotoğrafları Resim 3.3'te gösterilmiştir.

Denklem 3.2 ve Denklem 3.3'te sertlik ve kırılma tokluğu (Evans ve Charles 1976) hesaplamak için kullanılan denklemler verilmiştir. Hesaplama da kullanılan 'α' ve 'c' parametrelerinin girinti ve çatlak üzerinde şematik gösterimi Resim 3.4'te gösterilmiştir.

$$H_V = \frac{0,47 \times F}{a^2} \quad (3.2)$$

F : Yük (N), H_V : Hardness (GPa), a : Girinti köşegen uzunluğunun yarısı (mm)

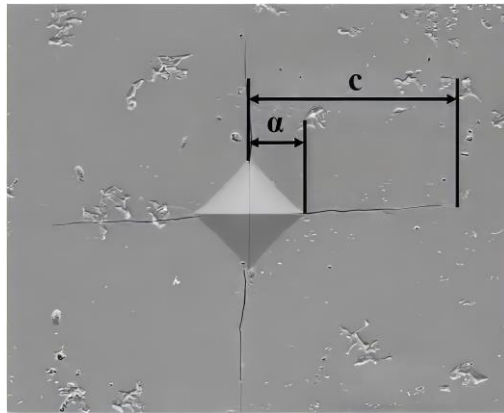
$$K_{IC} = 0,16 \cdot (H\sqrt{a}) \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5} \text{ (Evans \& Charles)} \quad (3.3)$$

K_{IC} : Kırılma Tokluğu (MPa.m^{1/2})

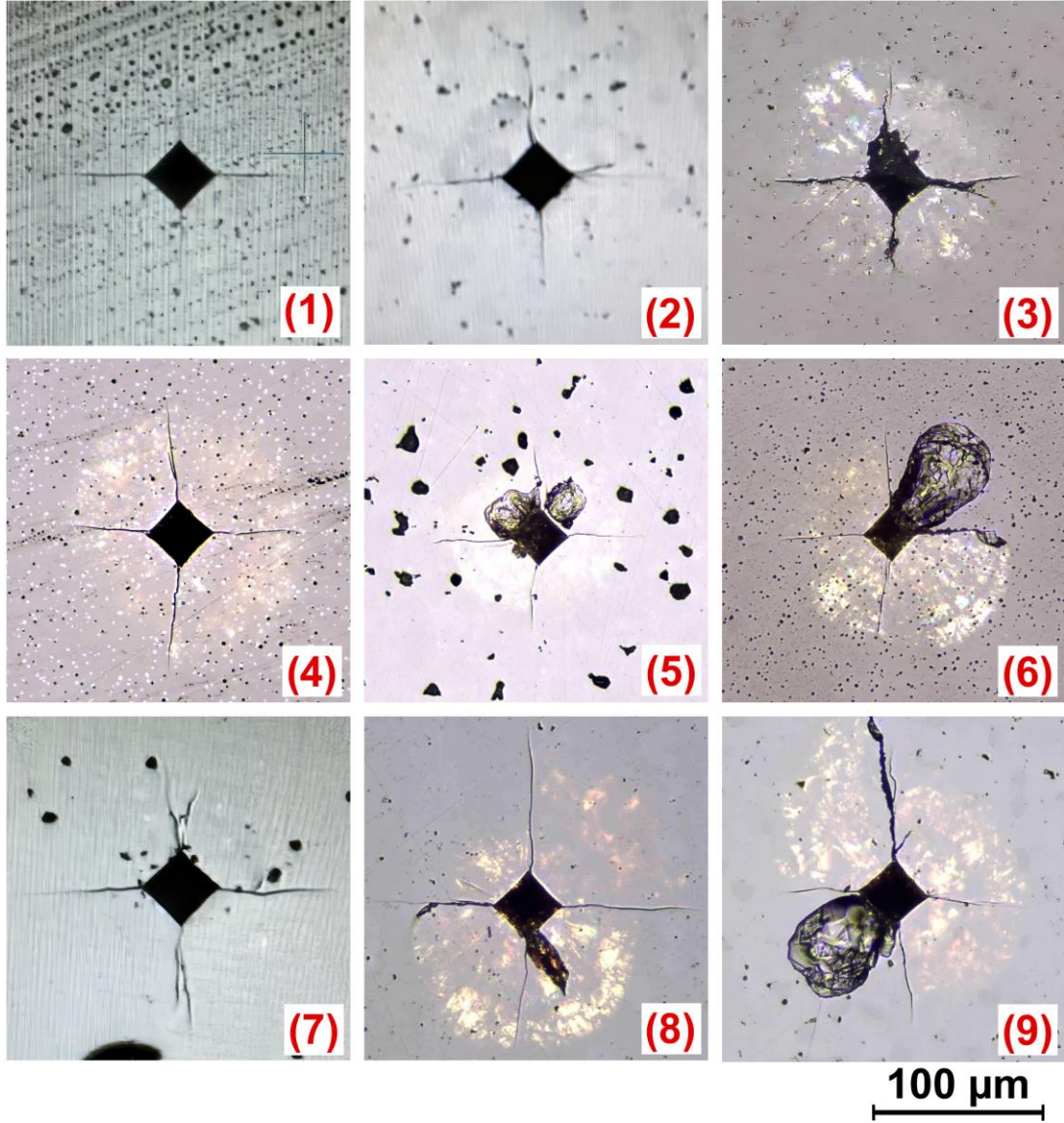
c : Çatlak uzunluğunun yarısı (m)

a : Girinti köşegen uzunluğunun yarısı (m)

H : Mikro Sertlik (GPa)



Resim 3.3 Sertlik ve kırılma tokluğu hesabında kullanılan 'α' ve 'c' parametrelerinin şematik gösterimi (Guo vd. 2020)



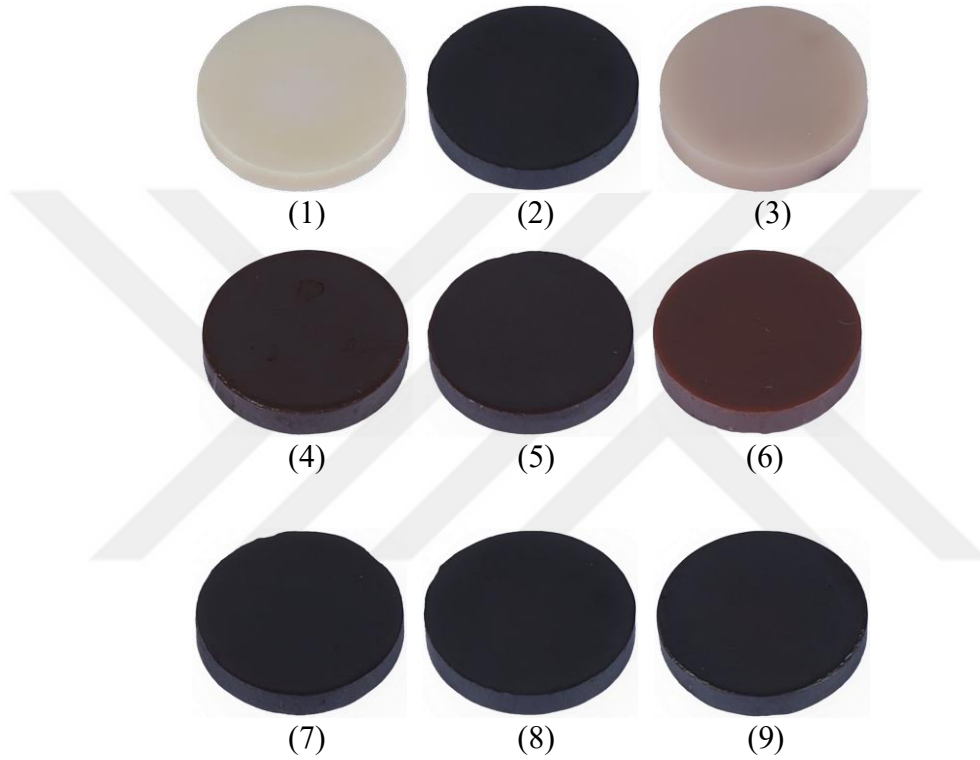
Resim 3.4 Sertlik ve kırılma tokluğu ölçümü için oluşturulan girinti fotoğrafları

3.4.8 Elastisite Modülü

Numunelerin Nanoindentasyon yöntemi ile Elastisite Modülü tayini işlemi, Necmettin Erbakan Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (BİTAM) bünyesindeki KLA marka iNano model nanoindentasyon cihazı ile yapılmıştır. Her numuneden 5 adet ölçüm yapılarak ortalama değer Elastisite modülü değeri olarak kabul edilerek alınmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Sinterleme prosesi sonrası nihai üretimi tamamlanan numunelerin fotoğrafları Resim 4.1 'de verilmiştir. Numunelerin sinter prosesi sonrasında kristal kafes yapısı değişimi ve buna bağlı olarak yoğunluk artışı sebebiyle hacimsel olarak (%20-30) küçülme olduğu gözlemlenmiştir.



Resim 4.1 Numunelerin sinter prosesi sonrasındaki fotoğrafları

4.1 Kimyasal ve Yapısal Karakterizasyon

Bu çalışmada, belirli sitokiyometrik oranlarda (bkz. Çizelge 1.2) katkı olarak üretilen 8 farklı numuneyi 4 ayrı gruba ayırabiliriz. Sadece Fe elementi ile katkılanan (2 numara), sadece Ti elementi ile katkılanan (3 numara), Fe ve Ti ile katkılananlar (4 ve 5 numara) ve son olarak Yb, Fe, Mo ve Ti elementleri ile katkılananlar (6, 7, 8 ve 9 numara) şeklinde 4 farklı grup olarak bahsedilebilir.

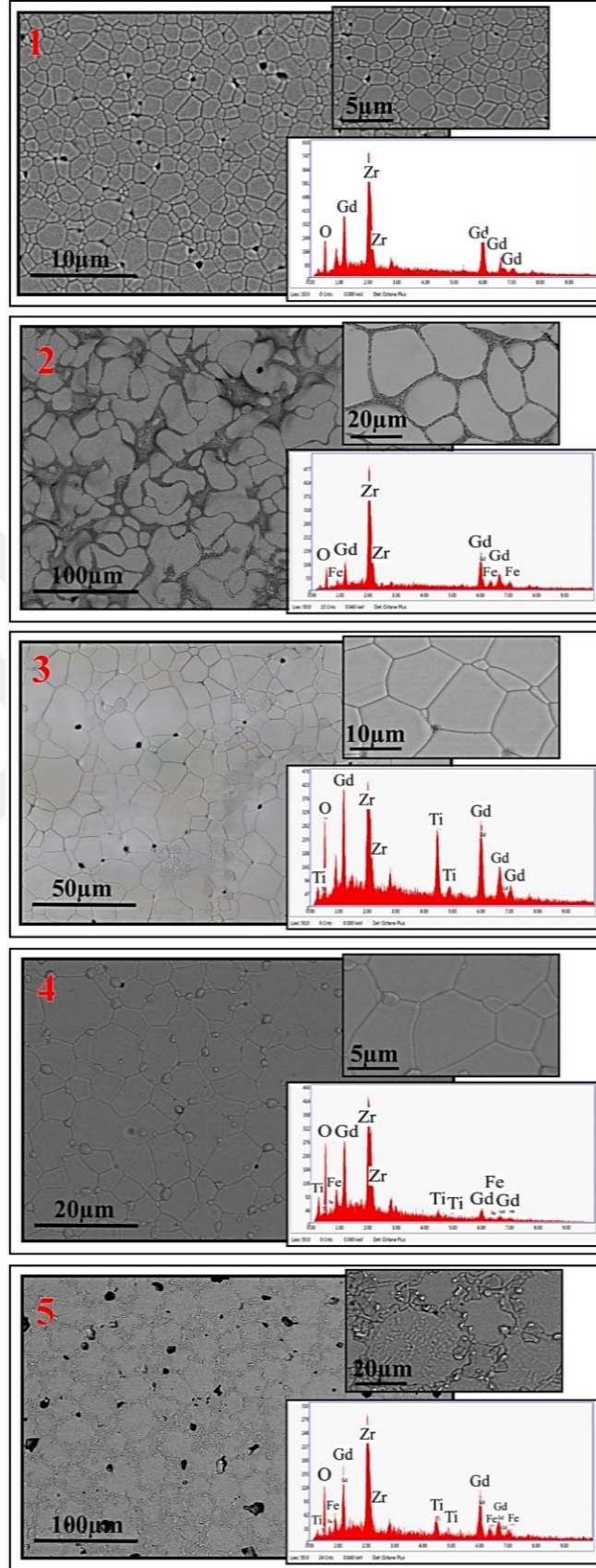
Karakterizasyon ve analiz çalışmalarında her bir numune önce kendi grubu içinde değerlendirilmiş, sonrasında diğer tüm numunelerle mukayese edilerek bilimsel

sonuçlara ulaşılmıştır. Katkılama seviyelerinde düşük katkı oranından yüksek katkı oranına doğru bir sıralama mevcuttur.

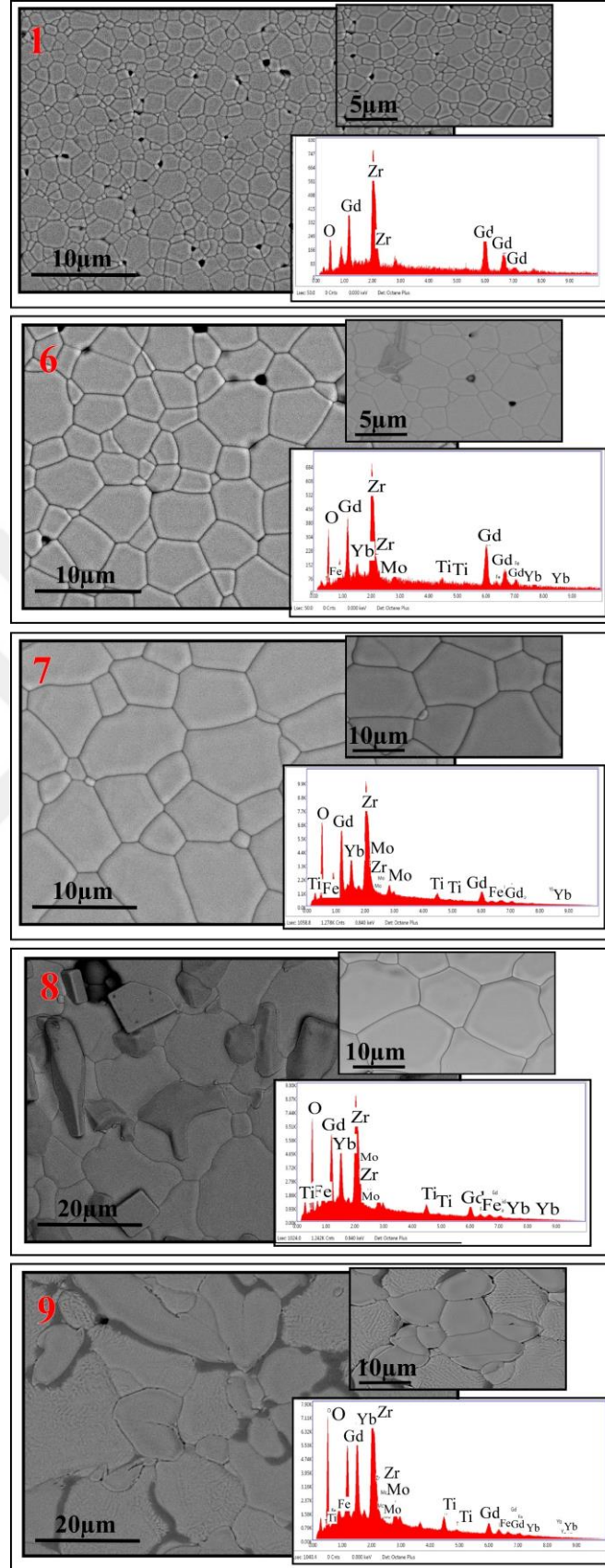
GZO seramiklerinde katkılamanın mikroyapı üzerindeki etkisini incelemek amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi gerçekleştirilmiştir. Numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de sunulmaktadır. Tüm numunelerde düzgün bir mikroyapı gözlemlenmiş, belirgin bir çatlak oluşumuna rastlanmamıştır. Ancak, 1, 3, 5 ve 6 numaralı GZO seramiklerinde belirgin gözenekler tespit edilmiştir. Bu gözeneklerin, 5 numaralı numunenin Çizelge 4.1’de verilen gözenek oranından dolayı oluştuğu, diğer numunelerdeki gözeneklerin ise termal dağlama işlemi sırasında oluştuğu düşünülmektedir.

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de görüldüğü üzere tane sınırları net bir şekilde ayırt edilebilmiş, ortalama tane boyutları ise 1,27 μm ile 23,58 μm arasında değişmiştir (bkz. Çizelge 4.1). SEM görüntülerinde ve Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere, katkılama yapılan tüm numunelerin ortalama tane boyutları katkısız GZO’ya göre artmıştır. Her bir katkılama yapılan numuneyi kendi grubu içinde değerlendirdiğimizde, katkılama miktarı (x) arttıkça tane boyutunun arttığı gözlemlenmiştir. Ancak $(\text{Gd}_{1-2x}\text{Yb}_x\text{Fe}_x)_2(\text{Zr}_{1-2x}\text{Mo}_x\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ seramiklerinde x değeri arttıkça ortalama tane boyutunda da artış gözlemlenmişse de $x=0,250$ parametresine sahip 9 numaralı numunede, bu korelasyona göre farklılık göstererek tane boyutu azalmıştır.

Nadir toprak (RE) elementlerinin katkılayıcı olarak kullanıldığı yüksek entropili malzemelerde, artan “atomik boyut düzensizliği (δ^*)”, yavaş difüzyon etkisini artırarak tane büyümesini sınırlandırmaktadır (Zhao vd. 2025). Ancak, metal oksitlerin atomik kütleleri düşük olduğundan, uzun menzilli düzenlenme için daha az enerjiye ihtiyaç duyarlar ve bu da difüzyonu hızlandırır. Bu nedenle, katkılama konsantrasyonu arttıkça difüzyonun hızlanmasıyla birlikte tane büyümesinde de artış meydana gelmektedir. 2 numaralı numunede de görüldüğü üzere katkı elementi olarak düşük kütleli Fe katkılamasından dolayı uzun menzilli düzenleme artarak 23,58 μm tane boyutuna ulaşmıştır ve numuneler arasında en yüksek tane boyutu değerine sahiptir.



Şekil 4.1 Numunelerin (1, 2, 3, 4, 5) SEM topografik görüntüleri ve elementel analiz grafikleri



Şekil 4.2 Numunelerin (1, 6, 7, 8, 9) SEM topografik görüntüleri ve elementel analiz grafikleri

Boyut düzensizliğinin yarattığı difüzyon hızı sınırlaması ve düşük kütleli katkı elementinin difüzyonu hızlandırması olarak iki farklı varyasyondan hangisinin geçerli etken olacağı, numune içerisindeki katkı elementi türü ve miktarına göre değişmektedir. Aynı katkılama grubunda olan 4 ve 5 numaralı numunelerden 4 numaralı numune boyut düzensizliğinden kaynaklı difüzyon sınırlamasıyla kısmen küçük tane boyutuna (5,75 μm) sahipken, katkı (x) miktarının artmasıyla düşük kütleli atomun sebep olduğu hızlı difüzyon etkisine maruz kalarak tane boyutu 4 kat (22,62 μm) artmıştır.

9 numaralı numune ise, kendi gurubu içerisinde en yüksek katkılama miktarına sahip numune olmasından dolayı, genel korelasyondan farklı olarak daha düşük tane boyutuna sahip olmasında da boyut düzensizliğinden dolayı oluşan difüzyon sınırlaması durumunun geçerli olduğu düşünülmektedir. SEM görüntüleri (bkz. Şekil 4.2) ve XRD desenleri (bkz. Şekil 4.4) birlikte analiz edildiğinde, aşırı katkılamanın tane sınırlarında ikincil faz birikimine neden olduğu ve bu durumun, katkı elementlerinin çözünürlük sınırının aşıldığını gösterdiği anlaşılmaktadır. 9 numaralı numunede tane büyümesini engelleyen faktörlerden biri olarak da bu tane sınırındaki ikincil faz birikimi olduğu düşünülmektedir.

Katkılı numunelerden 2, 5 ve 9 numaralı numunelerde çözünme sınırı aşıldığı için aşırı katkılama meydana gelmiş ve tane sınırlarında ikincil fazlar birikmiştir. Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’te verilen SEM görüntülerinde de görüldüğü üzere 2 ve 9 numaralı numunelerde, tane sınırlarındaki fazlar belirgin şekildedir. Ancak 5 numaralı numunedeki ikincil faz, tane sınırlarında küçük taneli yapılar halinde dağılmıştır ve belirgin, homojen ve yekpare bir faz görüntüsüne sahip değildir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’te verilen kıyaslamalı XRD analiz grafiklerinde de 2 numaralı numunenin ikincil fazı ‘+’ simgesiyle, 5 numaralı numuneninki ‘#’ simgesiyle ve 9 numaralı numuneninki ‘*’ simgesiyle gösterilmiştir.

2 numaralı numunenin XRD desenlerinde katkılama yapılan $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ seramiğinin sahip olduğu piroklor fazın haricinde mevcut olan ve ‘+’ simgesi ile işaretlenen artık fazların $\text{Fe}_5\text{Gd}_3\text{O}_{12}$ (ICDD kart no: 98-000-3905) ve FeGdO_3 (ICDD kart no: 98-008-8665) bileşiklere ait olduğu söylenebilir. Bu fazlara ait 2θ açıları yaklaşık olarak 32° ,

33° ve 55°'dir. 5 numaralı numunede ise XRD desenlerinde '#' simgesi ile işaretlenmiş fazların $Gd_2Ti_2O_7$ ve $Zr_{0,5}Ti_{0,5}O_2$ olduğu düşünülmektedir. Bu fazlara ait 2 θ açılarının ise yaklaşık olarak 31°, 51° ve 60° oldukları tespit edilmiştir.

9 numaralı numunenin XRD desenlerinde, katkılama yapılan $Gd_2Zr_2O_7$ seramiğinin sahip olduğu piroklor fazın haricinde tespit edilen, $Gd_2Fe_{0,66}Mo_{1,33}O_7$ bileşiğine (ICDD veri kartı no: 00-046-0472) karşılık gelen, "*" simgesi ile işaretlenmiş ek faz pikleri gözlemlenmiştir. Bu ikincil faza ait karakteristik pikler yaklaşık olarak 2 θ = 31°, 51°, 59° ve 61° açılarında yer almaktadır. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi, artık fazın bileşimini daha ayrıntılı incelemek amacıyla yapılmıştır. EDS sonuçları, ikincil fazın matriks fazına (piroklor, P) göre daha yüksek Gd içeriğine ve daha düşük Zr içeriğine sahip olduğunu göstermiştir. Matriks fazlarda Gd içeriği yaklaşık %30 iken, Zr içeriği %18 civarındadır. Buna karşılık, ikincil fazda Gd oranı yaklaşık %48,4'e yükselmiş, Zr oranı ise %8,8'e düşmüştür. Tüm katkı elementleri ikincil faz içinde tespit edilmiş; Ti, Mo ve Fe konsantrasyonları matrikse göre belirgin şekilde yüksek, Yb içeriği ise oldukça düşük bulunmuştur.

EDS analizinin doğası gereği yarı-nitel bir yöntem olması nedeniyle, ikincil fazların gerçek bileşimi ICDD veri tabanında belirtilen bileşikle birebir örtüşmeyebilir. Bu nedenle, ikincil fazların kesin olarak tanımlanabilmesi için ilave karakterizasyon tekniklerine ihtiyaç duyulmaktadır. Söz konusu ikincil fazların varlığı 2 ve 9 numaralı numunelerde, tane büyümesini engellemiş ve böylece katkı konsantrasyonu ile tane boyutu arasındaki beklenen korelasyondan sapma meydana gelmiştir. 5 numaralı numunede ise 2 ve 9 numaralı numunelerdeki gibi tane sınırlarında belirgin bir faz yapısı halinde değildir ve tane sınırlarında küçük taneli yapılar halinde dağılmıştır ve belirgin, homojen ve yekpare bir faz görüntüsüne sahip olmadığı için tane büyümesini engelleyememiştir. Ve böylelikle 22,68 μm ile yüksek bir tane boyutuna sahip bir seramik oluşmuştur. 5 numaralı numunede bu ikincil fazların SEM görüntülerinde ana faz (P) ile neredeyse aynı kontrasta sahip olduğu görünmektedir. Bunun sebebinin taramalı elektron mikroskopunda topografik görüntü oluşmasını sağlayan ikincil elektron miktarlarının yaklaşık değerlere sahip olması gibi bir durum olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.1, sentezlenerek üretilen numunelere ait yoğunluk, gözeneklilik yüzdesi, bağıl yoğunluk, teorik yoğunluk, ortalama tane boyutu ve kafes parametresi verilerini sunmaktadır. Tüm numunelerde bağıl yoğunluk %95'in üzerinde ölçülmüştür.

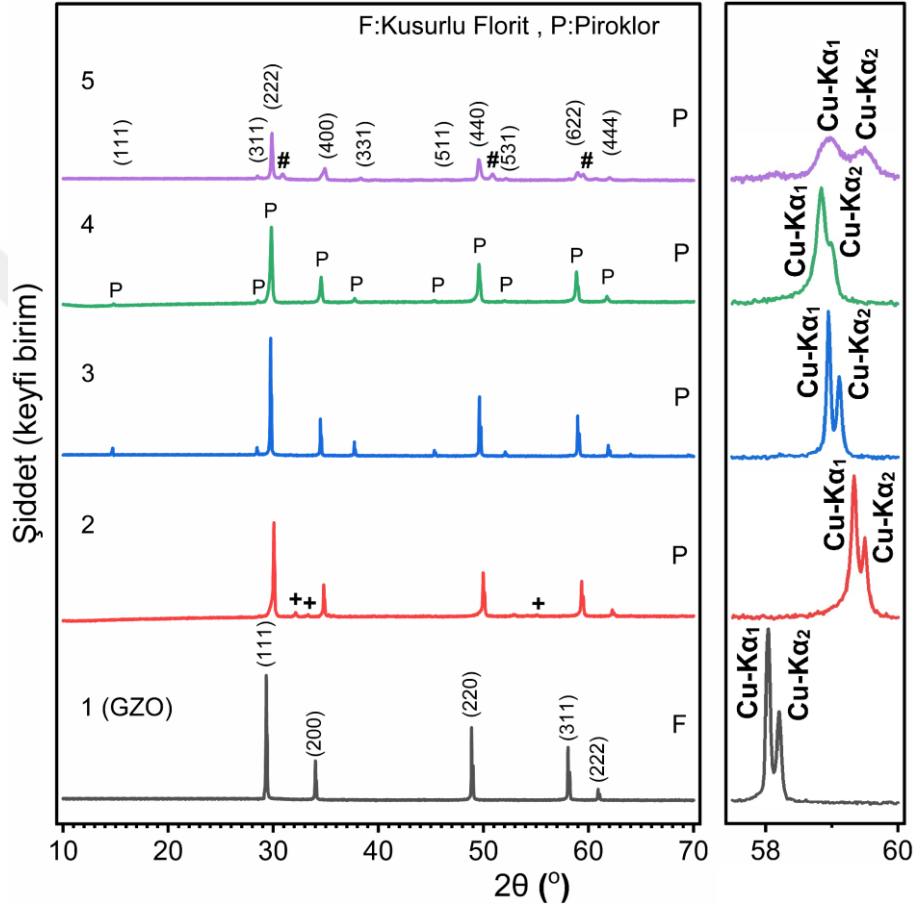
Çizelge 4.1 Numunelerin yoğunluk, porozite, bağıl yoğunluk, teorik yoğunluk, ortalama tane boyutu ve kafes parametre değerleri (F:kusurlu florit, P:piroklor)

Numune No	Yoğunluk (g/cm ³)	Porozite (%)	Bağıl yoğunluk	Teorik yoğunluk (g/cm ³)	Ortalama tane boyutu (μm)	Kafes parametresi (Å)
1	6,79	1,60	%98,40	6,90	1,27	5,26 (F)
2	5,94	4,35	%95,65	6,21	23,58	10,29 (P)
3	6,71	0,15	%99,85	6,72	9,14	10,40 (P)
4	6,73	0,15	%99,85	6,74	5,75	10,42 (P)
5	6,33	4,24	%95,76	6,61	22,62	10,26 (P)
6	6,88	0,15	%99,85	6,89	3,53	10,48 (P)
7	6,63	2,79	%97,21	6,84	5,04	10,40 (P)
8	6,59	2,52	%97,48	6,81	10,78	10,33 (P)
9	6,53	1,51	%98,49	6,54	7,87	10,37 (P)

Kristal kafese, daha küçük iyonik yarıçapa sahip katkı atomlarının dahil edilmesi, kafes parametrelerinin azalmasına neden olarak yeni bir yapı oluşmasına yol açmıştır. Matematiksel olarak, hacimdeki bir azalma, teorik yoğunlukta artışla sonuçlanmalıdır. Ancak, Gd ve Zr yerine bu elementlerin yerini alan katkı elementlerinin atomik kütlelerinin daha düşük olması, hacimsel küçülmeden daha baskın bir kütle azalmasına neden olmuştur. Bu nedenle, kafes büzülmesine rağmen beklenen teorik yoğunluk değerlerinde azalma meydana gelmiştir.

Numunelerin X ışınları difraksiyon analizleri (XRD) Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir. XRD desenlerinde tüm numunelerde gözlemlenen tepe ayrışmalarının, Cu-Kα₁ ve Cu-Kα₂ ışınları arasındaki dalga boyu farkından kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Bu iki ışın bileşeninin dalga boyları arasındaki küçük fark, bragg yasasındaki sin(θ) fonksiyonundan dolayı, özellikle yüksek 2θ açısı bölgelerinde daha belirgin hale

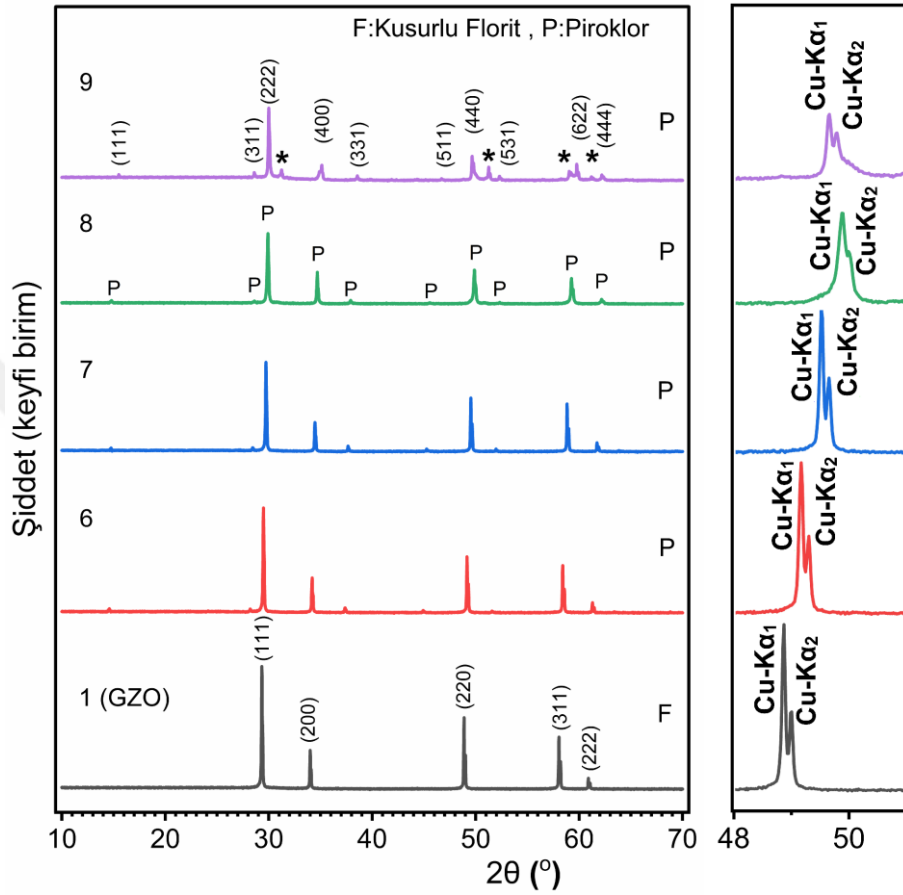
gelmekte ve bu durum çift pik oluşumuna yol açabilmektedir. Bu tür ayrışmalar çoklu faz varlığı izlenimi oluşturabilse de kristal yapının doğasından bağımsız olarak cihaz kaynaklı bir etki olarak değerlendirilmelidir. XRD desenlerine göre, 1 numaralı GZO seramiği kusurlu florit (F) (Fm-3m) fazında, diğer tüm katkılı GZO seramikleri ise piroklor (P) (Fd-3m) fazında kristalleşmiştir.



Şekil 4.3 Numunelerin (1, 2, 3, 4, 5) XRD analiz grafiği

Çizelge 4.1'te, numunelere ait kafes parametresi değerleri sunulmuştur. Kusurlu florit yapısına sahip katkısız GZO'nun kafes parametresi 5,26 Å (P: 10,53 Å) olarak hesaplanmıştır. Tüm katkılı GZO esaslı bileşiklerin kafes parametresi GZO'nun piroklor kafesinin parametre değeri olan 10,53 Å'dan 10,26 Å'a kadar azalmıştır. Minimum değer sadece Fe katkılanması yapılan 2 numaralı numuneye aittir. Fe ve Ti katkılı (4, 5) numunelerde ve Yb, Fe, Ti ve Mo katkılı numunelerde (6, 7, 8) x değeri arttıkça kafes parametre değerleri azalmıştır. Ancak 9 numaralı numunede kendi grubu içerisindeki bu korelasyonun dışına çıkarak kafes parametresi artmıştır. Bu artışın, SEM

görüntülerinde de görüldüğü üzere katkı elementlerinin çözünürlük sınırını aşarak, faz dışı bölgelere dağılması sonucu ikincil faz oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.4 Numunelerin (1, 6, 7, 8, 9) XRD analiz grafiği

Nadir toprak elementleriyle üretilen zirkonat seramiklerinde, katkı elementi olarak kullanılan atomların iyonik yarıçapları Gd ve Zr iyonlarına kıyasla daha küçük olduğundan (bkz. Çizelge 4.4), kristal yapıda kafes büzülmesi meydana gelmektedir. Bu nedenle, kafeste yer alan ikame katkı atomu miktarının artmasıyla birlikte, kafes parametresi (a) değeri azalma eğilimi göstermektedir. Bu durum, XRD verilerinde 2θ açısı değerlerinde artışa ve dolayısıyla tüm kırınım piklerinin sağa doğru kaymasına neden olmuştur.

$A_2B_2O_7$ formunda olan GZO'nun ($Gd_2Zr_2O_7$) katkısız ve katkılı seramiklerinde A ve B kationlarının iyonik yarıçaplarının r_A/r_B oranı, faz yapısı ve boyut düzensizliği

parametresi (δ^*) Çizelge 4.2'te sunulmaktadır. Katkısız GZO seramiği kusurlu florit (F) fazında kristalleşirken, katkılı numunelerde piroklor (P) fazı gözlemlenmiştir. Katkılama seviyesi arttıkça, rA/rB oranı azalma eğilimi göstermiştir.

Çizelge 4.2 Numunelerin rA/rB iyonik yarıçap oranları, faz yapıları ve boyut bozukluğu oranı

Numune No	Ortalama iyonik yarıçap A^{+3} (Å)	Ortalama iyonik yarıçap B^{+4} (Å)	rA^{+3}/rB^{+4}	Faz P (piroklor) F (kusurlu florit)	δ_r^* /%
1	1,053	0,720	1,460	F	0
2	0,916	0,720	1,273	P	16,84
3	1,053	0,662	1,589	P	20,28
4	1,019	0,705	1,444	P	10,37
5	0,984	0,691	1,425	P	13,98
6	1,032	0,708	1,457	P	7,89
7	1,010	0,697	1,449	P	10,72
8	0,989	0,685	1,443	P	12,53
9	0,968	0,673	1,437	P	13,66

Piroklor fazı, literatürde belirtilen şekilde $1,46 \leq rA/rB \leq 1,78$ aralığında oluşurken, bu aralığın dışındaki oranlarda kusurlu florit fazı meydana gelmektedir. Ayrıca, $Gd_2Zr_2O_7$ seramiğinin bileşenlerinin (ZrO_2 - $GdO_{3/2}$) ikili faz diyagramına göre, $1530^\circ C$ ve altındaki sıcaklıklarda piroklor (P) fazı, bu sıcaklığın üzerinde ise kusurlu florit (F) fazı oluşmaktadır (Lakiza vd. 2006, Wan vd. 2009).

Bu iki farklı faz oluşum kriterleri arasında, faz diyagramında (Lakiza vd. 2006) görülen ve faz oluşumunu belirten bölgelere ait sıcaklık koşullarının daha öncelikli etken olduğu belirlenmiştir. Çünkü, katkısız GZO seramiği $1600^\circ C$ 'de sinterleme işlemiyle üretildiğinden dolayı kusurlu florit fazı (F) oluşmuştur. Öte yandan, katkılı numuneler $1500^\circ C$ 'de sinterleme işlemiyle üretildiği için, bu seramiklerde ise piroklor (P) fazı oluşumu gerçekleşmiştir.

A katyonu pozisyonuna yerleştirilen Yb ve Fe elementlerinin Gd iyonuna göre ortalama iyon yarıçapı, B katyonu pozisyonuna yerleştirilen Mo ve Ti elementlerinin Zr'ye göre iyon yarıçapına kıyasla daha küçük olduğundan, katkı miktarı arttıkça, rA/rB oranı

azalmaktadır. Katkısız GZO seramiğinin r_A/r_B değeri 1,46 olup teorik olarak piroklor fazı oluşumu için uygun bir sınırdadır. Ancak, sinterleme sıcaklığı faz diyagramında (Lakiza vd. 2006) florit faz bölgesi aralığında olduğundan, daha önce de ifade edildiği gibi yapıda kusurlu florit fazı meydana gelmiştir.

Boyut düzensizliği parametresi (δ), kafes içerisindeki atomların iyonik yarıçaplarındaki varyasyonu nicel olarak tanımlayan ve yapısal düzensizliğin bir göstergesi olarak kullanılan bir ölçüttür. Bu parametrenin hesaplanmasına ilişkin formül Denklem 4.1'de verilmiştir (Zhang vd. 2008, Zhang vd. 2024).

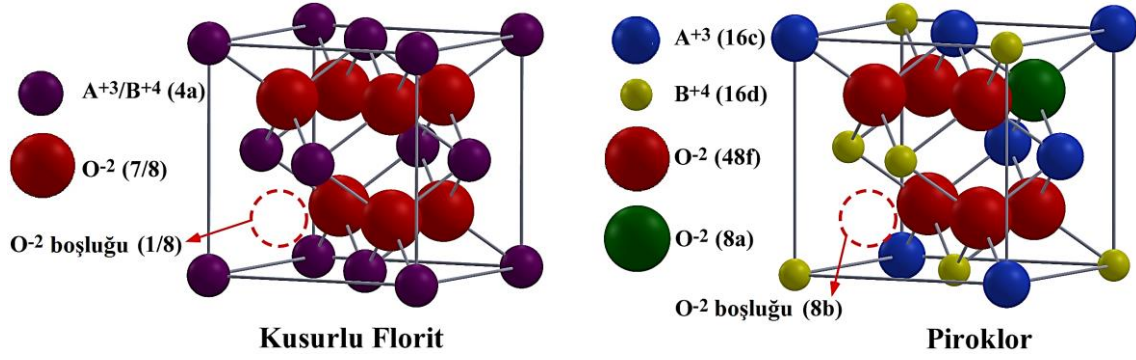
$$\delta = \sqrt{\sum c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (4.1)$$

Burada, c_i , i elementinin atomik yüzdesini, $\bar{r}$ ise i bileşenine ait ortalama iyonik yarıçapı temsil etmektedir; r_i ise i bileşeninin iyonik yarıçapıdır. $A_2B_2O_7$ formülasyonuna sahip seramik malzemelerde iki farklı katyon alt örgüsü bulunduğu için, bu parametrenin hesaplanmasında kullanılan formül Denklem 4.2'de belirtildiği şekilde yeniden düzenlenmiştir.

$$\delta^* = \sqrt{\delta_{RE}^2 + \delta_{Zr}^2} \quad (4.2)$$

Hesaplanan boyut düzensizliği (δ^*) parametreleri, Çizelge 4.2'te sunulmuştur. Ayrıca, Şekil 4.5, kusurlu florit (F) ve piroklor (P) fazlarına ait kristal kafes yapılarının şematik gösterimini içermektedir. Kusurlu florit fazında, tam bir katyonik düzensizlik söz konusudur; A^{+3} ve B^{+4} katyonları 4a kristalografik pozisyonlarını rastgele olarak işgal eder. Aynı zamanda, oksijen boşlukları da 8c pozisyonlarındaki sekiz oksijen noktasına rastgele dağılmış durumdadır.

Buna karşılık, piroklor tipi $A_2B_2O_7$ yapısında katyonlar düzenli bir şekilde konumlanır: A katyonları 16d, B katyonları 16c ve oksijen iyonları 8a ile 48f pozisyonlarında yer alır. Bu yapı sayesinde, piroklor fazındaki oksijen boşlukları yalnızca 8b pozisyonlarıyla sınırlıdır (Blanchard vd. 2013, Teng vd. 2020).



Şekil 4.5 Gd₂Zr₂O₇ (GZO) seramiğine ait kusurlu florit (F) ve piroklor (P) yapılarının (1/8 birim hücre) şematik gösterimi.

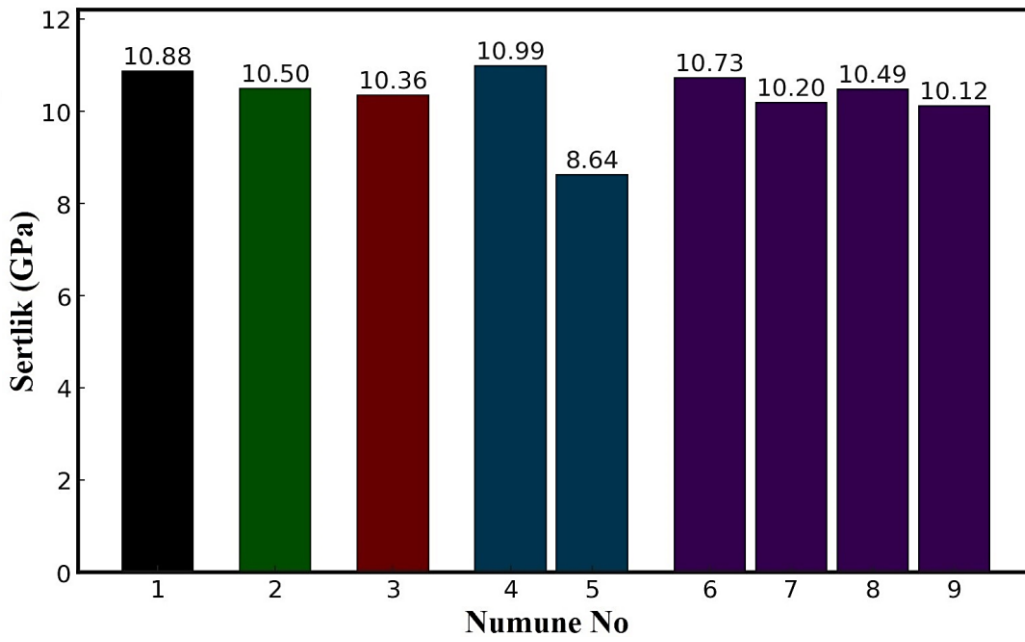
4.2 Mekanik Özellikler

GZO esaslı seramiklerde katkılamanın mekanik özellikler üzerindeki etkisini değerlendirmek amacıyla, numunelerin sertlik, elastik modül ve kırılma tokluğu değerleri ölçülmüştür. Her bir numuneye ait ilgili mekanik özellikler Çizelge 4.3'te sunulmaktadır.

Tüm numunelerin sertlik değerleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, 4 numaralı numune hariç katkılı tüm numunelerin sertlik değerleri, katkısız GZO'ya kıyasla daha düşüktür. Özellikle, katkısız GZO'nun sertliği yaklaşık 10,88 GPa iken, katkı düzeyinin artmasıyla birlikte sertlik değeri kademeli bir azalma eğilimi göstererek 5 numaralı numunede yaklaşık 8,64 GPa değerine kadar düşmektedir. En yüksek sertlik değeri Fe ve Ti katkılı olan 4 numaralı numuneye aittir. Aynı grupta olan 5 numaralı numunede katkı miktarı artınca sertlik değeri azalmıştır. Benzer bir korelasyon 6, 7, 8 ve 9 numaralı numunelerin bulunduğu grupta gerçekleşmiştir. Katkı miktarı arttıkça sertlik değeri kademeli olarak azalmıştır.

Seramiklerin mekanik özellikleri, iyonik bağ kuvveti, tane boyutu ve gözeneklilik ile ilişkilidir. Tane boyutu küçüldükçe, tane sınırlarının sayısı artar ve bu da dislokasyon hareketini etkili şekilde engelleyerek sertliğin artmasına katkı sağlar. Aynı zamanda, küçük taneler çatlak ilerlemesini engelleyebilir ve bu da kırılma tokluğunu iyileştirir. Gözeneklilik ise malzemenin mekanik özelliklerini zayıflatır. Seramiklerin sertliği, bağl yoğunluk eğilimiyle büyük ölçüde uyumludur; yani düşük bağl yoğunluk ve

yüksek gözeneklilik, seramiklerin sertliğini azaltır (Wu vd. 2024). Bu çalışmada Çizelge 4.1’de verilen bağıl yoğunluk ve ortalama tane boyutu verileri incelendiğinde Şekil 4.6’da verilen sertlik değerleriyle uyumaktadır. Bağıl yoğunluğu en düşük olan 5 numaralı numunenin sertliği en düşük değere sahiptir. 3 ve 4 numaralı numunelerin bağıl yoğunlukları aynı değerlere sahip olmasına karşın, 4 numaralı numunenin tane boyutu daha düşük olduğu için sertliğinin daha yüksek olduğu görülmektedir. 6, 7, 8, 9 numaralı numunelerin olduğu grupta Çizelge 4.1’de görüldüğü üzere katkı miktarı arttıkça tane boyutu artmakta ve dolayısıyla sertlik değerleri düşüş eğilimindedir.



Şekil 4.6 Numunelerin Sertlik (GPa) değerleri

Sertliği etkileyen bir diğer etken, katkı elementlerinin Fe-O, Mo-O, Yb-O ve Ti-O gibi Gd-O ve Zr-O bağlarına göre daha düşük bağ kopma enerjisine sahip bağların (Luo 2007) sertlik ölçümünde ilk kopan halkalar olmasından dolayı sertlik azalabilmektedir. Bu durumun da katkılama yapılan ve katkılama miktarı artan malzemelerin sertlik değerlerinin katkısız GZO’ya göre daha düşük olmasını sağladığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.8’de verilen, katkılama yapılan atomların O ile yaptıkları kimyasal bağların iyoniklik ve kovalentlik oranları incelendiğinde tüm katkılı numunelerin kovalentlik derecelerinin arttığı görülmektedir. Bilindiği üzere iyonik bağlar izotropik (yönsüz), kovalent bağlar ise anizotropiktir (yönlü). İyonik bağlarda, iyonik çekim yalnızca iyon-

merkez aralığına (r) bağlıdır, açıya bağlı değildir. Bir bağın kovalentlik oranı arttıkça elektron yoğunluğu belirli orbital loblarında toplanır; bağ enerjisinin bir kısmı bağ açısına (θ) da bağımlı hâle gelir. $A_2B_2O_7$ bileşik formunda seramik malzemeler için daha önce belirtildiği üzere, titreşim spektrumları analizi, A^{+3} iyonu ile 48f bölgesindeki O^{-2} iyonu arasında zayıf bağ ve B^{+4} iyonu ile çevresindeki 48f bölgesindeki O^{-2} iyonları arasında güçlü bağ olduğunu göstermiştir (Hess vd. 2002).

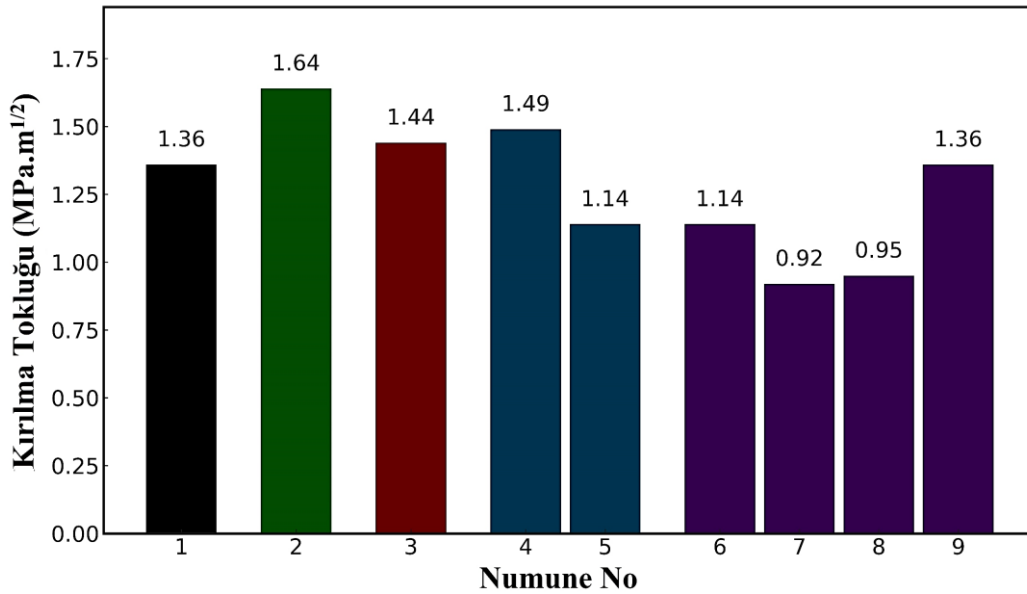
Kakılama sonucu Gd atomu yerine Yb ve Fe atomlarının geçmesiyle, Yb-O ve Fe-O bağlarının Gd-O bağına göre daha zayıf olmaları sebebiyle, zaten halihazırda zayıf olan A-O bağı daha da zayıflatılmıştır. Bu zayıf bağlar kafes içerisinde dislokasyon hareketlerinde bir nevi menteşe görevi görür. Rijit birim modu (Rigid-Unit-Mode (RUM)) yaklaşımında, eğer bağ-açısı esneme enerjisi (bond-angle flexing) çok küçükse, köşe-paylaşımlı polihedralar uzunluklarını değiştirmeden bütün olarak dönebilir. Bu ‘menteşe’ hareketi kristal kafes içinde düşük frekanslı kayma modları ortaya çıkarır (Dove 2019). Fe ve Yb katkısı ile Gd-O bağına göre daha zayıf olan Fe-O ve Yb-O bağlarının menteşe görevi görmesi, piroklor kafese sahip GZO seramiklerinin elastik modül değerleri (bkz. Şekil 4.8) artarken sertlik değerlerinin (≈ 10 GPa) katkısız GZO’ya göre biraz düşmesini net biçimde açıklamaktadır.

Çizelge 4.3 Numunelerin sertlik, elastik modül ve kırılma tokluğu değerleri

Numune no	Sertlik (GPa)	Elastik Modül (GPa)	Kırılma Tokluğu (MPa.m ^{1/2})
1	10,88 ± 0,89	307 ± 30,7	1,36 ± 0,12
2	10,50 ± 0,02	343 ± 34,3	1,64 ± 0,15
3	10,36 ± 0,47	323 ± 32,3	1,44 ± 0,25
4	10,99 ± 0,10	330 ± 33,0	1,49 ± 0,32
5	8,64 ± 0,39	328 ± 32,8	1,14 ± 0,20
6	10,73 ± 0,61	318 ± 31,8	1,14 ± 0,08
7	10,20 ± 0,94	302 ± 30,2	0,92 ± 0,39
8	10,49 ± 0,34	326 ± 32,6	0,95 ± 0,11
9	10,12 ± 0,50	330 ± 33,0	1,34 ± 0,06

Katkısız ve katkılı GZO esaslı numunelere ait kırılma tokluğu değerleri (bkz. Çizelge 4.3 ve Şekil 4.7), katkı düzeyine doğrudan bağlı olmayan dalgalı bir değişim eğilimi sergilemiştir. Katkısız GZO'nun kırılma tokluğu, $1,36 \pm 0,12 \text{ MPa.m}^{1/2}$ olarak hesaplanmış olup, $1,64 \pm 0,15 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değeri ile en yüksek kırılma tokluğu değerine sadece Fe katkılanması yapılmış olan 2 numaralı numune, $0,92 \pm 0,39 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değeri ile en düşük kırılma tokluğu değerine Yb, Fe, Ti ve Mo katkılanması yapılmış olan 7 numaralı numune sahiptir. Bu çalışmada elde edilen değerler literatürde daha önce bildirilen sonuçlarla uyumluluk göstermektedir.

Örneğin, Zhao vd. (2025), yüksek entropili çok bileşenli nadir toprak zirkonat seramikleri için sırasıyla 8,746 GPa, 9,639 GPa ve 11,259 GPa sertlik; $0,990 \text{ MPa.m}^{1/2}$, $1,196 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ve $2,382 \text{ MPa.m}^{1/2}$ kırılma tokluğu değerlerini raporlamışlardır. Benzer şekilde, Yan vd. (2023), yüksek entropili RE zirkonat seramikleri için 11,97 GPa sertlik ve $1,535 \text{ MPa.m}^{1/2}$ kırılma tokluğu değerleri bildirmişlerdir.



Şekil 4.7 Numunelerin Kırılma Tokluğu (MPa.m^{1/2}) değerleri

Bu çalışmada, Yb, Fe, Ti ve Mo elementleriyle katkılama yapılan grupta (6,7,8,9) kırılma tokluğu değerleri, x katkı düzeyinin artmasıyla birlikte genel olarak azalan bir eğilim göstermiştir; ancak $x = 0,250$ (9) seviyesinde, tane sınırlarında biriken ikincil fazların çatlak ilerlemesini engellemesi (bkz. Şekil 4.2) nedeniyle, bu değerlerde yeniden bir artış gözlemlenmiştir. Özellikle $x = 0,0625$ (6) ve $x = 0,125$ (7) katkılama

düzeylerinde kırılma tokluğu azalmış, ardından $x = 0,1875$ (8) ve $x = 0,250$ (9) seviyelerinde tekrar artmıştır. Bu dalgalı değişim, SEM görüntülerinde gözlemlenen mikroyapısal farklılıklarla, özellikle $x = 0,1875$ ve $x = 0,250$ seviyelerinde, doğrudan ilişkilidir ve bu seviyelerdeki yapısal özellikler kırılma tokluğunu artırıcı yönde etki etmiştir.

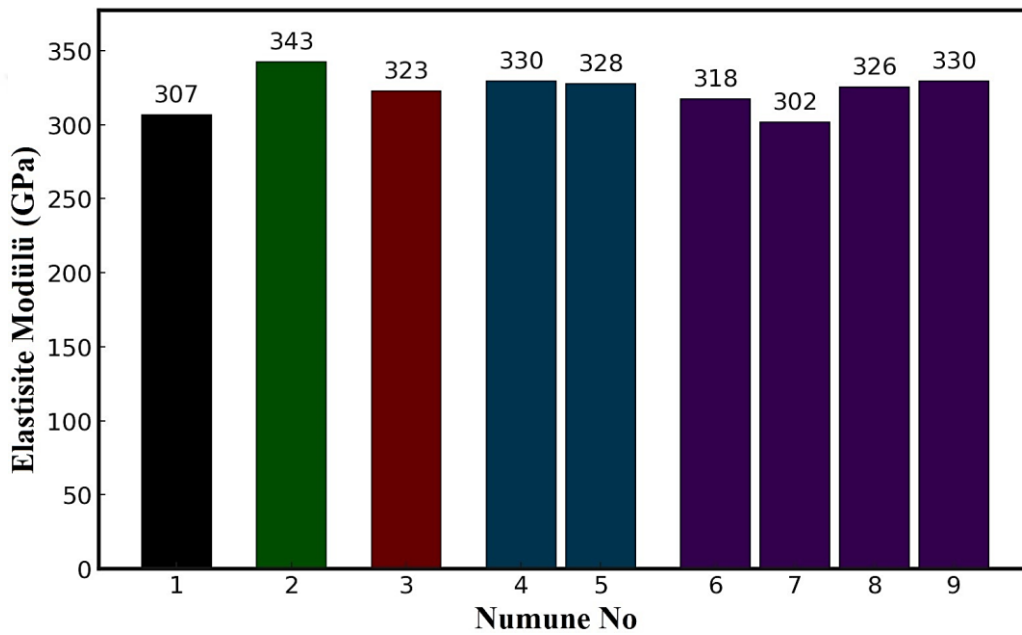
4 ve 5 numaralı numunelerin bulunduğu grupta, 4 numaralı numunede katkısız GZO'ya göre kırılma tokluğu artmış, katkı miktarı arttıkça hem sertlik hem de kırılma tokluğu azalmıştır. Tek element ile katkılama yapılan 2 (Fe) ve 3 (Ti) numaralı numunelerde katkısız GZO'ya göre kırılma tokluğu artmıştır.

Bu seramiklerin mekanik özelliklerini etkileyen başlıca mikroyapısal parametreler, tane boyutu, dağılmış ikincil fazlar ve tane sınırlarında faz birikimi olarak öne çıkmaktadır. Hall-Petch etkisine göre (Cordero vd. 2016), tane sınırları, dislokasyon hareketine karşı bariyer görevi görmekte ve böylece hem sertliği hem de kırılma tokluğunu etkilemektedir. Tane boyutu arttıkça, toplam tane sınırı alanı azalmakta, bu da mekanik özelliklerin, özellikle sertlik ve kırılma tokluğunun zayıflamasına neden olmaktadır. 2 numaralı numunede tane boyutu çok yüksek olmasına karşın (bkz. Çizelge 4.1) tane sınırlarındaki ikinci faz Hall-Petch etkisiyle kırılma tokluğunu artırmıştır. 5 numaralı numunede tane sınırında ikincil fazın çok parçalı bir yapıya sahip olması (bkz. Şekil 4.1) ve yüksek tane boyutu sebebiyle kırılma tokluğu düşük ölçülmüştür. 9 numaralı numunede de tane sınırlarında biriken ikincil faz oluşumu sebebiyle düşük sertlik ve nispeten yüksek kırılma tokluğuna sahiptir. Çizelge 4.1'te sunulan ortalama tane boyutu verileri dikkate alınarak ve genel olarak bakıldığında tüm katkılı numunelerin tane boyutları katkısız GZO seramiğine göre daha büyüktür.

Elastik modül, termal bariyer kaplamaları (TBK) için kritik bir parametredir; daha düşük elastik modül, gerilme toleransını artırır ve yüksek sıcaklıklarda oluşan termal gerilmeleri azaltır. Bu özellik, malzemenin termo-mekanik stabilitesinin sağlanmasında önemli bir rol oynamaktadır (Zhu vd. 2020). Katkılı ve katkısız GZO seramiklerin elastik modül değerleri, Çizelge 4.3 ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Elastik modül değişimi, diğer mekanik özelliklerde gözlemlenen eğilimle benzerlik göstermektedir. Elastik

modülü değeri Şekil 4.8’de görüldüğü üzere 2 numaralı numunede yükselmiş, 3 numaralı numunede azalmış ve sonrasında 4 numaralı numunede yükseldikten sonra 7 numaralı numuneye kadar düşüş göstermiştir. Daha sonra katkı seviyesi artmasıyla birlikte tekrar artış eğilimi göstermiştir.

Benzer şekilde karmaşık bir eğilim, Wan vd. (2009) tarafından yapılan çalışmalarda da rapor edilmiştir. Katkılı GZO seramiklerinin elastik modül değerleri 302–343 GPa aralığında, katkısız GZO’nun ise 307 GPa olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.8 Numunelerin Elastisite Modülü (GPa) değerleri

Elastik modül, doğrudan malzemenin kristal enerjisi ile ilişkilidir (Wan vd. 2009). Kristal enerjisi arttıkça, elastik modül de genellikle artış gösterir. Gd ve Zr yerine Yb, Fe, Mo ve Ti gibi daha küçük iyonik yarıçapa sahip atomlar yerleştirildiğinde, AO ve BO kafes ağlarında yerel bozulmalar meydana gelir; bu bozulmalar bir miktar gevşeme etkisi yaratabilir (Fan vd. 2023).

Bununla birlikte, bu küçük yarıçaplı katkı atomları aynı zamanda kristal yapının uzun menzilli düzenini (long-range order) güçlendirebilir. Literatürde, bu uzun menzilli düzenin Madelung sabitini artırdığı ve bunun da kristal enerjisini olumlu yönde etkilediği gösterilmiştir (Fan vd. 2023).

İyonik bir bileşiğin kristal enerjisi (U), aşağıdaki Born-Landé denklemi (bkz. Denklem 4.3) ile hesaplanabilmektedir (Wan vd. 2009):

$$U = \frac{N_0 A z^+ z^- e_e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (4.3)$$

Born-Landé denkleminde;

N_0 : Avogadro sayısı,

A : Madelung sabiti,

z : İyonik yük,

r_0 : İyonlar arası mesafe,

e_e : Bir elektronun temel yük

n : Born üssel sabiti

Sitokiyometrik oranlara göre 6, 7, 8 ve 9 numaralı numunelerin bulunduğu katkılama grubunda, 6 numaralı numunede katkı elementlerinin varlığı sayesinde uzun menzilli düzen artmıştır. Bu durum, Şekil 4.2'deki SEM görüntülerinde gözlemlenen tane boyutundaki artışla da desteklenmektedir. Bu yapısal düzenlenmenin bir sonucu olarak, Madelung sabiti (A) artmış ve katkı elementlerinin daha küçük iyonik yarıçaplara sahip olması nedeniyle kristal kafes büzülmüş, böylece Born-Landé denkleminin en önemli değişkenlerinden biri olan iyonlar arası mesafe (r_0) azalmıştır. Denkleme göre, artan Madelung sabiti ve azalan iyonlar arası mesafenin birleşik etkisi, kristal enerjisinde artışa, dolayısıyla da elastik modülde yükselmeye neden olmuştur.

Ancak, 7 numaralı numunede artan katkı miktarı ile artan yerel kusurların neden olduğu yapısal gevşeme etkilerini, uzun menzilli düzen yeterince telafi edememiş ve bu da elastik modülün düşmesine yol açmıştır (bkz. Şekil 4.8). Buna karşılık, daha yüksek katkı düzeylerinde (8 ve 9), uzun menzilli düzenin devam eden etkisi ve iyonik mesafedeki azalma sayesinde gevşeme etkileri daha etkin şekilde bastırılmış, bu da kristal enerjisinde artışa ve genel olarak elastik modülde artışa yol açmıştır.

Elastik modülün 6 numaralı numunede artması ve sonrasında 7 numaralı numunede azalması durumu 4 ve 5 numaralı numunelerde de gözlemlenmiştir. Yani önce kristal enerjisi artarak elastik modülü artmış, daha sonrasında yapısal bozulmalardan kaynaklı gevşeme ile azalmıştır.

Termal genleşme analizi (bkz. Şekil 4.16) sonuçları da bu durumu desteklemektedir. En düşük elastik modül değerine sahip 7 numaralı numune, kendi grubundaki katkılı numuneler arasında en yüksek termal genleşme katsayısı değerini göstermiştir. Buna karşılık, diğer numunelerde kristal enerjisindeki artış, termal genleşme değerlerinde düşüşle sonuçlanmıştır.

2 ve 3 numaralı numunelerde tekil katkılama yapıldığı için herhangi bir korelasyon yapılamamaktadır. Ancak Fe katkılı 2 numaralı ve Ti katkılı 3 numaralı numunelerde katkılama işlemi sonrasında katkısız GZO seramiğine göre kafes enerjisi artarak elastik modülde artışa sebep olmuştur.

Katkılı nadir toprak (RE) zirkonat esaslı seramiklerin mekanik özelliklerini etkileyen bir diğer önemli faktör, kafes distorsiyonu ya da diğer adıyla boyut düzensizliğidir. $A_2B_2O_7$ kristal yapısında, Gd ve Zr iyonlarından daha küçük iyonik yarıçapa sahip atomlar, sırasıyla A ve B katyon konumlarına ikame edilmiştir. Bu ikame işlemi, kafes simetrisinde bozulmaya ve kimyasal bağ yapısında rastgele değişimlere neden olarak, yapıda kafes bozulması meydana getirmiştir. Hesaplanan boyut düzensizliği (δ^*) parametreleri, Çizelge 4.2’te sunulmuştur. Önceki çalışmalar, RE elementleri ile yapılan katkılama, kafes asimetrisini artırarak ve kimyasal bağ yapısını değiştirerek, RE zirkonatların mekanik özelliklerini iyileştirdiğini; bunun da kırılma tokluğunda artışa yol açtığını rapor etmiştir.

Kırılma tokluğu, kohezyon enerjisine bağlı olan kırılma enerjisi ile tanımlandığından, kafes bozulmasındaki artış, kohezyon enerjisini yükseltir ve bu da kırılma tokluğunun artmasına katkı sağlar. Ayrıca, kohezyon enerjisi ile elastik modül arasında doğrudan bir orantı bulunduğundan (Yan vd. 2023), kohezyon enerjisindeki artış genellikle mekanik özelliklerin iyileşmesini beraberinde getirir.

Ancak, bu çalışmada Fe, Mo ve Ti gibi metal oksitler $A_2B_2O_7$ yapısına katıldığında, beklenen mekanik iyileşme gözlemlenmemiştir. Bu farkın temel nedeni, bu metal atomları ile oksijen atomları arasındaki kohezyon enerjisinin, RE elementlerinin oluşturduğu bağlara kıyasla daha zayıf olmasıdır. Sonuç olarak, bu metal oksitler, RE katkılı zirkonatlar da görülen mekanik güçlendirme etkisini aynı ölçüde sağlayamamıştır.

Piroklor (P) kristal yapısında, A^{+3} ve B^{+4} katyonları kafes içerisinde düzenli bir dağılım gösterir; A^{+3} katyonları 16c pozisyonlarında, B^{+4} katyonları ise 16d pozisyonlarında yer alır (bkz. Şekil 4.5). Buna karşılık, kusurlu florit (F) yapısında, A^{+3} ve B^{+4} katyonları düzensiz bir şekilde 4a pozisyonlarına rastgele dağılır ve belirli bir simetri göstermezler (bkz. Şekil 4.5) (Liu vd. 2021).

Katyonların iyonik yarıçapları, bulundukları kristal yapıdaki koordinasyon sayısına bağlı olarak değişiklik gösterebilir. Özellikle kusurlu florit yapısında, katyonlar rastgele koordinasyonlara sahip olduklarından, bir atom farklı lokal ortamlar içinde farklı iyonik yarıçaplarla temsil edilebilir. Çalışmada katkılanan elementlerin iyonik yarıçapları, değerlik durumlarına ve koordinasyon sayılarına göre Çizelge 4.4’de sunulmuştur.

Çizelge 4.4 GZO seramiğinin atomlarının ve katkılama yapılan atomların koordinasyon sayısına göre iyonik yarıçapları

Koordinasyon sayısı	Gd^{+3}	Yb^{+3}	Fe^{+3}	Zr^{+4}	Mo^{+4}	Ti^{+4}	O^{-2}
8	1,053	0,985	0,780	0,840	-	0,740	1,420
6	0,938	0,868	0,645	0,720	0,650	0,605	1,400

Örneğin, kusurlu florit (F) yapısında yer alan Gd^{+3} katyonunun iyonik yarıçapı, bulunduğu koordinasyon ortamına bağlı olarak 1,053 Å veya 0,938 Å olabilmektedir. Bu durum, kusurlu F yapısında kırılma tokluğu gibi mekanik özelliklerin bozulmasına neden olmaktadır.

Bu çalışmada gerçekleştirilen katkılama işlemleri sonucunda, P fazına ait kafes parametresi azalmış ve yapıda bozulma (distorsiyon) oluşmuştur. Bu bozulmanın temel nedeni, Gd^{+3} ve Zr^{+4} iyonlarına kıyasla daha küçük iyonik yarıçapa sahip elementlerin yapıya ikame edilmesidir.

Genel olarak, belirli bir düzeye kadar olan yapısal bozulma, mekanik özelliklerin iyileşmesine katkı sağlayabilir. Ancak, piroklor (P) yapısı sınırlı bir kararlılık aralığına sahiptir; yapıya çok büyük veya çok küçük iyonlar ikame edildiğinde, bu düzenli yapı kararlılığını kaybederek çöker.

Bu çalışmada, Çizelge 4.5'te sunulan katkı atomlarının ve ikame edildikleri atomların iyonik yarıçapları incelendiğinde, Fe^{+3} iyonunun Gd^{+3} iyonuna göre iyonik yarıçap oranı %74 olarak hesaplanmıştır. Bu durum, aşırı yapısal bozulmaya (distorsiyona) neden olmakta ve düzenli piroklor yapısını bozarak kararsız hâle getirmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre, katkılı GZO seramiklerinde 2, 3 ve 4 numaralı numunelerin haricindekilerde mekanik özelliklerde herhangi bir iyileşme gözlemlenmemiştir. Bunun temel nedenleri şunlardır:

- Piroklor yapısının doğası gereği sahip olduğu düzensizlik,
- Çok küçük iyon yarıçapına sahip katkı elementleri ile bu düzensizliğin daha da artması,
- Ve katkı elementlerinin düşük iyonik yarıçaplara sahip olması nedeniyle, piroklor yapının aşırı derecede bozulmaya uğraması.

Çizelge 4.5 Katkılama yapılan atomların yerini aldığı Gd ve Zr atomlarına göre iyonik yarıçap oranları

Yb/Gd %	Fe/Gd %	Mo/Zr %	Ti/Zr %
0,985/1,053 %93	0,780/1,053 %74	0,650/0,720 %90	0,605/0,720 %84

Bununla birlikte, GZO seramiklerinin gevreklik indeksi olan Brittleness (Br) indeksi geliştirilmiştir. Br indeksi, bir malzemenin gevrek bir yapıda mı yoksa süneklik

gösteren bir yapıda mı olduğunu ayırt etmek için kullanılabilir. Buna göre, daha düşük Br değeri, daha yüksek hasar toleransını ifade eder. GZO esaslı dökme seramiklerin Br indeksi, Denklem 4.4 ile hesaplanmaktadır (Mori vd. 2000):

$$Br=H_v/K_{IC} \quad (4.4)$$

Numunelerin gevreklik indeksi (Br) değerleri Çizelge 4.6’da verilmiştir. Katkısız GZO’nun Br indeksi 8 olarak hesaplanmıştır. Bu değerin altında değere sahip olan 2, 3, 4, 5 ve 9 numaralı numunelerdir ve bu numuneler katkısız seramik malzemeye gere daha yüksek hasar toleransına sahip oldukları söylenebilir. En düşük Br değerine 2 numaralı, en yüksek Br değerine ise 7 numaralı numune sahiptir. Çizelge 4.3’te verilen Elastik modül değerleri, gevreklik indeksi değerleriyle doğru orantılıdır. Yani daha düşük elastikiyet modülü, daha yüksek hasar toleransı anlamına gelmektedir.

Çizelge 4.6 Numunelerin Brittleness (Br) indeksi değerleri

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Br	8,00	6,40	7,19	7,37	7,58	9,41	11,09	11,04	7,55

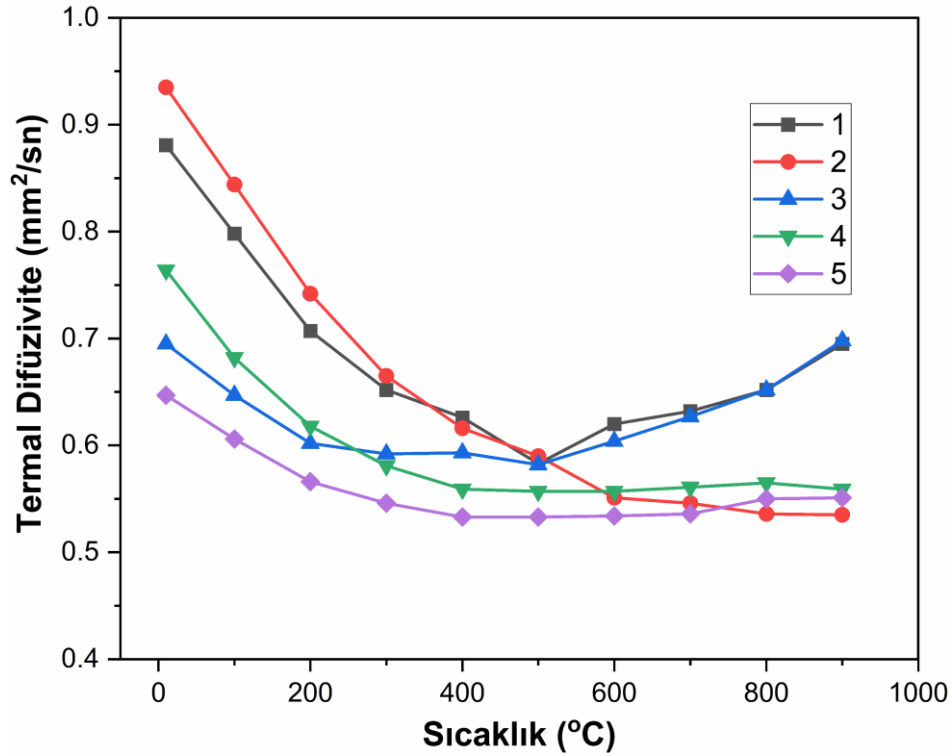
4.3 Termofiziksel Özellikler

Termal bariyer kaplamalarında (TBK) kullanılan seramik malzemeler için termal iletkenlik, ısı yalıtım performansını belirleyen temel bir parametredir. TBK malzemelerinin servis koşullarında yüksek sıcaklıkların zararlı etkilerine karşı alt tabakayı koruyabilmesi için düşük termal iletkenliğe sahip olması gereklidir. Katkılı GZO seramiklerinin termal iletkenlik değerinin hesaplanmasında kullanılan değişkenlerden biri, ısı enerjisinin malzeme boyunca yayılma hızını ifade eden termal difüzivitedir (α). Bu çalışma kapsamında, termal difüzivite değerleri 900 °C’ye kadar ölçülmüştür.

YSZ’nin termal difüzivite değeri başlangıçta 600 °C’ye kadar düşüş göstermekte, daha sonra sıcaklığın artmasıyla birlikte yeniden yükselmektedir. Bu davranış, yüksek sıcaklıklarda termal radyasyonun daha etkili hale gelmesiyle açıklanmaktadır. Sıcaklık

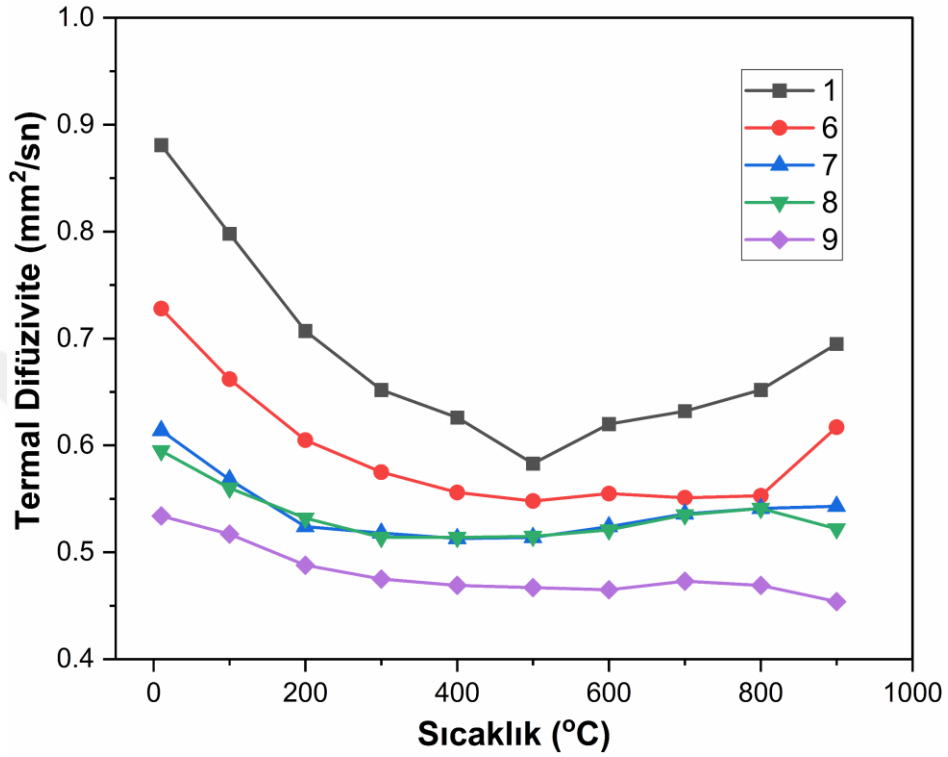
arttıkça termal radyasyonun etkisi güçlenmekte, bu da malzemenin ısı iletim mekanizmasının hızlanmasına neden olmaktadır.

Katkılı GZO seramiklerinde de benzer bir eğilim izlenmiştir. 2 ve 9 numaralı numune hariç tüm numunelerde, termal difüzivite 500 °C'ye kadar düşmüş, sonrasında sıcaklık artışıyla güçlenen termal radyasyonun etkisiyle artış göstermiştir (bkz. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10). 2 ve 9 numaralı numunelerde termal difüzivite değeri 500 °C'den sonra sıcaklık arttıkça azalma eğilimine devam etmiştir. Bu farklılığın sebebinin Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de gösterilen tane sınırlarında biriken ikincil fazlara bağlı olduğu düşünülmektedir. Söz konusu ikincil fazlar, fonon saçılmasını artırarak termal difüzivitenin artmasını engelleyen ek bir bariyer görevi görmektedir. Katkılı numuneler, katkısız GZO'ya kıyasla daha düşük termal difüzivite değerleri göstermiştir. Bunun temel nedeni, katkılamayla birlikte artan kristal yapı bozulmaları ve kafes düzensizliğinin, fonon hareketini sınırlandırması ve daha yoğun fonon saçılımına neden olmasıdır. Sonuç olarak, her bir katkılama grubu için katkı düzeyi arttıkça termal difüzivite kademeli olarak azalmıştır.



Şekil 4.9 Numunelerin (1, 2, 3, 4, 5) Termal Difüzivite değerleri.

Çizelge 4.7’de, 1150 °C’deki termal genleşme katsayısı, 900 °C’deki termal difüzyon, 900 °C’deki özgül ısı kapasitesi ve termal iletkenlik değerleri, farklı numune numaralarına göre sunulmaktadır.



Şekil 4.10 Numunelerin (1, 6, 7, 8, 9) Termal Difüzyon değerleri.

Özgül ısı kapasitesi de termal difüzyonla benzer korelasyona sahiptir. Hem katkılı numunelerde hem de kendi grubu içerisinde katkı oranı arttıkça düşüş göstermiştir. Özellikle 2 ve 9 numaralı numunelerin tane sınırlarında oluşan ikincil fazların bu termal davranış üzerinde belirleyici bir etkisi olduğu değerlendirilmiştir.

Isı iletiminden sorumlu fononların saçılmasını temsil eden fonon ortalama serbest yolunun (PMFP) azalması, termal difüzyonu ve termal iletkenliği düşürmektedir (Liu vd. 2021). PMFP değeri, denklem 4.6 ve denklem 4.7 kullanılarak hesaplanmaktadır.

Nadir toprak (RE) zirkonat seramiklerinde, termal iletkenlik genellikle kafes içindeki atomik düzensizliklerden ve yapısal kusurlardan, fononlar arası çarpışmalardan (fonon-fonon etkileşimi) ve tane sınırlarında gerçekleşen saçılmalardan etkilenir.

Çizelge 4.7 Numunelerin termal genişleme katsayısı (1150 °C), termal difüzivite (900 °C), ısı kapasitesi (900 °C) ve termal iletkenlik (900 °C) değerleri

Numune no	Termal genişleme katsayısı (1150 °C) ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)	Termal difüzivite (900 °C) (mm^2/sn)	Isı kapasitesi (C_p) (900 °C) ($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$)	Termal iletkenlik (900 °C) ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
1	11,48	0,695	0,468	2,213
2	10,39	0,535	0,291	0,925
3	11,88	0,698	0,303	1,427
4	11,52	0,559	0,312	1,180
5	10,91	0,551	0,304	1,060
6	10,71	0,617	0,283	1,192
7	11,27	0,543	0,291	1,047
8	10,60	0,522	0,295	1,016
9	10,45	0,454	0,300	0,889

Ancak bazı çalışmalarda, skutterudit (kimyasal formülü MX_3 olan ve genellikle $M = Co, Ni, Fe$ (geçiş metalleri) ile $X = P, As, Sb$ (pniktogen grubu elementleri) içeren kafes yapılı bir intermetalik bileşik) tipi termoelektrik malzemelerde kafes boşluklarının, küçük ve ağır nadir toprak elementleri (rattler iyonları) ile katkılanmasıyla rezonans saçılımı oluşturulabileceği gösterilmiştir.

Denklem 4.8, fonon saçılmasına neden olan tüm mekanizmalar arasındaki ilişkiyi tanımlamaktadır. Bu durum literatürde "Rattler etkisi" olarak adlandırılır. Sonuç olarak, bu rezonans saçılım mekanizmasının, özellikle uzun dalga boyuna sahip fononları etkin bir şekilde saçılmaya uğratarak termal iletkenliği önemli ölçüde azaltılabileceği sonucuna varılmıştır (Yang vd. 2022).

$$v = \sqrt{\left(\frac{E}{\rho}\right)} \quad (4.6)$$

$$\alpha = \frac{vl}{3} \quad (4.7)$$

v , katı malzemedeki sesin yayılma hızını,
 E , elastik modülü,
 ρ , yoğunluğu,
 α , termal difüziviteyi ve
 l , PMFP (fonon ortalama serbest yol) değişkenini temsil etmektedir.

PMFP, aynı zamanda aşağıdaki denklem ile de tanımlanabilir (Yang vd. 2022):

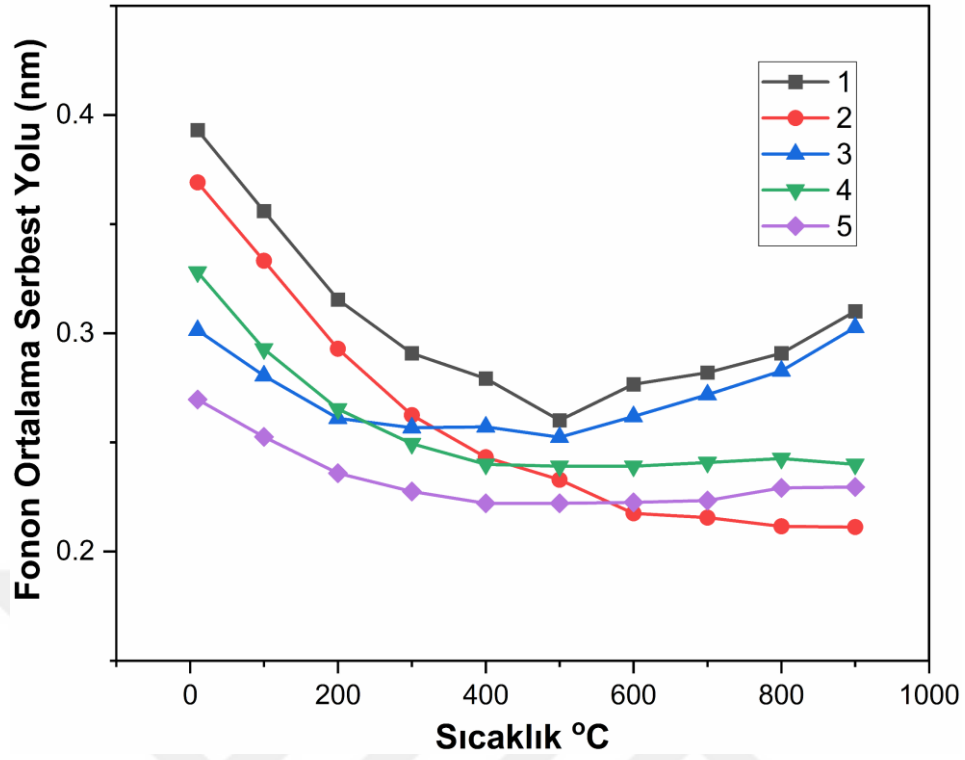
$$l^{-1} = l_B^{-1} + l_U^{-1} + l_D^{-1} + l_{Rattler}^{-1} \quad (4.8)$$

l_B : tane sınırı saçılımı,
 l_U : fonon-fonon Umklapp saçılımı,
 l_D : nokta kusuru saçılımı,
 $l_{Rattler}$: rattler etkisinden kaynaklanan saçılma

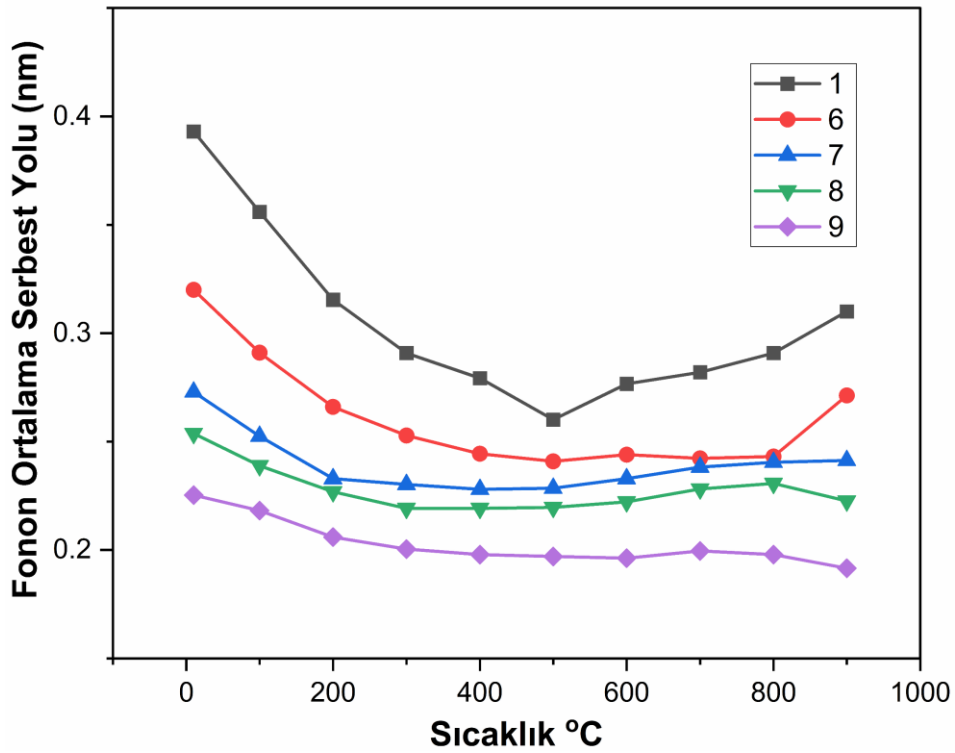
Bu çok değişkenli denklemde, tane boyutları mikrometre (μm) mertebesinde olduğundan, l_B ihmal edilmiştir. l_U , esas olarak sıcaklıkla ilişkili olan fonon-fonon Umklapp saçılmasıyla belirlenir ve $l_U \propto \omega^{-2} \cdot T^{-1}$ şeklinde ifade edilir (burada ω fonon frekansıdır).

l_D , nokta kusurları tarafından belirlenir ve $l_D \propto \omega^{-4}$ ile tanımlanır. $l_{Rattler}$, rattler etkisine bağlı saçılma uzunluğu, $l_{Rattler} \propto C \cdot \omega_R \cdot ((\omega_R)^2 - \omega^2)^2 / \omega^2$ şeklinde ifade edilir; burada C : sabit bir katsayı, ω_R : rezonans frekansıdır (Yang vd. 2022).

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de, katkılı GZO seramiklerinin farklı sıcaklıklarda katkı düzeylerine bağlı olarak fonon ortalama serbest yol (PMFP) değerlerini göstermektedir. Her grup için katkı seviyesi arttıkça, tüm sıcaklık seviyelerinde PMFP azalmakta ve termal difüziviteyle doğrudan ilişkili olduğu için benzer bir azalma eğilimi izlemektedir. Fononların malzeme içerisindeki bir kusur ya da saçılmaya sebep olacak bir yapıya ulaşp saçılmaya uğramadan gidebildiği ortalama serbest yolu verdiğiinden katkılı numunelerdeki kafes yapısı değişimi bu değeri azaltmıştır. Fonon ortalama serbest yolu değerinin birimi nm’dir.



Şekil 4.11 Numunelerin (1, 2, 3, 4, 5) fonon ortalama serbest yol değerleri.



Şekil 4.12 Numunelerin (1, 6, 7, 8, 9) fonon ortalama serbest yol değerleri.

GZO esaslı katkılı ve katkısız seramiklerin 900 °C'deki termal iletkenlik değerleri Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te sunulmuştur. Bu değerler de her grup için katkı oranı arttıkça düşme eğilimi göstermektedir (bkz. Çizelge 4.7). Kristal kafes düzensizliğinin artması, nokta kusurlarında saçılmayı artırmakta ve buna bağlı olarak l_D değeri azalmaktadır. Bu durum, PMFP değerinin düşmesine ve sonuç olarak termal iletkenliğin azalmasına yol açmaktadır.

Termal iletkenlik değeri Denklem 4.5 ile hesaplanmıştır.

$$k = Cp \cdot \alpha \cdot \rho \quad (4.5)$$

k : Termal iletkenlik ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

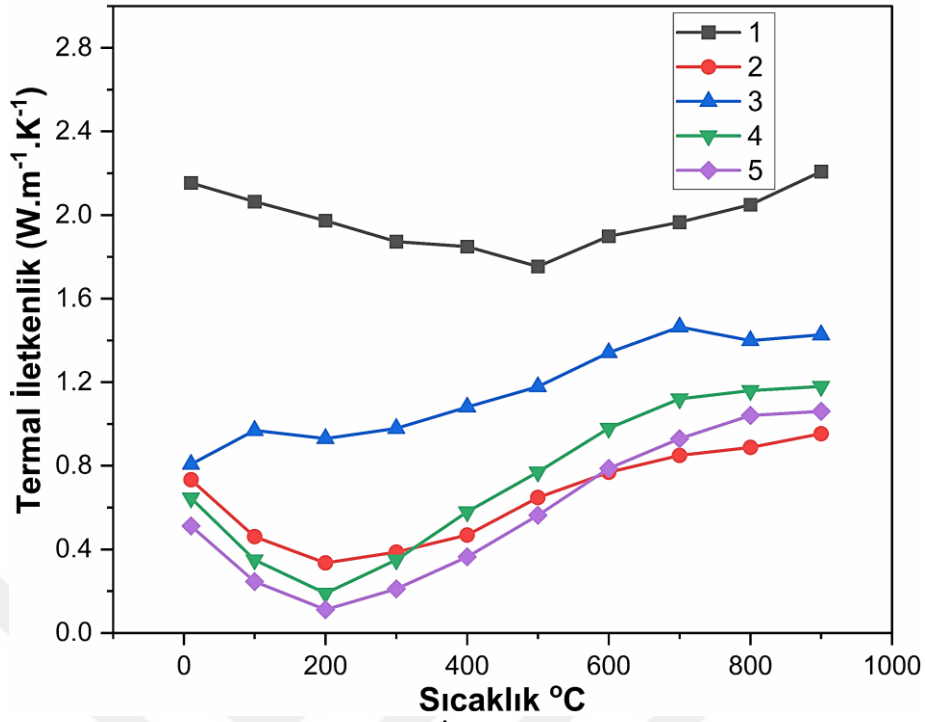
ρ : Yoğunluk (gr.cm^{-3}),

Cp : Isı kapasitesi ($\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

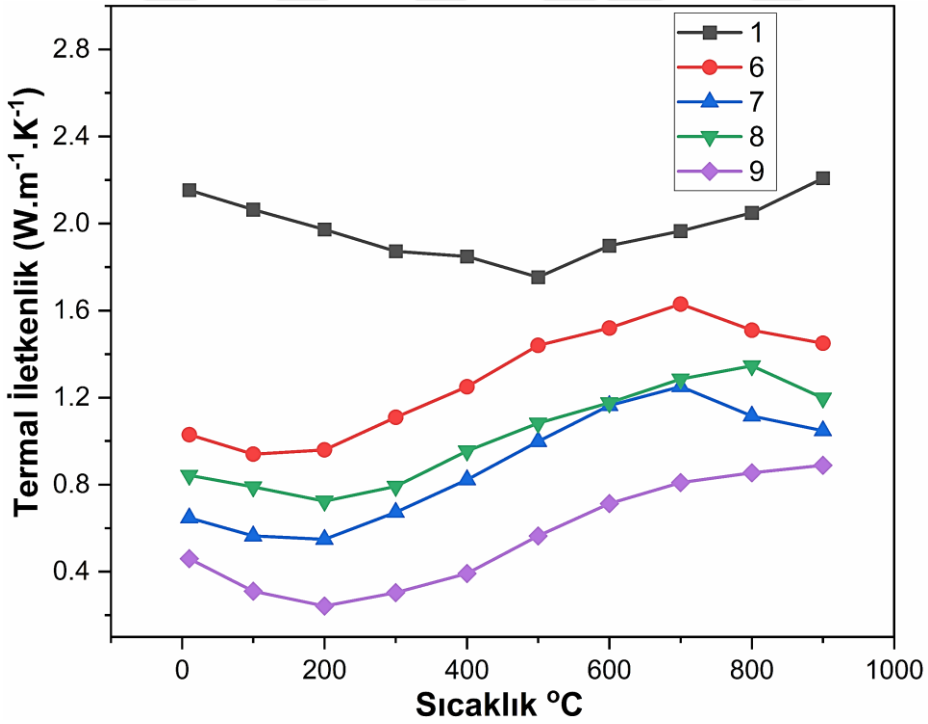
α : Termal difüzivite ($\text{mm}^2.\text{sn}^{-1}$)

Aynı zamanda, rattler etkisi, fonon saçılımını artırarak l_{Rattler} değerinin azalmasına neden olmuş ve bu da termal iletkenliğin daha da düşmesini sağlamıştır. Bu etkiler sonucunda, tüm sıcaklık seviyeleri arasında en düşük termal iletkenlik değeri, 5 numaralı numunede, 200 °C'de $0,11 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ olarak ölçülmüştür. 900 °C'deki en düşük termal iletkenlik değeri de 9 numaralı numunede $0,89 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ olarak kaydedilmiştir.

Zhao vd. (2019), yüksek entropili nadir toprak (RE) zirkonat bileşiği için oda sıcaklığında $0,76 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ termal iletkenlik değeri raporlamışlardır. Karabaş (2020), Nd ve Dy katkılı $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ TBK'ları için sırasıyla $0,28 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ve $0,42 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ değerlerini bildirmiştir. Wang vd. (2020) Mg ve Ti katkılı GZO seramikleri için 1000 °C'de sırasıyla yaklaşık $0,68 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ve $0,75 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ değerlerinde termal iletkenlik ölçmüşlerdir. Bu çalışmada elde edilen katkılı GZO seramiklerine ait termal iletkenlik sonuçları, literatürde raporlanan değerlerle uyumludur ve yapılan ölçümlerin tutarlılığını ve güvenilirliğini doğrulamaktadır (Wan vd. 2009, Guo vd. 2014, 2020).



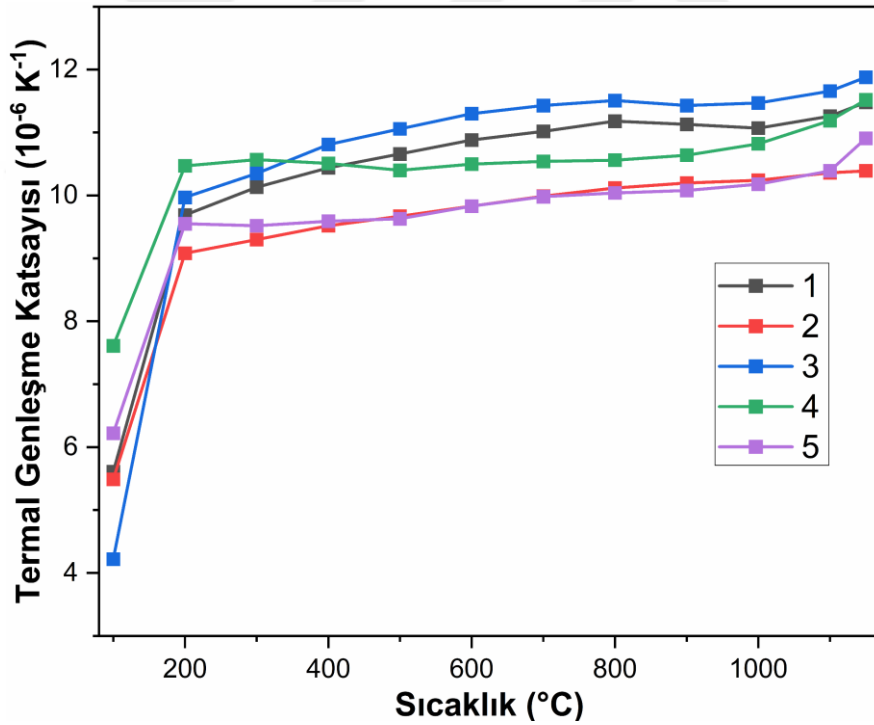
Şekil 4.13 Numunelerin (1, 2, 3, 4, 5) Termal İletkenlik değerleri.



Şekil 4.14 Numunelerin (1, 6, 7, 8, 9) Termal İletkenlik değerleri.

TBK malzemelerinin servis koşullarında, yani yüksek sıcaklıklarda kullanılmaz hâle gelmesini engelleyen en önemli özelliklerden biri, metal bağ tabakası ile seramik üst

kaplama arasındaki genleşme uyumluluğudur. Düşük termal genleşme katsayısı (TEC), termal çevrimler sırasında daha yüksek gerilmelerin oluşmasına neden olabilir. Bu durum, TBK uygulamaları açısından olumsuz bir etkidir (Ma vd. 2008, Avcı vd. 2020). Eğer termal genleşme karşılanamazsa, seramik kaplama tabakası alt metal tabakayla olan bağını kaybeder ve kaplamada hasar meydana gelir. Şekil 4.15 ve Şekil 4.16, katkısız ve katkılı GZO seramiklerinde sıcaklığa bağlı olarak termal genleşme katsayısı değerlerindeki (TEC) değişimi göstermektedir. Tüm numunelerde, 200 °C sonrası termal genleşme katsayısı değerlerinde anlamlı bir değişim gözlemlenmemiştir. Ancak 300 °C'den sonra, katkı elementlerinin etkisiyle 3 numaralı numunenin, katkısız GZO'ya kıyasla TEC değerinde artma eğilimi ortaya çıkmıştır, diğer numunelerde azalma eğilimi görülmüştür. Bu azalma davranışı, Wang ve arkadaşları tarafından bildirilen Ti ve Mg elementleriyle katkılanmış GZO numunelerindeki TEC eğilimiyle uyumludur (Wang vd. 2020).

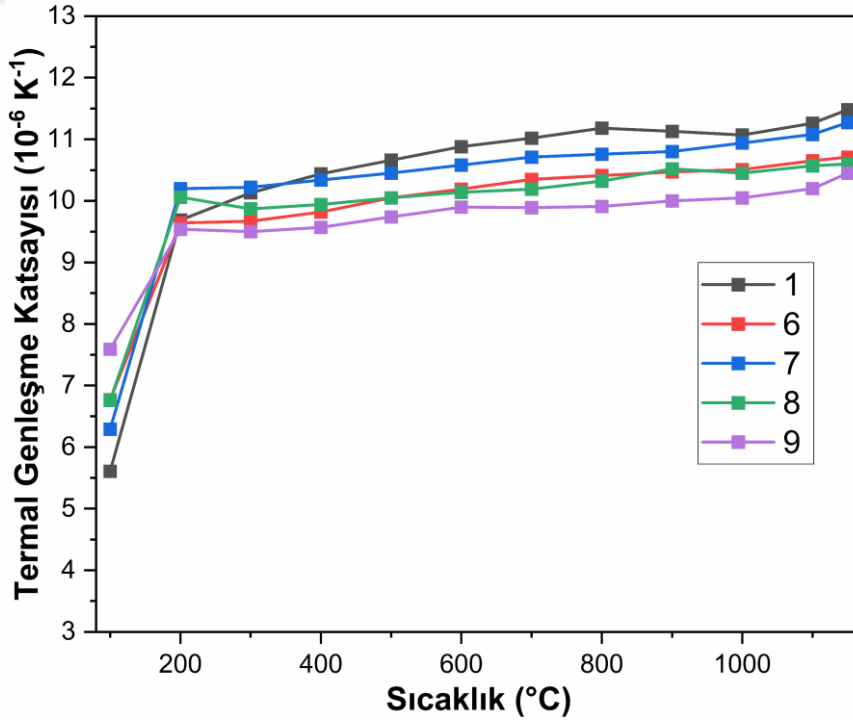


Şekil 4.15 Numunelerin (1, 2, 3, 4, 5) Termal Genleşme Katsayıları.

TEC değerindeki bu düşüşün muhtemel nedeni, piroklor yapısında iyon boşluğu çiftleri veya kümelerinin oluşmasıdır. Literatürde de belirtildiği gibi, nadir toprak zirkonatlarında termal genleşmeye katkıda bulunan oksijen boşluklarının etkisi, iyonik

yarıçapın etkisinden daha büyüktür. Bu çalışmada, Yb ve Fe atomlarının Gd yerini alması, Mo ve Ti atomlarının ise Zr'nin yerini alması, daha fazla oksijen boşluğu oluşumuna neden olmuştur. Bu rastgele dağılmış oksijen boşlukları, piroklor seramik yapısı içerisinde iyon-boşluk kümelerinin oluşma olasılığını artırmakta ve bu durum kristal kafesindeki oksijen boşluğu miktarının etkili bir şekilde azaldığı anlamına gelmektedir. Dolayısıyla bu etki, termal genleşme katsayısı değerlerinin düşmesine neden olmuştur (Wang vd. 2020).

300–1150 °C sıcaklık aralığında, termal genleşme katsayısı stabil bir davranış sergilemekte, yalnızca küçük değişimler göstermektedir. Çizelge 4.7'de sunulduğu üzere, katkısız GZO seramiklerinin 1150 °C'deki termal genleşme katsayısı $11,48 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$, katkılı GZO seramiklerinin ise $10,39 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ - $11,88 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ aralığında ölçülmüştür. Sadece 3 ve 4 numaralı numunelerin 1150 °C'de TEC değerleri katkısız GZO seramiğinden daha yüksek olarak ölçülmüştür. GZO esaslı seramiklerin TEC değerleri, Wan vd. (2009) tarafından Ti katkılı GZO için bildirilen $10,4 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ - $11,8 \times 10^{-6} \cdot K^{-1}$ aralığındaki değerlere oldukça yakındır.



Şekil 4.16 Numunelerin (1, 6, 7, 8, 9) Termal Genleşme Katsayıları.

Düşük iyonik yarıçapa sahip atomların GZO seramiklerine katkılanması sonucu, kristal kafeste daralma (büzülme) meydana gelmiş ve buna bağlı olarak kafes parametresi azalmıştır. Atomlar arası mesafe azaldığında, atomların titreşim genliği de sınırlanır ve bu da termal genleşme değerlerinde azalma eğilimine yol açar. Bu bağlamda, küçük yarıçaplı katkı elementlerinin GZO kafesine dâhil edilmesi, kafesin büzülmesine neden olmuş ve bunun sonucunda numunelerin çoğunda termal genleşme katsayısında düşüş gözlemlenmiştir.

Buna ek olarak, ikincil fazlara sahip olan 2, 5 ve 9 numaralı numunelerde tane sınırlarında oluşan fazın, termal genleşme değerlerindeki bu düşüşe katkıda bulunduğu ve gözlemlenen davranış üzerinde ek bir rol oynadığı değerlendirilmektedir.

Malzemelerin termal genleşme katsayısı (TEC), aynı zamanda kafes enerjisiyle de ilişkilidir. Kafes enerjisi ile TEC, ters orantılı olarak değerlendirilir. Kafes enerjisini etkileyen en önemli faktör, kafesin ortalama iyonik uzaklık değeridir. Bu ortalama iyonik uzaklık, iyonlar arasındaki bağ kuvvetine bağlıdır.

Düşük iyonik bağ kuvveti, kafesin ortalama iyon uzaklığını artırır. İyonik bağ kuvveti ise, iyonlar arasındaki elektronegatiflik farkıyla ilişkilidir. Bir bileşikte bağ oluşturan elementler arasındaki elektronegatiflik farkı ($\Delta\chi$) azaldıkça, bağın iyonik karakteri azalır; buna karşılık kovalent karakteri artar.

Bir bileşikteki bağların iyonik ve kovalentlik yüzdeleri, Pauling elektronegatiflik skalası kullanılarak tahmin edilebilir ve Denklem 4.9’da formülle hesaplanır:

$$\%İyoniklik = \left(1 - e^{-\frac{(\Delta\chi)^2}{4}}\right) \times 100, \%Kovalentlik = 100 - \%İyoniklik \quad (4.9)$$

Kovalentlik derecesi arttıkça, kovalent bağın daha güçlü bir kohezyon etkisi göstermesi nedeniyle, kristal kafesin kohezif enerjisi artar ve buna bağlı olarak termal genleşme katsayısı (TEC) azalır (Zhuk vd. 2021). Bu çalışmada incelenen oksit bileşiklerin elektronegatiflik değerleri ile bağların iyonik ve kovalentlik oranları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Katkılanan elementlerden biri olan Yb'nin oluşturduğu Yb-O bağının kovalentliği Gd-O bağından daha düşüktür, ancak Fe'nin elektronegatifliği, yerine geçtiği Gd'ye göre daha yüksek olduğundan, bu elementin Fe-O bağının kovalentlik derecesi de daha yüksektir. Benzer şekilde, Mo ve Ti elementlerinin elektronegatiflikleri, her ikisinin de yerini aldıkları Zr elementinden daha yüksek olduğundan, Mo-O ve Ti-O bağlarının da kovalentlik dereceleri daha fazladır.

Çizelge 4.8 GZO seramiğinin atomlarının ve katkılama yapılan atomların O ile yaptığı kimyasal bağın iyoniklik ve kovalentlik yüzdelikleri

Element	Elektronegativite	Kimyasal bağ	İyoniklik (%)	Kovalentlik(%)
Gd	1,20	Gd - O	73,1	26,9
Zr	1,33	Zr - O	69,8	30,2
Yb	1,27	Yb - O	76,0	24,0
Fe	1,83	Fe - O	56,6	43,4
Mo	2,16	Mo - O	41,1	58,9
Ti	1,54	Ti - O	65,7	34,3
O	3,44	-	-	-

Bu nedenle, katkılı GZO seramiklerinin kovalentlik dereceleri artmıştır. Bu değerlendirme, her grup için de geçerli olarak katkı düzeyi arttıkça TEC değerinin neden azaldığını da açıklamaktadır (bkz. Şekil 4.15 ve Şekil 4.16).

Ayrıca, yüksek elastik modül (bkz. Şekil 4.8), malzemelerin termal gerilmelere karşı daha dirençli olmasını sağlar ve termal genleşme katsayısının azalmasına da katkıda bulunur. Termal genleşme katsayısı açısından değerlendirildiğinde, katkılanmış GZO seramiklerinin, termal bariyer kaplama (TBK) uygulamaları için yeterli değerlere sahip olduğu düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, çeşitli varyasyonlarla Yb, Fe, Ti ve Mo katkılanan GZO seramikleri başarıyla sentezlenmiş ve bu malzemelerin termo-fiziksel ve mekanik özellikleri sistematik olarak karakterize edilmiştir. Katkılama işlemi, piroklor fazına sahip GZO esaslı seramiklerin mekanik özelliklerinde sınırlı bir iyileşme sağlamıştır. Bununla birlikte, katkı düzeyinin optimize edilmesiyle, katkısız GZO ile katkılı GZO arasındaki mekanik özellik farkı önemli ölçüde azaltılmıştır.

GZO seramiğine katkı seviyeleri arttıkça kristal kafes distorsiyonu artarak, termal iletkenliğin azaldığı görülmüştür. En yüksek katkı seviyelerinde, termal iletkenlikte belirgin bir iyileşme gözlemlenmiştir; bu seviyede, termal iletkenlik değeri 900 °C sıcaklıkta $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ değerinin altına düşmüştür.

Katkılama yapılan tüm GZO esaslı seramiklerin termal genleşme katsayılarının (TEC), $10 \times 10^{-6}.\text{K}^{-1}$ değerinin üzerine çıktığı, en yüksek $11,88 \times 10^{-6}.\text{K}^{-1}$ termal genleşme katsayısı değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Termal bariyer kaplamaları (TBK) için uygun bulunmuş ve bu malzemeleri, çift katmanlı TBK tasarımlarında YSZ'nin üzerine uygulanabilecek ikinci katman adayları hâline getirmiştir.

Mekanik özelliklerde bazı numunelerde katkısız GZO seramiğine göre daha yüksek sertlik ve daha yüksek kırılma tokluğu değerleri elde edilmiştir. Katkılı numunelerde en yüksek değeri 10,99 GPa, en yüksek kırılma $1,64 \text{ MPa.m}^{1/2}$ değerleri elde edilmiştir. Katkılı numunelerin katkısız GZO'ya (E: 307 GPa) göre elastik modül değerlerinde sadece 1 numunede daha düşük bir değer hesaplanmış (302 GPa), diğer numunelerin tamamı katkısız GZO'ya göre daha yüksek Elastik modül değerine sahiptir. En yüksek Elastik modül değeri de 343 GPa olarak hesaplanmıştır. Termal bariyer kaplama malzemelerinde Elastik modül değerinin daha düşük değerlerde olması daha uygundur. Gerekli katkılama seviyeleri ile bu değer optimize edilebilir.

Ayrıca kafes enerjisi azaldıkça Elastik modül değeri azaldığı ve termal genleşme değeri arttığı için ve Elastik modül ve termal genleşme katsayısı değerleriyle katkılama yapılan

elementlerin iyonik yarıçapları ilişkili olduğu için, daha yüksek iyonik yarıçapa sahip elementler seçilerek iyonlar arası mesafe artırılır ve böylelikle kafes enerjisi azaltılabilir.

Bu çalışmada, Yb, Fe, Ti ve Mo elementlerinin tamamının katkılандığı 6, 7, 8 ve 9 numaralı numunelerde daha küçük 'x' parametre değerleri seçilebilir ve bu değerlerin varyasyonları arasında daha küçük artışlar yapılarak katkılama yapılabilir. Aynı şekilde Fe ve Ti elementleriyle katkılama yapılan 4 ve 5 numaralı numunelerde de bu yöntem kullanılarak yeni malzemeler üretilebilir.

Numunelerin tane boyutunu artıran uzun menzilli düzenleme etkisini azaltarak daha küçük tane boyutlarına sahip numuneler elde edilebilir. Katkılama için daha büyük kütleli elementler seçilerek mekanik özelliklerin daha çok iyileştirilmesi sağlanabilir.

Bu malzemelerin TBK uygulamaları açısından uygunluğunu daha detaylı değerlendirebilmek için, ilerleyen çalışmalarda bu seramiklerin termal çevrim ömrü, sıcak korozyon direnci ve cam fazı benzeri kalıntılara karşı davranışı, kaplama olarak uygulanarak araştırılmalıdır.

Bunun yanı sıra, bu çalışma nadir toprak elementlerine (RE) olan bağımlılığın azaltılması açısından da özel bir önem taşımaktadır. Elde edilen bulgular, RE içeriğinin %50'ye varan oranlarda azaltılmasına rağmen, GZO seramiklerin termo-fiziksel ve mekanik özelliklerinde yine de olumlu gelişmeler sağlanabileceğini göstermektedir. Farklı katkı seviyeleri ve alternatif nadir toprak içermeyen oksitlerin kullanımıyla yapılacak gelecekteki çalışmalar, bu alandaki ilerlemeye önemli katkılar sunacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Anokhina I A, Animitsa I E, Voronin V I, Vykhodets V B, Kurennykh T E, Molchanova N G, Vylkov A I, Dedyukhin A E, Zaikov Y P, 2021, The Structure and Electrical Properties of Lithium Doped Pyrochlore $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, *Ceramics International*, 47, 1949-1961.
- Avci A, Eker A A, Karabas M, 2020, An Investigation of Oxidation, Hot Corrosion, and Thermal Shock Behavior of Atmospheric Plasma-Sprayed YSZ- Al_2O_3 Composite Thermal Barrier Coatings, *International Journal of Materials Research*, 111, 567-580.
- Bansal N P, Zhu D, 2008, Thermal Properties of Oxides With Magnetoplumbite Structure for Advanced Thermal Barrier Coatings, *Surface & Coatings Technology*, 202, 2698-2703.
- Bengi T, 2009, Termal Bariyer Kaplamaların Isıl Özelliklerinin İncelenmesi Ve Düşük Termal İletkenlik İçin Parametre Optimizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 77s, İstanbul.
- Blanchard P E R, Liu S, Kennedy B J, Ling C D, Zhang Z, Avdeev M, Cowie B C C, Thomsen L, Jang L Y, 2013, Investigating The Order-Disorder Phase Transition in $\text{Nd}_{2-x}\text{Y}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ Via Diffraction and Spectroscopy, *Dalton Transactions*, 42, 14875-14882.
- Chellaganesh D, Khan M A, Jappes J T W, 2021, Thermal Barrier Coatings for High Temperature Applications, A Short Review, *Materials Today:Proceedings*, 45, 1529-1534.
- Cordero Z C, Knight B E, Schuh C A, 2016, Six Decades of The Hall-Petch Effect – A Survey of Grain-Size Strengthening Studies on Pure Metals, *International Materials Reviews*, 61, 495-512.
- Çeliker M, 2019, CoNiCrAlY Bağ ve YSZ İçerikli Termal Bariyer Kaplamaların Elektrokimyasal Korozyon Davranışlarının İncelenmesi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 123s, Bartın.
- Çiftçiyök E, 2009, %8 YSZ (İtriyum İle Stabilize Edilmiş ZrO_2) Termal Bariyer

- Kaplamaların (Tbk) Üretilmesi ve Proses Parametreleri Optimizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 137s, İstanbul.
- Dokur M M, 2014, Çok Katmanlı CYSZ/Al₂O₃ ve CYSZ/Al₂O₃+YSZ Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi ve Isıl-Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 146s, İstanbul.
- Dove M T, 2019, Flexibility of Network Materials and the Rigid Unit Mode Model: A Personal Perspective, Philosophical Transactions of the Royal Society A, 377, Article number 20180222.
- Duan J, Huang Z, Shi C, Yang Y, Qi J, Zhang Y, Shi Y, Tang Z, Lu T, 2019, Effect of MgO Doping on Densification and Grain Growth Behavior of Gd₂Zr₂O₇ Ceramics by Microwave Sintering Process, Applied Physics A, 125, Article number 556.
- Eskner M, 2004, Mechanical Behaviour of Gas Turbine Coatings. Royal Institute Of Technology, Ph.D. Thesis, 72p, Stockholm.
- Evans A G, Charles E A, 1976, Fracture Toughness Determinations by Indentation, Journal of The American Ceramic Society, 59, 371-72.
- Fan Y, Wu Q, Yao Y, Wang J, Zhao J, Liu B, 2023, Temperature Effect on Mechanical and Thermal Properties of Multicomponent Rare-Earth Zirconate Pyrochlores, Journal of The American Ceramic Society, 106, 1500-1512.
- Gan M, Chong X, Yu W, Xiao B, Feng J, 2023, Understanding The Ultralow Lattice Thermal Conductivity of Monoclinic RETaO₄ from Acoustic-Optical Phonon Anti-Crossing Property and A Comparison With ZrO₂ Journal of The American Ceramic Society, 106, 3103-3115.
- Gök M G, 2015, Çok Katmanlı ve Fonksiyonel Derecelendirilmiş CYSZ/Gd₂Zr₂O₇ Esaslı Yeni Nesil Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 182s, İstanbul.
- Guo L, Guo H, Peng H, Gong S, 2014, Thermophysical Properties of Yb₂O₃ Doped Gd₂Zr₂O₇ and Thermal Cycling Durability of (Gd_{0.9}Yb_{0.1})₂Zr₂O₇/YSZ Thermal Barrier Coatings, Journal of The European Ceramic Society, 34, 1255-1263.

- Guo L, Guo H, Peng H, Gong S, 2014, Thermophysical Properties of Yb₂O₃ Doped Gd₂Zr₂O₇ And Thermal Cycling Durability of (Gd_{0.9}Yb_{0.1})₂Zr₂O₇/YSZ Thermal Barrier Coatings, *Journal of The European Ceramic Society*, 34, 1255-1263.
- Guo Y, He W, Guo H, 2020, Thermo-Physical and Mechanical Properties of Yb₂O₃ and Sc₂O₃ Co-Doped Gd₂Zr₂O₇ Ceramics, *Ceramics International*, 46, 18888-18894 .
- Güven Gök M, Goller G, 2016, Production and Characterisation of GZ/CYSZ Alternative Thermal Barrier Coatings with Multilayered and Functionally Graded Designs, *Journal of The European Ceramic Society*, 36, 1755-1764.
- Hess N J, Begg B D, Conradson S D, McCreedy D E, Gassman P L, Weber W J, 2002, Spectroscopic Investigations of The Structural Phase Transition in Gd₂(Ti_{1-y}Zr_y)₂O₇ Pyrochlores, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, 4663-4677.
- Huang W, Che J, Wang X, Peng N, 2023, Thermal Transport Properties and Lattice Vibration Modes in Crystalline and Amorphous LaMgAl₁₁O₁₉, *Journal of Alloys and Compounds*, 955, Article number 170245.
- Indupuri S, Kumar R, Kumar K V, Kiran P S, Kumari P, Kumar Keshri A, 2025, Tailoring The Stoichiometry in NdNbO₄ for Advanced Thermal Barrier Coating Applications, *Journal of The American Ceramic Society*, 108, Article number 20199.
- Iqbal A, Moskal G, 2023, Recent Development in Advance Ceramic Materials and Understanding The Mechanisms Of Thermal Barrier Coatings Degradation, *Archives of Computational Methods In Engineering*, 30, 4855-4896.
- Jiang T, Xie M, Guan L, Wang X, Song X, 2021, Effect of Nb⁵⁺ and Cu²⁺ Codoping on Thermal Properties of Gd₂Zr₂O₇ Ceramic, *Journal of Rare Earths*, 39, 180-185.
- Kadam N R, Karthikeyan G, Jagtap P M, Kulkarni D M, 2023, An Atmospheric Plasma Spray and Electron Beam-Physical Vapour Deposition for Thermal Barrier Coatings: A Review, *Australian Journal of Mechanical Engineering*, 21, 1729-1754.
- Kaplan M, 2017, Termal Bariyer Kaplamaların (TBK) Katı Partikül Erozyonu, Sıcak Korozyon ve Termal Çevrim Davranışlarının İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 156s, Konya.

- Karabaş M, 2016, Lantan Zirkonat Esaslı Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 123s, İstanbul.
- Karabaş M, 2020, Production and Characterization of Nd and Dy Doped Lanthanum Zirconate-Based Thermal Barrier Coatings, Surface and Coatings Technology, 394, Article number 125864.
- Karabaş M, Bal E, 2024, Thermal Shock Behavior of Lanthanum Zirconate-Based Thermal Barrier Coatings, Surface Review and Letters, 31, Article number 2450027.
- Kırbıyık F, 2016, Fonksiyonel Derecelendirilmiş $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CYSZ}$ Termal Bariyer Kaplamaların Üretimi ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 93s, İstanbul.
- Lai L, Gan M, Wang J, Chen L, Liang X, Feng J, Chong X, 2023, New Class of High-Entropy Rare-Earth Niobates With High Thermal Expansion And Oxygen Insulation, Journal of The American Ceramic Society, 106, 4343-4357.
- Lakiza S, Fabrichnaya O, Wang C, Zinkevich M, Aldinger F, 2006, Phase Diagram of The $\text{ZrO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ System, Journal of The European Ceramic Society, 26, 233-246.
- Li, M, Guo L, Ye F, 2016, Phase Structure and Thermal Conductivities of Er_2O_3 Stabilized ZrO_2 Toughened $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramics for Thermal Barrier Coatings, Ceramics International, 42, 16584-16588.
- Liu D, Shi B, Geng L, Wang Y, Xu B, Chen Y, 2022, High-Entropy Rare-Earth Zirconate Ceramics with Low Thermal Conductivity for Advanced Thermal-Barrier Coatings, Journal of Advanced Ceramics, 11, 961-973.
- Liu K, Zhang K, Deng T, Zeng J, Chen D, Guo H, Wu K, Zhang H, 2021, Performance Change and Aqueous Durability Analysis of Nd-Doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Nanocrystalline Ceramics, Journal of Alloys And Compounds, 860, Article number 157918.
- Luo Y R, 2007, Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies (1st ed.), CRC Press, 1688p, Boca Raton.

- Ma W, Mack D, Malzbender J, Vaßen R, Stöver D, 2008, Yb₂O₃ and Gd₂O₃ Doped Strontium Zirconate for Thermal Barrier Coatings, Journal of The European Ceramic Society, 28, 3071-3081.
- Mohan M, Shetti N P, Aminabhavi T M, 2023 Perovskites: A New Generation Electrode Materials for Storage Applications, Journal of Power Sources, 574, Article number 233166.
- Mori M, Hiei Y, Sammes N M, Tompsett G A, 2000, Thermal-Expansion Behaviors and Mechanisms for Ca- or Sr-Doped Lanthanum Manganite Perovskites Under Oxidizing Atmospheres, Journal of The Electrochemical Society, 147, 1295-1302.
- Odabaş O, 2024, Farklı Kompozisyona Sahip Yüksek Entropili Alaşımların Termal Bariyer Kaplama Sistemlerinde Kullanılması ve Yüksek Sıcaklık Davranışlarının İncelenmesi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 250s, Bartın.
- Oskay K O, 2019, Termal Bariyer Kaplamaların Elektro Biriktirme Yöntemleriyle Üretimi ve Karakterizasyonu, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 116s, Kayseri.
- Özçelik A, 2023, Elektroforetik Biriktirme Yöntemi ile YSZ Termal Bariyer Kaplamaların Sıcak Korozyon Davranışlarının İyileştirilmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 162s, İstanbul.
- Özgürlük Y, 2020, Farklı Kompozisyonlara Sahip Termal Bariyer Kaplama (TBK) Sistemlerinde Oluşan Sıcak Korozyon ve CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) Etkisinin İncelenmesi, Karabük Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Doktora Tezi, 319s, Karabük.
- Poerschke D L, Krogstad J A, 2024, Rare Earth Oxide Applications in Ceramic Coatings for Turbine Engines, In Rare Earth Metals And Minerals Industries: Status And Prospects. Edited By Murty Y V, Alvin M A, Lifton J P, Springer International Publishing, Cham, 391-419.
- Su X R, Zhang C Q, Huang L Y, Li G R, Yang G J, 2024, Region-Function-Matching Design For YSZ-Based Thermal Barrier Coatings Enables Long Thermal Cyclic

- Lifespan, Journal of The American Ceramic Society, 107, 8716-8731.
- Teng Z, Zhu L, Tan Y, Zeng S, Xia Y, Wang Y, Zhang H, 2020, Synthesis and Structures of High-Entropy Pyrochlore Oxides, Journal of The European Ceramic Society, 40, 1639-1643.
- Toprak S, 2007, Gaz Türbin Kanatlarının Soğutulmasının Önemi ve Soğutma Yöntemlerinin İncelenmesi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 79s, Edirne.
- Wan C, Qu Z, Du A, Pan W, 2009 "Influence of B Site Substituent Ti on The Structure and Thermophysical Properties of $A_2B_2O_7$ -Type Pyrochlore $Gd_2Zr_2O_7$, Acta Materialia, 57, 4782-4789.
- Wang C, Guo L, Zhang Y, Zhao X, Ye F, 2015, Enhanced Thermal Expansion And Fracture Toughness of Sc_2O_3 -Doped $Gd_2Zr_2O_7$ Ceramics, Ceramics International, 41, 10730-10735.
- Wang D, Dong S, Zeng J, Liang P, Liao H, Wang Y, Jiang J, Deng L, Zhou X, Cao X, 2020, Influence of Doping Mg^{2+} or Ti^{4+} Captions on The Microstructures, Thermal Radiation and Thermal Cycling Behavior of Plasma-Sprayed $Gd_2Zr_2O_7$ Coatings, Ceramics International, 46, 13054-13065.
- Wang X, Bai X, Xiao W, Liu, Y, Li X, Wang J, Peng C, Wang, L, Wang X, 2022, Calculation of Thermal Expansion Coefficient of Rare Earth Zirconate System at High Temperature by First Principles. Materials, 15, Article number 2264.
- Wei Z Y, Meng G H, Chen L, Li G R, Liu M J, Zhang W X, Zhao L N, Zhang Q, Zhang X D, Wan C L, Qu Z X, Chen L, Feng J, Liu L, Dong H, Bao Z B, Zhao X F, Zhang X F, Guo L, Wang L, Cheng B, Zhang W W, Xu P Y, Yang G J, Cai H N, Cui H, Wang Y, Ye F X, Ma Z, Pan W, Liu M, Zhou K S, Li C J, 2022, Progress In Ceramic Materials And Structure Design Toward Advanced Thermal Barrier Coatings, Journal of Advanced Ceramics, 11, 985-1068.
- Wu J, Wang H, Xu J, Liu Y, Feng X, Fan F, Wang X, Gao F, 2024, Enhanced Thermophysical and Mechanical Properties of Gadolinium Zirconate Ceramics Via Non-Stoichiometric Design, Journal of The European Ceramic Society, 44, Article number 116790.

- Xue Z, Wu S, Qian L, Byon E., Zhang S, 2020, Influence of Y_2O_3 And Ta_2O_5 Co-Doping on Microstructure and Thermal Conductivity of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramics, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29, 1206-1213.
- Yan R, Liang W, Miao Q, Zhao H, Liu R, Li J, Zang K, Dong M, He X, Gao X, Song Y, 2023, Mechanical, Thermal and CMAS Resistance Properties of High-Entropy $(\text{Gd}_{0.2}\text{Y}_{0.2}\text{Er}_{0.2}\text{Tm}_{0.2}\text{Yb}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramics, *Ceramics International*, 49, 20729-20741.
- Yang R, Xu J, Wei M, Zhu J, Meng X, Zhang P, Yang J, Gao F, 2022, Rattler Effect on The Properties of Multicomponent Rare-Earth-Zirconate Ceramics, *Ceramics International*, 48, 28586-28594.
- Zhang S, Xu J, Lu C, Ouyang R, Ma J, Zhong X, Fang X, Xu X, Wang X, 2024, Preparation Method Investigation and Structure Identification by XRD and Raman Techniques for $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ Composite Oxides, *Journal of The American Ceramic Society*, 107, 3475-3496.
- Zhang Y, Guo L, Zhao X, Wang C, Ye F, 2015, Toughening Effect of Yb_2O_3 Stabilized ZrO_2 Doped in $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramic for Thermal Barrier Coatings, *Materials Science & Engineering A*, 648, 385-391.
- Zhang Y, Zhou Y J, Lin J P, Chen G L, Liaw P K, 2008, Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-Component Alloys *Advanced Engineering Materials*, 10, 534-538.
- Zhao S, Wang Z, Cao J, Wang W, Wen W, 2025, Study On High-Entropy Rare-Earth Zirconate Ceramics for Thermal Barrier Coatings: High-Temperature Phase Stability, Thermophysical and Mechanical Properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 1010, Article number 178047.
- Zhao Z, Xiang H, Dai F Z, Peng Z, Zhou Y, 2019, $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: A Novel High-Entropy Ceramic With Low Thermal Conductivity and Sluggish Grain Growth Rate, *Journal of Materials Science & Technology*, 35, 2647-2651.
- Zhu W, Wu Q, Yang L, Zhou Y C, 2020, In Situ Characterization of High Temperature Elastic Modulus and Fracture Toughness in Air Plasma Sprayed Thermal Barrier Coatings Under Bending By Using Digital Image Correlation, *Ceramics*

International, 46, 18526-18533.

Zhuk N A, Krzhizhanovskaya M G, 2021, Thermal Expansion of Bismuth Magnesium Tantalate and Niobate Pyrochlores, *Ceramics International*, 47, 30099-30105.

