

YSZ Termal Bariyer Kaplamanın Elektroforetik Nano-YSZ Kaplama ile Korozyon Direncinin İyileştirilmesi

Abdulkadir ÖZÇELİK^{1,2*}, Ali AVCI^{2,3}, Muhammet KARABAŞ⁴ ve Ayşegül AKDOĞAN EKER^{1,2}

¹ Makine Mühendisliği Bölümü, Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye

² İleri Malzemeler Araştırma Grubu, Yıldız Teknik Üniversitesi, Türkiye

³ Mühendislik Fakültesi, Hakkâri Üniversitesi, Türkiye

⁴ Termal Bariyer Kaplama Laboratuvarı, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye

*(k.ozcelik68@gmail.com)

(Geliş Tarihi: 30 Nisan 2023, Kabul Tarihi: 25 Mayıs 2023)

(DOI: 10.59287/ijanser.740)

(1st International Conference on Contemporary Academic Research ICCAR 2023, May 17-19, 2023)

ATIF/REFERENCE: Özçelik, A., Avcı, A., Karabaş, M. & Eker, A. A. (2023). YSZ Termal Bariyer Kaplamanın Elektroforetik Nano-YSZ Kaplama ile Korozyon Direncinin İyileştirilmesi. *International Journal of Advanced Natural Sciences and Engineering Researches*, 7(4), 371-382.

Özet –Termal bariyer kaplamalar başta jet motorları olmak üzere türbinlerde kanatçık, egzoz ve yanma odası duvarı gibi sıcaklığa maruz kalan parçaların korunmasında kullanılmaktadır. Yüksek ısı dayanımı, düşük ısı iletkenliği, yüksek termal şok dayanımı ve mikro yapısal özelliklerinden dolayı %7-8 itriya ile kararlı hale getirilmiş zirkonyum oksit (YSZ) malzemesi termal bariyer olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Çalışma kapsamında, atmosferik plazma sprey (APS) yöntemi aracılığıyla üretilen YSZ kaplamanın üzerine elektroforetik biriktirme (EPD) yöntemi ile nano-YSZ kaplanmış ve sürekli, yoğun mikro yapı özelliklerine sahip bir seramik katman elde edilmiştir. Üretilen nano kaplamaların üzerine belirli oranda kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve silisyum tozları (CMAS) ve V₂O₅-Na₂SO₄ tozları konularak 1050 °C'de kutu fırında 6 saat tutularak sırasıyla CMAS ve sıcaklık korozyonu testlerine tabi tutulmuştur. Korozyon sonrası ve öncesi kaplamaların mikro yapıları, yüzey pürüzlülükleri, porozitesi alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve taramalı elektrom mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) analizi sonuçlarına göre nano-YSZ kaplanmış numunelerde korozyon ürünlerinin bağ katmana difüzyonu önemli ölçüde düşürmüştür. X ışınları analizi (XRD) sonuçlarında, itriya (Y₂O₃) ve V₂O₅ bileşiğinin reaksiyona girerek YVO₄ bileşiği oluşturduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda yüzeydeki ve yüzey derinliklerinde çatlak ve porozite miktarları geleneksel termal bariyer kaplamalara kıyasla oldukça düşüktür. Yoğun bir katman üretilmiştir, izotermal CMAS ve izotermal sıcak korozyon testleri sonucunda YSZ performansı iyileştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler – Termal Bariyer Kaplama, Elektroforetik Biriktirme, İleri Seramikler, Nano Toz, Camı Eriyik Korozyonu, Sıcak Korozyon.

I. GİRİŞ

Yoğunlukla havacılık sektöründe kullanılan gaz türbini, motorun yanma odasından çıkan termal enerjiyi mekanik enerjiye çevirmektedir. Gaz

türbini motorlarının uçak operasyonlarında ve elektrik üretimlerinde verimliliğini artırmak, gaz türbinindeki metalik parçaları korumak için, elektron ışını fiziksel buhar biriktirme veya plazma

püskürtme yöntemiyle üretilen termal bariyer kaplamalar yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

1950'li yıllardan beri türbin kanatlarının ısı dayanımlarının iyileştirilmesi için birçok çalışma geliştirilmiş olsa da performansı ciddi anlamda artıran değişiklik 1980'lerden sonra, gaz türbininin operasyon sıcaklıklarının 100-200°C civarında artarak çalışabilmesine yol açan termal bariyer kaplama (TBK) malzemeleridir [2].

TBK'ların temel işlevi, türbin kanatlarından akan sıcak gazdan ısı yalıtımı sağlamaktır. Türbin kanatları çalışma süreleri boyunca, en yoğun olarak yüksek sıcaklığa, basınca ve şiddetli hasar türlerinden oksidasyona maruz kalmaktadır. TBK kullanımı bahsedilen hasar türü ve etkilere karşı türbini korur. Böylece daha verimli, daha yüksek sıcaklıklarda çalışabilen motorlara ulaşılır. TBK'lar olması gerektiği gibi düşük termal iletkenlik katsayısına sahip olması gereken seramik malzeme türleridir. Ağırlıklı olarak TBK'lar 100-400 µm kalınlığındadır [3][4].

TBK'lar altlık malzeme katmanı, bağ (metalik) katman ve seramik katman olmak üzere üç katmandan oluşur. Ayrıca 700 °C üstü uygulamalarda bağ katmanda gerçekleşen oksidasyon dolayısıyla, bağ katman ve seramik katman arasında ince bir termal gelişen oksit (TGO) tabaka oluşumu meydana gelir [5]. Altlık malzeme katmanı, mekanik özelliklerin yüksek olduğu, sıcaklığa en az maruz kalan katmandır. Bağ katman, oluşan TGO dolayısıyla (ince olduğu sürece) altlık malzeme üzerinde biriken oksidasyona dirençli metalik bir katmandır. Bağ katman Genellikle 70-150 µm kalınlığında ve MCrAlY formundadır, M olarak Demir (Fe), Nikel (Ni) ve Kobalt (Co) gibi süper alaşım metaller kullanılmaktadır [6]. Bağ katman, oksidasyon direncine ek olarak katmanlar arası termal genleşme katsayısı uyumu sağlamaktadır ve seramik katmanın yapışma mukavemetini iyileştirmektedir. Termal bariyer kaplamalar için en önemli, sıcaklığa ve korozyona ilk maruz kalan katman olan seramik katman için malzeme seçimi dahilinde dikkat edilmesi gereken özellikler: Yüksek erime noktası, işlem sıcaklığına geçerken kaplamanın çatlamasına veya parçalanmasına neden olabilecek önemli hacim değişikliklerini önlemek için operasyon sıcaklıklarında fazının (örneğin niyobat) değişmemesi, düşük termal iletkenlik, katmanlar arası termal genleşme katsayısı uyumu, altlık malzeme ile iyi yapışma sağlama (Bunun için

yapışma mukavemeti ölçülür), düşük sinterlenme oranı [7].

YSZ; 1000 °C'de 2.12 W/m K termal iletkenlik katsayısına ve 11.5×10^{-6} / K termal genleşme katsayısına sahip ve faz dengesi yüksek sıcaklıklarda iyi, dolaylı termal bariyer kaplamalarda en çok kullanılan seramik katman malzemesidir [8]. Fakat her geçen gün türbin giriş sıcaklıklarının artması YSZ'nin kullanımını artık sınırlamaktadır. YSZ esaslı kaplamaların en büyük eksiklikleri, 1200 °C ve üzeri sıcaklıklarda faz kararlılıklarını kaybetmeleri sonucunda tetragonal- monoklinik faz dönüşümü nedeniyle hacimsel bir atış meydana gelmesi ile kaplamaların erken hasara uğraması ve yüksek sıcaklıklarda korozyon tuzlarının yapışarak kaplamada camsı eriyik bir yapı oluşturması ile kaplama performansının düşmesidir.

Termal bariyer kaplama üretiminde en yaygın olarak atmosferik plazma sprey (APS) yöntemi tercih edilmektedir. APS; kolay işlenen, verimli termal yalıtım sağlayabilen, uygun maliyetli bir yöntemdir. Yüksek Hızda Oksi-Yakıt Püskürtme (HVOF) yöntemi özellikle bağ katman üretiminde tercih edilir.

Elektroforetik biriktirme (EPD), farklı kalınlıklarda yoğun kaplamalar üretmek için koloidal bir işlemdir. EPD'de, sıvı bir ortamda dağılmış yüklü parçacıklar taşınır ve daha sonra bir elektrik alanı uygulanarak iletken bir alt tabaka üzerinde biriktirilir. Diğer kaplama yöntemleriyle karşılaştırıldığında EPD; belirli bir uygulama için çok yönlülük, basitlik ve düşük maliyetli ekipman, nano tanecik boyutlarıyla çalışma fırsatı, biriken kaplamanın kalınlığının ve morfolojisinin kolay kontrolü, alt tabakanın düşük geometrik kısıtlamaları ve çok çeşitli seramik kaplama üretimi için uygulanabilir kılan kısa biriktirme süresi gibi özelliklere sahiptir [9]. EPD yöntemi sadece iletken malzemeler üzerine uygulanabilir.

Elektrokimyasal potansiyeli ve elektrolit derişimi değiştirilerek termal bariyer kaplamalarda yüzey morfolojisini kontrol edebilmek geleneksel yöntemlerin aksine elektroforetik biriktirme için mümkündür. Film kalınlığı ve birikme hızı kontrol edilerek teorik olarak 0.2 – 100 µm aralığında kaplama kalınlıkları mümkündür. Oda sıcaklığında rahatlıkla uygulanabilir [10].

EPD'nin diğer avantajları; karmaşık yüzey yapısındaki malzemelerin kolaylıkla kaplanabilmesi, kompozit toz kullanımlarında

kaplama bileşiminin solüsyon ile ayarlanabilmesi ve iyi kaplama verimliliğidir [11].

YSZ'nin en büyük problemlerinden biri de camısı eriyik korozyonu direncinin düşük olmasıdır. Bu durumda camısı eriyik termal bariyer kaplamaya nüfuz ederek kaplama üzerinde aşınmaya, ufak tanecikleri ile soğutma bölgesinin tıkanmasına ve böylece kaplamaların kısmen veya tamamen kopmasına neden olur [12]. Tuzlardan oluşan bu camısı eriyiğe Kalsiyum-Magnezyum-Alüminosilikat (CMAS) ismi verilmektedir. CMAS ile TBK arasındaki termal genleşme katsayısı farkından dolayı motorda büyük hasarlar meydana gelmekte olup TBK'ler normale kıyasla oldukça çabuk deforme olmaktadır. Ayrıca seramik katmanda tanecik boyutlarına bağlı olarak poroziteli yapılar meydana gelmekte, bu durum da artık gerilmelere sebep olmaktadır [13]. TBK'lerin yüzeyindeki CMAS genellikle kum, kül ve tozdan oluşur ve 1200 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda erir. Erimiş CMAS, kaplamaların içindeki bağlantılı gözenekler veya sütunlar arası boşluklar yoluyla termal bariyer kaplamalara hızla sızar ve bunların zamanından önce bozulmasına neden olur.

APS ile üretilmiş seramik katmanlar, APS mekanizması gereği gözeneklidir. Gözenekli yapılardan CMAS sızma gösterdiğinden dolayı APS yöntemi dezavantajlıdır. APS katmanının üzerine camısı eriyik yapı YSZ ile tepkimeye girer ve kaplamaya hasar verir. Bu soruna çözüm olarak nano tozların kullanılması önerilmiştir. Nano tozlarla oluşturulan nano kompozit yapıdaki termal bariyer kaplamalar CMAS nüfuziyetine çözüm oluşturabilir.

Gaz türbinli motorlarda kullanılan yakıtlarda Na, V ve S gibi safsızlık kimyasalları bulunabilir ve sıcaklık etkisi ile kaplama yüzeyini aşındıran sülfat ve vanadat tuzlarının oluşumuna neden olurlar [14]. Sıcak korozyon da tıpkı CMAS gibi çatlaklardan sızarak TBK'lara zarar veren, yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bir korozyon türüdür. Sıcak korozyonda, vanadyum penta oksit (V_2O_5) ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) tuzları eriyip seramik katmandaki YSZ ile reaksiyona girer ve YVO_4 gibi korozyon ürünleri oluşturarak kaplamada hasara neden olur. Y bağlandığından dolayı, istenen fazda olan (t)- ZrO_2 'nin (m)- ZrO_2 'ye geçişine yol açabilir, bu da YSZ'nin eksikliklerinde bahsedilen hacim genleşmesine sebebiyet verebilir [15]. Sıcak korozyona karşı alınabilecek en iyi önlem çatlaksız yüzey elde etmektir. Termal bariyer kaplamalarda

çevrim sıcaklıklarının gittikçe artması sebebiyle sıcak korozyon daha etkili olmaktadır ve önlem almak için çalışmalar geliştirilmektedir. Yüksek kırılma tokluğuna sahip TBK'larda sıcak korozyonu direncinin daha yüksek olduğu görülmüştür [16].

Son yıllarda TBK'larda EPD kullanımında nano tozlara odaklanılmış olup ağırlıklı olarak seramik katman YSZ ile bazen de YSZ-Alümina kompozitiyle üretilmiş, mikro yapı ve termal şok dayanımına bakılmıştır [17].

Abbas vd. standart bir TBK üzerine YSZ nano tozunu biriktirmiş olup yüzey modifikasyonu için lazer işlemleri yapmışlardır. Elektroforetik biriktirme (EPD) işlemi, 10 g/L YSZ katı konsantrasyonu ile 5 dakikada 40 V optimum kaplama parametrelerinde YSZ numuneleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. EPD süspansiyonu, %5 mol YSZ tozu ve 5 g/l iyot etanol içinde çözücü olarak %1 ve %2.5 asetik asit ilave edilerek hazırlanmıştır. Kaplama geleneksel bir TBK üzerine yapılacağı ve bu kaplamaların elektrik geçirmemesinden dolayı araştırmacılar numunenin dışına magnetron sputtering ile Pt kaplayıp daha sonra EPD işlemini gerçekleştirmişlerdir. Bundan sonra, numuneler 24 saat oda sıcaklığında kurutulmuştur ve ardından 2 saat 1200 °C'de bir vakum fırınında sinterleme işlemi yapılmıştır. Daha sonra karakterizasyon işlemleri yapılarak analiz edilmiştir. Analiz sonucunda porozitesi düşük, yoğun, çatlaksız termal bariyer kaplama üretilmiştir [18].

Wu vd. yüksek ve değişken (1178-1223 °C) sıcaklıklarda bir kutu fırın ile 8 saat boyunca CMAS tuzlarının etkisi ile camısı eriyik korozyonuna uğramış geleneksel (YSZ) termal bariyer kaplamaların sinterleme dayanımlarının mikroyapısal özellikleri incelemişlerdir. Karakterizasyon için XRD ve EDS ve FESEM kullanmışlardır. CMAS uygulamadan önce mikroyapı incelendiğinde, geleneksel TBK'nin YSZ katmanında katman-katman lamel ancak boşluklar içeren bir yapı gözlemlenirken, sinterlenmiş YSZ numunesinde XRD ile bakıldığında toz halindeki YSZ kaplamalarda olduğu gibi t'- ZrO_2 fazı gözlemlenmiş olup kesitten FESEM ile bakıldığında geleneksel YSZ katmanına göre daha az katmanlar arası boşluklar ve daha az tam erimemiş YSZ gruplanmaları bildirilmiştir. Numunenin seramik katmanının alt bölümlerinde Alüminyum (Al) ve Kalsiyum (Ca)'nin yoğun

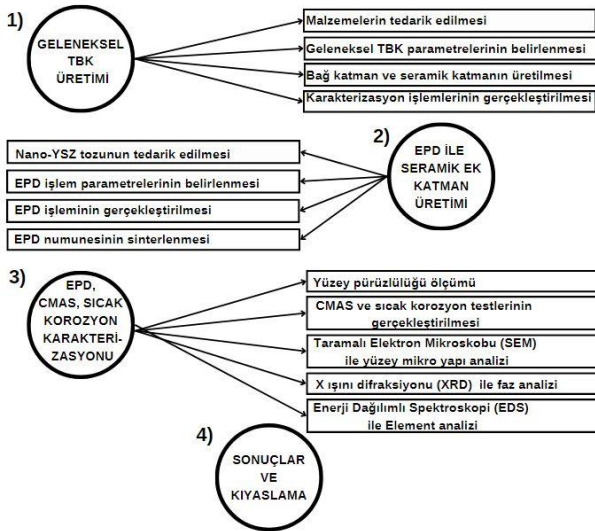
olduğu yerlerde anortit oluşumu gözlemlenmiştir [19].

Bu çalışmanın amacı; uygun maliyetli EPD yöntemi ile nano-YSZ kaplama üreterek, APS yöntemi ile üretilmiş YSZ seramik kaplamanın yüzeyini iyileştirmek, izotermal CMAS ve izotermal sıcak korozyon testleri sonucunda YSZ performansını iyileştirmek ve literatüre kazandırmaktır.

II. MATERYAL VE YÖNTEM

Kaplamaların üretilmesi

Çalışma kapsamında, atmosferik plazma spray kaplama ile üretilen YSZ kaplama üzerine nano-YSZ tozları EPD yöntemi ile biriktirilmiştir. Çalışmada izlenen iş akış şeması Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. İş akış şeması

Termal bariyer kaplama öncesi metalik malzemenin yüzey temizliği ve pürüzlülüğünün artırılması için kumlama işlemi uygulanmıştır. Ticari olarak tedarik edilen Amdry 997 (M₂CrAlY) tozu DJ2700 yüksek hızlı oksijen yakıt (HVOF) tabancası ile 25 mm x 4 mm'lik AISI 316L paslanmaz çelik altlık üzerine kaplanmıştır. Tablo 1'de HVOF kaplama parametreleri verilmektedir. Bağ katman üzerine ticari bir toz olan Metco 204 NS YSZ (ZrO₂ 8Y₂O₃) atmosferik plazma spray yöntemi ile kaplanmıştır. APS kaplama parametreleri Tablo 2'de verilmektedir. Kaplamaların üretimin de döner tabla üzerine oturtulan paslanmaz çelik altlıklara 75 mm

mesafeden Metco 9MBM tabanca ile çoklu paso atılmıştır.

Tablo 1. HVOF Üretim Parametreleri

Toz besleme miktarı(gr/dk)	10
Püskürtme uzaklığı (mm)	250
Propan akış hızı (Scfh)	40
Oksijen akış hızı (Scfh)	24
Hava akış hızı (Scfh)	50
Döner tabla hızı (Hz)	50
Sprey açısı (°)	90

Tablo 2. APS Üretim Parametreleri

Akım (A)	500
Püskürtme uzaklığı (mm)	65
Birincil gaz akış hızı, Ar (scfh)	90
İkincil gaz akış hızı, H ₂ (scfh)	15
Taşıyıcı gaz akış hızı, Ar (scfh)	13.5
Döner tabla hızı (Hz)	40

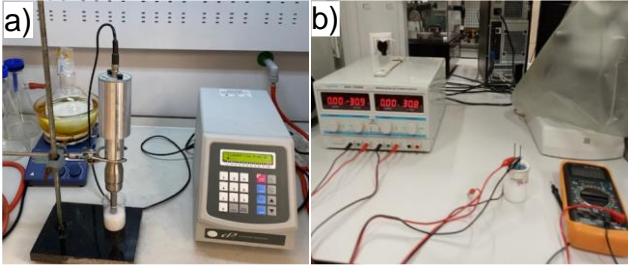
A. Nano-YSZ kaplamaların üretilmesi

APS YSZ kaplamalarından dolayı doğrudan EPD kaplama yapılamaz. Bu nedenle, EPD işleminin gerçekleştirilebilmesi için geleneksel TBK numunelerinin yüzeyinin aktifleştirilmesi gerekmektedir. APS YSZ'lerin yüzeyi spatring yöntemi ile Quarum Q150R S (Hollanda) Magnetron cihazı kullanılarak 60 saniye yaklaşık 80 nm kalınlığında Altın (Au) ile kaplanmıştır.

Altın kaplama sonrasında yüzeyin aktifleşip aktifleşmediği multimetre yardımıyla kontrol edilmiştir. Tedarik edilen nano-YSZ tozu terazide tartılarak, behere yerleştirilmiş 50 mL isopropil alkol (Merck> %99.8) ortamına ağırlıkça 10 g/L ilave edilmiştir. Hemen ardından karışımın içerisindeki iyon hareketliliğini artırmak için ağırlıkça 0.5 g/L iyot ilave edilmiştir. Oluşturulan çözelti sonikatör (Cole Parmer Model CV334, A.B.D.) cihazı ile 30 dakika karıştırılmıştır. Sonikatördeki çözelti ve deney düzeneği Şekil 2'de gösterilmiştir. EPD için 99.95% saflıkta, tanecik boyutu 30 nm YSZ nano tozu (Nanografi) tedarik edilmiştir. EPD işlem parametreleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. EPD işlem parametreleri

Toplam toz besleme miktarı (g/L)	10
İlave edilen iyot miktarı (g/L)	0.5
Biriktirme için kullanılan enerji (V)	60
Biriktirme süresi (dk)	6
Elektrotlar arası mesafe (cm)	1

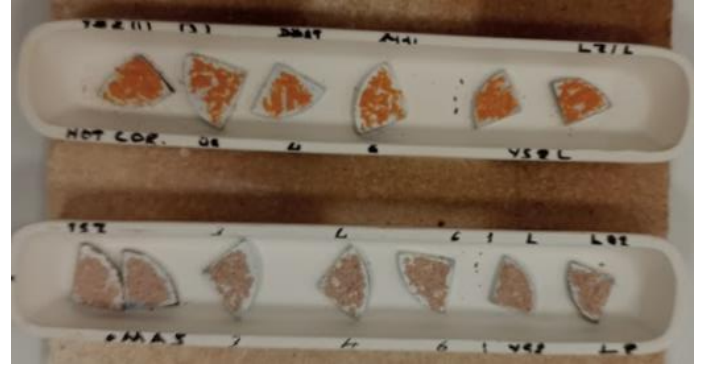


Şekil 2. a) Nano-YSZ çözelti hazırlama b) Elektroforetik kaplama deney düzeneği

EPD kaplamaların üretiminde yüzeyi aktifleştirilen APS YSZ kaplaması katot olarak AISI 316L paslanmaz çelik numune ise anot olarak kullanılmıştır. EPD yöntemi 60 V elektrik verebilen AA TECH ADC-3306D (A.B.D.) güç kaynağı ile yapılmıştır. EPD yönteminde elektrotlar arası mesafe 1 cm olarak alınmıştır. Elektrotlara güç kaynağından elektrik verildiği anda anot ve katot hazırlanmış numuneye daldırılmış ve Şekil 3'te görülen düzenekte 6 dakika bekletilmiştir. Daha sonra alınan numune 3 saat açık havada kurutulmuştur. Kurutulan numuneler yüksek sıcaklık kutu fırınında 900 °C'de 3 saat sinterlenmiştir.

B. Karakterizasyon işlemleri

Üretilen nano-YSZ ile geleneksel TBK numunesinin yüzey pürüzlüğü (Ra değeri), TBK Mahr MarSurf PS1 (Almanya) pürüzlülük ölçüm cihazı aracılığı ile yüzeyin rastgele alınan 3 farklı noktasından ölçülmüş ve sonuçların ortalaması alınmıştır. İzotermal CMAS korozyon testi için 10 mg/cm²'lik Ca-Mg-Al-Si tuzları numune yüzeyine serilerek 1050 °C'de yüksek sıcaklık fırınında 6 saat tutulmuştur. Sıcaklık korozyonu testi korozif etkiyi oluşturacak ağırlıkça %50 Na₂SO₄ tuzu ve ağırlıkça %50 V₂O₅ tuzundan meydana gelen karışım hazırlanmıştır. İzotermal sıcak korozyon ömür testi için 10 mg/cm² oranında V₂O₅-Na₂SO₄ tuzları tartıldıktan sonra numune yüzeyine Şekil 3'te görüldüğü gibi sürülerek 1050 °C'de yüksek sıcaklık fırınında 6 saat tutulmuştur. Üretilen kaplamaların yüzey ve kesit yapıları yüksek çözünürlüklü alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (Thermo Scientific Apreo 2S, A.B.D.) ile incelenmiştir. İzotermal döngü testleri öncesi ve sonrasındaki kaplamaların mikro yapıları, porozitesi taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş, Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) analizi ve XRD ile faz analizi alınmıştır.



Şekil 3. Korozif etkiyi oluşturacak tuz karışımının hazırlanması

Şekil 3'ten de görüleceği gibi çember biçimindeki numuneler, hassas biçimde kesilerek dörde bölünmüştür.

III. BULGULAR

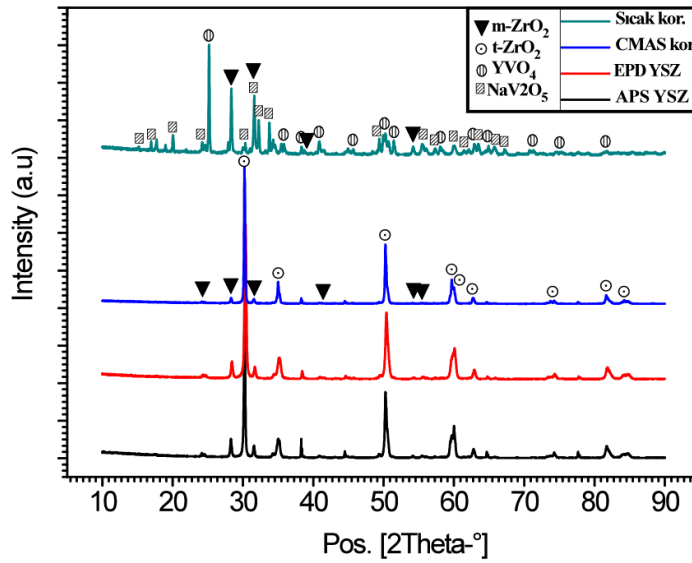
i. XRD Bulguları

Şekil 4'te görüldüğü üzere tüm XRD bilgileri tek grafikte verilmiştir. YSZ tozlarına ait XRD sonuçlarına bakıldığında Tetragonal (t) ZrO₂ ve monoklinik (m) ZrO₂, olmak üzere iki faz vardır. Monoklinik faz miktarı tetragonal fazdan çok daha azdır. TBK uygulamalarına uygun, istenen faz t fazıdır. APS YSZ kaplamaların XRD sonuçlarına bakıldığında Plazma püskürtmeden sonra YSZ'de faz dönüşümü olmamıştır. Toza benzer şekilde, m fazındaki ZrO₂ tepelerinin düşük yoğunluklara sahip olduğu görülmektedir. Monoklinik ve tetragonal fazlar içeren bölgelerin kimyasal bileşimi EPD ile homojen hale getirilmiştir. İtiryum içeren tetragonal faz, itiryum içermeyen monoklinik faz ile reaksiyona girer. Monoklinik fazlar, plazma püskürtme gibi işlemler sonrasında hızlı soğuma etkisiyle tetragonal fazlara dönüşmektedir. Sıcak korozyon testlerinden sonra kaplama yüzeyinin faz yapısı oldukça farklı hale gelmiştir. Düşük erime noktasına (690 °C) sahip olan V₂O₅, Na₂SO₄'ten (884 °C) önce kaplamaya nüfuz ederek Y ile reaksiyona girmiş ve YVO₄ korozyon ürünü oluşturmuştur. Ancak sık sık TBK sıcak korozyon uygulamalarında görülen, yüzeyde korozyon tuzlarının dağılması sonucu oluşan NaV₂O₅ tespit normal değerlerin oldukça altında tespit edilmiştir.

Düşük pürüzlü, yoğun nano-YSZ kaplı yeni yüzey, korozyon tuzlarının kaplamaya az miktarda

nüfuz etmesine neden olmuş, APS YSZ kaplamalarda olduğu gibi diplere daha fazla nüfuz etmesine engel olmuştur. CMAS korozyonu sonrasında az miktarda $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ve CaSiO_3 kristallerinin oluştuğu bulunmuştur. Bunlar, kaplamanın enine kesitindeki cam yapıların kalıntıları olsa da nano-YSZ nüfuziyetlerini oldukça yavaşlatmıştır. Ancak şekilden de anlaşılacağı üzere ağırlıklı olarak faz analizinde m-ZrO₂ ve t-ZrO₂ fazları gözlemlenmektedir.

XRD sonuçlarına göre faz değişimleri ağırlıklı olarak sıcak korozyonda meydana gelmiştir.

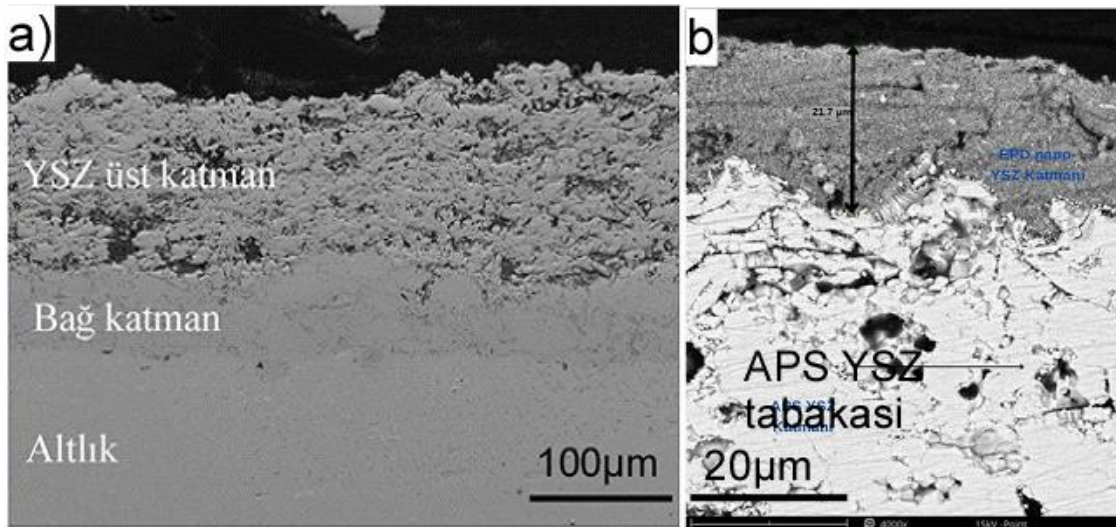


Şekil 4. XRD grafiği (Sıcak korozyon (yeşil), CMAS (mavi), nano-YSZ (kırmızı), APS YSZ (siyah))

ii. Mikro Yapı İncelemeleri

Kıyaslamak için geleneksel TBK numunesine ek olarak EPD numunesinin kesit SEM fotoğraflarının alınması gereklidir.

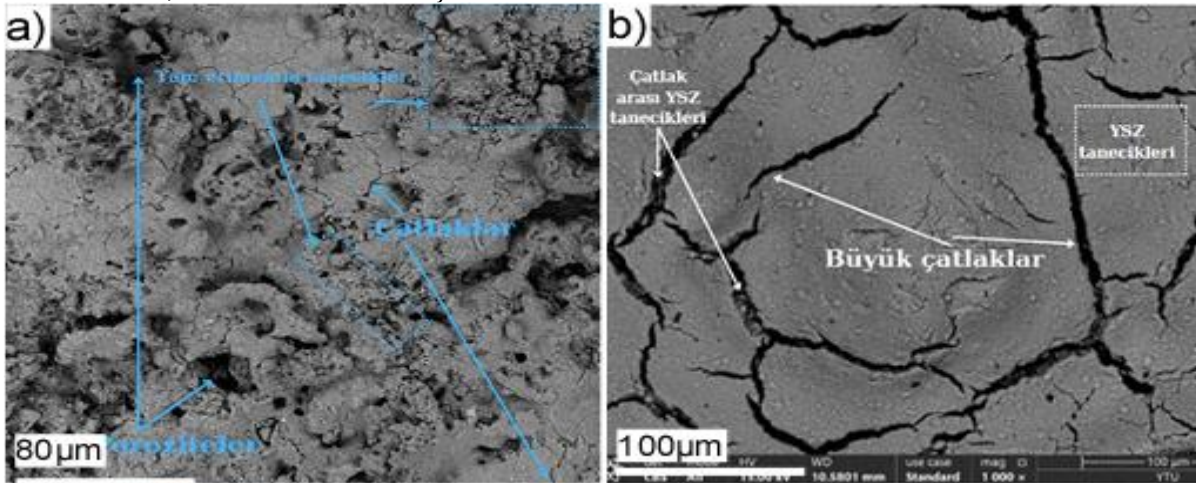
Şekil 5'te üretilmiş geleneksel TBK numunesinin ve EPD nano-YSZ TBK numunesinin kesit SEM görüntüsü gösterilmiştir.



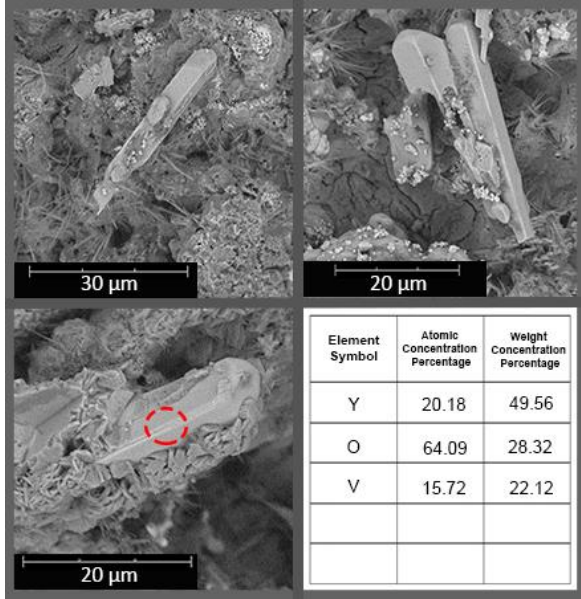
Şekil 5. a) Geleneksel TBK kesit SEM görüntüsü b) EPD nano-YSZ TBK kesit SEM görüntüsü

Şekil 5 a)'da geleneksel TBK kesit SEM görüntüsünde ve Şekil 5 b)'de EPD nano-YSZ TBK kesit SEM görüntüsünde görüldüğü üzere NiCrAlY Bağ katman kalınlığı $75 \pm 10 \mu\text{m}$ değerinde iken APS YSZ katmanı kalınlığı $250 \pm 15 \mu\text{m}$ değerindedir. Çalışmada kalın APS YSZ katmanının üzerine oldukça ince $20 \pm 5 \mu\text{m}$ kalınlığında nano-YSZ kaplanmıştır. Bağ katman istendiği gibi yoğun olarak kaplanmıştır ve katmanlar arası sürekli yapışmayı sağlamaktadır. APS YSZ katmanıyla, bağ katman arasında istendiği gibi ince bir TGO gelişimi gözlemlendiğinden dolayı oksidasyon hasarı minimum seviyede tutulmuştur. Net bir şekilde APS ile kaplanmış YSZ üst katmandaki iç ve dış çatlaklar, poroziteler görülmektedir. Yüksek porozite kaplamaların mekanik özelliklerini zayıflatmaktadır. APS işlemi sırasında yeterince erimemiş toz parçacıklarının üst üste binmesi ve plazma tabancasından uçuş sırasında ortamda bulunan toz vb. parçacıklar tarafından gözenekler oluşmuştur. İç çatlakların oluşum sebebi ise, üst üste binen çatlakların

büzülmesidir. Şekil 5 a)'ya kıyasla Şekil 5 b)'de EPD katmanında çatlak ve porozite sayısı oldukça azdır. Şekil 5 b)'de APS YSZ katman ile EPD katman arasında görünen küçük beyaz tanecikler ise sinterleme sonucu büyük birçoğu kaybolan, az derecede kalan Au tanecikleridir. Hem APS YSZ katmanda hem de EPD katmanda çizgi halinde görünen kısımlar verimli splatlardır. Verimli splatların olduğu yerde avantaj olarak şekilden de anlaşılacağı gibi herhangi bir pürüzlülük meydana gelmemiştir. EPD katman kalınlığının ince istenmesinin sebebi geleneksel TBK'ya kıyasla ciddi derecede kalın bir kaplama yapılmamasının istenmesidir. Dolayısıyla biriktirme süresi literatür uygulamalarındaki yakını olan 6 dakika olarak tercih edilmiştir [20], [21]. Ayrıca kısa süreli kaplama süresi farklı parametre değişiklikleri denemelerine de olanak sağlamıştır. Örneğin, 30 V denenmiş, 60 V'a kıyasla yetersiz kaplama olduğu görülmüştür.



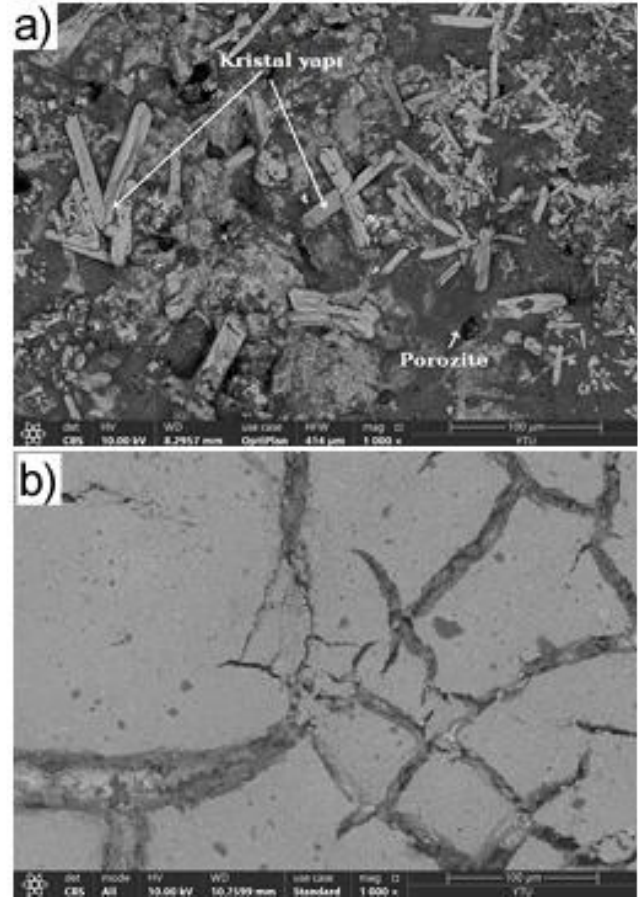
Şekil 6. a) APS YSZ yüzey SEM görüntüsü, b) EPD nano-YSZ TBK yüzey FESEM görüntüsü



Şekil 7. APS YSZ sıcaklık korozyonu SEM görüntüsü

Şekil 6 a)'da APS YSZ yüzey SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 6 b)'de EPD nano-YSZ TBK yüzey FESEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 7'de APS YSZ sıcaklık korozyonu SEM görüntüsü verilmiş, Şekil 8 a)'da sıcak korozyon EPD nano-YSZ TBK yüzey FESEM görüntüsü verilmiştir. CMAS EPD nano-YSZ TBK yüzey FESEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 8 b)'de CMAS EPD nano-YSZ TBK yüzey FESEM görüntüsü verilmiştir.

Şekil 7'de deniz kestanesi ve kristal çubuk yapıya sahip formuna benzeyen korozyon ürünlerini göstermektedir. Bu ürünler, APS YSZ kaplamalarda sıcak korozyon testlerinden sonra yüzeyde sıklıkla kaplamanın yüzeyinde YVO_4 (kristal çubuk) ve Na_2O (deniz kestanesine benzeyen)'dir. Sıcak korozyonu testinden sonra yüzeyin pürüzlülüğünün arttığı gözlemlenmektedir.



Şekil 8. a) Sıcak korozyon EPD nano-YSZ TBK yüzey FESEM görüntüsü, b) CMAS EPD nano-YSZ TBK yüzey FESEM görüntüsü

Şekil 6-8'de mikro yapılar gösterilmiştir. Şekil 6 a)'da yüzeyde çok sayıda porozite, ağ haline gelmiş mikro çatlaklar, erimemiş tozlar ve yüzeye yapışan havadan yabancı nesnelere vardır. Plazma iyonlaşması ile erimemiş olan toz parçacıkları yüzeye çarptığında dağılır ve hızla soğur. Hızlı soğuma büzülmeye sebebiyet verdiği için çatlaklar oluşmuştur. Şekil 6 b)'de de görüldüğü gibi APS-YSZ yüzeyindeki pürüzlü, yüksek poroziteli ve kılcal çatlaklı yapı, EPD nano-YSZ yüzeyli tabakada kaybolmuştur. Azalan yüzey pürüzlülüğü, daha az oksijen temas bölgesini göstermektedir ve üst kaplama ile bağ kaplaması arasındaki arayüz oksidasyonunu azalmaktadır. EPD nano-YSZ'de büyük çatlaklar oluşmuştur. Bu çatlaklar sinterleme sebebiyle büyümüş ancak yüzeydeki pürüzlülük ve yüksek porozite kalmamıştır. Sürekli yapıya sahip adacıklar oluşmuştur. Sıcak korozyon EPD nano-YSZ TBK yüzey görüntüsünde (bkz. Şekil 8 a)) $V_2O_5-Na_2SO_4$ tuzlarının nano-YSZ ile reaksiyona girerek kristalleştiği, korozyon ürünü oluşturduğu ve küçük porozitelere neden olduğu görülmüştür.

Tıpkı APS YSZ'de olduğu gibi VO_4 oluşumu gözlemlenirken, Na_2O oluşumu gözlemlenmemiştir. Yüzeyde küçük poroziteler oluşmuştur. Ancak çatlak oluşumları meydana gelmemiştir. Az çatlak oluşumlu, yoğun bir yüzeyin oluşturulması yüzey alanını küçültmüştür bu da geleneksel TBK'ya kıyasla sıcak korozyon dayanımının yüksek olduğunu gösterir. CMAS EPD nano-YSZ TBK yüzey görüntüsünde (bkz. Şekil 8 b)), CMAS'ın çatlaklardan nüfuz ettiğini ancak, çatlaklarda bulunan nano-YSZ ile reaksiyona girdiğinde durdurulduğu görülmüştür. Ayrıca alt katmanda APS YSZ'nin bulunması CMAS nüfuziyetini minimuma düşürmüştür. CMAS herhangi bir pürüzlülüğe yol açmamıştır.

APS YSZ seramik katmanlı geleneksel TBK ve EPD ile üretilmiş nano-YSZ ek seramik katmanlı TBK numunelerinin ölçümleri Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Yüzey pürüzlülüğü tablosu

Numune İsimleri	Ölçümler (μm)			
	1	2	3	Ortalama
APS YSZ	7.68	7.828	7.696	7.735
EPD nano-YSZ	6.55	5.628	5.956	6.0447

Tablo 4'te de görüldüğü üzere, EPD nano-YSZ'nin yüzey pürüzlülüğü değerleri APS YSZ'ye kıyasla %28'lik bir azalma olmuştur. Diğer bir deyişle nano kaplama sonrasında daha düşük poroziteli yoğun bir yüzey elde edilmiştir. EPD nano-YSZ'nin yüzeyinin APS YSZ'ye kıyasla çok daha homojen ve pürüzlülüğünün düşük olduğu gözlemlenmiştir.

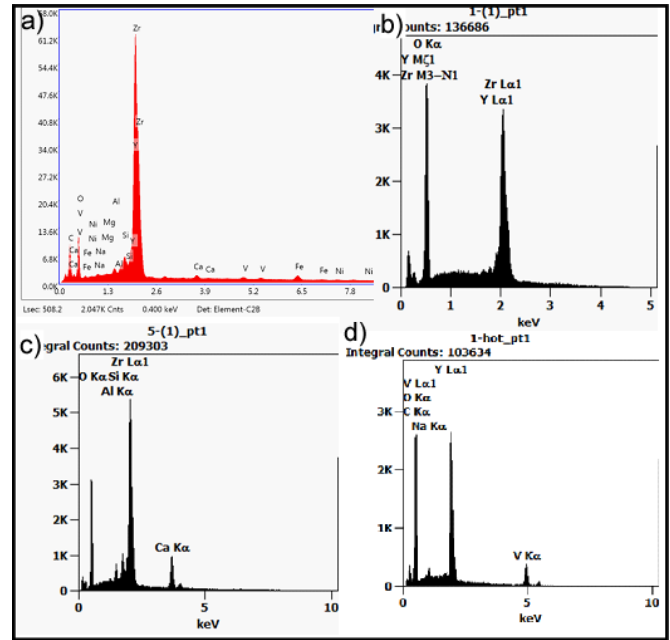
iii. EDS Analizi

APS YSZ EDS analizi Şekil 9 a)'da, EPD nano-YSZ EDS Analizi Şekil 9 b)'de, CMAS EPD nano-YSZ EDS analizi Şekil 9 c)'de, sıcak korozyon EPD nano-YSZ EDS analizi Şekil 9 d)'de verilmiştir.

Şekil 9 a)'daki EDS analizinde ağırlıklı olarak Zr ve Y olduğu görülmektedir. EDS analizi, TBK'lerin bağ katmana olabilecek nüfuziyetlere karşı difüzyon hızı penetrasyon derinliğini anlamak için, TGO üzerine uygulanmıştır. Şekil 9 b)'deki EDS analizine göre olması gerektiği gibi ağırlıklı olarak Zr, Y elementleri saptanmıştır. Minimal miktarda O saptanması oksidasyonun küçük derecelerde olduğunu göstermektedir. Şekil 9 c)'de CMAS nüfuziyeti ile Ca, Mg, Al, Si tozlarından ağırlıklı olarak Ca, Si, ve Al tozlarının element analizinde

tespiti yapılmıştır. Mg harici CMAS tuzlarının yoğun olması reaksiyona girmediklerini ve kaplamanın iyi bir CMAS dayanımı sağladığını göstermektedir. Azalan Mg miktarına göre, eriyerek nüfuziyet gösteren CMAS, ZrO_2 spinel ($MgAl_2O_4$) oluşumuna neden olarak termal döngüler sırasında çatlak oluşumuna neden olmuş olarak görünmektedir. O miktarının düşme sebebi O'nun reaksiyona girmesi ve oksidasyonda artış oluşturmaktadır. İzotermal ömür testi olduğu için oksidasyonda artış olması normaldir. Daha yoğun kaplanmış yüzeyden dolayı CMAS'ın sebebiyet verdiği camsı eriyik korozyonunun bağ katmana difüzyonu düşük olarak gözlemlenmiştir.

Şekil 9 d)'de V, Na, tuzlarına ek olarak C'nin olduğu da görülmektedir. Erimiş tuzlar, kaplama yapısındaki gözenek, çatlak gibi boşlukları kullanarak kaplamanın içine nüfuz etmektedir. EPD kaplama nüfuziyeti literatürdeki çalışmalara kıyasla yavaşlatmış olsa da tam anlamıyla durduramamıştır. O miktarının azalmasına göre sıcak korozyonda meydana gelen oksidasyon CMAS'takine göre daha az oranda olmuştur. Zira benzeyen korozyon ürünü YVO_4 oluşumu sebebiyle Şekil 9 b)'ye göre Şekil 9 d)'de Y miktarında düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 9. a). APS YSZ EDS analizi, b) EPD nano-YSZ EDS analizi, c) CMAS EPD nano-YSZ EDS analizi, d) Sıcak korozyon EPD nano-YSZ EDS analizi

IV. TARTIŞMA

Şekil 5 b)'de görüldüğü gibi EPD kaplamanın kesit boyunca eşit durumda bulunmamaktadır. Bunun sebebi APS YSZ üzerine gerçekleştirilen Au kaplamanın kaplama boyunca eşit olmamasıdır. Yani EPD kaplanan yüzeyin bazı yerleri diğer yerlerden daha fazla aktif olduğu için daha fazla kaplanırken diğer bölümlerde kaplama kalınlığı yetersiz kalmaktadır. EPD uygulamalarının gelişimi için gelecek çalışmalarda Au kaplama parametre optimizasyonu yapılması, zaten iyi olan yüzey pürüzlülüğünü daha da iyi yapacaktır.

Nano-YSZ EPD kaplama yapılabildiği görülmüştür. Literatürde nano kompozit EPD kaplamaların yapılabildiği görülmüştür. YSZ'nin eksikliklerini kapatmak için ağırlıkça düşük oranlarda Al_2O_3 ilavesi kaplamanın sertliğini artırabilir. Nano-YSZ'ye düşük oranda TiO_2 ilavesi ile CMAS çekirdeklenmesi hızlandırılarak, nüfuziyeti yavaşlatılabilir.

Şekil 6 b)'de görüldüğü gibi, Nano-YSZ EPD katmanında yüzey pürüzlülüğü oldukça iyi derecelere getirilmiş olsa da çatlak oluşumları büyümüştür. Sıcaklık içeren herhangi bir işlem ve süresi optimize edilmelidir. Kısa sinterleme süresi EPD katmanında tam olarak erimeyen taneciklerin oluşmasına sebebiyet verebilirken, fazla uzun tutulması altlık malzeme oksidasyonuna yol açabilir. Bu doğrultuda, oksidasyon direnci yüksek Inconel grubu altlık malzeme kullanımının tercih edilmesi önerilmektedir. Çatlak oluşumu, sinterleme haricinde deney düzeneğinin doğru oluşturulması ve sinterleme öncesi kuruma süresine bağlıdır. Kuruma süresi için literatürde 1-3-6-24 saat ve oda sıcaklığı tercihleri vardır. Gelecek çalışmalarda kuruma süresi optimizasyonu üzerine çalışılabilir.

EDS haritalama sonuçlarına göre, Al, Si ve Ca açısından zengin, değişen bileşimlere sahip üç farklı faz vardır. EDS haritalama çalışmasında yeterli miktarlarda Mg tespit edilmemesine rağmen, kaplama kesitinde sıcak korozyon ürünleri Na ve V tanımlanabilir. EDS ve XRD sonuçlarına göre, gösterildiği gibi, V ve Na bakımından zengin kristal fazlar vardır.

V. SONUÇLAR

Çalışma sonucunda EPD yöntemi ile amaçlandığı gibi APS YSZ'nin yoğun mikro yapı özelliğine

çatlak boyutunu büyütülebilir. EPD'de kullanılan çözeltili içerisinde bağlayıcı ilavesi yapılmasının çatlak oluşumlarını sıfıra yaklaştıracığına inanılmaktadır.

Şekil 8 a)'da görüldüğü gibi sıcak korozyon ürünleri oluşumu, literatürdeki geleneksel TBK uygulamalarına kıyasla yavaşlatılmış olsa da daha da iyileştirilebilmesi mümkündür. EPD uygulamalarında sıcak korozyon direnci literatürde oldukça az çalışılmıştır. EPD dışı yüzey sıcak korozyonu çalışmalarından parametre optimizasyonu yapılmış bir lazer yüzey işlemi ile iyileştirilebilir veya korozif tuzlar ile reaksiyona girerek kaplama hasarını azaltan bir malzeme ile nano kompozit oluşturulabilir ancak seçilen malzeme ile katman malzemeleri arasında termal genleşme katsayısı uyumu olmasına dikkat edilmelidir. Şekil 8 b)'de CMAS'ın nüfuziyetinin erken durdurulmasının bir sebebi Şekil 12'den de anlaşılacağı gibi CMAS'ın yeterince erimemesi gösterilebilir. Bu sebeple 1050 °C 6 saat izotermal döngü testinde CMAS nüfuziyeti yetersiz görülebilir.

EPD nano-YSZ katmanı yüzey pürüzlülüğü değerlerinin iyileştirilmesi için sinterleme sıcaklığı

sahip, düşük pürüzlülüğe sahip, ancak çatlaklı ince ilave bir seramik nano-YSZ katmanı üretilmiştir.

Nano YSZ kaplama üretimi ile APS YSZ kaplamanın yüzey pürüzlülüğü %28 oranında azalmıştır.

Nano YSZ kaplama, korozyon tuzlarının alt kısımlara doğru nüfuz etmesini yavaşlatmıştır. CMAS testinde XRD sonuçlarına göre APS YSZ uygulamalarına kıyasla az miktarda spinel ($MgAl_2O_4$) oluşumu gözlemlenmiş, Ca, Al, Si elementlerinin reaksiyona girmek miktarının az olduğu görülmüştür. Nano-YSZ katmanında görünen çatlaklara rağmen, nano YSZ'nin ilave bir katman olması dolayısıyla nano boyutlu YSZ ile dolmuş ve CMAS nüfuziyeti yavaşlatılmıştır.

Sıcak korozyon testinde ise nano-YSZ SEM görüntüsünde APS YSZ'nin aksine, Na_2O korozyon ürünü oluşumu görünmemektedir. Nano-YSZ'de sıcak korozyon sonrası porozitenin arttığı ve YVO_4 korozyon ürününün oluştuğu görülmüştür.

Yüzeyde oluşan çatlakları ve YSZ'nin diğer eksik yönlerini iyileştirmek için farklı nano tozların kullanımı ile nano kompozit seramik katmanların üretilmesi önerilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği öğrencisi Abdulkadir ÖZÇELİK'in Yüksek Lisans Tezinden üretilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] B. Liu *vd.*, “Advances on strategies for searching for next generation thermal barrier coating materials”, *J Mater Sci Technol*, c. 35, sy 5, ss. 833-851, May. 2019, doi: 10.1016/J.JMST.2018.11.016.
- [2] “Coatings for Turbine Blades”. <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2003/Superalloys/coatings/index.html> (erişim 12 Kasım 2022).
- [3] C. Qian, X. Kou, C. Pei, ve Z. Chen, “Topcoat thickness measurement of thermal barrier coating using grating laser acoustic spectrum method”, *Ceram Int*, c. 48, sy 3, ss. 3676-3684, Şub. 2022, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2021.10.149.
- [4] M. Karabaş, “‘Lantan Zirkonat esaslı termal bariyer kaplamaların üretimi ve karakterizasyonu’ - Doktora tezi - İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü”, 2016.
- [5] A. Avcı, “Termal bariyer kaplamaların oksidasyon ve sıcaklık korozyonu davranışlarının incelenmesi”, 2015.
- [6] H. Guo, Y. Wang, L. Wang, ve S. Gong, “Thermophysical properties and thermal shock resistance of segmented La₂Ce₂O₇/YSZ thermal barrier coatings”, *Journal of Thermal Spray Technology*, c. 18, sy 4, ss. 665-671, Ara. 2009, doi: 10.1007/S11666-009-9350-1.
- [7] X. Q. Cao, R. Vassen, ve D. Stoeber, “Ceramic materials for thermal barrier coatings”, *J Eur Ceram Soc*, c. 24, sy 1, ss. 1-10, Oca. 2004, doi: 10.1016/S0955-2219(03)00129-8.
- [8] L. Chen, P. Wu, P. Song, ve J. Feng, “Potential thermal barrier coating materials: RE₃NbO₇ (RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy) ceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, c. 101, sy 10, ss. 4503-4508, Eki. 2018, doi: 10.1111/JACE.15798.
- [9] M. Ahmadi ve H. Aghajani, “Structural characterization of YSZ/Al₂O₃ nanostructured composite coating fabricated by electrophoretic deposition and reaction bonding”, *Ceram Int*, c. 44, sy 6, ss. 5988-5995, Nis. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.12.185.
- [10] K. Kakaei, M. D. Esrafilı, ve A. Ehsani, “Graphene and Anticorrosive Properties”, *Interface Science and Technology*, c. 27, ss. 303-337, Oca. 2019, doi: 10.1016/B978-0-12-814523-4.00008-3.
- [11] M. Ahmadi ve H. Aghajani, “Suspension characterization and electrophoretic deposition of Yttria-stabilized Zirconia nanoparticles on an iron-nickel based superalloy”, *Ceram Int*, c. 43, sy 9, ss. 7321-7328, Haz. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.03.035.
- [12] S. Morelli *vd.*, “CMAS corrosion of YSZ thermal barrier coatings obtained by different thermal spray processes”, *J Eur Ceram Soc*, c. 40, sy 12, ss. 4084-4100, Eyl. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.058.
- [13] Z. Wang, J. Zhang, S. Han, ve J. Liu, “Corrosion resistance of modified YSZ coatings subjected to CMAS attacks”, *Surface Engineering*, c. 38, sy 4, ss. 393-401, 2022, doi: 10.1080/02670844.2022.2096183.
- [14] G. Mehboob, M. J. Liu, T. Xu, S. Hussain, G. Mehboob, ve A. Tahir, “A review on failure mechanism of thermal barrier coatings and strategies to extend their lifetime”, *Ceram Int*, c. 46, sy 7, ss. 8497-8521, May. 2020, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2019.12.200.
- [15] M. Karabaş, E. Bal, ve Y. Taptik, “Hot corrosion behaviour of plasma sprayed alumina + YSZ particle composite coating”, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, c. 53, sy 5, ss. 859-863, Eyl. 2017, doi: 10.1134/S2070205117050069/METRICS.
- [16] N. Kumar, S. Mahade, A. Ganvir, ve S. Joshi, “Understanding the influence of microstructure on hot corrosion and erosion behavior of suspension plasma sprayed thermal barrier coatings”, *Surf Coat Technol*, c. 419, s. 127306, Ağu. 2021, doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2021.127306.
- [17] L. Mostafapour, S. Baghshahi, M. Rajabi, S. M. Siahpoosh, ve F. Esfehiani, “Kinetic evaluation of YSZ/Al₂O₃ nanocomposite coatings fabricated by electrophoretic deposition on a nickel-based superalloy”, *Processing and Application of Ceramics*, c. 15, sy 1, ss. 1-10, 2021, doi: 10.2298/PAC2101001M.
- [18] R. A. Abbas, S. A. Ajeel, M. A. Ali Bash, ve M. J. Kadhim, “Optimizing Coating Thickness of Electrophoretic Deposition Overlay on Plasma Sprayed YSZ Coating Using Taguchi Method”, içinde *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing Ltd, Oca. 2022. doi: 10.1088/1755-1315/961/1/012060.
- [19] Y. Wu *vd.*, “Comparison of CMAS corrosion and sintering induced microstructural characteristics of

- APS thermal barrier coatings”, *J Mater Sci Technol*, c. 35, sy 3, ss. 440-447, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.jmst.2018.09.046.
- [20] R. D. Desiati, A. Anawati, ve E. Sugiarti, “Microstructural and mechanical characteristic of ceramic composite coating developed by electrophoretic deposition”, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, c. 1098, sy 6, s. 062073, Mar. 2021, doi: 10.1088/1757-899x/1098/6/062073.
- [21] O. Khanali, S. Ariaee, M. Rajabi, ve S. Baghshahi, “An investigation on the properties of YSZ/Al₂O₃ nanocomposite coatings on Inconel by electrophoretic deposition”, *J Compos Mater*, c. 52, sy 1, ss. 81-89, Oca. 2018, doi: 10.1177/0021998317702438.