



POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



MCrAlY içerikli bağ kaplamaya sahip termal bariyer kaplamaların (tbc's) mikroyapısal özelliklerinin ve izotermal oksidasyon davranışının incelenmesi

Investigation of microstructural properties and isothermal oxidation behavior of Thermal Barrier Coatings (TBCs) with MCrAlY bond coat

Yazar (Author): Dervis OZKAN¹

ORCID¹: 0000-0002-4978-290X

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Ozkan D., "MCrAlY içerikli bağ kaplamaya sahip termal bariyer kaplamaların (TBCs) mikroyapısal özelliklerinin ve izotermal oksidasyon davranışının incelenmesi", *Politeknik Dergisi*, 25(1): 331-338, (2022).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

DOI: 10.2339/politeknik.885466

MCrAlY İçerikli Bağ Kaplamaya Sahip Termal Bariyer Kaplamaların (TBCs) Mikroyapısal Özelliklerinin ve İzotermal Oksidasyon Davranışının İncelenmesi

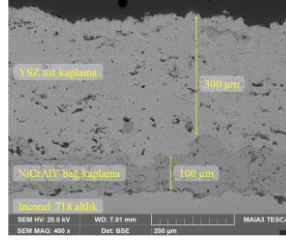
Investigation of Microstructural Properties and Isothermal Oxidation Behavior of Thermal Barrier Coatings (TBCs) with MCrAlY Bond Coat

Önemli noktalar (Highlights)

- ❖ NiCrAlY ve YSZ kaplamaların başarılı bir şekilde üretilmesi (Successful deposition of NiCrAlY and YSZ coatings)
- ❖ Zamana bağlı olarak bağ/üst kaplamada TGO yapısının artış göstermesi (Time dependent increase in the growth of TGO layer in between the bond coat and the top coat)
- ❖ TBC sisteminin kaplama arayüzeyinde hasar oluşmaması (Absence of failure in the interface of the TBC system)

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Metalik ve seramik bağ kaplama arayüzey yapısında oluşan oksit yapılarının karakteristik özellikleri yüksek sıcaklık sürecinde zamana bağlı değişimleri incelenmiştir. (The time dependent changes in the characteristic properties of the oxide structures forming between the metallic and ceramic top coat layers were investigated).



Şekil. TBC sistemine ait SEM mikroyapı görüntüsü/ Figure. SEM microstructural image of the TBC system

Amaç (Aim)

Oksidasyon süreçleri neticesinde TBC sisteminin kaplama arayüzeylerinde oluşan hasarların tespit edilmesi malzemenin mikroyapısal ve yüzey özelliklerine olan etkisinin incelenmesidir. / The failures emerging after the oxidation process on the interfaces of the TBC system were determined and their effect on the microstructural and surface properties were investigated.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Deneyde, 25.4 mm çapındaki, 4 mm kalınlığında disk şeklinde Ni- esaslı Inconel 718 numuneler kullanılmıştır. / During the experimental works, disc shaped Ni-based Inconel 718 superalloy substrates which were 25.4 mm in diameter and 4 mm in thickness.

Özgünlük (Originality)

TBC sisteminin kaplama arayüzeylerinde ya da diğer bölgelerinde herhangi bir ayrılma, kalkma ya da pullanma hasar oluşumu meydana gelmemiştir. / No debonding, spallation or scaling off failure was observed on the coating interfaces or other regions of the TBC system.

Bulgular (Findings)

Artan oksidasyon sürecine bağlı olarak bağ/üst kaplama arayüzeyinde oluşan TGO yapısının büyüme gösterdiği ve kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir. / The TGO structure forming on the BC/TC interface of the coating was found to grow with increasing TGO thickness with increasing oxidation period.

Sonuç (Conclusion)

Yüksek sıcaklık oksidasyon işlemleri sonucunda, bağ kaplamadan yüzeye difüze olan Al, Ni ve Cr elementlerinin YSZ kaplama tabakasından penetre olan oksijen molekülleriyle birlikte üst ile bağ kaplama arayüzeyinde TGO tabakasını meydana getirdiği gözlemlenmiştir. / As a result of the high temperature oxidation processes, the elements such as Al, Ni and Cr diffusing from the bond coat towards the surface were found to form the TGO layer by reacting with oxygen molecules penetrating through the YSZ coating towards the BC/TC interface.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazarı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan eder. / The author of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

MCrAlY İçerikli Bağ Kaplamaya Sahip Termal Bariyer Kaplamaların (TBCs) Mikroyapısal Özelliklerinin ve İzotermal Oksidasyon Davranışının İncelenmesi

Araştırma Makalesi / Research Article

Derviş OZKAN*

Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bartın Üniversitesi, Türkiye
(Geliş/Received : 23.02.2021 ; Kabul/Accepted : 22.04.2021 ; Erken Görünüm/Early View : 05.05.2021)

ÖZ

Termal bariyer kaplamalar (TBCs), havacılık ve endüstriyel gaz türbin motorlarının sabit ve hareketli parçalarını çevresel olumsuz etkilerden korumak amacıyla kullanılan yüksek sıcaklıkta çalışan koruyucu kaplamalardır. TBC sisteminde, servis süresince oluşabilecek oksidasyon ve korozyon gibi ana hasar oluşum mekanizmalarına karşı koruma sağlaması amacıyla kullanılan altlık malzeme, metalik bağ ve seramik üst kaplama malzemeleri kullanım koşulları altında TBC sisteminin ömrünü belirleyen ana unsurlardır. Bu çalışmada, NiCrAlY içerikli metalik bağ kaplama ve yitriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) içeriğine sahip kaplamalar atmosferik plazma sprey (APS) kaplama yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretilen TBC sistemi 1150 °C sıcaklık ve 5, 25 ve 50 saatlik zaman süreçlerinde izotermal oksidasyon testlerine maruz bırakılmıştır. Mikroyapısal değişimlerin belirlenebilmesi amacıyla yüksek sıcaklık fırın testleri öncesi ve sonrasında taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi gerçekleştirilmiştir. Metalik bağ ve seramik üst kaplama arayüzey yapısında oluşan oksit yapılarının karakteristik özellikleri yüksek sıcaklık sürecinde zamana bağlı değişimleri ayrıntılı olarak incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Oksidasyon sürecine bağlı olarak metalik bağ ve seramik üst kaplama arayüzeyinde ısıl olarak büyüyen oksit tabakası (TGO) yapısının oluşum gösterdiği ve artan oksidasyon sürecine bağlı olan bu tabakanın parabolik olarak büyüme gösterdiği görülmüştür. TGO tabakasının içeriğinin ve büyüme davranışının yüzeyden arayüze difüze olan oksijen dışında bağ kaplamada yer alan alaşım elementlerine bağlı değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İzotermal oksidasyon, atmosferik plazma sprey (APS), NiCrAlY, yitriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ), termal bariyer kaplama (TBC).

Investigation of Microstructural Properties and Isothermal Oxidation Behavior of Thermal Barrier Coatings (TBCs) with MCrAlY Bond Coat

ABSTRACT

Thermal barrier coatings (TBCs) are advanced protective coatings operating at elevated temperatures used to protect the fixed and movable parts of aero-engines and industrial gas turbine engines from environmental adverse effects. In the TBC system, the substrate material, metallic bonding and ceramic top coat materials used to protect against the major damage formation mechanisms such as oxidation and corrosion that may occur during service are the main elements that determine the life of the TBC system under usage conditions. In this study, NiCrAlY containing a metallic bonding coat and yttria stabilized zirconia (YSZ) coating were produced using atmospheric plasma spray (APS) coating method. The TBC system produced was subjected to isothermal oxidation tests at 1150 °C and at 5, 25 and 50 hours of time period. Scanning electron microscope (SEM) analysis was conducted before and after high temperature furnace tests in order to determine microstructural changes. The changes in the characteristics of the oxide structures formed in the metallic bonding and ceramic top coat interface structure based on time during the high temperature process have been studied and evaluated in detail. It has been observed that depending on the oxidation process, thermally grown oxide layer (TGO) structure is formed at the interface of the metallic bonding and ceramic top coat, and this layer, dependent on the increasing oxidation process, grows parabolically. It has been determined that the content and growth behavior of the TGO layer varies depending on the alloying elements in the bonding coat, except oxygen diffused from the surface to the interface.

Keywords: Isothermal oxidation, atmospheric plasma spraying (APS), NiCrAlY, yttria stabilized zirconia (YSZ), thermal barrier coating (TBC).

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)
e-posta : dervisozkan@bartin.edu.tr/dervisozkan@gmail.com

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Termal bariyer kaplamalar (TBCs), modern uçak gaz türbin motorlarında parçaların yüksek sıcaklık

etkilerinden korunması ve ısı izolasyonu sağlanması amacıyla kullanılmaktadır [1]. TBC'lerin gaz türbinlerinde kullanılmasıyla elde edilen yüksek türbin giriş sıcaklıkları sonucunda türbin sistemlerinin verimlilikleri artış göstermektedir. Böylece TBC sistemlerinin kullanımı ile altlık malzeme sıcaklığının azaltılarak daha uzun servis ömrü elde edilmesi hedeflenmektedir [2]. Gaz türbin motorlarında çalışma sıcaklığı ve servis ömrünün artırılması TBC sistemlerinin ısı yalıtım özelliğinden kaynaklanmaktadır [3]. TBC sistemlerinin düşük ısı iletkenliğe sahip olması istenen bir özelliktir. Tercih edilen altlık malzeme açısından ısıyı hızlı bir şekilde iletmemesi beklenir. Isının azalmasıyla çalışma sıcaklığı ve dolaylı olarak da verim artırılabilir [4]. Düşük ısı iletkenliğe sahip bir altlık malzeme yüksek sıcaklıklarda rahat çalışabilmelidir. Bu sebeple, TBC sistemlerini oluşturan tabakaların malzeme seçimi ve yapılarının incelenmesi bakımından altlık malzemenin iyi belirlenmesi gerekmektedir [5].

Çok yüksek sıcaklıklarda çalışma kabiliyeti açısından Inconel alaşımları süper alaşımlar içinde en çok kullanılan ve birçok metalürji uzmanına göre en dikkat çekici olanıdır [6]. Süper alaşım grubundan olan Inconel 718 alaşımı, yüksek sıcaklık uygulamalarında, ısı dayanım, mukavemetlerini koruyabilmeleri, korozyon ve oksidasyon durumlarında yüksek dayanıma sahiptir [7]. Inconel 718 malzemesi, yüksek mukavemetli bir metal olmasının yanında havacılık endüstrisinde modern gaz türbin motorlarının sıcak bölge komponentlerinde de yaygın bir biçimde kullanılmaktadır [8]. Yapılan son çalışmalar yüksek entropili alaşım (HEA) sistemlerinin de yüksek sıcaklık uygulamalarında TBC sistemlerinde alternatif bir malzeme olarak kullanılabileceğini göstermiştir [9]. Tipik bir TBC kaplama sistemi, uygun bir altlık malzeme genellikle süper alaşım, ısı yalıtımı için seramik üst kaplama ve altlık malzemesini oksidasyondan ve korozyondan korumak amacıyla kullanılan metalik bağ kaplamadan oluşmaktadır [10]. Düşük ısı iletkenlik ve yüksek termal genişleme katsayısına sahip bir seramik üst kaplama olan yitriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) seramik üst kaplama ve oksidasyon/korozyon dayanımı ile ara yüzeyde daha iyi yapışmayı sağlayan MCrAlY (M=Nikel/Kobalt ve/veya ikili kombinasyonları) içerikli metalik bağ kaplama malzemelerinin TBC sistemlerinde son zamanlarda çok geniş olarak kullanımına yer verilmektedir [11, 12].

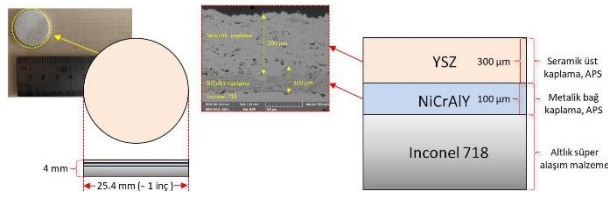
TBC sistemlerinin üretilmesinde gelişim ve performans özellikleri bakımından, elektron ışını fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) ve atmosferik plazma sprey (APS) yöntemleri tercih edilmektedir [13]. APS tekniğinin ucuz ve kolay olmasının yanı sıra, biriktirme mekanizmasının partiküllerinin eritilmesine bağlı olmasından dolayı yüksek birikme verimliliği sağlamaktadır [14]. APS yöntemiyle metalik ve seramik kaplamalar verimli ve hızlı bir biçimde üretilebilmektedir. TBC sistemleri servis kullanım koşulları altında yüksek sıcaklıklara ve agresif atmosfer şartlarına maruz kalarak hasara uğrarlar [15, 16]. Çoğunlukla oluşan hasarlar bir veya daha fazla mekanizmanın kombinasyonu sonucu meydana gelerek

kaplama sistemi üzerinde etkin bir rol oynamaktadır. Bu hasarlardan en baskın olanı termal olarak büyüyen oksit tabakaya (TGO) bağlı olan oluşumlardan kaynaklanmaktadır [17]. Yüksek sıcaklık etkisiyle metalik bağ kaplamanın oksitlenmesi ve ara yüzeyde oluşan gerilmeler, üst kaplamanın zarar görmesine sebebiyet vermektedir [18]. Çalışma kullanım koşulları altında gelişen hasar ile birlikte seramik kaplama üst yüzeyinde çatlamlar oluşabilmekte, metalik/seramik kaplama arayüzeyinde ayrılma, pullanma ve kalkmalar şeklinde karşımıza çıkabilmektedir. TGO kaynaklı olarak oluşan hasarlar bağ kaplama yapısındaki koruyucu oksit tabakasını oluşturan elementlerin altlık malzeme ile üst kaplama arayüzeylerinde zamanla tükenmesiyle meydana gelmektedir. Servis şartlarında oluşan oksidasyondan dolayı arayüzeydeki alümina (Al_2O_3) ve diğer koruyucu oksit yapısı, oksijenin penetrasyonu ve alaşım elementlerinin difüze olmasıyla hızlıca tükenmektedir. Mekanik özellikleri zayıf olan diğer spinel oksit oluşumlarının arayüzeyde meydana gelmesiyle hasar oluşmaya başlamaktadır. Bu durum arayüzeyden ayrılma, pullanma ve kalkma olarak kendini göstermektedir. Bu nedenle, kullanılan bağ kaplama ve altlık malzemenin başlangıç kimyasal kompozisyonu, üst kaplamanın yapısı ve ısı özellikleri önem arz etmektedir [19].

Bu çalışmada, altlık malzeme olarak yüksek sürünme dayanımına sahip Ni içerikli Inconel 718 süper alaşım malzeme kullanılmıştır. Inconel 718 malzeme üzerine NiCrAlY içerikli metalik bağ kaplamalar ve YSZ ($ZrO_2+Y_2O_3$) içerikli seramik üst kaplamalar APS yöntemi kullanılarak üretilmiştir. İzotermal oksidasyon testleri 1150 °C sabit sıcaklık ve farklı zaman süreçlerinde TBC yapısının mikroyapısal özelliklerinin sıcaklık ve zaman süreçlerine bağlı değişimini karşılaştırmak, ara yüzeyde oluşan TGO yapısının büyüme ve değişim davranışlarını incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen test ve analizler neticesinde oksidasyon sürecine bağlı olarak metalik bağ ve seramik üst kaplama ara yüzeyinde TGO tabakasının oluşum göstererek, artan zaman sürecine bağlı olarak büyüme gösterdiği görülmüştür.

2. MATERYAL VE METOD (MATERIAL and METHOD)

Bu çalışmada, altlık malzemesi olarak 25.4 mm çap ve 4 mm ölçüye sahip, yüksek korozyon direnci ve sürünme dayanımı ile havacılık/uzay endüstrisinde yüksek sıcaklık uygulamaları için tercih edilen Inconel 718 süper alaşım malzeme kullanılmıştır. Altlık malzeme üzerine metalik bağ ve seramik üst kaplamalar sırasıyla, 100 µm ve 300 µm kalınlığında üretilmiştir. Ticari NiCrAlY bileşimine sahip (AMDRY 962, Sulzer Metco, ABD) tozu metalik bağ kaplamaların üretilmesinde, (Metco 204NS, Sulzer Metco, ABD) tozu ise üst kaplamaların üretilmesinde kullanılmıştır. Çalışmalarda kullanılan kaplama verileri ve ilgili detaylar Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Çalışmalarda kullanılan kaplama verileri (Deposition data used in the study)

Kaplama proseslerinde kullanılan metalik bağ ve seramik üst kaplama tozlarına ait içerik ve toz boyutları Çizelge 1’de verilmiştir. Altlık malzemelerin üzerine metalik ve seramik içerikli kaplamaların üretilmesinde APS kaplama prosesine ait Sulzer Metco Multicoat sistemi ve F4MB plazma tabancası kullanılmıştır. Kaplama üretim parametreleri Çizelge 2’de verilmektedir. Metalik bağ kaplama kalınlığı yaklaşık $100 \pm 10 \mu\text{m}$, seramik üst kaplama kalınlığı ise yaklaşık $300 \pm 20 \mu\text{m}$ olarak üretilmiştir.

Çizelge 1. Kaplamalarda kullanılan bağ ve üst kaplama tozlarına ait içerik ve toz boyutları (Composition and particle size of bond coat and top coat feedstock powders)

NiCrAlY	- 75 + 45 μm
YSZ, $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$	- 125 + 11 μm

Çizelge 2. YSZ seramik üst ve NiCrAlY metalik bağ kaplamalara ait üretim parametreleri (Deposition parameters of YSZ ceramic top coat and NiCrAlY metallic bond coats)

Parametreler	Birimler	YSZ	NiCrAlY
Argon akış hızı	(slpm)	45	45
Hidrojen akış hızı	(slpm)	10	12
Taşıyıcı gaz hızı	(slpm)	2.0	2.6
Püskürtme aralığı	(cm)	9	12
Toz besleme hızı	(g/dak)	30	35
Güç	(kW)	40	40
Akım	(A)	630	600

Çalışmalarda kullanılan altlık malzeme, bağ ve üst kaplamalara ait ölçülen sertlik değerleri çizelge 3’de verilmiştir. Sertlik ölçümleri Micro-Duromat 400E cihazı kullanılarak 50gr/f yük altında, ortalama her bir tabakadan 10 adet ölçüm alınarak yapılmıştır.

Çizelge 3. Altlık malzeme ve kaplamaların sertlik verileri (Hardness values of substrate and the coating layers)

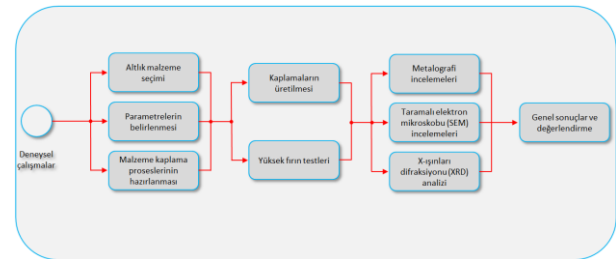
Inconel 718 altlık malzeme	300 ± 25 Hv
Metalik bağ kaplama	415 ± 20 Hv
Seramik üst kaplama	670 ± 30 Hv

Üretilen kaplama tabakalarına ait ortalama yüzey pürüzlülük değerleri (R_a) çizelge 4’de verilmiştir. Yüzey pürüzlülük ölçümleri Mitutoyo, SJ-310 cihazı kullanılarak her bir tabakadan ölçümler yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4. Ortalama yüzey pürüzlülük (R_a) değerleri (Average surface roughness (R_a) values)

	NiCrAlY	YSZ
R_a (μm)	7.5 ± 0.8	6.0 ± 0.5

APS yöntemi kullanılarak Inconel 718 süper alaşım altlık üzerine kaplanan NiCrAlY içerikli metalik bağ kaplama ve YSZ içeriğine sahip seramik üst kaplamaların üretilmesi, izotermal oksidasyon test süreçleri, çalışmanın analiz ve karakterizasyon süreçlerini gösteren iş akış şeması Şekil 2’de gösterilmektedir.



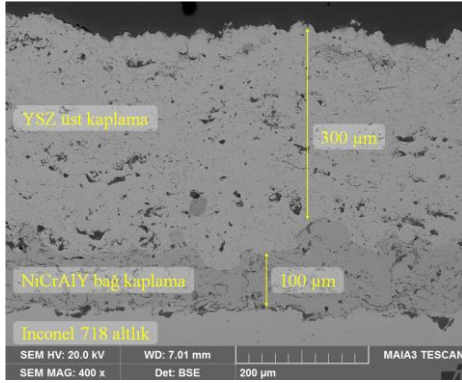
Şekil 2. Deneysel çalışmalarda izlenen iş akış şeması (The work-flow chart for the experimental studies)

İzotermal oksidasyon testleri, 1150 °C sabit sıcaklıkta 5 saat, 25 saat ve 50 saatlik süreçler boyunca Protherm marka (PLF 130/12, Türkiye) yüksek sıcaklık fırınında gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon testleri öncesi ve sonrasında kaplama numuneleri mikroyapısal karakterizasyonların gerçekleştirilmesi amacıyla metalografik numune hazırlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Alınan numuneler sırasıyla; numune hassas kesme, bakalite alma, zımparalama ve parlatma süreçlerinden geçirilmiştir. Kaplamaların mikroyapısal karakterizasyon işlemleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve elementel haritalama görüntüleri için TESCAN MAIA3-XMU (Çek Cumhuriyeti) cihazı kullanılmıştır. Kaplamaların faz analizleri için X-ışını difraktometresi (XRD) (Dmax-2200 PC, Cu K α radyasyon, Japonya) analizi uygulanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

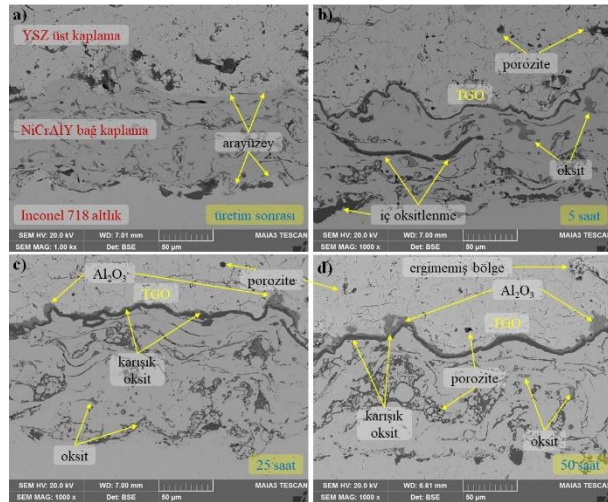
APS yöntemi ile üretilen NiCrAlY bağ içerikli ve YSZ üst seramik kaplamaların üretim sonrası SEM mikroyapı analizi kullanılarak elde edilen bağ/üst kaplama arayüzey mikroyapısı Şekil 3’de gösterilmektedir. Seramik üst kaplama yapısının tipik APS prosesinin özelliklerini

içinde barındıran oksit ve porozite içeriğine sahip olduğu görülmektedir. APS tekniği ile üretilen kaplamalardaki oksit miktarı sıcaklığa ve ortama bağlı olarak oksit ve porozite miktarları değişebilmekte ve böylece yapısal farklılıklar oluşabilmektedir. Metalik bağ kaplama ve seramik üst kaplama yapıları üniform yüzey özelliğine sahiptir. Bağ kaplama yapısı üst kaplama yapısına göre daha yoğun ve daha az porozite içeriğine sahiptir.



Şekil 3. TBC kaplama yapısına ait üretim sonrası arayüzey görüntüsü (Post-deposition as-sprayed microstructure of TBC)

APS yöntemi ile üretilen NiCrAlY bağ içerikli ve YSZ üst seramik kaplamalara ait 1150 °C sıcaklık 5, 25 ve 50 saatlik zaman süreçlerinde gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrasında elde edilen mikroyapılar Şekil 4'de gösterilmektedir.

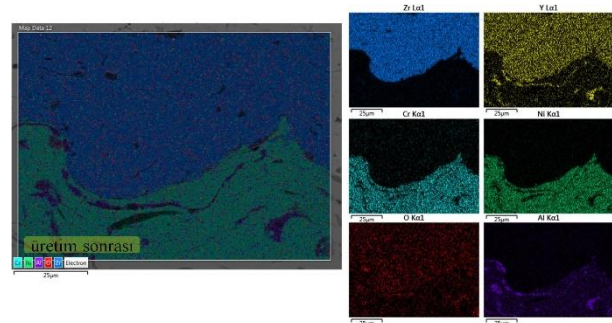


Şekil 4. TBC sistemine ait üretim ve izotermal oksidasyon sonrası SEM ara yüzey mikroyapı görüntüleri, a) Üretim sonrası, b) 5 saat, c) 25 saat ve d) 50 saat (SEM interface microstructures a) of the as-deposited sample, b) after 5h oxidation, c) after 25h oxidation, d) after 50h oxidation)

Şekil 4'de NiCrAlY bağ içerikli ve YSZ içerikli üst seramik kaplamanın yapısal farklılıkları gözlemlenmektedir. Genel itibarıyla, izotermal oksidasyon süreçleri sonucunda bağ ve üst kaplama tabakaları arasında herhangi bir ayrılmanın oluşmadığı görülmüştür. Bağ/üst kaplama ara yüzeyinde oksijenin

difüzyonu ve arayüzey elementlerinin penetrasyonu neticesinde TGO yapının oluştuğu ve artan zamana bağlı olarak büyüme gösterdiği tespit edilmiştir.

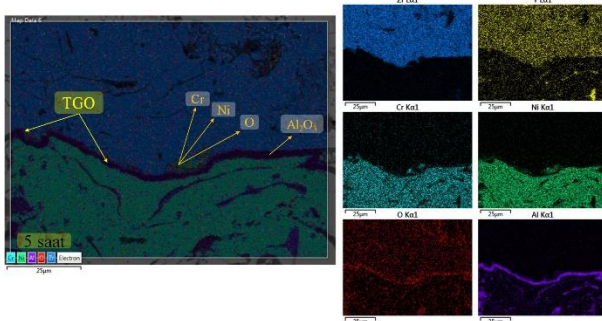
Oksidasyonun ilk süreçlerinde Al ve Cr elementlerince zengin olan TGO yapısının artan oksidasyon şiddetine bağlı olarak özellikle 50 saatlik oksidasyon süreci neticesinde arayüzeyde açık gri olarak TGO tabakasında gözükten diğer oksit yapılarının da oluşum bulduğu mikroyapılardan görülmektedir. Oksidasyon süreçleri neticesinde incelenen arayüzey mikroyapı resimlerinden oluşan porozite, TGO ve diğer karışık oksit yapıları açık bir şekilde görülebilmektedir. TGO tabakasında yer alan, kusursuz bir yapıya sahip olan Al₂O₃ (alümina) üniform-yavaş büyüyen bir tabaka olduğundan yüksek sıcaklıklarda sürekli bir alümina tabakasının oluşumu TBC sistemleri için en faydalı oksit türü olmaktadır. Çünkü Al₂O₃ yapısı düşük büyüme hızı ve termodinamik stabilitesi nedeniyle TBC sistemlerinde yüksek sıcaklıkta oksidasyona karşı koruyucu katman olarak görev yapmaktadır [20]. Oksidasyonun her oluşum aşamasında yapıda APS üretim yönteminin üretim prosesine bağlı olarak açık atmosferde gerçekleşen dahili oksitlenmelerin olduğu tespit edilmiştir. Artan zamanla birlikte oksidasyonlarda TGO kalınlığının artması alümina yapısının tükenmesiyle birlikte de karışık oksitlerin oluşmasına neden olmaktadır (Şekil 4c ve Şekil 4d). Alümina yapısı, daha yüksek stabilite, tokluk, yapışma ve oksijen penetrasyonuna karşı direnç göstermesinden dolayı arayüzeyde daha çok arzu edilen ve stabilitesini koruması istenen bir yapıdır. Buna karşın, karışık oksit oluşumları düşük tokluk, daha yüksek büyüme hızı ve gözenekli yapı gibi zayıflıklarından dolayı TBC yapılarında istenmemektedir. Çünkü bu durum ilerleyen oksidasyon süreçlerinde hasara sebebiyet vermektedir [21]. APS yöntemi ile üretilen NiCrAlY bağ içerikli ve YSZ üst seramik kaplamalara ait SEM mikroyapı fotoğrafları ve element haritalama görüntüleri Şekil 5, Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 5. TBC sistemine ait üretim sonrası alınan mikroyapısal elementel haritalama görüntüsü (The microstructural elemental mapping results of the as-sprayed TBC coating)

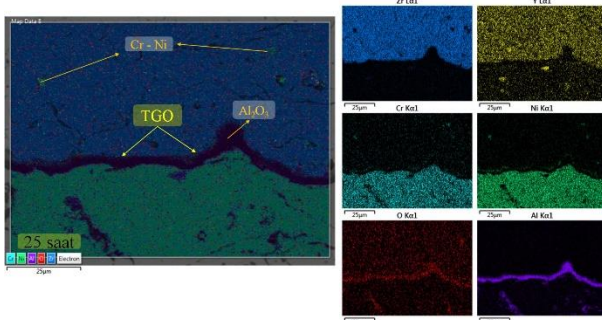
Üretim sonrasına ait üst seramik kaplama yapısındaki porozite ve oksit içerikleri mikroyapıda görülmektedir (Şekil 5). Oluşan oksit yapısı ve porozite içeriği atmosfere açık olarak uygulanan üretim tekniği

biriktirme koşullarına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda YSZ seramik üst kaplamanın oksijen geçirgenliğine sahip olmasından dolayı, bağ ve üst kaplama arayüzeyinde zamanla bir oksidasyon ürünü olan TGO tabakası meydana gelmektedir.



Şekil 6. 5 saatlik izotermal oksidasyon süreci sonrasında alınan mikroyapısal elementel haritalama görüntüsü (The microstructural elemental mapping results after 5h isothermal oxidation period)

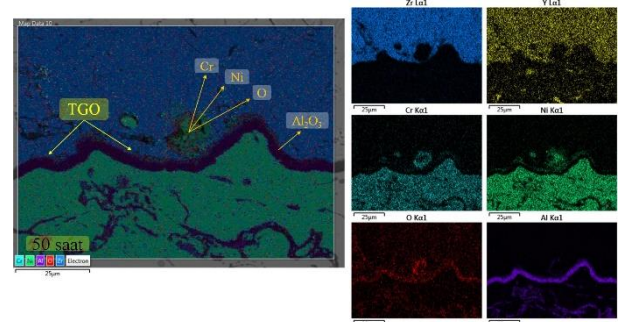
DeneySEL çalışmalarda oluşan TGO tabaka yapısı Şekil 6, Şekil 7 ve Şekil 8'de tüm kaplama arayüzeylerinde net bir şekilde gözlemlenmiştir. SEM görüntülerinde kaplamada herhangi bir ayrılma veya çatlamanın olmadığı, bağ kaplamada dahili oksitlenmenin ve TGO tabakasının homojen şekilde artış gösterdiği anlaşılmaktadır. TGO oksit tabakası üst seramik kaplamadan oksijenin nüfuziyet etkisi sonucunda oluşmaktadır. TGO tabakası, servis/çalışma süreçleri esnasında önemli bir yere sahip olmasının yanında TBC kaplamaların ömürleri konusunda da etkindir. Bu bağlamda, TGO'nun düşük kalınlığa, üniform bir morfolojiye, düşük oksijen geçirgenliğine ve bağ kaplamaya iyi yapışma özelliği gibi nitelikler tüm araştırmacılar için istenen hedeflerdir [2, 17, 22, 23].



Şekil 7. 25 saatlik izotermal oksidasyon süreci sonrasında alınan mikroyapısal elementel haritalama görüntüsü (The microstructural elemental mapping results after 25h isothermal oxidation period)

Şekil 10'da izotermal oksidasyon sürecinde artan zamana bağlı olarak TGO yapısı kalınlık artışı gösterilmektedir. Seramik üst kaplama ve bağ kaplama ara yüzeyinde oksijen miktarı artmakta ve bileşimde bulunan Al ile birleşerek ara yüzeyde Al_2O_3 tabakası meydana gelmektedir. 5, 25 ve 50 saatlik zaman süreçlerinde TBC sistemlerinde gerçekleştirilen oksidasyon testleri

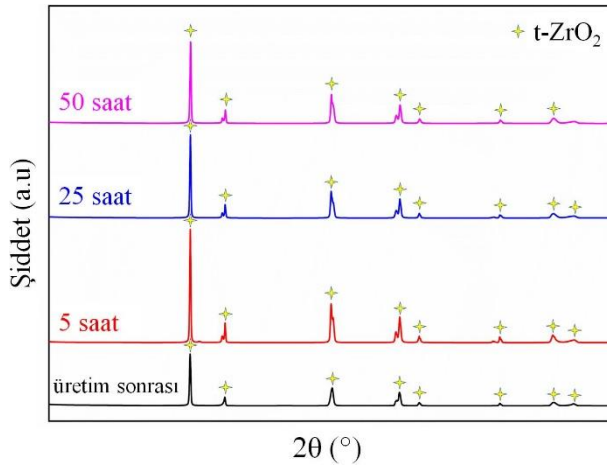
sonrasında, TGO yapısının ara yüzey boyunca uzanmakta olduğu ve genel olarak 25 saatlik sürece kadar alümina formunun büyük bir yapısal değişikliğe uğramadığı görülmüştür. Ayrıca, kaplama/altlık ve YSZ tabakaları arasında herhangi bir ayrılmanın olmadığı gerçekleştirilen mikroyapısal incelemelerden görülmektedir. 25 ve 50 saatlik oksidasyon süreçleri sonrasında TGO yapısının üniform özelliğini kısmi olarak kaybederek ara yüzeyde Al_2O_3 tabakası dışındaki diğer karışık oksit yapılarının da oluştuğu gözlemlenmiştir (Şekil 7 ve Şekil 8). TGO tabakasının homojen olarak büyüdüğü ve Şekil 8'de alınan elementel analiz görüntüsüne göre baskın olarak alüminadan oluştuğu gözlenmekte olup, alümina tabakası üzerinde oluşan az miktardaki karışık oksit yapıları gözlemlenmiştir. Al_2O_3 tabakası termo-mekanik olarak kararlılığı TBC sistemlerinin ömür limitlerini belirleyen etkin bir faktördür [12]. Al_2O_3 tabakası dışındaki oksit tabakasındaki küçük alanlarda ise Cr_2O_3 ve NiO gibi karışık oksitlerinde oluşumu gözlemlenmiştir. Bu durum da oksijen afinitesinin Al'da en yüksek olduğunu ve Al'un oksitlenmesinde Gibbs serbest enerjisinin Ni ve Cr'a oranla çok daha düşük bir biçimde gerçekleştiğini belirtmektedir [12]. Ellingham diyagramlarına göre ise; Cr'nin Ni'ye göre daha reaktif olduğu ve bu sayede oksidasyon reaksiyonu sırasında oksijen ile reaksiyona girerek arayüzeyde Cr_2O_3 tabakası oluştuğu ve oluşan bu tabakanın bir oksijen bariyeri olarak görev yaptığı bilinmektedir [24, 25]. Servis kullanım koşulları altında, TGO yapısının hızla büyümesi TBC sistemlerinin hasara uğramasına neden olmaktadır. TGO yapı oluşum büyümesiyle öncelikle hacimsel genişleme ve sonrasında basma büyüme gerilmesi oluşabilmektedir. Oluşan ısıl genişleme uyumsuzluğu ve yüksek basma kalıntı gerilmesi de TGO yapısını olumsuz etkilemektedir [26]. Oluşan tüm bu durumlar neticesinde TBC sistemlerinde arayüzeyde ayrılma, kalkma ve pullanma gibi hasar oluşum mekanizmaları meydana gelebilmektedir.



Şekil 8. 50 saatlik izotermal oksidasyon süreci sonrasında alınan mikroyapısal elementel haritalama görüntüsü (The microstructural elemental mapping results after 50h isothermal oxidation period)

İzotermal oksidasyon testleri öncesi ve sonrası kaplamalarda oluşan faz yapılarının incelenmesi için XRD analizi kullanılmıştır (Şekil 9). Seramik üst kaplamadan alınan XRD analiz sonuçlarında benzer faz yapılarının oluşum gösterdiği görülmüştür. Elde edilen

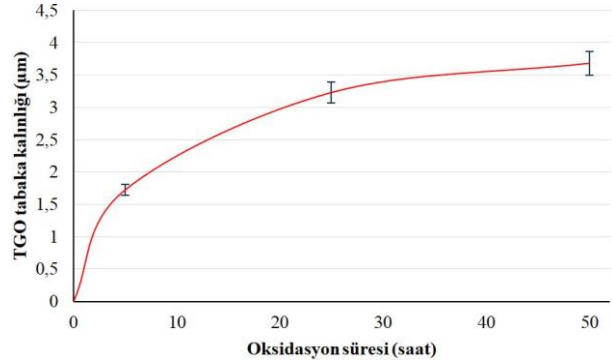
piklerden, TBC'lerde faz dönüşümü veya yeni faz oluşumu olmadığını göstermektedir. Buna bağlı olarak yapının tamamen tetragonal ZrO_2 (t- ZrO_2)'den oluştuğu anlaşılmaktadır. YSZ burada, 1150 °C'ye kadar kararlı olan yarı tetragonal bir faza sahiptir. Tespit edilen bu sonuç Shi ve arkadaşlarının yapmış oldukları APS tekniğini kullanarak üretilen kaplama sisteminde de benzer şekilde görülmüştür [27]. Karaoglanlı ve Türk farklı sıcaklıklarda ve zaman süreçlerinde izotermal oksidasyon deneylerini, soğuk gaz dinamik spray (CGDS) tekniğini kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmalarındaki TBC sisteminde YSZ üst kaplama yapısının da benzer yapıya sahip olduğunu gözlemişlerdir [12]. XRD sonuçları, seçilen oksidasyon sıcaklığı ve süresine bağlı olarak son katlarda faz dönüşümü için yeterli olmadığını göstermiştir.



Şekil 9. TBC sistemine ait üretim ve izotermal oksidasyon testleri sonrasında alınan XRD paternleri (XRD patterns of TBC system obtained after deposition and isothermal oxidation tests)

1150 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen oksidasyon testleri sonrasında bağ ve üst kaplama arayüzeyinde oluşan TGO yapısına ait zaman-kalınlık değişim grafiği Şekil 10'da verilmiştir. Özellikle 50 saatlik oksidasyon süreci sonunda alınan kalınlık ölçümlerinde standart sapmanın artış gösterdiği ve oksit tabakası büyümesi parabolik davranış göstermiştir. Üst yüzeyden oksijenin difüzyonu ile bağ kaplamada yer alan alaşım elementlerinin penetrasyonu neticesinde oluşan TGO yapısının oksidasyonun ilk sürecinde oluşan oksit yapısının kararlı sürecine göre minimum büyüme gösterdiği, artan zamanla ise diğer oksit yapılarının oluşması ve hızlı büyüme davranışları neticesinde TGO tabaka kalınlığındaki artışın yükselen düzeyde gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum literatürde gerçekleştirilen çalışmada yer alan TBC sistemindeki büyüme davranışına benzer bir biçimde, kaplama yapısının TGO büyüme davranışının parabolik ve kararlı durum büyümesine uygun olarak geliştiği görülmüştür [28]. APS yöntemi ile üretilen YSZ içeriğine sahip TBC sisteminin yaklaşık 6 µm'lik kritik bir TGO kalınlığına ait olduğunu gözlemleyen Dong ve arkadaşları, TBC'nin termal dögüsel ömrünün daha hızlı azaldığını ve hasar

modunun YSZ kaplamadaki YSZ/TGO arayüzeyindeki çatlama oluşum gösterdiğini tespit etmişlerdir [29]. Karaoglanlı ve arkadaşları, Inconel 718 altlık malzeme üzerine APS, yüksek hızlı oksit yakıt püskürtme (HVOF) ve CGDS ile üretilen CoNiCrAlY metalik bağ kaplamalardan oluşan TBC sistemlerinin izotermal oksidasyon davranışını inceleyerek TGO oksit yapısının tüm kaplama arayüzlerinde açıkça gözlemişlerdir. TGO yapısının kalınlığının zamanla arttığını tespit etmişlerdir [14]. Bu nedenle, TBC sistemlerin ömrünü iyileştirmek için TGO yapısının oluşumunu ve büyüme davranışını göstermek son derece önemlidir.



Şekil 10. İzotermal oksidasyon testleri sonrasında üst ve bağ kaplama ara yüzeyinde oluşan TGO yapısının zamana bağlı kalınlık değişim grafiği (The time dependent change of TGO thickness forming at the TC/BC interface after isothermal oxidation tests)

APS tekniği kullanılarak üretilen TBC sisteminde testler sonucunda elde edilen bulgular ışığında izotermal oksidasyon testleri sonrasında TGO gelişimi ve büyüme davranışlarının zaman süreçlerine bağlı olarak artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Oksijenin üst kaplamadan penetre olmasıyla arayüzeyde metalik bağ kaplama elementlerini termodinamik afinitelerine göre oksitlemesi arayüzeyde TGO tabakasını oluşturmaktadır. TBC sistemlerinde hasarların büyük bölümü TGO tabakasındaki oksitlerin hacimsel büyümeleri ve arayüzeyde oluşan termal genleşme uyumsuzluğundan meydana gelmektedir. TGO tabakasının büyümesine sebebiyet veren bağ kaplamanın oksidasyonu TBC sistemlerinin hasara uğramasındaki temel unsurlardan birisidir. Arayüzeydeki oksit oluşum ve büyümesini en aza indirmede Cr ve Al elementlerinin tercihen oksitlenmesi ve kararlı durumlarını koruması istenmektedir. TGO yapısının içeriğini oluşturan Al_2O_3 ve Cr_2O_3 oksit yapılarının kararlılıklarını kaybetmesi ve spinel gibi diğer oksit yapılarının oluşmasıyla birlikte TGO yapısındaki büyüme hızı artış göstermektedir [30-32]. Bunun neticesinde alüminyum içeriğinin tükenmesi karışık oksitleri meydana getirir. Büyüyen TGO tabakası sonucuna büyük bir hacimsel değişiklik eşlik eder. Bu hacimsel büyüme bağ/üst kaplamalara etki eden gerilmelere de neden olabilir. Ve sonuç olarak bağ/üst kaplama arayüzeyinden ayrılma, kopma gibi hasarlar vuku bulabilmektedir. Bu durum kaplama sisteminin

ömrünü etkileyen ve belirleyen kritik bir faktördür [13, 22, 33].

6. SONUÇ (CONCLUSION)

TBC sistemlerinin modern gaz türbin motorlarındaki servis kullanım koşullarına uygun şekilde bu çalışmada süper alaşım altlık malzeme üzerine metalik NiCrAlY bağ ve YSZ seramik üst kaplamalar uygulanarak yüksek sıcaklık izotermal oksidasyon testlerine farklı zaman süreçlerinde tabi tutulmuştur. Oksidasyon testleri neticesinde TBC sistemi yapısında oluşan mikroyapısal ve faz özelliklerinin değişimleri incelenmiştir. Çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar maddeler halinde aşağıda yer almaktadır.

- APS tekniği kullanılarak NiCrAlY içerikli metalik bağ kaplama ve YSZ seramik üst kaplamaların üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.
- Yüksek sıcaklık oksidasyon işlemleri sonucunda, bağ kaplamadan yüzeye difüze olan Al, Ni ve Cr elementlerinin YSZ kaplama tabakasından penetre olan oksijen molekülleriyle birlikte üst kaplama ile bağ kaplama arayüzeyinde TGO tabakasını meydana getirdiği gözlemlenmiştir.
- Artan oksidasyon sürecine bağlı olarak bağ/üst kaplama arayüzeyinde oluşan TGO yapısının büyüme gösterdiği ve kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir.
- TGO yapısının oksidasyonun ilk süreçlerinde uniform yapıda olduğu ancak 25 saatlik oksidasyon süreci ve sonrasında TGO'nun ana yapısını oluşturan Al_2O_3 dışındaki karışık oksit yapılarının da ara yüzeyde oluştuğu görülmüştür.
- Oksidasyon süreçleri neticesinde TBC sisteminin kaplama arayüzeylerinde ya da diğer bölgelerinde herhangi bir ayrılma, kalkma ya da pullanma vb. hasar oluşumu meydana gelmemiştir.
- Üst kaplama yüzeyinden oksijenin difüzyonu ile ilgili olarak YSZ yapısında oluşturabileceği değişimin incelenmesi için gerçekleştirilen XRD analizleri neticesinde tüm oksidasyon süreçlerinde YSZ üst kaplama yapısında oluşan farklı bir faz yapısı gözlemlenmemiş ve t-ZrO₂'den oluştuğu görülmüştür.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan eder.

YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

Derviş ÖZKAN: Deneyleri yapmış, deney sonuçlarını analiz etmiş ve makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Sahith M.S., Giridhara G., Kumar R.S., "Development and analysis of thermal barrier coatings on gas turbine blades – A Review", *Materials Today:Proceedings*, 5(1,3): 2746-2751, (2018).
- [2] Izadinia M., Soltani R., Sohi M.H., "Effect of segmented cracks on TGO growth and life of thick thermal barrier coating under isothermal oxidation conditions", *Ceramics International*, 46(6): 7475-7481, (2020).
- [3] Pature N.P., Gell M., Jordan E.H., "Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications", *Science*, 296(5566): 280-284, (2002).
- [4] Goswami B., Ray A.K., Sahay S., "Thermal barrier coating system for gas turbine application-a review", *High Temperature materials and processes*, 23(2): 73-92, (2004).
- [5] Xu H., Guo H., Gong S., "Thermal barrier coatings in Developments in High Temperature Corrosion and Protection of Materials", *Woodhead Publishing in Materials*, Cambridge, 476-491, (2008).
- [6] Akgün M., Demir H., "Optimization and finite element modelling of tool wear in milling of Inconel 625 superalloy", *Politeknik Dergisi*, 24(2): 391-400, (2021).
- [7] Coakley J., Whittaker M.T., Kolisnychenko S., "Ni-Based Superalloys", *Trans Tech Publications*, Switzerland, (2020).
- [8] Karaoglanli A.C., Ogawa K., Turk A., Ozdemir İ., "Thermal shock and cycling behavior of thermal barrier coatings (TBCs) used in gas turbines", *Progress in gas turbine performance*, 237-260, (2013).
- [9] Ozkan D., and Karaoglanli A.C., "High Entropy Alloys: production, properites and utilization areas", *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 8(1): 164-181, (2021).
- [10] Liu D., Rinaldi C., Flewitt P.E.J., "Effect of substrate curvature on the evolution of microstructure and residual stresses in EBPVD-TBC", *Journal of the European Ceramic Society*, 35(9): 2563-2575, (2015).
- [11] Kilic M., Ozkan D., Gok M.S., Karaoglanli A.C., "Room- and High-Temperature Wear Resistance of MCrAlY Coatings Deposited by Detonation Gun (D-Gun) and Supersonic Plasma Spraying (SSPS) Techniques", *Coatings*, 10(11): 1107, (2020).
- [12] Karaoglanli A.C., and Turk A., "Isothermal oxidation behavior and kinetics of thermal barrier coatings produced by cold gas dynamic spray technique", *Surface and Coatings Technology*, 318: 72-81, (2017).
- [13] Thakare J.G., Pandey C., Mahapatra M.M., Mulik R.S., "Thermal barrier coatings—a state of the art review", *Metals and Materials International*, 1-22, (2020).

- [14] Karaoglanli A.C., Grund T., Turk A., Lampke T., "A comparative study of oxidation kinetics and thermal cyclic performance of thermal barrier coatings (TBCs)", *Surface and Coatings Technology*, 371: 47-67, (2019).
- [15] Clarke D., Levi C., "Materials design for the next generation thermal barrier coatings", *Annual Review of Materials Research*, 33(1): 383-417, (2003).
- [16] Ozgurluk Y., Doleker K.M., Ozkan, D., Ahlatci H., Karaoglanli, A.C., "Cyclic hot corrosion failure behaviors of EB-PVD TBC systems in the presence of sulfate and vanadate molten salts", *Coatings*, 9(3), 166, (2019).
- [17] Torkashvand K., Poursaeidi E., Mohammadi M., "Effect of TGO thickness on the thermal barrier coatings life under thermal shock and thermal cycle loading", *Ceramics International*, 44(8): 9283-9293, (2018).
- [18] Ahrens M., Vaßen R., Stöver D., "Stress distributions in plasma-sprayed thermal barrier coatings as a function of interface roughness and oxide scale thickness", *Surface and Coatings Technology*, 161(1): 26-35, (2002).
- [19] Karaoglanli A.C., "Effects of plastic deformation on isothermal oxidation behavior of CoNiCrAlY coatings", *Science of Advanced Materials*, 7(1): 173-177, (2015).
- [20] Shi P., Wang W., Wan S., Gao Q., Sun H., Feng X., Yi G., Xie E., Wang Q., "Tribological performance and high temperature oxidation behaviour of thermal sprayed Ni- and NiCrAlY-based composite coatings", *Surface and Coatings Technology*, 405, 126615, (2021).
- [21] Parlakyigit A.S., Ozkan, D., Oge M., Ozgurluk Y., Doleker K.M., Gulmez T., Karaoglanli, A.C., "Formation and growth behavior of TGO layer in TBCs with HVOF sprayed NiCr bond coat", *Emerging Materials Research*, 9(2), 451-459, (2020).
- [22] Takahashi R.J., Assis J.M.K., Neto F.P., Reis D.A.P., "Heat treatment for TGO growth on NiCrAlY for TBC application", *Materials Research Express*, 6(12): 126442, (2020).
- [23] Khakzadian J., Hosseini S.H., Zangeneh M.K., "Effect of substrate temperature on the oxidation behaviour of NiCrAlY Coating", *Surface Engineering*, 37(1): 129-136, (2021).
- [24] Doleker K., Ozgurluk Y., Parlakyigit A.S., Ozkan D., Gulmez T., Karaoglanli A.C., "Oxidation behavior of NiCr/YSZ thermal barrier coatings (TBCs)", *Open Chemistry*, 16(1), 876-881, (2018).
- [25] Gaskell D.R., Laughlin D.E., "Introduction to the Thermodynamics of Materials", *CRC press*, 694, (2017).
- [26] Doleker K.M., Ozgurluk Y., Ozkan D., Nihal M., Karaoglanli A.C., "Comparison of microstructures and oxidation behaviors of yttria and magnesia stabilized zirconia thermal barrier coatings (TBC)", *Materials and Technology*, 52, 315-322, (2018).
- [27] Shi J., Zhang T., Sun B., Wang B., Zhang X., Song L., "Isothermal oxidation and TGO growth behavior of NiCoCrAlY-YSZ thermal barrier coatings on a Ni-based superalloy", *Journal of Alloys and Compounds*, 844, 156093, (2020).
- [28] Puetz P., Huang X., Yang Q., Tang Z., "Transient oxide formation on APS NiCrAlY after oxidation heat treatment", *Journal of thermal spray technology*, 20(3): 621-629, (2011).
- [29] Dong H., Yang G.J., Li C.X., Luo, X.T., Li, C.J., "Effect of TGO thickness on thermal cyclic lifetime and failure mode of plasma-sprayed TBCs", *Journal of the American Ceramic Society*, 97(4): 1226-1232, (2014).
- [30] Das S.M., Singh M.P., Chattopadhyay K., "Effect of Cr addition on the evolution of protective alumina scales and the oxidation properties of a Ta stabilized γ' -strengthened Co-Ni-Al-Mo-Ta-Ti alloy", *Corrosion Science*, 172: 108683, (2020).
- [31] Mahalingam S., Mohd Y.S., Manap A., Afandi N.M., Zainuddin R.A., Kadir N.F., "Crack propagation and effect of mixed oxides on TGO growth in thick La-Gd-YSZ thermal barrier Coating", *Coatings*, 9(11), 719, (2019).
- [32] Cen L., Qin W.Y., Yu Q.M., "On the role of TGO growth in the interface undulation in MCrAlY coating system upon thermal cycling", *Ceramics International*, 45(17, Part B): 22802-22812, (2019).
- [33] Hongyu Q., Xiaoguang Y., Yamei W., "Interfacial fracture toughness of APS bond coat/substrate under high temperature", *International journal of fracture*, 157(1-2): 71-80, (2009).