

Seramik Esaslı Plazma Sprey Kaplamaların Oksidasyon Davranışlarının İncelenmesi

Abdullah Cahit KARAOĞLANLI¹, Ahmet TÜRK², İsmail ÖZDEMİR³

¹Bartın Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Bartın, Türkiye.

²Sakarya Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya, Türkiye.

³İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye.

e-posta: karaoglanli@bartin.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.10.2012; Kabul Tarihi: 11.11.2013

Özet

Termal bariyer kaplamalar (TBC), gaz türbin motorlarındaki türbin bıçak ve kanatçıkları gibi parçaları yüksek sıcaklık etkisiyle oluşan oksidasyon ve korozyon hasarlarından korumak ve türbinlerde yüksek performans ve verimlilik sağlanması amacıyla havacılık endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Genel olarak bir TBC sistemi; süperalaşım altlık malzeme üzerine üretilen MCrAlY içerikli metalik bir bağ kaplama ve bu kaplamanın üzerine uygulanan seramik bir üst kaplama yapısından meydana gelmektedir. Bu sistemde, seramik esaslı üst kaplama sıcaklık yalıtımı sağlanması görevi görürken, metalik bağ kaplama ise seramik üst kaplamanın yapışmasının sağlanmasının yanında altlık malzemeyi de yüksek sıcaklık koşullarında oksidasyon ve korozyon gibi hasarlara karşı korumaktadır. Bu çalışmada, gaz türbin motorlarında servis esnasında gerçekleşen oksidasyon şartlarının görülebilmesi amacıyla Atmosferik Plazma Sprey (APS) tekniği kullanılarak CoNiCrAlY içerikli bir metalik bağ ve itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) içerikli seramik bir üst kaplama yapısı süper alaşım altlık malzeme üzerine üretilerek bir TBC sistemi oluşturulmuştur. Üretilen TBC yapısının, 1000 °C'de farklı zaman sürelerinde oksidasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon sonrası TBC'lerdeki mikroyapısal değişim, taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Oksidasyon testleri sonrasında bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde meydana gelen ve ısıl olarak büyüyen bir oksit (TGO) tabakasının oluştuğu görülmüştür. Artan oksidasyon süresi sonrasında oluşan oksit tabakasının kalınlığı artış göstermiştir.

Anahtar kelimeler

“Termal bariyer kaplama (TBC)”;
“Oksidasyon”; “YSZ”;
“CoNiCrAlY”; “Plazma sprej kaplama”;
“Mikroyapı”

Investigation of Oxidation Behavior of Plasma Sprayed Ceramic Based Coatings

Abstract

Thermal barrier coatings (TBCs) are widely used in aviation industry in order to protect components such as turbine blades and vanes in gas turbine engines from oxidation and corrosion failures occurring by the effect of high temperature and to provide high performance and efficiency in turbines. A TBC system is generally consist of a MCrAlY based metallic bond coat deposited on superalloy substrate and a ceramic topcoat deposited on this bond coat. In this system, the metallic bond coat both provides adhesion of ceramic topcoat on the substrate and protects the substrate material from oxidation and corrosion failures, while the ceramic topcoat provides thermal insulation. In this study, in order to simulate service conditions of gas turbines, CoNiCrAlY based metallic bond coat and yttria stabilized zirconia (YSZ) topcoat structure were deposited on superalloy substrate by atmospheric plasma spray (APS) technique, and a TBC system was generated. Oxidation tests of the TBC structure were conducted for different time periods at 1000 °C. Microstructural change in TBCs after oxidation were examined using scanning electron microscope (SEM). Thermal grown oxide (TGO) layer formed at bond coat/topcoat interface after oxidation tests. It was seen that an oxide (TGO) layer, which occurs at bond and top coat interface and grows thermally up, forms after oxidation test. The thickness of oxide layer increased with the increasing oxidation time.

Key Words

“Thermal barrier coating (TBC)”;
“Oxidation”; “YSZ”;
“CoNiCrAlY”; “Plasma spray coatings”;
“Microstructure”

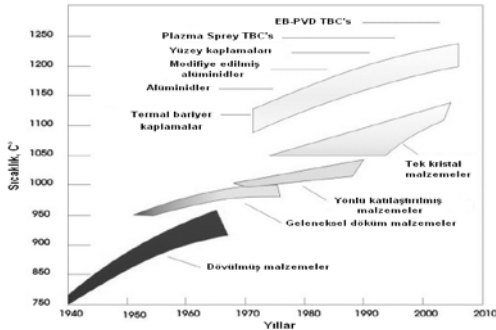
© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Gaz türbin motorları, yanma ürünlerini kinetik enerjiye dönüştürerek itme gücü sağlanması amacıyla havacılık endüstrisinde bir güç üretim tesisi olarak kullanılmaktadırlar (Mobarra et

al.2006, Nijdam et al.2006, Li et al.2010). Modern gaz türbin motorlarının gelişim sürecinde göz önüne alınan temel nokta yüksek verimlilik ve performans artışıdır. Gaz türbin motorlarındaki güç ve verimlilik artışı ancak türbin giriş sıcaklıklarının

yükseltmesiyle sağlanabilir(Li et al.2010, Xie et al.2003). Bu nedenle, gaz türbinlerinde yüksek sıcaklıklarda kullanılan ve agresif çevre şartlarına maruz kalan malzemelerin mükemmel mekanik dayanım ve yüksek korozyon direncine sahip olması gerekmektedir (Nijdam et al.2006). Maruz kalınan yüksek sıcaklıklar süper alaşım türbin bıçaklarının ergime noktasına çok yakın ya da daha üzerinde olmaktadır. Bu sebeple süper alaşım altlıkları hasardan koruyabilmek için, iç soğutma kanalları gibi soğutma metotları ya da süper alaşım türbin bıçaklarının sıcaklıklarının azaltılmasında termal bariyer kaplamalar (TBC) kullanılmaktadır (Li et al.2010). TBC'lerin gaz türbinlerinde kullanılmasıyla yüksek türbin giriş sıcaklıkları elde edilmekte ve bunun sonucunda da türbin verimliliklerinin artırılması sağlanmaktadır(Yuan et al.2008). TBC'ler uygulama alanı olarak güç santralleri, gelişmiş turbo motorların yanma odası, türbin pale ve kanatçıkları gibi birçok uygulamada kullanım alanı bulmaktadır (Schloesser et al.2011, Lampke et al.2011, Arai and Suidzu 2011, Takahashi et al.2011, Li et al.2012, Karaoglanli et al.2011) Şekil 1.1'de yıllara göre gaz türbin sıcaklık değişimlerine bağlı olarak kullanılan alaşım malzemelerinin gelişimindeki mevcut durum gösterilmektedir.



Şekil 1. Yıllara göre gaz türbin sıcaklık değişimlerine bağlı olarak kullanılan malzemeler Hetmanczyk et al.2007)

TBC'ler tipik olarak; süper alaşım bir altlık malzemesinden, %6-8 oranında Y_2O_3 ile kısmi olarak stabilize edilmiş, sıcaklık yalıtımı sağlayan itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) içerikli seramik bir üst kaplamadan, türbin motorlarının sıcak bölgelerinde yüksek performansı sebebiyle kullanılan MCrAlY (M=Ni,Co veya ikiside) içerikli seramik üst kaplamanın metalik altlığa yapışmasını sağlayan ve altlığı oksidasyon gibi hasarlara karşı

koruyan metalik bağ kaplamadan ve servis koşullarında bağ kaplamanın oksitlenmesi sonucu oluşan termal olarak büyüyen oksit bir tabakadan (TGO)'dan meydana gelmektedir (Xie et al.2003, Yuan et al.2008, Dalkılıç 2007).

TBC sistemlerinde gelişim ve performans özellikleri, üretimlerinde kullanılan yöntemlerle yakından ilgilidir. Plazma sprej (PS) ve elektron-ışını fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) seramik üst tabakanın üretiminde kullanılan yaygın kaplama yöntemleridir. Bu yöntemlerden PS yönteminin üretiminde mikro yapıda ortaya çıkan karakteristik özellikler TBC kaplamaların performansı üzerinde etkilidir. Bilindiği üzere, PS yöntemiyle üretilen kaplamaların mikro yapısında splatların varlığı ile birlikte lameller arası gözenekler, çatlaklar ve boşluklar bulunmaktadır. Bu nedenle, TBC kaplamaların ömrü ve mekanik özellikleri bağ ve seramik üst tabakasının mikro yapısı ile yakından ilişkilidir (Vaßen et al.2009, Evans et al.2001, Scrivani et al.2008, Sridharana et al.2005).

TBC sistemleri birçok sebepten dolayı hasara uğrayabilmekte ancak oluşan hasarlar genellikle bu hasar mekanizmalarının bir veya birkaçının kombinasyonları sonucu meydana gelmektedir. TBC'lerin ömürlerini sınırlayan başlıca hasar mekanizmaları; termo-mekanik hasarlar, kimyasal hasarlar, erozyon hasarları, bağ kaplamanın oksitlenmesi, üst kaplamanın sinterlenmesi, sıcak korozyon etkisi, CMAS ($CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$) atağı ve diğer birçok hasar türünden etkilenmektedir. TBC'ler de görülen hasar mekanizmalarının en baskın olanı TGO'ya bağlı olan oluşumlardan kaynaklanmaktadır. Bu mekanizmalar yüksek sıcaklık sonucunda üst tabakada oluşan mekanik özellik değişimleri, ısıl genleşme uyumsuzlukları, ısıl iletim katsayısı değişiklikleri ve motorun içindeki kimyasal etkileşimler ile birleşerek TBC'leri daha hızlı bir şekilde hasara uğratmaktadır (Verbeek 1992, Aygun 2008, Liu 2004, Evans et al.2006, Wellman and Nicholls 2008).

Bu çalışmada, Nikel bazlı bir süper alaşım olan Inconel 718 altlık malzeme üzerine, APS yöntemi ile metalik bir bağ kaplama ve seramik üst tabaka üretilerek TBC'ler elde edilmiştir. APS yöntemiyle

üretilen YSZ ($ZrO_2+Y_2O_3$) içeriğe sahip TBC'lerin farklı sıcaklık ve zaman süreçlerinde oksidasyon işlemlerine tabi tutularak oluşan TGO yapısı ve büyüme davranışları incelenmiştir. Oksidasyon çalışmaları sonrasında TGO büyüme davranışları incelenerek ve mikro yapısal karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Materyal ve Metot

Deneysel çalışmalarda, 25.4 mm çapındaki, 5mm kalınlığında disk şeklinde Ni esaslı bir süper alaşım olan Inconel 718 altlık malzeme kullanılmıştır. Inconel 718 malzemeye ait üreticinin vermiş olduğu nominal kimyasal bileşimleri % atom cinsinden Tablo 1'de gösterilmektedir.

Tablo 1. Inconel 718 altlık malzemenin kimyasal analiz bileşimi (%at)

Elementler, % Kimyasal Bileşim							
Ni	Cr	Nb	Mo	Ti	Al	Co	Si
53.55	18.0	5.31	3.03	0.96	0.56	0.27	0.09
Cu	Mn	C	Ta	P	B	S	Fe
0.06	0.06	0.03	0.01	0.007	0.004	0.001	Balans

Kaplamaların üretilmesinde kullanılan tozlar ise, bağ kaplamaların üretilmesinde CoNiCrAlY (Sulzer-Metco USA, Amdry 9951, 5-37 μ m) ve üst kaplamaların üretilmesinde kullanılan $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ (GTV Germany, 45+20 μ m) içerikli toz malzemelerden oluşturmaktadır. TBC'lerin üretilmesinde kullanılan bağ ve üst kaplamaların kalınlıkları sırasıyla 100 μ m ve 300 μ m'den oluşmaktadır. Bağ ve üst kaplamaların üretilmesinde GTV marka ve F6 tabancaya sahip APS sistemi kullanılmıştır. TBC'lerin oksidasyon çalışmalarının gerçekleştirilmesinde Protherm marka yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır. Kaplamaların üretilmesinde kullanılan tüm sprej parametreleri Tablo 2'de gösterilmektedir.

Kaplamalara ait karakterizasyon işlemleri; LEO 440 markalarında taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2. Bağ ve üst kaplama üretiminde kullanılan proses parametreleri

APS-Bağ kaplama			
Ark akımı	Elektriksel güç	Argon akış oranı	Hidrojen akış oranı
600 A	40 kW	65 slpm	14 slpm
Toz besleme	Kaplama mesafesi		
30 g/min	140 mm		
APS-Üst kaplama			
Ark akımı	Ark voltajı	Elektriksel güç	Argon akış
630 A	65 V	40 kW	44 slpm
Hidrojen akış oranı	Toz besleme oranı	Kaplama mesafesi	
13 slpm	25 g/min	90 mm	

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. TBC'lerin mikroyapısal karakterizasyonu

Bağ ve üst kaplamaları APS tekniğiyle üretilen TBC'lere ait kaplama ara yüzey SEM görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir. APS tekniğiyle üretilen TBC yapısı, şekilden de görüldüğü üzere proses üretim koşullarından kaynaklanan yüksek porozite içeriğine sahip olup, çatlak ve benzeri birçok hatalı oluşum yapısını da içerisinde barındırmaktadır.

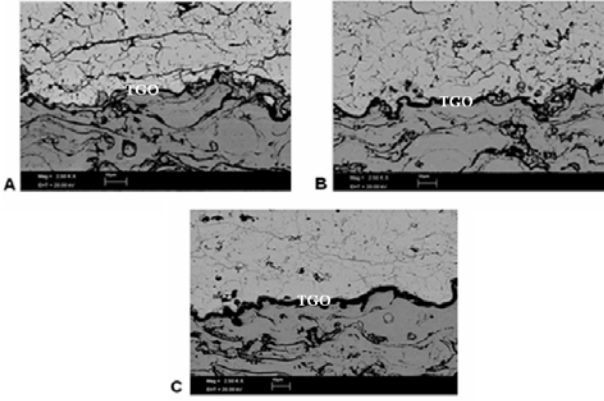


Şekil 2. APS tekniğiyle üretilen TBC'ye ait ara yüzey mikroyapısı

APS kaplamalar yukarıda da belirtildiği üzere, kaplama üretim prosesinden kaynaklanan gözle görülebilir birçok çatlak ve benzeri hatalı yapıyı içinde barındırmanın yanında, kaplama üretim prosesinden kaynaklanan oksit içeriğine de sahip olmaktadır.

3.1. TBC'lerin oksidasyon davranışları

APS tekniğiyle üretilen CoNiCrAlY bağ ve YSZ üst kaplamalara ait 1000 °C sıcaklık ve 8, 24 ve 50 saat olarak gerçekleştirilen oksidasyon sonrası yapılan mikroyapısal incelemeler Şekil 2'de gösterilmektedir. APS tekniğiyle üretilen TBC yapıları, plazma sprej kaplamaların tipik karakteristik özelliği olan lameler yapıdadır. TGO oksit tabakası üst seramik kaplamadan oksijenin penetrasyonu sonucu bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde oluşmaktadır. TGO oksit yapısı tüm kaplama arayüzeylerinde net bir şekilde gözlenmiştir.



Şekil 3. APS CoNiCrAlY bağ ve APS YSZ üst kaplamaya sahip TBC numunelerine ait 1000 °C sıcaklıktaki oksidasyon sonrası SEM mikroyapıları: a. 8 saat, b. 24 saat ve c. 50 saat

4. Sonuçlar

Gerçekleştirilen çalışmada, plazma sprej tekniği kullanılarak bağ ve üst kaplamaya sahip TBC sistemi başarılı bir şekilde üretilmiştir. APS tekniği kullanılarak üretilen TBC'lerin 1100 °C sıcaklıkta 8,24 ve 50 saatlik oksidasyon testleri sonrasındaki mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Üretim sonrası APS bağ ve üst kaplamaların, kaplama üretim prosesinden kaynaklanan birçok çatlak yapısını ve oksit içeriğine de sahip olduğu görülmüştür. Oksidasyon sonrasında TGO oksit tabakasının, üst seramik kaplamadan oksijenin penetrasyonu sonucu bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde oluştuğu saptanmıştır. Artan oksidasyon şiddetine bağlı olarak oluşan TGO tabakasının kalınlığının artış gösterdiği belirlenmiştir. TBC'ler konusundaki gelecek çalışmalar daha uzun oksidasyon süreçlerinde TBC'lerin hem

mikroyapısal hem de mekaniksel özelliklerinin değişimlerini kapsayacaktır.

Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde emeği geçen kaplamaların üretilmesinde vermiş oldukları destekten ötürü Chemnitz Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilim Enstitüsü çalışanlarına, karakterizasyon işlemlerinde vermiş oldukları destekten ötürü Sakarya Üniversitesi Termal Sprej Kaplama ve Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına teşekkürü borç biliriz.

Kaynaklar

- Arai M., Suidzu T., Development of porous ceramic coating for high-efficiency cooling system, International Thermal Spray Conference, ITSC 2011, DVS, Hamburg, 960-965, September 27-29, 2011.
- Aygun A., Novel Thermal Barrier Coatings(TBCs) that are resistant to high temperature attack by CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) glassy deposits, PhD thesis, The Ohio State University, 1-176, 2008.
- Dalkılıç, S., Bir Termal Bariyer Kaplama Sisteminin Yorulma Davranışının İncelenmesi, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mart 2007.
- Evans A.G., Fleck N.A., Faulhaber S., Vermaak N., Maloney M., Daroli R., Scaling laws governing the erosion and impact resistance of thermal barrier coatings, Wear, 260, 886-894, 2006.
- Evans A.G., Mumma D.R., Hutchinson J.W., Meier G.H., Pettit F.S., Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, Progress in Materials Science, 46 (5), 505-553, 2001.
- Hetmanczyk M., Swadzba L., Mendala B., Advanced materials and protective coatings in aero-engines application, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 24, 372-381, 2007.
- Karaođlanlı A.C., Lampke, T., Grund T., Ak Azem F., Ozdemir I., Turk A., Ustel F., Study of oxidation behavior of TBCs with APS and HVOF CoNiCrAlY bond coatings, International Thermal Spray Conference, ITSC 2011, DVS, Hamburg, 943-947, September 27-29, 2011.
- Lı Y., Lı C.J., Zhang Q., Xing K., Yang G.J., Effect of

- surface morphology of MCrAlY bond coats on isothermal oxidation behavior, International Thermal Spray Conference, ITSC 2010, DVS-ASM, Raffles City, Singapore, 491-497, 2010.
- Liu J., Master of Science Thesis, Effects of bond coat surface preparation on thermal cycling lifetime and failure characteristic of thermal barrier coatings, Department of Mechanical, Materials, and Aerospace Engineering, University of Central Florida, Summer Term, 1-128, 2004.
- Lampke T., El-Mahallawy N., Grund T., El-Araby I., Karaođlanlı A.C., Effect of bond coat material and heat treatment on adhesion strength and characteristics of Thermal Barrier Coating system with CGDS, HVOF and APS techniques, International Thermal Spray Conference, ITSC 2011, DVS, Hamburg, 956-959, Germany, September 27-29, 2011.
- Li C.J., Li Y., Yang G.J., Li C.X., A novel plasma-sprayed durable thermal barrier coating with the well-bonded YSZ interlayer between porous YSZ and bond coat, Journal of Thermal Spray Technology Volume 21 (3-4), 383-390, 2012.
- Mobarra R., Jafari a.h., Karaminezhad m., Hot corrosion behavior of MCrAlY coatings on In 738LC, Surface and Coatings Technology, 201, 2202-2207, 2006.
- Nijdam T.J., Sloof W.G., Combined pre-annealing and pre-oxidation treatment for the processing of thermal barrier coatings on NiCoCrAlY coatings, Surface and Coatings Technology, 201, 3894-3900, 2006.
- Schloesser J., Bäker M., Rosler J., Thermal barrier coatings for rocket engines, International Thermal Spray Conference, ITSC 2011, DVS, Hamburg, September 27-29, 952-955, Germany, 2011.
- Scrivani A., Rizzi G., Berndt C.C., Enhanced thick thermal barrier coatings that exhibit varying porosity, Materials Science and Engineering A-structural materials properties microstructure and processing, 476 (1-2), 1-7, 2008.
- Sridharana S., Xie L., Jordan E. H., Gella M., Murphy K.S., Damage evolution in an electron beam physical vapor deposited thermal barrier coating as a function of cycle temperature and time, Materials Science and Engineering A, 393 (1-2), 51-62, 2005.
- Takahashi S., Hirano N., Kojima Y., Harada Y., Kawasaki A., Ono F., Thermal shock resistance of plasma-sprayed Thermal Barrier Coatings, International Thermal Spray Conference, ITSC 2011, DVS, Hamburg, 1025-1029, September 27-29, 2011.
- Yuan F.H., Chen Z.X., Huang Z.W., Wang Z.G., Zhu S.J., Oxidation behavior of thermal barrier coatings with HVOF and detonation sprayed NiCrAlY bond coats, Corrosion Science, 50, 1608-1617, 2008.
- Vaßen R., Giesen S., Stover D., Lifetime of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Comparison of Numerical and Experimental Results, Journal of Thermal Spray Technology Volume 18(5-6), 835-845, 2009.
- Verbeek A.T.J., PhD Thesis, Plasma sprayed thermal barrier coatings: Production, characterization and testing, Technische Universiteit Eindhoven, 1-254, 15 September, 1992.
- Wellman R.G., Nicholls J.R., Erosion, corrosion and erosion-corrosion of EB PVD thermal barrier coatings, Tribology International, 41 (7), 657-662, 2008.
- Xie D., Xiong Y., Wang F., Effect of an enamel coating on the oxidation and hot corrosion behavior of an HVOF sprayed CoNiCrAlY coatings, Oxidation of Metals, 59, 503-516, 2003.