



## Atmosferik Plazma Sprey (APS) Yöntemi ile Üretilmiş MCrAlY ve YSZ İçerikli Termal Bariyer Kaplama (TBC) Sisteminin 750°C Sıcaklıktaki Oksidasyon ve Sıcak Korozyon Davranışlarının İncelenmesi

### Investigation of the Oxidation and Hot Corrosion Behavior of a MCrAlY and YSZ containing Thermal Barrier Coating (TBC) System Produced by the Atmospheric Plasma Spray (APS) Method at 750°C

Derviş Özkan<sup>1</sup> , Garip Erdoğan<sup>2</sup> , Gülfem Binal<sup>3</sup> , Yasin Özgürlük<sup>4</sup> , Abdullah Cahit Karaoğlanlı<sup>3</sup> 

<sup>1</sup>Bartın Üniversitesi, Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 74110 Bartın, TÜRKİYE

<sup>2</sup>Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 54052 Sakarya, TÜRKİYE

<sup>3</sup>Bartın Üniversitesi, Mühendislik, Mimarlık ve Tasarım Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 74110 Bartın, TÜRKİYE

<sup>4</sup>Bartın Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü, Optisyenlik Programı, 74100 Bartın, TÜRKİYE

Başvuru/Received: 11/01/2023

Kabul / Accepted: 09/02/2023

Çevrimiçi Basım / Published Online: 30/06/2023

Son Versiyon/Final Version: 30/06/2023

#### Öz

Bu çalışmada, Inconel 718 Ni-esaslı süper alaşım altlık malzeme üzerine MCrAlY içeriğine sahip metalik bağ ve itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) seramik üst kaplamalar atmosferik plazma sprej (APS) kaplama yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretilen TBC sistemi oksidasyon ve sıcak korozyon koşulları altında test edilerek, mikroyapısal özellikleri ve oluşan değişimleri incelenmiştir. İzotermal oksidasyon testleri 750°C'de 5, 25, 50 ve 75 saatlik zaman süreçlerinde gerçekleştirilmiştir. Sıcak korozyon testleri 750°C'de 1, 3 ve 5 saatlik zaman süreçlerinde %45 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve %55 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oranlarındaki karışımlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TBC sisteminin izotermal oksidasyon ve sıcak korozyon gibi ana hasar mekanizmalarına karşı yüksek sıcaklık davranışları belirlenerek, mikroyapısal değişimleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. TBC sistemini oluşturan bileşenlerin içerikleri, testlerin gerçekleştirildiği sıcaklık ve zaman süreçleri ile sıcak korozyon ortamını oluşturan bileşenler ve oranlarının TBC sisteminin yüksek sıcaklık koşullarında dayanımını ve mikroyapısal değişimlerini belirleyen faktörler olduğu görülmüştür.

#### Anahtar Kelimeler

“Termal bariyer kaplama (TBC), MCrAlY, ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ), Atmosferik plazma sprej (APS), İzotermal oksidasyon, Sıcak korozyon”

#### Abstract

In this study, a metallic bond coat with MCrAlY content and a yttria-stabilized zirconia (YSZ) ceramic topcoat were deposited on the Inconel 718 Ni-based superalloy substrate using the atmospheric plasma spray (APS) coating method. The produced TBC system was tested under oxidation and hot corrosion conditions, and its microstructural properties and changes were investigated. At 750 °C, isothermal oxidation tests were performed for 5, 25, 50 and 75 hours. Hot corrosion tests were carried out at 750°C for time periods of 1, 3 and 5 hours using mixtures of 45% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 55% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The high-temperature behavior of the TBC system against the main damage mechanisms such as isothermal oxidation and hot corrosion was determined, and its microstructural changes were investigated in detail. It has been observed that factors affecting the TBC system's strength and microstructural changes under high temperature conditions include the composition of the components that comprise the TBC system, the temperature and time processes in which the tests are conducted, the components that constitute the hot corrosion environment, and their ratios.

#### Key Words

“Thermal barrier coating (TBC), MCrAlY, ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ), Atmospheric plasma spray (APS), Isothermal oxidation, Hot corrosion”

## 1. Giriş

Modern gaz türbinleri, uçaklar da güç kaynağı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Hizmet sırasında yüksek sıcaklıklarda, gaz türbinlerinin sıcak bileşenleri karmaşık ve zorlu koşullarla (oksidasyon, erozyon ve korozyon) karşı karşıya kalmaktadır (Shen ve ark. 2022). Termal bariyer kaplamalar (TBC'ler), süper alaşımlı alt tabakaları korumak için uçak motorlarının gaz türbinlerinin sıcak bileşenlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. TBC sistemi, yüksek sıcaklıktaki gazı sıcak parçalardan etkili bir şekilde izole edebilir ve alaşım yüzey sıcaklığını düşürerek süper alaşımı koruyabilir (Wei ve ark. 2022). Tipik olarak, TBC sistemleri dört farklı tabakadan oluşmaktadır: her biri farklı özelliklere sahip olan altlık, metalik bağ kaplama (genellikle MCrAlY M = Ni ve/veya Cr), kendinden büyüyen oksit tabakası (TGO) ve seramik üst kaplama (genellikle ağırlıkça %6–8 itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ)). Bu tabakaların diğer parçalardan ayrılması kaplamayı tahrip ederek performansını düşürmektedir (Rahimi ve ark. 2022). Ni esaslı süper alaşımlar, mükemmel mekanik özellikleri ve yüksek sıcaklıklarda yüksek güvenilirlikleri nedeniyle genellikle altlık malzemesi olarak kullanılmaktadır (Shi ve ark. 2020). Bağ kaplama tabakası, altlık tabakayı oksidatif ve korozif saldırılara karşı korur ve seramik üst tabaka ile altlık tabakası arasındaki bağlanmayı geliştirir. Seramik üst kaplama, metalik alt tabakadan önemli ölçüde daha düşük bir termal iletkenliğe sahiptir bu sayede bileşenlere dahili bir soğutma uygulamak mümkün olur (seramik katman boyunca birkaç 100K sıcaklık düşüşü). Bu sayede, ya metalik alt tabakaların sıcaklığını düşürmek, böylece bileşenlerin ömrünü uzatmak ya da türbindeki yanma sıcaklığını yükselterek çalışma verimini artırmak mümkün olur (Vaßen ve ark. 2010). YSZ seramik kaplama atmosferik plazma sprey (APS) veya elektron ışını-fiziksel buhar biriktirme (EB-PVD) termal sprey kaplama yöntemleri kullanılarak uygulanmaktadır (Wu ve ark. 2022). MCrAlY bağ kaplamaları da APS yöntemi ile üretilebilmektedir. APS işleminde, toz parçacıkları inert bir gazla plazma jetine enjekte edilir, eritilir ve altlık malzemesine doğru hızlandırılır. Hızlandırılmış parçacıklar altlığa yüksek hızda çarpar böylece sput sınırları, gözenekler ve mikro çatlaklar gibi tipik mikro yapısal kusurlara sahip bir kaplama üretilir (Lamuta ve ark. 2015). APS-TBC'ler, altlık yüzeyine paralel hizalanmış katmanlı bir yapı sergilemektedir. Seramik üst tabakada rastgele dağılmış mikro çatlaklar ve mikro gözenekler APS-TBC'ler de düşük termal iletkenlik sağlar (Mehboob ve ark. 2020).

TBC'ler de bulunan dört tabaka farklı fiziksel, termal ve mekanik özelliklere sahiptir. Üretim ve kullanım koşulları altında, bu tabakalar kimyasal ve mekanik olarak etkileşime girer. Tabakalar arasındaki bu etkileşimler, TBC'nin dayanıklılığını ve kullanım ömrünü belirler (Darolia 2013). Kullanım esnasında, termal genleşme katsayılarındaki uyumsuzluğun neden olduğu termal stres, yüksek sıcaklıklara uzun süre maruz kalma nedeniyle üst kaplama malzemesinin sinterlenmesi ve bağ kaplamasının oksidasyonu TBC'lerin hasar mekanizmalarından bazılarıdır. Bağ kaplamasının oksidasyonundan kaynaklanan TGO oluşumu, TBC sistemindeki en yaygın hasar nedenidir (Kim ve ark. 2010, Parlakyiğit ve ark. 2020). Yüksek sıcaklıklarda, seramik tabakadan oksijen difüzyonu nedeniyle bağ kaplamasının oksidasyonu, seramik/bağ kaplama arayüzünde bir TGO katmanının oluşmasına neden olur. TGO sürekli bir  $Al_2O_3$  ölçeğinden oluşuyorsa, hizmet sırasında diğer zararlı oksitlerin oluşumunu bastırmak için bir difüzyon bariyeri görevi görecek ve böylece altlık tabakasının oksidasyondan korunmasına yardımcı olarak sistemin dayanıklılığını artıracaktır. Bununla birlikte oksidasyon koşulları altında kromya ((Cr, Al) $_2O_3$ ), spinel (Ni(Cr, Al) $_2O_4$ ) ve nikel oksit (NiO) gibi diğer bazı oksitlerde oluşabilir. Oluşan bu oksit ve spinel yapılar hızlı yerel hacim artışı nedeniyle termal bariyer kaplama sistemlerinin dayanıklılığına zarar vermektedir. Bağ tabakasının oksidasyonu, seramik tabakanın alt tabakadan ayrılmasının nedeni olarak kabul edilmiştir ve bu da TBC hasarına yol açmaktadır (Chen ve ark. 2006, Liu ve ark. 2013, Chen ve ark. 2005). TBC'lerin kullanım ömrünü kısaltan bir diğer önemli hasar mekanizması da sıcak korozyon hasarıdır. Gaz türbinlerinde kullanılan TBC'ler de, yüksek sıcaklıkta erimiş tuzların olumsuz etkilerinden dolayı sıcak korozyon meydana gelir. Sülfat ve vanadatlar gibi korozif tuzların ana kaynağı, kullanılan düşük kaliteli yakıtlarda bulunan safsızlıklardır (kükürt, vanadyum). Sıcak korozyona bağlı TBC hasar mekanizmasında, soğuma sırasında YSZ üst kaplamada %3-5'lik bir hacim değişikliği ile sonuçlanan istenmeyen bir martensitik faz dönüşümü (tetragonaldan monokliniğe) meydana gelmektedir. Bu durum zirkonyada bulunan stabilizatörün ( $Y_2O_3$ ) erimiş tuzlarla reaksiyona girerek kaplama yapısından uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (Mahade ve ark. 2017, Mohammadi ve ark. 2019, Ozgurluk ve ark. 2019). Bu çalışmada, YSZ içerikli TBC sistemlerinin en önemli hasar mekanizmalarından olan oksidasyon ve sıcak korozyon hasarları farklı zaman süreçlerinde test edilerek, karakterize edilmiş ve ayrıntılı şekilde tartışılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Kaplama Üretimi Ve Hazırlık Süreci

Gerçekleştirilen bu çalışmada havacılık, uzay, otomotiv ve deniz sanayisinde yaygın bir şekilde kullanılan yüksek sıcaklıklarda sürünmeye, oksidasyona ve sıcak korozyona karşı dayanımı oldukça yüksek olan Nikel esaslı süper alaşım bir malzeme olan Inconel 718 TBC üretiminde altlık malzeme olarak tercih edilmiştir. İçeriğinde titanyum, molibden ve niyobyumun yanı sıra birçok element bulunan Inconel 718 malzemenin kimyasal bileşimi Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Inconel 718 Nikel Esaslı Süper Alaşım Malzemesinin % Kimyasal Kompozisyonu

<b>Ni</b>	<b>Cr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>
52-53	17-18	4-5	3-4
<b>Cu</b>	<b>Mn</b>	<b>C</b>	<b>Ta</b>
0,04-0,06	0,04-0,06	0,01-0,03	0,005-0,01
<b>Ti</b>	<b>Al</b>	<b>Co</b>	<b>Si</b>
0,5-1	0,3-0,5	0,1-0,3	0,05-0,09
<b>P</b>	<b>B</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>
0,005-0,006	0,004-0,005	0,001-0,002	Kalan

Inconel 718 süper alaşım altlık malzemeler piyasadan ticari olarak elde edilmiştir. Uzun silindirik çubuklar şeklinde satın alınan Ni- esaslı malzemelerin sertliklerinin yüksek olması ve eşit aralıklarla kesilmesi için geleneksel kesim yöntemlerinin aksine tel erozyon yöntemiyle yaklaşık olarak 5 mm kalınlıklar uzunluklar halinde kesilmiştir. 1 inç (25,4 mm) çapa sahip olan silindirik çubuklar tel erozyon yönteminin ardından kaplama işlemine hazır hale getirilmesi ve yüzeylerde oluşan oksit, kir ve pasların temizlenmesi için 2-3 bar basınç altında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aşındırıcı toz partikülleri eşliğinde kumlama işlemine tabi tutulmuştur. Yüksek basınçlarda gerçekleştirilen kumlama işlemlerinin ardından kaplama işlemine hazır hale gelmiş olan altlık malzemelerin üst yüzeylerine yaklaşık olarak 100 µm kalınlığında metalik bağ kaplama üretimi gerçekleştirilmiştir. CoNiCrAlY (Sulzer Metco, Amdry 9951, 5-37 µm) içeriğine sahip bağ kaplama tozları termal sprey kaplama yöntemlerinden geleneksel, çok kullanışlı ve en çok tercih edilen bir yöntem olan APS yöntemiyle süper alaşım malzemelerin üzerine biriktirilmiştir. Bağ kaplamaların üzerine ise yine APS yöntemi kullanılarak yaklaşık 200 µm kalınlıklarda YSZ seramik üst kaplama üretimi de APS yöntemiyle biriktirilmiştir. Bağ kaplama ve üst kaplama üretim yöntemi olarak kullanılan termal sprey kaplama yönteminin üretim parametreleri Tablo 2’de verilmiştir.

**Tablo 2.** TBC Üretiminde Kullanılan APS Kaplama Yönteminin Parametreleri

<b>Ark Akımı</b>	<b>Elektrik gücü</b>	<b>Argon akış hızı</b>	<b>Hidrojen akış hızı</b>	<b>Toz besleme hızı</b>	<b>Püskürtme mesafesi</b>
600 A	40 kW	65 slpm	14 slpm	30 g/dk	140 mm

## 2.2. İzotermal Oksidasyon Testleri

TBC sistemleri, birçok endüstride özellikle de motorların yanma odaları, yakıt depoları ve nozullar gibi uçağın belirli bölümlerinde yüksek sıcaklıklara maruz kalan kısımlarda yüksek sıcaklık direnci, termal şok direnci ve mekanik dayanım için tercih edilmektedir. TBC sistemlerindeki TGO, bağ kaplama ile üst kaplama arasında yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden oluşan, termal olarak büyüyen bir oksit tabakasıdır. Seramik üst kaplamaların yüksek oksijen geçirgenliği nedeniyle TGO oluşumu kaçınılmaz bir durumdur. Aynı zamanda yapıdaki bağ kaplamaların özellikleri de TGO oluşumunu tetikleyen bir diğer faktördür. Yüksek gözenekli bir bağ kaplama, oksijen geçişine neden olur ve TGO oluşumunu hızlandırır. Bu çalışmada, geleneksel üst kaplama malzemesi olan YSZ içeriğine sahip TBC sistemlerinin izotermal oksidasyon davranışları incelenmiştir. Oksidasyon testleri için APS yöntemi ile bağ ve üst kaplamaları biriktirilen 1 inç çapına sahip TBC sistemleri dört eşit parçaya bölünerek Protherm, PLF 130/12, Türkiye marka ve modele sahip atmosfer koşullarına açık yüksek sıcaklık fırını içerisinde 750°C’de 5, 25, 50 ve 75 saat boyunca tutulmuştur. Gerçekleştirilen testler sonrasında taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınım (XRD) analizi, enerji dağılımlı spektroskopisi (EDS) ve SEM elementel haritalama analiz yöntemleri ile karakterize edilerek değerlendirilmiştir.

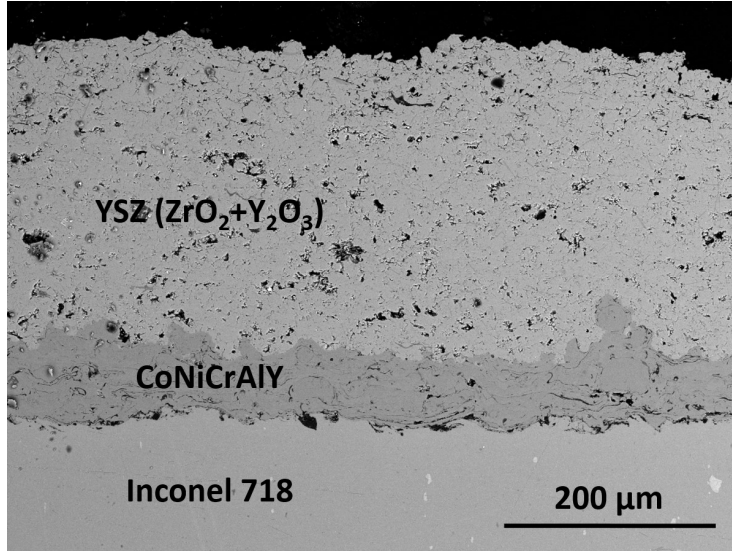
## 2.3. İzotermal Sıcak Korozyon Testleri

TBC sistemlerinde diğer bir önemli hasar mekanizması ise, sıcak korozyon hasarıdır. Sıcak korozyon hasarları oldukça tehlikeli ve istenmeyen bir durumdur. Bu hasar mekanizması uçak motorlarında kullanılan yakıt içerisindeki safsızlıkların yüksek sıcaklıklarda ergiyerek TBC sistemi içerisine nüfuz etmesi ve sistem içerisinde oluşturdukları etkileşimler neticesinde meydana gelir. Sıcak korozyon oluşumunda öncü rol oynayan erimiş tuzlar, seramik üst kaplama ile reaksiyona girebilir. Akabinde soğutmaya tabi tutulan kaplamalarda faz dönüşümleri meydana gelir. Faz dönüşümü sergileyen TBC’ler hacim olarak genişler. Böylece kaplamalarda ayrışmalar ve çatlaklar oluşmaya başlar. Bu nedenle sıcak korozyonu en aza indirmek için dayanıklı ve uzun ömürlü kaplamaların kullanılması çok önemlidir. Gerçekleştirilen bu çalışmada, geleneksel üst kaplama malzemesi olan YSZ içeriğine sahip TBC sistemleri 750°C’de 1, 3 ve 5 saat boyunca izotermal sıcak korozyon testlerine tabi tutulmuştur. Sıcak korozyon testleri için dört eşit parçaya bölünen TBC sistemlerinin her birinin üzerine 10 mg/cm<sup>2</sup> miktarda ağırlıkça %55 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + %45 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tuz karışımı serpilerek Protherm, PLF 130/12, Türkiye marka ve modele sahip fırın içerisine yerleştirilmiş ve korozyon testleri gerçekleştirilmiştir. Sıcak korozyon testlerinden önce ve sonra TBC numuneleri üzerinde faz analizi için EDS, SEM ve XRD analizleri yapılmıştır.

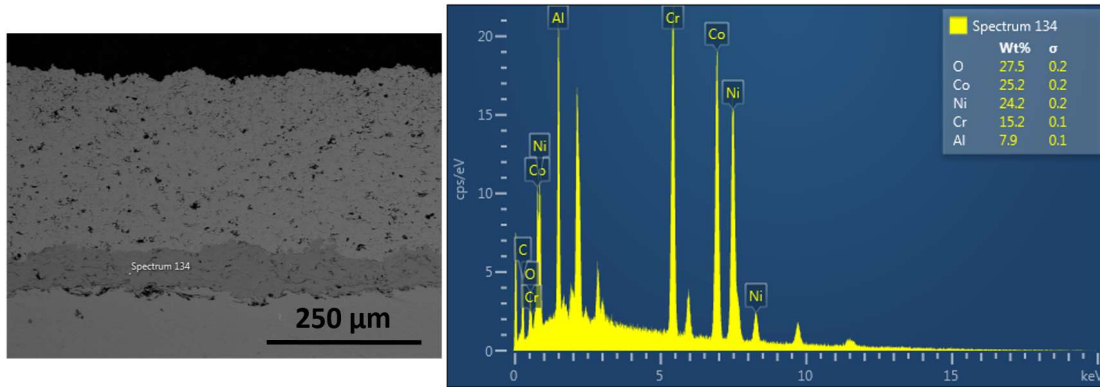
### 3. Sonuçlar ve Tartışma

#### 3.1. YSZ İçerikli TBC'lerin Mikroyapısal Karakterizasyonu

Şekil 1'de kaplanmış haldeki numunenin mikroyapısı verilmektedir. Seramik YSZ kaplama yapısında Porozite ve oksit yapıları mevcuttur. Bağ tabakada ise erimenin tam gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Aynı zamanda altlık-bağ kaplama ve bağ kaplama-seramik kaplama arasında yapışmanın ileri derecede olduğu anlaşılmaktadır. TBC sisteminde, kaplamanın termal iletim katsayısına porozitenin oldukça ciddi bir katkısı olmaktadır (Portinha et al. 2005). Ayrıca termal bariyer kaplamalarda dikey çatlakların oluşması mümkündür. Bazı durumlarda dikey çatlakların varlığı termal-çevrim özelliklerini iyileştirse de korozif ürünlerin altlığa ilerlemesi için patika görevi görmektedir (Kulkarni et al. 2004).

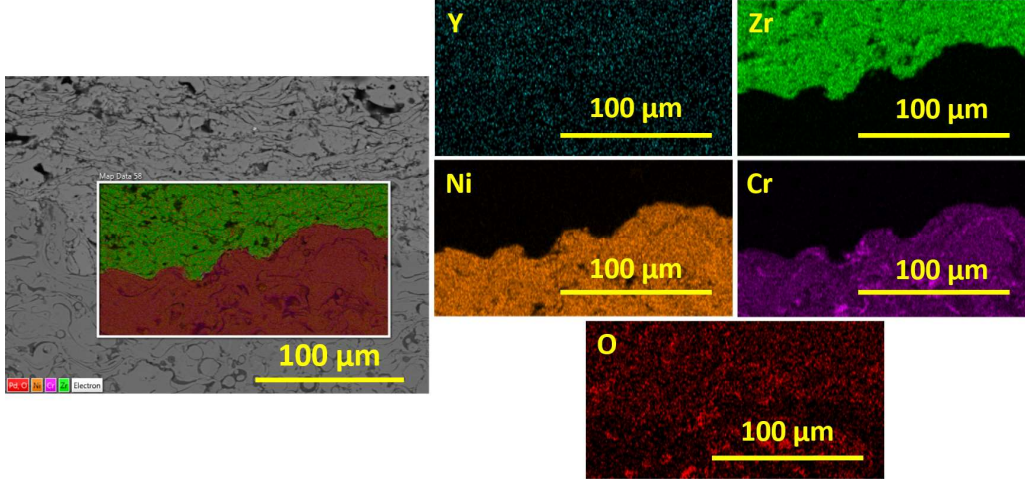


Şekil 1. APS Yöntemiyle Üretilen YSZ İçerikli TBC Numunesinin Ara Yüzey Mikroyapısı



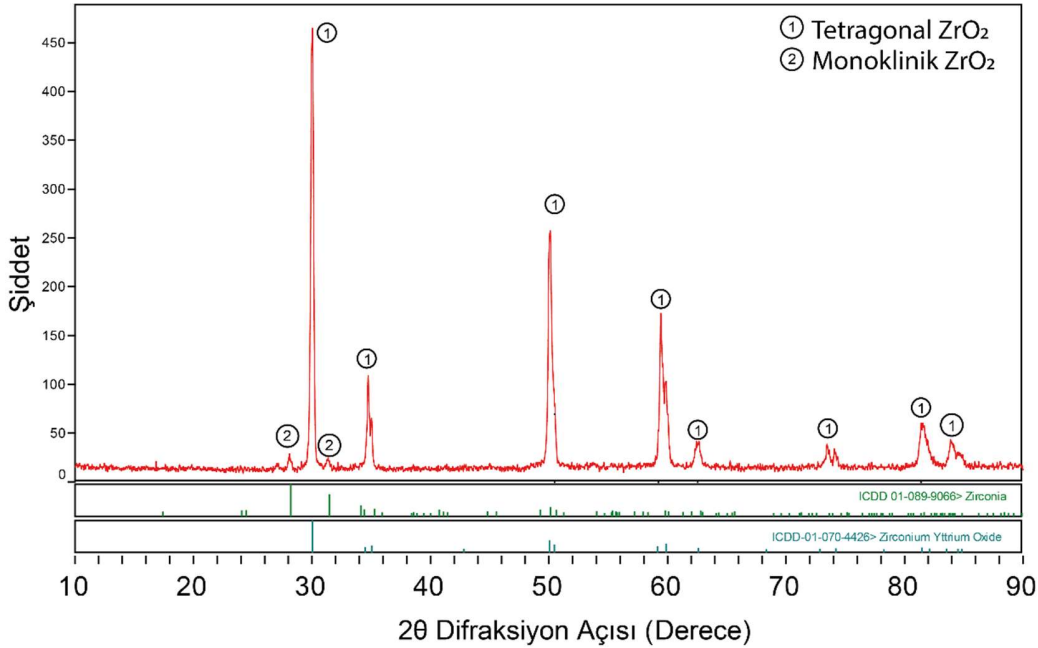
Şekil 2. APS Yöntemiyle Üretilen YSZ İçerikli TBC Numunesinin Ara Yüzeyinden Alınan EDS Analizi

Şekil 3'te gösterilen EDX spektrumuna göre bağ tabakanın Co, Cr, Ni, Al elementlerinden oluştuğu ve püskürtme sırasında oksitlenmelerin oluştuğu anlaşılmaktadır. Nispeten koyu görülen bölgelerin oksijen zengin bölgeler olduğu bulunmuştur. Püskürtme sırasında yüksek sıcaklıklara çıkan partiküllerin uçuş sırasında oksitlenmesi beklenen bir durumdur.



Şekil 3. APS Yöntemiyle Üretilen YSZ İçerikli TBC Numunesinin Ara Yüzeyinden Elde Edilen Elementel Haritalama Analizi

Şekil 4'te üretilen kaplama numunesinin XRD diffraktogramı verilmektedir. Kaplamanın üst tabakasının tetragonal  $ZrO_2$  fazından oluştuğu ve ICDD kartlarından 70-4426 kart numarası ile eşleştiği bulunmuştur. Bu faz (Guo et al. 2003) özellikle  $ZrO_2$  fazının artan sıcaklıklarda polimorfik dönüşüm gösterdiği yüksek sıcaklık fazıdır.  $ZrO_2$  oda sıcaklığında monoklinik yapıda olmakla beraber yaklaşık 1000 °C civarında tetragonal yapıya dönüşmektedir (Brandon and Taylor, 1991). Yapıdaki bu dönüşüm yaklaşık olarak %4 civarında hacimsel bir genleşme ortaya çıkarmaktadır ve kaplamada çekme gerilmelerine sebep olmaktadır. Bu nedenle yapıya ilave edilen  $Y_2O_3$  fazı ile  $ZrO_2$  kafesi oda sıcaklığında da tetragonal yapıda olmaktadır (Gorelov, 2019). Kaplamada aynı zamanda az miktarda monoklinik yapıda  $ZrO_2$  bulunduğu ICDD 089-9066 kart numarası ile tespit edilmiştir. Termal bariyer kaplamalarda her iki fazın bulunması beklenen ve arzu edilen bir durumdur. Az miktarda monoklinik yapı artan sıcaklıklarda faz dönüşümü ile birlikte kırılma tokluğunu artırıcı özellik göstermektedir (Loganathan ve Gandhi, 2012).



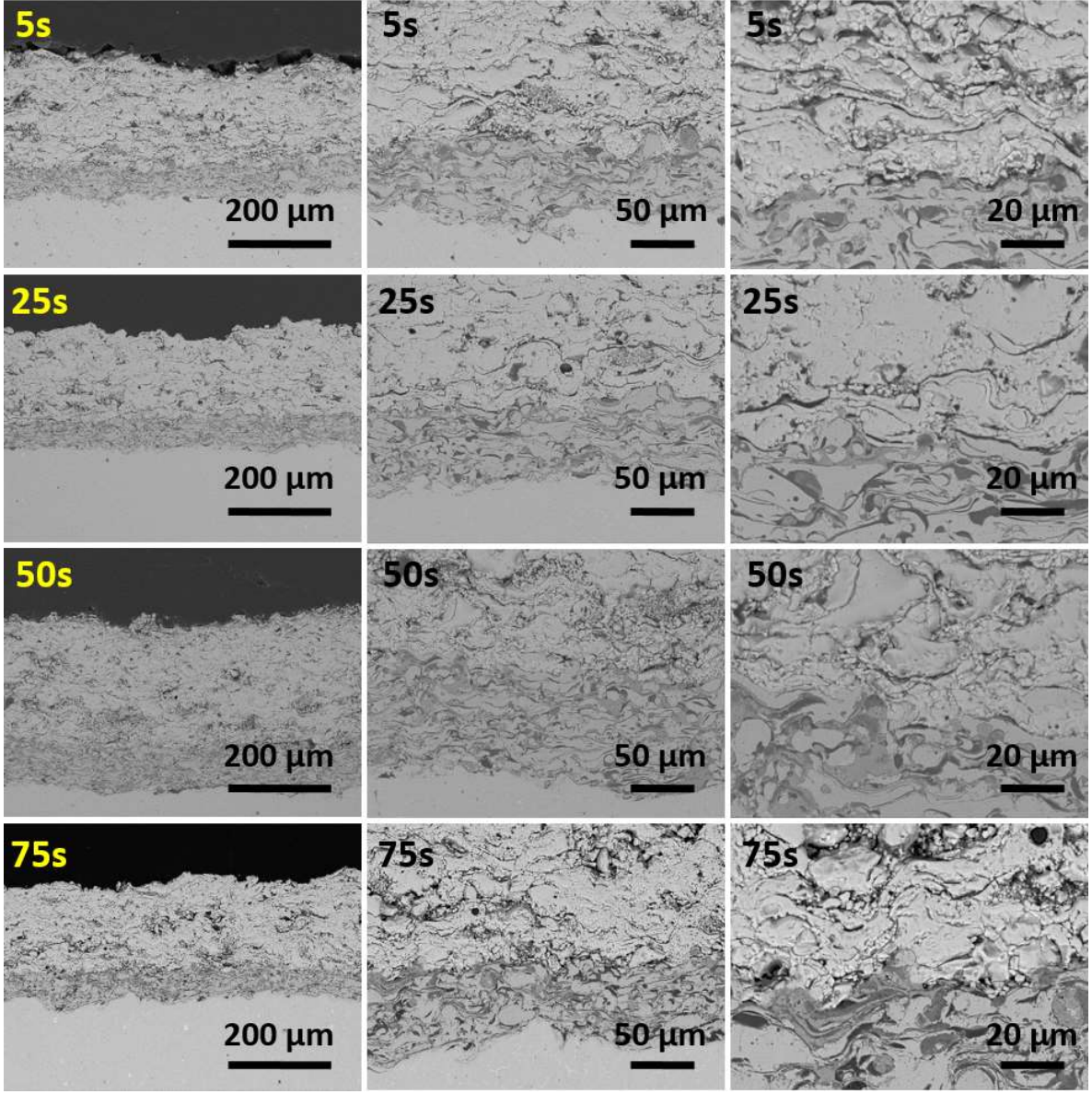
Şekil 4. APS Yöntemiyle Üretilen YSZ İçerikli TBC Numunesine Ait XRD Paterni

### 3.2. YSZ İçerikli TBC'lerin Oksidasyon Davranışları

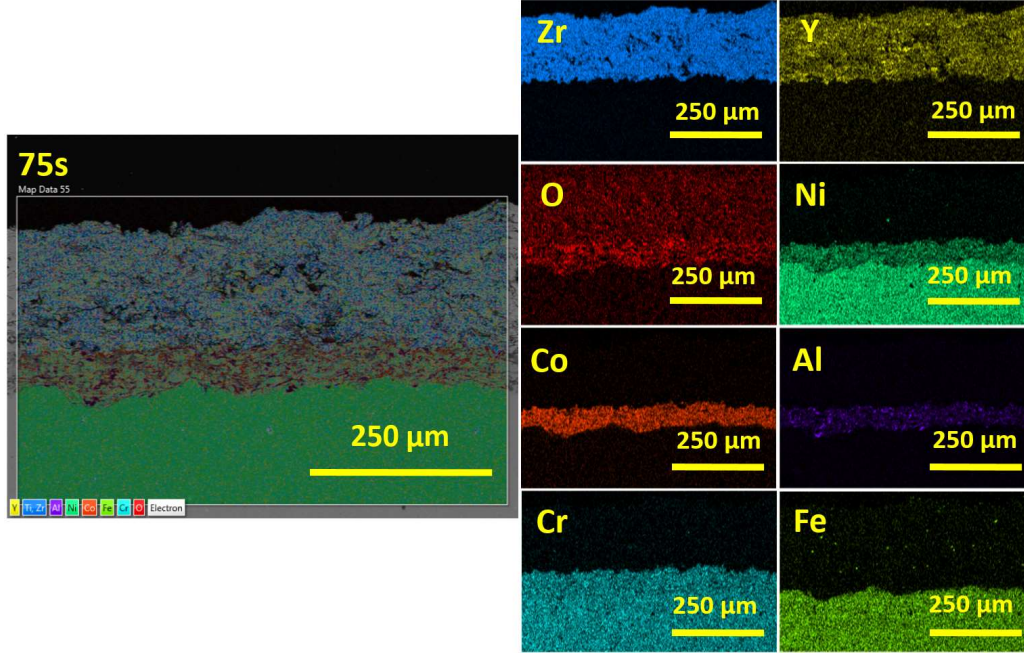
Oksidasyon testleri sonrası numuneler SEM ile incelenmiş ve görüntüler Şekil 5'te verilmektedir. Artan test süresine bağlı olarak kaplama bünyesinde önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmektedir. Termal bariyer kaplamaların yüksek sıcaklıklarda çalıştığı göz önüne alındığında YSZ tabakasından bağ tabakaya doğru oksijen difüzyonu gerçekleşmektedir (Brossmann et al., 1999). Difüze olan oksijen bağ tabaka üzerinde oksidasyona sebep olarak TGO adı verilen kendiliğinden büyüyen bir oksit tabakası oluşturur (Rabiei and Evans, 2000, Özkan, 2022). Çalışma şartlarında, TGO tabakasının varlığı difüzyon bariyeri olarak rol oynasa da artan kalınlıkla birlikte gerilim oluşturan bir etken haline alır (Rabiei and Evans, 2000). Şekil 5 ve Şekil 6'da verilen izotermal oksidasyon testleri sonrası elde edilen görüntüler ve elementel haritalamadan anlaşılacağı üzere önemli ölçüde bir TGO tabakası oluşmadığı gözlenmektedir.



Ancak bağ tabakada oksit miktarının arttığı anlaşılmıştır. Ayrıca kaplamada herhangi bir çatlak oluşumu gözlenmemiştir. Artan süre ile kaplama yapısındaki porozite miktarının azaldığı dikkati çekmektedir.

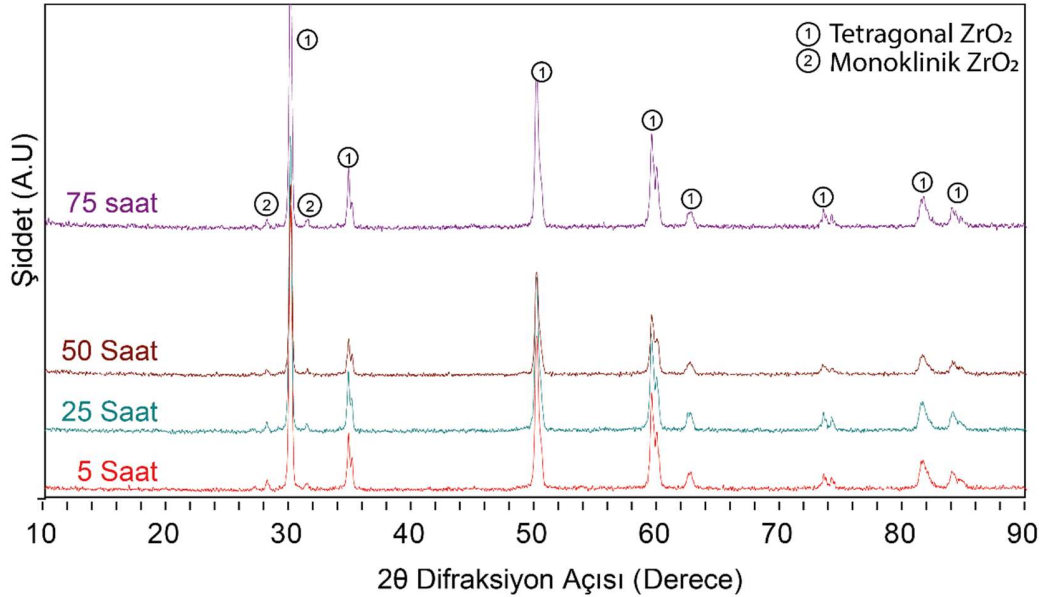


Şekil 5. 750 °C’de 5, 25, 50 Ve 75 Saat Oksidasyon Testi Sonrası YSZ İçerikli TBC Numunelerine Ait SEM Görüntüleri



Şekil 6. 750 °C'de 75 Saat Oksidasyon Testi Sonrası YSZ İçerikli TBC Numunesine Ait Elementel Haritalama Analiz Sonucu

Şekil 7'de oksidasyon testleri sonrası numunelerin XRD analizi sonuçları verilmektedir. İlk kaplama sonrasındaki yapı ile uyumlu olmakla beraber kaplama yapısında bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu test sıcaklığının kaplama yapısında hem morfolojik hem de faz yapısına olumsuz bir etki oluşturmadığı görülmüştür.



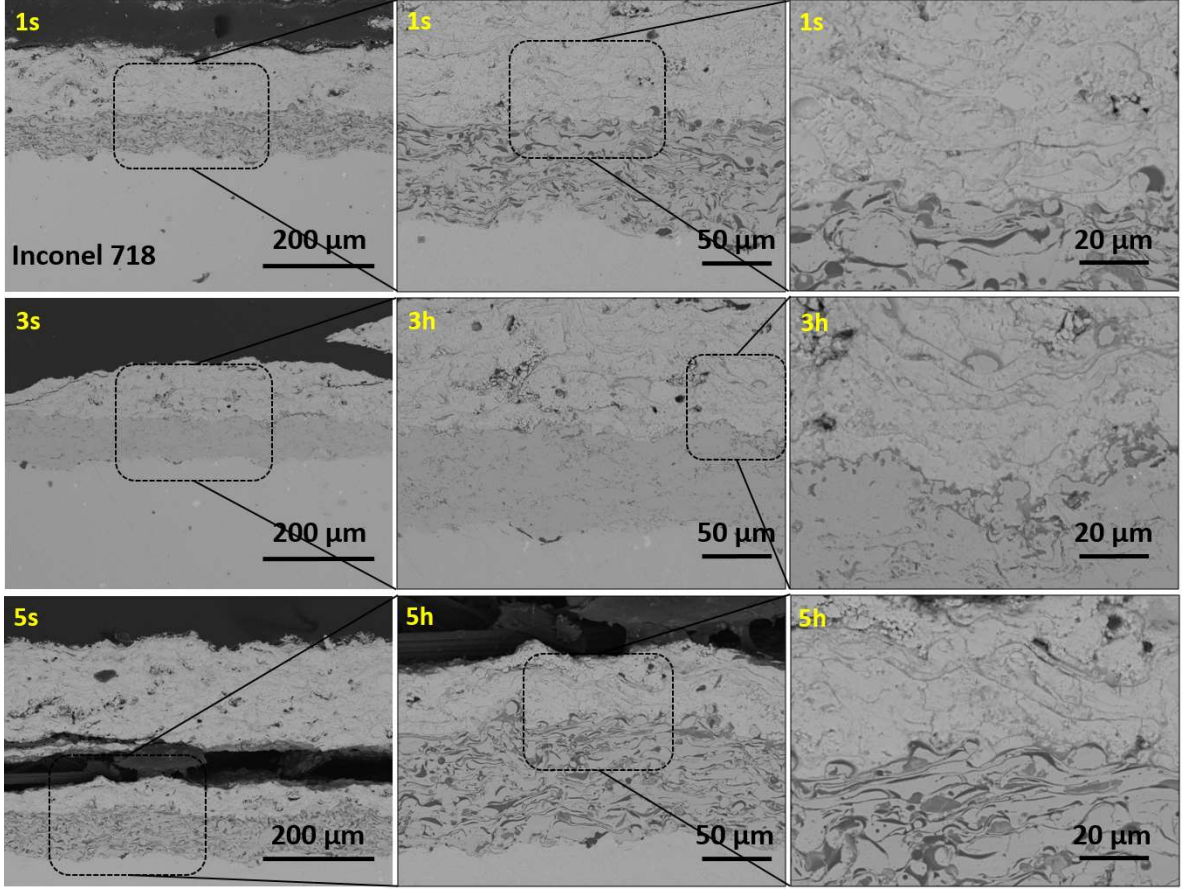
Şekil 7. YSZ İçerikli TBC Numunelerinin 700 °C'de Oksidasyon Testi Sonrası Elde Edilen XRD Analiz Sonuçları

### 3.3. YSZ İçerikli TBC'lerin Sıcak Korozyon Hasar Davranışları

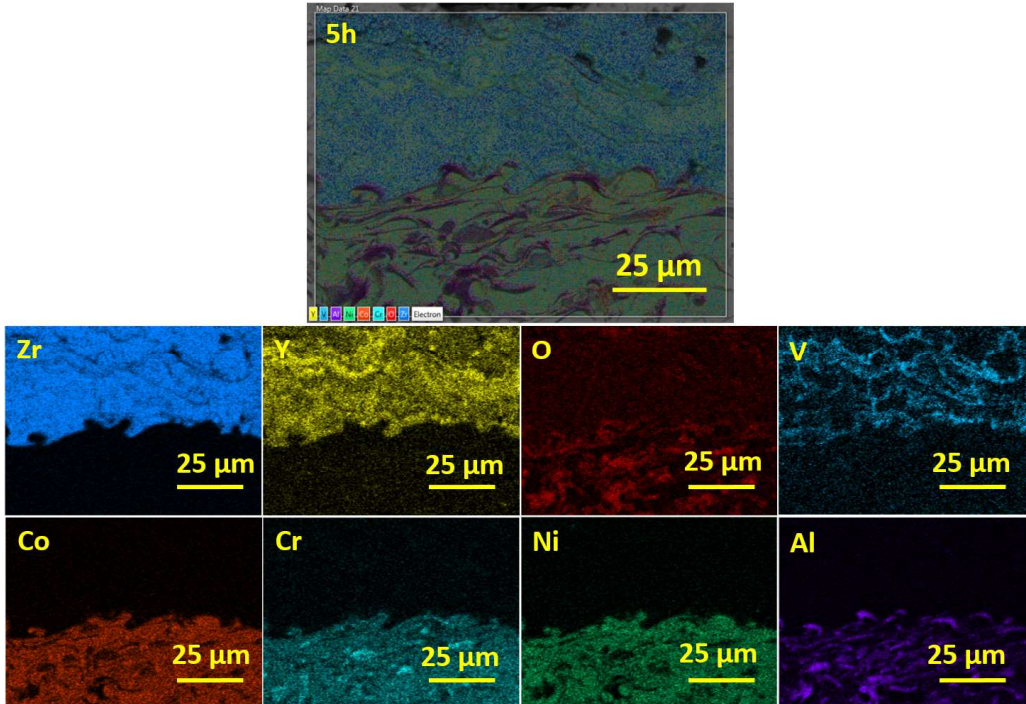
Şekil 8'de korozyon testleri sonrası numunelerin mikroyapıları verilmektedir. 1 saat test sonrası kaplama yapısında ciddi kusurlar gözlenmemişken, 3 saat sonrasında testlerde ara yüzey yapısında TGO oluşumu gözlenmektedir. 5 saat sonrası YSZ tabakasının kendi içerisinde ayrılma göstermiştir. Şekil 9'da verilen elementel dağılıma göre V elementinin YSZ tabaka içerisinde yayılım gösterdiği görülmektedir. Aynı zamanda V elementinin yoğun olduğu kısımlarda Y elementinin de yaygın olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum  $ZrO_2$  içine yapılan  $Y_2O_3$  ilavesi ile tetragonal faza sabitlenmiş ve  $ZrO_2$  yapısında bulunan  $Y_2O_3$  fazının kafes dışına çıktığını işaret eden bir bulgu olmaktadır. V elementinin bağ tabakada bulunmadığı herhangi bir reaksiyona girmediği anlaşılmaktadır. V elementinin dağılımı incelendiğinde orijinal kaplama yapısını oluşturan splat yapılarının sınırlarında daha yoğun olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu durum V elementinin difüzyonunun test sıcaklığında splat ara yüzeyinde daha kolay ilerlediği sonucunu çıkarmaktadır. Suspensiyon plazma sprey ile üretilmiş YSZ esaslı kaplamalara yapılan sıcak korozyon testlerinde V elementinin nüfuz etme mekanizması kaplama



morfolojisine göre incelenmiştir (Kumar et al. 2021). Verilen mekanizmaya göre yüksek poroziteye sahip kaplamalarda V nüfuziyetinin kolonsal büyümüş yapıların açıklıklarında olduğu bulunmuştur.



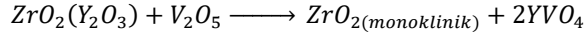
Şekil 8. TBC Sisteminin 1, 3 Ve 5 Saatlik Sıcak Korozyon Testi Sonrasındaki SEM Mikroyapı Görüntüleri



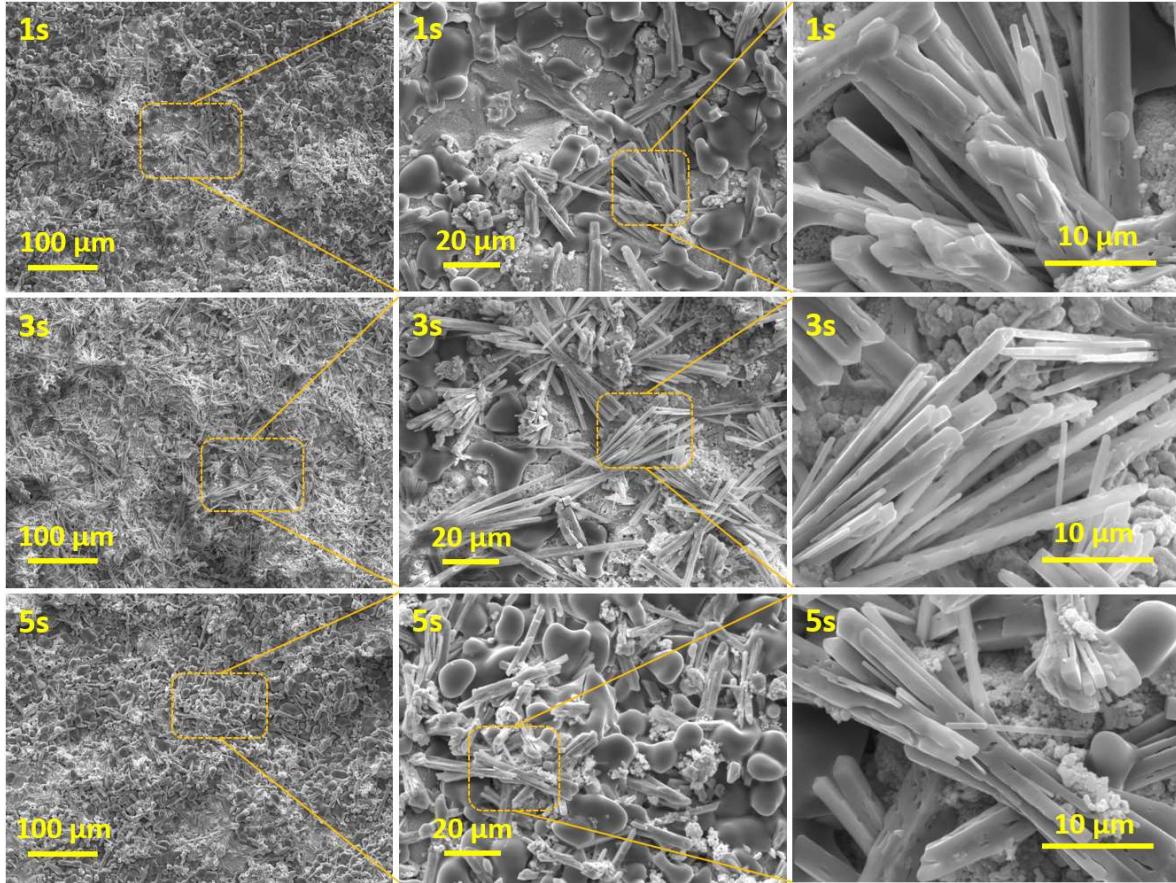
Şekil 9. TBC Sisteminin 5 Saatlik Sıcak Korozyon Testi Sonrasındaki Elementel Haritalama Analizi Görüntüleri



Korozyon testine tabi tutulmuş numunelerin üst yüzeylerinden alınan SEM görüntülerinde (Şekil 10), kaplama üst yüzeyinde iğnemi yapıda oluşumların varlığı gözlenmektedir. Artan test süresi ile bu yapıların varlığının arttığı gözlenmiştir.  $V_2O_5$  tuzu ile yapılan çeşitli testlerde benzer yapıların olduğu birçok yayında mevcuttur (Afrasiabi et al. 2008, Jones, 1997, Vakilifard et al. 2017).  $Na_3VO_4$ ,  $NaVO_3$  ve  $V_2O_5$  tuzlarında artan  $V_2O_5$  oranı ile asitlik değerinin arttığı bilinmektedir (Jones, 1997). Artan asitlik değeri ile reaksiyon sırasıyla  $Y_2O_3$  ile ardından  $ZrO_2$  arasında oluştuğu bilinmektedir.  $ZrO_2$  yapısından bulunan  $Y_2O_3$ 'ün reaksiyonu ise Denklem 1'e göre oluşmaktadır.

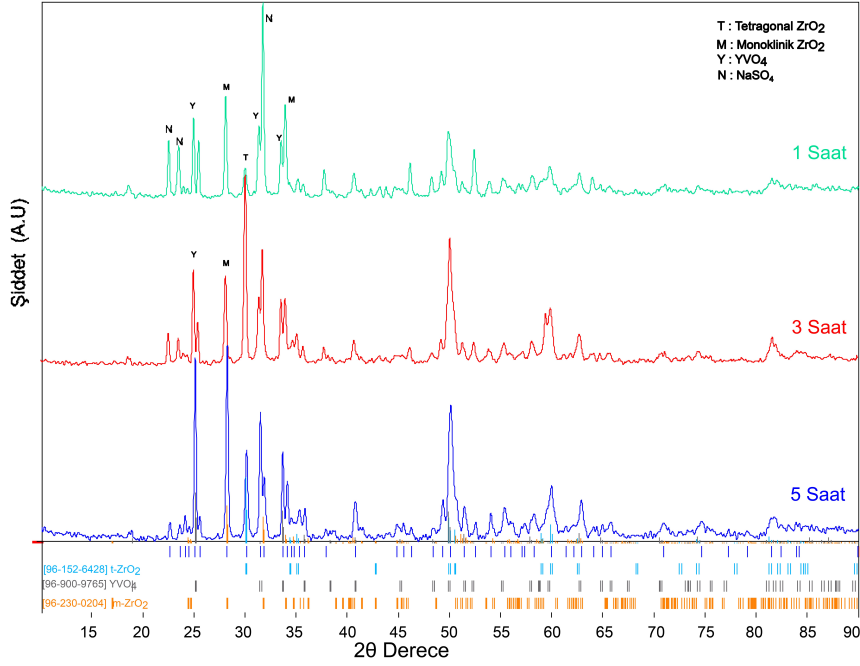


Denklem 1



Şekil 10. TBC Sisteminin 1, 3 Ve 5 Saatlik Sıcak Korozyon Testi Sonrasındaki Üst Yüzey SEM Mikroyapı Görüntüleri

Korozyon testi sonrası numunelere yapılan XRD analiz sonucu Şekil 11'de verilmektedir. Tespit edilen ilgili fazların COD veri tabanı numaraları ve fazların paternleri şekilde belirtilmektedir. Elde edilen sonuca göre kaplama yapısında tetragonal  $ZrO_2$ , monoklinik  $ZrO_2$  ve  $YVO_4$  fazlarından oluştuğu sonucu elde edilmiştir. Bunun yanı sıra artan test süresi ile  $YVO_4$  miktarının arttığı görülmektedir. Ayrıca monoklinik  $ZrO_2$  yapısının giderek azaldığı 28 derece civarındaki (100) pikinin şiddet değerinin artışından anlaşılmaktadır. Test süresince reaksiyon mekanizmasının Denklem 1'de verildiği üzere olduğu anlaşılmaktadır. Tetragonal  $ZrO_2$  yapısındaki  $Y_2O_3$ 'ün kafes dışına çıkarak  $YVO_4$  fazını oluşturduğu ve monoklinik  $ZrO_2$  fazına dönüştüğü görülmektedir. Aynı zamanda m- $ZrO_2$  fazının ise artan test süresi ile şiddetinin arttığı anlaşılmaktadır. 1 saatlik test sonrası gözlenen fazlar arasında önemli ölçüde  $NaSO_4$  (NS) fazının varlığı görülmektedir. NS fazı artan süre ile azalarak yerini  $YVO_4$  ve m- $ZrO_2$  fazına bırakmıştır. Ayrıca  $V_2O_5$  fazına rastlanılmamıştır. Bu durumda korozyon reaksiyon mekanizması  $750^\circ C$  sıcaklık altında NS fazının önemli etki göstermediği,  $V_2O_5$  ile reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiği anlaşılmıştır.



Şekil 11. TBC Sisteminin Sıcak Korozyon Testi Sonrası Farklı Zaman Süreçlerindeki XRD Analizi Sonuçları

#### 4. Sonuçlar

Inconel 718 süper alaşım altlık malzeme üzerine atmosferik plazma sprej kaplama (APS) yöntemi kullanılarak CoNiCrAlY içerikli metalik ve YSZ içerikli seramik üst kaplamaların üretilmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. İzotermal oksidasyon testleri sonucunda gerçekleştirilen test sıcaklık aralığında metalik bağ ile seramik üst kaplama ara yüzeyinde TGO tabakasının yeterli düzeyde oluşmadığı ancak dâhili iç oksit yapılarının kaplama içerisinde oluşum gösterdiği belirlenmiştir. Sıcak korozyon testleri sonucunda ise kaplama yüzeyinde YVO<sub>4</sub> ve monoklinik zirkonya faz yapılarının oluşum gösterdiği görülmüştür. YSZ seramik kaplama üst yapısına sahip TBC sisteminde sıcak korozyon testleri sonucunda yapı içerisinde uzun çubuksu yapıların oluşum gösterdiği belirlenmiştir. Sıcak korozyon zaman süreci arttıkça oluşan çubuksu yapılarının boyutlarının değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen SEM elementel haritalama ve XRD analizleri neticesinde yüzeyde belirgin bir şekilde oluşum gösteren yapıların YVO<sub>4</sub> kristallerine ait olduğu anlaşılmıştır. TBC sisteminin mikroyapısal değişiminin oksidasyon ve sıcak korozyon süreçlerine göre değişim gösterdiği görülmüştür. Uygulanan test sıcaklığı ve zaman süreçlerinin oluşan hasarların ilerlemesinde etkili olan faktörler arasında yer aldığı görülmüştür. Diğer etki eden faktörleri ise TBC sistemini oluşturan altlık malzeme yapısı, bağ kaplama ve üst kaplama içerikleri, uygulanan sıcak korozyon ortamını oluşturan kimyasal bileşimlerin içerikleri ve oranları oluşturmaktadır. Bundan sonraki gerçekleştirilecek çalışmalarda TBC'lerin farklı sıcaklık ve zaman süreçlerinde gerçekleştirilecek oksidasyon testleri, farklı TBC sistemi kaplama içerik yapıları, sıcak korozyon testlerini oluşturan farklı kimyasal bileşimler ve bileşenlerin oranları üzerine yoğunlaşılacaktır.

## Referanslar

- Afrasiabi, A., Saremi, M., Kobayashi, A., (2008). A comparative study on hot corrosion resistance of three types of thermal barrier coatings: YSZ, YSZ+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and YSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Mater. Sci. Eng. A* 478, 264–269. doi: 10.1016/j.msea.2007.06.001
- Brandon, J.R., Taylor, R., 1991. Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings part I. Zirconia-yttria alloys. *Surf. Coat. Technol.* 46, 75–90. doi:10.1016/0257-8972(91)90151-L
- Brossmann, U., Würschum, R., Södervall, U., Schaefer, H.-E., (1999). Oxygen diffusion in ultrafine grained monoclinic ZrO<sub>2</sub>. *J. Appl. Phys.* 85, 7646–7654. doi:10.1063/1.370567
- Chen, W. R., Wu, X., Marple, B. R., Patnaik, P.C. (2006). The growth and influence of thermally grown oxide in a thermal barrier coating *Surf. Coat. Technol.*, 201(3-4), 1074-1079. doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.01.023
- Chen, W. R., Wu, X., Marple, B. R., Patnaik, P.C. (2005). Oxidation and crack nucleation/growth in an air-plasma-sprayed thermal barrier coating with NiCrAlY bond coat. *Surf. Coat. Technol.* 197(1), 109-115. doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.06.027
- Darolia, R., Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects, *International Materials Reviews*, 58:6, 315-348, 2013. doi:10.1179/1743280413Y.0000000019.
- Gorelov, V.P., (2019). High-Temperature Phase Transitions in ZrO<sub>2</sub>. *Phys. Solid State* 61, 1288–1293. doi:10.1134/S1063783419070096
- Guo, H., Khor, K.A., Boey, Y.C., Miao, X., (2003). Laminated and functionally graded hydroxyapatite/yttria stabilized tetragonal zirconia composites fabricated by spark plasma sintering. *Biomaterials* 24, 667–675. doi:10.1016/S0142-9612(02)00381-2
- Jones, R.L., (1997). Some Aspects of the Hot Corrosion of Thermal Barrier Coatings. *J. Therm. Spray Technol.* 6, 77–84. doi:10.1007/BF02646315
- Kim, D.J., Shin, I.H., Koo, J.M., Seok, C.S., Lee, T.W., (2010). Failure mechanisms of coin-type plasma-sprayed thermal barrier coatings with thermal fatigue. *Surf. Coat. Technol.* 205, S451-S458. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.130
- Kulkarni, A., Gutleber, J., Sampath, S., Goland, A., Lindquist, W.B., Herman, H., Allen, A.J., Dowd, B., (2004). Studies of the microstructure and properties of dense ceramic coatings produced by high-velocity oxygen-fuel combustion spraying. *Mater. Sci. Eng. A* 369, 124–137. doi:10.1016/j.msea.2003.10.295
- Kumar, N., Mahade, S., Ganvir, A., Joshi, S., (2021). Understanding the influence of microstructure on hot corrosion and erosion behavior of suspension plasma sprayed thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Technol.* 419, 127306. doi:10.1016/j.surfcoat.2021.127306
- Lamuta, C., Di Girolamo, G., Pagnotta, L. (2015). Microstructural, mechanical and tribological properties of nanostructured YSZ coatings produced with different APS process parameters. *Ceramics International*, 41(7), 8904-8914. doi:10.1016/j.ceramint.2015.03.148
- Liu, D., Seraffon, M., Flewitt, P.E., Simms, N.J., Nicholls, J.R., Rickerby, D.S., (2013). Effect of substrate curvature on residual stresses and failure modes of an air plasma sprayed thermal barrier coating system. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(15-16), 3345-3357. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.018
- Loganathan, A., Gandhi, A.S., (2012). Effect of phase transformations on the fracture toughness of t' yttria stabilized zirconia. *Mater. Sci. Eng. A* 556, 927–935. doi:10.1016/j.msea.2012.07.095
- Mahade, S., Jonnalagadda, K. P., Curry, N., Li, X. H., Björklund, S., Markocsan, N., Peng, R.L., (2017). Engineered architectures of gadolinium zirconate based thermal barrier coatings subjected to hot corrosion test. *Surf. Coat. Technol.* 328, 361-370. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.09.005
- Mehboob, G., Liu, M. J., Xu, T., Hussain, S., Mehboob, G., Tahir, A., (2020). A review on failure mechanism of thermal barrier coatings and strategies to extend their lifetime. *Ceramics International*, 46(7), 8497-8521. doi:10.1016/j.ceramint.2019.12.200
- Mohammadi, M., Kobayashi, A., Javadpour, S., Jahromi, S.A.J., (2019). Evaluation of hot corrosion behaviors of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-YSZ composite TBC on gradient MCrAlY coatings in the presence of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaVO<sub>3</sub> salt. *Vacuum*, 167, 547-553, 2019. doi:10.1016/j.vacuum.2018.04.042



- Ozgurluk, Y., Doleker, K.M., Ozkan, D., Ahlatci, H., Karaoglanli, A.C., (2019). Cyclic hot corrosion failure behaviors of EB-PVD TBC systems in the presence of sulfate and vanadate molten salts. *Coatings*, 9(3), 166. doi:10.3390/coatings9030166
- Özkan, D. (2022). MCrAlY İçerikli Bağ Kaplamaya Sahip Termal Bariyer Kaplamaların (TBCs) Mikroyapısal Özelliklerinin ve İzotermal Oksidasyon Davranışının İncelenmesi. *Politeknik Dergisi*, 25 (1) , 331-338. doi:10.2339/politeknik.885466
- Parlakıyigit, A.S., Ozkan, D., Oge, M., Ozgurluk, Y., Doleker, K.M., Gulmez, T., Karaoglanli, A.C., (2020). Formation and growth behavior of TGO layer in TBCs with HVOF sprayed NiCr bond coat. *Emerging Materials Research*, 9(2), 451-459.
- Portinha, A., Teixeira, V., Carneiro, J., Martins, J., Costa, M.F., Vassen, R., Stoeber, D., (2005). Characterization of thermal barrier coatings with a gradient in porosity. *Surf. Coat. Technol.* 195, 245–251. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.07.094
- Rabiei, A., Evans, A.G., (2000). Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma-sprayed thermal barrier coatings. *Acta Mater.* 48, 3963–3976. doi:10.1016/S1359-6454(00)00171-3
- Rahimi, J., Sigaroodi, M.R.J., Poursaeidi, E., (2022). Thermal shock resistance of thermal barrier coating with different bondcoat types and diffusion pre-coating. *Ceramics International*. doi:10.1016/j.ceramint.2022.09.172
- Shen, Z., Liu, G., Zhang, R., Dai, J., He, L., Mu, R., (2022). Thermal property and failure behavior of LaSmZrO thermal barrier coatings by EB-PVD. *Iscience*, 25(4), 104106. doi:10.1016/j.isci.2022.104106
- Shi, J., Zhang, T., Sun, B., Wang, B., Zhang, X., Song, L., (2020). Isothermal oxidation and TGO growth behavior of NiCoCrAlY-YSZ thermal barrier coatings on a Ni-based superalloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 844, 156093. doi:10.1016/j.jallcom.2020.156093
- Wei, ZY., Meng, GH., Chen, L., (2022). Progress in ceramic materials and structure design toward advanced thermal barrier coatings. *J Adv Ceram* 11, 985–1068. doi:10.1007/s40145-022-0581-7
- Vaßen, R., Jarligo, M.O., Steinke, T., Mack, D. E., Stöver, D., (2010). Overview on advanced thermal barrier coatings *Surf. Coat. Technol*, 205(4), 938-942. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.08.151
- Vakilifard, H., Ghasemi, R., Rahimpour, M., (2017). Hot corrosion behaviour of plasma-sprayed functionally graded thermal barrier coatings in the presence of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> molten salt. *Surf. Coat. Technol.* 326, 238–246. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.07.058