



T.C.

BARTIN ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

FARKLI KOMPOZİSYONA SAHİP YÜKSEK ENTROPİLİ  
ALAŞIMLARIN TERMAL BARIYER KAPLAMA SİSTEMLERİNDE  
KULLANILMASI VE YÜKSEK SICAKLIK DAVRANIŞLARININ  
İNCELENMESİ

OKAN ODABAŞ

DANIŞMAN

PROF. DR. ABDULLAH CAHİT KARAOĞLANLI

İKİNCİ DANIŞMAN

DOÇ. DR. YASİN ÖZGÜRLÜK

BARTIN-2024





**T.C.**  
**BARTIN ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**  
**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**FARKLI KOMPOZİSYONA SAHİP YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLARIN**  
**TERMAL BARIYER KAPLAMA SİSTEMLERİNDE KULLANILMASI VE YÜKSEK**  
**SICAKLIK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Okan ODABAŞ**

**JÜRİ ÜYELERİ**

Danışman : Prof. Dr. Abdullah Cahit  
KARAOĞLANLI  
Üye : Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK  
Üye : Prof. Dr. Yavuz SUN  
Üye : Doç. Dr. Derviş ÖZKAN  
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Abdullah Selim  
PARLAKYİĞİT

**BARTIN-2024**

## BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Prof. Dr. Abdullah Cahit Karaoğlanlı danışmanlığında hazırlamış olduğum “FARKLI KOMPOZİSYONA SAHİP YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLARIN TERMAL BARİYER KAPLAMA SİSTEMLERİNDE KULLANILMASI VE YÜKSEK SICAKLIK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ” başlıklı doktora tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

18.07.2024

Okan ODABAŞ



## ÖNSÖZ

Bilgisi, dürüstlüğü ve fedakârlığıyla Lisans, Yüksek Lisans ve Doktora eğitimim boyunca her daim yanımda olan, Doktora eğitimimde tez danışmanlığımı üstlenerek araştırma konusunun seçimi ve yürütülmesi aşamalarında bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, desteğini ve yardımını esirgemeyen, anlayışlı ve yol gösterici yaklaşımı ile beni cesaretlendiren ve öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyduğum çok değerli Danışmanım Prof. Dr. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI'ya en içten duygularıyla teşekkürlerimi sunarım.

Aynı zamanda bu tezin hazırlanmasına katkı sağlayan çok değerli Ailem (Kıymet ODABAŞ, Hasan ODABAŞ, Volkan ODABAŞ ve Emel ODABAŞ) ve İkinci Danışman statüsünü hakkıyla yerine getiren Doç. Dr. Yasin ÖZGÜRLÜK'e teşekkürlerimi bir borç bilirim. Ayrıca tez çalışmasında değerli bilgilerini benimle paylaşan ve bir ekip olarak her zaman desteklerini sunan Prof. Dr. Mustafa Sabri GÖK, Doç. Dr. Gülfem BİNAL, Doç. Dr. Derviş ÖZKAN ve merhum Dr. Öğr. Üyesi Ahmet GÜLEÇ hocalarıma da ayrı ayrı teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Doktora eğitimim boyunca, 100 tematik öncelikli alanlarda bursiyer olarak maddi destek aldığım 'YÖK 100/2000' burs programına teşekkür ederim.

Okan ODABAŞ

# ÖZET

**Doktora Tezi**

## **FARKLI KOMPOZİSYONA SAHİP YÜKSEK ENTROPİLİ ALAŞIMLARIN TERMAL BARIYER KAPLAMA SİSTEMLERİNDE KULLANILMASI VE YÜKSEK SICAKLIK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**Okan ODABAŞ**

**Bartın Üniversitesi**

**Lisansüstü Eğitim Enstitüsü**

**Makine Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI**

**İkinci Danışman: Doç. Dr. Yasin ÖZGÜRLÜK**

**Bartın-2024, sayfa: 226**

Termal bariyer kaplamalar (TBCs) özellikle havacılık ve uzay endüstrisinde yüksek sıcaklık uygulamalarında ısı izolasyonu sağlanması ve türbin verimliliklerinin artırılması amacıyla kullanılan kompleks sistemlerdir. Genel olarak TBC sistemleri süper alaşım bir altlık malzeme üzerine kaplanan metalik bir bağ ve seramik bir üst kaplama tabakalarından oluşmaktadır. Üst kaplama olarak kullanılan seramik esaslı TBC sistemlerinde yüksek sıcaklıklarda hasar oluşumuna sebebiyet veren ve sistemlerin kullanım ömürlerini kısıtlayan birçok faktör vuku bulmaktadır. Bu olumsuzlukların ana sebeplerini ise tabakalar arasındaki termal genişleme uyumsuzlukları, termal iletkenlik katsayısı değişimleri, ani sıcaklık değişimleri sonucunda ortaya çıkan termal şok etkisi ve oluşan ek gerilimler, kafes yapısının değişimi sonrası oluşan kristal kafes yapı hasarları, yüksek sıcaklık oksidasyonu, sıcak korozyon etkisi, sinterleşme etkisi ve erozif aşınma hasarları oluşturmaktadır. Günümüz teknolojinin gelişmesiyle birlikte yüksek sıcaklıklarda çalışan uçak motor parçaları, hava araçlarının sıcak bileşenleri, türbin kanat/kanatçıkları, uzay, havacılık ve nükleer endüstri gibi alanlarda kullanılan malzemelerde ısı yalıtım, daha uzun parça kullanım ömrü, yakıt tasarrufu, yüksek faz kararlılığı ve enerji verimliliği sağlayan malzemelere daha çok ihtiyaç

duyulmaya başlanılmıştır. Belirtilen çarpıcı bu ana özellikler alternatif bir üst kaplama malzemesi olarak Yüksek Entropili Alaşımların (YEA) ortaya çıkma ve hızlı bir biçimde gelişiminin gerekliliğini doğurmuştur. Tez çalışması kapsamında, Inconel 718 süper alaşım altlık malzeme üzerine yüksek hızlı oksit-asetilen yakıt kaplama (HVOF) tekniği kullanılarak CoNiCrAlY içerikli metalik bağ kaplamalar üretilmiştir. Mekanik alaşımlama (MA) yöntemi kullanılarak farklı kompozisyona sahip metalik tozlar karıştırılmış ve YEA özelliğine sahip üst kaplama tozları olarak üretilmiştir. Farklı kompozisyona sahip olarak üretilen YEA tozları atmosferik plazma sprey kaplama (APS) tekniği kullanılarak metalik bağ kaplamalar üzerine püskürtülerek iki farklı YEA içeriğine sahip şekilde (AlCoCrFeNiTi ve AlCoCrFeNiZr) TBC sistemleri üretilmiştir. Farklı kompozisyona sahip olarak üretilen TBC sistemleri, havacılık endüstrisindeki servis kullanım koşulları altındaki şartlara benzer şekilde 1000°C, 1100°C ve 1200°C sıcaklıklarda 5, 25, 50 ve 100 saatlik zaman süreçlerinde izotermal oksidasyon testlerine tabi tutulmuştur. TBC sistemlerinin sıcak korozyon testleri ise 700°C, 800°C ve 900°C sıcaklıklarda 1, 3, 5 ve 10 saatlik zaman süreçlerinde gerçekleştirilmiştir. İzotermal oksidasyon ve sıcak korozyon testleri sonucunda elde edilen bulgular ayrıntılı olarak incelenerek, değerlendirilmiştir. Termal olarak büyüyen oksit (TGO) yapısı oluşumu ve büyüme davranışları incelenerek elde edilen farklılıklar literatürdeki çalışmalar dikkate alınarak ortaya konulmuş ve açıklamalar getirilmiştir. TBC sistemlerinin üretim öncesi ve sonrası ile yüksek sıcaklık testleri sonrasındaki mikro yapısal ve mekanik özellikleri stereo mikroskop, SEM (taramalı elektron mikroskobu), EDX-elementel haritalama, porozite analizi, XRD (x-ışını difraksiyonu) ve sertlik testleri gerçekleştirilerek belirlenmiş ve birbirleriyle karşılaştırmaları yapılmıştır. Elde edilen bulgular literatürde yapılan güncel çalışmalarla karşılaştırılarak ayrıntılı olarak irdelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Oksidasyon, Sıcak korozyon, Termal bariyer kaplamalar (TBCs), Termal olarak büyüyen oksit (TGO), Yüksek entropili alaşım kaplamalar (YEA)

**Bilim Kodu:** 91417; 91507; 91520; 91528; 91408

## **ABSTRACT**

**Ph. D. Thesis**

# **USE OF HIGH ENTROPY ALLOYS WITH DIFFERENT COMPOSITION IN THERMAL BARRIER COATING SYSTEMS AND INVESTIGATION OF THEIR HIGH TEMPERATURE BEHAVIOR**

**Okan ODABAŞ**

**Bartın University**

**Graduate School**

**Department of Mechanical Engineering**

**Thesis Advisor: Prof. Dr. Abdullah Cahit KARAOĞLANLI**

**Second Advisor: Assoc. Prof. Dr. Yasin ÖZGÜRLÜK**

**Bartın-2024, pp: 226**

Thermal barrier coatings (TBCs) are complex systems that are especially used in high-temperature applications in the aerospace sector to provide thermal insulation and boost turbine efficiency. In general, TBC systems consist of a metal bond coated on a superalloy material and a ceramic top coating layer. In ceramic-based TBC systems used as top coatings, there are several elements that cause damage at high temperatures and restrict the system's lifetime. The main reasons for these disadvantages are thermal generalization inconsistencies between layers, changes in the thermal conductivity ratio, thermal shock effects and additional tensions resulting from sudden temperature changes, damage to the crystal cage structure following the change of the structure of the cage, high-temperature oxidation, hot corrosion effect, sintering effect, and erosive wear damage. With the advancement of today's technology, materials that are used in areas such as aircraft engine parts operating at high temperatures, hot components of aircraft, turbine wings/wings, space, aviation, and nuclear industries have increased the need for materials that provide thermal insulation, longer part life, fuel savings, high phase stability, and energy efficiency. These

exceptional fundamental qualities have caused the emergence and rapid development of high-entropy alloys (HEAs) as an alternative coating material. As part of the thesis, metal bonding coatings, including CoNiCrAlY, were generated using the high-speed oxy-acetylated fuel coating (HVOF) technique on the Inconel 718 super alloy sub-material. Metal powders of varied compositions are combined using the mechanical alloying (MA) process and are generated as top-coating powders with HEA properties. HEA powders, generated in different compositions, are sprayed onto metal bond coatings using atmospheric plasma spray coating (APS) technology and have two different HEA contents (AlCoCrFeNiTi and AlCoCrFeNiZr). Manufactured in varied compositions, TBC systems have been submitted to isothermal oxidation tests for 5, 25, 50, and 100 hours at temperatures of 1000°C, 1100°C, and 1200°C, respectively, equal to those under service circumstances in the aviation industry. The heat corrosion tests of TBC systems were conducted at 700°C, 800°C, and 900°C for 1, 3, 5, and 10 hours. The findings of the isothermal oxidation and hot corrosion experiments have been examined and studied in depth. The differences acquired by analyzing the development of thermal-growing oxide (TGO) structure and growth behaviors have been recognized and described, taking into account studies in the literature. Microstructural and mechanical parameters of TBC systems before and after manufacture and after high-temperature tests were determined and compared with stereo microscopes, SEM (scanning electron microscope), EDX-elemental mapping, porosity analysis, XRD (x-ray diffraction), and hardness tests. The findings have been compared in depth with current studies in the literature.

**Keywords:** Oxidation, Hot corrosion, Thermal barrier coatings (TBCs), Thermally grown oxide (TGO), High entropy alloy coatings (HEA)

**Scientific Field Code:** 91417; 91507; 91520; 91528; 91408

## İÇİNDEKİLER

BEYANNAME.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT .....	vi
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
TABLolar DİZİNİ.....	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxii
KISALTMALAR .....	xxiii
1.GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	2
2.1 Termal Bariyer Kaplama (TBC) Sistemleri ve Genel Özellikleri .....	2
2.1.1 TBC Sisteminin Bileşenleri.....	4
2.1.1.1 Süper Alaşım Altlık Malzeme .....	4
2.1.1.2 Metalik Bağ Kaplama .....	6
2.1.1.3 Termal Olarak Büyüyen Oksit (TGO) Tabakası .....	8
2.1.1.4 Seramik Üst Kaplama .....	8
2.1.1.5 Geleneksel Üst Kaplama Malzeme Çeşitleri.....	9
2.1.1.5.1 İtiryum ile Stabilize Edilmiş Zirkonya (YSZ) .....	9
2.1.1.5.2 Lantanyum Zirkonat (LZ).....	10
2.1.1.5.3 Gadolinyum Zirkonat (GZ).....	10
2.1.1.5.4 Hekza alüminatlar (HA) .....	10
2.2 Yeni Nesil Üst Kaplama Malzemesi Yüksek Entropili Alaşımlar (YEA).....	11
2.2.1 Yüksek Entropili Alaşımların Termal Sprey Kaplama Uygulamalarında Kullanılması.....	13
2.2.2 Yüksek Entropili Alaşımların Özelliklerini Belirleyen Ana Parametreler .....	17
2.2.2.1 Yüksek Karışım Entropi Etkisi.....	18
2.2.2.2 Kafes Örgüsü Bozulma Etkisi .....	23
2.2.2.3 Yavaş Difüzyon Etkisi .....	26
2.2.2.4 Kokteyl (Karışım) Etkisi.....	28
2.3 Yüksek Entropili Alaşımlarda Oluşan Katı Eriyikler.....	31
2.4.1 B2 (HMK) Fazı .....	33

2.4.2 L <sub>12</sub> (YMK) Fazı.....	34
2.4.3 Sigma ( $\delta$ ) Fazı .....	35
2.4.4 Laves (AB <sub>2</sub> ) Fazı .....	36
2.4.5 Hagg (Ara-yer) Fazları .....	37
<b>2.5 YEA'ların Yapılarına Eklenen Elementlerin Mikro Yapıya Katkıları.....</b>	<b>38</b>
2.5.1 Alüminyum (Al) Katkısı .....	38
2.5.2 Titanyum (Ti) Katkısı .....	40
2.5.3 Bakır (Cu) Katkısı .....	41
2.5.4 Vanadyum (V) Katkısı .....	42
2.5.5 Niyobyum (Nb) Katkısı .....	43
2.5.6 Molibden (Mo) Katkısı.....	43
2.5.7 Silisyum (Si) Katkısı.....	44
2.5.8 Kalay (Sn) Katkısı .....	45
<b>2.6 YEA'ların Üretim Yöntemleri.....</b>	<b>45</b>
2.6.1 Ergitme ve Döküm Yöntemiyle YEA Üretimi .....	45
2.6.2 Bridgman-Stockbarger yöntemiyle YEA Üretimi.....	46
2.6.3 Lazerle Tasarlanmış Küresel Şekillendirme (LENS) Yöntemiyle YEA Üretimi.....	47
2.6.4 Mekanik Alaşımlama (MA) Yöntemiyle YEA Üretimi.....	48
2.6.5 Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemiyle YEA Üretimi .....	49
2.6.6 Magnetron Püskürtme Yöntemiyle YEA Üretimi.....	50
2.6.7 Plazma Sprey (PS) Püskürtme Yöntemiyle YEA Üretimi.....	52
2.6.8 Atomik Katman Biriktirme (ALD) Yöntemiyle YEA Üretimiyle YEA Üretimi.....	53
2.6.9 Darbeli Lazer Biriktirme (PLD) Yöntemiyle YEA Üretimi.....	54
<b>2.7 YEA'ların Potansiyel Kullanım Alanları ve Gelecekteki Beklentiler .....</b>	<b>55</b>
<b>2.8 YEA'ların Özellikleri .....</b>	<b>56</b>
2.8.1 Mukavemet.....	56
2.8.2 Sertlik ve Tavlama.....	58
2.8.3 Kristal Yapı.....	59
2.8.4 Basma Mukavemeti.....	59
2.8.5 Yorulma Mukavemeti .....	60
2.8.6 Aşınma Davranışı .....	60
<b>2.8.7 Yüksek Sıcaklık Davranışları .....</b>	<b>61</b>

2.8.7.1 Korozyon Davranışı .....	62
2.8.7.2 Oksidasyon Davranışı .....	62
2.9 TBC'ler de Servis Koşullarında Görülen Hasar Mekanizmaları .....	62
2.9.1 Oksidasyon Hasarı .....	63
2.9.2 Termo-Mekanik Hasar .....	64
2.9.3 Kimyasal Hasar .....	66
2.9.4 CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (CMAS) Hasarı.....	67
2.9.5 Partikül Etkisi ve Erozyon Hasarları .....	68
2.9.6 TBC'ler de Görülen Sıcak Korozyon Hasar Mekanizmaları.....	69
2.9.6.1 Tip I Sıcak Korozyon .....	71
2.9.6.2 Tip II Sıcak Korozyon.....	72
2.9.7 Termal Çevrim/Şok Hasar Mekanizmaları .....	73
3. MATERYAL VE METOT .....	78
3.1 Altlık Malzemenin Kimyasal Bileşimi ve Özellikleri.....	78
3.2 Bağ Kaplamannın Üretilmesi, Altlık Yüzeyine Püskürtülmesi ve Karakterizasyonu.....	80
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	97
4.1 MA + APS Sonrası Üretilen AlCoCrFeNiTi YEA TBC Sisteminin Mikroyapısal Olarak İncelenmesi .....	97
4.2 MA + APS Sonrası Üretilen AlCoCrFeNiZr YEA TBC Sisteminin Mikroyapısal Olarak İncelenmesi .....	100
4.3 Kaplamaların İzotermal Oksidasyon Testleri Sonrası Mikroyapısal Değişimleri.....	103
4.3.1 MA + APS Tekniğiyle Üretilen YEA İçerikli TBC Sistemlerinin 1000°C'de İzotermal Oksidasyon Davranışları.....	103
4.3.2 MA + APS Tekniğiyle Üretilen YEA İçerikli TBC Sistemlerinin 1100°C'de İzotermal Oksidasyon Davranışları.....	113
4.3.3 MA + APS Tekniğiyle Üretilen YEA İçerikli TBC Sistemlerinin 1200°C'de İzotermal Oksidasyon Davranışları.....	126
4.3.4 Kaplamaların Oksidasyon Kinetiği Çalışmaları .....	135
4.4 Kaplamaların Sıcak Korozyon Testleri Sonrası Mikroyapısal Değişimleri....	140
4.4.1 MA + APS Tekniğiyle Üretilen YEA İçerikli TBC Sistemlerinin 700°C'de Sıcak Korozyon Testi Sonuçları .....	141
4.4.2 MA + APS Tekniğiyle Üretilen YEA İçerikli TBC Sistemlerinin	



800°C’de Sıcak Korozyon Testi Sonuçları .....	152
4.4.3 MA + APS Tekniğiyle Üretilen YEA İçerikli TBC Sistemlerinin 900°C’de Sıcak Korozyon Testi Sonuçları .....	164
4.5 Üretilen TBC Sistemlerinin Literatür Çalışmalarıyla İncelenmesi .....	174
4.5.1 Oksidasyon Davranışlarının Literatür Çalışmalarıyla Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi.....	174
4.5.2 Sıcak Korozyon Davranışlarının Literatür Çalışmalarıyla Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi .....	184
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	191
5.1 GENEL SONUÇLAR.....	191
5.2 ÖNERİLER .....	195
KAYNAKLAR.....	197

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
No	No
2.1:Gaz türbinlerinde kullanılan bileşenlerin kullanım ömrü ve sıcaklığını gösteren şematik grafik.....	2
2.2:Standart bir TBC sisteminin görünümü .....	4
2.3:Tarih boyunca farklı özellik sergileyen süper alaşımların sıcaklık dayanımını gösteren grafik.....	5
2.4:Farklı bileşime sahip bağ kaplamaların oksidasyon ve korozyon hasarlarına karşı direnci.....	7
2.5:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 'ün polimorfik dönüşümleri .....	8
2.6:ZrO <sub>2</sub> 'in yüksek sıcaklıklardaki polimorfik dönüşümleri .....	9
2.7:Yüksek entropili alaşımların tarihsel olarak doğuşunu gösteren diyagram .....	12
2.8:Eşit molar alaşımlarda karışım entropisi'nin element sayısına oranı.....	13
2.9:YEA'lar için dört ana parametrenin şematik görünümü .....	18
2.10:YEA'ların sınıflandırılması; (a) alaşımların sınıflandırılması, (b) dünya üzerindeki malzemelerin $\Delta$ smix'e göre sınıflandırılması .....	21
2.11:İntermetalik bileşikler, saf metaller ve sekiz elementli YEA'ların serbest enerjileri .....	23
2.12:Beş element içeren HMK yapıya sahip YEA alaşımının kafes örgü bozulmasının şematik görünümü.....	24
2.13:Bragg kırınımının kafes örgü bozulmasına etkisi; (a) eş atomlu kristal kafes, (b) farklı atomlara sahip örgü yapısı bozulmuş kafes, (c) sıcaklığın XRD piklerine etkisi .....	26
2.14:Al <sub>x</sub> CoCrCuFeNi YEA'nın Al içeriğine göre kafes yapısının değişimi .....	28
2.15:Kokteyl etkisi sonrası alaşımın kafes örgü yapısının bozulması.....	29
2.16:Bazı geleneksel alaşım ve YEA'ların sertlik değerleri .....	30
2.17:Al içeriğine göre YEA'nın gerçek gerilme – birim uzama grafiğindeki değişim; (a) lazer ile sinterleme sonrası, (b) ark ergitme yöntemi sonrası .....	30
2.18:B2 (HMK)faz yapısına sahip FeCoCuAlNiMn alaşımının şematik görünümü .....	34
2.19:L12 faz yapısına sahip bir alaşımın şematik görünümü.....	35
2.20:Mo içeriğinin artmasıyla YMK fazından sigma fazına dönüşümün şematik görünümü .....	36

<b>2.21:</b> (a) Bir YEA'nın Nb içermeyen atomik YMK faz yapısı; (b, c) sırasıyla Nb=4 ve Nb=8 katı çözeltilerinin atomik yer değiştirmesi, (d) YMK matris içerisindeki laves fazının oluşması, (e) kristal büyümeler.....	37
<b>2.22:</b> YEA'lara Al eklenmesiyle değişen kafes yapıları .....	39
<b>2.23:</b> Döküm ile üretilmiş alaşıma Al ilavesi sonucu mikro yapı görünümü; (a) 850°C, (b) 975°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C .....	40
<b>2.24:</b> AlCoCrFeNiTiX alaşımına Ti katkısı sonrası gerçek gerilme-gerçek uzama grafiği .....	41
<b>2.25:</b> AlCoCrFeNiVx alaşıma katılan V katkısı sonrası gerilme-birim şekil ve sertlik değişimleri.....	43
<b>2.26:</b> AlCrFeNiMox alaşımının Mo eklendikten sonraki gerilme-uzama grafiği .....	44
<b>2.27:</b> Ergitme ve döküm yöntemleriyle üretilen alaşımın mikro yapısı .....	46
<b>2.28:</b> Bridgman-Stockbarger yönteminin şematik görünümü .....	47
<b>2.29:</b> Lazerle tasarlanmış küresel şekillendirme (LENS) yönteminin görünümü .....	48
<b>2.30:</b> MA yönteminin şematik görünümü .....	49
<b>2.31:</b> SPS yönteminin şematik görünümü .....	50
<b>2.32:</b> Magnetron püskürtme yönteminin şematik görünümü. ....	51
<b>2.33:</b> Plazma spreycaplamaya yönteminin şematik görünümü.....	53
<b>2.34:</b> ALD yönteminin şematik görünümü. ....	54
<b>2.35:</b> PLD yönteminin şematik görünümü. ....	55
<b>2.36:</b> Literatürde bilinen YEA'ların geleneksel malzemelere göre sıcaklığa bağlı mukavemetleri.....	57
<b>2.37:</b> Geleneksel olarak üzerlerinde çalışılan YEA'ların Vickers sertlik değerleri Mavi bölge her alaşımın sertlik değerini gösterir.....	58
<b>2.38:</b> YEA'ların sertliği üzerindeki tavlama ısıl işlemi; (a) sertlik değerleri, (b) sertlik oranı.....	59
<b>2.39:</b> Dört temel aşınma mekanizması; (a) adhesif aşınma, (b) abrasif aşınma, (c) yorulma aşınması, (d) korozyon aşınma.....	61
<b>2.40:</b> APS yöntemiyle üretilen kaplamaların 900°C ve 2500 kx büyütmede; (a) 8 saat, (b) 24 saat, (c) 48 saat (d) 100 saat oksidasyon testi.....	64
<b>2.41:</b> TGO'daki gerilme etkisiyle dalgalanma oluşumu .....	65
<b>2.42:</b> Dalgalanma nedeniyle üst kaplamada çatlak oluşumu.....	65
<b>2.43:</b> HVOF bağ kaplama ve üst kaplama EB-PVD yöntemiyle üretilen 1225°C'de 4 saat oksidasyon sonrası TGO yapısı .....	66

<b>2.44:</b> CMAS atağı sonrası meydana gelen hasarlar; (a, b) türbin kanatlarında toz birikimi, (c) kaplama mikro yapısı.....	67
<b>2.45:</b> CMAS hasarına uğrayan kolonsal yapıdaki TBC malzemesi .....	68
<b>2.46:</b> APS ve EB-PVD TBC kaplamaların 700°C’de 30°- 90° açılarında erozif aşınmaya karşı dirençleri.....	69
<b>2.47:</b> 1000°C’de 5, 10, 15, 20 saat sıcak korozyon hasarı sonrası SEM görüntüleri .....	70
<b>2.48:</b> Sıcak korozyon diyagramı.....	72
<b>2.49:</b> Farklı termal şoklar altında gerilmelerin gösterimi.....	73
<b>2.50:</b> Brolürlü Termal Şok/Çevrim Test Sisteminin görünümü .....	75
<b>2.51:</b> JEST sisteminin görünümü .....	76
<b>3.1:</b> Inconel 718 süper alaşım altlık malzemenin şematik görünümü .....	80
<b>3.2:</b> CoNiCrAlY tozuna ait SEM,EDS ve elementel haritalama analizi .....	80
<b>3.3:</b> CoNiCrAlY tozuna ait; (a) XRD grafiği, (b) partikül boyut dağılımı analizi.....	81
<b>3.4:</b> HVOF kaplama yöntemine ait gerçek cihaz görünümü; (a) kaplama tabancası, (b) toz besleme ve gaz ünitesi, (c) tabanca hareket kızıağı.....	82
<b>3.5:</b> Pulverisette-6 MA Cihazı, WC bilyeler ve metalik tozlar .....	84
<b>3.6:</b> Nüve EV018 etüv cihazı .....	85
<b>3.7:</b> 10 saatlik MA sonrası AlCoCrFeNiTi üst kaplama YEA tozuna ait partikül boyut dağılımı .....	85
<b>3.8:</b> 10 saatlik MA sonrası AlCoCrFeNiTi YEA tozunun; (a)500X, (b)5kX, (c)10kx büyütmelerdeki SEM üst yüzey görüntüleri .....	86
<b>3.9:</b> 10 saatlik MA sonrası üretilen yeni nesil AlCoCrFeNiTi YEA tozunun XRD grafiği .....	87
<b>3.10:</b> 10 saatlik MA sonrası AlCoCrFeNiTi YEA tozunun SEM, EDS ve elementel haritalama analizi .....	88
<b>3.11:</b> 10 saatlik MA sonrası AlCoCrFeNiZr üst kaplama YEA tozuna ait partikül boyut dağılımı .....	91
<b>3.12:</b> 10 saatlik MA sonrası AlCoCrFeNiZr YEA tozunun; (a) 500X, (b) 5kX, (c) 10kx büyütmelerdeki SEM üst yüzey görüntüleri .....	92
<b>3.13:</b> 10 saatlik MA sonrası üretilen yeni nesil AlCoCrFeNiZr YEA tozunun XRD grafiği.....	92
<b>3.14:</b> 10 saatlik MA sonrası üretilen AlCoCrFeNiZr YEA üst kaplama tozunun SEM, EDS ve elementel haritalama analizi .....	93
<b>3.15:</b> APS kaplama cihazı ve kaplama sonrası numunelerin gerçek görüntüleri; (a)	

kaplama tabancası, (b) toz besleme ve gaz ünitesi, (c) kumlama sonrası, (d) bağ kaplama (HVOF) sonrası, (e) üst kaplama (APS) sonrası .....	94
<b>3.16:</b> YEA içerikli TBC sistemine ait APS kaplama sonrası; (a) yüzey pürüzlülüğü, (b) porozite, (c) sertlik değerleri .....	96
<b>4.1:</b> MA + APS yöntemiyle AlCoCrFeNiTi YEA içerikli üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait enine kesit kaplanmış SEM görüntüsü.....	98
<b>4.2:</b> MA + APS yöntemiyle AlCoCrFeNiTi YEA içerikli üst kaplaması üretilen TBC sisteminin kaplanmış üst yüzey SEM görüntüsü .....	98
<b>4.3:</b> MA + APS sonrası üretilen yeni nesil üst kaplama olarak AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC sistemine ait kaplanmış XRD analizi .....	99
<b>4.4:</b> APS sonrası üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içeriğine sahip TBC sisteminin elementel haritalama analizi.....	100
<b>4.5:</b> MA + APS yöntemiyle AlCoCrFeNiZr YEA içerikli üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait enine kesit kaplanmış SEM görüntüsü.....	101
<b>4.6:</b> MA + APS yöntemiyle AlCoCrFeNiZr YEA içerikli üst kaplaması üretilen TBC sisteminin kaplanmış üst yüzey SEM görüntüsü .....	101
<b>4.7:</b> MA + APS sonrası üretilen yeni nesil üst kaplama olarak AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC sistemine ait kaplanmış XRD analizi .....	102
<b>4.8:</b> APS sonrası üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içeriğine sahip TBC sisteminin elementel haritalama analizi.....	103
<b>4.9:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC numunelerine ait 1000°C’de sıcaklıkta oksidasyon sonrası SEM görüntüleri; (a) 5 saat, (b) 25 saat, (c) 50 saat, (d) 100 saat .....	104
<b>4.10:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC numunelerine ait 1000°C’de sıcaklıkta farklı sürelerdeki oksidasyon testi sonrası XRD analizi ..	105
<b>4.11:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC numunelerine ait 1000°C’de sıcaklıkta 100 saat oksidasyon sonrası elementel haritalama analizi .....	106
<b>4.12:</b> Ti katkılı YEA TBC sisteminin 1000°C oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık grafiği.....	107
<b>4.13:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC numunelerine ait 1000°C’de sıcaklıkta oksidasyon sonrası SEM görüntüleri; (a) 5 saat, (b) 25 saat, (c) 50 saat, (d) 100 saat .....	108
<b>4.14:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC numunelerine	

ait 1000°C’de sıcaklıkta farklı sürelerdeki oksidasyon testi sonrası XRD analizi ..	109
<b>4.15:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC numunelerine ait 1000°C’de sıcaklıkta 100 saat oksidasyon sonrası elementel haritalama analizi .....	110
<b>4.16:</b> Zr katkılı YEA TBC sisteminin 1000°C oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık grafiği .....	111
<b>4.17:</b> 1000°C oksidasyon sonrası TBC kaplamalarına ait sertlik ve porozite değerleri; (a, b) AlCoCrFeNiTi-TBC sistemi, (c, d) AlCoCrFeNiZr-TBC sistemi .....	113
<b>4.18:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC numunelerine ait 1100°C’de sıcaklıkta oksidasyon sonrası SEM görüntüleri; (a) 5 saat, (b) 25 saat, (c) 50 saat, (d) 100 saat .....	114
<b>4.19:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC numunelerine ait 1100°C’de sıcaklıkta farklı sürelerdeki oksidasyon testi sonrası XRD analizi ..	115
<b>4.20:</b> BCC (HMK) kafes yapısından rombohedral kafes yapısına dönüşümün şematik görünümü .....	116
<b>4.21:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC sistemine ait 1100°C sıcaklıkta 100 saat oksidasyon sonrasına ait elementel haritalama analizi .....	117
<b>4.22:</b> Ti katkılı YEA TBC sisteminin 1100°C’deki TGO tabakası kalınlık grafiği .....	119
<b>4.23:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC numunelerine ait 1100°C’de sıcaklıkta oksidasyon sonrası SEM görüntüleri; (a) 5 saat, (b) 25 saat, (c) 50 saat, (d) 100 saat .....	119
<b>4.24:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC numunelerine ait 1100°C’de sıcaklıkta farklı sürelerdeki oksidasyon testi sonrası XRD analizi ..	120
<b>4.25:</b> FCC (YMK) kübik kafes yapısından rombohedral kafes yapısına dönüşümün şematik görünümü .....	121
<b>4.26:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC sistemine ait 1100°C sıcaklıkta 100 saat oksidasyon sonrasına ait elementel haritalama analizi .....	122
<b>4.27:</b> Zr katkılı YEA TBC sisteminin 1100°C oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık grafiği .....	123
<b>4.28:</b> 1100°C oksidasyon sonrası TBC kaplamalarına ait sertlik ve porozite değerleri; (a, b) AlCoCrFeNiTi-TBC sistemi, (c, d) AlCoCrFeNiZr-TBC sistemi .....	125
<b>4.29:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC numunelerine	

ait 1200°C’de sıcaklıkta oksidasyon sonrası SEM görüntüleri; (a) 5 saat, (b) 25 saat, (c) 50 saat, (d) 100 saat .....	126
<b>4.30:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC numunelerine ait 1200°C’de sıcaklıkta farklı sürelerdeki oksidasyon testi sonrası XRD analizi ..	127
<b>4.31:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC sistemine ait 1200°C sıcaklıkta 100 saat oksidasyon sonrasına ait elementel haritalama analizi .....	128
<b>4.32:</b> Ti katkılı YEA TBC sisteminin 1200°C oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık grafiği.....	129
<b>4.33:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC numunelerine ait 1200°C’de sıcaklıkta oksidasyon sonrası SEM görüntüleri; (a) 5 saat, (b) 25 saat, (c) 50 saat, (d) 100 saat .....	130
<b>4.34:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC numunelerine ait 1200°C’de sıcaklıkta farklı sürelerdeki oksidasyon testi sonrası XRD analizi ..	131
<b>4.35:</b> ZrO <sub>2</sub> ’nin sıcaklığa bağlı polimorfik kafes dönüşümleri.....	132
<b>4.36:</b> MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC sistemine ait 1200°C sıcaklıkta 100 saat oksidasyon sonrasına ait elementel haritalama analizi .....	132
<b>4.37:</b> Zr katkılı YEA TBC sisteminin 1200°C oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık grafiği.....	134
<b>4.38:</b> 1200°C oksidasyon sonrası TBC kaplamalarına ait sertlik ve porozite değerleri; (a, b) AlCoCrFeNiTi-TBC sistemi, (c, d) AlCoCrFeNiZr-TBC sistemi .....	135
<b>4.39:</b> TGO tabakasının büyüüp ilerlemesinde doğrudan etkili olan üç aşamanın kalınlık-zaman grafiği .....	136
<b>4.40:</b> TGO tabakasına bağlı; (a) doğrusal denklemlerin eğrileri için kp’nin Arrhenius grafiği, (b, c) iki farklı TBC sistemi için TGO kalınlığının büyüme davranışı .....	138
<b>4.41:</b> Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 700°C sıcak korozyon sonrası farklı büyütmelerdeki stereo mikroskop görüntüleri .....	142
<b>4.42:</b> Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 700°C sıcak korozyon sonrası ara yüzey SEM kesit görüntüsü .....	143
<b>4.43:</b> 700°C sıcak korozyon sonrası Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait farklı sürelerde üst yüzey SEM görüntüleri; (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 5 saat, (d) 10 saat .....	144
<b>4.44:</b> Ti katkılı YEA içerikli TBC kaplamasına ait 700°C’de sıcak korozyon sonrası	

ara yüzey kesit alanından alınan elementel haritalama analizi .....	145
<b>4.45:</b> Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 700°C sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden alınan nokta EDS analizi.....	146
<b>4.46:</b> Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 700°C’de sıcak korozyon sonrası XRD analizi .....	147
<b>4.47:</b> Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 700°C sıcak korozyon sonrası farklı büyütmelerdeki stereo mikroskop görüntüleri .....	148
<b>4.48:</b> Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine 700°C’de yapılan sıcak korozyon testi sonrası ara yüzey SEM kesit görüntüsü .....	149
<b>4.49:</b> Zr katkılı TBC sisteminin 700°C’de sıcak korozyon sonrası farklı büyütmelerde alınan SEM üst yüzey görüntüsü.....	149
<b>4.50:</b> Zr katkılı YEA içerikli TBC kaplamasına ait 700°C’de sıcak korozyon sonrası ara yüzey kesit alanından alınan elementel haritalama analizi .....	150
<b>4.51:</b> Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 700°C sıcak korozyon sonrası alınan nokta EDS analizi.....	151
<b>4.52:</b> Zr-katkılı 700°C sıcak korozyon sonrası ve korozyon öncesi karşılaştırmalı olarak alınan XRD analizi.....	152
<b>4.53:</b> 800°C’de sıcak korozyon sonrası Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait farklı büyütmelerdeki stereo mikroskop görüntüleri .....	154
<b>4.54:</b> 800°C’de 10 saat sıcak korozyon sonrası Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait SEM ara yüzey kesit görüntüsü.....	155
<b>4.55:</b> 800°C sıcak korozyon sonrası Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait farklı sürelerde üst yüzey SEM görüntüleri; (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 5 saat, (d) 10 saat .....	156
<b>4.56:</b> Ti katkılı YEA içerikli TBC kaplamasına ait 800°C’de sıcak korozyon sonrası ara yüzey kesit alanından alınan elementel haritalama analizi .....	157
<b>4.57:</b> Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 800°C sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden alınan nokta EDS analizi.....	158
<b>4.58:</b> Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 800°C’de sıcak korozyon sonrası XRD analizi .....	159
<b>4.59:</b> Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 800°C sıcak korozyon sonrası farklı büyütmelerdeki stereo mikroskop görüntüleri .....	160
<b>4.60:</b> 800°C’de 10 saat sıcak korozyon sonrası Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait SEM ara yüzey kesit görüntüsü.....	160



<b>4.61:</b> 800°C sıcak korozyon sonrası Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait farklı sürelerde üst yüzey SEM görüntüleri; (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 5 saat, (d) 10 saat .....	161
<b>4.62:</b> Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 800°C sonrası ara yüzey kenar görüntüsüne ait elementel haritalama analizi.....	162
<b>4.63:</b> Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 800°C sonrası üst yüzey nokta EDS analizi .....	163
<b>4.64:</b> Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 800°C sıcak korozyon sonrası XRD analizi .....	164
<b>4.65:</b> Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 900°C sıcak korozyon sonrası farklı büyütmelerdeki stereo mikroskop görüntüleri .....	165
<b>4.66:</b> 900°C sıcak korozyon sonrası Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait SEM ara yüzey kesit görüntüsü.....	166
<b>4.67:</b> 900°C sıcak korozyon sonrası Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait farklı sürelerde üst yüzey SEM görüntüleri; (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 5 saat, (d) 10 saat .....	167
<b>4.68:</b> Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 900°C sonrası alınan ara yüzey kenar görüntüsüne ait elementel haritalama analizi.....	168
<b>4.69:</b> Üst yüzeyden alınan nokta EDS analizi .....	168
<b>4.70:</b> Ti katkılı YEA içerikli TBC sisteminin 900°C’de sıcak korozyon sonrası ve öncesi karşılaştırmalı XRD analizi .....	169
<b>4.71:</b> Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 900°C sıcak korozyon sonrası alınan ara yüzey SEM kesit görüntüsü .....	170
<b>4.72:</b> 900°C sıcak korozyon sonrası Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait farklı sürelerde üst yüzey SEM görüntüleri; (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 5 saat, (d) 10 saat .....	171
<b>4.73:</b> 900°C sıcak korozyon sonrası Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait elementel haritalama analizi.....	172
<b>4.74:</b> Üst yüzeyden alınan nokta EDS analizi .....	173
<b>4.75:</b> Zr katkılı YEA içerikli TBC sisteminin 900°C’de sıcak korozyon sonrası ve öncesi karşılaştırmalı XRD analizi .....	174

## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo No</b>	<b>Sayfa No</b>
<b>2.1:</b> $\Delta H_{kar}$ , $\Delta S_{kar}$ , $\Delta G_{kar}$ değerlerinin n elementli YEA'ların faz durumlarının kıyaslanması.....	20
<b>2.2:</b> YEA'larda element sayısına göre karışım entropisinin değişimi.....	20
<b>2.3:</b> Standart olarak kullanılan alaşımların eriyik haldeki karışım entropileri.....	22
<b>2.4:</b> Nikel için farklı matrislerdeki difüzyon parametreleri.....	27
<b>2.5:</b> Yüksek entropili alaşımların oda sıcaklığındaki basma deneyleri.....	60
<b>3.1:</b> Nikel esaslı süper alaşım Inconel 718 altlık malzemesinin kimyasal kompozisyonu.....	78
<b>3.2:</b> Süper Alaşım malzemeye ait Fiziksel özellikler.....	79
<b>3.3:</b> Süper Alaşım malzemeye ait Mekanik özellikleri.....	72
<b>3.4:</b> Bağ kaplama tozuna ait ağırlıkça kimyasal kompozisyonu.....	81
<b>3.5:</b> HVOF yöntemi kaplama parametreleri.....	82
<b>3.6:</b> MA yöntemiyle AlCoCrFeNiTi YEA üst kaplama tozu üretmek için kullanılan parametreler.....	84
<b>3.7:</b> 10 saatlik MA sonrası AlCoCrFeNiTi tozuna ait ağırlıkça kimyasal kompozisyonu.....	86
<b>3.8:</b> MA yöntemiyle AlCoCrFeNiZr YEA üst kaplama tozu üretmek için kullanılan parametreler.....	89
<b>3.9:</b> AlCoCrFeNiTi YEA üst kaplama tozunun tahmini ergime sıcaklığı.....	89
<b>3.10:</b> AlCoCrFeNiZr YEA üst kaplama tozunun tahmini ergime sıcaklığı.....	90
<b>4.1:</b> Ti-Katkılı YEA TBC sisteminin 1000°C oksidasyon sonrası TGO kalınlık ölçüm tablosu.....	107
<b>4.2:</b> Zr-Katkılı YEA TBC sisteminin 1000°C oksidasyon sonrası TGO kalınlık ölçüm tablosu.....	111
<b>4.3:</b> 1000°C'de oksidasyon sonrası YEA içerikli TBC kaplamalara ait sapmalarıyla birlikte sertlik ve porozite değerleri.....	112
<b>4.4:</b> Ti-Katkılı YEA TBC sisteminin 1100°C oksidasyon sonrası TGO kalınlık ölçüm tablosu.....	118
<b>4.5:</b> Zr-Katkılı YEA TBC sisteminin 1100°C oksidasyon sonrası TGO kalınlık ölçüm tablosu.....	123
<b>4.6:</b> 1100°C'de oksidasyon sonrası YEA içerikli TBC kaplamalara ait sapmalarıyla	

birlikte sertlik ve porozite değerleri .....	124
<b>4.7:</b> Ti-Katkılı YEA TBC sisteminin 1200°C oksidasyon sonrası TGO kalınlık ölçüm tablosu .....	129
<b>4.8:</b> Zr-Katkılı YEA TBC sisteminin 1200°C oksidasyon sonrası TGO kalınlık ölçüm tablosu .....	133
<b>4.9:</b> 1200°C’de oksidasyon sonrası YEA içerikli TBC kaplamalara ait sapmalarıyla birlikte sertlik ve porozite değerleri .....	134
<b>4.10:</b> YEA içerikli TBC sistemlerine ait farklı sıcaklıklardaki parabolik hız sabitleri .....	137
<b>4.11:</b> İki farklı YEA içerikli TBC sistemlerine ait aktivasyon(eşik) enerji değerleri .....	139

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ar	: Argon
Q	: Aktivasyon Enerjisi
Co	: Kobalt
Al	: Alüminyum
Cr	: Krom
Fe	: Demir
Ti	: Titanyum
Zr	: Zirkonyum
GZ	: Gadolinyum Zirkonat
CoNiCrAlY	: Kobalt Nikel Krom Alüminyum Yitriya
Gpa	: Gigapascal
YSZ	: Yitriya ile Stabilize Edilmiş Zirkonya
C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	: Oleik Asit
CH <sub>3</sub> OH	: Etilen Oksit
M/s	: Metre/Saniye
MCrAlY	: Metal Krom Alüminyum Yitriya
Mm	: Milimetre
Mpa	: Megapascal
K <sub>p</sub>	: Hız sabiti
WC	: Wolfram Karbür
Ra	: Yüzey Pürüzlülüğü
Hv	: Vickers Sertlik
Revers	: Çift yönlü Döndürme
Slpm	: Standart litre/Dakika
Mm	: Mikrometre
°C	: Celsius
A	: Alfa
B	: Beta
Γ	: Gama

## KISALTMALAR

APS	: Atmosferik Plazma Sprey Püskürtme
CGDS	: Soğuk Gaz Dinamik Sprey Püskürtme
CMAS	: CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
D-GUN	: Detonasyon Tabancası Püskürtme
EDS	: Enerji Dağılımı X-Işını Spektroskopisi
YEA	: Yüksek Entropili Alaşımlar
HVOF	: Yüksek Hızda Oksi Yakıt Püskürtme
HVAF	: Yüksek Hızda Hava Yakıt Püskürtme
PS	: Plazma Sprey Püskürtme
FCT	: Fırın Çevrim Testi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TBC	: Termal Bariyer Kaplama
TGO	: Termal Olarak Büyüyen Oksit Tabakası
HMK	: Hacim Merkezli Kübik
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
MA	: Mekanik Alaşımlama
ZrH <sub>2</sub>	: Zirkonyum dihidrit
B2-Fazı	: Düzenli HMK Yapısı
ETÜV	: Kurutma Fırını
R3m/3c	: Rombohedral Kristal Yapı
AB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	: Spinel Faz Gösterimi
ALD	: Atomik Katman Biriktirme Yöntemi
PLD	: Darbeli Lazer Biriktirme Yöntemi
LENS	: Lazerle Tasarlanmış Küresel Şekillenme
MD	: Ortalama Enerji Farkı
XRD	: X-Işını Kırınım Difraktometresi

# 1. GİRİŞ

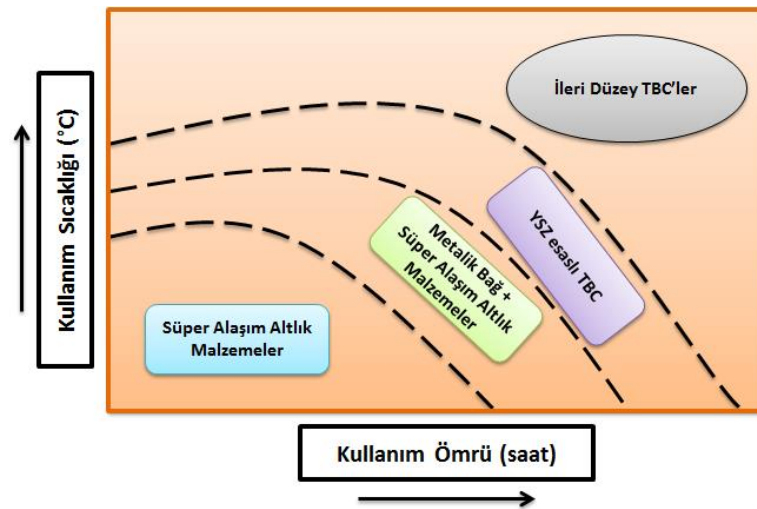
Yüksek entropili alaşımlar (YEA), geleneksel olarak bilinen malzemelerden tamamen farklı kafes yapıları, mikro yapıları ve istenilen özellikleri malzemelere aktarabildiğimiz bir alaşım türüdür (Zhang, 2013). YEA'lar genel olarak en az beş ana elementten oluşan ve yapıyı oluşturan elementlerin atomsal yoğunlukları yüzdesel olarak 5-35 aralıkların da olan katı çözeltiler olarak literatürde tanımlanmaktadır (Yeh, 2004). Buna ek olarak diğer tanımlama şekilleri ise şöyledir; çok ana nitelikli alaşımlar, eşit molar alaşımlar, yer değiştiren alaşımlar olarak adlandırılmaktadırlar. Günümüzde bilinen alışılagelmiş alaşım türlerinden farklı olarak YEA'lar matris yapısında bulunan ana elementin etrafına ana element den kütlece daha az bir oranda diğer alaşım elementlerinin katılması ile tasarlanan alaşım türüdür (Murty, 2014). Yüksek entropi alaşımlarının temel ana prensibi alaşımların önemli orandan yüksek karışım entropisine sahip olması ve yüksek sıcaklıklarda bile katı halde bulunan eriyik fazlarının intermetalik diye adlandırılan ara düzensiz fazlara nazaran kararlı hale gelmeleridir (Şarlar, 2019). Bu sahip oldukları eşsiz özellikleri sayesinde sentezlenebilir, üretilebilirler ve detaylı analiz edilebilirler. Günümüz teknolojisinde uzay, uçak ve sanayi endüstrisinde kullanılan termal bariyer kaplamalar (TBC) geleneksel olarak altlık malzeme üzerine bağ kaplama ve seramik esaslı üst kaplama sistemlerinden oluşmaktadır. Bu sistemlerde kaplama malzemesi olarak seçilen elementler arasında yüksek sıcaklık şartlarında termal genleşme ve metal + seramik kaplama tabakası uyumsuzluğu, ani sıcaklık artışlarında kafes yapısı değişimi sonrası hasarlar ve elde edilebilirlik maliyetin yüksek olması gibi birçok olumsuz durumlar bu tip seramik esaslı kaplamaların kullanımında sınırlayıcı bir etki oluşturmaktadır. Bundan dolayı yenilikçi ve bu sınırlamaları ortadan kaldırabilecek alternatif bir malzeme türü olarak sayılabilen YEA'lar mühendislik, mimarlık, havacılık ve sanayi alanları için benzersiz ve göze çarpıcı özellikler vadetmektedir. YEA'ların gelişen teknolojiye sundukları bu ayırt edici özellikler ile sanayi alanında aşınmaya maruz kalan parçacıklar, yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılık özelliği ile TBC'ler, her türlü korozyon ve gama ışını koruması için nükleer endüstri ve çok daha kapsamlı uygulamalarda istenilen her koşula uygun olabilen özellikleri sayesinde endüstride birçok malzeme kaynaklı problemlere çözüm olmaya aday gösterilen yeni bir alaşım türüdür (Daniel, 2014). Teknolojinin gelişmesiyle son yıllarda TBC sistemlerinde YEA kullanılması üzerine geniş çapta araştırmalar yapılmış ve araştırmalar devam etmektedir.

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Termal bariyer kaplama sistemleri genellikle havacılık ve uzay endüstrisinde yalıtım malzemesi olarak uzun yıllardır kullanılmaktadır.

### 2.1 Termal Bariyer Kaplama (TBC) Sistemleri ve Genel Özellikleri

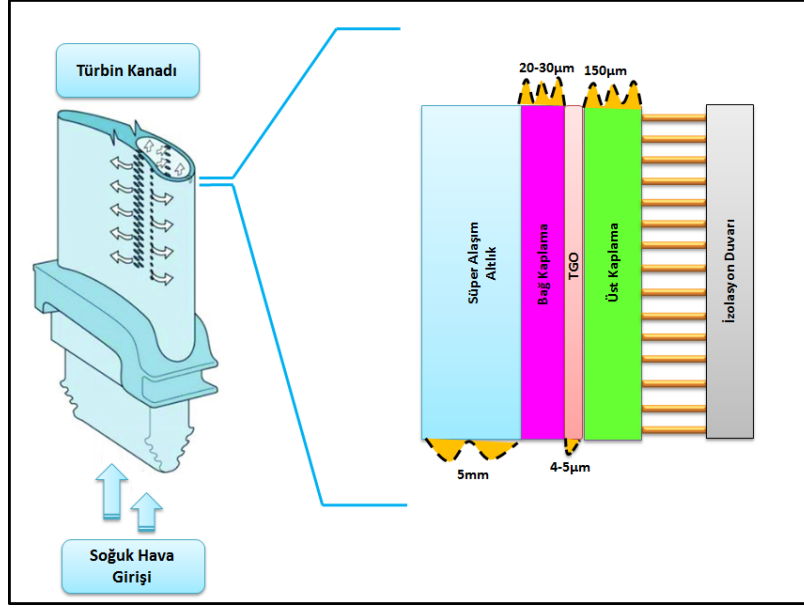
TBC sistemleri, çağımızda sürekli büyüyen teknolojiyle birlikte endüstri, uzay/havacılık, savunma sanayisi gibi alanlarında kullanılan malzemelere yüksek sıcaklıklarda oluşan bozulmalara karşı bariyer özelliği sağlayarak malzemelerin kullanım ömrünü uzatmak için kullanılan kompozit nitelikli sistemlerdir (Yang, 2022). Bununla birlikte bu sistemler genellikle seramik ve metalik özelliklere sahip bileşenleri bünyesinde barındırdığından dolayı ulaşım sektöründe kullanılan gaz türbin motorlarının performanslarının iyileştirilmesi için öncelikli olarak tercih edilen malzeme sistemi haline gelmişlerdir (Teixeira, 2022). Yüksek sıcaklıklara dayanıklı bu sistemlerin geliştirilmesi çoğunlukla yüzey mühendislerinin çalışma alanına girmesi ve hava araçlarında genellikle bakım, onarım ve yenileme (BOY) üzerine önemli bir etkiye sahip olan TBC sistemlerinin kullanımı odak noktası haline gelmiştir (Ahmad, 2022). Kullanım sıcaklığının artışıyla kullanım ömrünün gaz türbin bileşenlerin kapasitesine etkisini gösteren şematik görünüm Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Gaz türbinlerinde kullanılan bileşenlerin kullanım ömrü ve sıcaklığını gösteren şematik grafik (Mohan, 2010).

Geleneksel olarak bir TBC sisteminde, korunması istenilen bir altlık malzeme bulunmaktadır. Bu altlık malzeme üzerine farklı termal spreycaplama yöntemleri (EB-PVD, CGDS, HVOF, APS) kullanılarak kaplanan bir metalik nitelikli bağcaplama ve seramik nitelikli izolasyon özelliği sağlayan üst caplama ve son olarak servis koşullarında bağ ve üst caplama arasında yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden oluşan termal olarak büyüyen (TGO) oksit tabakasıyla birlikte 4 farklı bileşenden oluşmaktadır (Mukherjee ve Ghosh, 2022). Yüksek sıcaklıklarda (1000°C) sertliğini ve sürünme mukavemetinin koruma özelliklerine sahip olduklarından dolayı genellikle altlık malzemeler süper alaşım olarak sečililmektedirler (Jude, 2022). TBC sisteminde altlık üzerine metalik nitelikli bir bağcaplamasının kullanılmaktadır. Numune ara yüzeyinde sıcaklık artışlarında oluşan TGO tabakasının kimyasal kompozisyonu yaklaşık %99 oranında  $\alpha$  ile temsil edilen polimorfik dönüşüm geçirmiş  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ten oluşmaktadır (Chia, 2018). Sıcaklık artışlarında azalan  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rezervini arttırmasını sağlamak ve oksidasyon hızını yavaşlatmak için TBC sistemlerinde oksidasyona dayanıklı bağcaplamalar kullanılmaktadır (Webster, 2019). Bağcaplamaların sečiliminde çoğunlukla MCrAlY buradaki (M: Co/Cr veya Co + Cr) ve Pt ile katkı yapılmış nikel alüminit  $\beta$ -Ni (Al, Pt) olmak üzere iki farklı özelliğe sahip bağcaplama çečilidi bulunmaktadır (Texier, 2018). Son katmanda kullanılan caplamalar ise, genellikle yüksek ergime sıcaklıklarına, düşük termal iletkenlik, düşük termal genleşmelere sahip seramik özellikte ve nadir toprak elementlerini barındıran stabilize edilmiş zirkonya (YSZ), gadolinyum zirkonat (Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) lantanyum zirkonat (La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) gibi seramik esaslı malzemeler kullanılmaktadır (Karaoglanlı, 2020). Geleneksel bir TBC sisteminin görüntüsü Şekil 2.2'de gösterilmiştir.





Şekil 2.2: Standart bir TBC sisteminin görünümü (Aabid ve Khan, 2018).

### 2.1.1 TBC Sisteminin Bileşenleri

Günümüzde kullanılan TBC sistemleri genellikle bir altlık malzeme, üzerine bağ kaplama ve onun üzerine de asıl yalıtım özelliği sağlayan üst kaplama malzemesinden oluşmaktadır. Sisteminin her bir kaplama tabakasının özellikleri aşağıda verilmiştir.

#### 2.1.1.1 Süper Alaşım Altlık Malzeme

Havacılık ve uzay sanayisinde gaz türbin motorları, kompresörler, motor yanma odaları, valf kapakları, türbin kanat/kanatçıkları gibi hava araçlarının sıcak bileşenlerinde sertliği sayesinde Ni içeren süper alaşım altlık malzemeler kullanılmakta ve malzemenin kimyasal bileşiminde genellikle %51-%55 oranında Ni bulunmaktadır (Borkar ve Harimkar, 2011). Bununla birlikte Ni içeren altlık malzemelerinin diğer bir önemli özelliği 650°C gibi yüksek sıcaklık sayılan Tip I sıcak korozyon hasarlarına karşı da daha dayanıklı olmalarıdır (He, 2019). Ayrıca Ni esaslı süper alaşımlar 1000°C'ye kadar yüksek sürünme direnci de sağlamaktadırlar (Kukla, 2020). Geçmişten günümüze doğru farklı özellikler sergileyen süper alaşım malzemelerinin sıcaklık dayanımını gösteren grafik Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Verilen grafiğe bakıldığında, başlangıçta süper alaşım malzemelerinin kullanımda dövme yöntemiyle üretilen N80 süper alaşım altlık malzeme kullanılmaya başlanılmıştır. Daha sonra teknolojik büyümeyle birlikte atılan adımlar sonrasında süper alaşımların daha yüksek



### 2.1.1.2 Metalik Bağ Kapslama

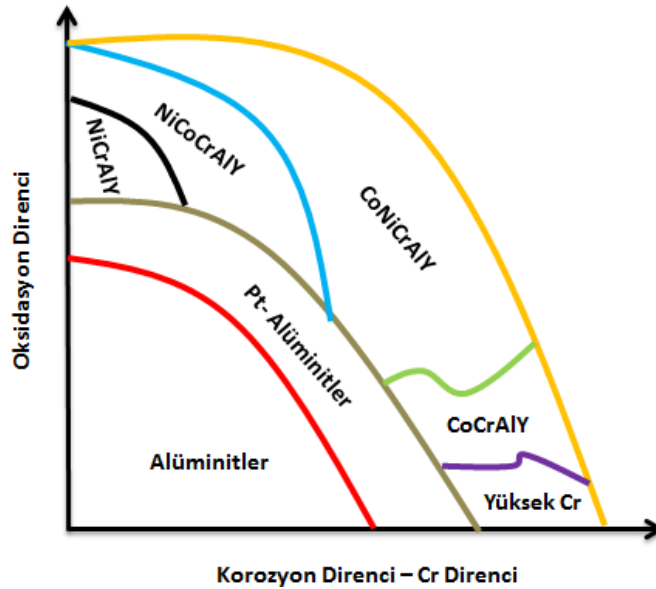
TBC sistemlerinin bileşenlerinden biri olarak kullanılan bağ kapslamalar sistemde son derece önemli bir kapslama parçasıdır. Güçlü bir TBC sistemi oluşturmak için altlık ve üst kapslama arasındaki termal genişleme uyumsuzlukları minimum düzeyen indirebilmek için sistemde tercih edilecek bağ kapslama çok büyük önem taşımaktadır. Bağ kapslamalardan yüksek yapışma mukavemeti, yüksek sıcaklıklarda oluşan oksidasyon ve korozyona karşı direnç göstermeleri beklenmektedir. Beklentilerinin istenilmesinin nedeni, kapslama sisteminde oluşan hasarların genellikle çoğunun bağ kapslamanın oksitlenmesiyle başlamasından kaynaklanmaktadır. Tipik olarak bağ kapslama olarak literatürde bilinen difüzyon alüminit ve MCrAlY kapslama çeşitleri bulunmaktadır. Bunlardan birincisi olan difüzyon alüminitler (Al), yani kısacası  $\beta$ -NiAl fazları ana kristal kafes yapısında bulunan matris içerisinde temel fazlar olarak oluşurken MCrAlY kapslamalardaki Y çoğunlukla Ta, Zr, Hf gibi elementlerin farklı kombinasyonları şeklinde oluşmaktadır (Hardwicke ve Lau, 2013). Ayrıca literatürde MCrAlY şeklindeki kapslamalarının üretim maliyetleri diğer kapslama çeşidinden maliyet açısından daha ekonomik olduğundan dolayı araştırmalarda daha çok tercih edilmektedir. Bağ kapslamanın bileşiminde fazladan bulunan Al yüksek sıcaklıklarda servis çalışma koşulları altında bir alüminyum katmanı oluşturarak oksidasyon hızını yavaşlatmaktadır (Shen, 2018). Bir TBC sistemi oluşturan bağ kapslamanın kalınlığı kapslama yöntemine ve kapslama tabancasının açısına bağlı olarak genellikle 75  $\mu\text{m}$  - 150  $\mu\text{m}$  aralıklarında değişim göstermektedir. Ayrıca bağ kapslamanın kullanımı TBC sistemlerinde kapslama tabakaları arasında kimyasal bir kararlılık sağlayarak kapslama sisteminin sürünme direncini arttırdığı yapılan çalışmalarda bilinmektedir (Pollock, 2012).

MCrAlY nitelikli metalik bağ kapslamalarda genellikle, M yerine Co veya Ni gibi elementler tercih edilmektedir. Bu kapslama türünde bileşimi oluşturan her elementin ayrı bir özelliği bulunmaktadır. Bu özellikler genel itibarıyla aşağıda sıralanmıştır (Goswami, 2004).

- Al; Bağ kapslamanın kimyasal bileşiminde de oldukça yoğun bulunan ve oksidasyonunu hızını belirleyen önemli bir element olarak görev üstlenmektedir.
- Cr; TBC sistemlerinde düşük yakıt kullanımdan dolayı meydana gelen (Tip I/Tip II) sıcak korozyon hasar mekanizmasına karşı dayanım arttırıcı özellik sergilen bir elementtir.

- Co; TBC'lerin düşük servis çalışma sıcaklıklarında (Tip I/Tip II) sıcak korozyona karşı direnç sağlar ve bununla birlikte Co miktarı azaldıkça kaplamanın oksidasyon direnci artmaktadır.
- Y; Metalik bağ kaplama ile üst kaplamanın birbirleri arasındaki yapışma mukavemetini arttırmaktadır. Y aynı zamanda bağ kaplamanın yapısında bulunan Ni elementinin oluşturduğu yüksek S gevrekleşmesini azaltıcı etki göstermektedir.
- Ni; Yüksek çalışma sıcaklıklarında kaplamaya yüksek sertlik sağlamaktadır. Aynı zamanda seçilen süper alaşım altlık malzemenin yapısında yoğun miktarda bulunmaktadır.

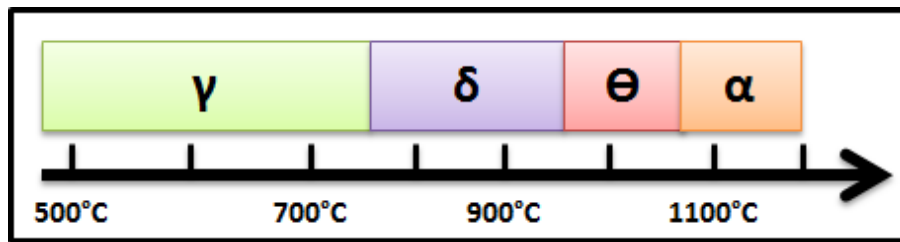
Genel sonuç olarak MCrAlY içerikli kaplamalar düşük oksijen geçirgenliği ve alüminyumun oksitlenmesinde kararlılığı daha fazla olduğundan dolayı TBC sistemlerinde tercih edilmekte olup ve kullanılan süper alaşım altlık malzemenin oksidasyon, sıcak korozyon, CMAS gibi agresif hasar mekanizmalarına karşı daha iyi koruma görevini üstlenmektedir (Döleker, 2018). Şekil 2.4'te yüksek sıcaklıklarda farklı özelliklere sahip bağ kaplamalarının çeşitli hasar mekanizmalarına karşı direncini gösteren grafik verilmiştir.



Şekil 2.4: Farklı bileşime sahip bağ kaplamalarının oksidasyon ve korozyon hasarlarına karşı direnci (Özgürlük, 2020).

### 2.1.1.3 Termal Olarak Büyüyen Oksit (TGO) Tabakası

TGO tabakasının oluşumunun nedeni sistemde kullanılan bağ kaplama malzemelerinden biri olan MCrAlY formunda kompozisyonunda bulunan elementlerin oksidasyona karşı olan yüksek afinitesinden kaynaklanmaktadır. Altlık malzeme üzerine istenilen metalik toz kaplaması yapılırken kaplama esnasında partiküller yüksek sıcaklıklardan dolayı oksidasyona maruz kaldığında bağ kaplama yüzeyinde kendiliğinden kaynaklı ince film şeklinde bir TGO tabakası oluşur ve bu tabaka altlık malzemeyi oksidasyona karşı sınırlı bir biçimde korumaktadır (Genova, 2022). Bu oluşan oksit tabakası bağ kaplama üzerine yapılacak olan üst kaplamanın yapışma mukavemetini arttırmaktadır. TGO tabakası üst kaplama üzerinde 8  $\mu\text{m}$  -10  $\mu\text{m}$  kalınlıklarında birikerek TBC sistemlerinin kullanımı sırasında yüzeylerinin parçalanmasına/dökülmesine de neden olmaktadır (Sahith, 2018). Bir sistemdeki TGO tabakasının büyüklüğü oksidasyon sırasında meydana gelen difüzyonda bağ kaplamanın bileşiminden dışarı çıkan katyonların reaksiyon çeşidine ve hızlarına bağlıdır (Habibi, 2014). Kaplama sisteminde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  polimorfik dönüşümleri meydana gelmektedir. Bu dönüşümlerde ilk olarak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  500°C-700°C arasında  $\gamma$  yapısında iken sonrasında sıcaklığın 900°C'ye ulaşmasıyla  $\delta$  polimorfik yapısına 1100°C ve sonrasında sırasıyla  $\Theta \rightarrow \alpha$  polimorfik dönüşümünü gerçekleştirir. Bu dönüşüm sonucunda TGO tabakası kalınlaşmaya başlar.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün polimorfik dönüşümü Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 'ün polimorfik dönüşümleri (Young, 2008).

### 2.1.1.4 Seramik Üst Kaplama

TBC sisteminin en son kaplama tabakası olarak bilinen üst kaplama düşük termal iletkenlik sergilediğinden dolayı oldukça önemli bir katmandır. Termal iletkenliğin düşük istenilmesinin nedeni ise artan sıcaklıklarda sıcaklığın altlık malzemeye geç iletmesine

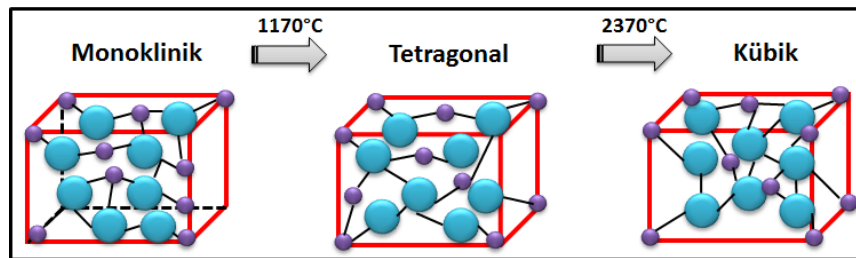
sebebiyet verdiği için dolayı termal iletkenlik çok önemli bir parametredir (Takahata, 2000). Bir malzemeden başka bir malzemeye termal transfer bilindiği üzere fonon denilen elektron yüklü parçacıklar ile yapılmaktadır. Bu fononlar malzemenin kristal kafes yapısı ve mikro yapısında bulunan boşluk, çatlak gibi bölgelerden geçerek ilerler. Bu bölgelerin çok olması termal iletkenliği de düşürmektedir. Termal iletkenlik gibi bir TBC malzemesinden istenilen diğer parametreler ise yüksek ergime sıcaklığı, yüksek termal genleşme katsayısı, yüksek yapışma mukavemeti, yüksek kırılma tokluğu gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir (Ma, 2008).

### 2.1.1.5 Geleneksel Üst Kaplama Malzeme Çeşitleri

TBC sistemleri üzerine bu alanda bugüne kadar yapılan çalışmalarda genellikle üst kaplama seçiminde seramik niteliğe sahip tozlar tercih edilmiştir. Bu özellikteki tozlar ve ayırt edici özellikleri aşağıda verilmiştir.

#### 2.1.1.5.1 İtiryum ile Stabilize Edilmiş Zirkonya (YSZ)

YSZ düşük termal iletkenlik ve yüksek genleşme katsayısından dolayı TBC sistemlerinde üst kaplama olarak kullanımı tercih edilmektedir (Weiwei, 2022). YSZ elde etmek için katı halde bulunan  $ZrO_2$ 'in  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$  gibi çeşitli katalizörlerle alaşımlandırılması gerekmektedir (Petkov, 2022). TBC sistemlerinde NASA tarafından yapılan optimizasyonlar sonucunda %7-%8 oranında  $Y_2O_3$  ile katkı yapılarak kararlı hale getirilmiştir (Wang, 2022). Eğer  $ZrO_2$  kararlı hale getirilmeden kullanılırsa yüksek sıcaklıklarda kübik, tetragonal, mono klinik olmak üzere üç polimorfik faz yapısına dönüşebilmektedir.  $ZrO_2$ 'in yüksek sıcaklıklardaki polimorfik dönüşümleri Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6:  $ZrO_2$ 'in yüksek sıcaklıklardaki polimorfik dönüşümleri (Nisticò, 2021).

#### **2.1.1.5.2 Lantanyum Zirkonat (LZ)**

Piroklor (yoğun hekzagonal) yapıya sahip olan LZ kaplamalar sahip olduğu yüksek ergime noktası, düşük termal iletkenlik, düşük oksijen çekme isteği vb. özelliklerinden dolayı kaplama sistemlerinde üst kaplama malzemesi olarak son yıllarda kullanımlarında artış göstermiştir. Ancak LZ içeren kaplamaların doğada nadir bulunması ve maliyetinin yüksek olması kaplama malzemesi olarak kullanımlarını sınırlamıştır (Özgürlük, 2020). Sıcaklığın 1400°C-1500°C yüksek servis çalışma sıcaklıklarında olması yüksek faz kararlılığına ihtiyaç duyulduğunu göstermektedir (Erdogan, 2017). Ancak bazı istisna durumlarında 1000°C civarlarında La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazı ayrışarak kaplama kısa sürede hasara uğrayabilmektedir. Sahip olduğu düşük termal genleşme ve tokluğundan dolayı termal çevrim/şok testlerine karşı dayanıksızdır (Karabaş, 2018).

#### **2.1.1.5.3 Gadolinyum Zirkonat (GZ)**

TBC sisteminin termo-mekanik uyumluluğu sistemin dayanıklılığı ön plana çıkardığı için GZ ve GZ katkılı üst kaplama malzemeleri YSZ'e alternatif olarak ve 1200°C gibi ergime sıcaklığına sahip yeni nesil bir TBC malzemesidir (Doleker, 2019). Kimyasal olarak A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> şeklinde formülize edilen GZ geleneksel olarak kullanılan YSZ'e göre düşük termal iletkenlik ve genleşme katsayısına sahiptir (Markocsan, 2017). Çöl ortamlarında ya da volkanik patlamalar sonucu atmosfere yayılan kül partiküllerinin neden olduğu CMAS hasarları ve hava araçlarının kullandığı düşük kaliteli ancak yüksek oranda empüriteye sahip yakıtlardan dolayı meydana gelen sıcak korozyon hasarlarına karşı oldukça yüksek dirence sahiptir. Ancak GZ malzemesinin geleneksel kaplama malzemesi olan YSZ'den daha düşük genleşme katsayısına sahip olması hava araçlarında ani ısınma ve soğumalardan dolayı oluşan termal gerilmelere karşı oldukça zayıf kalmaktadırlar. Bununla birlikte kaplamalar arasında oluşan yüksek oksit içerikli TGO tabakasıyla da sürekli reaksiyon girmesi kaplama malzemesinin ömrünü kısaltmaktadır (Iijima, 2004).

#### **2.1.1.5.4 Hekza alüminatlar (HA)**

HA kompozisyonundaki elementler genellikle LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (LaHA) olarak adlandırılır. Hekzagonal sıkı-dar paket kristal kafes yapısına sahiptirler. 0,7 W.(m.K)<sup>-1</sup> - 2.5 W.(m.K)<sup>-1</sup>

termal iletkenliğe sahip LaHA faz mukavemet sıcaklığı yüksek ve düşük sıkıştırma özelliğinden dolayı TBC kaplamalarında üst kaplama malzemesi olarak tercih edilmektedir (Ovanesyan, 2014). Ancak oksijen geçirgenliği YSZ'ye kıyasla daha fazla olduğu literatür çalışmalarında bilinmektedir. Dahası çift tabakalı kaplamalar olarak YSZ + LaHA kaplamaların termal çevrim ömrünün daha uzun olduğu yapılan araştırmalar neticesinde tespit edilmiştir (Chen, 2011). Bu sahip olduğu avantajlardan dolayı yenilebilen/geliştirilebilen TBC üst kaplama malzemesi olarak araştırmalarda kendine yer bulmaktadır.

## 2.2 Yeni Nesil Üst Kaplama Malzemesi Yüksek Entropili Alaşımlar (YEA)

Yüksek Entropili Alaşımlar (YEA'lar) çoğunlukla kimyasal bileşimde bulunan element sayısı 1 ile 10 arasında değişebilen tek, üçlü grup veya dördü grup içeren alaşımlar olarak literatürde adlandırılmaktadırlar. Bu alaşım grubu, kristal kafes yapısı içerisinde bulunan ana elementin etrafına yazılmaktadırlar. Literatürde YEA'lar üzerine yapılan bir çalışmada alaşım grubunun yapısındaki bileşen sayısının B kadar bileşene sahip olduğu düşünülmüş ve kimyasal bileşimin içerisinde yer alan elementlerin arasında da %A kadar bir değişiklik olma ihtimali düşünülerek elde edilebilecek alaşım sayısını hesaplamak için aşağıdaki bir formülasyon ile hesaplanabileceği gösterilmiştir (Cantor, 2007).

$$N = (100/A)^{b-1}$$

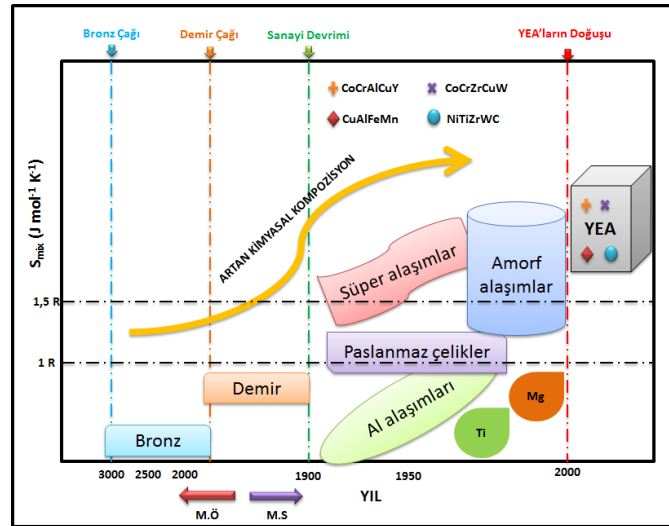
Literatürde belirtilen Hume-Rottery kuralları kullanılarak çözünen ve çözen bileşenlerin birbirleri arasında oluşan çözünebilirlik farkları tespit edilmektedir. Hume-Rottery kurallarına göre kristal kafes yapısının özelliği, atomlar arasındaki çap farkı, değerlik elektron sayısı ve elektronu çekebilme kabiliyeti gibi önemli kavramlara dikkat edilmesi zorunludur (Mizutani, 2010). Belirtilen bu önemli kavramlar herhangi bir titreşim hareketliliği olduğu zamanlarda elementler arasındaki etkileşimleri değiştirmekte ve alaşım içerisinde oluşan yüksek karışım entalpisini iki durumdan etkileyebilmektedir. Birinci durum olarak matris yapısı içerisinde metaller arası bileşikler/alaşımlar ve alaşımın yapısını olumsuz yönde etkileyen düzensiz ve stabil olmayan bir ara faz oluşumuna neden olmasıdır. İkinci durum ise, birinci durumun aksine matris yapısı içerisinde pozitif yönden etkileyen katı



çözelti oluşumlarına neden olabilmektedirler (Miracle, 2017). Fazların kimyasal reaksiyonlar sırasında denge durumunu tanımlamak için termodinamik alanında dünyada birçok araştırmacı tarafından kabul edilen ve kullanılan Gibbs serbest enerjisi önemli bir büyüklüktür. Gibbs serbest enerjisinde sabit basınç ve sıcaklık altında enerji değeri minimum seviyede olmaktadır. Enerji kaynaklık faz hesabı yapıldığında sabit X kadar faz arasında denge halinde Y kadar bileşiği içeren sistemin serbestlik derecesi F şeklinde formülasyon ile ifade edilmektedir.

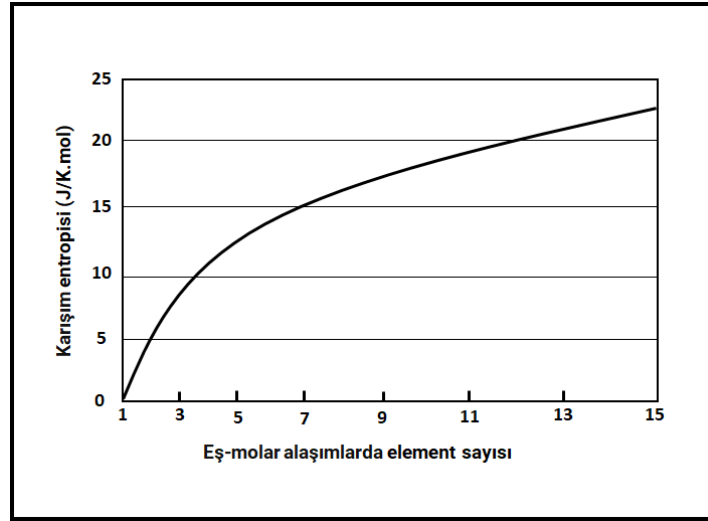
$$X + F = Y + 1$$

Böylece Gibbs faz kuralında enerji değeri minimum haldeyken Y kadar bileşenli bir sistemde mümkün olan maksimum faz sayısını bu denklem sağlamış olmaktadır. YEA’larda ise bilinen faz sayısı hesabında Gibbs faz kuralı uygulandığında elde edilen sayıdan açık bir şekilde daha az değerler çıkmaktadır. Matris içerisinde bulunan elementlerin oluşturduğu yüksek karışım entropisinin düzenli/yarı düzenli fazları oluşturarak alaşım içerisinde yeni fazlarının oluşumunu kısıtlamasıdır (Wang, 2014). Yüksek entropili alaşımların geçmişten günümüze kadar tarih boyunca nasıl geliştiğini ve ne zaman ortaya çıktığını gösteren diyagram Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Yüksek entropili alaşımların tarihsel olarak doğuşunu gösteren diyagram (Özkan ve Karaoğlanlı, 2021).

YEA oluşturmak için termodinamik bir sistem içerisinde elementler arasında bir faz oluşumu gerçekleşmesi için yapılan araştırmalar neticesinde matris içerisinde en az 5 element koyulması önerilmektedir. Literatürde katı eriyik fazlarının oluşumları için yapılan çoğu element sistemlerinde karışımın sahip olduğu entropi ve entalpi değerlerini dengelemek için yeterli bir değer olduğu hesaplamalarda belirtirmiştir. Literatürdeki stokiometrik olarak eşit mollere sahip alaşımların karışım entropisine bağlı olarak element sayısına göre oranını gösteren değişim Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Eşit molar alaşımlarda karışım entropisi'nin element sayısına oranı (Yeh, 2006).

Şekil 2.8’de matris içerisinde element sayısının 11 adete çıkmasından sonra eğrinin düzleştiği görülmektedir. Element sayısı arttıkça daha düşük fayda sağlanacağı anlaşılmaktadır. YEA’ların matrisin içerisine koyulacak elementlerde yüzdesel olarak 5-35 arasında olması gerekmekte olup günümüzde kullanılan alaşımların aksine YEA’lar da alaşım içerisindeki hiçbir elementin yoğunluğu %50’yi geçmemiştir (Senkov, 2010).

### 2.2.1 Yüksek Entropili Alaşımların Termal Sprey Kaplama Uygulamalarında Kullanılması

Meghwal ve arkadaşları, yapmış oldukları bir araştırmada stokiometrik olarak AlCoCrFeNi yüksek entropili alaşım grubunu (MA) yöntemi kullanılarak üretmişlerdir. Daha sonra SS316L paslanmaz çelik altlık malzeme üzerine APS yöntemi kullanarak bağ kaplama

olmaksızın altlık + üst kaplama şeklinde bir TBC sistemi elde etmişlerdir. Elde edilen bu alaşımın sertlik, deniz suyundaki elektrokimyasal performans, kalıntı gerilmeler ve aşınma analizleri incelenmiştir. Araştırmanın sonucunda APS yöntemiyle kaplanan alaşımın oksidasyon sonrasında oluşan oksit fazlarının yüksek nano aşınma direncine, alaşımın yüksek termal stabiliteye sahip olduğu bulunmuştur (Meghwal, 2021).

Kiplangat ve arkadaşları,  $Al_{0.5}CoCrFeNi_2Ti_{0.5}$  alaşımını karbon ve AA 6061 altlık malzemeler üzerine soğuk gaz dinamik sprey (CGDS) ve atmosferik plazma sprey (APS) kaplama yöntemlerini kullanılarak üretilen YEA kaplamalarının üretim yöntemlerine göre elde edilen mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Kaplama tozlarına  $1000^{\circ}C$  2-12 saat sinterledikten sonra püskürtme işlemi yapmışlardır. Tozlar ticari olarak ayrı ayrı alınıp indüksiyon fırınında ergitilmiştir. Alaşım içerisine iki kaplamada da titanyumun eklenmesi mekanik özelliklerin gelişmesine neden olmuştur. İki yöntem kıyaslandığında APS yönteminin CGDS yöntemine kıyasla plazma gücü arttığında mikro yapı ve mekanik özellikleri de artarak yüksek faz stabilitesi oluşturmuştur (Kiplangat, 2022).

Kumar ve arkadaşları, eş atomik  $AlCoCrFeNiTi$  ve farklı mol sayılarına sahip  $FeCrCoNiW_{0.3}$  yüksek Entropili alaşımları MA yöntemiyle karıştırarak farklı kompozisyonlara sahip alaşımların üretimleri gerçekleştirilmiştir. %5 oranında C içeren paslanmaz çelik üzerine YEA tozları APS yöntemi kullanılarak püskürtülmüştür. Elde edilen kaplama yüzeyine Nd: YAG katkılı lazer ile işlem uygulanıp kaplamaya etki eden lazer işleminin etkisini incelemişlerdir. Faz/bileşen analizi, mikroyapı analizi, kaplama yüzeyinin kimyasal analizi ve kaplamanın fiziksel özellikleri incelendikten sonra lazer etkili APS ile üretilen YEA'lerde kaplama ve altlık malzeme arasında mükemmel bir metalurjik bağ oluşmuştur. Bu olumlu durum ise, havacılık/uzay endüstrisi gibi yüksek sıcaklık uygulamaları için APS ile üretilen YEA'ların iyi bir yalıtım malzemesi olduğunu kanıtlamıştır (Kumar, 2022).

Lu ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmada geleneksel bağ kaplama olarak kullanılan ve aşınma direnci yüksek olan  $NiCoCrAlY$  bağ kaplamalarının üzerine APS yöntemi kullanılarak üretilen  $AlCoCrFeNiY$  YEA alaşımı ile  $1050^{\circ}C$  -  $1150^{\circ}C$  aralıklarındaki çevrimli oksidasyon dirençlerini karşılaştırmışlardır. Alaşım içerisine %5 oranında Y ilavesi

yapılmıştır ve diğer tozlar ise eşit mollerde MA yöntemi ile üretilerek karıştırılmıştır. Altlık malzeme olarak %22 Ni içeren Hastelloy X malzemesi kullanılmıştır. APS ile üretilen YEA kaplamada oksidasyon oluşma hızının yavaş olması ve spinel fazların olmaması nedeniyle yüksek çevrim oranlarında bile yüksek oksidasyon direnci sağlamıştır (Lu, 2022).

Zhang ve arkadaşları, seramik esaslı piroklor yapıda bulunan  $La_2(Zr_{0.2}Ce_{0.2}Hf_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2})_2O_7$  yüksek entropi alaşımını MA yöntemi kullanılarak üretmişlerdir. Daha sonra geleneksel termal sprej kaplama yöntemlerinden olan APS yöntemi kullanılarak altlık üzerine bağ kaplama olarak üretilmiştir. Altlık malzeme olarak Nikel esaslı K3 altlık kullanılmıştır. MA ile üretilen alaşımın 200°C - 800°C - 1000°C'deki termal iletkenlik değerleri incelenerek daha düşük termal iletkenlik değeri sergilediği görülmüştür (Zhang, 2022).

Yu ve arkadaşları, türbin motorlarında kullanılan TBC'lere alternatif bir bağ kaplama geliştirmek için AlCoCrFeNiSiHfY YEA alaşımını üreterek 1200°C ısıtma işlem sonucundaki mekanik özellikleri ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Alaşım içerisinde Y ve Hf % 0,02 oranında katkılamıştır. Vakum eritme yöntemiyle bulk (Tek) malzeme üretilmiştir. Çalışma sonucunda 1200°C ısıtma işlem sonrası yapı YMK'dan HMK'a dönüşerek bir atomik ayırım meydana gelmiştir. Dahası bu atomik ayrılma sonrası termal genleşme katsayısı %10 azaldığı görülmüştür (Yu, 2022).

Patel ve arkadaşları, CrMnFeCoNi alaşımını elde etmek için her elementi ticari olarak doğrudan 15 µm - 53 µm boyut aralıklarında alarak termal sprej kaplama yöntemlerinden yüksek hızlı oksijen-asetilen yakıt kaplama (HVOF) yöntemi kullanılarak 304 paslanmaz çelik altlık malzeme üzerine kaplanmış ve YEA katkılı kaplama üretmişlerdir. Daha sonra bu kaplamanın tribolojik özelliklerini incelemişlerdir. Aşınma deneyleri için oda sıcaklığında  $Al_2O_3$  aşınma topları kullanılmıştır. 30 saniyede 90°C'lik açılarda testleri gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen kaplamanın yüzeyinde yüksek aşınma oranları oluşmuştur (Patel, 2022).

Mehmood ve arkadaşları, yapılan bu çalışma da TBC'ler için yeni tip bağ kaplamalar sunmak için 316L paslanmaz altlık malzeme üzerine NiCoCrAlFeNi YEA alaşımı 1000°C'de 4 saat tavlama sonrası APS yöntemi ile kaplama işlemi yapılmıştır. Tozlar inert gaz ortamında bilyeli öğütme ile karıştırılmıştır. Daha sonra kaplamaya %3,5 NaCl ilave edilerek elektrokimyasal korozyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonucu çözelti içerisinde oluşan klorit ataklarına karşı dirençli bir kaplama elde edilmiştir (Mehmood, 2022).

Andrew ve arkadaşları, bu çalışmada termal bariyer kaplamalar (TBC) için alternatif bir bağ kaplama malzemesi olarak kullanılabilir APS yöntemiyle YEA kaplamalar üretilmiştir. YEA tozlarının kimyasal bileşimleri, AlCoCrFeNi ve MnCoCrFeNi şeklindedir. Yüksek enerjili bilyeli öğütme ile tozlar karıştırılmıştır. Ayrıca splat formunda da tozların analizleri yapılmıştır. Cam esaslı ve paslanmaz çelik olarak iki tip altlık malzeme kullanılmıştır. Laboratuvar analizleri ve mekanik analizler sonucunda TBC'ler için alternatif bir bağ kaplama malzemesi olabileceğini incelemişlerdir (Andrew, 2015).

Löbel ve arkadaşları, MA yöntemi, bilyeli dövme ve gaz atomizasyon yöntemleri kullanılarak atmosferik plazma sprey (APS) kaplama yöntemi için hammadde uygunluğu araştırmışlardır. Analizlerde kullanılan yüksek entropili AlCoCrFeNiTi alaşımının partikül morfolojisi, faz bileşimi, kimyasal bileşim, sertlik gibi mekanik ve fiziksel özellikleri ilgili analizler yapılmıştır. Çalışma sonucunda yüksek homojenlik sağlayan inert gaz atomizasyon yöntemi termal bariyer kaplama sistemlerinde APS için en ideal hammadde üretim yöntemi olmuştur (Löbel, 2017).

Pengbo ve arkadaşları, V, Cr, Mo, W, Ni ve B elementel tozlarını MA yöntemi kullanarak 12 saat 300 rpm hızında karıştırmışlardır. Daha sonra elde edilen (VCrMoWNi)B YEA monoborid tozunu plazma sprey kullanarak 316L paslanmaz altlık malzeme yüzeyine kaplamışlardır. Böylece TBC sistemlerinde kullanılan geleneksel bağ kaplamaya alternatif bir bağ kaplama elde etmişlerdir. Kaplama sonrası 6 mm çapındaki Si<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub> topları ile 3N - 10N yükü oda sıcaklığında 30 dakika boyunca aşınma testleri gerçekleştirmişlerdir. Ni<sub>2</sub>B şeklinde ikinci bir faz yapısı oluşmuştur. Ni elementinin uzun difüzyon süresi sayesinde elde

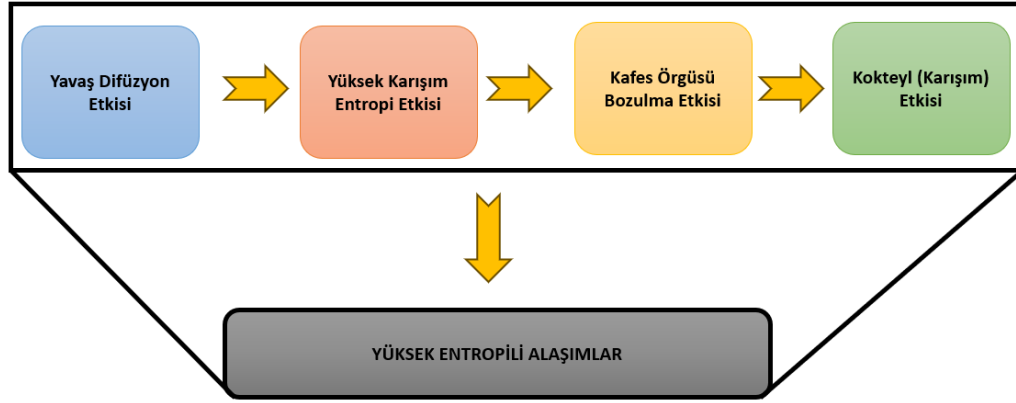
edilen kaplama sisteminin aşınmaya karşı direncinin daha yüksek olduğunu anlaşılmıştır (Pengbo, 2023).

Shuang ve arkadaşları, Yüksek mukavemet ve düşük yoğunluğundan dolayı hava araçlarında kullanılabilen TC4 altlık malzeme üzerine  $CoCrMoNbTi_x$  YEA alaşımını farklı mol oranlarında Ti elementi katkılamış ve MA yöntemi kullanılarak 5 saat 300 rpm hızında tozları öğütmüşlerdir. Elde edilen alaşım lazer kaplama yöntemi kullanılarak bir yüksek Entropili alaşım kaplamalar elde edilmiştir. Buradaki  $X= 0,25, 0,50, 0,75, 1,0$  mol şeklindedir. Kaplama işleminden sonra  $800^{\circ}C$  100 saat izotermal oksidasyon testleri uygulanmıştır. Testler sonrasında Ti eklenmesiyle sertlik artarak oksidasyon direncine karşı dayanıklı bir bağ kaplama elde edilmiştir (Shuang, 2023).

Ren ve arkadaşları,TC4 titanyum altlık malzeme ve lazer kaplama yöntemi kullanarak eritilen NbMoTaWTi YEA tozunu alternatif bir altlık malzeme olarak kıyaslamışlardır. Ancak burada kaplama tozları 45 saat MA yöntemi ile öğütülmüş ve ortalama toz boyutu  $30 \mu m - 35 \mu m$  aralığındadır. Öğütme sonrası  $80^{\circ}C - 3$  saat etüvde kurutulmuştur. Daha sonra mekanik testlerden olan sertlik ölçümleri yapılmıştır. Vickers sertliğine göre lazer ile üretilen tozun altlık malzemeye göre % 72 daha sert olduğu anlaşılmıştır. Aşınma özellikleri incelendiğinde ise TC4 hem abrazif hem adeziv aşınmaya maruz kalmıştır ancak üretilen toz sadece adeziv aşınmaya maruz kalmıştır (Ren, 2023).

### **2.2.2 Yüksek Entropili Alaşımların Özelliklerini Belirleyen Ana Parametreler**

YEA'ların fiziksel, mekanik, mikro yapı ve faz oluşumlarına birçok belirli/belirsiz yapılan ısı işlemler, oksidasyon işlemleri vb. faktörler etki etmektedir. Geleneksel olarak ısı işlemler sonrasında matris yapısına dört tane ana parametre etmektedir (Şarlar, 2019). YEA'ların beş veya daha fazla ana elementin yanında birbirine yakın veya daha az molar oranlarda element içermesi, geleneksel olarak kullanılan alaşımların bir veya iki elemente sahip olması standart alaşım grubu üzerinde farklı etkilerinin olduğunu göstermiştir (Lu, 2015). YEA'lar için dört temel parametre sırasıyla şu şekildedir; Yüksek karışım entropi etkisi, Kafes örgü bozulması, Yavaş difüzyon etkisi, Kokteyl (çeşitlilik) etkisidir (Raabe, 2015). Şekil 2.9'da YEA'lar için dört ana etkinin şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.9: YEA'lar için dört ana parametrenin şematik görünümü (Özkan ve Karaoğlanlı, 2021).

### 2.2.2.1 Yüksek Karışım Entropi Etkisi

YEA'ların mekanik, fiziksel ve mikroyapısal özelliklerine doğrudan etkileyen dört etki arasından en önemlisi yüksek karışım entropisi etkisidir. Çünkü alaşım içerisinde oluşan katı çözeltilerin varlığı entropiyi arttırabilir ve alaşımın mikro yapısını beklenenden daha basit bir hale getirebilir (Tung, 2007). Böylece oluşan bu karmaşık yapıdaki alaşımların analiz edilmesi daha çok zorlaşmakta ve doğası gereği dentritik (kırılgan) bir yapıya sahip olacaklardır. Yüksek entropi karışım etkisi  $\Delta H_{kar}$  aşağıdaki formülle ifade edilir (Takeuchi,2006).

$$\Delta H_{kar} = 4 + \sum_{i=1, j \neq 1}^n \Delta H(ij)^{kar} X_i X_j + \sum_k \Delta H_k^{dön} X_k$$

Burada  $X_k$  sistemdeki metalik olmayan element k'nın mol oranı ve  $\Delta H_{(ij)}^{(kar)}$ , katı halde bir eşit atomlu i-j alaşımının mol başına karışım entalpisidir. Bir YEA alaşım elementinin katı halde çok sayıda istenmeyen olayların oluşabilmesi termodinamiğin ikinci yasasına göre denge durumunda en düşük Gibbs serbest enerjisine sahip olmasına neden olabilmektedir. Yüksek karışım entropisi termodinamik yasalarına göre incelendiğinde alaşım kompozisyonuna fazladan element eklendiğinde oluşabilecek karmaşık faz oluşumunu

engellenmektedir. Diğer yandan katı hal termodinamiğine baktığımızda ise yüksek karışım entropisi, ani sıcaklık artışıyla yapı içerisinde oluşan boşluk yoğunluğunun arttırır (Ma ve Zhang, 2012). Dahası intermetalik ara bileşiklerinin oluşması da diğer elementlerin çözünürlüğünü arttırmaktadır. Yüksek entropili ve katı eriyik olarak yapı içerisinde bulunan fazların yüksek karışım entropi etkisi ile düzenli ve kararlı hale gelmesi ilk olarak Yeh tarafından ortaya atılmıştır (Yeh, 2011). Gibbs faz kuralına göre izo-barik olarak verilen bir alaşım için fazların sayısı (P);

$$P = C + 1 - F$$

Şeklinde ifade edilebilir. “C” bileşen sayısını ve “F” serbest değişkenlerin sayısını vermektedir. YEA’lar da yapı içerisinde meydana gelen fazların sayısı fazlar kuralından hesaplanan maksimum faz sayısından düşük olması alaşım içerisinde oluşan yüksek karışım entropisi katı eriyiklerin yoğunluğun artmasını kısıtlamaktadır (Zhao, 2016). Bununla birlikte YEA’ların karmaşık ve çok elementli yapıya sahip oluşu atomların difüzyonunu azaltır ve bu durumda alaşım içerisinde oluşacak yeni fazların kinetik olarak kısıtlamaktadır. Bu bahsedilen adımlar endüstride pratik uygulamalar için mikro yapı, mekanik ve fiziksel özelliklerin kontrol edilmesinde oldukça kullanışlıdır (Yeh, 2016). Katı eriyik çökelti fazlarının yapı içerisinde oluşumlarını arttıran ve intermetalik düzensiz fazların oluşumunu engelleyerek yüksek karışım entropi etkisini ortaya çıkarmak için atomlarının atomal bağ açısından daha güçlü bağlanan ve ortamdan oluşan gerilim enerjisinin atomik boyut farkından dolayı karışım entalpisi ihmal edilirse, çeşitli durumlar için karışımın serbest enerjileri Tablo 2.1’de gösterilmiştir.



Tablo 2.1:  $\Delta H_{kar}$  ,  $\Delta S_{kar}$  ,  $\Delta G_{kar}$  değerlerinin n elementli YEA'ların faz durumlarının kıyaslanması (Yeh, 2016).

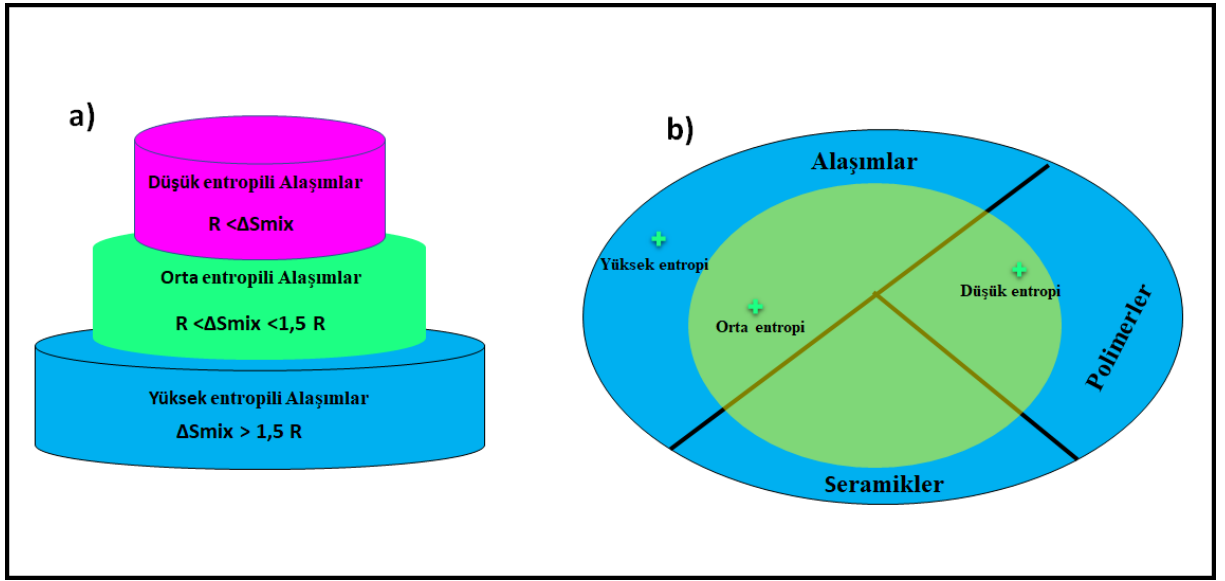
Karşılaştırılan Durumlar	Ana Fazlar	Bileşik/İntermetalik Fazlar	Orta Fazlar	Katı çözeltiler
$\Delta H_{kar}$	$\approx 0$	Negatif değer artar	Az miktarda negatif değer	Orta negatif değer
$\Delta S_{kar}$	$\approx 0$	$\approx 0$	Orta değer	$\Delta S_{kar} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln x_i$
$\Delta G_{kar}$	$\approx 0$	Negatif değer artar	Yüksek negatif değer	Yüksek negatif değer

Yüksek karışım entropisinin biçimsel, manyetik dipol ve elektronegatiflik gibi dört elemana sahip olsa bile bunlar içerisinde en baskın olan biçimsel entropidir. Diğer üç özellik arasında aşırı titreşime sahip olan entropi yüksek sıcaklıklarda hesaplanabilmesi için Debye sıcaklıkları kullanılmaktadır (Tohei, 2006). Aşırı yüksek titreşimden kaynaklanan entropinin yüksek karışım entropisine negatif etkisi oluşabilir fakat birbirinden ayırt edici özelliği sahip atomlar arasındaki etkileşim ile bu olay üzerine hesaplamalar yapılarak değiştirilebilir. Tablo 2.2'de ise YEA'ların element sayısının artışıyla karışım entropisi arasındaki ilişki gösterilmiştir.

Tablo 2.2: YEA'larda element sayısına göre karışım entropisinin değişimi (Murty, 2014).

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\Delta S_{kar}$	0	0,64R	1,0R	1,38R	1,60R	1,78R	1,94R	2,07R	2,1R

Tablo 2.2’ de görüldüğü gibi üçlü element sayısına sahip alaşımların yüksek karışım entropisi  $1R$ ’den çok az yüksek iken dörtlü elemente sahip alaşımların entropisi çok daha fazla yüksektir. Durumun böyle olmasının nedeni  $1R$  ve altında karışım entropisine sahip değerler yapı içerisinde diğer kuvvetli bağlarla bağlanan atomlar ile rekabet edemeyeceğinden dolayı orta entropili ve düşük entropili alaşımlar arasındaki sınır olarak belirlenmiştir (Erdoğan, 2018).  $\Delta S_{kar}$  baz alınarak yaşadığımız dünya üzerinde kullanılan alaşımların ve malzemelerin sınıflandırılması Şekil 2.10’da gösterilmiştir.



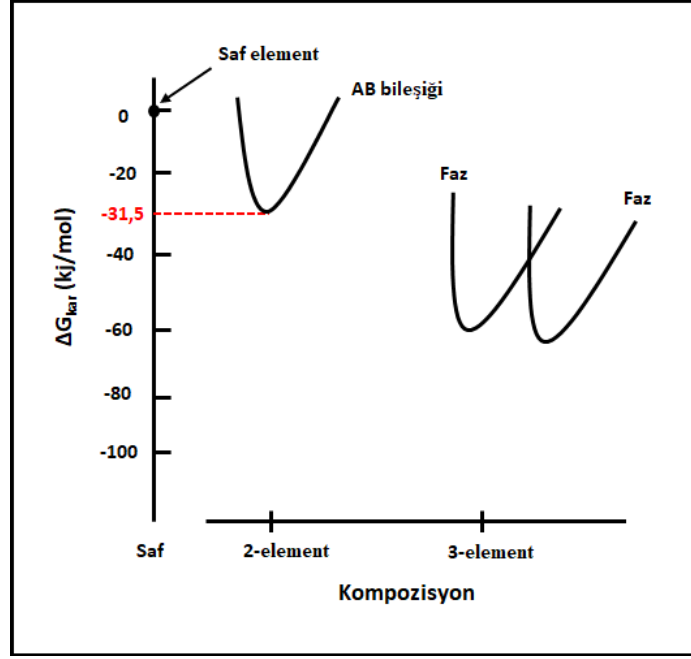
Şekil 2.10: YEA'ların sınıflandırılması; (a) alaşımların sınıflandırılması, (b) dünya üzerindeki malzemelerin  $\Delta S_{mix}$ 'e göre sınıflandırılması (Yeh, 2013).

Tablo 2.3'te ise geleneksel olarak kullanılan alaşımların hesaplanmış eriyik haldeki karışım entropileri verilmektedir. Bu tablo incelendiğinde çoğu alaşımın ( $1R$ 'den küçük) karışım entropisinin düşük olduğu görülmektedir. Bununla beraber Ni ve Co bazlı süper alaşımların ( $1R$  ile  $1,5R$  arasında) yani orta derecede bir karışım entropisine sahip olduğu görülmektedir. Ancak geleneksel olarak kullanılan hiçbir alaşımın  $1,5R$  den daha yüksek karışım entropisine sahip olmadığı görülmektedir (Murty, 2014).

Tablo 2.3: Standart olarak kullanılan alaşımların eriyik haldeki karışım entropileri (Yeh, 2013).

<b>Sistem</b>	<b>Alaşım</b>	<b>Eriyik halde <math>\Delta S_{kar}</math></b>
<b>Düşük alaşımlı çelikler</b>	4340	0,22 R
<b>Paslanmaz elikler</b>	304 - 306	0,96 R - 1,14 R
<b>Yüksek hız takım çelikleri</b>	M1	0,73 R
<b>Mg alaşımları</b>	AZ91D	0,35 R
<b>Al alaşımları</b>	2024	0,29 R
<b>Ni-bazlı süper alaşımlar</b>	Inconel 718	1,31 R
<b>Co-bazlı süper alaşımlar</b>	Stellite 6	1,13 R

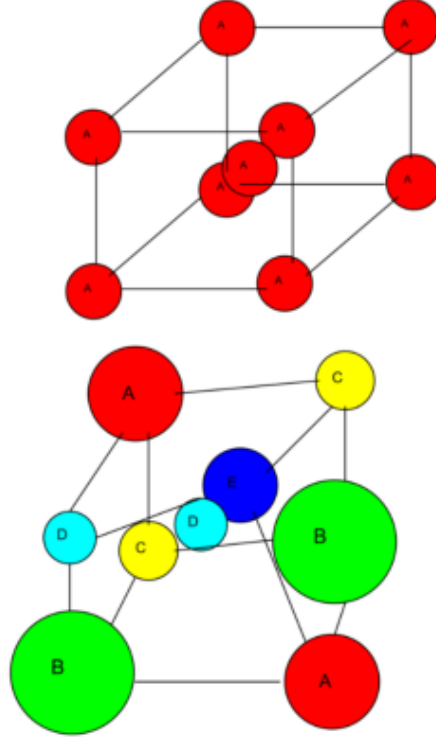
Yüksek entropi etkisi incelendiğinde çok sayıda ana elementli katı eriyikleri detaylı anlatmak için de kullanılmaktadır. Karışım entropisi maksimum seviyeye çıktığında bu seviyedeki prensibe göre yüksek entropi katı eriyikleri intermetalik düzensiz fazlara göre daha kararlı hale getirme eğilimindedir (Ren, 2010). Bundan yola çıkararak şunu da açıklayabiliriz. Sekiz elementli katı eriyik içeren alaşımların yüksek karışım entropisine sahip olduklarından dolayı serbest enerjileri çok düşüktür ve bu olay alaşımların termodinamik olarak kararlı olduğunu göstermektedir (Tsai ve Yeh, 2014). şekil 2.11’de intermetalik bileşikler, saf metaller ve 8 elementli YEA’ların serbest enerjileri gösterilmiştir.



Şekil 2.11: İntermetalik bileşikler, saf metaller ve sekiz elementli YEA'ların serbest enerjileri (Yeh, 2006).

#### 2.2.2.2 Kafes Örgüsü Bozulma Etkisi

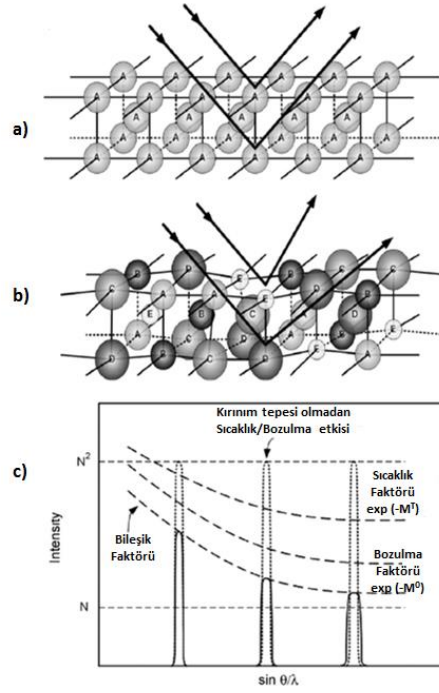
YEA'lar da alaşımların kimyasal kompozisyonlarını oluşturan atomların bağ yapısı, kafes yapısı ve birbirlerine bağlanma enerjileri bakımından birbirleriyle tamamen farklı özellik sergilerler (Lilensten, 2014). Bu yüzden atomların kendine özgü bir özellik olan atom boyutları ve gerilmeleri de farklı olacaktır. X-ışını difraktometresi yardımıyla ortalama bir atomun kafes yapısı belirlenebilir (Heller, 2020). Alaşım içerisinde bulunan atomların farklı bağlanma enerjilerinden dolayı farklı kristal yapıya sahip olmaları yüksek kafes distorsiyonlarına sebep olmaktadır (Gao, 2016). Bu kristal kafes örgü bozulmalarının sebepleri ise, birbirleriyle aynı hizada bulunan atomlardan başka diğer atomlara simetrik olmayan atomların hizada olan atomlara bağlanması ve elektronik yapının bölgeler arası farklılık göstermesi göz önünde bulundurulmalıdır (Zhang, 2012). Bu durumdan dolayı çoğu kafes örgü yapısına sahip atomların bozulmaları geleneksel alaşımlardan daha şiddetlidir. Şekil 2.12'de beş element içeren HMK kafes yapısına sahip YEA alaşımın örgü bozulması gösterilmiştir.



Şekil 2.12: Beş element içeren HMK yapıya sahip YEA alaşımının kafes örgü bozulmasının şematik görünümü (Şarlar, 2019).

Bir alaşımın kafes örgü yapısının bozulması sadece alaşımın fiziksel özelliklerini etkilemez ayrıca alaşımın sertlik, mukavemet, yorulma vb. mekaniksel özelliklerini de etkilemektedir. Yüksek hasar alan alaşımların hasar sırasında kafes örgü yapıları çok güçlü bir bozulma yaşamaktadır. Bunun daha detaylı anlaşılması için şu örneği verebiliriz; YMK kristal kafes yapısına sahip eşit mol oranında CoCrFeMnNi YEA alaşımının sertlik ölçümlerinden biri olan Vickers deneyi sonrasında elde edilen sertlik değeri 1192 MPa'dır. Bu alaşım normal ölçümünden 846 MPa daha fazla gözükmektedir. Diğer yandan HMK kafes yapısına sahip olan MoNbTaVW alaşımına ise aynı sertlik deneyi yapıldığında ise 5250 MPa ve hesaplanan YMK örgü yapısına sahip alaşımdan yaklaşık olarak üç kat daha büyüktür (Senkov, 2010). Bu örnekten çıkarılan sonuç ise YMK yapı HMK yapıya göre çökelme sertleşmesi daha düşük ve kayma sistemi YMK (12 adet), HMK (8 adet) olmasıdır (Ma ve Raabe, 2007). Yüksek hasar sonrası meydana gelen ağır örgü bozulmasına sahip YEA alaşımlarının X-ışını kırınım ölçümlerinde komşu olan ve olmayan bozuk atomik düzlemler arasında X-ışınının çarpma yoğunluğu artar ve grafikte oluşan piklerde düşmeler meydana gelir (Yeh, 2007). Oluşabilecek kafes örgü bozulmaları yapı içerisinde analiz yapılırken fazladan elektron

saçılmasına neden olur ve bu da elektriksel iletkenlikte önemli bir azalışa neden olmaktadır (George, 2019). Bu olaya ek olarak ışınların saçılmaları da bozuk örgü yapısına sahip alaşımlarda daha fazla olacağından termal iletkenlik azalır (Kao, 2010). YEA'ların sahip oldukları tüm bu fiziksel ve mekaniksel özelliklerin sıcaklık artış ve azalışlarına karşı duyarsız olduğu bulunmuştur. Bu duyarsızlığı şu şekilde bir örnek ile açıklayabiliriz; Örnek vermek gerekirse beş ve daha fazla elemente sahip her YEA sahip olduğu öz direncinin sıcaklık orantılı katsayıları düşüktür. Bunun nedeni ise, yapı içerisindeki atomların termal alanlarda düşük sıcaklıklardan dolayı oluşturduğu düşük termal titreşimlerin neden olduğu kafes örgü bozulmasının küçük olmasıdır (Lucas, 2011). X-ışını kırınımı sırasında, yüksek hızla gelen sert X-ışını saçılmaları hasar görmüş Bragg kırınım düzlemlerinde kolayca bulunabildiği için cihaz tarafından ölçülen kırınım sinyalleri zayıflamaktadır. Bu olay örgüsü atomların nötr olduğu konumlarda yer değiştirerek termal bir sapma meydana gelmesine benzetilebilir ve dolayısıyla XRD analizinde elde edilen yüksek piklerde düşme gözlemlenebilir. Sonuç olarak alaşımlarda bulunan kafes örgü yapısının bozulma etkisi istediğimiz özellikleri alaşıma katarak elde ettiğimiz için farklı boyut, kafes yapısı, mikro yapısı gibi farklı özellikteki elementleri yapı içerisine eklediğimiz için olmaktadır. Kafes örgü yapısına bağlı olarak XRD yapı faktörünün değiştirilmesi Şekil 2.13' de gösterilmiştir. Ek olarak kafes örgü yapısının bozulması YEA'ların da HMK yapıyla alaşımlarda dayanımın yüksek olduğu YMK yapıyla alaşımlarda ise düşük olduğunu belirlemek için kullanılır (Gao, 2016).



Şekil 2.13: Bragg kırınımının kafes örgü bozulmasına etkisi; (a) eş atomlu kristal kafes, (b) farklı atomlara sahip örgü yapısı bozulmuş kafes, (c) sıcaklığın XRD piklerine etkisi (Hong, 2007).

### 2.2.2.3 Yavaş Difüzyon Etkisi

Difüzyon terimi literatürde yoğun bir ortamda bulunan atomların daha serbest hale gelmesi için az yoğun bir ortama hareket etmesi olarak tanımlanmaktadır (Bilazeroğlu, 2012). Difüzyonun alaşım içerisinde gerçekleştiği sırada kontrol edilmesi yapı içerisinde gerçekleşen faz dönüşümlerinde yeni fazların oluşması için çeşitli atomların difüzyonunu gerektirmektedir. YEA’larda ise difüzyon mekanizması gelişigüzel kristal kafes örgü yapısında bulunan A ve B atomlarının kısmen veya tamamen katı çözeltiler şeklinde hareket etmesiyle gerçekleşmektedir (Beke ve Erdelyi, 2016). YEA kristal kafes örgü yapısında bulunan bir atomun tamamen çözülmüş katı bir çözelti içerisindeki difüzyonu diğer geleneksel alaşım türlerindeki difüzyondan farklı olmaktadır (Vaidya, 2018). Bir alaşımın kafes örgü yapısında meydana gelen faz dönüşümleri faz oluşumu boyunca kimyasal bileşiminde bulunan elementlerin hareketiyle yani difüzyonu ile oluşmaktadır. Kafes örgü yapısı bozulmaya uğramış YEA’ların difüzyon hareketi kısıtlanır (Dabrowa, 2019). Belirtilen bu duruma örnek vermek gerekirse; YEA yapısında oluşan bir katı çözelti

içerisinde oksitlenme sırasında fazlardan bir boşluk oluşur ve oluşan bu boşluk difüzyon olayı sırasında etrafı atomlar tarafından sarılmaktadır. Sonrasında atomlar o boşluğa hareket etmek için birbirleriyle rekabete girer ve difüzyon hareketi böylece kısıtlanmış olmaktadır. Tsai tarafından yapılan bir çalışma bunu destekler biçimde, YEA'da kafes örgü bölgeleri arasında potansiyel enerjinin (ÖPE), büyük dalgalanmalarından dolayı difüzyon yayılma olayı yavaş ancak aktivasyon enerjisinin yüksek olması gerektiğini belirtmiştir (Tsai, 2014). Kafes örgü yapısı büyük bir distorsiyona uğradığında bu hasardan kaynaklı hasar almış yapıdaki ÖPE, düzgün örgüdeki ÖPE'den farklı olmaktadır. Kafes yapısında düşük enerjiye sahip ÖPE bölgeleri bir tuzak görevi görür ve buraya yaklaşan atomların difüzyon hareketini engelleyerek yavaş difüzyona neden olur (Divinski, 2020). Ayrıca bir YEA yapısının içerisine ne kadar çok element katılırsa difüzyonun yavaşlayacağı bilinmektedir (Gaertner, 2018). YEA'larının yapısında element sayısı arttıkça difüzyon yavaş olacağından yapı içerisindeki atomlarında kinetik enerjileri de düşük olacaktır. Bu da YEA kaplamalarının difüzyon ve termal bariyer olarak kullanımı sağlayacaktır. Dahası, bu durum yüksek sıcaklık dayanımına karşı direnç ve alaşıma yapısal kararlılık sağlayacaktır (Li, 2019). Aynı zamanda YEA içerikli kaplamalarından mükemmel derecede sürünme davranışına sahip olması beklenebilir (Tsai ve Yeh, 2014). Tablo 2.4'te Nikel atomunun farklı matrislerdeki parametreleri verilmiştir.

Tablo 2.4: Nikel için farklı matrislerdeki difüzyon parametreleri (Tsai ve Yeh, 2014).

<b>Çözünen</b>	<b>Alaşım</b>	<b>D<sub>0</sub></b> (10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> /s)	<b>Q</b> (kJ/mol)	<b>T<sub>m</sub> (T<sub>s</sub>)</b> (K)	<b>Q/T<sub>m</sub></b> (kJ/mol.K)	<b>D<sub>Tm</sub></b> (10 <sup>-13</sup> m <sup>2</sup> /s)
<b>Nikel</b>	<b>CoCuFeMnNi</b>	19,6	317,4	1606	1,975	0,94
	<b>YMK Fe</b>	3	313	1812	0,173	2,66
	<b>Co</b>	0,43	282,2	1767	0,1595	1,97
	<b>Ni</b>	1,77	285,2	1727	0,1651	4,20

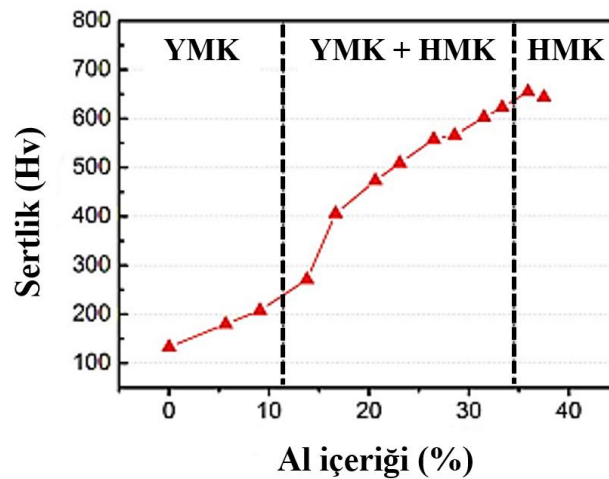
Kafes yapısı içerisinde yavaş difüzyonun oluşumu, faz yapıları, mikro yapı, faz büyümesi ve dağılımı kontrollü bir biçimde yapılması oluşabilecek yeni fazlarında YEA'ların yapısına



etki etmeleri beklenmektedir (Wang, 2018). Aynı zamanda yapı içerisinde oluşan katı çözeltiler ile daha doygun halde olması, yavaş tane büyümesi, yüksek kristalleşme sıcaklığı gibi mikro yapı ve özelliklerin kontrollü bir biçimde ayarlanması ile çok sayıda olumlu avantajlar sağlamaktadır (Tomilin ve Kaloshkin, 2015). Ek olarak ince tane çökmesi sağlanırsa alaşım yapısının tokluk ve dayanımı artırılabilir ve yüksek çalışma sıcaklıklarında çalışan parçaların ömrü uzatılabileceği düşünülmektedir (Murty, 2014).

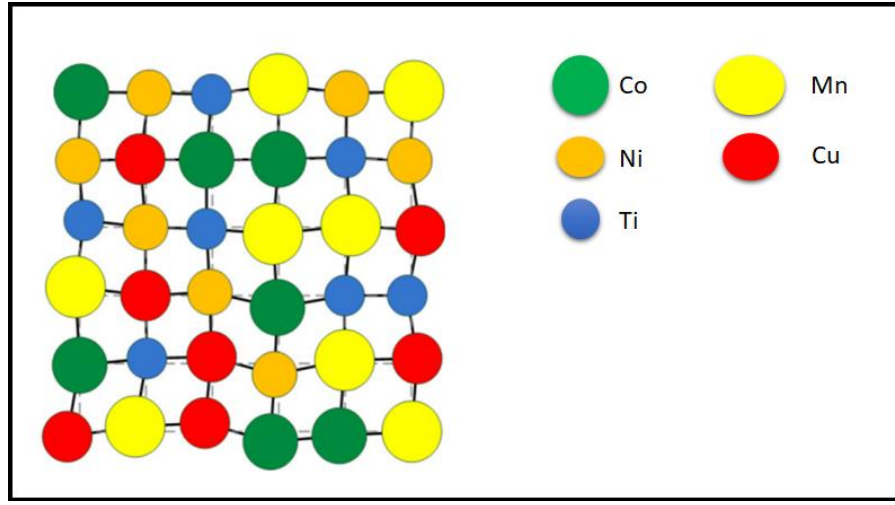
#### 2.2.2.4 Kokteyl (Karışım) Etkisi

Literatürde metalik alaşımlar için tanımlanan kokteyl etkisi terimi YEA'ların tek başına istenilen özellikleri sergilemeyen ancak en az beş element ile istenilen özellikleri sağlamak için ifade edilen bir terimdir (Chen, 2018). Kokteyl etkisi, alaşımların kimyasal bileşimleri ile alaşımların kendine özgü özelliklerinin önemli oranda ayarlanabileceğini belirtir. YEA'ların ortak özellikleri alaşımın içerisine katkı edilen elementlerin bileşenleriyle ilişkilidir. Titanyum (Ti) elementi YEA alaşımının yoğunluğunu hafif olduğundan düşürür ancak sertliğini artırır (Gurel, 2020). Bileşim elementlerin kendi özellikleri ve alaşım içerisine katıldığında ortaya çıkan özellikler tek tek hesaba katılmalıdır. Örneğin Şekil 2.14'te  $Al_xCoCrCuFeNi$  yüksek entropi alaşımının Al içeriğine göre kafes yapısının değişimi gösterilmiştir.



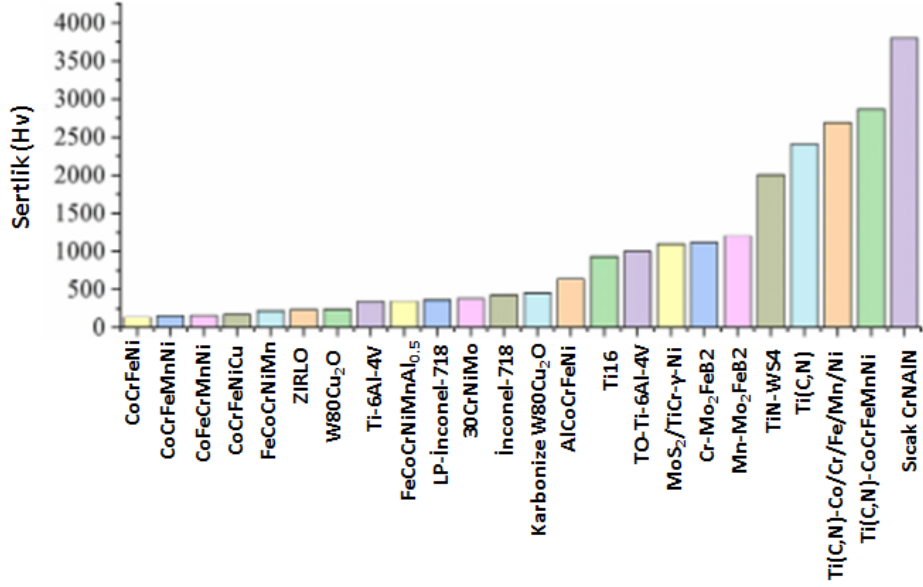
Şekil 2.14:  $Al_xCoCrCuFeNi$  YEA'nın Al içeriğine göre kafes yapısının değişimi (Tsai, 2014).

Grafik de kafes yapısına bağı olarak artan Al içeriği alaşımın sertliğini arttırmıştır. İlk olarak alaşım YMK kafes yapısında iken Al içeriği arttıkça YMK+HMK kafes yapısına doğru bir dönüşüm olmuştur ve son olarak alaşımın kafes yapısı HMK olarak belirlenmiştir. Sonuçta Al içeriği arttıkça alaşımın sertlik değeri artmıştır (Tsai ve Yeh, 2014). Şekil 2.15’ de ise kokteyl etkisi sonrası kristal kafes örgü yapısı bozulmuş bir alaşımın şematik gösterimi gösterilmiştir.



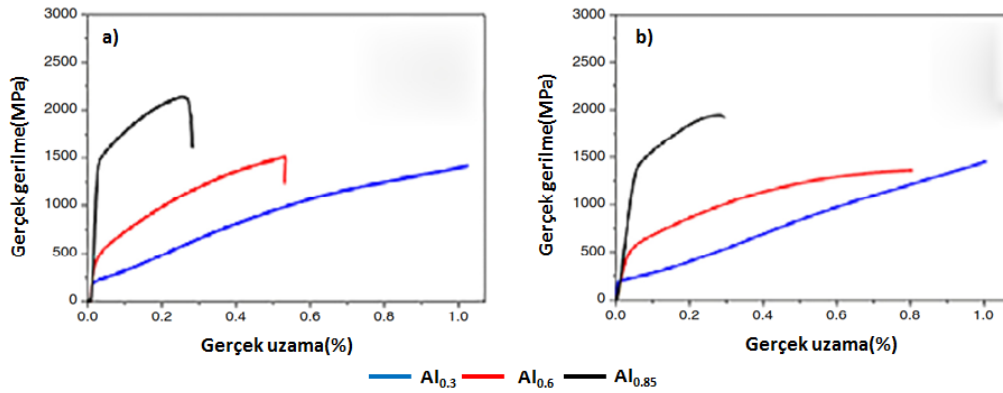
Şekil 2.15: Kokteyl etkisi sonrası alaşımın kafes örgü yapısının bozulması (Yeh, 2013).

Şekil 2.16’ de bazı geleneksel alaşımlar ve YEA’ların sertlik değerleri gösterilmiş ve buna ek olarak, Şekil 2.17’da ise YEA içerisine molar oranda Al eklendiğinde gerçek gerilme-birim uzama grafiği gösterilmiştir.



Şekil 2.16: Bazı geleneksel alaşım ve YEA'ların sertlik değerleri (Gopinath ve Arulvel, 2021).

YEA'larda kokteyl etkisinin gerçekleşmesi için yapı içerisinde en az beş tane element olması gerekmektedir. Bu elementler kompozisyona ve yüzde olarak bileşenlere bağlıdır. Dahası çok fazla bileşen yapı içerisinde katı eriyik haldedir ve atomik ölçekte baktığımızda bu bileşenler kompozit olarak literatür de geçmektedir. Kokteyl etkisi terimine bütünsel olarak baktığımızda atomik ölçekte çok ve az bileşenli kompozit etkisi arasında değişen bir etkidir (Murty, 2014).



Şekil 2.17: Al içeriğine göre YEA'nın gerçek gerilme – birim uzama grafiğindeki değişim; (a) lazer ile sinterleme sonrası, (b) ark eritme yöntemi sonrası (Alaneme, 2016).

### 2.3 Yüksek Entropili Alaşımlarda Oluşan Katı Eriyikler

Yüksek Entropili alaşımlar, çoğunlukla yapı içerisinde oluşan intermetalik olarak bildiğimiz amorf düzensiz ve mekanik özellikleri düşük olan fazlar yerine kısmen düzenli HMK, YMK ve sıkı paket (HSP) katı eriyikler oluşturma eğilimindedirler (Kamachali ve Wang, 2022). Bu rastgele oluşan olay karışım entropisine atfedilmektedir. Atomlarının bağlanma enerjileri ve kafes yapıları aynı olan alaşımlarda karışım entropisi  $\Delta S_{kar} = R \ln(n)$  formülüyle belirlenir ve burada “R” gaz sabiti ve “n” element sayısını ifade etmektedir (Kurtuluş, 2018). Yüksek entropili alaşımlarda ifade edilen karışım entropisi katı eriyiğin  $\Delta G_{kar} = \Delta H_{kar} - T \times \Delta S_{kar}$  denklemi dikkate alınarak yapılan hesaplama sonucunda katı eriyikler kafes örgü yapısı içerisinde kararlı hale gelmektedir (Xie, 2018). HMK kafes örgü yapısına sahip olan YEA’lar, YMK yapıları YEA’lara göre daha yüksek akma dayanımı gösteren uygulamalarda kullanılır. Diğer yandan bir yüksek entropi alaşımının HMK kafes örgü yapısına sahip olmasını alaşımda bulunan ikili çiftlerin hepsinin alaşım içerisinde reaksiyon sırasında yer değiştirerek kristalleştiği zaman YEA’nın HMK kafes örgü yapısının seçilmesinin uygun olduğu anlaşılır (Qin, 2019). Ek olarak literatürde çoğu araştırmacı AlCoCrFeNi yüksek entropili alaşım üzerine çalışmıştır ve alaşım içerisinde Fe ve Cr hariç diğer elementlerin YMK yapıda olmasına rağmen, ilginç bir biçimde alaşım HMK kafes örgü yapısına sahiptir (Manzoni, 2013).

Ek olarak, başka bir çalışmayı örnek verirse eğer AlCoCuNiTiZn alaşımının içerisinde alaşımı oluşturan elementlerin hiçbirinin HMK kafes örgü yapısına sahip olmamasına rağmen, normal şartlar altında (24°C) alaşım tek fazlı HMK yapısındadır (Varalakshmi, 2010). YMK kafes örgü yapısına sahip olan YEA’ları (%74) oranında atomik dolgu faktöründen dolayı sıkı paket yapıdadırlar bu durum alaşımın daha düşük difüzyon kinetiklerine sahip olmaları gibi alaşıma bir avantaj sağlamıştır (Cantor, 2014). Yukarıda anlatılan HMK yapı oluşumu yapı içerisinde katı eriyiklerin kristalleşmesi sonrası oluşmaktadır ancak YMK yapıları YEA’lar ise ikili bileşenlerin benzer kristalleşme sonrasında oluşmaktadır (Li, 2019). Başka bir örnek vermek gerekirse AlCoCrFeNi alaşımını ele aldığımızda bu alaşımda CoNi, CoFe ve CuCo gibi bileşiklerin hepsi YMK kafes örgü yapısına sahiptirler ve elementler arasında bu şekilde bileşim olduktan sonra alaşım YMK fazında ve kararlı bir faz olmaktadır (Yin ve Curtin, 2020). Termal sprey kaplama yöntemlerinden biri olan, ark ergitme yöntemiyle üretilen yapıları CoCrFeNi ve bu

alaşıma mangan (Mn) eklendiğinde oluşan iki farklı alaşım YMK kafes örgü yapısını gösterir iken bu iki farklı alaşıma vanadyum (V) eklenmesiyle ana matris yapısını çoğunlukla tetragonal sigma ( $\sigma$ ) oluştururken, matris içerisinde YMK kristal örgü yapısına sahip elementler bulunmuştur (Salischev, 2014).

YEA'lerde genel olarak başlıca oluşmasını beklediğimiz katı eriyikler; Al, Cr, Fe, Ti, Mo ve Nb gibi alaşım yapısının HMK oluşturulması olarak söylenebilir. Diğer elementlerden farklı olarak Alüminyum (Al) % 99 oranında YMK yapıya sahiptir ve çoğunlukla YEA'ların da alaşım elementi olarak kullanılır (Guo, 2011). Alüminyumun diğer bir avantajı ise, düşük yoğunlukta yapı içerisinde alaşımı YMK kararlı faz yapısına getirirken yüksek yoğunlukta ise alaşım yapısını HMK faz yapısına dönüştürmektedir. Co, Cu ve Ni YMK faz yapısına sahiptirler ve YMK yapıyı stabilize edici özellikleri bulunmaktadır (Niu, 2018). Bakır (Cu) ise alaşım içerisinde alaşımı oluşturan elementler ile arasında pozitif yönde  $\Delta S_{kar}$ 'ine sahip olduğundan dolayı alaşım içerisinde bileşik olarak tane sınırların da dentritli (düzlemsel çubuk) şeklinde bulunur (Fidan, 2006). Aynı zamanda alaşım içerisinde düşük oranlarda bulunursa dentritler arası bölgelerde amorf yapıda bulunur ancak yüksek oranlarda bulunursa alaşım bakırca zengin görülmektedir (Mishra, 2012). Genel olarak nikel (Ni) YMK fazı kararlaştırıcı olarak alaşımda bulunur. Molibden (Mo) ise alaşım içerisinde ortaya çıkan HMK faz yapısını stabilize etmek ve bunun yanında alaşımda bir sigma fazı elde etmek için kullanılır (Alaneme, 2016). Krom (Cr) ise yine demir (Fe), kobalt (Co) ve nikel (Ni) ile reaksiyona girerek alaşım içerisinde HMK faz yapısını stabilize etmeye teşvik sağlar. Son olarak Titanyum (Ti) elementine baktığımızda normal çalışma şartları altında sıkı paket (HSP) faz yapısındadır ancak yüksek servis çalışma sıcaklıklarına çıkıldığında HMK kararlaştırıcı yapıya bürünerek alaşımın korozyon dayanımını arttırmak için ilave edilir (Qiu, 2015).

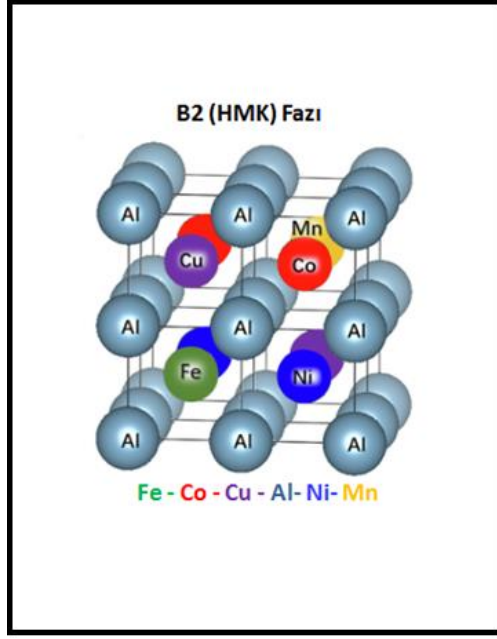
## **2.4 Yüksek Entropili Alaşımlarda Oluşan İntermetalik Fazlar**

Teknolojinin gelişmesiyle geçen son 15 yılda YEA'lar üzerine yapılan çeşitli çalışmalar göstermiştir ki atomların boyutsal farkları, mikro yapıları ve bağlanma enerjileri alaşımı oluşturan elementler arasındaki karışım entropisi gibi özellikler YEA'ların içerisindeki katı eriyiklerin oluşumlarını tek başına açıklamak için yetersiz kalmıştır ve bu yüzden alaşım

içerisindeki çeşitli intermetalik fazların araştırılma gerekçeleri ortaya çıkmıştır (Zhou, 2019). Bu intermetalik fazlar başlıca sırasıyla şu şekildedir; B2 fazı, L1<sub>2</sub> fazı, Sigma fazı, Laves fazı ve Hagg fazları şeklindedir (Liu, 2016).

#### **2.4.1 B2 (HMK) Fazı**

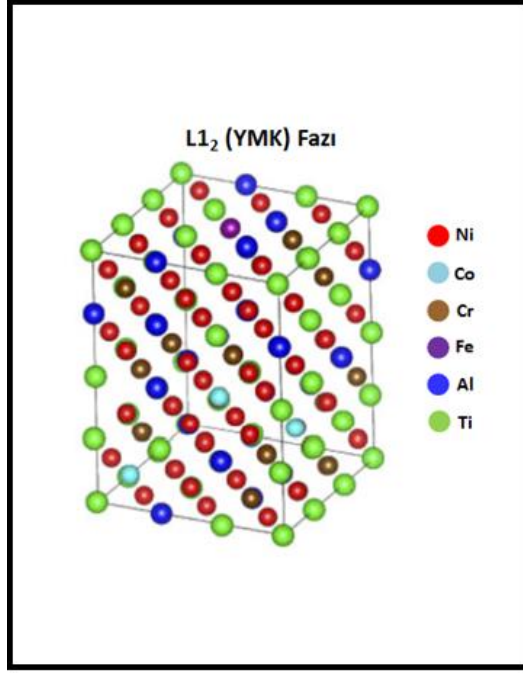
Kristal yapının hacim olarak merkez noktasında bir atom bulunduran ve HMK kafes dizilimine sahip düzenli bir fazdır. Bu HMK yapının alaşım içerisinde atomlarının diziliminde merkezde bir atom ve kafes köşelerinde farklı bir atom bulunmaktadır (Zhou, 2019). Periyodik cetvelde B2 faz yapısına sahip başlıca örnekler sırasıyla; CsCl, CuZn ve NiAl'dır (Gwalani, 2016). Literatürdeki çalışmalarda genellikle B2 fazına sahip YEA'lar çok ufak ve büyük atomik boyutlarda bulunmaktadır. Bazı ayırt edici durumlarda ise HMK faz yapısındayken ısı işlem uygulamalarından olan çökelme işlemine maruz kaldığında da B2 fazı olarak görülmektedir. Alaşım içerisinde meydana gelen B2 fazlarının görüldüğü tüm durumlarda alaşımlar Al ile Fe, Ti, Co, Ni gibi geçiş elementleri içermektedir (Steurer, 2020). Bahsedilen geçiş elementleri arasında Al ile reaksiyona girip bileşik oluşturan Ni ve Co B2 fazını oluşturmak için çok güçlü bir reaksiyon afinitesine sahiptirler. Ayrıca günümüze kadar yapılan B2 fazı içeren makale çalışmalarında Al ile yukarıdaki elementlerden başka hiçbir elementin bileşik oluşturmadığı belirtilmiştir (Babilas, 2020). Şekil 2.18'de B2 (HMK) faz yapısına sahip FeCoCuAlNiMn YEA'nın şematik görünümü gösterilmiştir.



Şekil 2.18: B2 (HMK)faz yapısına sahip FeCoCuAlNiMn alaşımının şematik görünümü (Zhou, 2019).

#### 2.4.2 L<sub>12</sub> (YMK) Fazı

YMK kristal kafes yapısına sahip nitelikli bir faz olarak bilinmektedir. YMK kristal kafes yapısının atomik diziliminde kafesin her bir yüzeyinin merkezlerinde bir atom köşegenlerde ise farklı bir atom bulunmaktadır. Ayrıca bu atomların bağlanma enerjileri birbirinden farklıdır (Chen, 2019). Çalışmaların çoğunda YEA'ların içerisinde az sayıda bu faza rastlanmaktadır. YEA'ları oluşturan alaşımların çoğunda Ni ve Al barındırırlar ve L<sub>12</sub> ana matrisinde görülürler (Cao, 2012). Şekil 2.19'de L<sub>12</sub> faz yapısına sahip bir YEA alaşımının şematik görünümü gösterilmiştir.

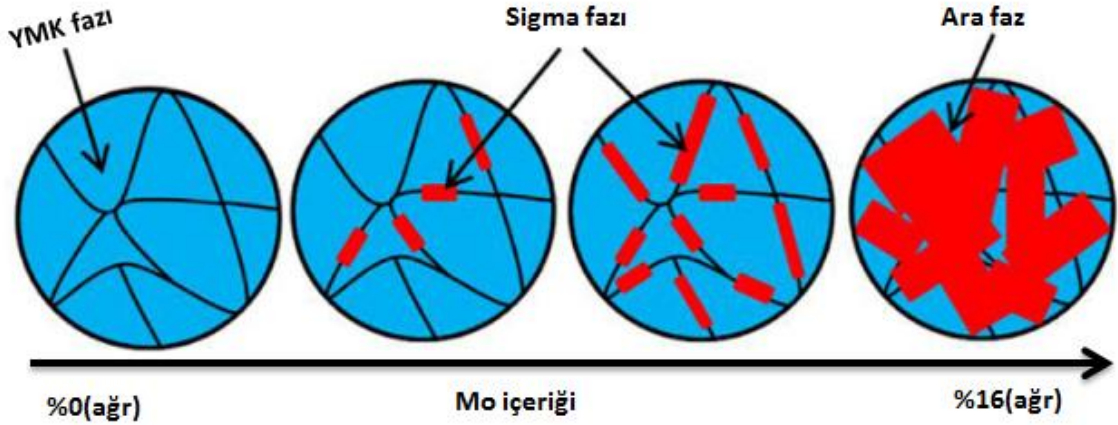


Şekil 2.19: L<sub>12</sub> faz yapısına sahip bir alaşımın şematik görünümü (Yang, 2018).

### 2.4.3 Sigma (δ) Fazı

YEA'lar da alaşım elementi olarak görülen bu faz çoğunlukla Cr bakımından zengin çelikler, alaşımlar ve kristal kafes yapısı tetragonal yapıdadır. Buna ek olarak sigma fazı çeşitli yöntemlerle karıştırılarak oluşturulan alaşımlar içerisinde CoCr veya FeMo alaşımlarının tekli veya ikili alaşımlarında da görülmektedir (Murty, 2014). Bunun yanında Fe veya Co içeren alaşımlarda sigma fazı kafes örgü yapısında bulunan atomların yüksek enerji seviyelerine ulaşmak için yer değiştirmeleri sırasında birer birer sigma fazının oluştuğu görülmüştür (Stepanov, 2015). YEA'lar da oluşan sigma fazı çok bileşenli bir katı eriyikten meydana gelmektedir. Sigma fazı, YEA yapısında oluşumu için alaşımı oluşturacak elementlerin atomlarının boyut farkına, yüksek karışım entropilerine ( $\Delta S_{kar}$ ) ve atomlar arasındaki bağ enerjilerine bağlı olan bir katı eriyik fazıdır (Christofidou, 2019). Sigma fazının çoğunluğunu oluşturan Cr elementi bu faz için çok önemlidir. Cr yapı içerisinde önceden HMK yapıda olan kafes yapısını katılarak alaşımın stabilitesinin artırır ayrıca Fe ve Ni gibi elementlerle bileşik oluşturarak sigma fazının oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Erdogan, 2018). Şekil 2.20'de Mo içeriğinin artmasıyla YMK fazından sigma fazına dönüşümün şematik görünümü gösterilmiştir.

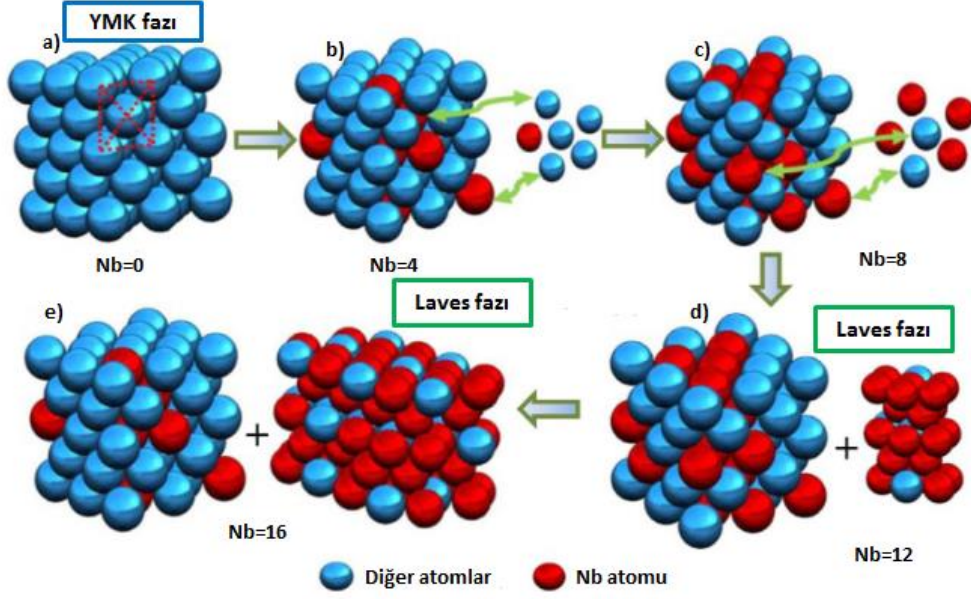




Şekil 2.20: Mo içeriğinin artmasıyla YMK fazından sigma fazına dönüşümün şematik görünümü (Qin, 2019).

#### 2.4.4 Laves ( $AB_2$ ) Fazı

YEA'lar da bulunan laves fazının 1,05 ile 1,67 arasında atomsal boyutlara sahip olduğu  $AB_2$  stokiometrisi bulunan elementler arasında oluşan intermetalik bileşiklerdir (Fukai, 2005). Daha iyi anlaşılabilmesi için verilen bir örnekte, bu bileşikler A atomları elmas ve elmasın türevleri olurken B atomları ise kafes örgü yapısında bulunur ve A atomlarını çevreleyerek tetragonal bir şekilde dizilmektedir. Literatürde bilinen ve yapılan araştırmalarda çoğunlukla bu bileşiklere rastlandığından üç tür laves fazı bulunmaktadır. Başlıca bu bileşikler  $MgCu_2$ ,  $MgZn_2$ ,  $MgNi_2$  şeklindedir. Bahsedilen A ve B atomları arasındaki atomsal boyut oranı 1,225 değerine yakın olması durumunda atomlar hekzagonal sıkı paket şeklinde yer değiştirme hareketi yaparak sıralanmaktadırlar (Murty, 2014). Günümüzde yapılan çalışmaların çoğunda ana matrise yerleşmiş ya da daha ufak boyutta alaşım içerisinde laves fazları bulunmaktadır. Şekil 2.21'de bir YEA yapısına Nb eklenmesiyle oluşan laves fazı YMK fazın şematik görünümü gösterilmiştir.



Şekil 2.21: (a) Bir YEA'nın Nb içermeyen atomik YMK faz yapısı; (b, c) sırasıyla Nb=4 ve Nb=8 katı çözeltilerinin atomik yer değiştirmesi, (d) YMK matris içerisindeki laves fazının oluşması, (e) kristal büyümeler (Qin, 2018).

#### 2.4.5 Hagg (Ara-yer) Fazları

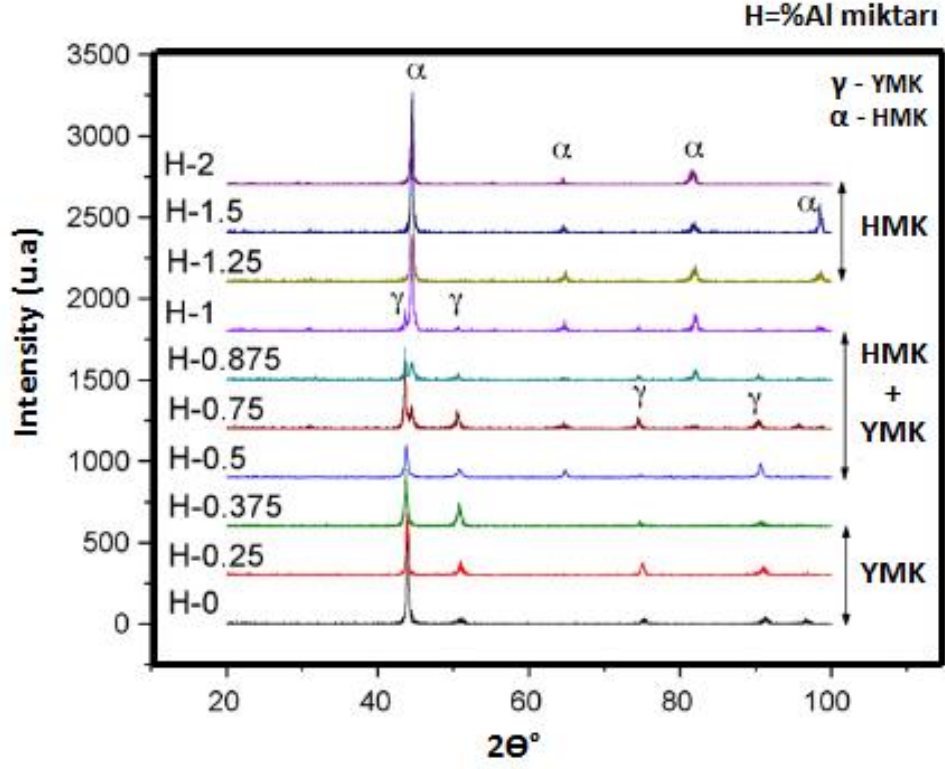
Bu ara yer bileşikleri ya da fazlarının sahip olduğu atomik boyut değerleri çok ufak olduğu için kafes örgü yapısının içerisinde özel oluşan ara yer boşluklarını doldurmasıyla oluşan bir faz türü olarak literatürde adlandırılmaktadır (Real, 2021). Çoğunlukla ara yer bileşiklerine benzer olarak davranıp yerleştikleri kristal kafes yapıları ve geçiş metallerinin bulunduğu tetragonal, hekzagonal ve oktahedral kafes boşluklarına yerleşir ve bu kafes yapılarında sıkça görülmektedir (Voskanyan ve Navrotsky, 2021). Bu ara yer bileşiklerinin kütleli olarak formülleri genellikle şöyledir;  $XZ$ ,  $X_2Z$ ,  $XZ_2$ ,  $X_3Z$  burada X sembolünün yerine atomik boyutu yüksek olan Zr, Ti, V, Cr ve Fe gibi elementler ve Z sembolünün yerine de H, B, C, N gibi küçük atomik boyuta sahip elementler gelmektedir (Murty, 2014).

## 2.5 YEA'ların Yapılarına Eklenen Elementlerin Mikro Yapıya Katkıları

YEA özelliğine sahip alaşım gruplarında istenilen alanda kullanıma göre çeşitli katkı elementleri mikro yapı içerisine konulmaktadır. Aşağıda genellikle mikro yapıya katılan elementler başlıca verilmiştir.

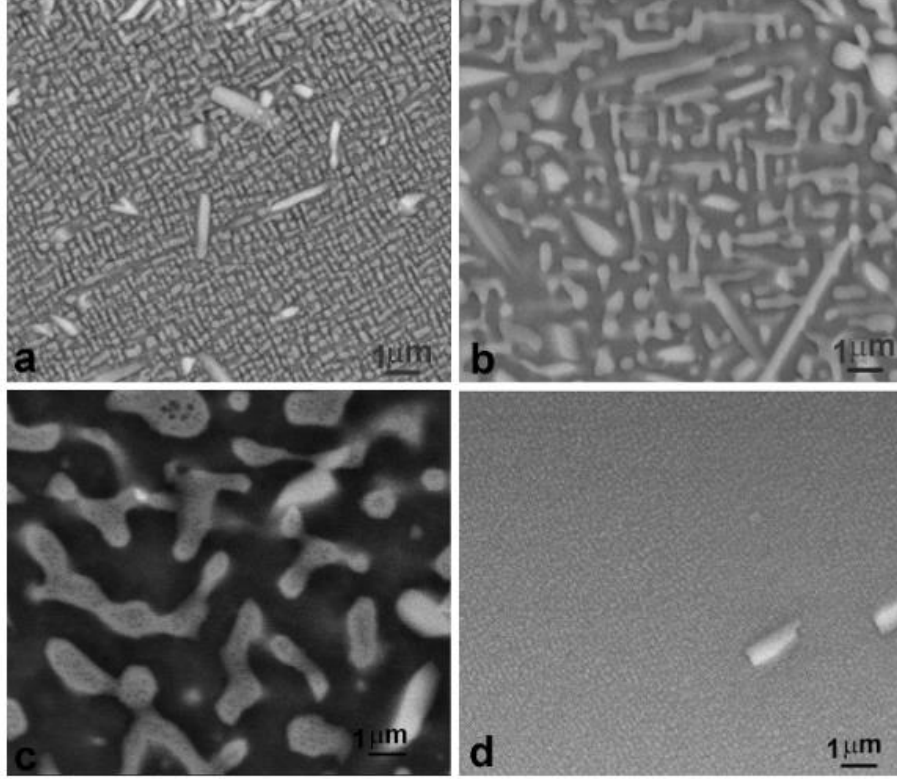
### 2.5.1 Alüminyum (Al) Katkısı

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte günümüze kadar YEA üzerine yapılan çalışmalarında Al elementi genellikle kafes yapısı yapısında ana matris içerisinde alaşım elementi olarak kullanılmıştır. Bilinen genel bir kanıya göre; Al elementinin yüksek dayanım ve korozif düzeyi yüksek oksidasyonlara karşı yüksek direncinin olduğuna inanılmaktadır (Li, 2008). Eğer bir YEA üretimi için alaşıma katılması için seçilen Al elementi düşük konsantrasyonlarda kullanıldığında YMK fazını, yüksek konsantrasyonlarda kullanıldığında ise, HMK fazını daha kararlı hale getirebilen bir elementtir. Genellikle HMK fazını alaşımda bulunan Ni, Fe ve Co ile aralarında yaptığı bileşikler ile kararlı hale getirmektedir. Chou ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, kafes örgü yapısı içerisine eklenen Al elementine bağlı olarak düşük ve yüksek oranlarda eklendiğinde fazların nasıl değiştiği destekler niteliktedir. Bu durumu daha etkili bir biçimde açıklamak için verdiğimiz örneğe baktığımızda  $Al_xCoCrCuFeNi$  alaşımlarının X-ışını difraktometresi analizi yapıldığında Al molar oranı  $x = 0,5$  örgü yapısı içerisinde YMK fazı gözlemlenmiştir ancak bu değer pozitif yönde artmasıyla kafes yapısı değişime uğrayarak HMK yapısına geçmiş ve Al miktarı arttıkça stabilizasyon artmıştır (Chou, 2009). Alaşıma katkı yapılan Al değeri 0,375 mol değerinin üzerine çıktığı zaman kafes YMK fazı, (0,5 mol -1.0 mol) değer aralığında ise YMK + HMK karışık kafes yapısı ve katkı yapılan Al değeri 1,25 mol değeri üzerinde örgü yapısı tekrar düzenli ve kararlı HMK yapısına dönmüştür (Hsu, 2013). YEA'lara Al eklenmesiyle değişen kafes yapıları Şekil 2.22'de gösterilmiştir.



Şekil 2.22: YEA'lara Al eklenmesiyle değişen kafes yapıları (Chou, 2009).

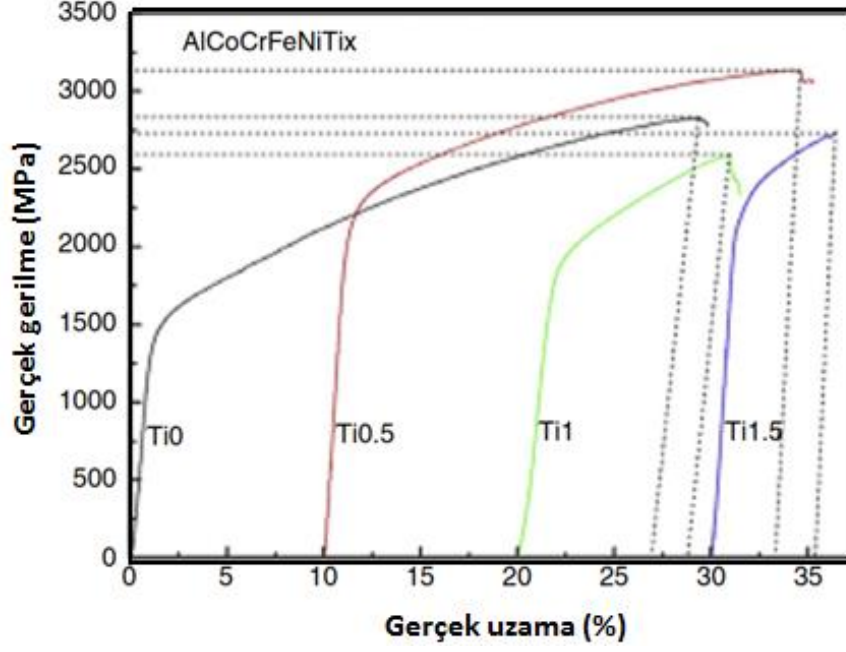
Alaşıma Al eklenmesine daha detaylı baktığımızda ise, döküm yöntemleriyle üretilen YEA'larda alaşıma Al ilavesiyle döküm yapısının morfolojisi de değişebilmektedir (Zhang, 2021). AlCoCrFeNi alaşımına  $x = 0$  mol ile  $x = 2$  mol değerlerinde alaşıma Al ilavesiyle döküm mikro yapıları Şekil 2.23'te gösterilmiştir (Wang, 2012).



Şekil 2.23: Döküm ile üretilmiş alaşıma Al ilavesi sonucu mikro yapı görünümü; (a) 850°C, (b) 975°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C (Munitz, 2016).

### 2.5.2 Titanyum (Ti) Katkısı

YEA sistemi içerisine titanyum katkısı yapıldığında alaşım yapısı yüksek sıcaklıklarda HMK kristal kafes yapısına sahip iken, normal şartlar altında sıcaklığın oda sıcaklığına düşürüldüğünde HSP kristal kafes yapısına dönüşerek kristalizasyona uğramaktadır (Han, 2017). YEA özelliği kazanan alaşım sisteminin üretimi yapılırken Ti sürekli olarak alaşım sistemi içerisine eklenirse, alaşımın korozyon direncini ve dayanımını arttırmaktadır. Dolayısıyla buna bağlı olarak yaşlandırma yöntemiyle alaşımın sertliğini de arttırmaktadır (Kurtuluş, 2018). Bir YEA yapısına sahip sisteme Ti katkısı sonrası gerçek gerilme ve uzama grafiği Şekil 2.24'te gösterilmiştir.



Şekil 2.24: AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> alaşımına Ti katkısı sonrası gerçek gerilme-gerçek uzama grafiği (Alaneme, 2016).

Şekil 2.23 incelendiğinde, AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> YEA yapısına  $x = 0, 0.5, 1.0, 1.5$  farklı mol oranlarında Ti katkısı yapılarak Ti elementinin etkisini belirlemek amacıyla gerilme birim uzama diyagramı çizilerek incelenmiştir. Yukarıdaki farklı mol oranlarından alaşıma Ti<sub>0.5</sub> katkısı yapılmış sistemde dökme özelliğine sahip ve ayrıca çoğu yüksek mukavemete sahip alaşımdan daha üstün akma dayanımı ve kırılma mukavemetine sahip olduğu anlaşılmıştır. HMK kafes yapısı katı çözeltilerden oluştuğu için yapı içerisinde mükemmel sıkıştırma dayanımı göstermektedir (Zhou, 2008).

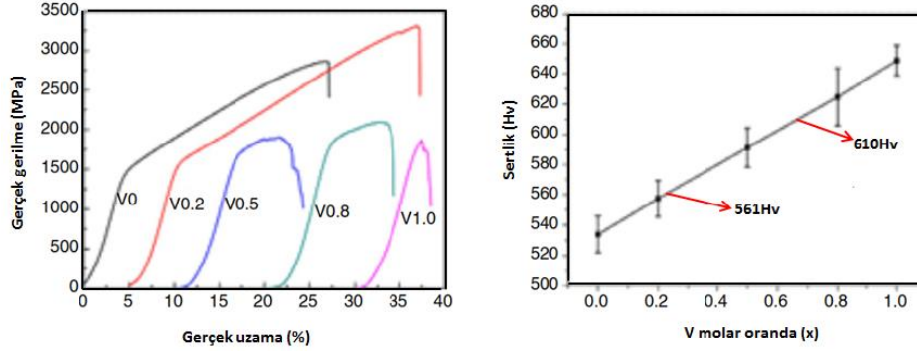
### 2.5.3 Bakır (Cu) Katkısı

YEA özelliği barındıran alaşım sistemlerine bakır katkısı yapıldığında literatürdeki bütün alaşımlardan daha fazla yüksek karışım entalpisine sahip olduğundan dolayı alaşımın tane sınırlarında dentritli olarak segregasyon oluşumuna neden olmaktadır (Thorhallsson, 2021). Yapılan XRD analizlerinin çoğunda segregasyona uğramış bileşikler minör olarak matris içerisinde YMK pikleri şeklinde görülebilmektedirler. Stokiyometrik olarak bakır oranı, alaşım mikro yapısında oluşacak segregasyonun ne kadar süre olacağını belirlediği için

alaşımın mikro yapısını önemli derecede etkilemektedir. Mishra ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada alaşım yapısındaki bakırca zengin olan alaşım düşük oranlarda interdentrük bölgelerde segregasyon olmuştur ve bakır içeriği bakımından zengin olan ötektik bir bileşik diyebileceğimiz  $Ti_2Co$  laves fazına dönüşmüştür (Mishra, 2012). Cu elementi alaşım sistemi içerisine yüksek oranlarda katıldığı zaman bakırca zengin katı çözeltiye rastlanmıştır. Fan ve arkadaşlarının yaptıkları Cu elementinin etkisini incelemek amacıyla yapılan diğer bir çalışmada,  $FeCrNiCoCu_y$  alaşımına  $y = 0,5$  mol - 1.0 mol oranlarında katkı yapıldığında alaşım yapısı çift katlı YMK yapıda karışım entalpisinin artmasından dolayı HMK yapıya geçmiştir ve alaşım içerisinde Cu elementinin yüksek mol oranlarında olması alaşımında bakırca zengin fazlar oluşmuştur (Fan, 2014).

#### 2.5.4 Vanadyum (V) Katkısı

Dong ve arkadaşlarının üzerinde çalışmış olduğu bir çalışmada  $AlCoCrFeNiV_x$   $x = 0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0$  farklı mol oranlarında V elementi eklenmesiyle alaşımların mikro yapısı ve mekanik özelliklerini detaylı olarak incelemiştir. Alaşım için Şekil 2.25'te görüldüğü gibi yüksek entropili alaşımlarda nadir görülen akma dayanımı 3297,8 MPa ve  $x = 0$  mol V katkısı yapılmış alaşımdan %26,8 oranında daha yüksek çıkması alaşıma V katkısı alaşımın mekanik özelliklerini arttığını göstermiştir (Dong, 2014). Ölçülen Vickers sertliği ise V elementinin artmasıyla neredeyse Hv 61'den Hv 610'a yükselmiştir. Alaşıma katılan V oranı  $x = 1,0$  mol artmasıyla alaşımın kristal yapısının YMK'dan YMK+sigma fazına ardından HMK yapısına dönüşmüştür bu ise V eklenmesinin HMK yapısını kararlaştırıcı özelliği olduğunu gösterir.



Şekil 2.25: AlCoCrFeNiV<sub>x</sub> alaşıma katılan V katkısı sonrası gerilme-birim şekil ve sertlik değişimleri (Dong, 2014).

### 2.5.5 Niyobyum (Nb) Katkısı

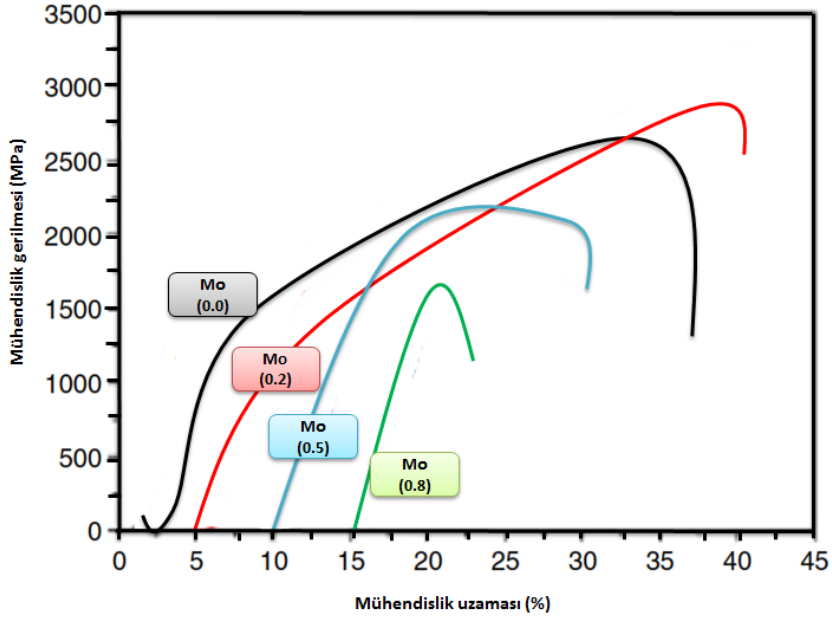
AlCoCrFeNiNb<sub>x</sub> alaşım sisteminde, x mol oranında katılan Nb oranına göre değer arttıkça alaşım yapısı HSP sıkı paket yapıları bir laves fazına dönüşmüştür. Laves fazından dolayı ortaya çıkan mikro yapı ötektik altı durumdan hiper ötektik duruma geçmektedir ve alaşımın sertliğinde de yüksek bir artış meydana gelmektedir (Ma ve Zhang, 2012). Bununla birlikte alaşım içerisinde bulunan Al sisteme eklendiğinde yüksek yoğunlukta güçlü bir HMK kararlaştırıcı ve faz oluşumuna ortam hazırladığından Al varlığı Nb'nin CoCrFeNi bazlı alaşımlarında düzgün bir stabilizasyon sağlamamaktadır (He, 2014). YEA sistemlerinde yeterli kırılma mukavemeti ve süneklik dengesini sağlamak için alaşım içerisine Nb katılabilir. Alaşım içerisine katılan Nb elementinin atom yarıçapı büyük olduğundan kafes örgü yapısında bulunan düzlemleri zorlar ve kafes distorsiyona neden olmaktadır (Liu, 2015).

### 2.5.6 Molibden (Mo) Katkısı

AlCrFeNiMo<sub>x</sub> yüksek entropi alaşımına farklı mol oranlarında (x = 0, 0,2, 0,5, 0,8, 1,0) Dong ve arkadaşları tarafından Mo katkısının yapılarak alaşımın mikro yapısal ve mekaniksel özellikleri üzerine detaylı incelemeler yapılmıştır. Yapılan çalışmada, aşağıda verilen Şekil 2.26 incelendiğinde Mo içeriği x = 0 mol 'den x = 0,5 mole yükseldikçe, akma dayanımı önemli ölçüde 1406,2 MPa'dan 1748,6 MPa'ya yükselmiştir. Ayrıca x=0,2 mol civarında



düşük Mo elementi içeriğine sahip alaşım sistemi, 3222 MPa değeri ile en yüksek kırılma mukavemetine sahip olduğu yaptıkları çalışmada görülmüştür.



Şekil 2.26: AlCrFeNiMox alaşımının Mo eklendikten sonraki gerilme-uzama grafiği (Dong, 2013).

### 2.5.7 Silisyum (Si) Katkısı

Liu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada,  $Al_{0.5}CoCrCuFeNiSi_x$  alaşımına molar oranda x katkısı yapıldığında alaşımın mikro yapı ve mekanik özellikleri üzerine çalışmalar mikroyapı çalışmaları yapmışlardır. Araştırmacıların yaptıkları çalışmalara göre, alaşım içerisine Si elementi katkısı yapıldığında YMK kafes yapısındaki alaşımın kararlılığını bozduğu ve bundan dolayı sıkı düzlemlere sahip YMK kafes yapısından daha serbest düzlemlere sahip olan HMK kafes yapısına dönüşüm gerçekleşmiştir. Ayrıca bu kafes dönüşümü sonrasında alaşımında Si elementinin varlığı arttıkça alaşımın mukavemetinin de arttığı ancak sünekliğinin azaldığını gözlemlemişlerdir (Liu, 2015).

### **2.5.8 Kalay (Sn) Katkısı**

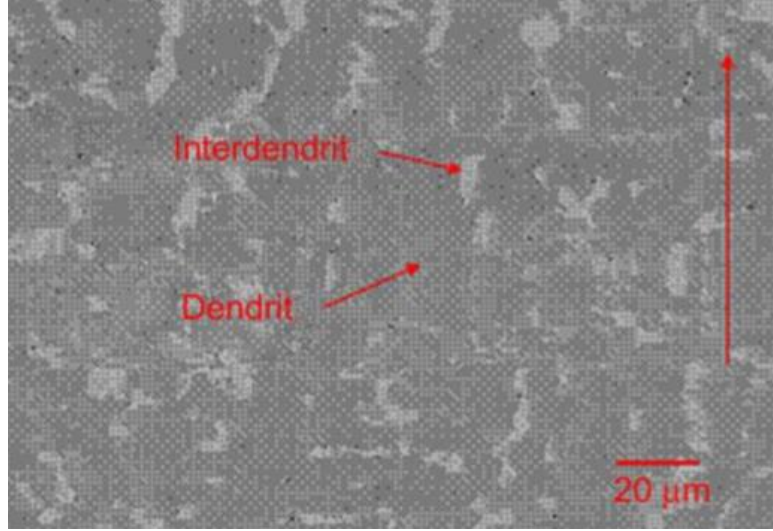
Piyanut ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada AISI 304 paslanmaz çelik üzerine kaplanan CrFeCoNi yüksek entropi alaşımına Sn elementi katkısı sonucunda alaşımda değişen farklılıklar incelemiştirler. Sn katkısı sonucunda alaşımın sertlik ve tribokorozyona karşı direncinin daha çok arttığını gözlemlemiştirler. Dahası YMK faz yapısında olan alaşım içerisinde Ni-Sn reaksiyonu sonucu kafes yapısı içerisinde intermetalik bir faz oluşmuştur ve bu intermetalik faz çatlak oluşumuna karşı alaşımın direncini arttırmıştır (Muangtong, 2020).

## **2.6 YEA'ların Üretim Yöntemleri**

YEA'ların üretmek için geleneksel olarak bilinen üç yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemler şu şekildedir; ergitme ve döküm ile üretim, toz metalurjisi ile üretim ve biriktirme teknikleri ile üretim yöntemleridir (Kurtuluş, 2018). Bu yöntemlerden ergitme ve döküm yöntemleri, toz metalurjisi yöntemi ve biriktirme teknikleri kullanılmaktadır.

### **2.6.1 Ergitme ve Döküm Yöntemiyle YEA Üretimi**

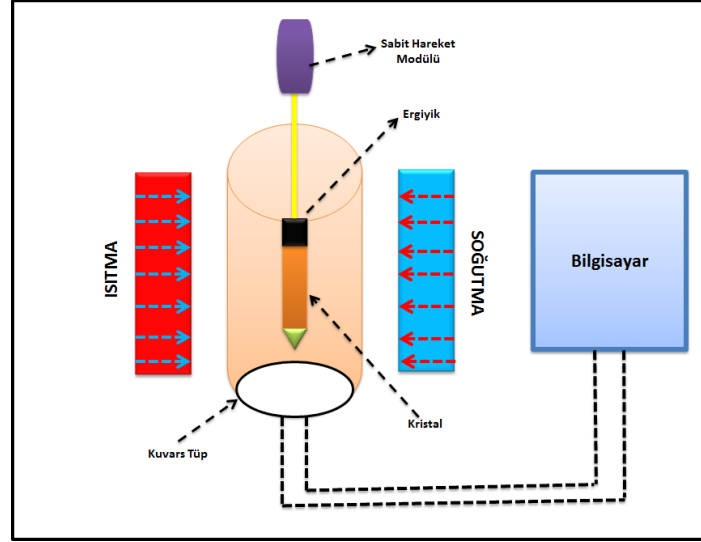
Literatürde yapılan çalışmalarda çoğunlukla %75 oranında ergitme ve döküm yöntemleri kullanılarak YEA'ların üretimleri gerçekleştirilmiştir (Tung, 2007). Tercih edilen en popüler ergitme yöntemleri ise; vakum ark ve indüksiyon ergitme yöntemleridir (Dobbelstein, 2016). Bu ergitme yönteminde vakum altında seramik ve metalik tozlar 3000 °C gibi yüksek ergime sıcaklıklarına kadar çıkabildiğinden yüksek ergime noktasına sahip (Ta, Mo, Nb vb.) metallerde kolaylıkla ergitilebilmektedir (Das ve Robi, 2020). Ancak çok yüksek sıcaklıklara çıkabildiğinden birkaç düşük kaynama noktasına sahip metallerin buharlaşmaktadır. Bu gibi durumları engellemek için alaşımları hazırlamak için indüksiyon ve düşük ısıtma fırınları kullanılabilir (Murty, 2014). Ergitme ve döküm yöntemleri kullanılmasını kısıtlayan diğer bir sınırlama ise üretim sırasında düşük oranda katılaşmadan alaşım içerisinde segregasyonların oluşması ve heterojen bir yapının oluşmasıdır (Middleburgh, 2014). Bu durum şekil 2.27'de gösterilmiştir.



Şekil 2.27: Ergitme ve döküm yöntemleriyle üretilen alaşımın mikro yapısı (Hemphill, 2012).

### 2.6.2 Bridgman-Stockbarger yöntemiyle YEA Üretimi

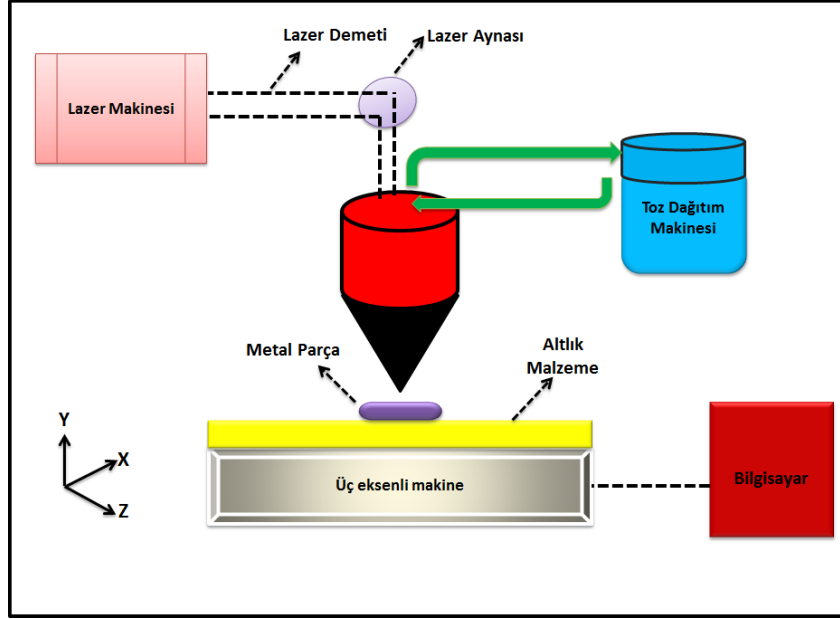
Genel olarak, büyük atomik boyutta tek kristallerin üretiminde kullanılan, Bridgman-Stockbarger yöntemi olarak bilinen bir sıvı hal ergitme yöntemidir. Bu yöntemin çalışma prensibi ise çok kristalli yapıya sahip malzemeler ergime sıcaklıklarına kadar ısıtılır ve sistemin sonunda bulunan çekirdek yavaşça soğutulur (Gobernik, 2018). Bridgman-Stockbarger yönteminin kullanım alanı çoğunlukla yarı iletken malzemelerin üretilmesinde kullanılmaktadır (Behera, 2022). Şekil 2.28’da Bridgman-Stockbarger yönteminin şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 2.28: Bridgman-Stockbarger yönteminin şematik görünümü (Salunke, 2016).

### 2.6.3 Lazerle Tasarlanmış Küresel Şekillendirme (LENS) Yöntemiyle YEA Üretimi

LENS yöntemi, katmanlı bileşen sistemi oluşturmak için sürekli olarak saflaştırılan bir argon gazının bulunduğu oda içerisinde metal tozlarını çok güçlü bir lazer yardımı ile eritme işlemidir (Kunce, 2013). Bu yöntemde ergitilecek metal tozları sabit lazer ışınına maruz kalan bir toz besleme haznesine biriktirilir. X-Y-Z düzlemlerinde hareket eden bir numune tutucu bulunur ve bu tutucu bilgisayar destekli bir program sayesinde belirlenen eksenlerde serbestlik hareketi yapmaktadır (Gwalini, 2019). Bu yöntemin avantajları ise, hızlı katılaşma, ayarlanabilir kompozisyon ve tek bir aparat içerisinde dereceli olarak tozların biriktirilmesine olanak sağlamaktadır (Hofmeister ve Griffith, 2001). Şekil 2.29'de lazerle tasarlanmış küresel şekillendirme (LENS) yönteminin şematik görünümü verilmiştir.

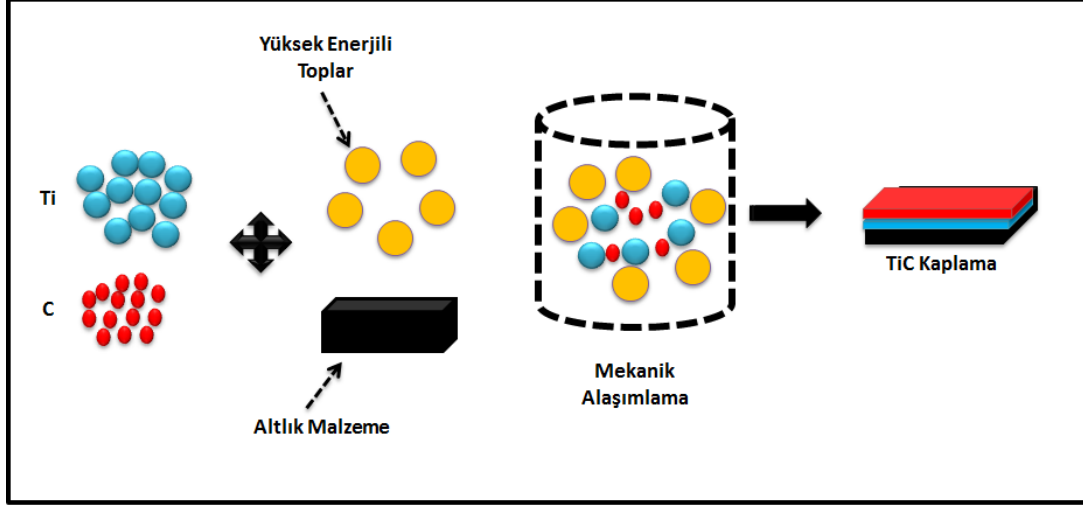


Şekil 2.29:Lazerle tasarlanmış küresel şekillendirme (LENS) yönteminin görünümü (Zafar, 2019).

#### 2.6.4 Mekanik Alaşımlama (MA) Yöntemiyle YEA Üretimi

Mekanik alaşımlama (MA), farklı atomik boyuta sahip elementel tozların yüksek hızlarda çalışan değirmenler de işleme tabii tutularak homojen bir alaşım elde etmek için yukarıdan aşağıya uygulanan bir yaklaşımdır (Vaidya, 2019). Atom ölçeğinde alaşım elde etmek için elementel tozların öğütülmesini içerir. MA yöntemi, YEA'lar da katı çözelti fazlarına gelişmiş stabilite sağlar. Metal tozları sentezlemek için kimyasal biriktirme tekniklerinden farklı olarak, MA aracılığı ile bilyeli değirmenler ve aşındırıcı değirmenler gibi cihazlar kullanılarak büyük ölçekli toz üretimi mümkündür (Shivam, 2020). MA yöntemi ile gelişmiş katı çözünürlük, oda sıcaklığında işleme ve homojen alaşım oluşumu MA tarafından sağlanan avantajlardır (Vaidya, 2019). MA yöntemi, çok sayıda karışmayan metalik alaşımlar veya fazlar hazırlamak için uygun bir teknik olarak kabul edilmektedir (Shuai, 2021). MA yönteminde kullanılacak tozların özellikleri, sünek – sünek, sünek – kırılğan veya kırılğan- kırılğan kombinasyonları olmasına bağlı olarak üç seride tanımlanır (Shuai, 2021). Özellikle, iki öğütme bilyesi çarpıştığında, aralarında çok sayıda toz sıkışır. Tozlar, darbe enerjisi nedeniyle plastik olarak düzleştirilecek, kaynaklanacak ve kırılacaktır. Toz özellikleri, işlenmiş toz türlerinin sünek-sünek, sünek-kırılğan veya kırılğan-kırılğan kombinasyonları olmasına bağlı olarak üç seride tanımlanabilir. Sünek-sünek sistem esas

olarak FCC/YMK yapıya sahip iki metalden oluşur, tipik örnekler Fe-Cu, Cu-Ag ve Cu-Cr sistemlerini içermektedir (Nobuki, 2019). Şekil 2.30'da MA yönteminin şematik görünümü verilmiştir.

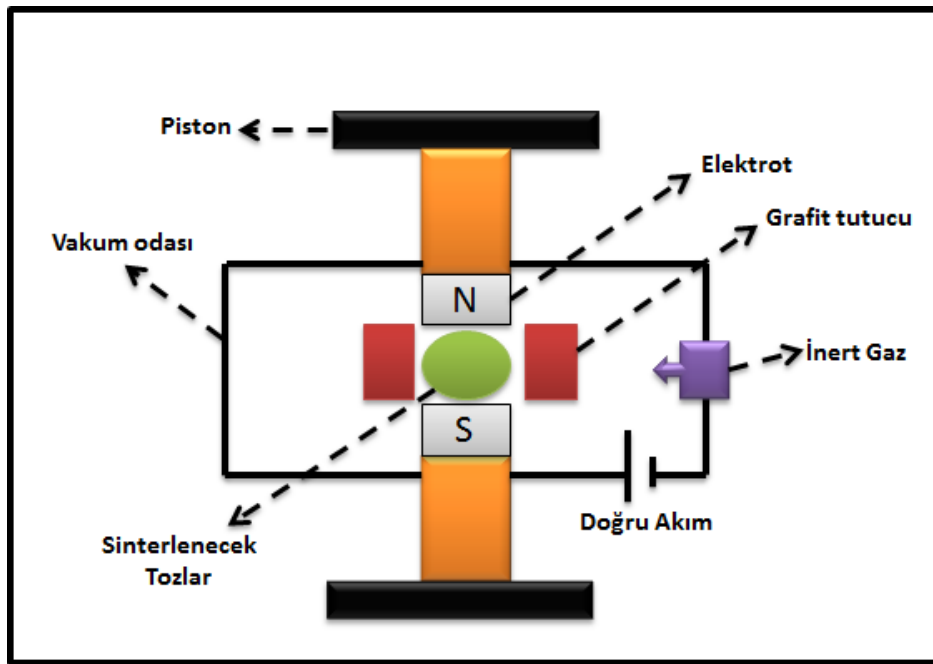


Şekil 2.30: MA yönteminin şematik görünümü (Saba, 2016).

### 2.6.5 Spark Plazma Sinterleme (SPS) Yöntemiyle YEA Üretimi

Spark plazma (SPS) yöntemi, çoğunlukla vakum altındaki bir sistem içerisinde numuneler grafit bir kalıp tarafından tutularak numunelerin üzerinden yüksek voltajlı akım geçirilir ve aynı anda basınç uygulanarak sinterleme işlemi yapılır (Löbel, 2021). SPS yöntemi yoğun formda bulunan dökme alaşımlarının hızlı üretimi için yeni bir olanak sağlamaktadır (Vidyuk, 2020). Ham madde olarak genellikle atomize toz veya mekanik olarak alaşımlı tozlar kullanılır. Bununla birlikte, bu yeni işlemin mekanizması, özellikle sinterlenmiş kompaktların yoğunlaştırılması üzerindeki etkisi hala belirsizliğini koruyor. Bu yöntemde, toz parçacıkları arasındaki gazlar iyonlaştırılabilir ve yeni oluşturulan plazmaya dönüştürülebilir. Bu işlem, toz parçacıklarının yüzeyindeki emilen gazların ve oksit tabakalarının ortadan kaldırılmasını teşvik eder ve sinterleme işlemini etkinleştirir. Toz karışımı doğrudan bir grafit kalıba yüklenir. Kalıbın kenarları da grafitten yapılmış zimbalar ile sıkıştırılır. Kalıp ve zimbaların grafit malzemesinden kullanılmasının nedeni ise, sinterleme işlemi sırasında uygulanan dış basınç değerini 100Mpa ile sınırlar (Mamedov, 2002). Farklı başlangıç toz karışımları için çeşitli sinterleme ortamları vardır. En yaygın olarak kullanılan ortam vakum, argon, hidrojen veya havadır. Sinterleme işlemi, darbeleri bir

akım uygulanarak ilk aktivasyonla başlar, daha sonra önerilen aktivasyon seviyesine ulaşıldığında yoğunlaştırma işlemi gerçekleşir. SPS işlemi sırasında yoğunlaştırma, normal olarak, işlem sırasında sabit kalabilen veya kademeli olarak artabilen dış basıncın uygulanmasıyla sağlanır (Munir, 2006). Darbe deşarjı normalde yaklaşık 30 V'luk bir voltaj ve 600 A – 1000 A'lık bir akımın uygulanmasıyla sağlanır. Her darbenin süresi 1 ms – 300 ms arasında değişebilir (Mamedov, 2002). Bu yeni sinterleme yönteminin sunduğu en önemli avantajlar, kısa sürede elde edilen çok yüksek yoğunluklar ve geleneksel sinterleme ile karşılaştırıldığında düşük sinterleme sıcaklıkları, sıcak presleme süreleridir (Mamedov, 2002). Şekil 2.31'de SPS yönteminin şematik görünümü verilmiştir.

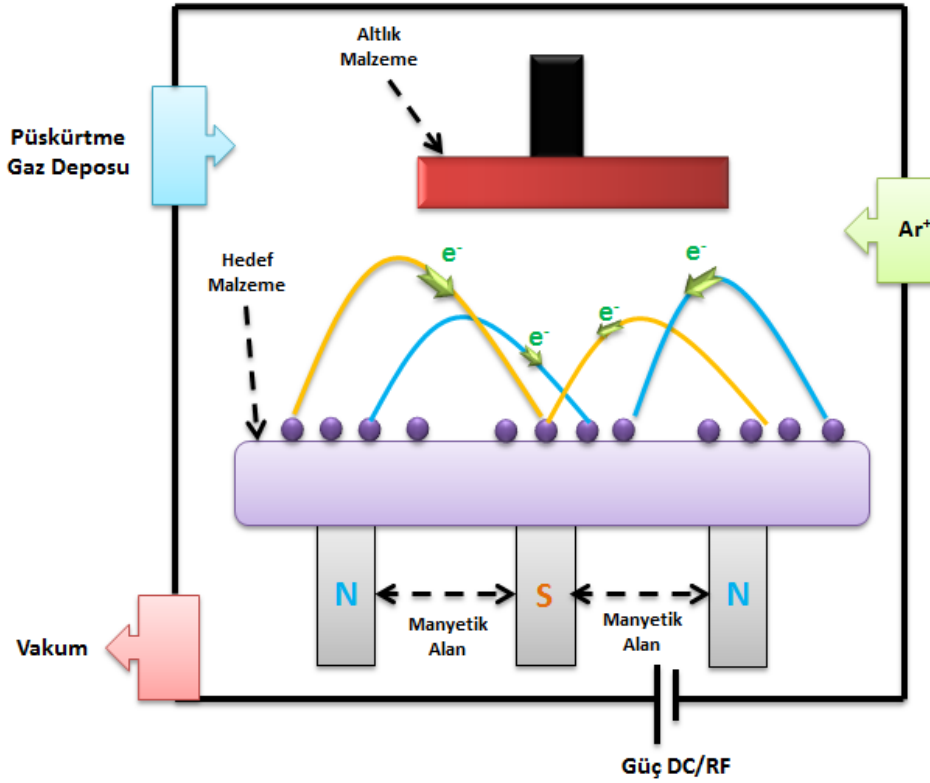


Şekil 2.31: SPS yönteminin şematik görünümü (Yushin, 2015).

## 2.6.6 Magnetron Püskürtme Yöntemiyle YEA Üretimi

Magnetron püskürtme, termal buharlaştırma ve elektron ışını buharlaştırma gibi diğer vakumlu kaplama tekniklerini tamamlamak için ortaya çıkmıştır (Maistruk, 2017). Ancak bu teknikler bazı dezavantajlar göstermektedir. Özellikle alaşımlar ve refrakter metaller, alaşımı oluşturan buhar basınçlarındaki farklılıklar ve bunların yüksek erime noktaları nedeniyle olumsuz durumlara neden olmaktadır. Bu sorunları ortadan kaldırmak için farklı avantajlar sağladığından magnetron püskürtme yöntemi geliştirilmiştir (Swan, 1988). Yüksek biriktirme oranları, herhangi metal veya alaşımı püskürtülme kolaylığı, yüksek

yapışma mukavemeti, otomasyon ve kalibrasyon kolaylığı, kaplama yüzeyinde yüksek homojenlik gibi avantajları sağlamaktadır (Swan, 1988). Püskürtme işleminde moleküllerin yüksek enerjili parçacıklarının bombardımanı ile bir hedeften fırlatılması işlemidir. Püskürtme işlemi için gereken plazma katodik ortamdaki DC veya RF gücü ile üretilmektedir (Kluth, 2006). RF magnetron püskürtme, sağladığı yüksek biriktirme oranları, proses stabilitesi ve güvenilirliği ve büyük ölçekli alt tabakalar üzerinde yüksek kaliteli avantajlar sayesinde ince filmlerin hazırlanmasında en sık kullanılır (Zhang, 2011). Böyle bir yöntem çoğunlukla bozulmadan püskürtülen metalik kaynaklara yöneliktir, ancak silikon gibi iletken olmayan malzemeler de radyo frekansı (RF) veya orta frekans (MF) gücü aracılığıyla püskürtülebilir. Ne yazık ki, bu biriktirme teknikleri, yüksek kaliteli filmler üretirken, nispeten yüksek sıcaklıklar gerektirir (Jeong, 2003). Püskürtme işleminde plazma için doğru akım (DC) kullanıldığında ise, PVD metal biriktirme ve elektriksel olarak iletken hedef kaplama malzemeleri için en temel ve ucuz püskürtme yöntemidir. Bu işlem için bir güç kaynağı olarak DC'nin iki büyük avantajı, kontrolün kolay olması ve kaplama için metal biriktirme yapıyorsanız düşük maliyetli bir seçenek olmasıdır (Kirichenko, 2017). Şekil 2.32'te magnetron püskürtme yönteminin şematik görünümü gösterilmiştir.

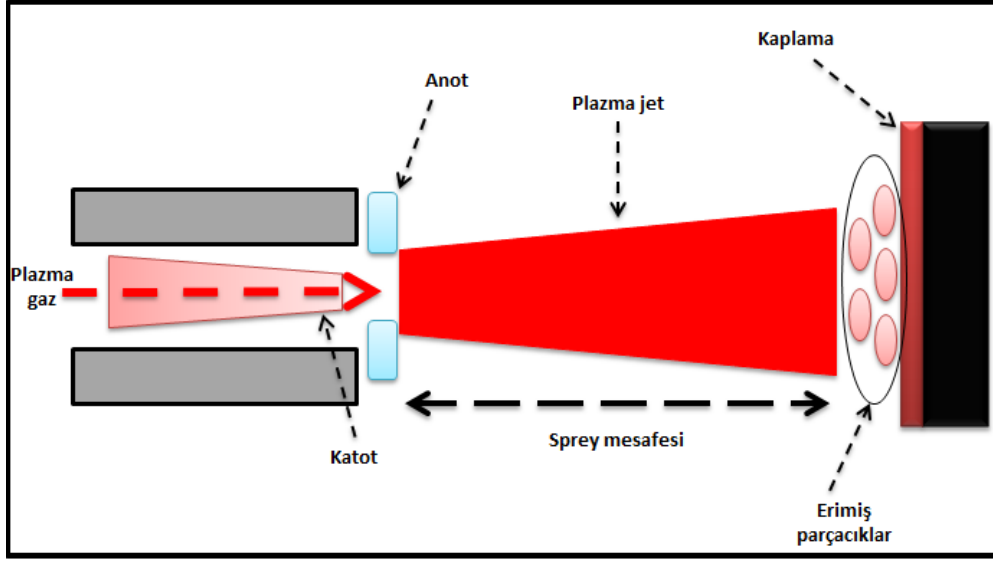


Şekil 2.32:Magnetron püskürtme yönteminin şematik görünümü (Jain, 2016).



### 2.6.7 Plazma Sprey (PS) Püskürtme Yöntemiyle YEA Üretimi

Plazma püskürtme işlemi bir sıvı halde püskürtme yöntemidir. Havacılık, endüstriyel gaz türbinleri, otomotiv, malzeme madenciliği ve işleme, biyomedikal ve elektronik dahil olmak üzere birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Tucker, 2013). Plazma sprej yönteminde salınan elektriksel termal enerjinin oluşturduğu bir plazma jetine bir tozun enjeksiyonuna dayanır. Parçacıklar, plazma jetinde hızlandırılır ve ısıtılır ve daha sonra, ani yavaşlamanın, sıvı malzemeyi yanal olarak akmaya zorlayan parçacık yüzeyi ara yüzünde bir basınç birikmesine neden olduğu alt-tabakaya çarparak kaplamalar oluşturulmuş olur (Vardelle, 2015). Plazma sprej yöntemi atmosferik plazma sprej (APS) ve vakum plazma sprej (VPS) yöntemi olarak iki gruba ayrılmaktadır (Niu, 2015). APS yöntemi çoğunlukla termal bariyer kaplamalarda (TBC) kullanılmaktadır (Jarligo, 2010). Bu yöntem hava araçlarının türbin kanatları, yanma odaları korumak amacıyla TBC'ler de yaygın olarak kullanılmaktadır (Fauchais, 2004). APS yönteminde, enjekte edilen partiküllerin boyutu genellikle 10 ila 100 µm arasındadır ve ortaya çıkan lamellerin kalınlığı birkaç mikrometre ve çapları 10 ila 100nm arasındadır (Vardelle, 2015). APS yöntemi, bir ısıtma kaynağı olarak atmosfere açık ortamda plazma kullanılması nedeniyle, tüm termal püskürtme işlemleri arasında en esnek olanıdır, çünkü uyumlu bir erime davranışı sergileyen herhangi bir malzemeyi eritmek için yeterli enerji sağlayabilir (Debliquy, 2010). Plazma sprej kaplama yöntemlerinden bir diğeri olan VPS yönteminde, önemli açıdan geleneksel plazma püskürtmeden farklıdır. Standart vakum ekipmanı tarafından sağlanan kısmi vakumda çalıştırılan yüksek güçlü, yüksek hızlı bir plazma tabancası kullanır (Shankar, 1981). Düşük basınç, çok yüksek partikül ve gaz hızlarının elde edilmesini mümkün kılar. Ayrıca, azaltılmış basınç nedeniyle plazma arkı önemli ölçüde genişler ve türbin motoru kanat profili yüzeyleri gibi geniş kapsama uygulamaları için ideal olan bir kaplama yöntemidir (Kim, 2021). Şekil 2.33'te plazma sprej kaplama yönteminin şematik görünümü gösterilmiştir.

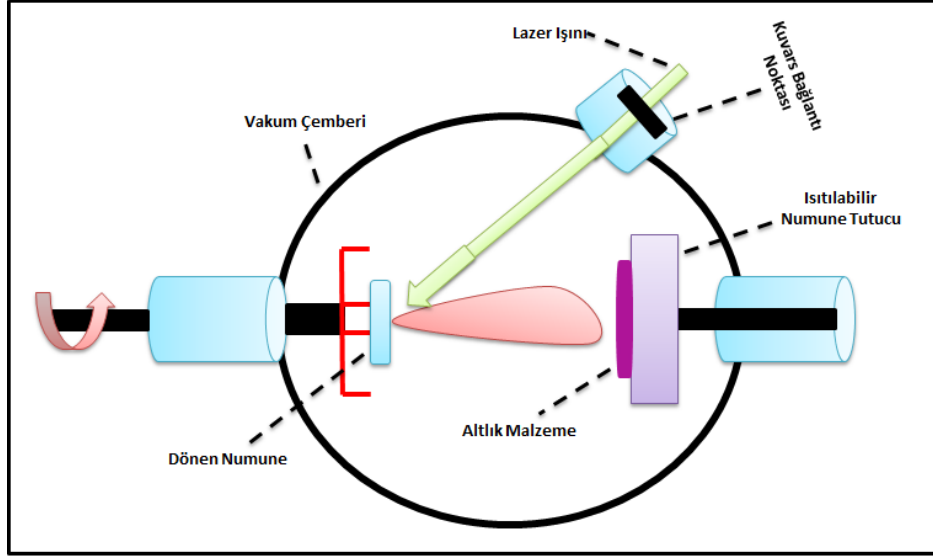


Şekil 2.33: Plazma sprej kaplama yönteminin şematik görünümü (Chai, 2017).

## 2.6.8 Atomik Katman Biriktirme (ALD) Yöntemiyle YEA Üretimiyle YEA Üretimi

Atomik katman biriktirme (ALD) yöntemi, özellikle yarı iletken malzemeler, enerji depolama ve dönüştürme teknolojilerinde kullanım olanağı düşünülen buhar fazından çeşitli ince film malzemeler biriktirilebilen bir yöntemdir (Mondloch, 2013). PVD, CVD gibi çeşitli fiziksel buhar biriktirme gibi yöntemler ile karşılaştırıldığında malzeme bileşiminin ve kalınlığının kontrolünün işlem sırasında yapılabilmesi gibi diğer yöntemlerden ayırt edici özellikleri bulunmaktadır (Johnson, 2014). ALD yönteminin çalışma prensibi ise kaplanacak yüzey öncelikle tutunmanın kuvvetli olması için ısıtılmaktadır (Ergin, 2022). Daha sonra gaz fazında bulunan kimyasal reaksiyonları başlatacak olan gazlar altlık malzeme ile reaksiyona girerler. Ayrıca fazlardan gaz ile reaksiyona giren yan ürünler Ar, He gibi soy gazlar ile ortamdaki uzaklaştırılır. Kaplama işleminden arzu edilen kalınlıklara ulaşılan kadar bu işlem sürekli olarak tekrar etmektedir (Konrad, 2020). Şekil 2.34'te ALD yönteminin şematik görünümü gösterilmiştir.





Şekil 2.35: PLD yönteminin şematik görünümü (Ho, 2018).

## 2.7 YEA'ların Potansiyel Kullanım Alanları ve Gelecekteki Beklentiler

Günümüzde gelişen teknoloji ile çoğu alanlarda geleneksel malzemeler kullanılsa da her zaman yeni malzemelere ihtiyaç duyulmuştur. Pazarlar arasındaki rekabet, işlevsellik, çevresel problemler gibi olumsuz şartları engellemek için üstün özellikler sergileyen YEA'lar yeni malzeme kullanımında potansiyel bir aday olmaktadır (Gwalani, 2018). Yüksek sıcaklıklarda ihtiyaç duyulan mukavemet/sertlik, korozyon/oksidasyon ve aşınma dayanımı gibi özellikleri sayesinde hava araçlarında bulunan yanma odalarında kullanılabilir (Lu, 2019). Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda tokluk, soğuk/sıcak aşınma, darbe ve korozyon dayanımı gibi sunduğu özellikleri sayesinde takım malzemelerinde kullanılabilir (Sheikh, 2016). Yangınlara karşı dayanıklı yapılarda özellikle birden fazla çok katlı yapılarda yüksek sıcaklık dayanımı ve mukavemet, düşük termal genişleme katsayısı gibi özellikleri kullanılan malzemelere kazandırabilmektedirler (Uporov, 2017). Stabil termal direnç, çok hassas elektrikli ve elektronik cihazlar için daha geniş sıcaklık aralıklarında durağan manyetizmaya sahip olması manyetik malzemelerin kullanımında bir avantaj sağlamaktadır (Borkar, 2017). Yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda YEA'ların sahip oldukları yüksek enerji koruma etkisi sayesinde bu durumlarda çalışan parçaların enerji tüketimini, maliyet ve kirliliğini düşürebilir (Shen, 2021). Hava araçlarının gövdesinde ve motorlarının bir kısmında yüksek dayanım ve hafifliği sayesinde Ti bazlı alaşımlar kullanılmaktadır. YEA'lar ile farklı özelliklerin kombinasyonları ile pozitif bir etki

sağladığından kullanılan çelik ve titanyum alaşımlarının yerine kullanılabilir potansiyel bir aday olabilir (Chikumba ve Rao, 2015). Şimdiye kadar 400'ün üzerinde YEA ile ilgili makaleler yayınlanmıştır ancak YEA dünyasının anlayışı henüz giriş aşamasındadır. Bu yüzden geleceğe dönük birkaç eğilime işaret edilebilir (Motallebi, 2022).

Bunlar şu şekildedir;

- 1) YEA'ların geleneksel malzemelerin karşılaştığı neredeyse tüm engelleri çözebileceğine inanılmaktadır. Bu nedenle tahmini uygulamaların sahip olduğu veri tabanının geliştirilmelidir. Çünkü YEA verilerini endüstri ve sanayi alanlarında kullanılması ve gelecek vaat eden özelliklerden yararlanılması gerekmektedir (Pickering ve Jones, 2016).
- 2) Mikro yapı ve kristal kafes yapılarının araştırılması YEA'lar için büyük bir öneme sahiptir ve gelecekte de sahip olacaktır. Bu yüzden gelecekteki mikroskopi çalışmalarına daha çok önem verilmelidir (Yeh, 2013).
- 3) YEA'ların üzerine yapılan çalışmalar için daha çok ağırlık ve maliyet azaltıcı malzemelerin geliştirilmesi ve tasarlanması ümit edilmektedir (Alaneme, 2016).
- 4) YEA'lar gelecekte yüksek basınca sahip malzeme üretim biliminde önemli bir geliştirme alanı oluşturacağı düşünülmektedir (Ergin, 2022).

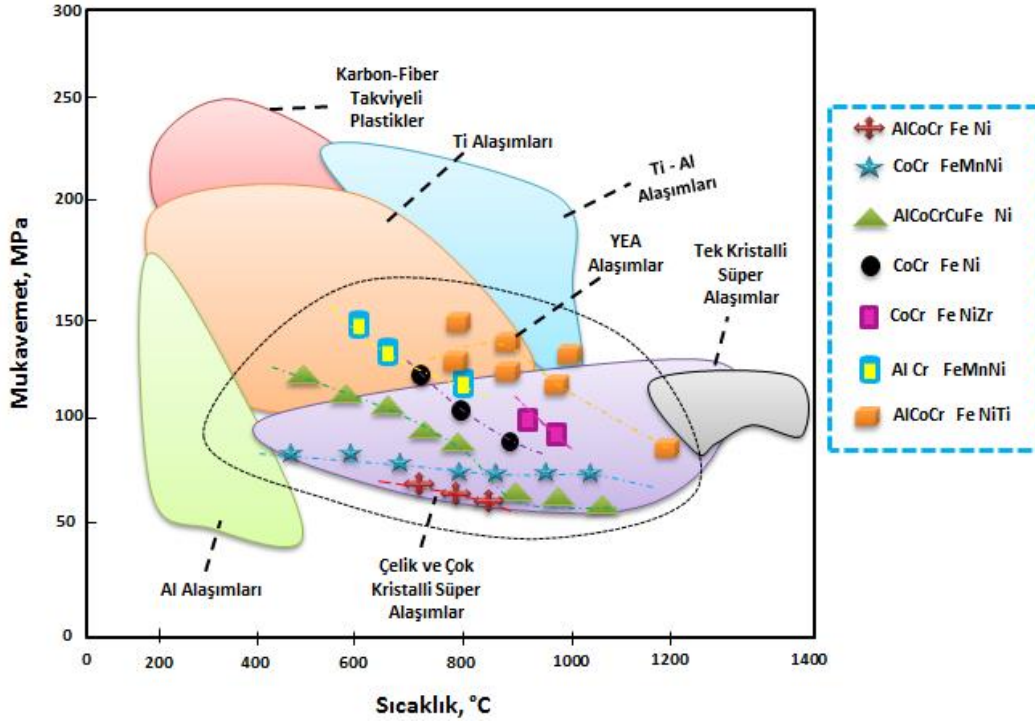
## **2.8 YEA'ların Özellikleri**

YEA'ların kompozisyonuna katılan elementler neticesinde alaşımın mekanik ve fiziksel özelliklerinde artışlar görülmektedir. Aşağıda en önemli başlıca mekanik ve fiziksel özellikler verilmiştir.

### **2.8.1 Mukavemet**

Günümüze kadar üzerine çalışılan tek kristal yapıya sahip alaşımlar için ana mekanik davranış matris yapısı içerisinde bulunan baskın element tarafından belirlenmektedir (Gao, 2022). Matris içinde baskın elementten başka diğer minör ve majör boyuttaki elementler farklı özellikleri geliştirmek için kullanılmaktadır. Örnek olarak, % 0,20 oranında karbon

içeren düşük karbonlu çeliklerde ana mekanik özellikler HMK yapıdaki demir elementinden sağlanırken alüminyum ve titanyum gibi elementlerden diğer mekanik özellikler sağlanmaktadır (Yeh, 2004). Şekil 2.36'da literatürde bilinen YEA'ların geleneksel malzemelere göre sıcaklığa bağlı mukavemetleri gösterilmiştir.

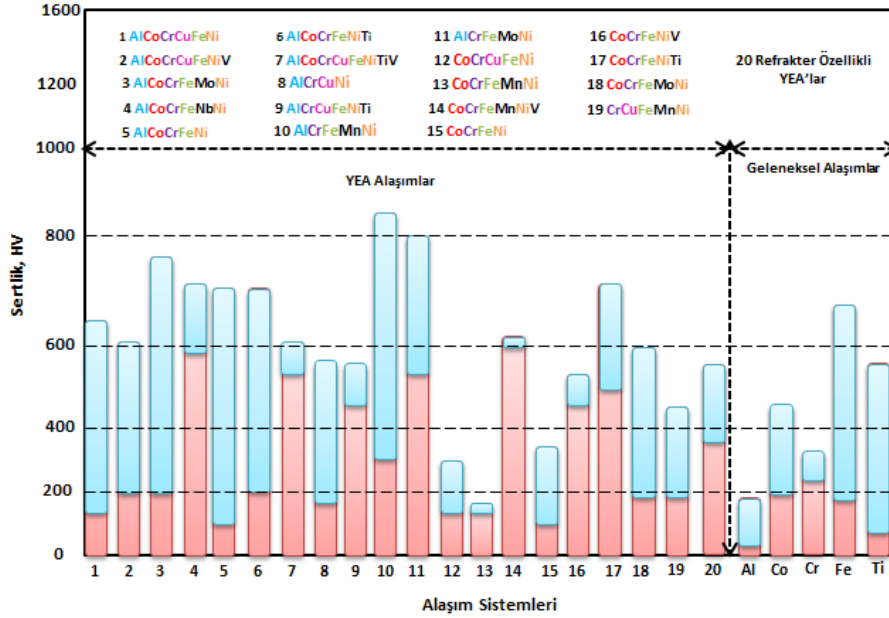


Şekil 2.36: Literatürde bilinen YEA'ların geleneksel malzemelere göre sıcaklığa bağlı mukavemetleri (George, 2020).

Alaşım yapısını oluşturan elementlerin yanında alaşımanın ana yapısına etki eden mekanik özellikler; mukavemet, sertlik, elastik modül, yorulma dayanımı, sürünme vb. özellikleri kapsamaktadır. Alaşımların sahip oldukları kristal kafes türleri YEA'ların mukavemetini ve sertliğini belirlemek için en önemli ana faktördür (Zheng, 2020). HMK kristal kafes yapısına sahip YEA'lar çoğunlukla çok yüksek akma dayanımlarına sahip iken çok az plastik şekil değişimi gösterirler (Joseph, 2017). Ancak HMK + YMK yapıya sahip YEA'lar dan ise yüksek akma ve yüksek plastik şekil değişimine sahip olması beklenmektedir.

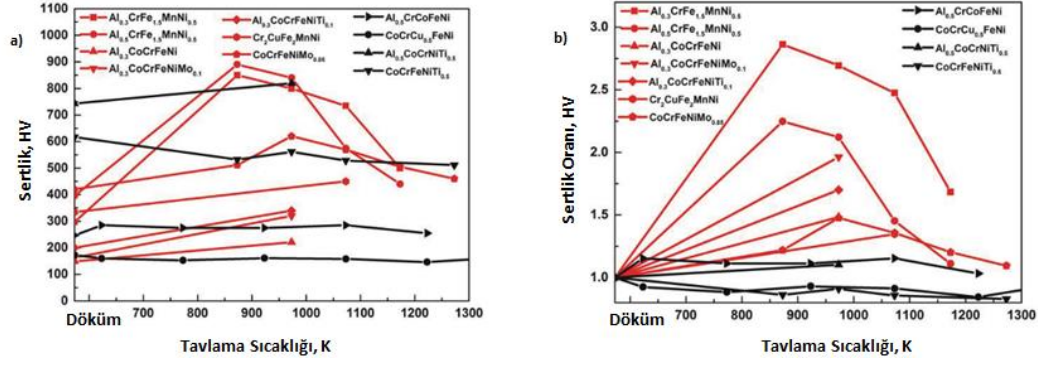
## 2.8.2 Sertlik ve Tavlama

Tanım olarak sertlik belirlenmiş bir geometriye sahip metal ve alaşımların plastik deformasyona karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır (Tabor, 2000). Özellikle elmas bir uçla ölçüm yapılan Vickers sertlik ölçümünde küçük hacme sahip numuneleri bile rahat bir biçimde ölçülebilen inci film yapısına sahip YEA'ları bile yüksek hassasiyetle ölçülebilen ayırt edici bir sertlik çeşididir (Ghorbal, 2017). YEA'ların ölçülen sertlik değerleri alaşımın kimyasal kompozisyonuna, alaşımın üretim yöntemine ve üretim sonrası alaşıma uygulanan ısıl işlemlere bağlıdır. Geleneksel olarak üzerlerinde çalışılan YEA'ların Vickers sertlik değerleri Şekil 2.37'da gösterilmiştir.



Şekil 2.37: Geleneksel olarak üzerlerinde çalışılan YEA'ların Vickers sertlik değerleri  
Mavi bölge her alaşımın sertlik değerini gösterir (Michael, 2016).

Tavlama ısıl işlemi alaşımların mikro yapısını iyileştirmek için önemli bir yöntem olarak kullanılmaktadır (Hall, 2006). Tavlama ısıl işleminin sertlik üzerine etkisine bağlı olarak, YEA'lar Şekil 2.38'de gösterildiği gibi güçlü ve zayıf yaşlanma sertleşmesi olarak iki bölüme ayrılmaktadır (Chelebus, 2008).



Şekil 2.38: YEA'ların sertliği üzerindeki tavlama ısıl işlemi; (a) sertlik değerleri, (b) sertlik oranı (Michael, 2016).

Yukarıda bahsedilen yüksek yaşlanma sertleşmesi geleneksel alaşımlarda çok az görülmektedir. Ancak YEA'larda yaşlandırma işleminde çökelme olmaz ise tavlama ısıl işlemi YEA'ların sertliğini arttırmada çok az etki göstermektedir.

### 2.8.3 Kristal Yapı

HMK ve YMK kristal kafes yapılarının alaşımların mekanik özelliklerini belirlemede önemli bir rol oynamaktadırlar. YMK matris yapısı içerisindeki atomlar birbirlerine çok yakın kayma düzlemlerine sahip olduğu, HMK yapısının ise daha az kayma sistemlerine sahip olduğu bilinmektedir (Patriarca, 2016). Bu yüzden YMK yapısında bulunan atomlar HMK yapıya göre hareket etmeleri daha da zor olmaktadır. YEA'ların mikro yapısında bazen üretimden kaynaklı olarak entropili ve inter-dendritik alanlarda mekanik özelliklerden sertlik değerleri farklı olarak ölçülmektedir. Örnek vermek gerekirse entropili CoCrFeMnNi için 30 HV, inter-dendritik CoCrFeMnNi için 109 HV gibi farklı sertlik değerleri oluşmaktadır (Nagarjuna, 2022)

### 2.8.4 Basma Mukavemeti

YEA'ların mekanik özelliklerinden biri olan basma mukavemeti üzerine günümüze kadar sürekli olarak araştırmalar yapılmaktadır. Gerinim - gerilme eğrisi, Young modülü, elastik gerinim, plastik gerinim birçok benzer parametreler bulunmaktadır. Havacılık/Uzay ve nükleer endüstri gibi alanlarda yüksek sıcaklıklarda kullanılan YEA'ların malzeme



özelliklerini belirlemek için kriyojenik basma mukavemet testleri gerçekleştirilmektedir (Karabaş, 2018). Yapılan farklı basma deneylerine ait verilen Tablo 2.5' de gösterilmiştir.

Tablo 2.5: Yüksek entropili alaşımların oda sıcaklığındaki basma deneyleri (Karabaş, 2018).

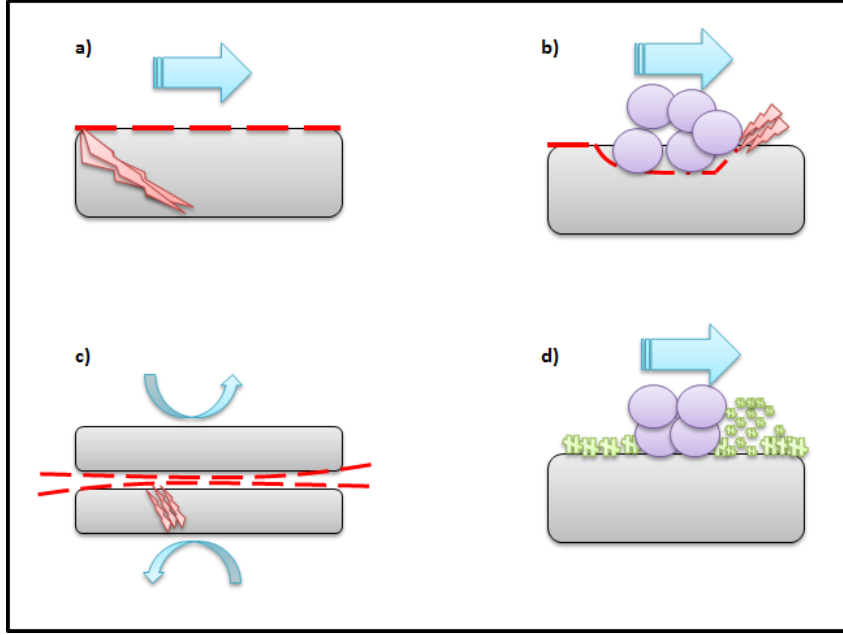
Bileşim	$\epsilon(s^{-1})$	E (Gpa)	$\sigma_y(Mpa)$	$\sigma_{max}(Mpa)$	$\epsilon_p(\%)$	S (mm)
AlCCoCrFeNi	$1 \times 10^{-4}$	125,1	1,138	$\infty$	$\infty$	$5 \times 10$
AlC <sub>0.1</sub> CoCrFeNi	-	213,2	957	2,550	10,52	-
AlC <sub>0.2</sub> CoCrFeNi	-	150,9	906	2,386	8,68	-
AlC <sub>0.3</sub> CoCrFeNi	-	137,2	867	2,178	7,82	-
AlC <sub>0.4</sub> CoCrFeNi	-	156,1	1,056	2,375	6,67	-
AlC <sub>0.5</sub> CoCrFeNi	-	180,8	1,060	2,250	5,6	-

### 2.8.5 Yorulma Mukavemeti

Günümüzün gelişen teknolojisiyle birlikte havacılık ve uzay endüstrisinde potansiyel kullanım alanlarından biri olarak YEA'ların uçak motoru bileşenleri olan kompresör, kanatçıklar, yanma odası gibi sıcak bileşenlerde kullanılmaktadır. Aynı zamanda uçaklarda sürekli servis koşulları altında yorulma mukavemeti oldukça önemlidir (Behera, 2022). Devamlı meydana gelen durağan yükler dışında bir malzemenin yorulma davranışı, bizlere malzemenin ömrü hakkında önemli bilgiler vermektedir (Lu, 2022). Hemphill ve arkadaşları, Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi YEA için dökme yöntemiyle üretilmiş, titanyum alaşımları ile yorulma davranışını karşılaştırıldığında 540 MPa - 945 MPa yorulma dayanım sınırı olduğunu belirtmişlerdir (Hemphill, 2012).

### 2.8.6 Aşınma Davranışı

Genel olarak bir malzemenin aşınma davranışı farklı malzemelerin yüzeylerinin birbirleriyle kayma veya çarpma hareketi yapmasıyla yüzeylerinde oluşan hasarları kapsamaktadır (Yan, 2022). Bir aşınma meydana getirmek için dört temel aşınma mekanizması Şekil 2.39'de gösterilmiştir.



Şekil 2.39: Dört temel aşınma mekanizması; (a) adhesif aşınma, (b) abrasif aşınma, (c) yorulma aşınması, (d) korozyif aşınma (Ergin, 2022).

Süper alaşımlar ve titanyum gibi daha ekonomik olmasına rağmen, bir YEA oluşturmak için Cu ve Co gibi pahalı metallerin kullanılması nedeniyle YEA'ların maliyeti çeliklerden daha yüksektir. YEA'ların aşınma davranışını incelemek için Ming-Hao Chuang ve arkadaşları,  $Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_x$  YEA alaşımına farklı oranlarda Al ve Ti ekleyerek aşınma davranışını, faz/bileşim ve mikro yapısal özelliklerini incelemiştir (Ming, 2011). Ayrıca geleneksel aşınmaya dirençli olan SUJ2 ve SKH51 çelikleri ile karşılaştırmalar yapılmıştır. Alaşım yapısına eklenen Al ve Ti miktarları arttıkça mikro yapıda sert  $(Ni, Co)_3Ti$  fazının yapı morfolojisinde olduğu anlaşılmıştır. Üretilen YEA'nın geleneksel aşınma çeliklerinden iki kat daha fazla aşınmaya dirençli oldukları bulunmuştur. YEA'larının sahip olduğu termal yumuşamaya karşı direnci yüksek olması aşınmaya karşı direnci arttırmaktadır (Ming, 2011).

### 2.8.7 Yüksek Sıcaklık Davranışları

YEA özelliğine sahip malzeme grupları yüksek mekanik özelliklere sahip olduklarından dolayı uzay ve havacılık endüstrisinde de kullanılmaktadır. Havacılıkta önemli bir yere sahip korozyon ve oksidasyon davranışı aşağıda verilmiştir.

### **2.8.7.1 Korozyon Davranışı**

Bir malzemenin korozyon davranışını belirleyen en önemli iki faktör alaşımın kimyasal kompozisyonu ve alaşımın mikro yapısıdır (Ergin, 2022). Bunun yanında bir alaşıma fazlardan element eklenince birbirinden farklı çevresel koşullara uğrayan alaşım elementlerinin yapısı da değişmektedir. Örnek olarak bir alaşımın mikro yapısında heterojenlik artarsa alaşımın çukur korozyona uğrama olasılığı da artar (Tan, 2011). Bundan dolayı katı çözeltiler çok fazlı yapıya sahip alaşımlara göre daha yüksek korozyon direncine sahiptir (Srivatsan ve Gupta, 2020). Zhou ve arkadaşları FeCoNiCrMo alaşımına % 3,5 oranında matris yapısı içerisine W katkısı yapılarak alaşımın korozyon direncini incelemiştir. Bunun neticesinde W katkılı YEA'ların korozyon direncinin geleneksel alaşımlara nazaran daha iyi olduğunu belirtmişlerdir (Zhou, 2021).

### **2.8.7.2 Oksidasyon Davranışı**

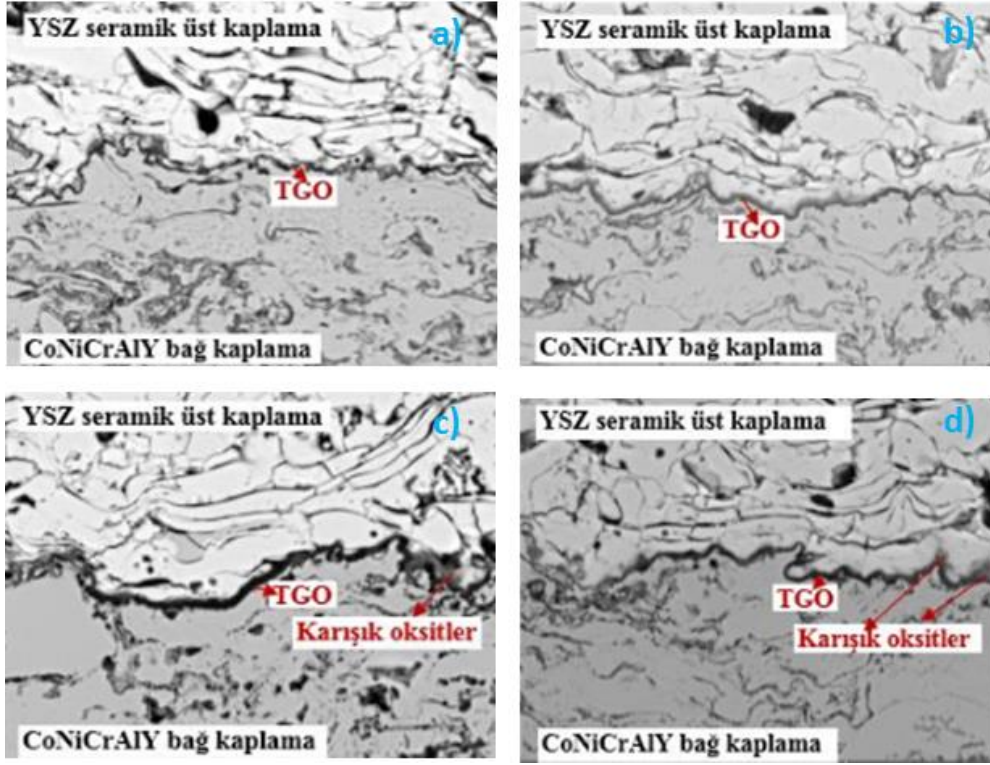
Yüksek sıcaklık uygulamalarında oksidasyon direnci dikkate alınması gereken bir özelliktir. YEA'larda alaşım içerisine Al, Cr ve Si gibi elementlerin katkısı yapılarak oksijenin difüzyonu ve matristeki çözünürlük azaltılarak oksidasyon sırasında daha yoğun bir oksit tabakası oluşumuna neden olmaktadır. Bundan dolayı yüksek sıcaklıklarda oluşan oksidasyon sırasında YEA'ların geleneksel malzemelere göre daha yüksek oksidasyon direncine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca BCC (HMK) ve FCC (YMK) fazlarını alaşım içerisinde bulunduran YEA'larda oksidasyona karşı direnç daha yüksek olduğu literatürde bilinmektedir (Garg, 2022). Senkov ve diğer araştırmacıların yaptığı çalışmalarda alaşım içerisine Ti, Zr ve Nb katılması alaşımın oksidasyon direncini arttırdığını belirtmişlerdir (Su, 2021). Sahip olunan bu oksidasyon direnci kristal kafes yapısı ve yavaş difüzyondan kaynaklanmaktadır (Shen, 2013).

## **2.9 TBC'ler de Servis Koşullarında Görülen Hasar Mekanizmaları**

TBC'ler servis çalışma şartlarında çok sayıda hasar mekanizmalarına maruz kalmaktadır. Bu hasar mekanizmaları kaplamaların kullanım ömrüne doğrudan etki eden faktörlerdir. Aşağıda meydana gelen çeşitli hasarlar verilmiştir.

### 2.9.1 Oksidasyon Hasarı

Bağ kaplamanın yüksek sıcaklık servis koşullarına daha uzun süre dayanabilmesi kaplama yapısı için çok önemlidir (Ouyang ve Suo, 2021). Süper alaşım altlık malzemeyi oksidasyona karşı daha uzun süre korumak için bağ kaplamadaki alümina ya da termal olarak büyüyen oksit tabaka (TGO) içeriğinin çok olması gerekmektedir (Menghani, 2021). TGO tabakası yapı içerisinde oksijenin varlığına göre devam etmektedir. Bununla birlikte TGO tabakası için bir rezerv olan alüminanın yapı içerisinde çoğalması kontrol altında tutulmadır eğer tutulmaz ise kaplamanın hacimsel olarak genişmesine neden olabilmektedir (Khan, 2022). Bu hacimsel genişleme 1 Gpa'a kadar çıkabilmektedir (Clarke, 2003). Bu hacimsel genişmeyi yavaşlatmak için TGO içerisinde  $\alpha$ -Alümina bulunması gerekir (Lamouri, 2017). Oksidasyon oluşumu sırasında TGO tabakasının oluşumu arttıkça ve bağ kaplamada bulunan Al oranı oksidasyon hızına bağlı olarak azalır. Böylece Al'dan kalan boş alanlarda Ni, Co,  $Y_3Al_5O_{12}$ , spinel yapılar oluşmaya başlar (Skruodienė, 2019). Bu spinel form yapısındaki bileşikler düşük kaplama yapısına düşük mekanik özellikler kazandırması ve oksidasyon hızını arttırdığı için yapı içerisinde olumsuz bir etki bırakmaktadır (Clarke, 2003). TGO tabakası bağ kaplama ile altlık malzeme arasında 3.6 GPa büyüklüğe kadar ulaşan bir termal genişleme uyumsuzluğuna neden olur (Evans, 2001). Düzlem dışı gerilmeler, mikro çatlaklar da oksidasyonun düzensiz olarak büyümesine neden olmaktadır (Aygün, 2008). Şekil 2.40'ta APS yöntemiyle üretilen kaplamaların 900 °C sonrası oksidasyon testi sonrası SEM kenar görüntüleri gösterilmiştir.

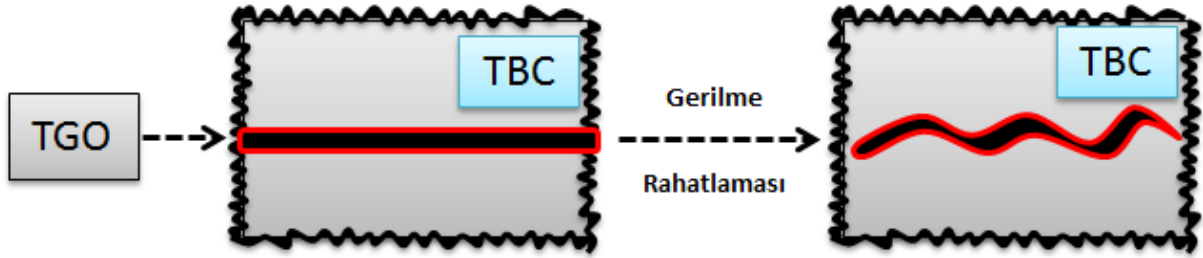


Şekil 2.40: APS yöntemiyle üretilen kaplamaların 900°C ve 2500 kx büyütmede; (a) 8 saat, (b) 24 saat, (c) 48 saat (d) 100 saat oksidasyon testi (Ozgurluk, 2016).

## 2.9.2 Termo-Mekanik Hasar

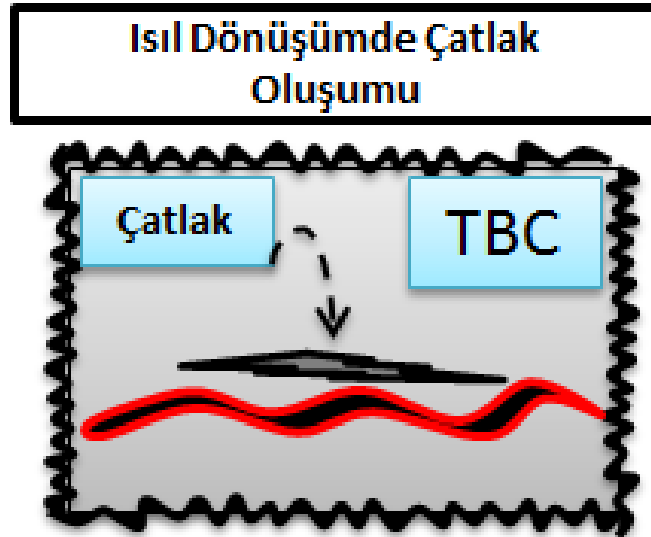
Adından anlaşılacağı üzere termo mekanik hasarlar genellikle kaplamaların maruz kaldıkları termal gerilmelere bağlı olarak değişim göstermektedir (Afzal ve Abdul, 2019). Bu oluşan termal gerilmeler sıcaklığın sabit olduğu durumlarda hasar mekanizması TGO tabakasından kaynaklı olurken, termal çevrimlere maruz kalan kaplamalarda kaplamanın büzüşmesi ile ilgili olmaktadır (Richard, 2022). Bu durumu bir örnek vererek açıklarsak, çöl ve volkanik bölgelerden geçen hava araçlarında yüksek sıcaklıklardan dolayı TBC kaplamalar kullanılmaktadır. Bu kaplamalar yüksek sıcaklıklarda çalıştıklarından dolayı izotermal gerilmelere maruz kalmaktadırlar ve türbin motorları soğumaya geçtiğinde genişleme-büzüşme hal durumlarından kaplamalarda termal çevrim hasarları oluşmaktadır (Mulle, 2019). Sonuç olarak türbinlerde kullanılan bu tip kaplamalarda az sayıda termal çevrim ve yüksek oranda izotermal olarak ısıtmalardan dolayı kaplama tabakaları arasında TGO kalınlığı 5  $\mu\text{m}$  -10  $\mu\text{m}$  aralıklarına ulaştığında hasar oluşumu gerçekleşmektedir (Ozgurluk, 2016). Gaz türbin parçalarında termal genişleme uyumsuzlukları ve aşırı TGO büyümesi

sonrası oluşan hasarlar etkili olmaktadır. TGO büyümesi temelde genişleme-büzüşme sonrasında gerilmelerin salınımı soğuma sonrasında kaynaklanmaktadır. TGO genişleme katsayısı  $\approx 5.110^{-6} K^{-1} - 8 \times 10^{-6} K^{-1}$  aralığındadır (Karaoglanli, 2013). Yüksek servis çalışma sıcaklıklarında ısınan kaplamalar yavaş yavaş soğumaya başladığında kaplama içerisinde basma gerilmeleri hissedilmeye başlanır ve gerilmelerin yapıdan uzaklaştırmak için salınım yapılarak dalgalanmalara neden olur. Bu dalgalanmalar Şekil 2.41’de gösterilmiştir.



Şekil 2.41: TGO’daki gerilme etkisiyle dalgalanma oluşumu (Evans, 2001).

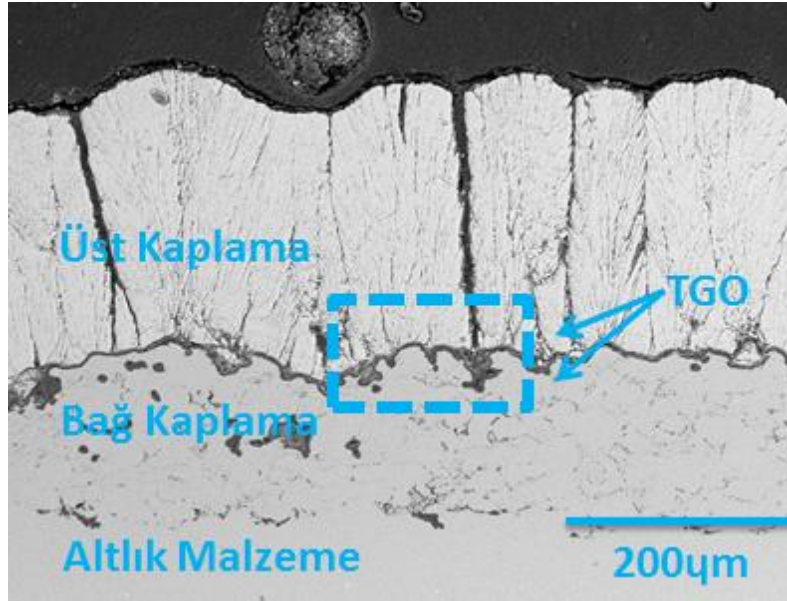
Şekil 2.41 incelendiğinde kaplamalar arasındaki ısı genleşme farkları nedeniyle TGO yapısında basma gerilmelerine neden olarak dalgalanmalar meydana getirmektedir. TGO büyüme hızı daha çok arttığında ise bu dalgalanmalar Şekil 2.42’de gösterildiği gibi üst kaplamada çatlak oluşumuna neden olmaktadır.



Şekil 2.42: Dalgalanma nedeniyle üst kaplamada çatlak oluşumu (Karaoglanli, 2013).

### 2.9.3 Kimyasal Hasar

Kimyasal hasar tanım olarak oksidasyon sırasında oksijenin bağ kaplamanın yapısındaki metaller ile reaksiyona girerek burada metal oksit bileşiklerinin oluşmasıdır (Derelioglu, 2015). TGO yapısının % 99'u MCrAlY içerisinde bulunan Al rezervinden oluşmaktadır. Bu yapıda bulunan rezervde  $\alpha$  - Al oranı daha yüksek miktarlarda bulunmaktadır. Az miktarda bulunan  $\beta$ -Al kaplama katmanları arasına doğru difüze olur ve burada  $\alpha$  - Al bakımından zengin olan TGO yapısı oksidasyon süresi arttıkça yapısında barındırdığı  $\alpha$  - Al bitmeye başlar ve Ellingham diyagramına göre diğer elementler oksitlenmeye başlar (Varghese, 2022). Şekil 2.43'te HVOF bağ kaplama ve üst kaplama EB-PVD yöntemiyle üretilen 1225°C'de 4 saat oksidasyon sonrası TGO yapısını gösteren SEM görüntüsü gösterilmiştir.

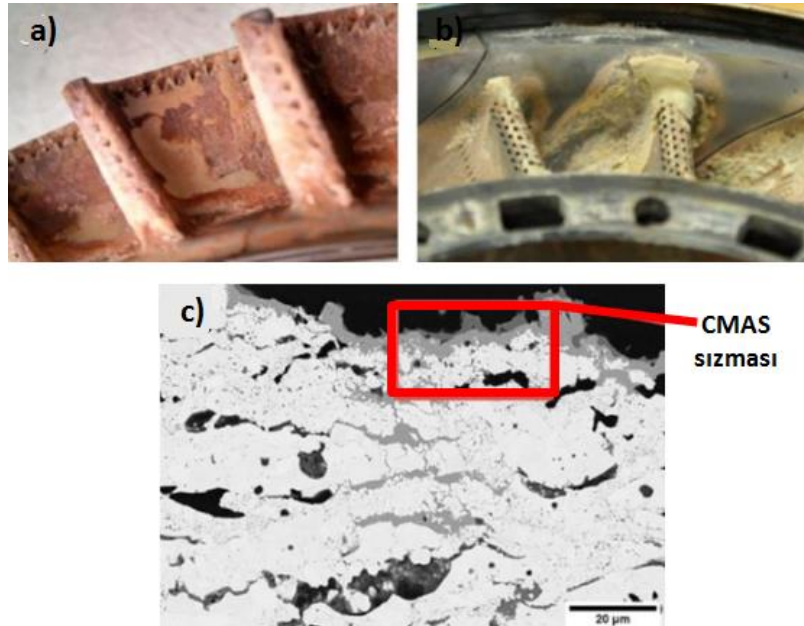


Şekil 2.43: HVOF bağ kaplama ve üst kaplama EB-PVD yöntemiyle üretilen 1225°C'de 4 saat oksidasyon sonrası TGO yapısı (Odabas, 2020).

Yüzeye yakın olan bölgelerde  $\beta$ -Al fazları mikro yapıdan kaybolunca metalik ve bağ kaplamada bulunan diğer metaller oksijen ile reaksiyona girerek bileşik oluştururlar böyle olduğunda ise yapı içerisine Al girmesi zorlaşmaya başlar (Jang, 2006). Ni ve Co gibi elementler karışık oksitler oluşturarak mikro yapıda spinel olarak bilinen kırılğan fazlar oluşur bu fazlar kaplamanın mekanik özelliklerini düşürmektedirler (Li, 2010).

## 2.9.4 CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) Hasarı

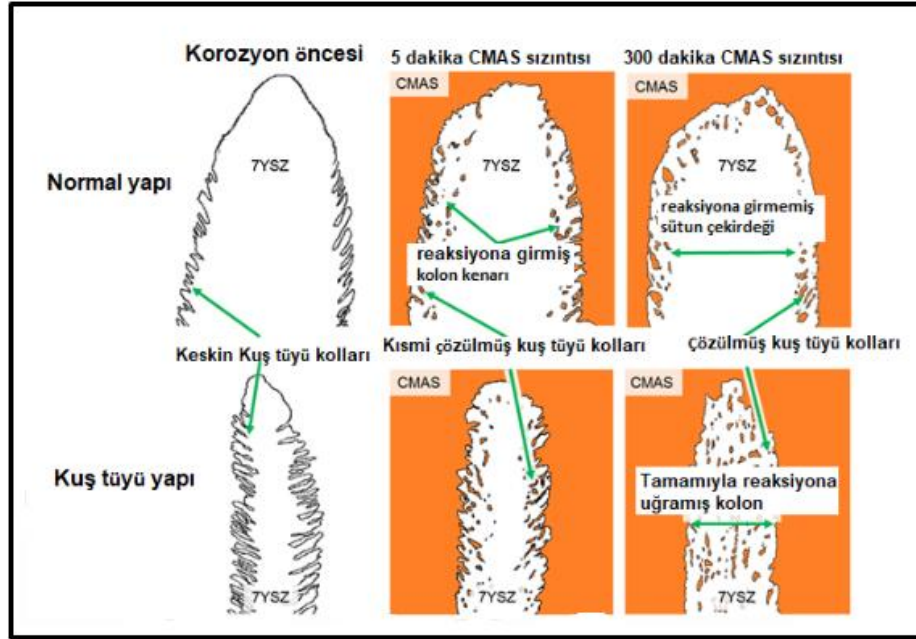
Kimyasal bileşiminden de anlaşılacağı üzere CMAS hasarı agresif kötü ortam şartlarında bulunan toz, kum ve partiküllerin türbinlerin sıcak bileşenleri olan yanma odaları ve kanatçıklarda servis çalışma sıcaklıklarında kaplama içerisine nüfuz ederek hasara uğratan korozyon benzeri bir hasar mekanizmasıdır (Bohorquez, 2018). CMAS hasar mekanizmasının TBC kaplamalarda çoğunlukla ilk reaksiyonun gerçekleştiği üst kaplamanın yüzeyine infiltrate olarak camsı silikat esaslı kırılabilir bir faz oluşturur (Webster ve Opila, 2020). EB-PVD yöntemi kullanılarak üretilen kaplamalarda kaplama mikro yapısı kolonsal bir yapıda olduğundan dolayı CMAS atağına karşı savunmasızdırlar (Šulák, 2018). Camsı faz oluşturan CMAS ergir ve mikro yapıda bulunan porozitelerden bağ kaplama içerisine doğru kapiler etki ile sızar ve kırılabilir, amorf fazlar oluşturur (Wiesner ve Bansal, 2015). Daha sonra uçak servis çalışma sıcaklıkları düşmeye başladığında soğuyan türbin motorlarının içerisine sızan CMAS partikülleri yüksek Young modüllerine ulaşır (Xia, 2015). Son olarak kaplamalar arası ısıl genişleme uyumsuzlukları artar ve uzama toleransının azalmasıyla kaplama malzemesinde hasar meydana gelmiş olur (Wei, 2022). Şekil 2.44'te CMAS hasarı sonrası türbin bıçaklarında ve kaplama mikro yapısında meydana gelen hasarlar gösterilmiştir.



Şekil 2.44: CMAS atağı sonrası meydana gelen hasarlar; (a, b) türbin kanatlarında toz birikimi, (c) kaplama mikro yapısı (Nieto, 2021).



Ayrıca TBC malzemesinin ayırt edici özelliği olan kolonsal boşluklardan içeriye doğru sızan CMAS kaplama yapısında kuş tüyü şeklinde birikme gerçekleştirmektedir (Steinberg, 2018). Bu birikme Şekil 2.45'te gösterilmiştir.

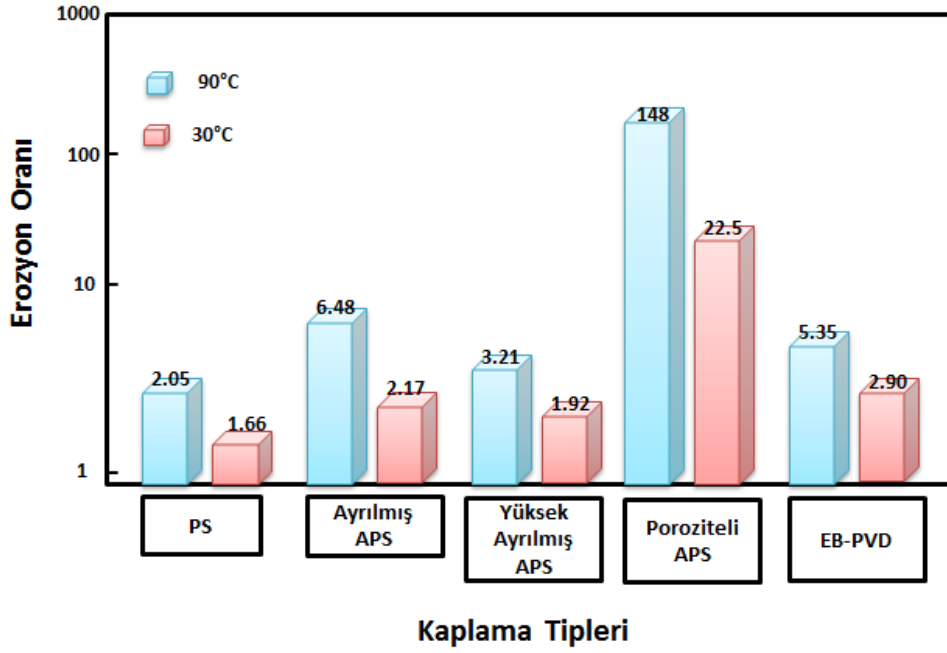


Şekil 2.45: CMAS hasarına uğrayan kolonsal yapıdaki TBC malzemesi (Steinberg, 2018).

### 2.9.5 Partikül Etkisi ve Erozyon Hasarları

Uçaklar çoğunlukla agresif çalışma ortamlarına maruz kaldıklarından dolayı kaplama malzemeleri yanma odalarından gelen partiküllerden dolayı erozyon hasarına maruz kalabilir (Gokul, 2021). TBC kaplama malzemesinin farklı termal sprey kaplama yöntemleriyle üretilen kaplama tipinin partikül etkisi sonucu oluşan çatlak büyümelerine karşı savunmasız olduğu bulunmuştur (Cernuschi, 2011). Sütunsal yapıya sahip EB-PVD kaplamaların farklı özellikteki partiküllere karşı diğer kaplama yöntemleriyle üretilen TBC kaplamalardan daha fazla dirençli olduğu görülmüştür. APS yöntemiyle üretilen kaplamalarda ise mikro yapı içerisinde çok zayıf splat bileşiklerinden dolayı partikül etkilerine karşı savunmasızdır (Lavasan, 2019). Erozyon hasarına karşı dirence baktığımızda APS kaplamaların erozyon direnci EB-PVD kaplamalara karşı oldukça zayıftır (Padture, 2002).

Şekil 2.46'de APS ve EB-PVD TBC kaplamaların 700 °C'de 30 °- 90 ° açılarında erozif aşınmaya karşı dirençleri gösterilmiştir.



Şekil 2.46: APS ve EB-PVD TBC kaplamaların 700°C'de 30°- 90° açılarında erozif aşınmaya karşı dirençleri (Cernuschi, 2011).

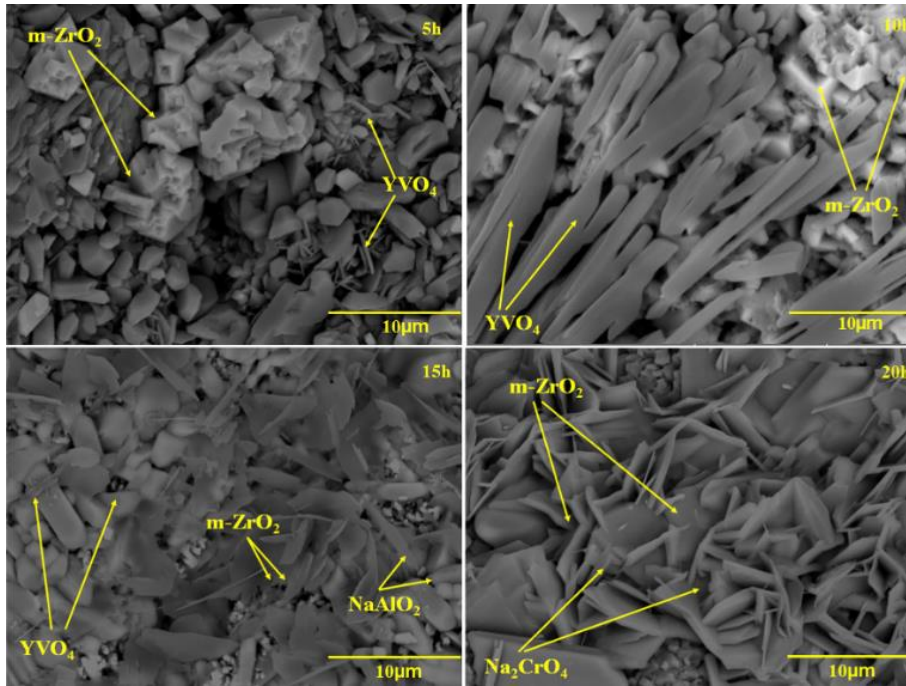
### 2.9.6 TBC'ler de Görülen Sıcak Korozyon Hasar Mekanizmaları

Günümüzde kullanılan taşıma faaliyetleri olan havacılık ve uzay endüstrisi gibi yüksek sıcaklık ihtiyacı duyulan alanlarda enerji verimliliği ve ekonomisini geliştirmek için kaynaklanan bu çalışma ortamlarının maruz bıraktığı etkiyi araştırma zorunluluğu ortaya çıkarmıştır (Umashanker, 2021). Bu araştırmalar sonucunda kullanılan düşük kaliteli yüksek safsızlıklara sahip yakıt kullanımından dolayı meydana gelen hasar daha çok göz önüne çıkmaktadır. Düşük maliyetli olmasından kaynaklı kullanımı daha yüksek olan yakıtlardan dolayı yüksek sıcaklıkta olan türbin bıçaklarının yüzeyinde S, V, K, Na ve P gibi homojen yapıyı bozan istenmeyen bileşikler bulunabilir. Bu bileşiklerin birbirleri arasında oluşturduğu farklı kombinasyonlar ile ani sıcaklık ve ani soğuma sonrası kaplama yapısı ile reaksiyona girer ve burada ergimeye başlar. Bu yakıtlardan kaynaklanarak reaksiyon sonucu hasar meydana gelme olayı literatürde sıcak korozyon hasar mekanizması olarak adlandırılır (Lyu, 2021). Bu hasar mekanizması kaplama tabakaları arasında meydana gelen TGO tabakasının oluşumunu hızlandırmaktadır (Geng, 2021). Sıcak korozyon hasarı ilk olarak

kaplama sisteminde üst kaplama ile reaksiyona girerek altlığa doğru hareket eder. Hasarın ana bileşeni çoğunlukla  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$  tuzlarından oluşmaktadır (Singh, 2021). Bu tuzlar kaplama içerisindeki boşluklardan içeriye doğru sızmaktadır ve üst kaplamada stabilize olarak bulunan seramik tozun kararlı yapısını bozmaktadır (Yang, 2022). Bu hasar mekanizmasında oluşan ve yüksek sıcaklıklardan kaplama yüzeyinde biriken tuzlar (Eşitlik 1.1 ve Eşitlik 1.2)'de verilmiştir (Salehnasab, 2016).



Bu denklem incelendiğinde sodyum klorür tuzu kükürt ile reaksiyona girerek yüksek safsızlığa sahip sodyum sülfat tuzunu meydana getirmiştir. Yüksek sıcaklıkta eriyerek bu tuz kaplama yapısının içerisine girerek elektrokimyasal reaksiyonların başlamasını tetiklemektedir (Eliaz, 2002). Şekil 2.47'de  $1000^\circ\text{C}$ 'de 5, 10, 15, 20 saat sıcak korozyon hasarı sonrası SEM görüntüleri gösterilmiştir. Sıcak korozyon hasar mekanizması düşük ve yüksek sıcaklıklarda oluşumuna göre tip 1 ve tip 2 olarak iki duruma ayrılmaktadır (Pettit, 2021).



Şekil 2.47:  $1000^\circ\text{C}$ 'de 5, 10, 15, 20 saat sıcak korozyon hasarı sonrası SEM görüntüleri (Doleker, 2021).

### 2.9.6.1 Tip I Sıcak Korozyon

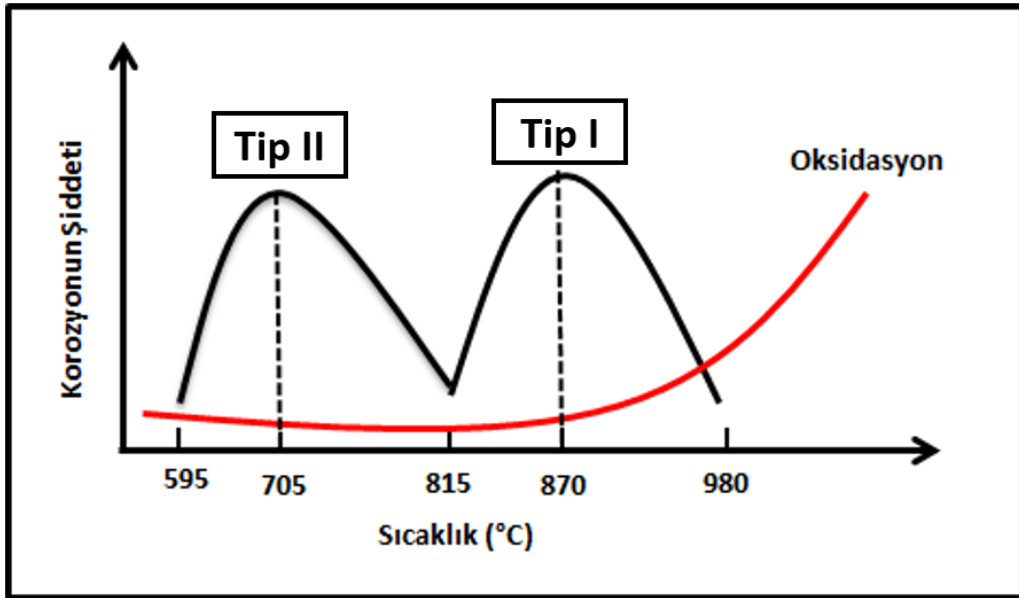
Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen sıcak korozyon çeşitlerinin birincisi olan tip 1 sıcak korozyonu 850°C ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir (Prasdav ve Vasudev, 2021). Bu tip korozyonda birbirini devam eden sürekli reaksiyonlardan sonra üst yüzeydeki alkali metaller ergir ve altlık olarak kullanılan malzemenin kimyasal kompozisyonunda bulunan krom elementine kadar reaksiyonlar devam eder (Pan, 2022). Kromun oksitlenmesi bittiğinde ise yapı içerisinde kalmayan kromdan dolayı altlık malzeme bütün kararlılığını kaybeder. Bu korozyonda hasarı meydana getiren dominant tuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'tür (Yang, 2022). Bu tuz ve düşük kaliteli yakıttan gelen diğer P, Pb ve V gibi elementler birbirleriyle bir dizi reaksiyona girerek daha düşük sıcaklıklarda bile hasar oluşumunu devam ettirmektedir. Tip 1 korozyonuna neden olan sıvı yakıtların bazılarında ise % 100' e yakın vanadyum elementi bulunmaktadır (Sezavar, 2021). Kullanılan yakıt içerisinde vanadyum elementinin bulunması demek kaplamanın kimyasal kompozisyonundaki elementler ile reaksiyona gireceği anlaşılmaktadır. Vanadyum elementi ile yakın olarak etkileşimler sonucu yaklaşık 535°C - 550°C gibi sıcaklıklarda vanadyum fiziksel olarak hal değiştirip sıvı faza geçmeye başlar. Daha sonra reaksiyon bölgesindeki sülfat bileşikleriyle reaksiyona girerek kaplamanın daha fazla sıcak korozyon hasarına uğramasına neden olmaktadır. Tip 1 sıcak korozyonu daha yalın bir biçimde anlatmak gerekirse aşağıdaki 4 evreden oluşmaktadır. Bu evreler şu şekildedir;

- Birinci evrede, tip 1 korozyonunda TBC kaplamalarının bazı bölgelerinde ve üst kaplamada etkisi az derece oksit birikimleri ve lokal olarak çatlak oluşumları ve kırılmaları ile başlar. Bu aşamada bağ kaplama ve altlık malzemeye ulaşamadığından dolayı kaplama içerisindeki krom elementinin rezervi sabit kalır ve reaksiyona uğramaz.
- İkinci evrede, çatlak oluşumları artmaya devam ederken kaplamada lokal bölgelerde oluşan kırılmalar büyür. Daha sonra üst kaplama yüzeyinde pürüzlülük artar ancak mekanik bütünlük bozulmazken kaplamadaki krom tükenmeye başlar.
- Üçüncü evrede, ana kaplama malzemesinde son derece bozulma ve oksidasyon hasarları oluşmaya başlar. TBC numuneleri bu evreden sonra hızlı bir biçimde tamire alınmalıdır.

- Dördüncü son evrede ise, eğer numuneler hızlı bir biçimde tamire alınmaz ise sıcak korozyon hasarı çok fazla artmaya başlar ve numunenin geri dönüşümü olmaz ve kullanılmayacak hale gelir.

### 2.9.6.2 Tip II Sıcak Korozyon

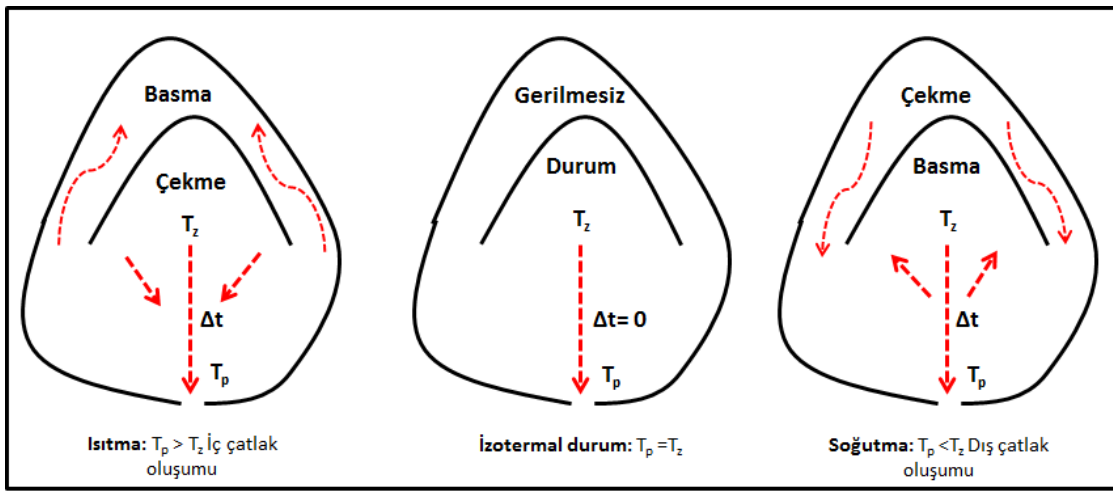
Bu sıcak korozyon çeşidi ise, düşük bir sıcaklık olan 595°C/600°C - 800°C/815°C gibi sıcaklık aralıklarında meydana gelmektedir (Wu, 2021). Sıcak korozyon sırasında ötektik ergime sıcaklığı olan 550°C'nin üzerinde  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{CoSO}_4$  reaksiyona girerek ufak boyutta bir korozyon meydana gelir. Meydana gelen bu korozyon sonrasında ürün olarak  $\text{SO}_3$  gazları oluşmaktadır. Kimyasal kompozisyonunda nikel içeren alaşımlarda meydana gelen sıcak korozyon çeşidini belirlemek için  $\text{SO}_3$  gazının kısmi basıncı karşılaştırılarak korozyon çeşidinin yüksek mi yoksa düşük tür olduğu teyit edilmektedir (Hemmasian, 2021). Tip 2 olan düşük sıcaklık korozyonunda yüksek sıcaklık korozyonu gibi evreler oluşmamaktadır. Ayrıca TBC numunesinin kompozisyonunda bulunan krom elementinin tükenmesi gözle görülememektedir (Turner ve Groat, 2022). Şekil 2.48'da sıcak korozyon diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 2.48: Sıcak korozyon diyagramı (Salehnasab, 2016).

## 2.9.7 Termal Çevrim/Şok Hasar Mekanizmaları

Yüksek ergime sıcaklıklarına sahip olan kırılgen malzemelerin en zayıf noktası termal şok dirençlerinin düşük olmasıdır. Kırılma/Kopma dayanımı, elastiklik modül, termal genleşme katsayısı ve ısı iletkenlik gibi parametreler bir malzemenin termal şok direncini ölçmek için kullanılmaktadır (Kovalčíková, 2009). Dikkat edilmesi gereken önemli parametrelere bağı olarak bir malzemenin ani soğuması ve ısıtılmasından sonra mikro yapı içerisinde termal gerilmeler oluşmaktadır. Bu hızlı soğutulma sırasında oluşan termal gerilmeler Şekil 2.49'da gösterilmiştir.



Şekil 2.49: Farklı termal şoklar altında gerilmelerin gösterimi (Karaoğlanlı, 2012).

TBC sistemlerinde üst kaplama olarak seramik malzemelerin kullanılacak olması, tokluk, yüksek faz kararlılığı, yüksek termal genleşme sıcaklığı, Poisson oranı gibi bazı temel özelliklere sahip olması gerekir (Wang, 2022). Yüksek sıcaklıktaki servis çalışma şartlarında TBC malzemeleri çok zor agresif şartlara maruz kaldıklarından dolayı malzeme kompozisyon mikro yapılarında birtakım özelliklerde varyasyon gözlenmektedir (Yuan, 2022). Örneğin hava araçlarında kullanılan gaz türbin motorları normal kullanım şartlarında sürekli olarak ısınıp soğumaktadır. Bundan dolayı TBC malzemelerin uğradığı bu gerilmelerden dolayı malzeme yapısında çatlaklar meydana gelmekte ve elastik modül değişerek TBC malzemelerinde önemli bir etkiye sahip olmaktadır (Giżyński, 2022).

TBC malzemeleri maruz kaldıkları yüksek agresif koşulları altında kaplamaların azdan başlayarak hasara uğrayıp kopması veya bozulması sonucunda hasara uğramaktadır. Termal

çevrime maruz kalan PS kaplamaların bu hasar mekanizmasına karşı dirence sahip olması için yapı içerisinde kalıntı gerilmelerinin kontrol altına alınması ve seramik nitelikli malzemelerin uzama toleransının artırılması gerekmektedir (Liao, 2022). Kaplamalarda meydana gelen hasar mekanizmaları kaplama üretiminden ve zorlayıcı servis koşullarından da oluşmaktadır. Termal şok/çevrim testlerinde, test zamanına bağlı olarak çatlak oluşumu hızlı bir şekilde olmaktadır. Kaplamalar arasında kendiliğinden oluşan TGO tabakasında oluşan gerilmeler, bağ katmanında yüksek sıcaklık sırasında oluşan faz dönüşümleri, TBC sisteminin sinterlenmesi gibi durumlar TBC ve TGO arasında termal şok hasarının oluşumuna sebebiyet vermektedir (Lavasani, 2019).

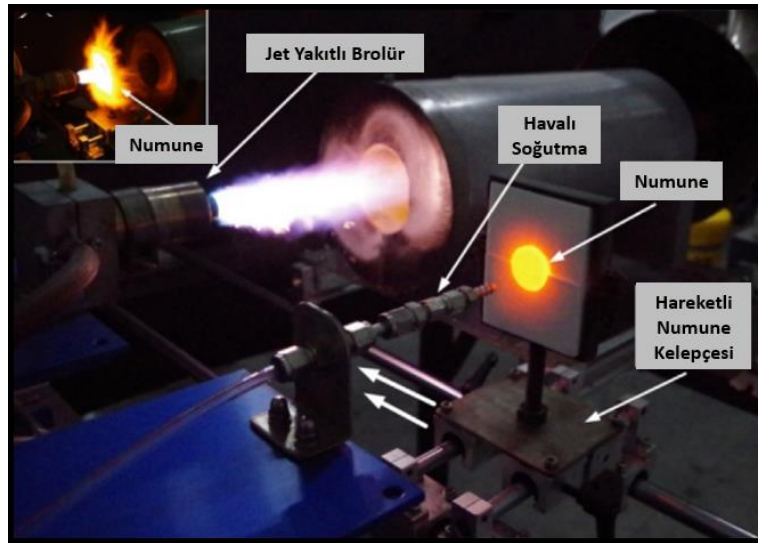
MCrAlY nitelikli kaplamaların termal şok/çevrim testine karşı olan direnci kaplama tabakalarının birbirine yapışmasına ve kaplama mikro yapısında oluşan oksitli bileşiklere bağlıdır (Lokachari, 2020). Yapılan testler sonrasında kaplamanın oksit içerikli olarak hasara uğramasının üç temel nedeni bulunmaktadır. Oksidasyon sırasında oluşan gerilmelerden dolayı kırılma/bozulma gibi oluşan hasar çeşitleri birinci temel nedendir. İkinci neden ise oksit takasında termal gerilmelerden dolayı oluşan termal uzamalarıdır. Üçüncü temel neden ise oksit ve kaplamalar arasındaki termal genişleme katsayısıdır. Kaplama malzemesi hızlı soğutma sırasında düşük genişleme katsayısına sahip oksitlerden dolayı oluşan oksit tabakaları içerisinde basma gerilmeleri oluşturur. Bu olayın tam tersi olan hızlı ısıtmada ise çekme gerilmeleri oluşur. Lineer olarak devam eden bu dönüşüm sonucunda kaplama ara yüzeyinde deformasyonlar meydana gelmektedir (Mohammadi, 2013).

TBC malzemelerinde mikro yapı özelliklerinde termal çevrim/şok davranışları önemli ölçüde etkilemektedir. Günümüzün büyüyen teknolojiyle birlikte yapılan çalışmalarda mikron ve nano boyuta sahip tozların kaplama malzemesi olarak kullanılarak performans üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Araştırılan çalışmalarda nano boyutta YSZ kullanılarak termal testler gerçekleştirilmiştir. Testlerde daha uzun süre çevrime dayandığı anlaşılmıştır. Bunun temel nedeni ise, yüksek porozite içeriği ve düşük termal iletkenliklerine bağlanmıştır (Wu, 2010).

TBC'lerin kontrolünü sağlayıp performansının geliştirilmesi amacıyla uzay ve havacılık endüstrisinde çeşitli termal çevrim/şok testleri gerçekleştirilmektedir (Çeliker, 2019). Bu taşımacılık alanlarında kompresörler, türbin kanatçıkları gibi parçalar sürekli olarak yüksek termal gerilmelere maruz kalmaktadırlar. Bu durumun ana nedeni ise kapsamlı bir test



metodunun bulunamamasıdır. Günümüzde motorlarda oluşan gerçek ısıl koşullarının oluşturulmasında brolürlü sistem, jet motor termal şok ünitesi (JETS) gibi fırın termal çevrim testleri ile yapılmaktadır (Karaoğlanlı, 2012). Brolürlü şok sisteminde yüksek ergime sıcaklıklarına sahip seramik malzemeler yüksek termal gradyanlara çıkartılarak seramik kaplamanın tamamına etkileyen gerilmeler meydana gelmektedir (Vassen, 2008). Bu test sisteminin çalışma prensibi ise, oksijen ve propan gazları birlikte bir brolürün vasıtasıyla test uygulanan numunenin ısıtılması ve ardından basınçlı hava ile soğutma işlemine dayanmaktadır (Huo, 2020). Bu sistem ekonomik açıdan pahalı bir yöntem olduğundan dolayı ısıl gradyanların ölçülmesinde alternatif olarak JEST yöntemi kullanılmıştır. Brolürlü termal şok test cihazı TBC'ler de kaplama tabakaları arasında termal gradyan oluşturmak için kullanılmaktadır (Morscher, 2021). Sistem içerisinde yanıcı gaz olarak genellikle propan, kerosen gibi gaz türleri kullanılmaktadır. Zaman bakımından uzun süre çevrim yapıldığından harcanan gaz miktarı çok fazla olmaktadır. Brolürlü sistemin çalışma prensibinde çevrimi uğratılacak numune tutucu vasıtasıyla sabitlenir ve kullanılan yanıcı gazlar yardımıyla brolür tarafından ısıtılmaktadır. Ayrıca numunenin çevrime tabii tutulmayan diğer yüzey basınçlı hava ile soğutulmaktadır. Yaklaşık 30 - 40 saniyelerde çevrime uğratılan yüzey 1500°C gibi sıcaklıklara çıkmakta ve bu sıcaklıkta 5 - 10 dakika bekledikten sonra basınçlı hava yardımıyla 1 - 2 dakikada TBC numunesi soğutulmaktadır (Khan ve Lu, 2007). Şekil 2.50'de Brolürlü termal şok test cihazının görünümü gösterilmiştir.



Şekil 2.50: Brolürlü Termal Şok/Çevrim Test Sisteminin görünümü (Zhounliu, 2016).



Termal şok sırasında her bir kaplamanın yüzeyinde oluşan yüzey sıcaklıkları pirometreler yardımıyla ölçülmektedir (Gonzalez, 2018). Brolür vasıtasıyla ısıtılan TBC kaplamalar da hasar düşük sıcaklıklarda %100'e yakın TGO nedeniyle oluşan hasarlar iken, yüksek sıcaklıklarda ise oluşan hasarlar TGO tabakasından ziyade üst kaplama tabakasından meydana gelen ayrılmalar ve bozulmalardan oluşmaktadır. Termal çevrim testlerinin yapılması esnasında altlık malzemenin arka yüzeyi soğutulduğundan dolayı üst yüzeyde bulunan bağ kaplama tabakasının oksitlenme olasılığı düşüktür. JEST testi Burner-Rig sisteminin bir türevi olarak üretilmiştir. Bu termal çevrim yönteminde kaplamalar arasındaki termal farklılıklar oluşturarak kaplamanın yapısında meydana gelen termo-mekanik hasarlar incelenmektedir (Gawron ve Bialecki, 2015). Bu yöntemde diğer termal çevrim yöntemlerine nazaran daha az maliyetli gazlar kullanıldığından ekonomik bir yöntemdir. Yöntemde testin uygulandığı kaplama yüzeyinde sıcaklık 1400°C'ye kadar çıkmaktadır ve yüzeyde sinterleme meydana gelmektedir (Doleker, 2018). Sistemi oluşturan parçalardan 4 adet bulunan oksijen – propilen gazından oluşan torç, numune yüzeyi boyunca dönen bir sabitleyici vasıtasıyla ısıtılmaktadır. Aynı zamanda çok hızlı bir şekilde ısıtılan parça yüzeyi yüksek soğumaya sahip azot gazıyla aniden soğutulmaktadır. Bu soğuma oda sıcaklığına kadar yapılabilmekte ve daha sonra 200°C - 300°C civarında altlık ile kaplamalar arasında termal gradyanlar oluşmaktadır (Bolcavage, 2004). JEST sisteminin görünümü Şekil 2.51'te gösterilmiştir.



Şekil 2.51: JEST sisteminin görünümü (Jung, 2017).

JEST yönteminde hasarların belirlenmesinde diğer yöntemlerde olduğu gibi pirometreler kullanılarak üst kaplamadaki hasarlar ölçülmüştür. Termal çevrim testlerine tabii tutulan

numuneler istenilen miktarlarda hasarlar biriktirildikten sonra numunenin termal çevrim ömrü belirlenmiş olmaktadır. TGO tabakası çok ince olmakla birlikte üst kaplamalarda hasar tespiti yapılmaktadır. Bu yöntemde üst kaplamanın üretim sırasında kaplama kalınlığı önemli bir parametredir.

### 3. MATERYAL VE METOT

Tez çalışması süresince kullanılan, hazırlanan ve karakterizasyon işlemleri yapılan altlık malzeme, bağ kaplama ve üst kaplama tabakalarının hazırlanması bu bölümde açıklanmıştır.

#### 3.1 Altlık Malzemenin Kimyasal Bileşimi ve Özellikleri

Deneysel çalışmalarda altlık malzeme olarak kullanılan Nikel esaslı Inconel 718 süper alaşımın yüksek sertlik ve ani çatlamalara karşı dayanıklı bir malzeme olduğu bilinmektedir. 1100°C gibi yüksek sıcaklıklarda bile yüksek sürünme mukavemetine sahip olması nedeniyle hava araçlarının gaz türbin motorları, türbin kanat/kanatçıkları, nükleer santraller ve uzay araçlarında kullanıldığından dolayı deneyler için altlık malzeme olarak tercih edilmiştir. Tablo 3.1’de Nikel esaslı süper alaşım Inconel 718 altlık malzemesinin kimyasal kompozisyonu verilmiştir.

Tablo 3.1: Nikel esaslı süper alaşım Inconel 718 altlık malzemesinin kimyasal kompozisyonu (Karaoğlanlı, 2014).

Nikel Esaslı Süper Alaşım Inconel 718, % Kimyasal Kompozisyonu							
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	Kalan

Süper alaşım malzemenin fiziksel özellikleri Tablo 3.2’de ve mekanik özellikleri Tablo 3.3’te ayrıntılı olarak verilmiştir. Yumuşak bir yapıya sahip olduğundan dolayı kolay kaynak yapılabilmektedir. Ancak çelik gibi diğer malzemelerle karşılaştırıldığında daha güçlü şekillendirme işlemleri tercih edilebilmektedir. Inconel 718 süper alaşım ticari olarak piyasada silindirik Roll bar şeklinde bulunmaktadır. Tel erozyon yöntemi kullanılarak numuneler 1 inç (25,4 mm) çapında ve 5 mm kalınlığında kesilmiştir.

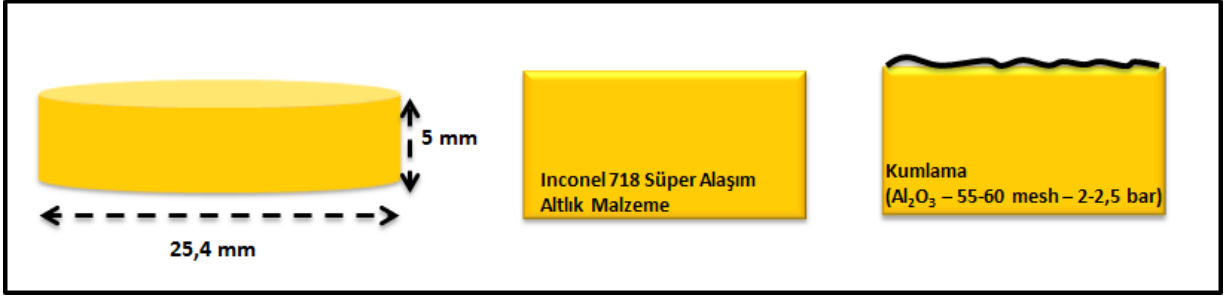
Tablo 3.2: Süper alaşım malzemeye ait fiziksel özellikler (Çay ve Ozan, 2005).

Fiziksel Özellikler	Değerler
Yoğunluk	8,4 gr/cm <sup>3</sup>
Erime Noktası	1250°C -1326°C
Isıl İletkenlik	11,3 w/m.k
Ortalama Termal Genleşme Sabiti	7,1-12,9 µm/m.K
Elektriksel Direnç	1240 n.m
Öz Isı	434-0,103 J/kg.K
Curie Sıcaklığı	-111°C

Tablo 3.3: Süper alaşım malzemeye ait mekanik özellikler (Çay ve Ozan, 2005).

Servis Sıcaklığı		Akma Dayanımı		Çekme Dayanımı		Uzama (%)
°F	°C	KSI	Mpa	KSI	Mpa	
200	93	170	1172	204	1407	21,0
400	204	163	1124	198	1365	20,0
600	316	159	1096	195	1344	20,0
800	427	156	1076	191	1317	19,0
1000	538	155	1069	185	1276	18,0
1200	649	149	1027	168	1158	19,0
1400	760	110	758	110	758	27,0

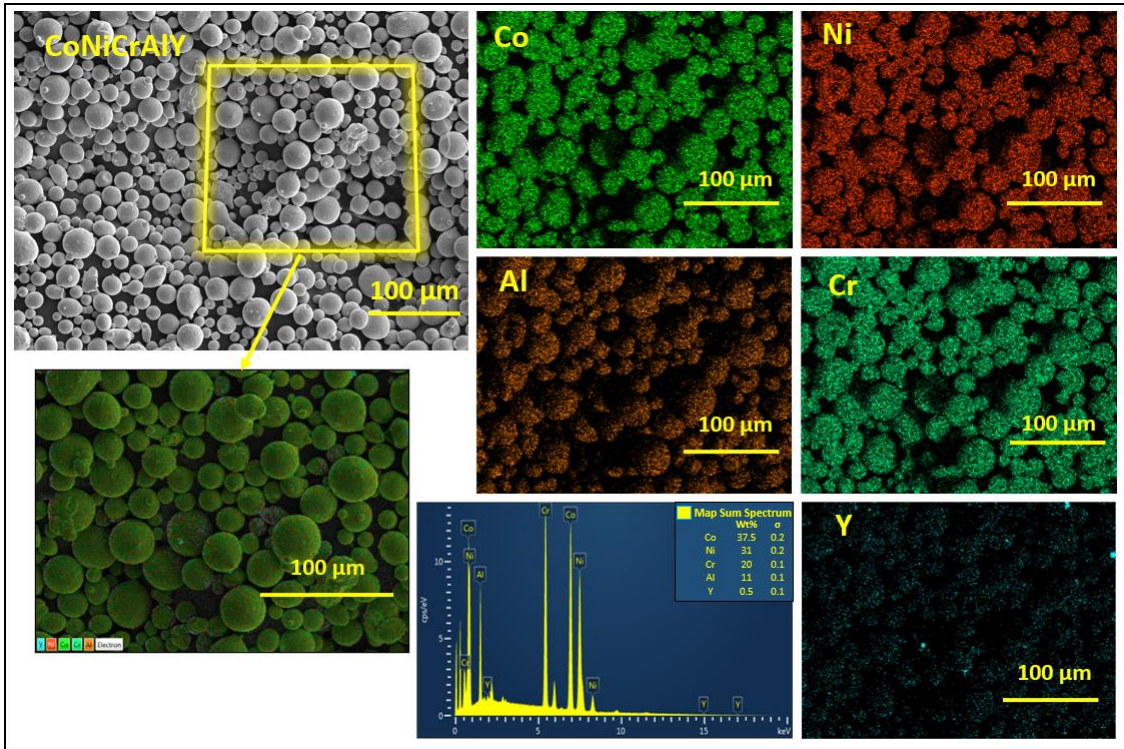
Kesilen süper alaşım numunelerin yüzeyinde kesme işleminden kalan kir, yağ, toz gibi partiküllerin uzaklaştırması için 55 - 60 mesh boyutlarındaki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aşındırıcı partiküller ile 75°'lik açı ve 2 - 2,5 bar basınç ile kumlama işlemi yapılmıştır. Kumlama işleminin yapılmasının diğer bir avantajı ise altlık malzeme yüzeyinin pürüzlülüğü arttığı için bağ kaplama tozları yüzeye daha iyi tutunabilmektedir. Son olarak kumlama işleminden sonra C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (Etil Alkol) içerisinde ultrasonik temizleme işlemi uygulanarak kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Şekil 3.1'de tel erozyon yöntemi ile kesilmiş ve kumlama işlemine tabii tutulmuş Inconel 718 süper alaşım altlık malzemenin şematik görünümü gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Inconel 718 süper alaşım altlık malzemenin şematik görünümü

### 3.2 Bağ Kaplamanın Üretilmesi, Altlık Yüzeyine Püskürtülmesi ve Karakterizasyonu

Metalik nitelikli bağ kaplamaların üretilmesinde MCrAlY katkıli CoNiCrAlY tozları kullanılmıştır. Belirlenen tozların Sulzer-Metco firmasından tedarik edilmiştir ve tozun ticari kodu Amdry 9951 olarak belirtmiştir. Tozlara ait SEM, EDS ve Elementel haritalama analizi Şekil 3.2’de verilmiştir. Ayrıca metalik toza ait kimyasal kompozisyon ise Tablo 3.4’te gösterilmiştir.

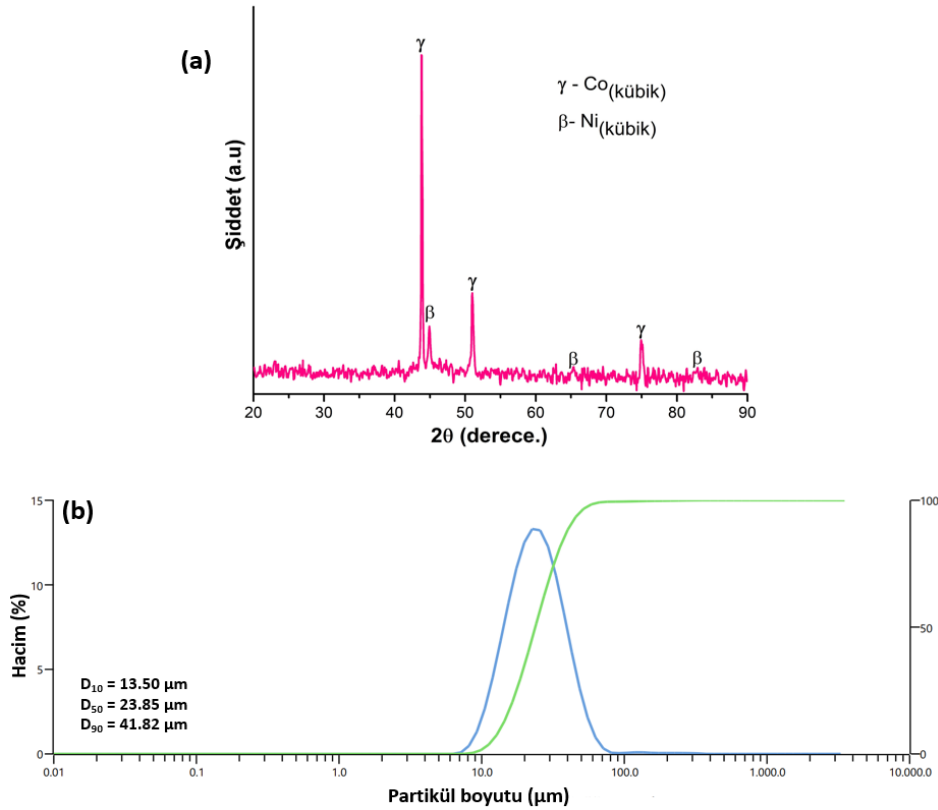


Şekil 3.2: CoNiCrAlY tozuna ait SEM,EDS ve elementel haritalama analizi

Tablo 3.4: Bağ kaplama tozuna ait ağırlıkça kimyasal kompozisyonu

CoNiCrAlY Kimyasal Kompozisyon	Ağırlıkça (%)
Co	37,5
Ni	31
Cr	20
Al	11
Y	0.5

Şekil 3.2'e bakıldığında kullanılan tozların geometrisi küresel olup, yaklaşık olarak 5 µm - 41,8 µm aralığında toz boyutu vardır. SEM görüntüsünde ise üst bölümde hafif koyu renkte alüminyum elementi bakımından zengin β fazı bulunmakta diğer yandan açık gri renkte ise Co ve Ni elementince zengin γ fazı bulunmaktadır. Partikül toz boyutunun ölçülmesinde Microtrack S3500 cihazı kullanılmıştır. XRD ve partikül boyut analizleri yapılarak grafik sonuçları Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Ortalama toz boyutu 23,85 µm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.3: CoNiCrAlY tozuna ait; (a) XRD grafiği, (b) partikül boyut dağılımı analizi

yüksek hızlı oksijen-asetilen yakıt kaplama (HVOF) yönteminin parametreleri Tablo 3.5'te gösterilmiştir. HVOF kaplama yöntemine ait gerçek cihaz görünümü Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

Tablo 3.5: HVOF yöntemi kaplama parametreleri

<b>Yanma Gazları</b>	O <sub>2</sub> (Oksijen – 250 slpm) C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (Propan- 80 slpm) Hava (700 slpm)
<b>Taşıyıcı Toz Gaz</b>	N <sub>2</sub> (Azot – 6,5 slpm)
<b>Toz Besleme Oranı</b>	24 g/dk
<b>Kaplama Uzaklığı</b>	200 mm



Şekil 3.4: HVOF kaplama yöntemine ait gerçek cihaz görünümü; (a) kaplama tabancası, (b) toz besleme ve gaz ünitesi, (c) tabanca hareket kazağı

Sulzer-Metco firmasından ticari olarak 9951 kodu ile temin edilen CoNiCrAlY tozları Senkron Yüzey firması tarafından HVOF yöntemi kullanılarak altlık malzeme yüzeyine

kaplanmıştır. Yaklaşık olarak 100 µm kalınlığında kaplama yapılmıştır. Elde edilen bağ kaplamaya ait yüzey pürüzlülüğü yaklaşık olarak 6,112 R<sub>a</sub> olarak ölçülmüştür.

### 3.3 YEA Üst Kaplama Tozlarının Üretilmesi, Püskürtülmesi ve Karakterizasyonu

Metalik esaslı üst kaplama tozlarının üretilmesinde mekanik alaşımlama (MA) yöntemi kullanılmıştır. MA yöntemi için her biri 1 mol olarak tozlar karıştırılmadan önce, sırasıyla ABCR firmasından 44 µm Al metalik tozu (% 99,7 saflıkta), Alfa Aesar firmasından, 44 µm Co (% 99,7 saflıkta), 44 µm Cr (% 99,7 saflıkta), 74 µm Fe (% 99,7 saflıkta), 149 µm Ni (% 99,7 saflıkta), 149 µm Ti (% 99,7 saflıkta) ve 44 µm Zr (% 99,7 saflıkta) metalik tozlarının tamamı ticari olarak temin edilmiştir. Tercih edilen bu elementlerin belirlenmesinde, YEA alaşımlarının bileşiminde Ni veya Ni ile bileşik oluşturma eğilimine sahip katı çözeltiler oluşturan elementlerin kimyasal kompozisyonlarında Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Pd, Pt vb. elementlerin bulunması gerekmektedir. Bu sayede kaplama tabakaları arasında güçlü bağlar oluşturma eğilimindedirler (Shaginyan, 2016). Kaplama tabakasının yüksek oksidasyon direncine sahip olabilmesi için kompozisyonda Al ve Cr elementleri içermeleri TGO tabakasının oluşumunda ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) çok önemli bir rol oynamaktadır (Sun ve Matthews, 2006). Co, Cr, Fe ve Ni gibi elementler, benzer atomik çaplara ve Hume-Rothery kurallarına sahip olduklarından dolayı genellikle YEA matrisi olarak tercih edilmektedir (Stiehler, 2007). Bu elementlere göre daha büyük atomik yarıçapa sahip Al ve Ti elementleri, sertliği, oksidasyon ve korozyon direncini arttırmak için alaşıma ilave edilmektedir (Tian, 2016). Ti katı çözeltili sertleşmesi ile mukavemetlenme sağlamaktadır (Wang, 2018). Zr elementi ise , hegzagonal sıkı-paket kristal yapısı ve yüksek erime sıcaklığı gibi fiziksel özelliklere sahip olduğundan yüksek entropili bir alaşım içinde kendi çok kararlı bileşiklerini oluşturma eğilimini sergilemektedir (Yao, 2021). Daha sonra AlCoCrFeNiTi ve AlCoCrFeNiZr metalik tozlarının her birini üretmek için birbirinden farklı parametreler belirlenerek bir MA haznesinin içerisine konulmuştur. Elde edilen toz/bilye oranı 1/10 şeklindedir. Farklı kompozisyonlara sahip YEA üst kaplama tozlarını daha iyi öğütmek için her birinin çapı 5mm olan 500 gr WC bilye kullanılmıştır. Hazne içerisine konulan farklı kompozisyona sahip üst kaplama toz karışımları hassas terazi (Dikomsan-FGH seri-±0,01g) kullanılarak hazırlanmıştır. Daha sonra Pulverisette-6 MA cihazı kullanılarak öğütülmeye başlanılmıştır. Kullanılan MA cihazı, WC bilye ve metalik tozlar Şekil 3.5'te gösterilmiştir. AlCoCrFeNiTi YEA üst kaplama tozu için MA yönteminde kullanılan parametreler Tablo 3.6'da gösterilmiştir. Ayrıca hazne içerisine tozların aglomere olmasını engellemek için 20



ml etanol katılmıştır. MA işlemi sonrasında da etanolü ortamdaki uzaklaştırmak için Nuve EV018 etüv fırınında 80°C’de 1 gün bekletilerek etanol uzaklaştırılmıştır. Nuve EV018 etüv cihazı Şekil 3.6’de gösterilmiştir.

Tablo 3.6:MA yöntemiyle AlCoCrFeNiTi YEA üst kaplama tozu üretmek için kullanılan parametreler

MA yöntemiyle üst kaplama tozu üretmek için kullanılan parametreler	
Parametreler	Süre(dk/gün)/Hız(rpm)/Miktar(gr/ml)/Sıcaklık(°C)
Öğütme Süresi	30 dk
Dinlendirme Süresi	30 dk
Toplam Öğütme Süresi	10 saat
Çift Yönlü Döndürme	Açık
Öğütme Hızı	400 rpm
Etanol Miktarı	20 ml
Toz oranı	1/10
Kullanılan Bilyeler	WC
Etüv İşlemi	80°C - 1 gün

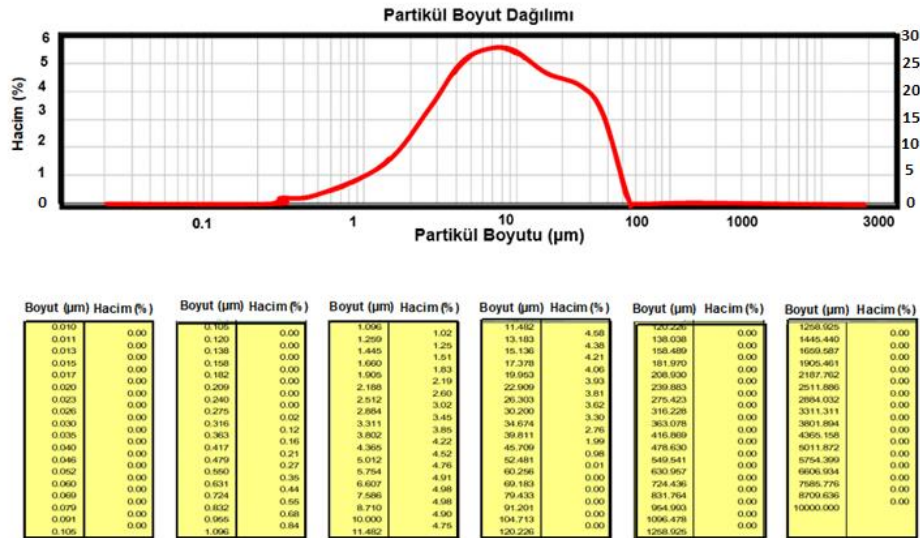


Şekil 3.5: Pulverisette-6 MA Cihazı, WC bilyeler ve metalik tozlar



Şekil 3.6: Nüve EV018 etüv cihazı

Elde edilen AlCoCrFeNiTi YEA üst kaplama tozunun karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Malvern Mastersize 2000 cihazı kullanılarak ortalama partikül boyut dağılımı Şekil 3.7’te ve AlCoCrFeNiTi YEA tozunun ağırlıkça kimyasal kompozisyonu Tablo 3.7’de gösterilmiştir. MA işlemi sonrası partikül boyut dağılımı 26,89  $\mu\text{m}$  aralığındadır.

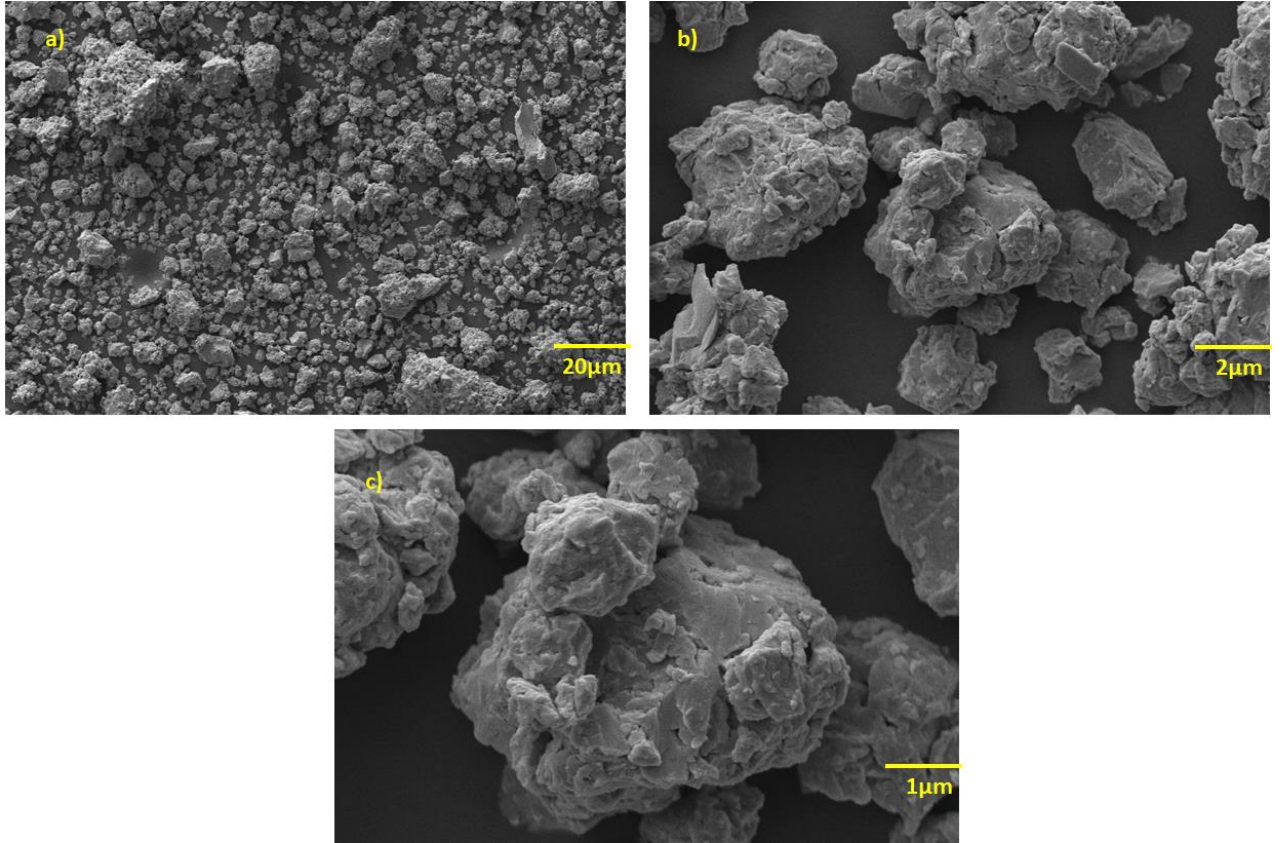


Şekil 3.7: 10 saatlik MA sonrası AlCoCrFeNiTi üst kaplama YEA tozuna ait partikül boyut dağılımı

Tablo 3.7: 10 saatlik MA sonrası AlCoCrFeNiTi tozuna ait ağırlıkça kimyasal kompozisyonu

Tedarikçi Firma	Partikül boyutu	Kimyasal kompozisyonu (ağ. %)					
		Al	Co	Cr	Fe	Ni	Ti
ALFA AESAR/ABCR	<u>26,89 <math>\mu\text{m}</math></u>	8,984	19,624	17,314	18,595	19,54	15,939

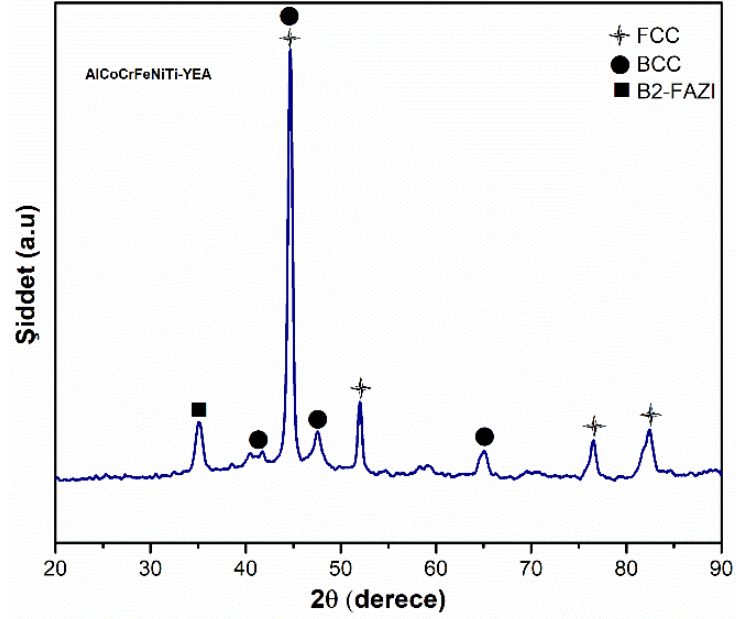
ZEISS EVO LS10 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak AlCoCrFeNiTi YEA tozunun 500X, 5kX, 10kX büyütmede ve 10 kV uygulanarak alınan SEM üst yüzey görüntüleri Şekil 3.8'te gösterilmiştir.



Şekil 3.8: 10 saatlik MA sonrası AlCoCrFeNiTi YEA tozunun; (a)500X, (b)5kX, (c)10kx büyütmelerdeki SEM üst yüzey görüntüleri

AlCoCrFeNiTi YEA tozunun Şekil 3.9'te X-ışını kırınım (XRD) grafiği için Panalytical X'Pert3 Powder XRD ve Rigaku XRD cihazları kullanılmış ve Origin Pro 8.5 yazılım

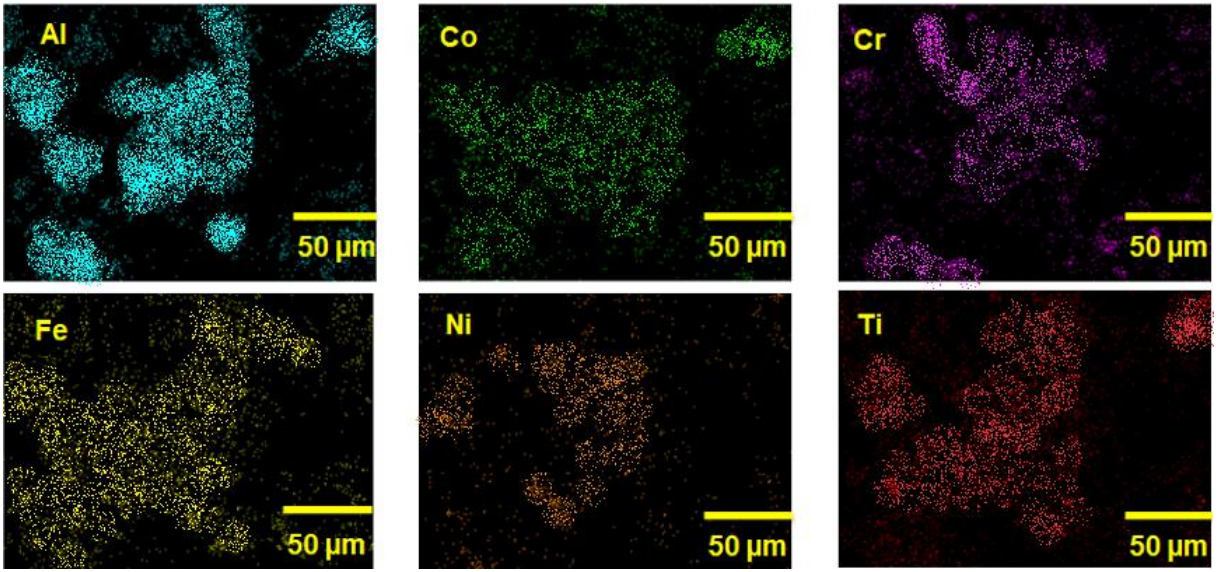
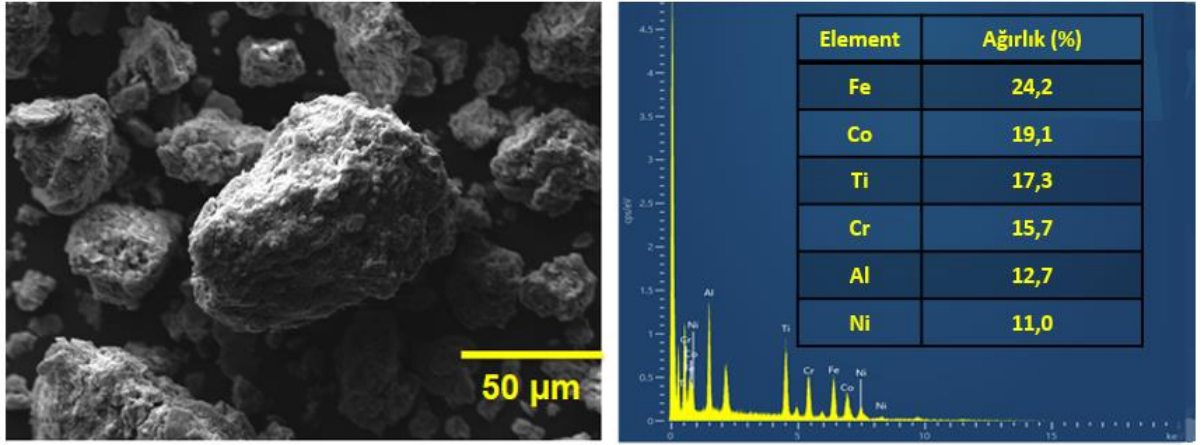
programı ile XRD grafiği çizilmiştir. Şekil 3.10'te ise ZEISS EVO LS10 marka cihazı ile EDS ve elementel haritalama analizi yapılmıştır. Ayrıca çalışma boyunca yapılan XRD grafiklerinin faz analizleri Match 3 ve High Score masaüstü yazılımları kullanılarak yapılmıştır. Kristal kafes yapısı çizimlerinde Crystal Maker masaüstü yazılımı kullanılmıştır.



Şekil 3.9: 10 saatlik MA sonrası üretilen yeni nesil AlCoCrFeNiTi YEA tozunun XRD grafiği

Yüksek enerjili 5mm çapında WC bilyeler ile öğütme işlemi yapıldıktan sonra elde edilen YEA tozunun XRD analiz sonucu incelendiğinde belirgin bir biçimde 45°'lik Bragg açısında yüksek bir YMK (FCC) fazı bulunmaktadır. Aynı zamanda burada bir HMK (BCC) faz yapısının oluşumu da görülmektedir. MA sonrası elde edilen YEA tozu hem YMK hem de HMK faz yapısına sahip olduğu gösterilmiştir. Diğer yandan yaklaşık 35°'de düzenli bir B2 fazı oluşmuştur. B2 fazının oluştuğu neredeyse her durumda alaşım içerisinde 3d geçiş elementleri bulunmaktadır.





Şekil 3.10: 10 saatlik MA sonrası AlCoCrFeNiTi YEA tozunun SEM, EDS ve elementel haritalama analizi

Şekil 3.10 incelendiğinde ise XRD grafiğinde yararlanılarak ayrı ayrı hazırlanan metalik tozlarının 10 saatlik MA işlemi sonrasında birbirlerine karışarak bir YEA tozunun oluştuğunu EDS analizi yardımıyla gözlemlenebilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, Al-Cr, Al-Ni veya Co-Fe gibi elementler birbirleriyle örtüşmektedir. EDS verilerine göre ortak alaşım elementi ve 3d geçiş elementlerinden biri olan Fe alaşım içerisinde diğer elementlere göre yüksek oranda bulunmaktadır. AlCoCrFeNiZr YEA üst kaplama tozunu üretebilmek için toz oksijen ile yüksek reaktivliğe sahip olduğundan dolayı etanolün yerine oleik asit kullanılmıştır. Bu asit toz ile karıştırıldığında toz yüzeyinde bir katman oluşturur ve bu katman sayesinde tozun yanması veya oksitlenmesi engellenmiştir. Oleik asit ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) son olarak ortamdaki uzaklaştırmak için etanol ile karıştırılır ve vakum altında  $10^{-1}$  mbar basınçta etüv de 1 gün bekletilerek toz ortamından uzaklaştırılmıştır. Tablo 3.8’de MA

yöntemiyle AlCoCrFeNiZr YEA üst kaplama tozu üretmek için kullanılan parametreler gösterilmiştir.

Tablo 3.8: MA yöntemiyle AlCoCrFeNiZr YEA üst kaplama tozu üretmek için kullanılan parametreler

<b>MA yöntemiyle üst kaplama tozu üretmek için kullanılan parametreler</b>	
<b>Parametreler</b>	<b>Süre(dk/gün)/Hız(rpm)/Miktar(gr/ml)/Sıcaklık(°C)</b>
<b>Öğütme Süresi</b>	30 dk
<b>Dinlendirme Süresi</b>	30 dk
<b>Toplam Öğütme Süresi</b>	10 saat
<b>Çift Yönlü Döndürme</b>	Açık
<b>Öğütme Hızı</b>	400 rpm
<b>Oleik Asit (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>) Miktarı</b>	10 ml
<b>Toz oranı</b>	1/10
<b>Vakum Basıncı</b>	10 <sup>-1</sup> mbar
<b>Kullanılan Bilyeler</b>	WC
<b>Etüv İşlemi</b>	80°C – 1 gün

Üretilen yeni nesil üst kaplama tozları kompleks bir kimyasal kompozisyona ve intermetalik bileşime sahip olduklarından dolayı ergime sıcaklık değerleri kesin olarak hesaplanamamaktadır. Ancak alaşımı oluşturan her ikili faz diyagramları kullanılarak yeni nesil üretilen üst kaplama YEA tozlarının tahmini ergime sıcaklıkları Tablo 3.9 ve Tablo 3.10'da hesaplanarak gösterilmiştir.

Tablo 3.9: AlCoCrFeNiTi YEA üst kaplama tozunun tahmini ergime sıcaklığı

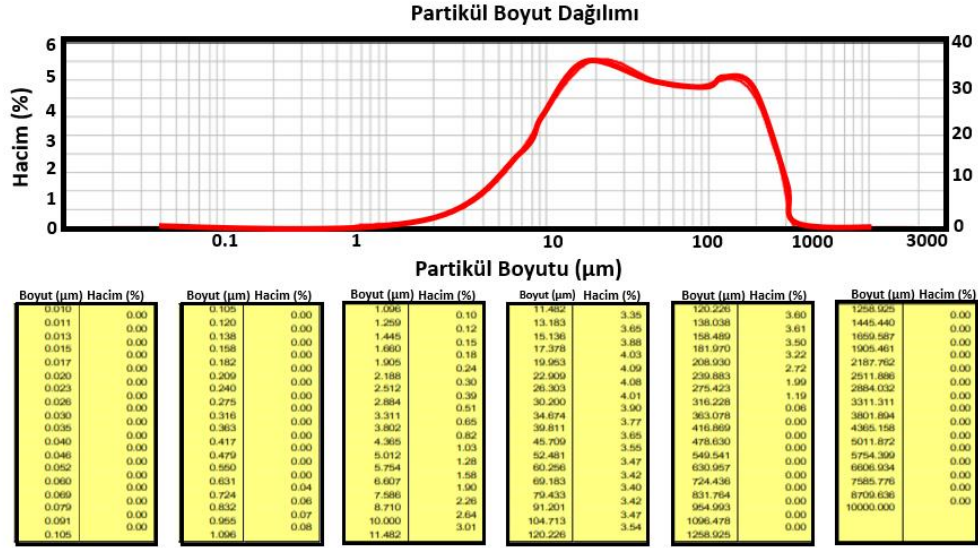
<b>AlCoCrFeNiTi YEA'nın Tahmini Ergime Sıcaklığı</b>	
Al-Co = 1670°C	Cr-Ti = 1400°C
Al-Cr = 1390°C	Co-Cr = 1395°C
Al-Fe = 1310°C	Co-Fe = 1495°C
Al-Ni = 1638°C	Co-Ni = 1538°C
Al-Ti = 1498°C	Co-Ti = 1670°C

Fe-Ti = 1520°C	Fe-Ni =1716°C
Fe-Cr = 1516°C	Ni-Ti = 1310°C
Cr-Ni =1455°C	

Tablo 3.10: AlCoCrFeNiZr YEA üst kaplama tozunun tahmini ergime sıcaklığı

<b>AlCoCrFeNiZr YEA'nın Tahmini Ergime Sıcaklığı</b>	
Al-Co =1670°C	Al-Zr = 1660°C
Al-Cr = 1390°C	Co-Zr = 1544°C
Al-Fe = 1310°C	Cr-Zr = 1700°C
Al-Ni = 1638°C	Fe-Zr = 1675°C
Co-Cr = 1395°C	Ni-Zr = 1610°C
Co-Fe =1495°C	Co-Ni = 1538°C
Fe-Ni =1716°C	Cr-Ni = 1455°C
Fe-Cr = 1516°C	

Tablo 3.9 ve Tablo 3.10' da ikili faz diyagramlarından belirlenerek elde edilen ergime sıcaklık değerlerinin ortalaması alındığında Ti ve Zr katkılı yeni nesil üretilen üst kaplama tozlarının tahmini ergime sıcaklıkları sırasıyla; 1501,4°C ve 1554,1°C olarak hesaplanmıştır. MA sonrası üretilen AlCoCrFeNiZr üst kaplama tozuna partikül boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Şekil 3.11'da AlCoCrFeNiZr tozuna ait MA sonrası partikül boyut dağılım analizi gösterilmiştir. Partikül boyutu ise 36,72 µm olarak belirlenmiştir. Tablo 3.11'de yeni nesil üst kaplama malzemesi olarak üretilen AlCoCrFeNiZr tozuna ait ağırlıkça kimyasal kompozisyonu gösterilmiştir.



Şekil 3.11: 10 saatlik MA sonrası AlCoCrFeNiZr üst kaplama YEA tozuna ait partikül boyut dağılımı

Tablo 3.11: Yeni nesil üretilen AlCoCrFeNiZr tozuna ait ağırlıkça kimyasal kompozisyonu

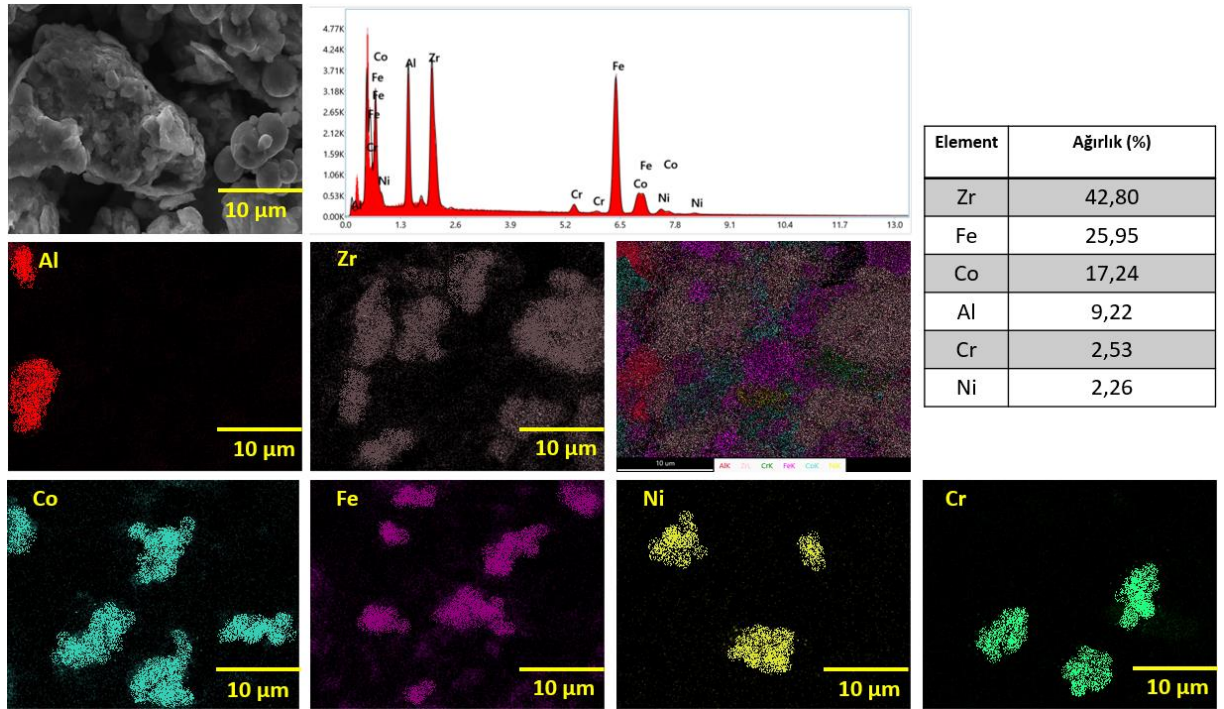
Tedarikçi Firma	Partikül boyutu	Kimyasal kompozisyonu (ağ. %)					
		Al	Co	Cr	Fe	Ni	Zr
<b>ALFA AESAR/ABCR</b>	<u>36,72 µm</u>	7,851	17,148	15,130	16,249	17,080	26,544

Şekil 3.12’de 10 saatlik MA sonrası üretilen AlCoCrFeNiZr YEA tozuna ait 500X, 5kX, 10kX büyütme, 10 kV uygulanarak alınan SEM üst yüzey görüntüleri ve AlCoCrFeNiZr YEA tozuna ait XRD grafiği Şekil 3.13’te gösterilmiştir.





MA işlemi sonrasında yaklaşık olarak 44° - 45°'de çok keskin büyük bir YMK (FCC) faz yapısının oluşumu görülmekte olup bununla birlikte HMK (BCC) fazı da belli derecelerde pik vermiştir. Diğer yandan yaklaşık 33° - 42° aralığında ZrH<sub>2</sub> (zirkonyum dihidrit) oluşumu gözlenmiştir. Bu oluşum MA işlemi sırasında yüksek öğütme hızından kaynaklı oluşan yüksek sıcaklık ve basınçtan dolayı Zr ile asidin içerisinde bulunan H<sub>2</sub> ile tepkimesi sonucu oluşmuş olabilir. Zr katkılı yüksek entropi alaşım çalışmaları incelendiğinde ZrH<sub>2</sub> oluşumu aynı zamanda AB<sub>2</sub> stokiyometrisiyle literatürde adlandırılan Hagg Ara-yer fazı olarak bilinmektedir. Hagg Ara-yer fazı olarak bilinen bileşikler çok küçük atomik çapa sahiptirler. Bundan dolayı alaşımın sahip olduğu kristal kafes yapısına kolay ve hızlı bir şekilde atomların arasına yerleşirler ve yapıdaki atomların dislokasyon hareketini kısıtlayarak alaşımın mekanik özelliklerini arttırmaktadırlar. Ek olarak alaşım içerisinde oluşan YMK (FCC) piklerinin fazla oluşumu da alaşımın sünekliliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 3.14'ta 10 saatlik MA sonrası üretilen AlCoCrFeNiZr YEA üst kaplama tozunun SEM, EDS ve elementel haritalama analizi gösterilmiştir.



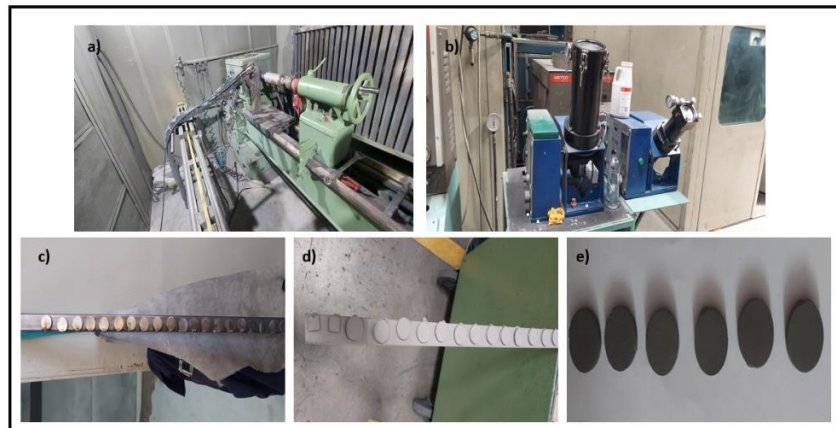
Şekil 3.14: 10 saatlik MA sonrası üretilen AlCoCrFeNiZr YEA üst kaplama tozunun SEM, EDS ve elementel haritalama analizi

10 saatlik MA sonrasında üretilen yeni nesil üst kaplama AlCoCrFeNiZr YEA tozuna ait EDS ve elementel haritalama analizi incelendiğinde alaşım kompozisyonunu oluşturan

mekanik, fiziksel ve farklı atomik çapa sahip metalik tozların bir araya gelerek birbirine karışıp bir YEA tozu elde edildiği anlaşılmaktadır. Ayrıca elementel haritalama analizindeki örtüşen elementler birbirleri arasında intermetalik bileşikler oluşturduğu düşünülmektedir. MA yöntemiyle üretilen YEA esaslı üst kaplama tozları APS kaplama yöntemi kullanılarak farklı ve ayrı olarak bağ kaplamanın yüzeyine püskürtülerek iki farklı TBC sisteminin üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen üst kaplamaların kalınlığı 200 µm olarak hesaplanmıştır. APS kaplama yöntemine ait kaplama parametreleri Tablo 3.12’de ve APS kaplama cihazının gerçek görünümü ve kaplama sonrası numune görünümü Şekil 3.15’te gösterilmiştir.

Tablo 3.12: APS kaplama yöntemine ait kaplama parametreleri

APS kaplama yöntemine ait kaplama parametreleri	
<b>Akım</b>	500 A
<b>Voltaj</b>	59 V
<b>Ar gaz akışı</b>	150 scfh (42,1 slpm)
<b>H2 gaz akışı</b>	5 scfh (6 slpm)
<b>Toz besleme oranı</b>	17, 21 g/min
<b>Toz besleme hızı</b>	9,5 rpm
<b>Besleme mesafesi</b>	90 mm
<b>Nozul tipi</b>	GH

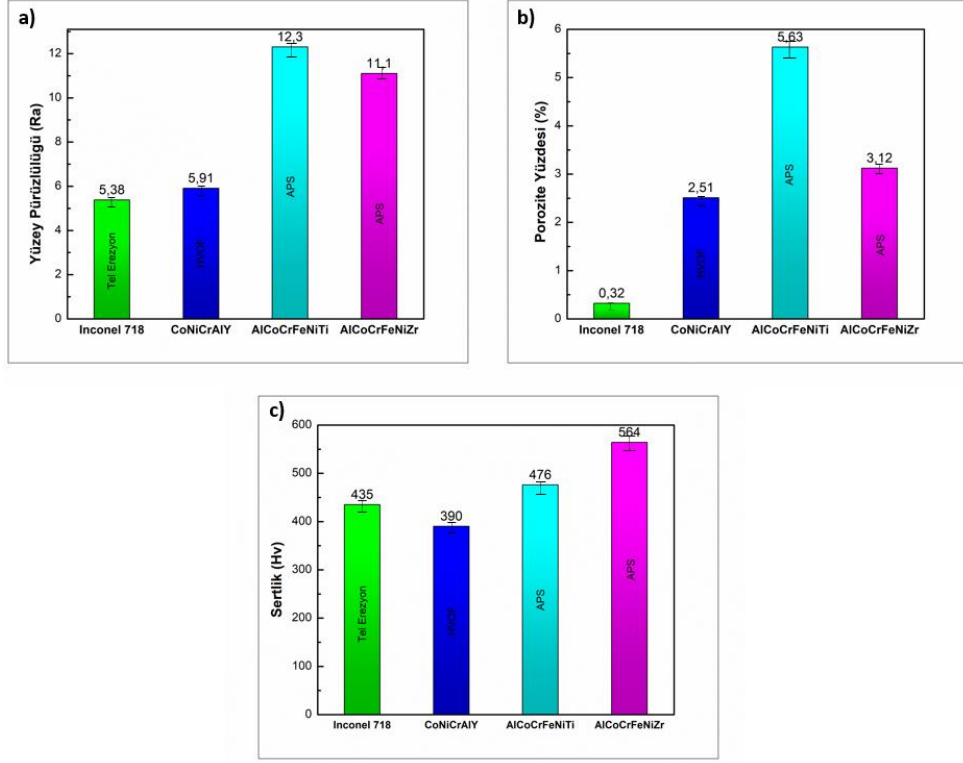


Şekil 3.15: APS kaplama cihazı ve kaplama sonrası numunelerin gerçek görünümü; (a) kaplama tabancası, (b) toz besleme ve gaz ünitesi, (c) kumlama sonrası, (d) bağ kaplama (HVOF) sonrası, (e) üst kaplama (APS) sonrası

Sertlik ölçümlerinde Vickers sertlik ölçüm cihazında 200 g yük ile 15 saniye sürede kaplama malzemesinin farklı bölgelerinden yaklaşık 5 sertlik ölçümü alınarak ortalama sertlik değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen altlık malzeme, bağ kaplama ve YEA içerikli üst TBC kaplamalarına ait yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve porozite değerleri Şekil 3.16’da gösterilmiştir. Tablo 3.13’te APS kaplama sonrası Inconel 718 altlık malzeme, CoNiCrAlY bağ kaplama ve YEA içerikli üst kaplamalara ait toleransları ile pürüzlülük, sertlik ve porozite değerleri gösterilmiştir.

Tablo 3.13: APS kaplama sonrası yüzey pürüzlülüğü, sertlik ve porozite değerleri

	<b>Yüzey Pürüzlülüğü (Ra)</b>	<b>Sertlik (Hv)</b>	<b>Porozite Yüzdesi (%)</b>
<b>Inconel 718</b>	5,38 ± 1,5	435 ± 20	0,32 ± 0,1
<b>CoNiCrAlY-BAĞ</b>	5,91 ± 1,2	390 ± 40	2,51 ± 0,5
<b>AlCoCrFeNiTi- ÜST</b>	12,3 ± 1,1	476 ± 15	5,63 ± 0,3
<b>AlCoCrFeNiZr- ÜST</b>	11,1 ± 1,0	564 ± 25	3,12 ± 0,2



Şekil 3.16: YEA içerikli TBC sistemine ait APS kaplama sonrası; (a) yüzey pürüzlülüğü, (b) porozite, (c) sertlik değerleri

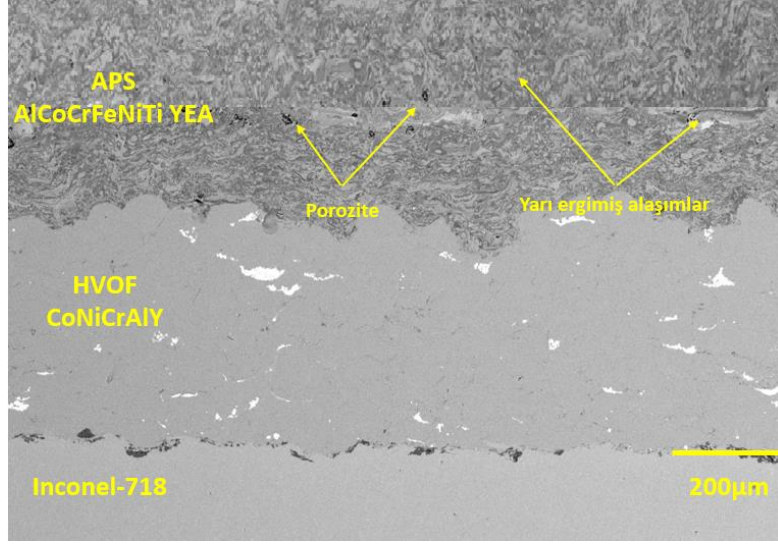
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması için üretilen yeni nesil kaplama malzemelerine farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan izotermal oksidasyon testleri sonrasında kaplama mikro yapısında meydana gelen değişimler bu bölümde anlatılmıştır.

### 4.1 MA + APS Sonrası Üretilen AlCoCrFeNiTi YEA TBC Sisteminin Mikroyapısal Olarak İncelenmesi

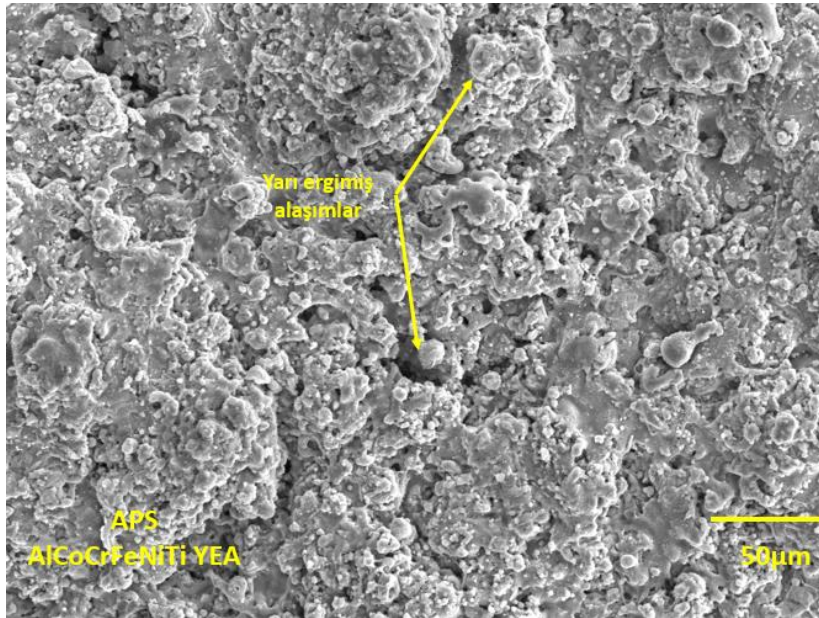
Tel erozyon yöntemiyle 25,4 mm çapında ve 5 mm kalınlığında kesilen % 55,53 Nikel içeren Inconel 718 süper alaşım altlık malzeme üzerine, oksidasyon dayanımı yüksek ve gaz atomizasyon yöntemiyle üretilen ticari CoNiCrAlY içerikli metalik bağ kaplaması ve mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilen üst kaplaması AlCoCrFeNiTi YEA tozu APS yöntemi kullanılarak üretilen TBC sisteminin 400x büyütmede ara yüzey kesit görüntüsü Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Şekil 4.1 incelendiğinde bağ kaplamada kullanılan HVOF yönteminden kaynaklı az miktarda oksit bulunmakta olup aynı zamanda belli aralıklarla beyaz bölgeler oluşmuştur. Bu bölgelerin üst kaplama sırasında difüzyona uğrayarak kaplama tozunun bileşiminde bulunan Al olduğu düşünülmektedir. Aynı zamanda üst kaplamada APS yönteminden kaynaklı atmosfere açık ortamda kaplama uygulandığından porozite oluşumu fazladır. Bu durum yüksek sıcaklıklarda çalışan parçalarda termal iletkenliğin düşük olmasını sağlamaktadır. Dahası türbin parçalarında termal iletkenliğin düşük olması gerektiği literatür çalışmalarında görülmektedir. Aynı zamanda karışık oksitlerin oluştuğu da gözlemlenmektedir.





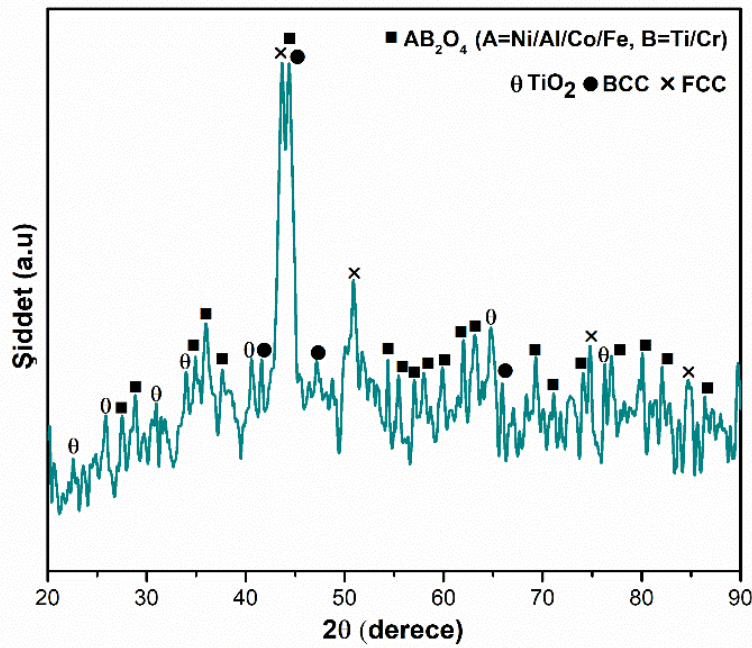
Şekil 4.1: MA + APS yöntemiyle AlCoCrFeNiTi YEA içerikli üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait enine kesit kaplanmış SEM görüntüsü

Ayrıca APS yöntemiyle kaplanan YEA içerikli TBC sisteminin 1.00kx'de alınan üst yüzey SEM görünümü ise Şekil 4.2'de gösterilmiştir. APS yönteminin kendine has üretim özelliği olan yoğun bir kaplama elde edilmiştir.



Şekil 4.2: MA + APS yöntemiyle AlCoCrFeNiTi YEA içerikli üst kaplaması üretilen TBC sisteminin kaplanmış üst yüzey SEM görüntüsü

Şekil 4.3'te MA + APS sonrası üretilen yeni nesil üst kaplama olarak AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC sistemine ait XRD grafiği mevcuttur. XRD analizinde ortaya çıkan fazlar için Match 3, Panalytical X'pert High Score gibi faz analizi yazılımları kullanılmıştır. XRD grafiğine bakıldığında FCC + BCC + AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> şeklinde spinel olarak adlandırılan karışık oksit içeren fazlar meydana gelmiştir. Buradaki A=Ni/Al/Co/Fe ve B=Ti/Cr elementlerinden oluşmaktadır. Literatürde yapılan benzer çalışmalarda da bu fazların oluştuğu bilinmektedir. TiO<sub>2</sub> bileşiği çoğunlukla belli piklerde ortaya çıkmıştır.

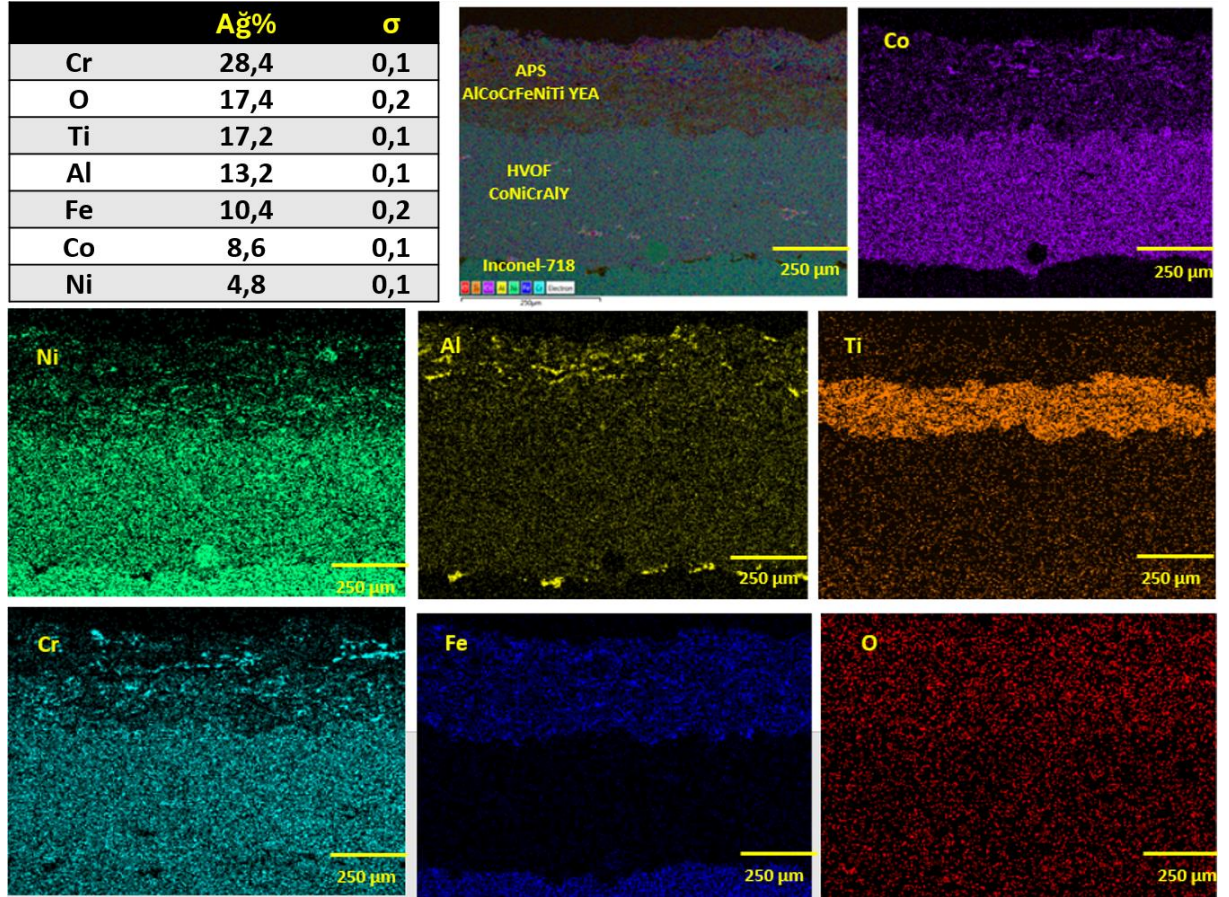


Şekil 4.3: MA + APS sonrası üretilen yeni nesil üst kaplama olarak AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC sistemine ait kaplanmış XRD analizi

Şekil 4.4'te APS sonrası üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içeriğine sahip TBC sisteminin elementel haritalama analizi mevcuttur. Analiz incelendiğinde üst kaplamada TBC sisteminin genelinde Ti metalinin yoğunluğunun fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca alaşımı oluşturan metallerin APS ile kaplama sırasında açık ortamda oksijen elementiyle reaksiyona girdiği ve plazma tabancası yüksek ergitme sıcaklığına sahip olduğundan dolayı alaşım içerisinde bazı elementlerin yarı ergidiği düşünülmektedir bu durumu destekler nitelikteki XRD analizinde de AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> şeklinde çeşitli spinel fazlar ve Al-Fe-Cr/Ni-Co-Fe içerikli karışık geçiş oksitleri meydana gelmiştir. Buna ek olarak Fe elementinin bağ kaplama hariç



kaplamanın diğer bölgelerine ve Ti üst kaplama tozunun bileşiminde bulunmasına rağmen yüksek sıcaklıkta ve hızlı bir biçimde plazma tabancasından gönderildiğinde elementel haritalama analizinde görüldüğü gibi yapışma özelliği yüksek olduğundan dolayı alt bölgeye difüze ederek birikmiştir.

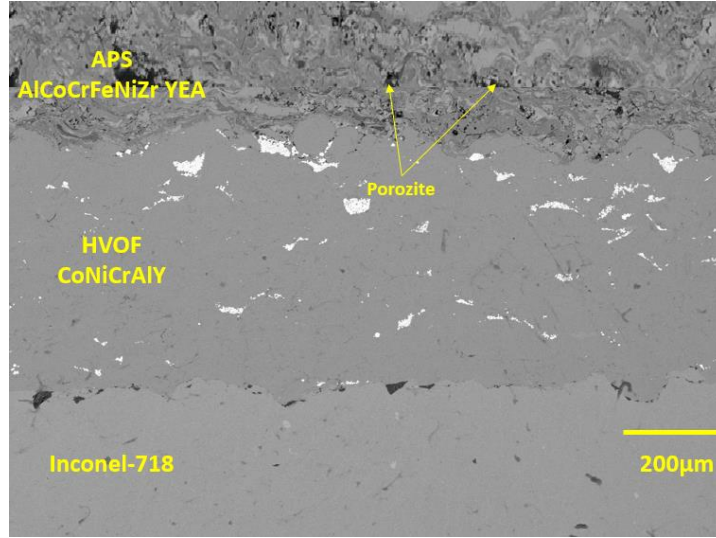


Şekil 4.4: APS sonrası üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içeriğine sahip TBC sisteminin elementel haritalama analizi

#### 4.2 MA + APS Sonrası Üretilen AlCoCrFeNiZr YEA TBC Sisteminin Mikroyapısal Olarak İncelenmesi

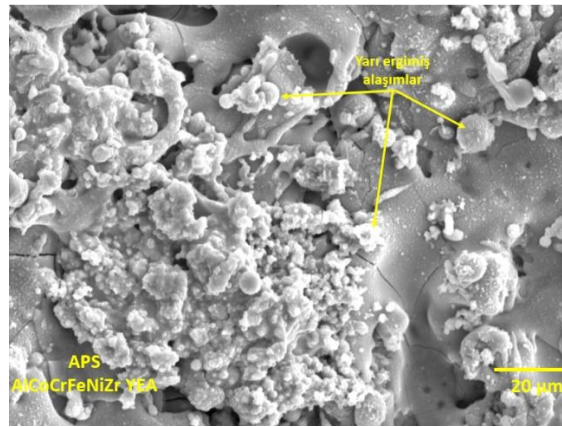
10 saatlik mekanik alaşımlama sonrası APS kaplama yöntemiyle CoNiCrAlY bağ kaplama yüzeyine kaplanan AlCoCrFeNiZr YEA içerikli toza ait 400x ile alınmış SEM ara kesit görüntüsü Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Yaklaşık olarak HVOF kaplama yöntemi ile 100  $\mu$ m bağ kaplama ve APS kaplama yöntemiyle 200  $\mu$ m üst kaplama yapılarak bir TBC sistemi elde edilmiştir. Enine kesit kenar görünümünde kaplama tekniğinden kaynaklı irili ufaklı

poroziteler görülmektedir. Kaplamanın poroziteli olması yüksek sıcaklık testleri sırasında ısı alışverişinin azalacağını ve termal iletkenliğinin düşük olacağını bir göstergesi olabilir.

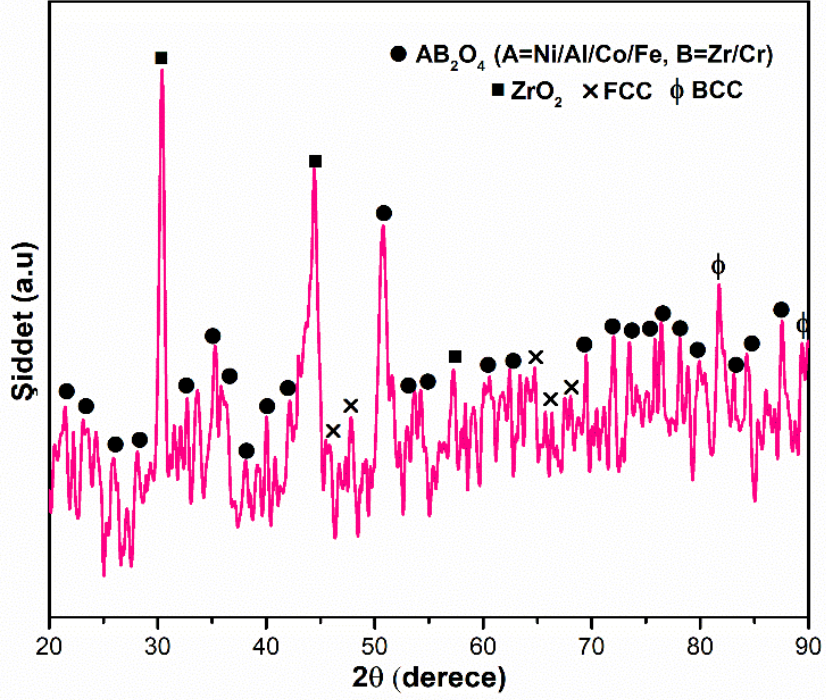


Şekil 4.5: MA + APS yöntemiyle AlCoCrFeNiZr YEA içerikli üst kaplaması üretilen TBC sistemine ait enine kesit kaplanmış SEM görüntüsü

APS yöntemiyle kaplanan AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC sisteminin 4.00kx'de alınan üst yüzey SEM görüntüsü Şekil 4.6'de gösterilmiştir. Zr katkılı YEA tozu diğer katkılı toz olan Ti tozundan yapışkanlığı daha fazla olduğundan dolayı üst kaplamada daha sık bir görünüm elde edilmiştir. Şekil 4.7'de ise üretilen YEA içerikli TBC sisteminin XRD analizi gösterilmiştir.



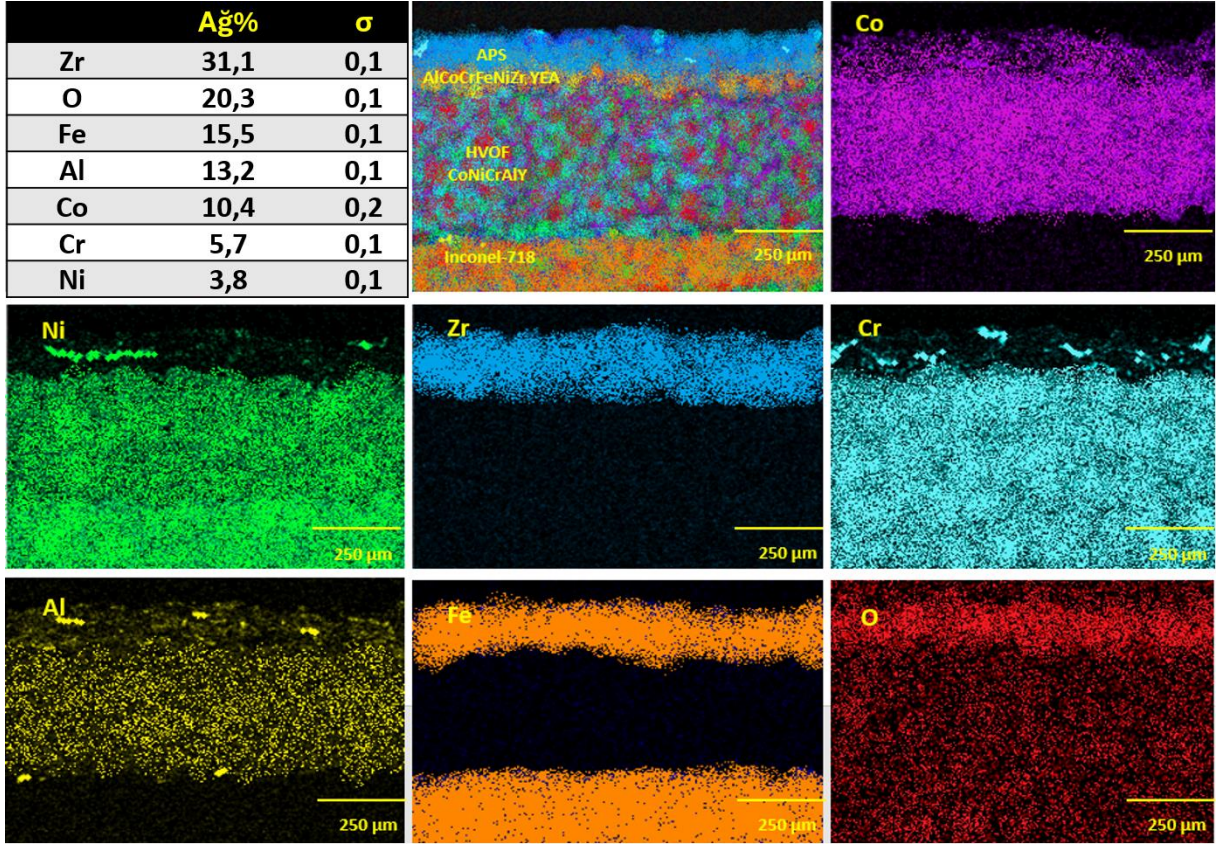
Şekil 4.6: MA + APS yöntemiyle AlCoCrFeNiZr YEA içerikli üst kaplaması üretilen TBC sisteminin kaplanmış üst yüzey SEM görüntüsü



Şekil 4.7: MA + APS sonrası üretilen yeni nesil üst kaplama olarak AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC sistemine ait kaplanmış XRD analizi

XRD analizi grafiği incelendiğinde, diğer Ti katkılı üst kaplama tozunda olduğu gibi karışık oksitler meydana gelmiştir. Ayrıca AlCoCrFeNi olarak literatürde bilinen Cantor alaşım grubuna 10 saatlik MA ile Zr katkısı yapılması ve APS ile kaplatılmasından sonra XRD analizinde Zr elementi O<sub>2</sub> ile reaksiyona girerek 30°- 44°- 57° Bragg açlarına baktığımızda belirgin bir biçimde ortorombik kafes yapısına sahip ZrO<sub>2</sub> oluşumu gözlemlenmiştir. Bunun yanında bileşimde bulunan diğer elementler ile oksijenin reaksiyonu sonrası Spinel ve karışık oksitli fazlar oluşmuştur. Yine aynı şekilde yüksek entropili alaşımların karmaşık kristal kafes yapısından kaynaklı FCC ve BCC fazları oluşmuştur. Şekil 4.8’de ise AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC sistemine ait elementel haritalama analizi gösterilmiştir.





Şekil 4.8: APS sonrası üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içeriğine sahip TBC sisteminin elementel haritalama analizi

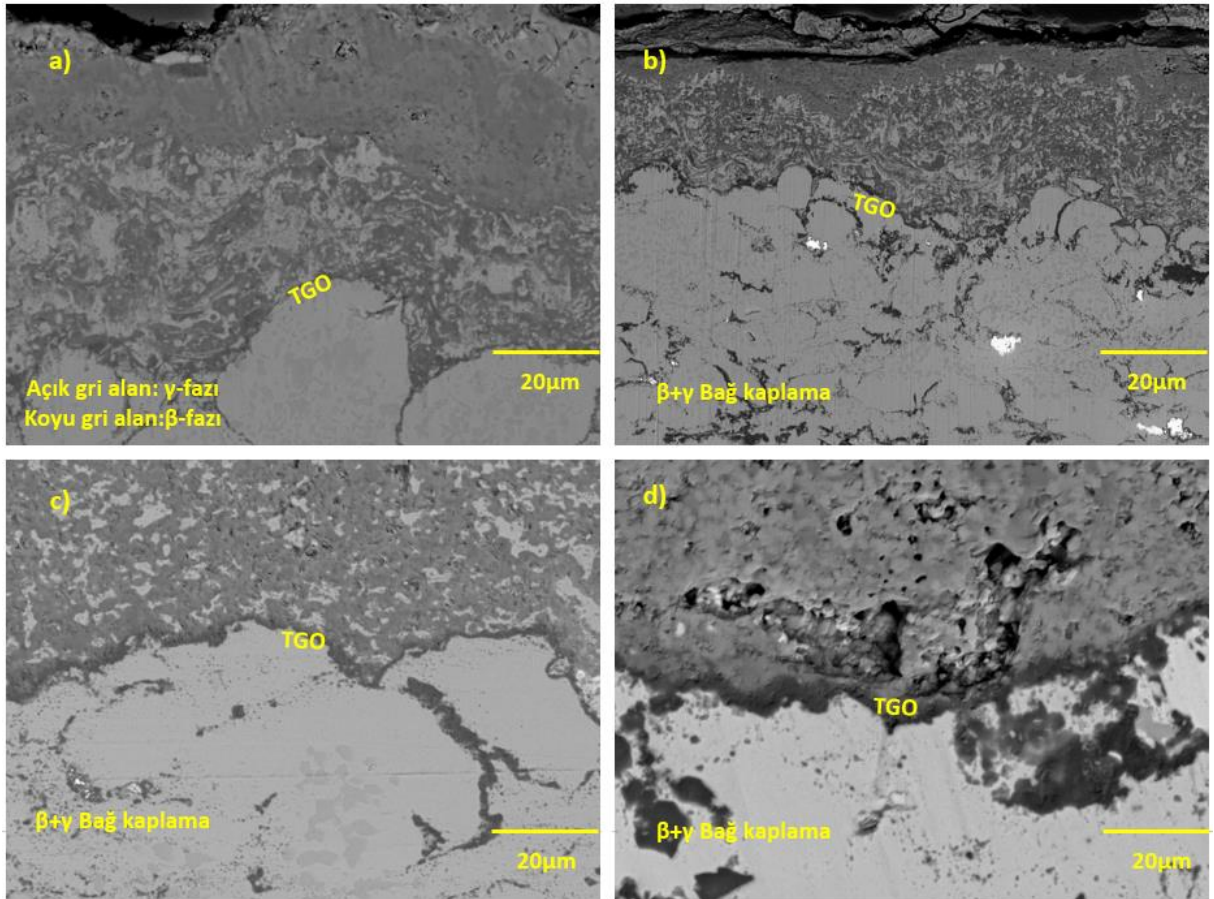
### 4.3 Kaplamaların İzotermal Oksidasyon Testleri Sonrası Mikroyapısal Değişimleri

Üretilen YEA içerikli TBC sistemlerine servis çalışma koşulları simüle edilerek oksidasyon fırını içerisinde farklı sıcaklık ve zaman süreçlerinde izotermal oksidasyon testleri yapılmıştır. Testler sonrasında ise mikroyapı özelliklerinin belirlenmesi için karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

#### 4.3.1 MA + APS Tekniğiyle Üretilen YEA İçerikli TBC Sistemlerinin 1000°C'de İzotermal Oksidasyon Davranışları

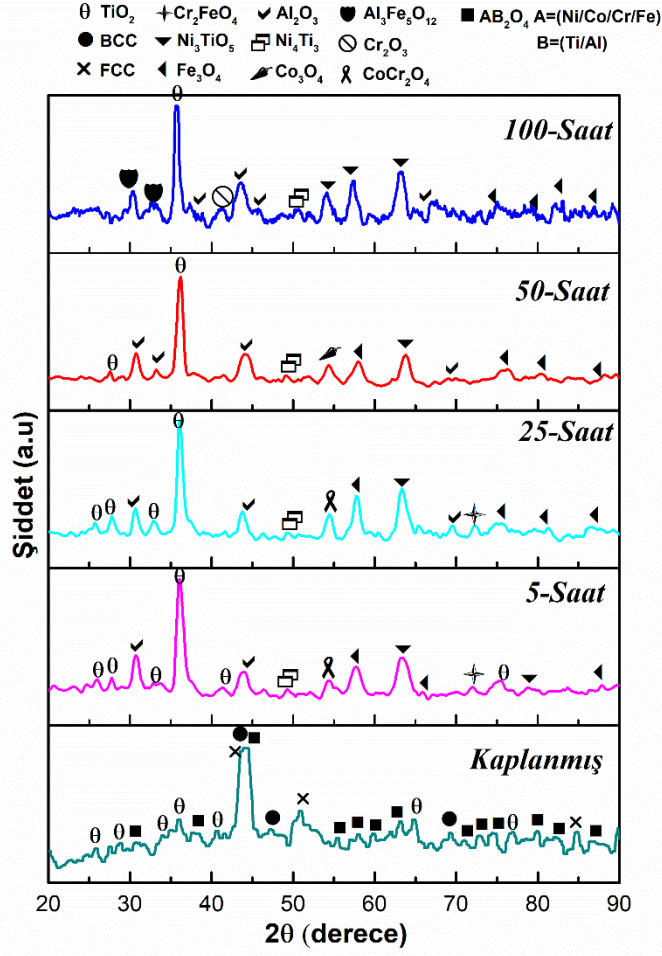
Inconel 718 nikel esaslı süper alaşım altlık malzeme yüzeyine gaz atomizasyon yöntemiyle ile üretilen ticari CoNiCrAlY içerikli toz HVOF tekniği kullanılarak püskürtülmüştür. Daha sonra bağ kaplama yüzeyine AlCoCrFeNiTi içerikli YEA tozu ile APS tekniğiyle belirlenen parametreler kullanılarak kaplanmıştır. Elde edilen YEA içerikli TBC sistemi izotermal

olarak 1000°C sıcaklıkta 5, 25, 50 ve 100 saat oksidasyon testlerine tabi tutulmuştur. Testler sonrasında karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Şekil 4.9’da 1000°C sıcaklıktaki izotermal oksidasyon sonrası enine kesit SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde zamana bağlı olarak numunenin kesiti boyunca oksit tabaka kalınlığında artış gözlemlenmektedir. Aynı zamanda ara kesit görüntülerinde koyu gri alanlar  $\beta$ -fazı (Co-Ni)Al, açık gri alanlar  $\gamma$ -fazı (Ni-Co) çökeltileri açık bir biçimde görülmektedir. Bu görünümün oluşmasına bir etki olarak bağ kaplamanın üretilmesinde kullanılan HVOF tekniğinin diğer yöntemlere göre çok yoğun olmasıdır. Bağ kaplama ile üst kaplama arasında APS tekniğinin etkisiyle oksijenin penetrasyonu sonucu termal olarak büyüyen bir oksit tabakası (TGO) oluşumu meydana gelmiştir. Şekil 4.10’da MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC numunelerine ait 1000°C sıcaklıkta farklı sürelerdeki oksidasyon deneyi sonrası XRD analizi grafiği verilmiştir.



Şekil 4.9: MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC numunelerine ait 1000°C’de sıcaklıkta oksidasyon sonrası SEM görüntüleri; (a) 5 saat, (b) 25 saat, (c) 50 saat, (d) 100 saat

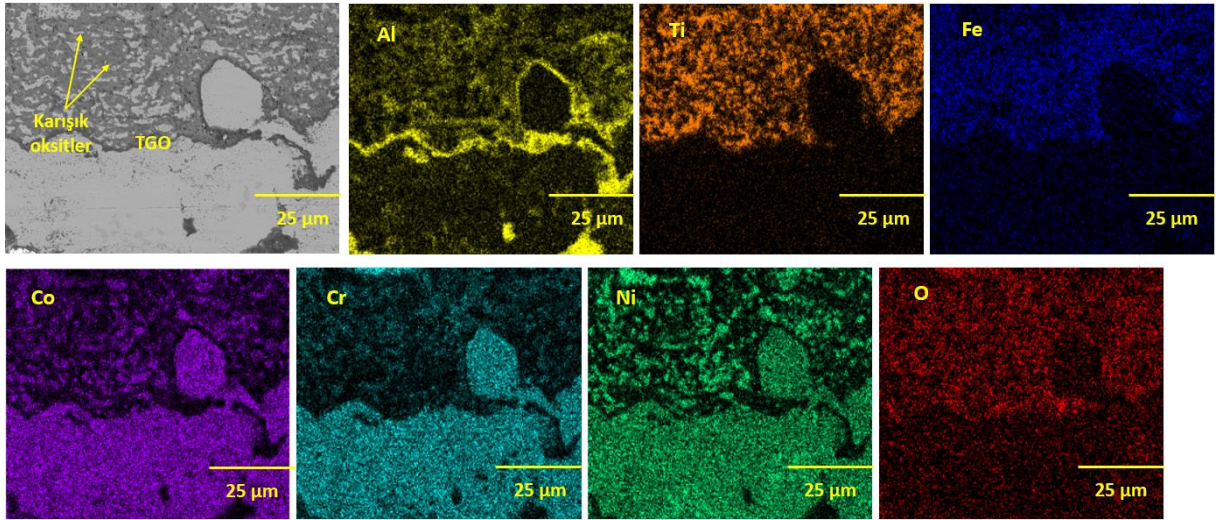




Şekil 4.10: MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC numunelerine ait 1000°C’de sıcaklıkta farklı sürelerdeki oksidasyon testi sonrası XRD analizi

1000°C sıcaklıkta farklı oksidasyon sürelerinde yapılan testlerde Ti katkılı TBC numunesinde pasivasyon özelliği olan  $\text{TiO}_2$  bileşiği büyük bir XRD pik oluşumu ve oksitlenme durumundan kaynaklı TGO yapısının oluşumu için büyük bir oranda depo görevi gören  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pikleri ortaya çıkmıştır. Kaplama sonrası grafiğinde APS tekniğinden kaynaklı alaşımın kompozisyonunda bulunan elementlerin oksitli formları oluşmuştur. Bununla birlikte artan oksidasyon süresi boyunca spinel fazların oluşumunda artış gözlemlenmiştir. Match 3 ve High-Score X’pert faz analizi programları kullanılarak yapılan faz analizinde ise oksidasyon boyunca alaşım içerisinde çok sayıda monoklinik, kübik ve anortit faz yapılarına sahip bileşikler oluşmuştur. Erken oksidasyon sürelerinde üst kaplamada mevcut olan poroziteler oksidasyon süresi artışıyla geçtikçe zamana bağlı olarak sinterleşmenin etkisi

sonucunda porozite oranı azalmıştır. Şekil 4.11’de MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC sistemine ait 1000°C sıcaklıkta 100 saat oksidasyon sonrasında ait elementel haritalama analizi verilmiştir. Bu analiz incelendiğinde TGO yapısının ana kaynağı Al ve O elementinden meydana geldiği kabul görmüş bir durumdur. Bu elementlerin devamında ise Ellingham diyagramları baz alınarak oksijeni çekme yeteneklerine göre alaşımdaki diğer elementler TGO oluşumu için bir oksit rezervi oluşturmaktadır. Bununla birlikte koyu siyah bölgelerde bir Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşumu gözlemlenmekte olup açık alanlarda ise diğer karışık oksitlerle birlikte yüksek pasivasyon özelliğine sahip olan TiO<sub>2</sub> oluşumu gözlemlenmektedir. 1000°C gibi yüksek sıcaklıklarda ilk olarak Ni-Cr-Al-Fe-Co gibi alaşımlar oksidasyon sırasında reaksiyona girerek geçici oksidasyona uğrarlar ve spinel fazların oluşumunu meydana getirirler. Ancak spinellerin oluşurken sahip olduğu Gibbs serbest enerjileri yüksek olması sebebiyle sıcaklık arttıkça ortamdaki uzaklaşır daha sonra ise TGO oluşumuna etki eden Cr ve Al gibi elementler oksitlenerek Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluştururlar (Cui,2023). Spineller ise kendi aralarında intermetalik bileşik ve/veya oksijen ile oksitli forma dönüşürler.

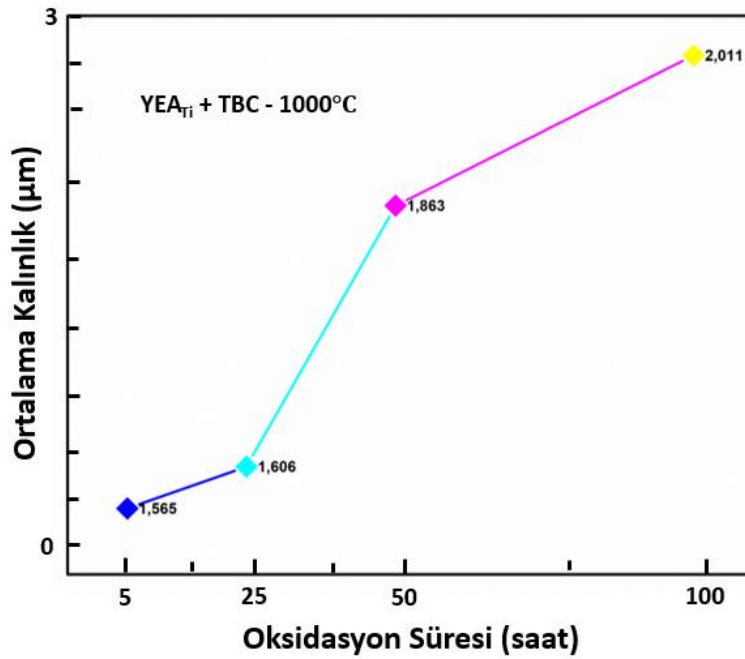


Şekil 4.11: MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC numunelerine ait 1000°C’de sıcaklıkta 100 saat oksidasyon sonrası elementel haritalama analizi

Şekil 4.12’te Ti katkılı YEA içerikli TBC sisteminin 1000°C’deki TGO tabakası kalınlık grafiği gösterilmiştir. Tablo 4.1’de ise Ti katkılı YEA TBC sisteminin 1000°C oksidasyon sonrası farklı oksidasyon sürelerindeki TGO kalınlık ölçüm tablosu gösterilmiştir. TGO tabakasının kalınlık ölçümlerinde Image J2 masaüstü çizim programı kullanılmıştır.

Tablo 4.1: Ti-Katkılı YEA TBC sisteminin 1000°C oksidasyon sonrası TGO kalınlık ölçüm tablosu

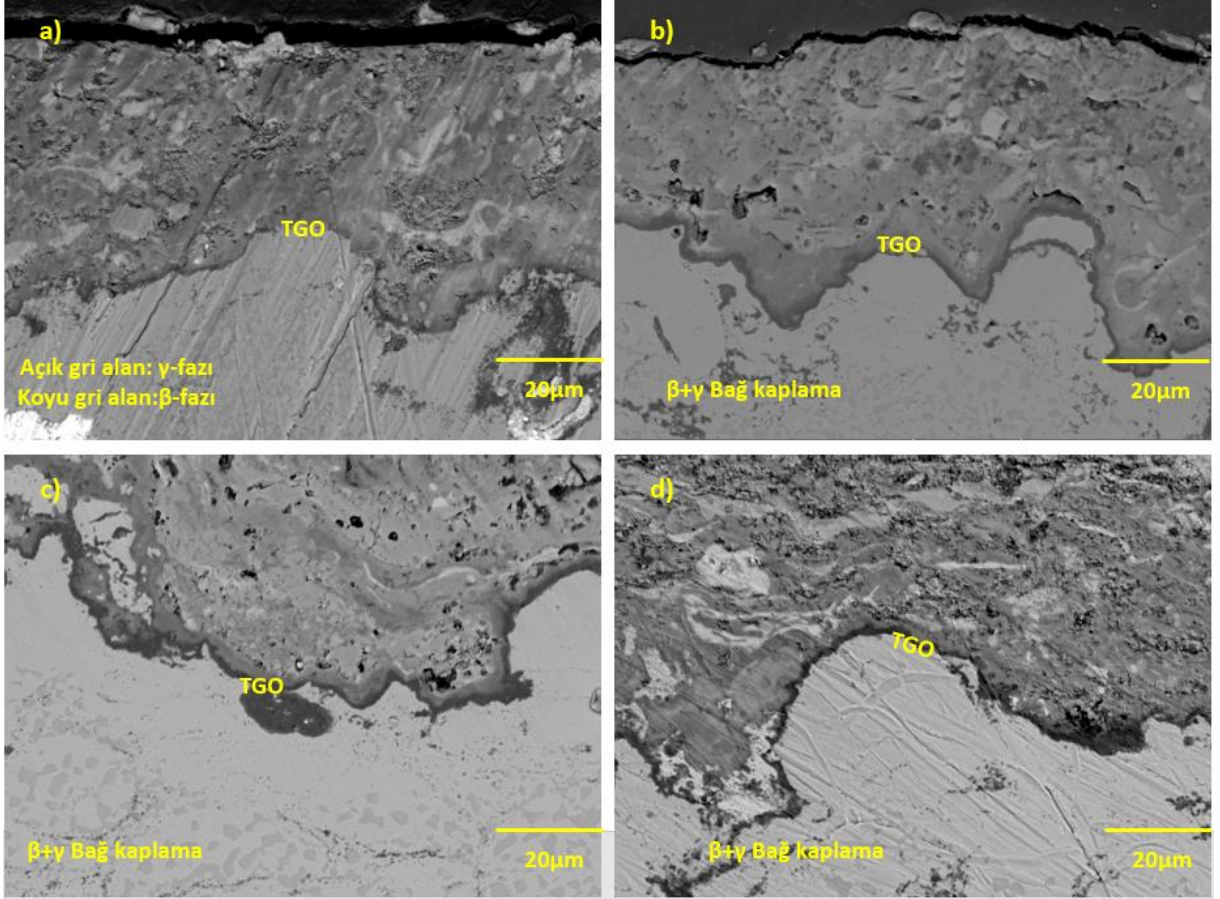
Oksidasyon Süresi(Saat)	TGO Kalınlık Ölçümleri( $\mu\text{m}$ )										Ortalama Kalınlık( $\mu\text{m}$ )
5	1,230	0,991	1,125	1,189	1,103	1,232	0,957	1,886	1,489	1,174	1,565
	1,295	1,868	1,887	1,342	1,751	1,966	1,255	1,152	1,361	1,255	
25	1,397	1,270	1,514	1,109	1,986	1,956	1,476	1,479	1,462	1,987	1,606
	1,031	1,414	1,557	1,486	1,108	1,285	0,924	1,091	1,417	1,376	
50	1,378	1,762	1,270	1,491	1,540	1,886	1,817	1,624	1,615	1,608	1,863
	1,714	1,582	1,359	1,535	1,949	1,953	1,917	1,882	1,779	1,817	
100	1,875	1,702	1,576	1,874	1,676	1,796	1,887	1,909	1,904	1,870	2,011
	1,992	1,769	1,984	1,696	1,785	1,684	1,761	1,829	1,902	1,964	



Şekil 4.12: Ti katkılı YEA TBC sisteminin 1000°C oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık grafiği



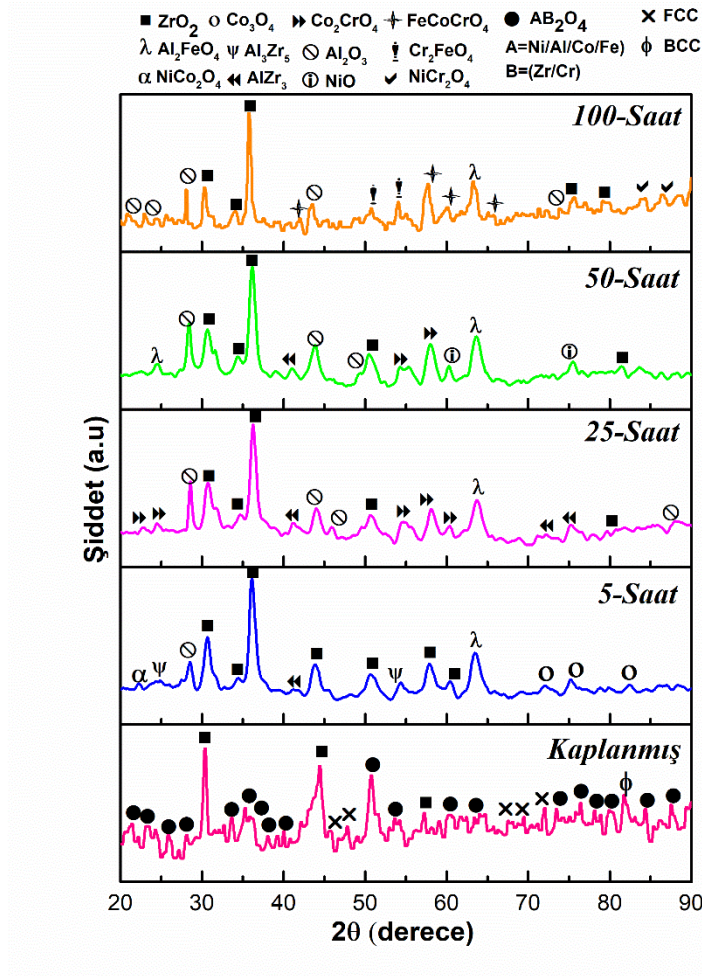
MA + APS tekniği kullanılarak kaplanan AlCoCrFeNiZr YEA içerikli diğer TBC numunesine ait Şekil 4.13'te 1000°C sıcaklıkta 5 saat, 25 saat, 50 saat ve 100 saat farklı sũrelerde oksidasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon sũresine bağlı olarak TGO kalınlığında artış gŐrũlmũŐtir. Şekil 4.14'te 1000°C oksidasyon sonrası AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC sistemine ait XRD analizi gösterilmiştir.



Şekil 4.13: MA + APS tekniğiyle ũretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC numunelerine ait 1000°C'de sıcaklıkta oksidasyon sonrası SEM gŐrũntũleri; (a) 5 saat, (b) 25 saat, (c) 50 saat, (d) 100 saat

Oksidasyon sonrasında kaplamanın kimyasal yapısını oluşturan YEA içerikli tozlar sinterleşmenin etkisi sonucu sertlik değerleri artan sıcaklık ve zamana bağlı olarak artış göstermiştir. Bunun nedeni kaplamanın sahip olduğu porozite değerinin azalmasına kıyasla YEA içerikli ũst kaplamanın yoğunluğunun artmasına bağlıdır. Sertlik değerlerinin artması kaplamanın daha rijit hale gelmesine ve deformasyona uğrama olasılığı dũŐũrmektedir. Kaplamalar arasında oluşan  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ũniform Őzellini ve sũrekliliđinin bazı zaman

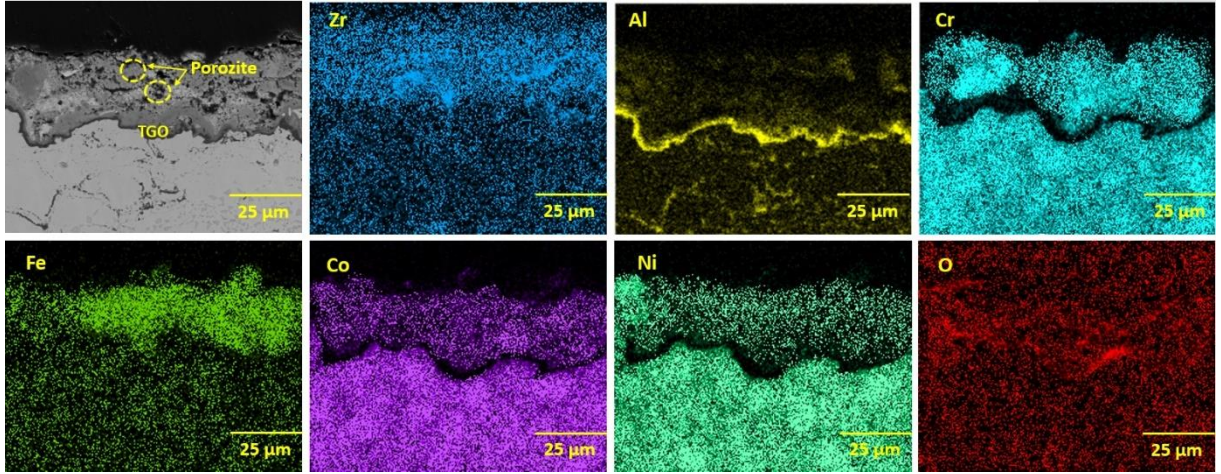
sürelerinde kaybetmiştir. Açık gri renkli alanlar  $\gamma$ -fazının oluşumuna yardımcı olan karışık oksit yapıları ve koyu gri alanlar çoğunlukla TGO oluşumuna neden olan  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bileşikleridir.



Şekil 4.14: MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC numunelerine ait 1000°C’de sıcaklıkta farklı sürelerdeki oksidasyon testi sonrası XRD analizi

Oksidasyon süresine bağlı olarak oksidasyon hızı arttıkça farklı oksitlenme sürelerinde farklı karışık oksitler ve metal elementler arasında karışık oksitler meydana gelmiştir. Aynı zamanda TGO tabakasını besleyen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tüm oksidasyon sürelerinde olduğu gözlemlenmiştir. Artan sıcaklıklarda kübik fazda bulunan çoğu oksit özellikle  $\text{Al}_2\text{O}_3$  monoklinik bir faza geçmiştir ve 100 saat oksidasyon sırasında oluşumu hızlı bir biçimde artmıştır. Farklı kimyasal bileşime sahip birden fazla spinel faz oluşumu meydana gelmiştir. Spinel fazların sahip oldukları yüksek Gibbs serbest enerjisinden dolayı 1000°C oksidasyon sırasında hızlı bir biçimde oksit forma geçerek literatürde genellikle bahsedilen geçici oksitlenmeye maruz kalmışlardır (Cui, 2023).Ancak oksidasyon sıcaklığı arttıkça oluşan

spinel fazlar üst yüzeyden yoğunluğunun az olduğu altlık malzemeye doğru difüze olarak XRD analizinde pik vermeyecektir. TGO tabakasının çoğunluğu SEM görüntülerinde görülen  $Al_2O_3$  içerikli olup az miktarda diğer karışık oksitlerden oluşmaktadır. XRD testlerinin gerçekleştirilmesinin amacı, oksidasyon süresine ve hızına bağlı olarak oluşan TGO yapısının fazlarını belirlemek ve oksidasyon sonrası oluşan farklı kristal yapıdaki bileşiklerin kaplama yapısı üzerindeki etkisinin tespit edilmesi için yapılmaktadır. İzotermal oksidasyon sürelerinde,  $1000^\circ C$ 'de Fe ve Cr bazlı oksitler ve spineller ( $NiCr_2O_4$ ,  $CoCr_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$  ile  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  oksitler gibi,  $CoFe_2O_4$  spineller) oluşur(Ghadami,2022). Şekil 4.14'te MA + APS tekniğiyle üretilen  $AlCoCrFeNiZr$  YEA içerikli TBC sistemine ait  $1000^\circ C$  sıcaklıkta 100 saat oksidasyon sonrasına ait elementel haritalama analizi verilmiştir.



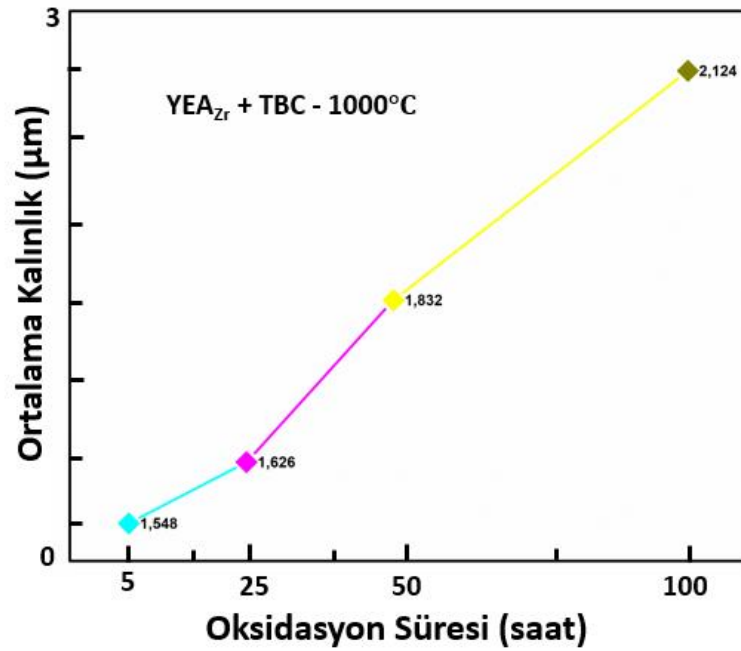
Şekil 4.15: MA + APS tekniğiyle üretilen  $AlCoCrFeNiZr$  YEA içerikli TBC numunelerine ait  $1000^\circ C$ 'de sıcaklıkta 100 saat oksidasyon sonrası elementel haritalama analizi

Elementel haritalama analizinden görüldüğü gibi Zr katkılı YEA içerikli üst kaplama ile  $CoNiCrAlY$  içerikli bağ kaplama arasında çoğunlukla  $Al_2O_3$  barındıran TGO yapısı, aynı zamanda ara yüzey ve bağ kaplamaya kadar difüze olmuş (Ni, Co, Fe, Cr gibi) karışık oksitlerin meydana geldiği görülmektedir. Bunun yanında katkı yapılan Zr ile O elementinin örtüştüğü görülmekte olup XRD analizinde de görülen  $ZrO_2$  bileşiğinin oluştuğu net bir şekilde anlaşılmaktadır. Tablo 4.2'de ise Zr katkılı YEA içerikli TBC sisteminin  $1000^\circ C$ 'de farklı oksidasyon sürelerindeki TGO kalınlık ölçüm tablosu gösterilmiştir. Şekil 4.16'te Zr katkılı YEA TBC sisteminin  $1000^\circ C$  oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık grafiği gösterilmiştir.



Tablo 4.2: Zr-Katkılı YEA TBC sisteminin 1000°C oksidasyon sonrası TGO kalınlık ölçüm tablosu

Oksidasyon Süresi(Saat)	TGO Kalınlık Ölçümleri( $\mu\text{m}$ )										Ortalama Kalınlık( $\mu\text{m}$ )
5	1,108	1,208	0,936	1,401	1,243	1,754	1,556	1,421	1,305	1,681	1,548
	1,428	0,979	1,630	1,575	1,427	1,220	1,580	1,127	1,329	1,260	
25	1,487	1,476	1,270	1,461	1,548	0,928	1,235	1,496	1,378	1,530	1,626
	1,252	1,329	1,502	1,249	1,329	1,485	1,620	1,476	1,596	1,534	
50	1,580	1,993	1,629	1,517	1,661	1,959	1,419	1,597	1,470	1,535	1,832
	1,522	1,564	1,636	1,537	1,690	1,595	1,527	1,920	1,505	1,998	
100	1,959	1,991	1,919	1,775	1,962	2,077	1,925	1,969	1,840	1,683	2,124
	1,790	1,674	1,783	1,695	1,921	1,912	1,697	1,698	1,879	2,965	



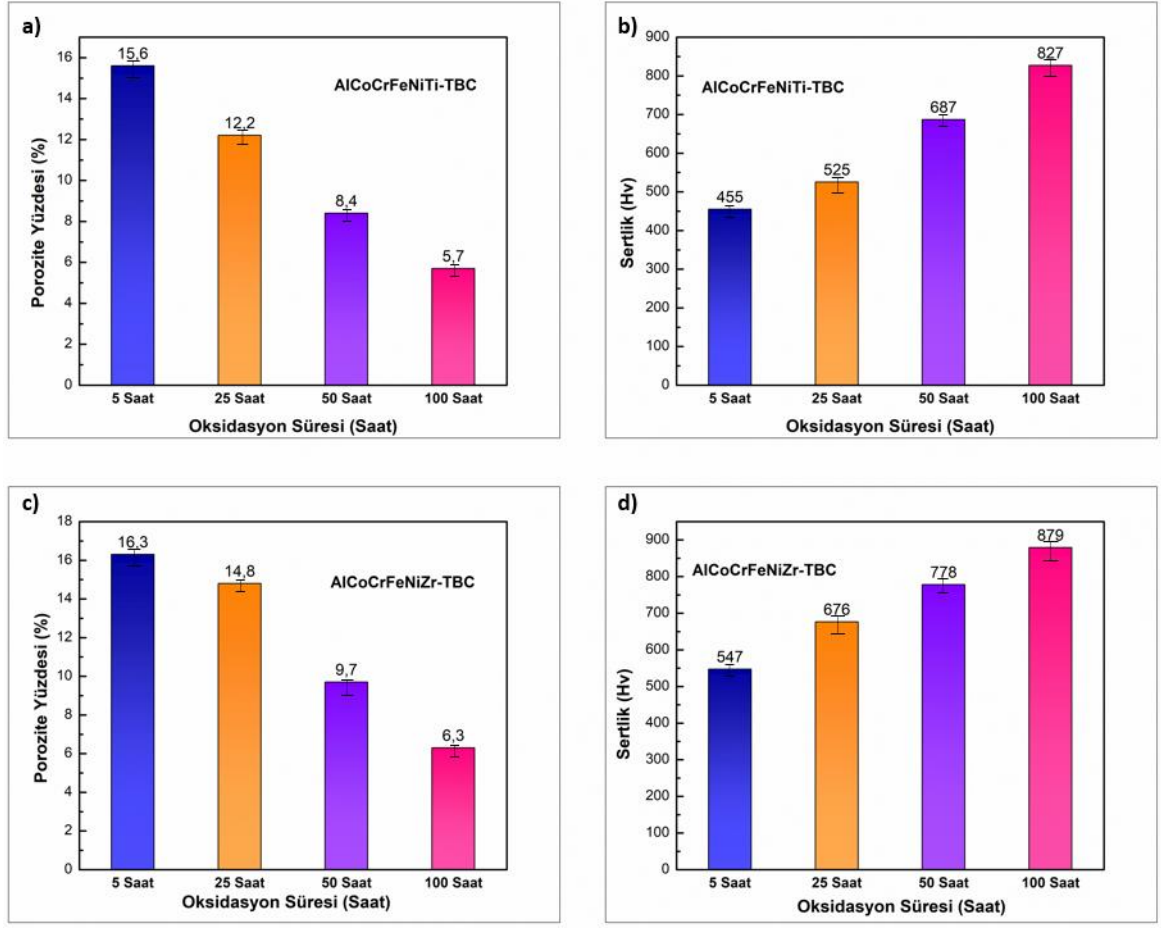
Şekil 4.16: Zr katkılı YEA TBC sisteminin 1000°C oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık grafiği

Şekil 4.17’de 1000°C oksidasyon sonrası YEA içerikli TBC sistemlerine ait sertlik ve porozite değerleri gösterilmiştir. Sertlik ölçümlerinde Vickers kullanılarak 200 g yük altında

ve 15 sn süreyle kaplamanın olduğu 5 farklı bölgeden ölçümlerin aritmetik ortalaması alınarak hesaplama işlemi yapılmıştır. Oksidasyonun süresi ve yüksek sıcaklıklardaki sinterleşme etkisinden dolayı yapı içerisinde bulunan poroziteler sinterleşerek bir birleşme özelliği sergiler ve oksidasyon süresi arttıkça porozite oranının azalmasına yol açmaktadır. Aynı şekilde kaplama içerisinde ne kadar çok porozite olursa kaplamanın sertlik değeri o kadar çok azalmaktadır. Bu bağlamda oksidasyon süresine bağlı olarak YEA içerikli TBC kaplamaların porozite değerleri azaldıkça sertlik değerleri artış göstermiştir. Tablo 4.3'te 1000°C'de yapılan izotermal oksidasyon testleri sonrasında YEA içerikli kaplamalara ait sertlik ve porozite değerleri sapmalarıyla birlikte gösterilmiştir.

Tablo 4.3: 1000°C'de oksidasyon sonrası YEA içerikli TBC kaplamalara ait sapmalarıyla birlikte sertlik ve porozite değerleri

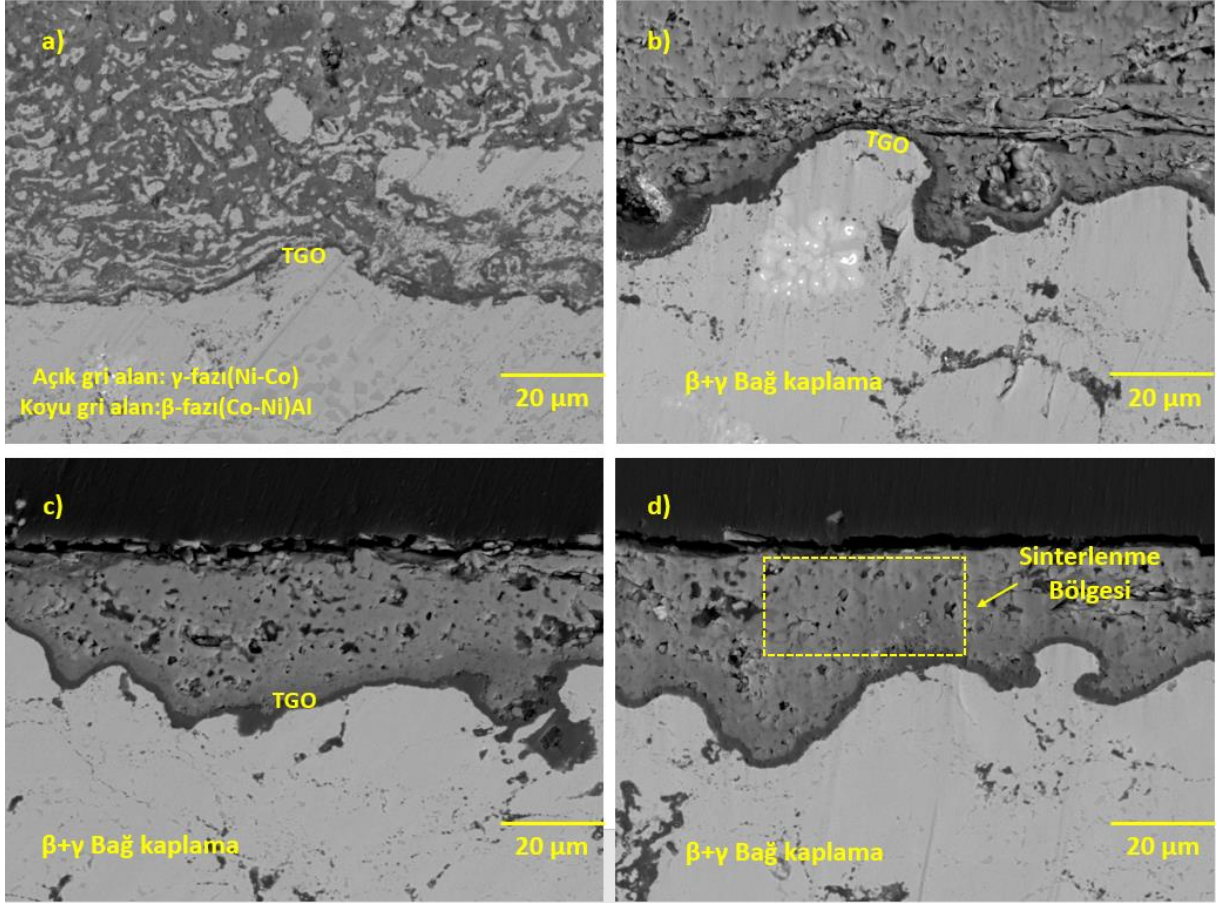
<b>AlCoCrFeNiTi-TBC</b>	<b>Sertlik (Hv)</b>	<b>Porozite Yüzdesi(%)</b>
1000 °C-5 Saat Oksidasyon	455 ± 20	15,6 ± 0,5
1000 °C-25 Saat Oksidasyon	525 ± 15	12,2 ± 0,3
1000 °C-50 Saat Oksidasyon	687 ± 20	8,4 ± 0,5
1000 °C-100 Saat Oksidasyon	827 ± 15	5,7 ± 0,3
<b>AlCoCrFeNiZr-TBC</b>	<b>Sertlik (Hv)</b>	<b>Porozite Yüzdesi(%)</b>
1000 °C-5 Saat Oksidasyon	547 ± 25	16,3 ± 0,6
1000 °C-25 Saat Oksidasyon	676 ± 30	14,8 ± 0,5
1000 °C-50 Saat Oksidasyon	778 ± 25	9,7 ± 0,6
1000 °C-100 Saat Oksidasyon	879 ± 30	6,3 ± 0,5



Şekil 4.17: 1000°C oksidasyon sonrası TBC kaplamalarına ait sertlik ve porozite değerleri; (a, b) AlCoCrFeNiTi-TBC sistemi, (c, d) AlCoCrFeNiZr-TBC sistemi

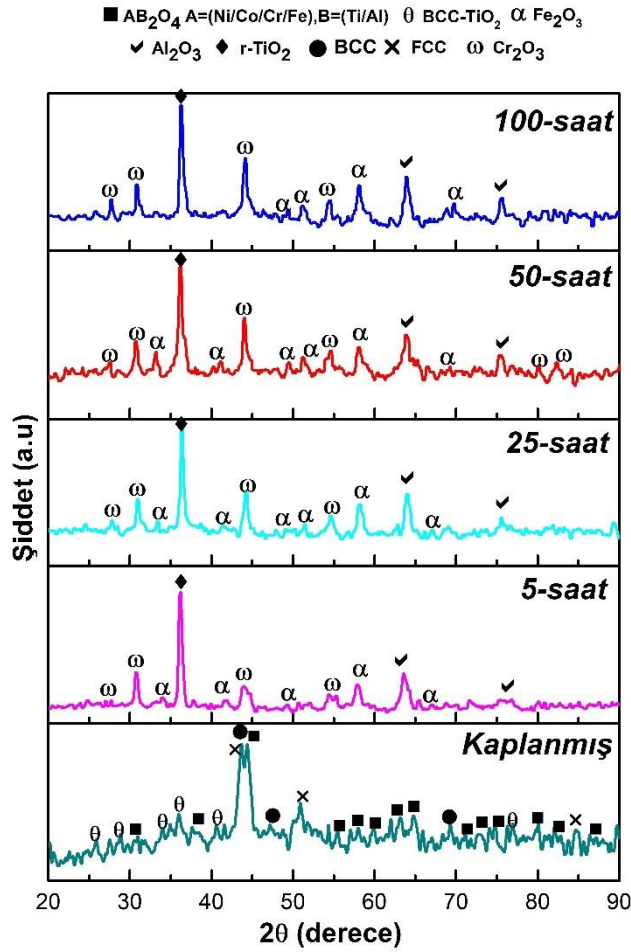
#### 4.3.2 MA + APS Tekniğiyle Üretilen YEA İçerikli TBC Sistemlerinin 1100°C’de İzotermal Oksidasyon Davranışları

Ti katkılı APS tekniğiyle üretilen YEA içerikli TBC sisteminin 1100°C’de 5,25,50 ve 100 saatlik izotermal oksidasyon sürelerinde alınmış SEM görüntüleri Şekil 4.18’de gösterilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde oksidasyon süresi arttıkça yapı içerisinde porozite oranı azalmış ve sinterleşme bölgesinin oluşumu gösterilmiştir. Ayrıca üst kaplama ile bağ kaplama arasında koyu siyah renkte  $\beta$  fazı olarak literatürde bilinen (Co-Ni)Al alaşımlarının oksitli formları oluşmuştur (Tanaka, 2004). Çeşitli karışık oksit oluşumları ve TGO tabakasının kalınlığında artış gözlemlenmektedir. Daha önceki 1000°C’lik oksidasyon işlemine kıyasla TGO tabakasının oluşum hızı ve kalınlığı artmıştır. Bu durum ise sıcaklığın artışının TGO tabakası ve sinterleşme oluşum hızının da doğru orantılı olarak artacağını göstermektedir (Wu, 2024).



Şekil 4.18: MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC numunelerine ait 1100°C’de sıcaklıkta oksidasyon sonrası SEM görüntüleri; (a) 5 saat, (b) 25 saat, (c) 50 saat, (d) 100 saat

5 saatlik oksidasyona uğramış SEM görüntüsünde karışık oksitler yapı içerisinde esnek bir biçimde dağılmıştır ancak süre arttıktan sonra karışık oksitler bir araya gelerek sinterleşmeden dolayı sert bir oksit tabanlı bariyer oluşturmuştur. Şekil 4.19’da Ti-katkılı APS tekniğiyle üretilen YEA içerikli TBC sistemine ait 1100°C’de sıcaklıkta oksidasyon sonrası XRD analizi verilmiştir. Şekil 4.20’de ise hacim merkezli kafes (BCC) yapısından rombohedral kafes yapısına dönüşümün şematik görünümü verilmiştir.

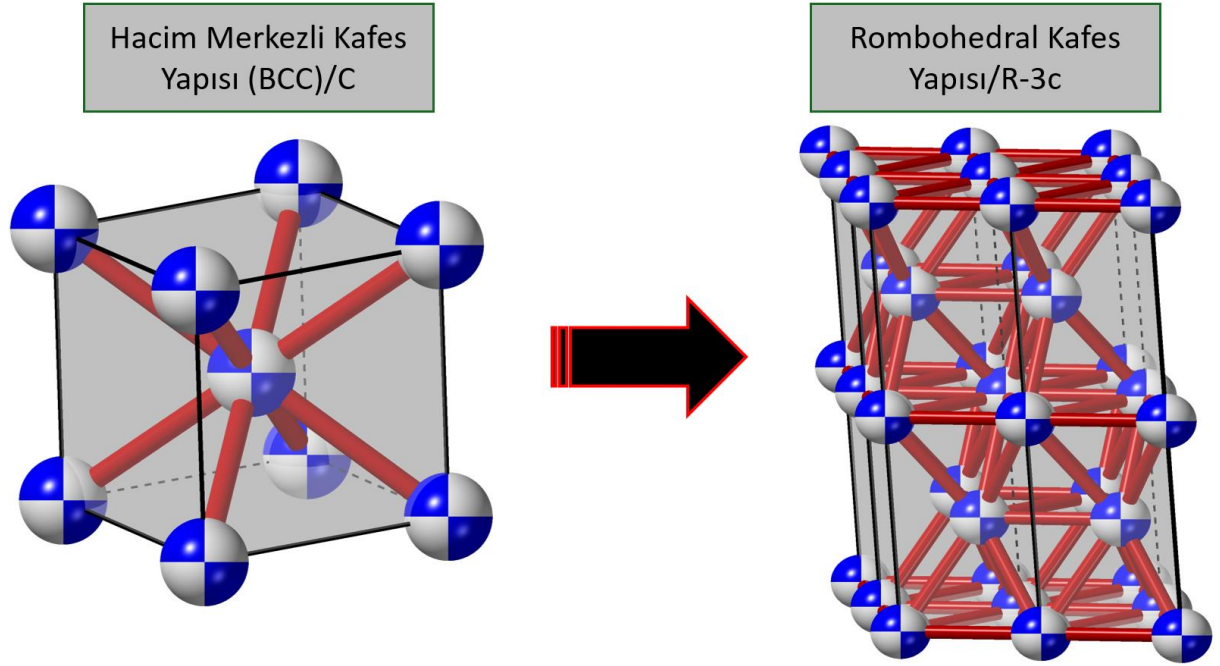


Şekil 4.19: MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC numunelerine ait 1100°C’de sıcaklıkta farklı sürelerdeki oksidasyon testi sonrası XRD analizi

XRD analizi incelendiğinde, öncelikle Cantor alaşımı olarak bilinen AlCoCrFeNi alaşımına Ti elementinin katkısı yapılmıştır. 1000 °C’de yapılan izotermal oksidasyon testleri sonrasında Ti katkılı YEA içerikli TBC numunesi BCC kafes yapısına sahip TiO<sub>2</sub> ve çeşitli spinel fazların oluşumları gözlemlenmiştir (Şekil 4.10). Ancak sıcaklığın 1100°C’ye çıkmasıyla birlikte BCC→Rombohedral (c → R-3m) kristal kafes dönüşümü gerçekleşmiştir (Bincy, 2024). Bağ kaplamaya doğru difüze olan TiO<sub>2</sub> bileşiği 1100°C ve üzeri sıcaklıklarda β-TiO<sub>2</sub> olarak literatürde adlandırılan formdadır ve bu form rombohedral kafes yapısına sahiptir (Borisov, 2016). Sıcaklığın artmasıyla 1000°C oluşan spinel fazlar yüksek serbest enerjilerinden dolayı XRD analizinde görülmemektedir. Çünkü geçici oksidasyona uğramış veya alaşımda bulunan diğer elementler ile intermetalik bir bileşik oluşumu meydana getirmiş olabilirler (Wo, 2024). Meydana gelebilecek intermetalik oluşumları oluşturan bileşikler altlık malzemeye doğru difüze olduğundan yüzeyde görülmemiştir. Ancak Şekil



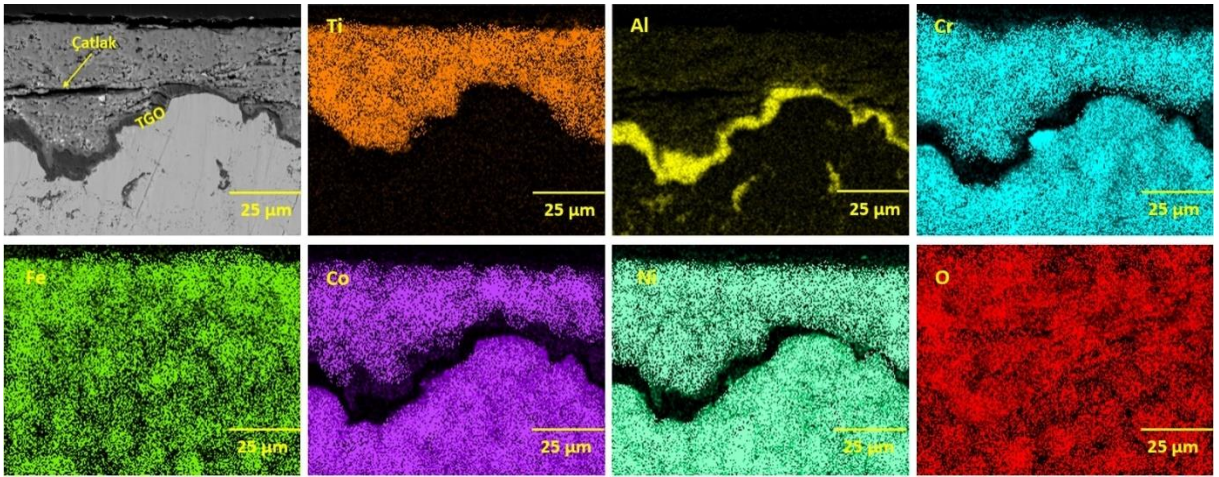
4.21’de yapılan elementel haritalama analizi incelendiğinde eşleşen örüntülere bakılarak meydana gelebilecek bileşikler hakkında yorum yapılabilir.



Şekil 4.20: BCC (HMK) kafes yapısından rombohedral kafes yapısına dönüşümün şematik görünümü

Bu form oldukça sert bir yapıya sahip ve yüksek sıcaklıklarda kararlı bir şekilde kalmakta ve bu durum daha düzenli halde bulunan BCC yapının bozularak atomların daha sınırlı düzlemlerde hareket ettiği bir kafes yapısına dönüşmesiyle ortaya çıkan bir kristal kafestir (Bernhardt, 2024). Böylece bir YEA alaşımı oluşturmak için gereken dört durumdan biri olan kafes distorsiyon (bozulması) etkisi meydana gelmiştir (Schweidler, 2024). Rombohedral yapısının oluşması için yüksek sıcaklık ve basınç gerekmektedir. Rombohedral yapı tıpkı hekzagonal sıkı paket yapısına benzemekte olup atomların düzlem ve açıların durumu Şekil 4.20’de şematik olarak gösterilmiştir. Bu yapının oluşmasına neden olan yüksek sıcaklık ve basıncın yanında Ti elementin sahip olduğu büyük atom çapı da neden olmaktadır (Xi, 2024). Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine kıyasla Ti katkılı TBC sistemindeki kafes dönüşümünde atomlar daha yakın bir biçimde paketlenmiş için hacimde küçülme ve büzülme oluşumu meydana gelmiştir. Bundan dolayı  $C \rightarrow R-3c$  dönüşümü TBC sisteminde distorsiyon etkisine sebep olarak kaplamanın yoğunluk, mukavemet, sertlik ve kırılma mukavemeti gibi bazı mekanik özellikleri arttırdığı düşünülmektedir (Lu, 2009).

Buradaki C ve R Ti elementinin farklı sıcaklıklardaki bulunduğu grup numarasını göstermektedir. Bununla birlikte XRD grafiğinde  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  ve  $Fe_2O_3$  oluşumu gözlemlenmiştir. Bu oluşumlardan  $Fe_2O_3$  oluşumu beklenen bir durumdur. Çünkü YEA alaşımını hazırlarken alaşıma kütlece en fazla katılan element olmasının yanında geçiş metalleri arasındaki ortak alaşım elementidir. Oluşan  $Fe_2O_3$  (Hematit) YEA alaşımını meydana getiren diğer tüm elementlerin özelliklerini bünyesinde barındırmaktadır. Bu nedenle üretilen Ti katkılı TBC sisteminde Ti bağ kaplamaya doğru difüze olmuştur ayrıca XRD cihazının çalışma prensibine göre numunenin üst yüzeyine bakılmasından kaynaklı çıkan pikler  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$  pikleridir.  $Al_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$  bileşiklerinin oluşması ise TGO tabakası besleyen bileşikler olmasıdır. Oluşan bu bileşikler farklı oksidasyon sürelerinde TGO oluşumun gerçekleştiğini kanıtlamaktadır (Meng, 2024). Şekil 4.21’de MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC sistemine ait 1100°C sıcaklıkta 100 saat oksidasyon sonrasına ait elementel haritalama analizi verilmiştir.



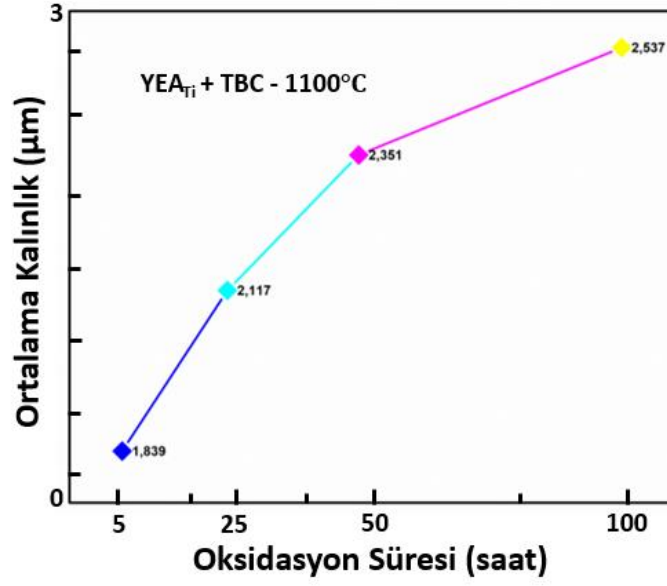
Şekil 4.21: MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC sistemine ait 1100°C sıcaklıkta 100 saat oksidasyon sonrasına ait elementel haritalama analizi

100 saatlik oksidasyon sonrası verilen elementel haritalama analizinde XRD analizinin desteklediği karışık oksitler olan  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$  oluşumu gözlemlenmiştir. Ayrıca Fe ve O elementi numune kesiti boyunca bağ kaplamaya kadar difüze olmuştur. İkinci olarak MA + APS tekniğiyle üretilen Zr katkılı YEA içerikli TBC sisteminin 1100°C’de 5,25,50 ve 100 saatlik izotermal oksidasyon sürelerinde alınmış SEM görüntüleri Şekil 4.23’te gösterilmiştir. Farklı oksidasyon sürelerinde porozite ve karışık oksitler meydana gelmiştir. Sıcaklık ve süre arttıkça sinterleşmenin hızı da artmıştır. Bununla birlikte koyu

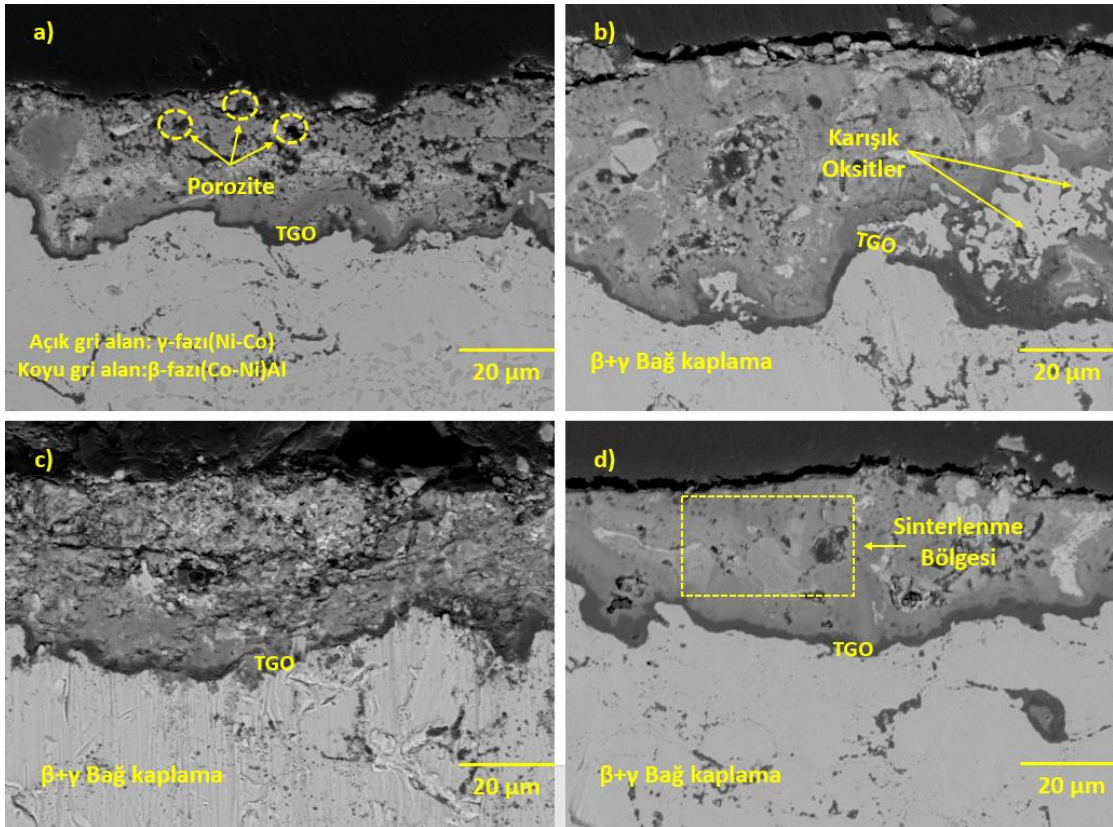
bölgelerde Al ve oksit formları açık olan bölgelerde Co ve Ni elementlerinin oksitli bileşik formları oluşturmuştur. Oksidasyondan kaynaklı TGO formu numunenin kesiti boyunca oluşmuştur. Tablo 4.4'te ise Ti katkılı YEA içerikli TBC sisteminin 1100°C'de farklı oksidasyon sürelerindeki TGO kalınlık ölçüm tablosu gösterilmiştir. Şekil 4.22'te Ti katkılı YEA TBC sisteminin 1100°C oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık grafiği gösterilmiştir.

Tablo 4.4: Ti-Katkılı YEA TBC sisteminin 1100°C oksidasyon sonrası TGO kalınlık ölçüm tablosu

Oksidasyon Süresi(Saat)	TGO Kalınlık Ölçümleri( $\mu\text{m}$ )										Ortalama Kalınlık( $\mu\text{m}$ )
<b>5</b>	1,265	1,501	1,156	1,546	1,120	1,701	1,633	1,391	1,292	1,670	1,839
	1,457	1,998	1,210	1,402	1,908	1,989	1,970	1,272	1,540	1,969	
<b>25</b>	1,468	1,935	1,505	1,963	1,699	1,539	1,572	1,484	1,549	1,447	2,117
	1,934	1,706	1,629	1,925	1,920	1,625	1,921	1,581	1,633	1,999	
<b>50</b>	1,927	1,983	1,939	2,555	1,969	2,298	1,935	1,940	1,915	2,208	2,351
	2,185	1,935	2,498	1,922	1,944	1,908	2,521	1,934	1,961	2,402	
<b>100</b>	2,659	2,719	2,309	2,268	2,344	2,196	2,302	2,031	2,327	2,522	2,537
	1,968	1,954	1,971	1,895	1,888	1,923	2,402	2,507	2,710	2,552	



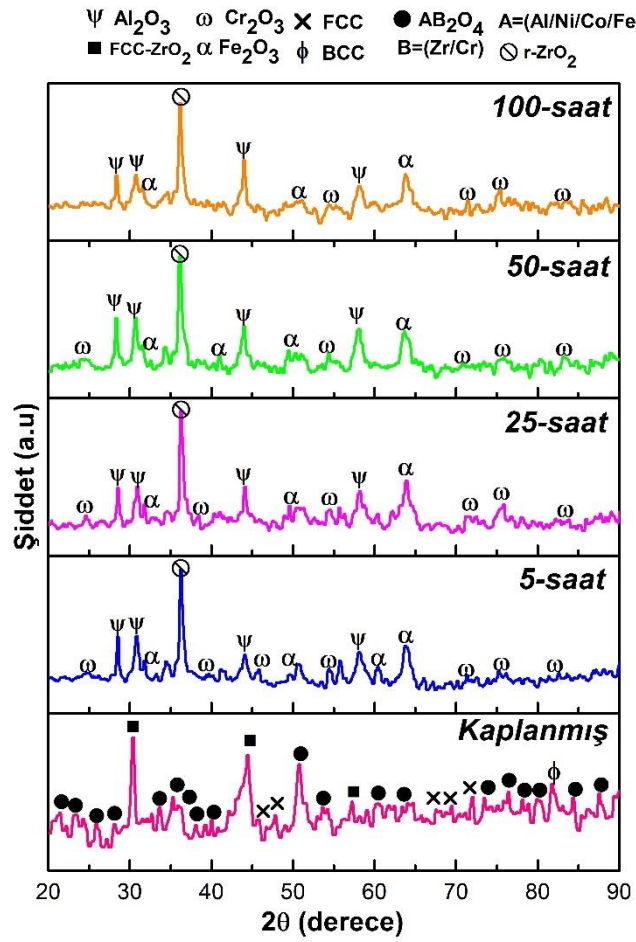
Şekil 4.22: Ti katkılı YEA TBC sisteminin 1100°C’deki TGO tabakası kalınlık grafiği



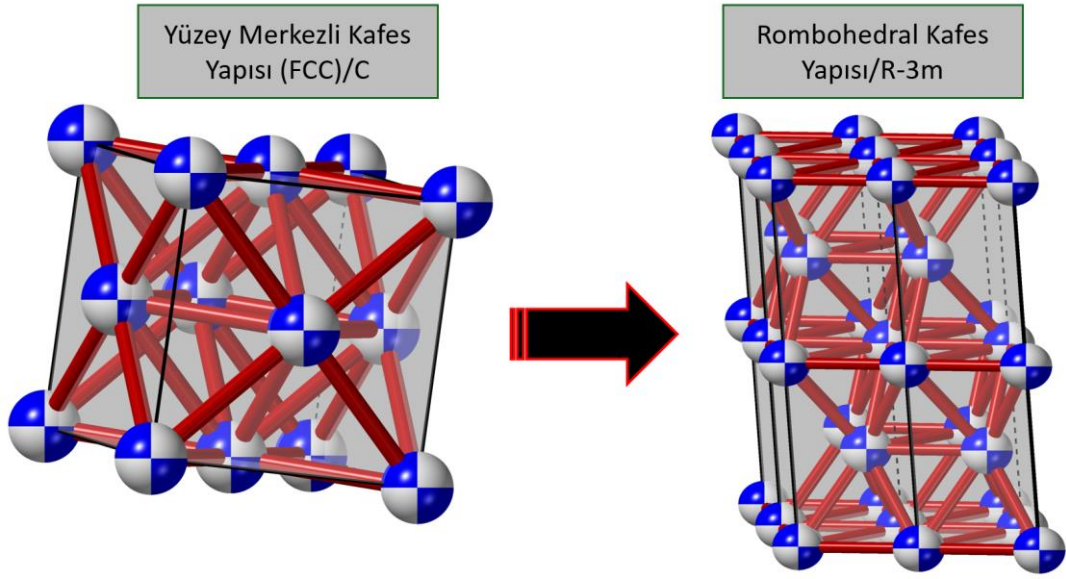
Şekil 4.23: MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC numunelerine ait 1100°C’de sıcaklıkta oksidasyon sonrası SEM görüntüleri; (a) 5 saat, (b) 25 saat, (c) 50 saat, (d) 100 saat



Alüminyum elementi haricinde bulunan açık gri bölgelerde karışık oksitler bulunmaktadır. Bu bölgelerde  $Al_2O_3$  tabakasının homojen özelliğini kaybettiği ve YEA içerikli bileşimde bulunan diğer oksitlerin oluşumlarının (Co, Ni), ( $NiCr_2O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ , NiO vb.) baskın özellikte yer aldığı görülmektedir. Aynı zamanda bağ kaplamayı oluşturan CoNiCrAlY ile üst kaplamayı oluşturan AlCoCrFeNiZr ara yüzeyinde çatlakların ilerlediği, süreksiz açıklıklar mevcuttur. Şekil 4.24'te Zr-katkılı APS tekniğiyle üretilen YEA içerikli TBC sistemine ait  $1100^\circ C$ 'de sıcaklıkta oksidasyon sonrası XRD analizi verilmiştir. Şekil 4.25'te ise FCC (YMK) kafes yapısından Rombohedral kafes yapısına dönüşümün şematik görünümü verilmiştir.



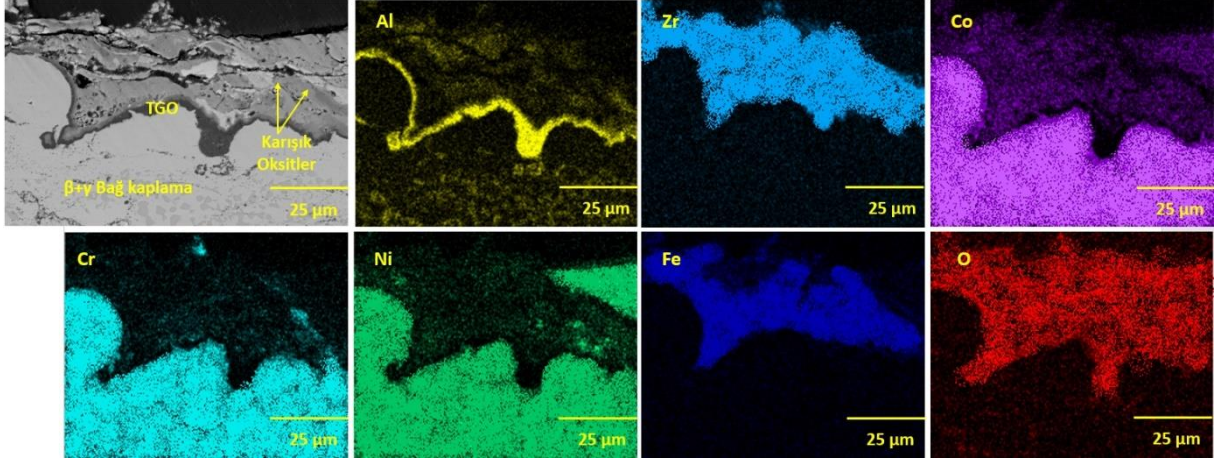
Şekil 4.24: MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC numunelerine ait  $1100^\circ C$ 'de sıcaklıkta farklı sürelerdeki oksidasyon testi sonrası XRD analizi



Şekil 4.25: FCC (YMK) kübik kafes yapısından rombohedral kafes yapısına dönüşümün şematik görünümü

Şekil 4.25 incelendiğinde FCC → rombohedral ( $c \rightarrow R-3m$ ) kristal kafes yapısının dönüşümü gerçekleşmiştir. Ancak katkı yapılan Zr elementinin bileşik formu olan  $ZrO_2$  bileşiğinin kalıcı olan bir rombohedral yapısına sahip bir formu bulunmamaktadır (Adetona, 2024). Bu gerçekleşen kristal kafes değişimi yüksek sıcaklık ve basınçta geçici olarak meydana gelmiştir (Liu, 2024). Bu kristal yapı zirkonyum dioksit atomlarının geçici olarak düzenli bir şekilde dizildiği ve belirli bir simetri eksenini etrafında düzenlendiği bir yapıyı ifade etmektedir. Ayrıca rombohedral yapı tetragonal yapıdan daha yüksek bir termal genişlemeye sahiptir (Ali, 2024). Bu nedenle  $1000^\circ\text{C}$ - $1100^\circ\text{C}$  aralıktaki sıcaklıklarda termal genişmeden dolayı geçici olarak rombohedral yapıya ancak  $1200^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $ZrO_2$  monoklinik faz yapısına dönüşüm gerçekleşmiştir (Gutierrez, 2024; Danchuk, 2024). Bu dönüşüm sonucunda kaplamanın hacminin artmasına neden olmuştur. Ayrıca TGO yapısını Ellingham diyagramına göre oksijen afinitesi yüksek olan Al ve Cr elementleri  $Al_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$  bileşik formuna geçerek oksidasyona karşı oksit bariyeri meydana getirmişlerdir.  $Fe_2O_3$  bileşiğinin oluşumu ise, geçiş metalleri içeren YEA içerikli bir toz hazırlanırken ortak element olan Fe ekonomik ve doğada çok bulunmasından dolayı kullanılmaktadır. MA sonrası YEA içerikli toz elde edildiğinde bütün alaşımdaki elementlerin özellikleri Fe elementine geçer ve oksidasyon sonrası XRD analizinde Al'dan sonra en yüksek pik olarak görülmektedir. XRD grafiğinde  $Fe_2O_3$  oluşması bir YEA içerikli toz üretilebildiğini göstermektedir. Şekil 4.26'te

MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC sistemine ait 1100°C sıcaklıkta 100 saat oksidasyon sonrasına ait elementel haritalama analizi verilmiştir.

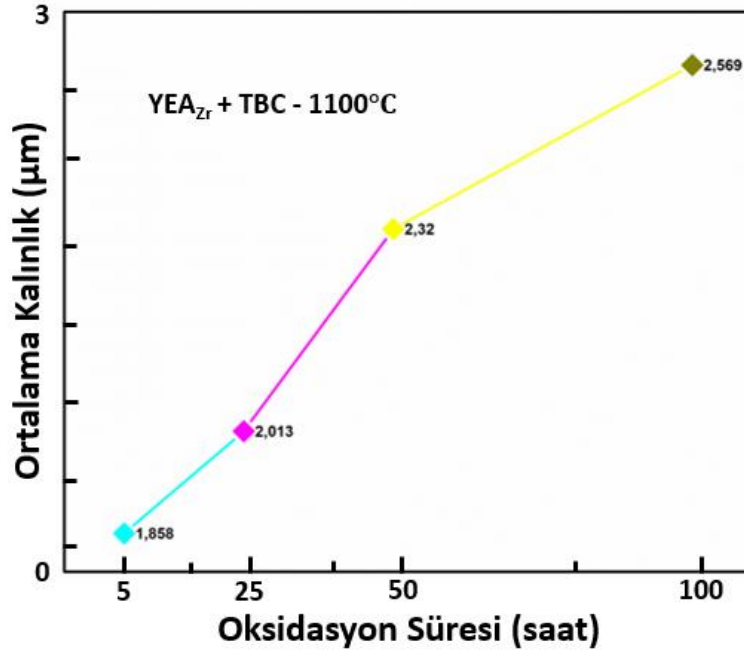


şekil 4.26: MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC sistemine ait 1100°C sıcaklıkta 100 saat oksidasyon sonrasına ait elementel haritalama analizi

100 saatlik izotermal oksidasyon sonrası analizi yapılan elementel haritalama analizi incelendiğinde st kaplamada buluna Zr elementinin rnts O elementiyle örtüşmektedir. Bunun sonucunda bir ZrO<sub>2</sub> bileşiği oluşmaktadır. Ancak bu bileşik bağ kaplamaya doğru difüze olmuştur ve bu yüzden XRD analizinde pik vermemiştir. Diğer yandan Fe elementi de benzer şekilde yüksek sıcaklıklarda oksidasyon sonrası st kaplamaya doğru difüze olmuştur ve XRD analizinde pik vermiştir. Bu durumu destekler nitelikte XRD cihazının çalışma prensibi olan sadece yüzeyden veri alabilir olması gösterilebilir. Bağ kaplamada ise Ni-Co rntleri örtüşmektedir bağ kaplama içerisinde intermetalik bileşiklerin oluşma ihtimali olabilir. Numunenin kesiti boyunca ise çoğunlukla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve daha sonra Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiğini içeren bir kendiliğinden oluşan oksit tabakası TGO oluşumu gerçekleşmiştir. Tablo 4.5'te ise Zr katkılı YEA içerikli TBC sisteminin 1100°C'de farklı oksidasyon sürelerindeki TGO kalınlık ölçüm tablosu gösterilmiştir. şekil 4.27'te Zr katkılı YEA TBC sisteminin 1100°C oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık grafiği gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Zr-Katkılı YEA TBC sisteminin 1100°C oksidasyon sonrası TGO kalınlık ölçüm tablosu

Oksidasyon Süresi(Saat)	TGO Kalınlık Ölçümleri( $\mu\text{m}$ )										Ortalama Kalınlık( $\mu\text{m}$ )
5	1,475	1,954	1,912	1,913	1,188	1,968	1,602	1,863	1,974	1,397	1,858
	1,867	1,981	1,887	1,520	1,645	1,983	1,938	1,638	1,967	1,675	
25	2,077	2,180	1,454	2,880	2,094	1,532	1,997	2,517	1,743	1,351	2,013
	2,400	2,686	1,094	1,341	2,266	2,010	2,180	2,657	1,880	1,945	
50	2,972	2,100	1,968	2,801	2,541	2,921	2,222	2,745	1,645	2,121	2,320
	1,995	2,114	2,321	2,785	2,641	2,116	1,963	2,452	2,311	2,674	
100	2,442	2,309	2,004	2,967	2,701	2,605	2,992	2,215	1,803	2,530	2,569
	2,526	2,344	1,961	2,215	2,987	2,009	2,987	2,921	2,999	2,875	



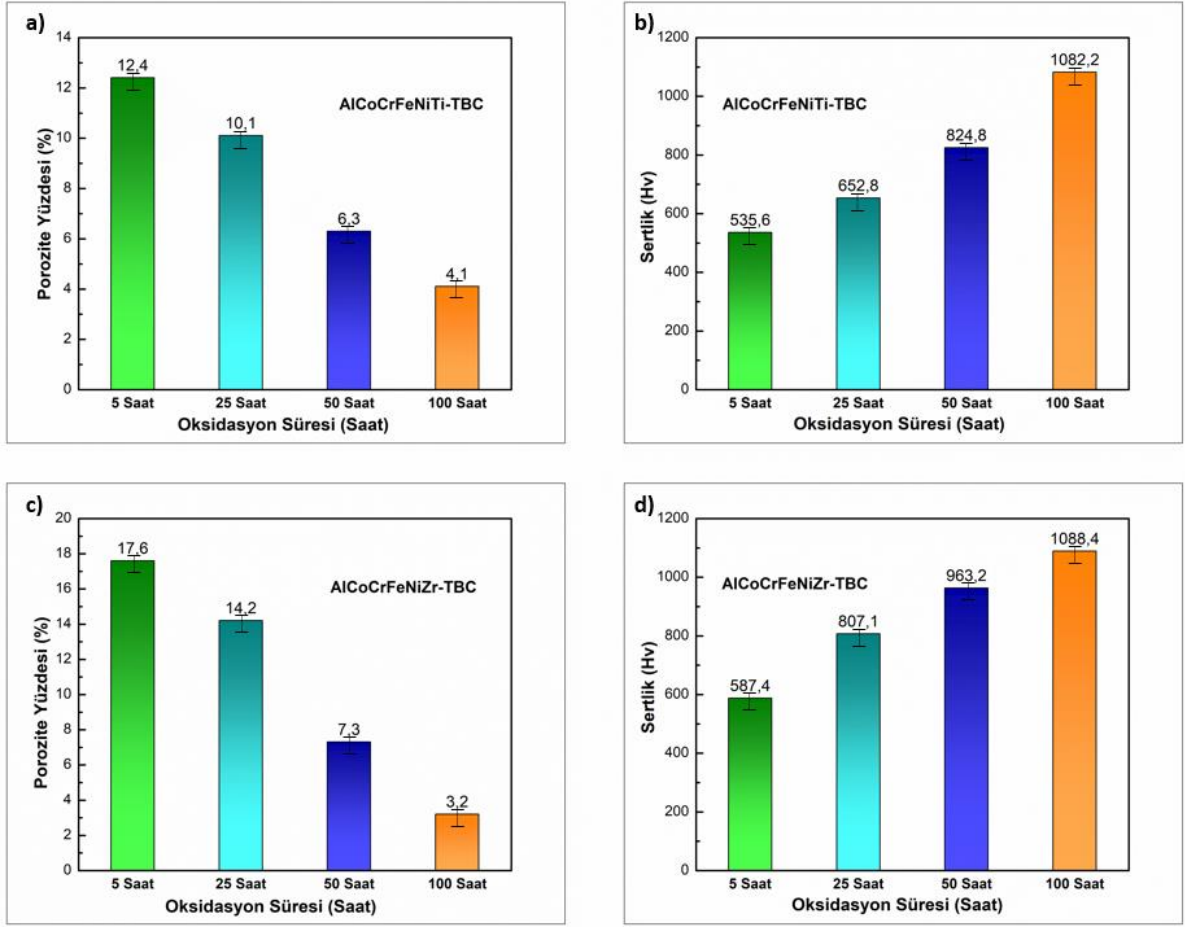
Şekil 4.27: Zr katkılı YEA TBC sisteminin 1100°C oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık grafiği



Tablo 4.6’te 1100°C’de yapılan izotermal oksidasyon testleri sonrasında YEA içerikli kaplamalara ait sertlik ve porozite değerleri sapmalarıyla birlikte gösterilmiştir. Şekil 4.28’de 1100°C oksidasyon sonrası YEA içerikli TBC sistemlerine ait sertlik ve porozite değerleri gösterilmiştir.

Tablo 4.6: 1100°C’de oksidasyon sonrası YEA içerikli TBC kaplamalara ait sapmalarıyla birlikte sertlik ve porozite değerleri

<b>AlCoCrFeNiTi-TBC</b>	<b>Sertlik (Hv)</b>	<b>Porozite Yüzdesi(%)</b>
1100 °C-5 Saat Oksidasyon	535,6 ± 20	12,4 ± 0,2
1100 °C-25 Saat Oksidasyon	652,8 ± 15	10,1 ± 0,4
1100 °C-50 Saat Oksidasyon	824,8 ± 20	6,3 ± 0,2
1100 °C-100 Saat Oksidasyon	1082,2 ± 15	4,1 ± 0,4
<b>AlCoCrFeNiZr-TBC</b>	<b>Sertlik (Hv)</b>	<b>Porozite Yüzdesi(%)</b>
1100 °C-5 Saat Oksidasyon	587,4 ± 25	17,6 ± 0,1
1100 °C-25 Saat Oksidasyon	807,1 ± 30	14,2 ± 0,3
1100 °C-50 Saat Oksidasyon	963,2 ± 25	7,3 ± 0,1
1100 °C-100 Saat Oksidasyon	1088,4 ± 30	3,2 ± 0,3

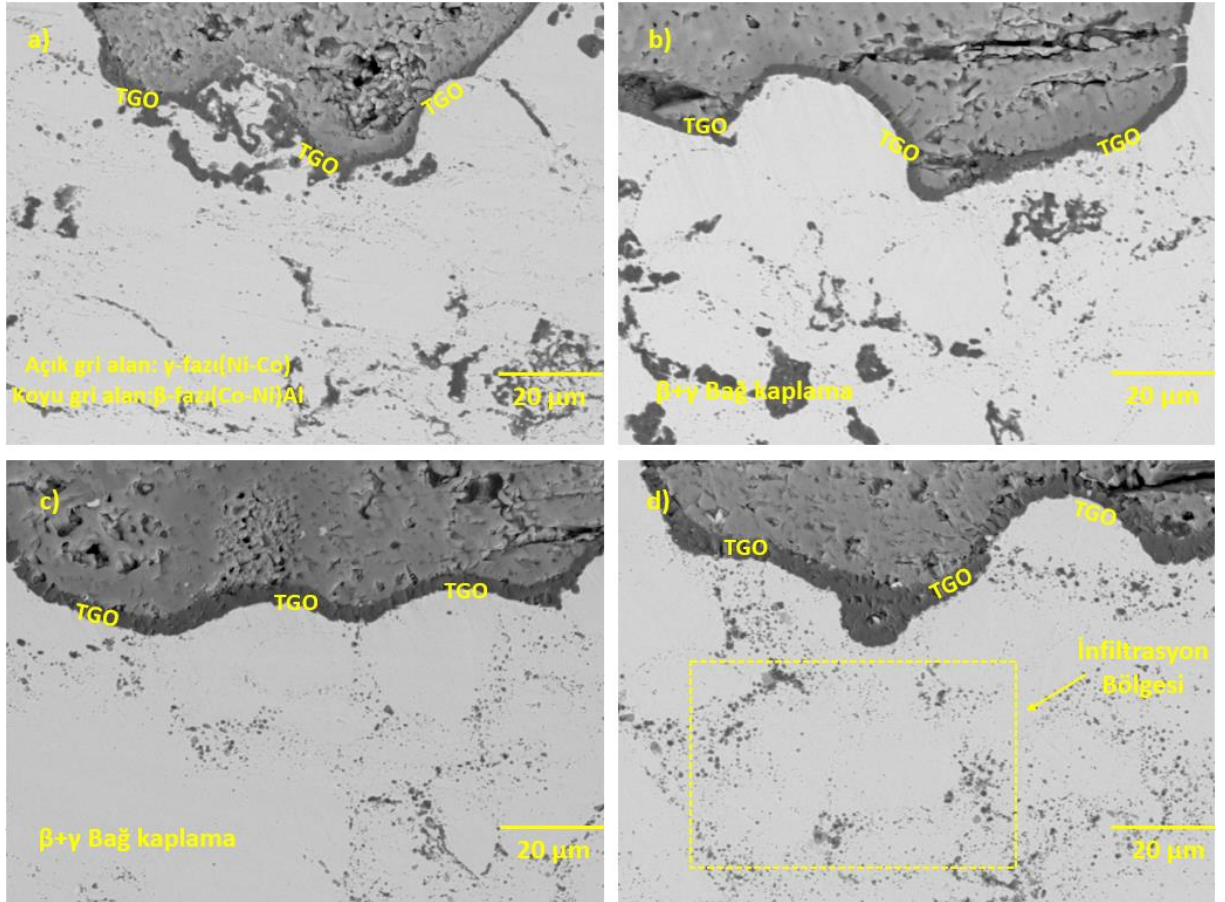


Şekil 4.28: 1100°C oksidasyon sonrası TBC kaplamalarına ait sertlik ve porozite değerleri; (a, b) AlCoCrFeNiTi-TBC sistemi, (c, d) AlCoCrFeNiZr-TBC sistemi

Şekil 4.28 incelendiğinde sinterleşme etkisinin 1000°C'deki izotermal oksidasyon testlerine kıyasla (Şekil 4.17) TBC kaplamalarının yüksek sıcaklığın etkisiyle daha yoğun bir yapıda olduğu ve yapılan mikro sertlik analiz değerlerinin literatür çalışmalarına göre ne denli yüksek olduğu görülmektedir. Sertlik değerlerinin yüksek çıkmasının nedeni, deney şartlarından sıcaklığın ve oksidasyon süresinin arttırılmasına bağlı olarak porozitenin düşmesidir (Somani, 2024).

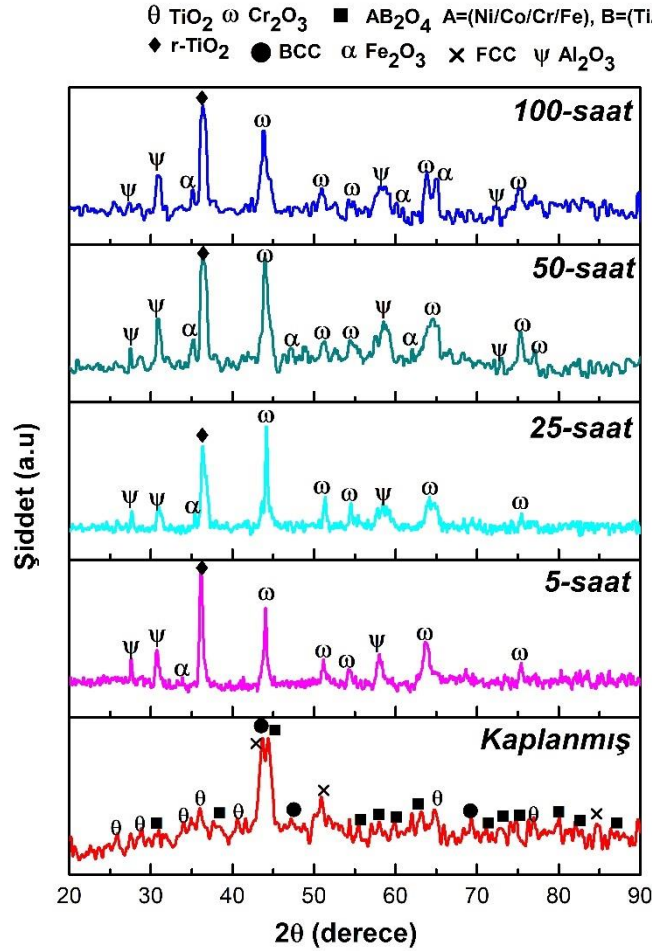
### 4.3.3 MA + APS Tekniğiyle Üretilen YEA İçerikli TBC Sistemlerinin 1200°C’de İzotermal Oksidasyon Davranışları

YEA içerikli üretilen TBC sistemlerinden Ti katkılı TBC sisteminin 1200°C’deki farklı oksidasyon sürelerinde izotermal oksidasyon davranışları Şekil 4.29’da gösterilmiştir. Ayrıca Cantor alaşımına sonradan eklenen Ti elementinin sıcaklığın etkisine bağlı olarak TiO<sub>2</sub> bileşimi oluşmuştur. Katkı yapılan Ti elementi oksitlenerek altlık malzeme olan Inconel 718 süper alaşım malzemesine kadar ulaşarak difüze olmuştur. Şekil 4.29’da (d) ile isimlendirilen 100 saatlik SEM oksidasyon görüntüsünde Ti elementinin altlık malzemeye doğru infiltre olduğu alan açıkça gösterilmiştir. Alaşımında bulunan Ni, Co, Fe, Cr gibi elementler ise Al ile TGO oluşumuna bir rezerv kaynağı olmuştur.



Şekil 4.29: MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC numunelerine ait 1200°C’de sıcaklıkta oksidasyon sonrası SEM görüntüleri; (a) 5 saat, (b) 25 saat, (c) 50 saat, (d) 100 saat

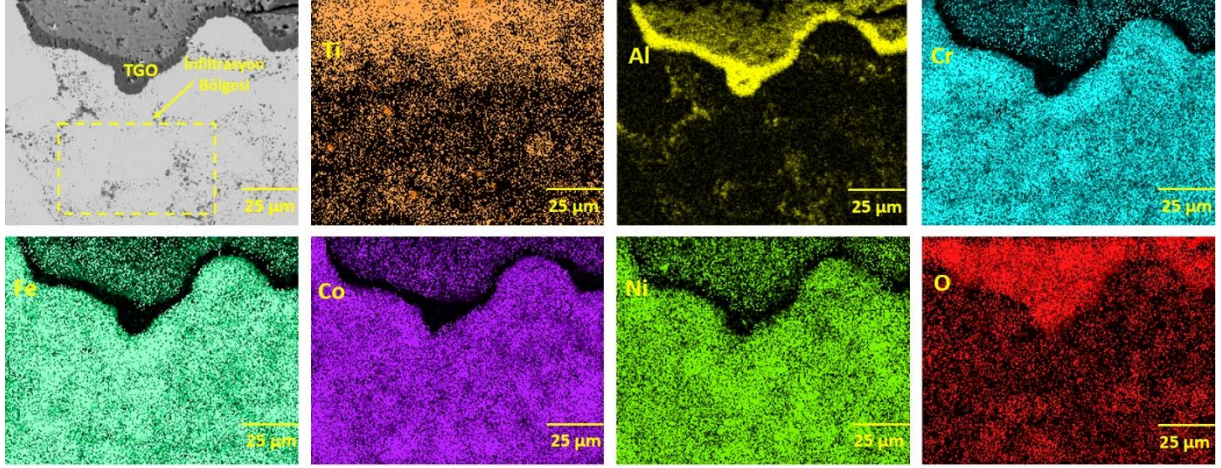
Şekil 4.30'da ise Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait kaplanmış ve 1200°C'de izotermal oksidasyon sonrası farklı oksidasyon sürelerine ait XRD analizi gösterilmiştir.



Şekil 4.30: MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC numunelerine ait 1200°C'de sıcaklıkta farklı sürelerdeki oksidasyon testi sonrası XRD analizi

XRD analizi incelendiğinde, 1100°C'deki BCC → Rombohedral kafes dönüşümü devam etmiştir. Bu dönüşüm sonucunda TBC yapısı tamamen rombohedral kristal kafes yapısına geçmiştir. Yine üst yüzeyde Fe, Cr ve Al elementlerin oksitli formları oluşmuştur. Kafes yapısının değişimi ve sıcaklığının atışıyla birlikte daha daha yüksek mekanik özellikler sağlayan ve atomların düzlemler üzerindeki dizilimlerinin düzenli ve sık olduğu bir kafes yapısı olan rombohedral yapı oluşumu devam etmiştir. Mekanik özelliklerden biri olan sertlik analizinde gösterildiği gibi YEA içerikli TBC sisteminin sertlik değerleri çok yüksek değerlere ulaşmıştır. Oksidasyon sırasında oluşması Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TBC sisteminin oksidasyona karşı direnmesine yardımcı olan bir olgu olduğu gözlemlenmiştir. Kafes yapısı

değişimi sonrası daha çok yalıtkan özellik ve malzemeyi oluşturan atomların hareketliliği kısıtlanarak daha yüksek mekanik özelliklere sahip kaplama sistemi oluşmuştur. Şekil 4.31’de 1200°C’de 100 saatlik oksidasyon sonrası Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait elementel haritalama analizi gösterilmiştir.



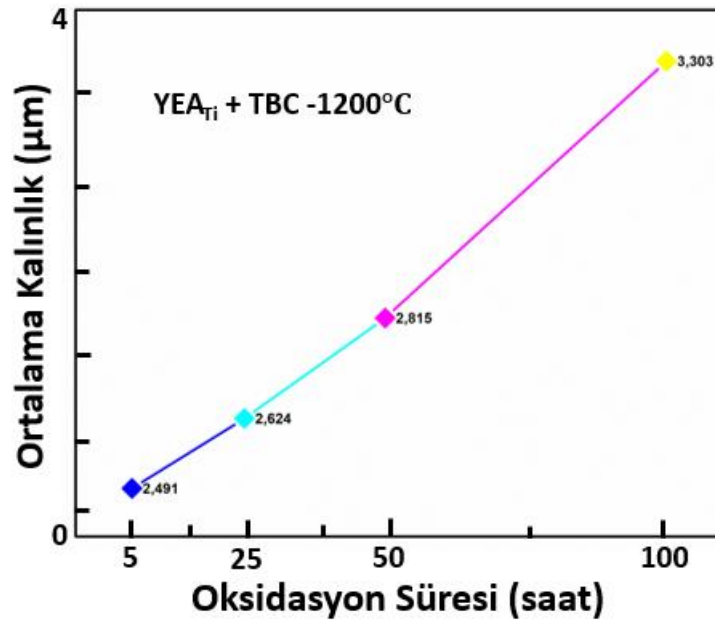
Şekil 4.31: MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC sistemine ait 1200°C sıcaklıkta 100 saat oksidasyon sonrasına ait elementel haritalama analizi

Elementel haritalama analizi incelendiğinde, Ti ve O elementlerinin örüntüsü eşleşmektedir ve TiO<sub>2</sub> bileşiğinin oluşumu gerçekleşmiştir. Ancak TiO<sub>2</sub> atomların hareketliliğinden etkilenerek Şekil 4.31’de gösterilen altlık malzeme doğru infiltre olmuştur ve bundan dolayı XRD analizinde pik vermemiştir. Ni, Fe, Co, Cr gibi elementlerin örüntüleri birbirleriyle uyuşmaktadır ve birbirleri aralarında intermetalik bir oluşum gerçekleşmiş olabilir. Buna ek olarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşumu açıkça görülmüş olup TGO oluşumu gerçekleşmiştir. Tablo 4.7’te ise Ti katkılı YEA içerikli TBC sisteminin 1200°C oksidasyon sonrası farklı oksidasyon sürelerindeki TGO kalınlık ölçüm tablosu gösterilmiştir. Şekil 4.32’te Ti katkılı YEA TBC sisteminin 1200°C oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık grafiği gösterilmiştir.



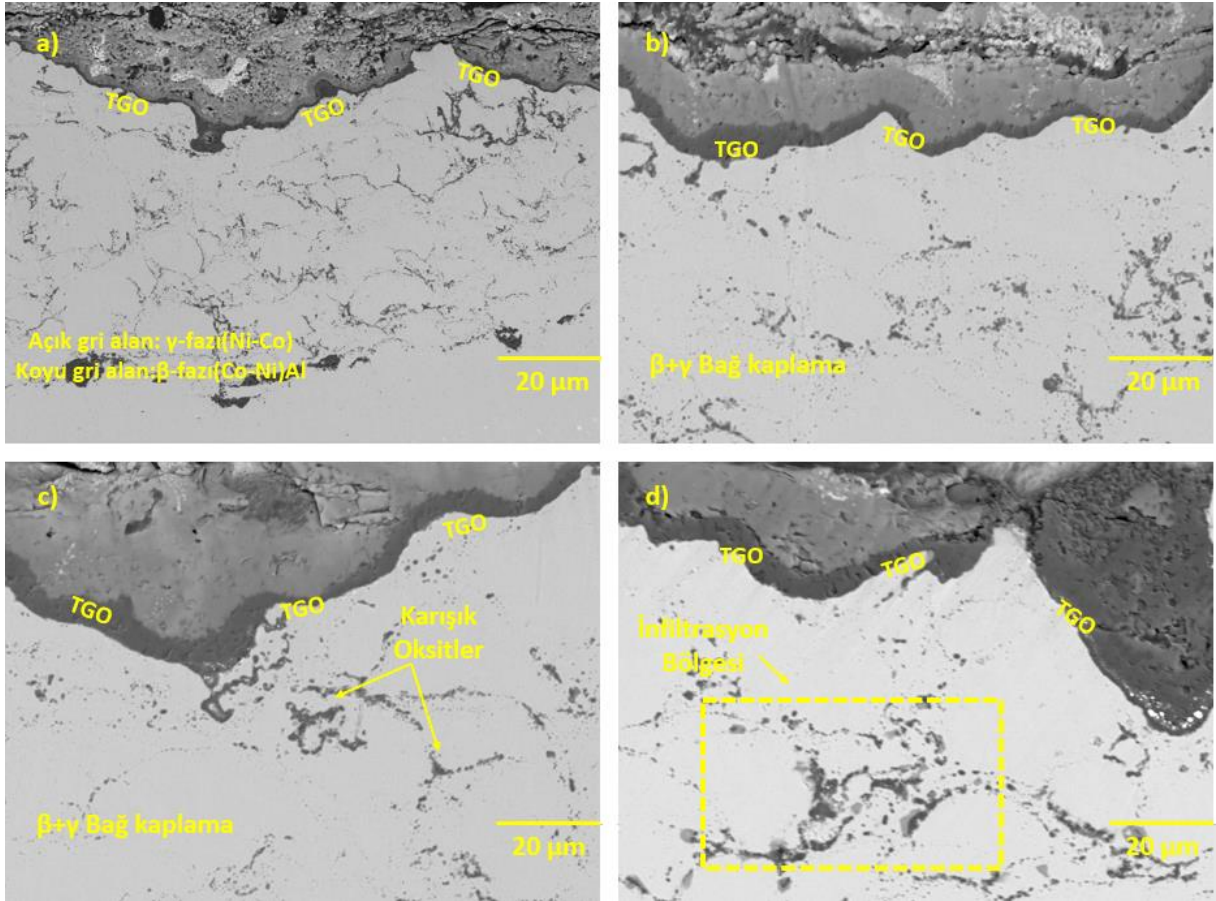
Tablo 4.7: Ti-Katkılı YEA TBC sisteminin 1200°C oksidasyon sonrası TGO kalınlık ölçüm tablosu

Oksidasyon Süresi(Saat)	TGO Kalınlık Ölçümleri( $\mu\text{m}$ )										Ortalama Kalınlık( $\mu\text{m}$ )
5	2,518	2,076	2,707	2,177	2,421	2,031	2,008	2,031	2,854	2,082	2,491
	2,125	2,821	2,854	2,929	2,162	2,920	2,788	2,881	2,965	2,741	
25	2,678	2,065	2,973	2,982	2,835	2,412	2,829	2,528	2,934	2,835	2,624
	2,151	2,912	2,934	2,890	2,951	2,901	2,091	2,987	2,821	2,003	
50	2,469	2,849	2,978	2,747	2,812	2,874	2,960	2,672	2,367	2,988	2,815
	2,642	2,985	2,784	2,929	2,902	2,912	2,901	2,625	2,954	2,952	
100	2,872	2,911	2,994	2,948	2,841	2,650	3,422	2,902	3,511	3,647	3,303
	2,915	3,603	3,509	3,554	2,988	2,875	3,504	2,990	3,425	3,911	



Şekil 4.32: Ti katkılı YEA TBC sisteminin 1200°C oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık grafiği

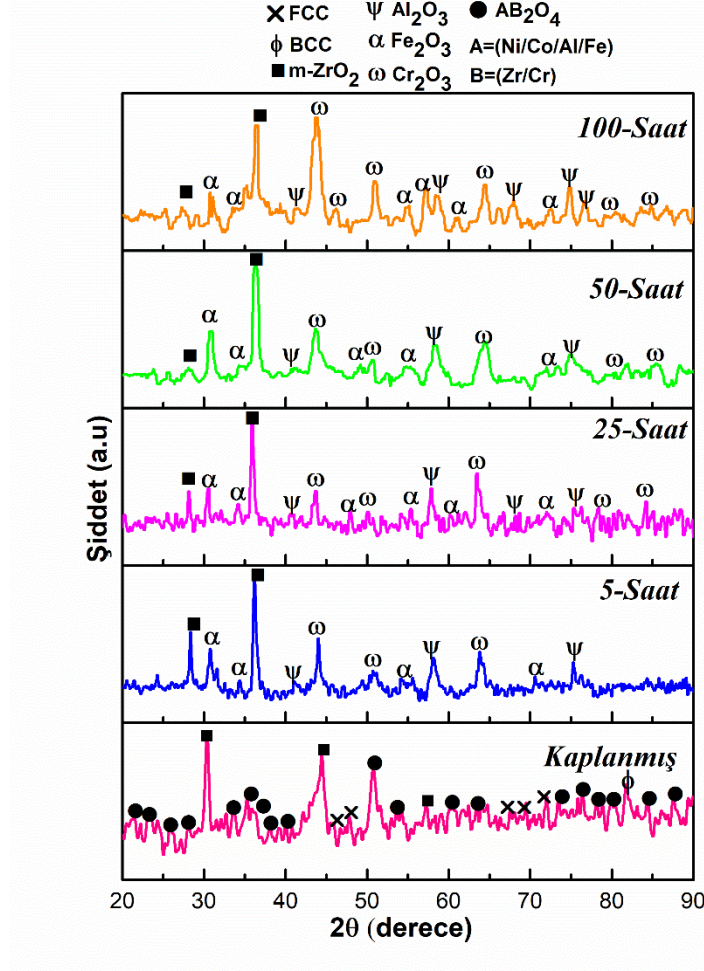
Şekil 4.33'te Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 1200 °C izotermal oksidasyon sonrası farklı oksidasyon sürelerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Oksidasyon süresine bağlı olarak TGO kalınlığında gözle görünür bir biçimde artış gözlemlenmiştir. Porozite oluşumu diğer oksidasyon sıcaklıklarına nazaran 5 saatlik oksidasyon süresinde de eser miktarda bulunmaktadır.



Şekil 4.33: MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC numunelerine ait 1200°C'de sıcaklıkta oksidasyon sonrası SEM görüntüleri; (a) 5 saat, (b) 25 saat, (c) 50 saat, (d) 100 saat

1200°C'de izotermal oksidasyon sonrası oluşan TGO tabakasının kalınlığı 1000°C (Tablo 4.2) ve 1100°C'de (Tablo 4.5) kalınlığa göre giderek kararlı bir biçimde arttığı görülmektedir. Oksidasyon süresinin ve sıcaklığın artışı sonucu üst kaplamada yoğun miktarda bulunan Zr elementi oksijen ile birleşerek ZrO<sub>2</sub> bileşimde yoğun ortamdan daha az yoğun ortama doğru difüze ya da infiltre olmuştur. Bu yüzden Şekil 4.37'de verilen oksidasyon sonrası TBC kaplamalarının mekanik özelliklerden biri olan sertlik değerlerinde

ciddi oranda artış meydana gelmiştir. Şekil 4.34'te ise 1200 °C oksidasyon sonrasında Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait XRD analiz grafiği gösterilmiştir.

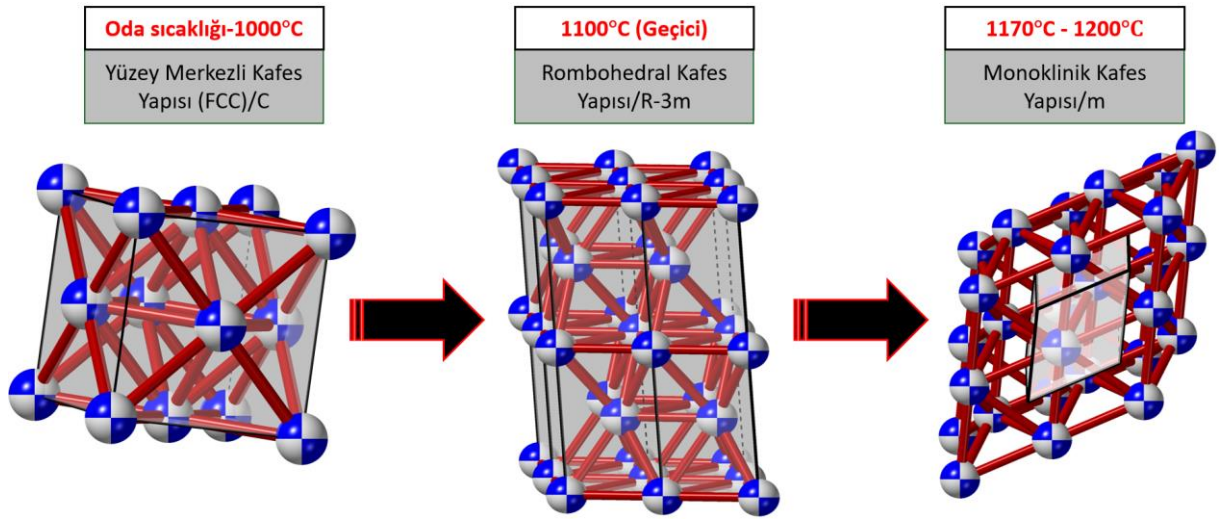


Şekil 4.34: MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC numunelerine ait 1200°C’de sıcaklıkta farklı sürelerdeki oksidasyon testi sonrası XRD analizi

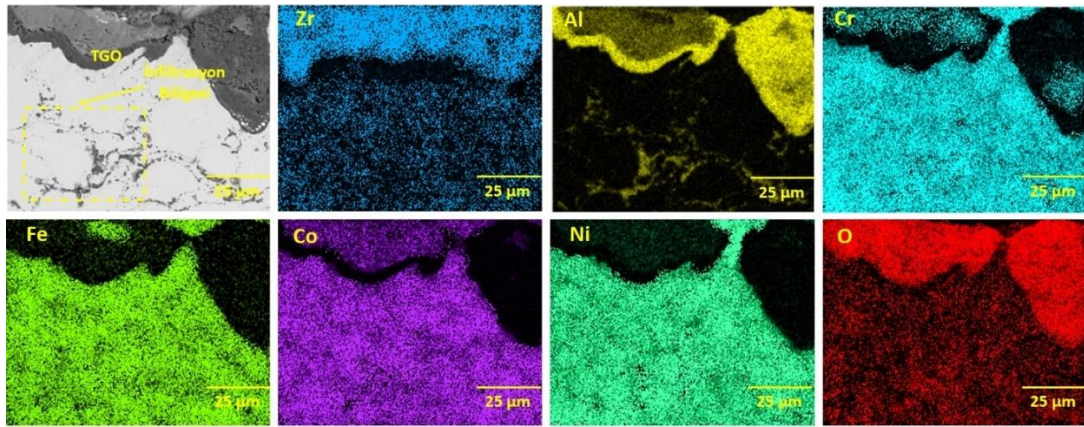
ZrO<sub>2</sub> bileşiğinin alotropik/polimorfik bir bileşiktir (Fujii ve Kuwabara, 2024). Bundan dolayı sıcaklığa bağlı olarak birden fazla kafes yapısına dönüşüm gerçekleştirmektedir. Bu kafes yapısı dönüşümleri sırasıyla; Oda-1000 °C sıcaklık aralığında kübik YMK, 1100°C sıcaklığında geçici olarak rombohedral ve 1170°C - 1200°C sıcaklıklarda monoklinik kafes yapısına sahiptir (Song, 2023; Zhang, 2018; Hirano, 2002). XRD analizi incelediğinde, 1200°C sıcaklıkta geçici rombohedral (r-ZrO<sub>2</sub>) » (m-ZrO<sub>2</sub>) monoklinik dönüşüm meydana gelmiştir (Badillo, 2024). Dönüşüm sonrası malzeme içerisinde bulunan atomlar daha geniş düzlemlere dizilmiş ve atomların hareketlilik kabiliyeti artarak oksidasyon sırasında daha



fazla oksijen atomu kafes içerisine difüze olmuştur. Bu nedenden dolayı TBC sisteminde arayüzeyde oluşan TGO tabakası kalınlığı Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine kıyasla daha fazla artmıştır ancak geleneksel YSZ'ye göre bu büyüme davranışı daha az olarak belirlenmiştir. Şekil 4.35'te  $ZrO_2$ 'nin sıcaklığa bağlı polimorfik kafes dönüşümleri gösterilmiştir. TGO tabakasını oluşturan  $Al_2O_3$  ve  $Cr_2O_3$  bileşikleri görülmüştür. YEA esaslı bir malzeme oluşumunun gerçekleştiğinin kanıtı ise  $Fe_2O_3$  oluşumudur. Şekil 4.36'te ise Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 100 saatlik oksidasyon sonrası elementel haritalama analizi gösterilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla yalnızca piklerin açılarında ve şiddetlerinde farklılıklar oluşmuştur.



Şekil 4.35:  $ZrO_2$ 'nin sıcaklığa bağlı polimorfik kafes dönüşümleri

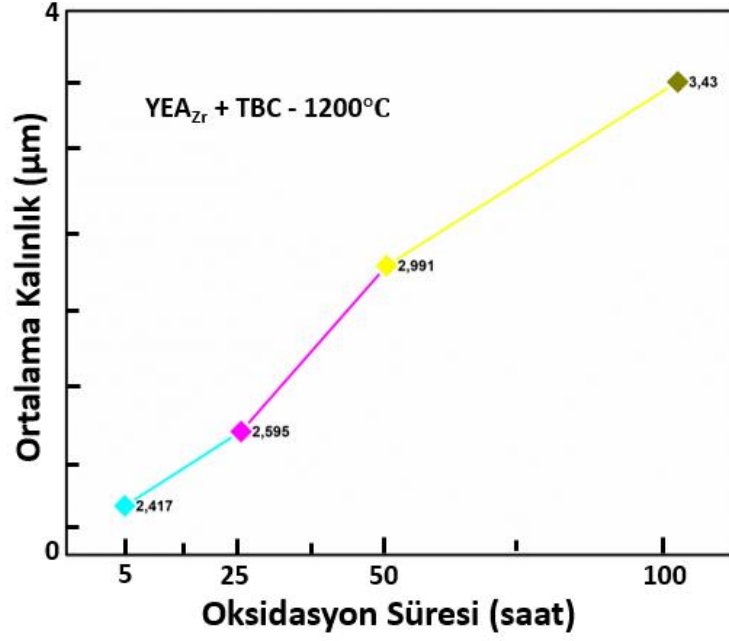


Şekil 4.36: MA + APS tekniğiyle üretilen AlCoCrFeNiZr YEA içerikli TBC sistemine ait 1200°C sıcaklıkta 100 saat oksidasyon sonrasına ait elementel haritalama analizi

Şekil 4.36 incelendiğinde Al ve O elementinin örüntüsünün eşleştiği görülmektedir. Bu bileşim alaşımında Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşumu meydana geldiğini kanıtlamaktadır. Bazı yerlerde Fe, Cr ile O elementleri örtüşmektedir. Buna ek olarak Ni ile Co intermetalik bir oluşum yapmış olabilir ancak bu oluşumu az miktarda olduğu için XRD analizinde pik vermemiştir. Yine Zr elementinin altlık malzemeye kadar difüze olduğu elementel haritalama analizinden görülmektedir. Tablo 4.8’de 1200°C oksidasyon sonrası oluşan TGO kalınlık ölçüm tablosu gösterilmiştir. Tablo 4.9’de Zr katkılı TBC sistemine ait oksidasyon sonrası sertlik ve porozite değerleri verilmiştir. Şekil 4.37’de ise 1200°C oksidasyon sonrası TGO kalınlık grafiği gösterilmiştir. Şekil 4.38’de 1200°C oksidasyon sonrası YEA içerikli TBC sistemlerine ait sertlik ve porozite değerleri gösterilmiştir.

Tablo 4.8: Zr-Katkılı YEA TBC sisteminin 1200°C oksidasyon sonrası TGO kalınlık ölçüm tablosu

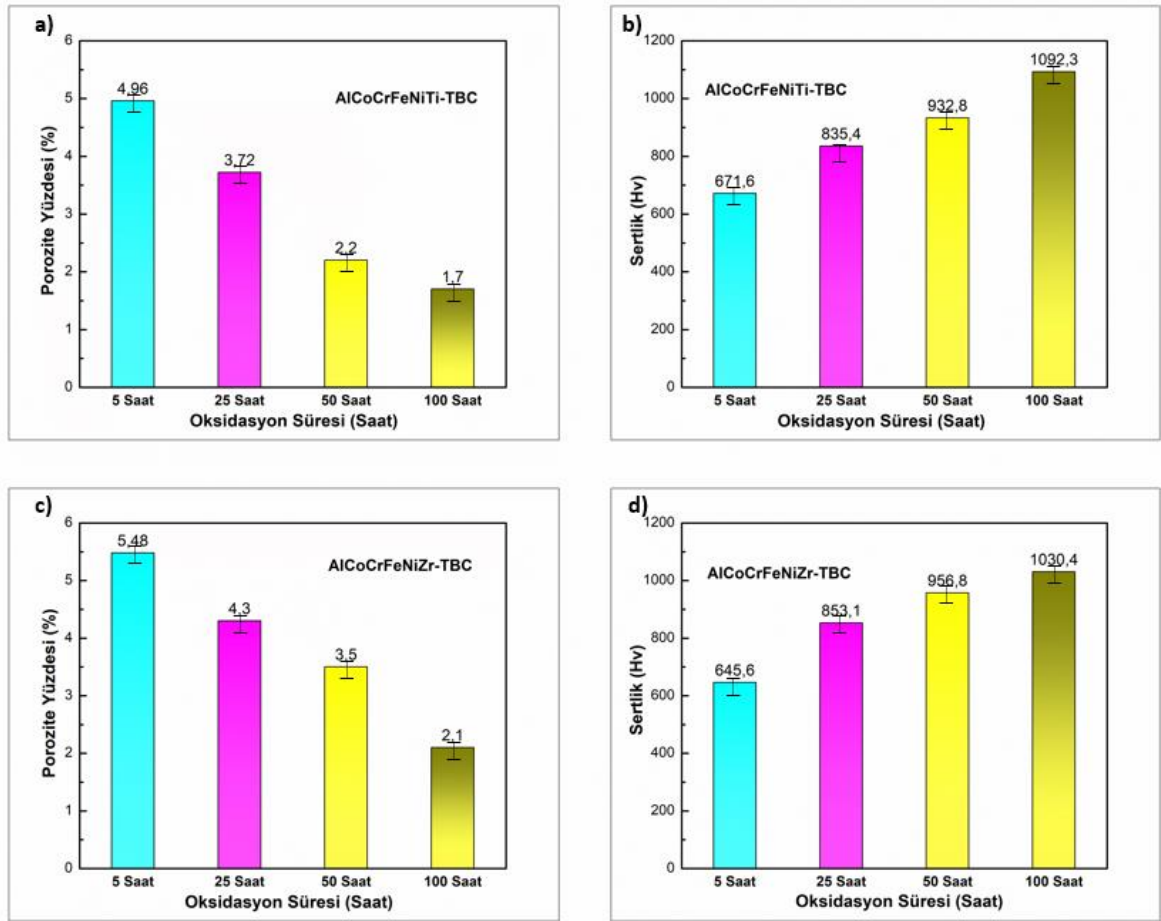
Oksidasyon Süresi (Saat)	TGO Kalınlık Ölçümleri (µm)										Ortalama Kalınlık (µm)
5	1,997	2,225	2,840	1,483	1,444	2,548	2,097	2,166	2,915	2,652	2,417
	2,857	1,417	2,932	2,918	2,984	2,897	2,239	2,312	2,687	2,934	
25	2,783	2,719	2,026	2,769	2,187	2,413	2,362	2,230	2,761	2,592	2,595
	2,514	2,992	2,856	2,571	2,215	2,912	2,952	2,887	2,555	2,606	
50	2,901	3,309	2,344	2,325	2,077	3,583	2,659	2,976	3,327	2,848	2,991
	3,479	3,526	3,179	3,119	3,102	2,098	3,111	3,325	3,129	3,412	
100	3,781	2,956	3,712	2,626	3,175	3,862	2,675	2,881	3,954	3,680	3,430
	3,551	3,734	3,462	3,588	3,360	3,620	3,035	3,755	3,652	3,560	



Şekil 4.37: Zr katkılı YEA TBC sisteminin 1200°C oksidasyon sonrası TGO tabakası kalınlık grafiği

Tablo 4.9: 1200°C’de oksidasyon sonrası YEA içerikli TBC kaplamalara ait sapmalarıyla birlikte sertlik ve porozite değerleri

<b>AlCoCrFeNiTi-TBC</b>	<b>Sertlik (Hv)</b>	<b>Porozite Yüzdesi(%)</b>
1200 °C-5 Saat Oksidasyon	671,6 ± 20	4,96 ± 0,2
1200 °C-25 Saat Oksidasyon	835,4 ± 15	3,72 ± 0,5
1200 °C-50 Saat Oksidasyon	932,8 ± 20	2,2 ± 0,2
1200 °C-100 Saat Oksidasyon	1092,3 ± 15	1,7 ± 0,5
<b>AlCoCrFeNiZr-TBC</b>	<b>Sertlik (Hv)</b>	<b>Porozite Yüzdesi(%)</b>
1200 °C-5 Saat Oksidasyon	645,6 ± 25	5,48 ± 0,1
1200 °C-25 Saat Oksidasyon	853,1 ± 30	4,3 ± 0,3
1200 °C-50 Saat Oksidasyon	956,8 ± 25	3,5 ± 0,1
1200 °C-100 Saat Oksidasyon	1030,4 ± 30	2,1 ± 0,3



Şekil 4.38: 1200°C oksidasyon sonrası TBC kaplamalarına ait sertlik ve porozite değerleri; (a, b) AlCoCrFeNiTi-TBC sistemi, (c, d) AlCoCrFeNiZr-TBC sistemi

1200°C’de yapılan oksidasyon sonrası diğer oksidasyon sıcaklıklarına kıyasla sıcaklık arttıkça sinterleşme etkisi de artacağından dolayı YEA içerikli TBC kaplamaların porozite miktarı azaldıkça sertlik değerleri artmıştır.

#### 4.3.4 Kaplamaların Oksidasyon Kinetiği Çalışmaları

MA yöntemi üretilen ve birbirinden farklı mekanik-fiziksel özelliklere sahip metalik tozlara YEA özelliği kazandırılıp bağ kaplama yüzeyine APS yöntemi kullanılarak biriktirilmiştir. Üretilen YEA içerikli TBC’lerin farklı sıcaklık ve zaman aralıklarında gerçekleştirilen izotermal oksidasyon çalışmaları sonucunda ‘4.3.1, 4.3.2, 4.3.3’ alt başlıkların içerisinde TGO ölçümleri ve TGO kalınlık grafikleri gösterilmiştir. TGO tabakası kalınlık hesaplarında her numune başına dört SEM mikroyapı görüntüsü üzerinden genellikle 2.5kx büyütmeyle sahip görüntülerden 20 ölçüm yapılmış ve ölçümler sonucunda aritmetik ortalama sonrası

kalınlık değerleri hesaplanmıştır. Ölçümler bağ ve üst kaplama arasında dik ve paralel olarak belirlenmiştir. Ölçümler için Image J Pro yazılımı kullanılmıştır. TGO yapısının üniform yapısını kaybettiği alanlar ölçümlere alınmamıştır. Aynı zamanda numunenin kesiti boyunca oluşan süreksiz büyümüş oksit tabakaları da değerlendirmeye alınmamıştır. YEA içerikli üretilen TBC sistemlerinin 1000°C, 1100°C ve 1200°C oksidasyon sıcaklıklarında 5, 25, 50 ve 100 saatlik oksidasyon testleri sonucunda hesaplanan TGO kalınlık ölçüm değerleri ‘Tablo: 4.1, Tablo 4.2, Tablo 4.3, Tablo 4.4, Tablo 4.6, Tablo 4.7’ verilmektedir. YEA içerikli TBC’lerin oksidasyon testleri sonucunda oluşan TGO tabakasına ait kalınlık-zaman değişim grafikleri şekil: 4.12, şekil 4.16, şekil 4.22, şekil 4.27, şekil 4.32, şekil 4.37’ da verilmiştir. TGO kalınlık değişimleri parabolik ve sürekli lineer olarak artan bir eğri olduğundan bu durum TGO tabakasının sürekli olarak büyüdüğünü anlatmaktadır. şekil 4.39’de TGO tabakasının büyüyüp ilerlemesinde doğrudan etkili olan üç aşamanın kalınlık-zaman grafiği gösterilmiştir



şekil 4.39:TGO tabakasının büyüyüp ilerlemesinde doğrudan etkili olan üç aşamanın kalınlık-zaman grafiği (Karaoglanli, 2017).

Eşitlik 4.1’de parabolik ve lineer olarak artan bir eğrinin değerinin hesabı verilmiştir. Burada; h TGO kalınlığı,  $k_p$  parabolik hız sabitini, t ise zamanı ifade etmektedir.

$$h^2 = k_p * t \quad (\text{Eşitlik 4.1})$$

Eşitlik 4.1’de verilen denklemin türevi alındığında Eşitlik 4.2’de ki denkleme ulaşılmaktadır.

$$K_p=d(h^2)/dt \quad (\text{Eşitlik 4.2})$$

Eşitlik 4.2’den yola çıkılarak ( $h^2-t$ ) TBC sistemine ait oksidasyon sonucu oluşan TGO tabaka kalınlığı sonucu çizilen grafik parabolik hız sabitini vermektedir. Tablo 4.10’da YEA içerikli TBC sistemlerine ait farklı sıcaklıklardaki parabolik hız sabitleri verilmiştir.

Tablo 4.10: YEA içerikli TBC sistemlerine ait farklı sıcaklıklardaki parabolik hız sabitleri

Hız Sabiti, $k_p$ ( $\mu\text{m}^2/\text{saat}$ )		
Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	AlCoCrFeNiTi YEA-TBC	AlCoCrFeNiZr YEA-TBC
1000 $^{\circ}\text{C}$	0,0402	0,0451
1100 $^{\circ}\text{C}$	0,0643	0,0650
1200 $^{\circ}\text{C}$	0,1090	0,1174

Tablo 4.9’da verilen  $k_p$  katsayısı sıcaklık ve aktivasyon(eşik) enerjisi Eşitlik 4.3 yani Arrhenius denklemi ile ifade edilebilir.

$$K_p=k_0*\exp(-Q/RT) \quad (\text{Eşitlik 4.3})$$

$K_0$  parametresi kalınlık hesaplamaları için sabit bir değeri ifade etmektedir.  $K_0$  değeri yapılan farklı sıcaklık değerleri arasındaki sapmalar hesaplanarak elde edilmektedir.  $K_0$  değerini hesaplamaya ilişkin denklem Eşitlik 4.4’te gösterilmiştir (Ogawa, 2009). Eşitlikte verilen  $Q$  parametresi ise TGO kalınlığının büyümesinde etkili bir mekanizma olan eşik enerjisini,  $R$  gaz sabitini ve  $T$  ise sıcaklığı ifade etmektedir. Eşitlik 4.3’ün logaritması alındığında Eşitlik 4.5 elde edilmektedir.

$$K_0 = \frac{x_{1000^{\circ}\text{C}}}{x_{1200^{\circ}\text{C}}} = \frac{\exp(-\frac{Q}{R \cdot 1000})}{\exp(-\frac{Q}{R \cdot 1200})} \quad (\text{Eşitlik 4.4})$$

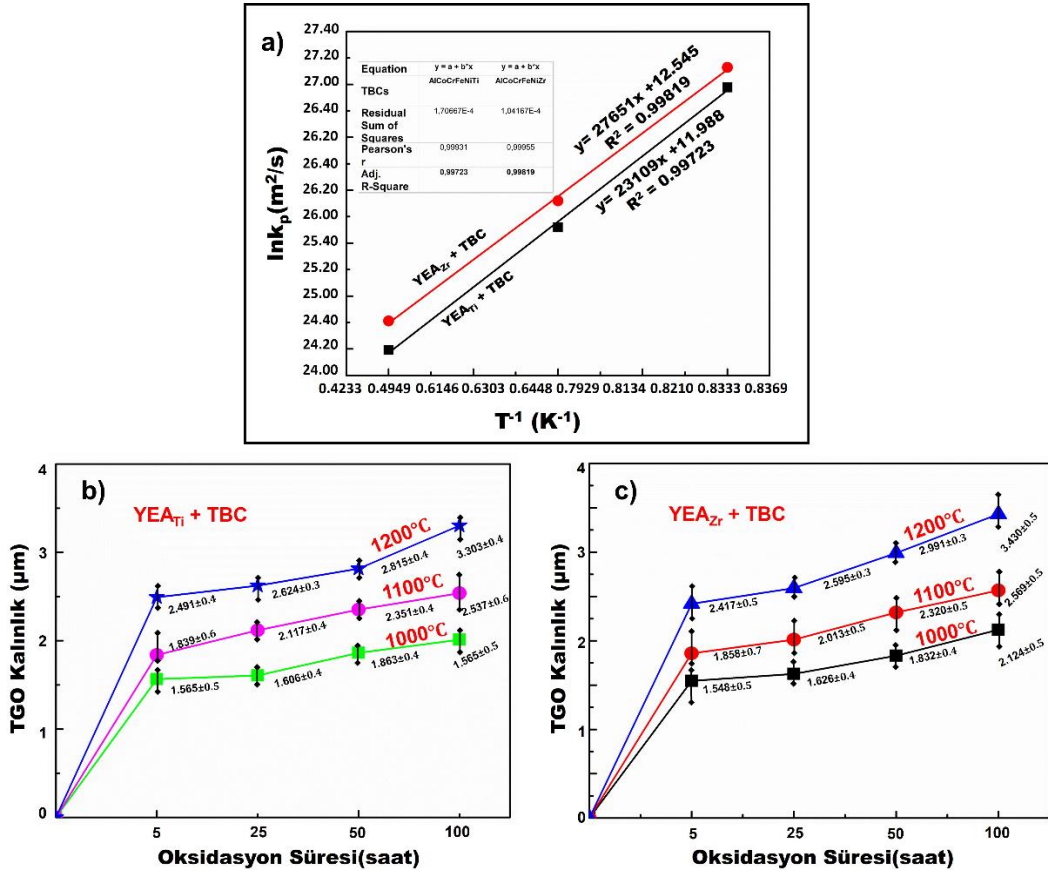
$$-\ln(k_p) = -\ln(k_0) * (Q/RT) \quad (\text{Eşitlik 4.5})$$

Eşitlik 4.5 baz alınarak TGO tabakası için  $-\ln(k_p) - 1/T(K^{-1})$  grafiği çizildiğinde grafik lineer olarak süreklilik göstermektedir. Bir eğrinin lineer sürekli formda olması matematiksel olarak Eşitlik 4.6'da ki denklem ile ifade edilmektedir.

$$y=ax+c$$

(Eşitlik 4.6)

Burada y değeri  $-\ln(k_p)$ , a değeri  $Q/R$ , c değeri ise sabit bir sayı olarak ifade edilmektedir. Buradan yola çıkarak oluşacak eğrilerin eğimi olan a ifadesi, gaz sabiti olan R ile çarpıldığında TGO tabakasının oluşmasında etkili olan aktivasyon yani eşik enerjisi değerini vermektedir. Bunun yanında TGO tabakası için çizilen  $-\ln(k_p) - 1/T(K^{-1})$  ifadesinde  $k_p$  ve R gaz sabitinin birimleri değiştirilmiştir. Bu durum grafik eğrilerinin ve sonuçlarının daha kolaylıkla hesaplanabilmesi için gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.39'da YEA içerikli TBC sistemleri için  $k_p$ 'nin Arrhenius grafiği ve oluşan  $y = ax + c$  eğrilerinin eğimleri gösterilmiştir.



Şekil 4.40: TGO tabakasına bağlı; (a) doğrusal denklemlerin eğrileri için  $k_p$ 'nin Arrhenius grafiği, (b, c) iki farklı TBC sistemi için TGO kalınlığının büyüme davranışı



Literatürde yapılan aktivasyon enerjisi hesaplamalarında, T91 çeliği için Q değeri 189 kJ/mol<sup>-1</sup> ve Nikel tabanlı süper alaşım altlık malzeme için Q değeri 247,8 kJ/mol<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır (Grewal, 2017). Tablo 4.11’de hesaplanan YEA içerikli TBC kaplamalara ait aktivasyon enerji değerlerinin düşük olması, bileşenlerin eşit molar bileşimi sahip olduğu yüksek konfigürasyonel entropi ile ilişkilidir. Eşit molar konsantrasyon, her kafes bölgesini kaplayan yüksek derecede atomik değişkenlik nedeniyle atomik hareket için gereken potansiyeli arttırmaktadır (Grewal, 2017). İki farklı YEA içerikli TBC sistemlerine ait aktivasyon (eşik) enerji değerleri yukarıda verilen eşitlikler yardımıyla hesaplanarak Tablo 4.11’de gösterilmiştir. YEA içeren kompozit malzemeler oksidasyon sırasında tane sınırı difüzyonunu bastırarak aktivasyon enerjisinin yükselmesine aynı zamanda farklı atomik boyutlara sahip birden fazla elementin neden olduğu kafes distorsiyonu da difüzyonu azaltmaktadır (Kumar ve Sushobhan, 2020).

Tablo 4.11: İki farklı YEA içerikli TBC sistemlerine ait aktivasyon(eşik) enerji değerleri

<b>YEA / Seramik İçerikli TBC Kaplamalar</b>	<b>Aktivasyon (Eşik) Enerjisi, (Q, kJ/mol)</b>
<b>AlCoCrFeNiTi-YEA-TBC</b>	224,6
<b>AlCoCrFeNiZr-YEA-TBC</b>	230,2
<b>TiZrNbTa-YEA</b>	20-30 (Zhang, 2019).
<b>Inconel-718</b>	247,8 (Grewal, 2017).
<b>YSZ</b>	239,3 (Doleker, 2021).

$$MD = \sum_{k=1}^{k=1} P (E^k) P E^{k'} \parallel E^k - E^{k'} \parallel \quad (\text{Eşitlik 4.7})$$

Aktivasyon enerjisindeki ortalama fark (MD) yukarıda verilen Eşitlik 4.7’de ki denklem ile açıklanmaktadır (Tsai, 2013). Bu denklem; Kristal kafes yapısında bulunan bir atomun bulunduğu bölgeden başka bir bölgeye atomik hareket için ortalama kafes potansiyel enerji değişimini ifade etmektedir. Burada k terimi, kafes içerisindeki mümkün olan

konfigürasyonlarının toplam sayısını ifade etmektedir. P terimi ise potansiyel enerjidir. MD'de oluşan artış, TGO bariyer potansiyelini ve dolayısıyla düşük potansiyel enerjili bir bölgede sıkışan atom için aktivasyon enerjisini arttırmaktadır. En düşük potansiyele sahip olan kafes bölgesinde bulunan atom kafes bölgesi tarafından hapsedilerek başka bir bölgenin hareketini kısıtlar ve böylece boşluk hareketiyle kompozisyonun sahip olduğu metal atomlarının difüzyonunu azaltarak daha yavaş miktarda reaksiyona girmesine yol açmaktadır. Bizim yaptığımız çalışmada ise, Cantor alaşımına (AlCoCrFeNi) Ti ve Zr katkısı sonrası yukarıda anlatılan boşluk hareketi nedeniyle oksidasyon testleri sonrası kristal kafesin dönüşüme uğrayarak kafes içerisinde buluna atomların hareketi kısıtlanmıştır. Bundan dolayı birbirine yakın Q değerleri hesaplanmıştır. Boşluk hareketi yavaş olduğundan artan oksidasyon sıcaklıklarında parabolik TGO oluşumu da lineer bir eğri oluşturmuştur. Yukarıda kullanılan Arrhenius denklemi ile parabolik TGO oluşumu için  $K_p$  değerleri ve matematiksel hesaplamalar bu şekilde açıklanmaktadır. Genel bir özetle Tablo 4.11'deki Ti ve Zr katkılı YEA içerikli TBC kaplamalar düşük aktivasyon enerjisine sahip oldukları bulunmuştur. Normal şartlarda aktivasyon enerjisinin düşük olması, reaksiyonun daha hızlı olmasına ve dolayısıyla oluşacak TGO oksit bariyerinin daha kalın olmasına ve hızlı büyümesine sebebiyet vermektedir. Ancak YEA içeren TBC kaplamalarda farklı oksidasyon sıcaklık geçişlerinde kafes dönüşümü gerçekleşmiştir. Bu kafes dönüşümü sonrası her iki farklı YEA içerikli TBC sisteminde seyrek bir yapıdan daha çarpık ve dar bir kristal yapıya geçiş olmuştur (Şekil 4.10, Şekil 4.14, Şekil 4.19, Şekil 4.24, Şekil 4.30, Şekil 4.34). Bu geçiş sonucu hem kafes yapısında bulunan düşük potansiyel enerjili bölgeler iyonları hapsederek sıcaklıklar arttıkça oluşabilecek ileri difüzyonlarını sınırlandırmış hem de kafes içerisinde bulunan atomların hareket ettiği düzlemlerde daralmalar veya çarpılmalar meydana gelmiştir. Bundan dolayı atom hareketliliği kısıtlanmış, reaksiyon hızı yavaşlamış ve TGO oksit tabakasının oluşum hızı daha yavaş gerçekleşmiştir. Yukarıda yapılan açıklamalar ve hesaplamalar neticesinde YEA içerikli TBC sistemlerinin yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımını seramik esaslı TBC kaplamalara kıyasla yapısal malzeme olarak kullanılmaları ve üst kaplama malzemesi olarak potansiyel bir aday olduğu öngörülmektedir.

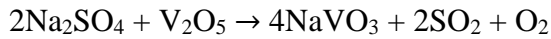
#### **4.4 Kaplamaların Sıcak Korozyon Testleri Sonrası Mikroyapısal Değişimleri**

Yüksek sıcaklık uygulamalarında izolasyon (bariyer) görevi olarak kullanılan TBC'ler hava araçlarının kullandığı düşük maliyetli ve yüksek empüriteye sahip yakıtlardan ve atmosferde bulunan istenmeyen partiküllerden kaynaklı oluşan hasarlar genellikle sıcak korozyon hasarı

olarak adlandırılmaktadır. Sıcak korozyon hasarında kullanılan yakıtlar içerisinde bulunan empüriteler  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  veya  $\text{NaCl}$  erimemiş tuzlardır. Bu tuzlar TBC sisteminde bulunan üst kaplama ile reaksiyona girerek kaplamanın stabil (kararlı) olma durumunu bozmaktadır. Meydana gelen bu hasar uzay ve havacılık sanayisinde TBC malzemelerin kullanım ömrünün tayin edilmesinde çok önemli bir etkidir. Bu çalışma kapsamında YEA içerikli üst kaplamaya sahip farklı TBC sistemlerinin  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  ve  $900^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda ve farklı sürelerde (1,3,5 ve 10 saat) sıcak korozyon davranışları incelenmiştir.

#### **4.4.1 MA + APS Tekniğiyle Üretilen YEA İçerikli TBC Sistemlerinin $700^\circ\text{C}$ 'de Sıcak Korozyon Testi Sonuçları**

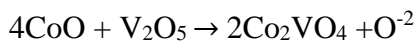
YEA içerikli TBC sistemlerinden Ti katkılı TBC numunelerinin kaplama yüzeyine %45  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve %55  $\text{V}_2\text{O}_5$  oranlarında ergimemiş tuzlar hassas terazi kullanılarak yaklaşık  $2,3 \text{ mg/cm}^2$  ağırlığında tartılarak TBC yüzeyine konulmuştur. Daha sonra fırın içerisine farklı sıcak korozyon sürelerine ayarlanarak  $700^\circ\text{C}$ 'de sıcak korozyon testleri gerçekleştirilmiştir. Testler sonrası literatür incelenerek oluşabilecek muhtemel reaksiyonlar ve reaksiyon basamakları aşağıda anlatılmıştır. İlk olarak üst kaplama yüzeyine konulan  $\text{V}_2\text{O}_5$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  belirlenen sıcaklıklarda reaksiyona girerek sodyum metavanadat ( $\text{NaVO}_3$ ) oluşturmaktadır (Peng, 2012).

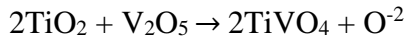
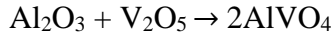
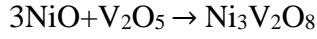
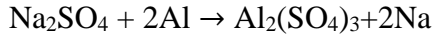
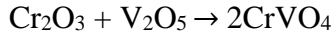
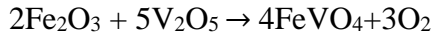


Daha sonra MA + APS yöntemiyle üretilen YEA içerikli üst kaplama tozuna katkı yapılan Ti ve Zr elementleri ile  $\text{NaVO}_3$  reaksiyona girerek  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{ZrO}_2$  oluşturur (Chen, 2022).

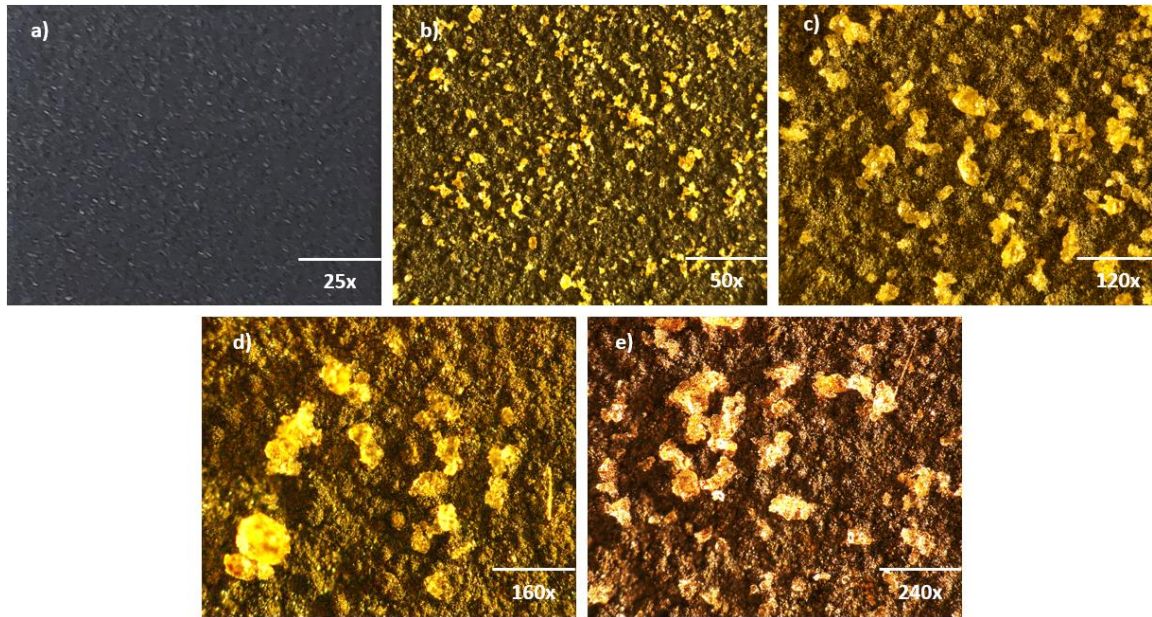


Buna ek olarak YEA içerikli TBC üst kaplama malzemesini oluşturan diğer elementler ve oksitli bileşikleri yukarıda bahsedilen reaksiyon ürünleri olan  $\text{NaVO}_3$  ile reaksiyona girerek aşağıda belirtilen muhtemel reaksiyonları gerçekleştirebilmektedir (Mannava, 2019).

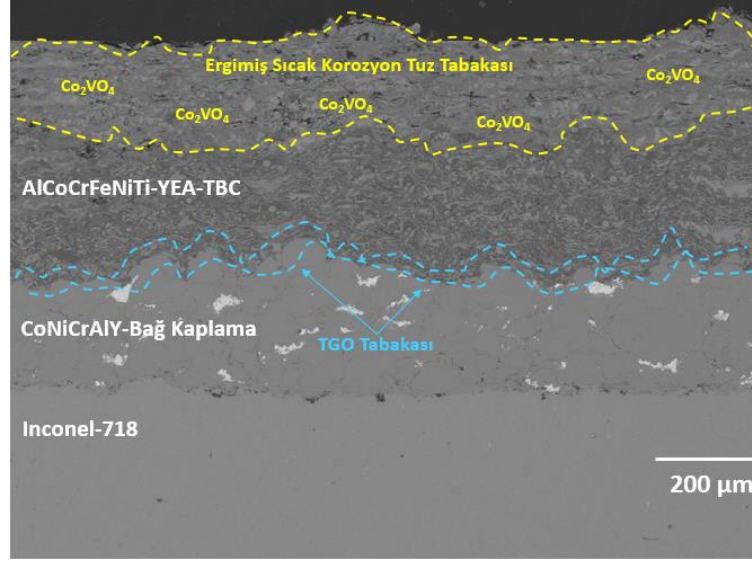




Muhtemel reaksiyonlar incelendiğinde, çoğunlukla çubuksu  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  ile diğer alaşım elementlerinin spinel faz yapıları oluşmuştur. Ayrıca  $\text{TiO}_2$  kafes dönüşümü gerçekleştirerek anortit yapısına geçmiştir. Yani kristal kafes yapısı sıcak korozyon tuzlarının etkisiyle  $\text{TiO}_2$  bileşiğinin atomlarının dizilimini sıkıştırmış ve atom hareketliliğini kısıtlayarak kafes distorsiyonuna neden olmuştur. Şekil 4.41’de Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait  $700^\circ\text{C}$  (Tip 2) sıcaklıkta gerçekleştirilen sıcak korozyon testleri sonrası farklı büyütmelerde elde edilen stereo mikroskop görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.42’de ise sıcak korozyon sonrası arayüzey SEM kesit görüntüsü gösterilmiştir.

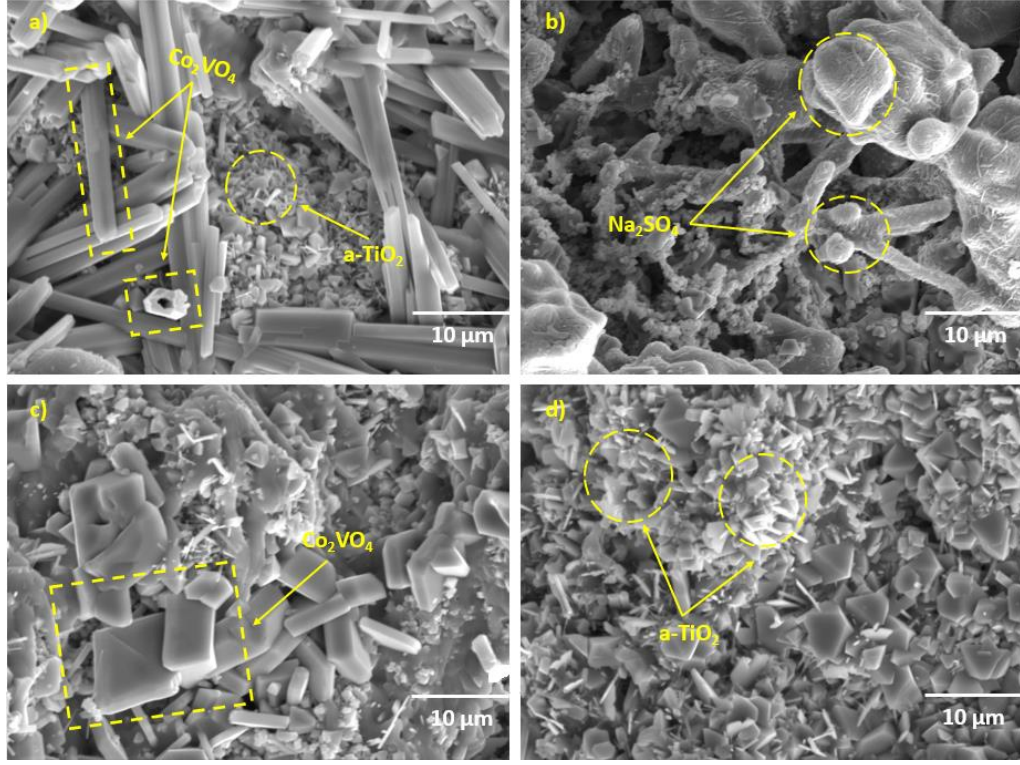


. Şekil 4.41:Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait  $700^\circ\text{C}$  sıcak korozyon sonrası farklı büyütmelerdeki stereo mikroskop görüntüleri



Şekil 4.42: Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 700°C sıcak korozyon sonrası ara yüzey SEM kesit görüntüsü

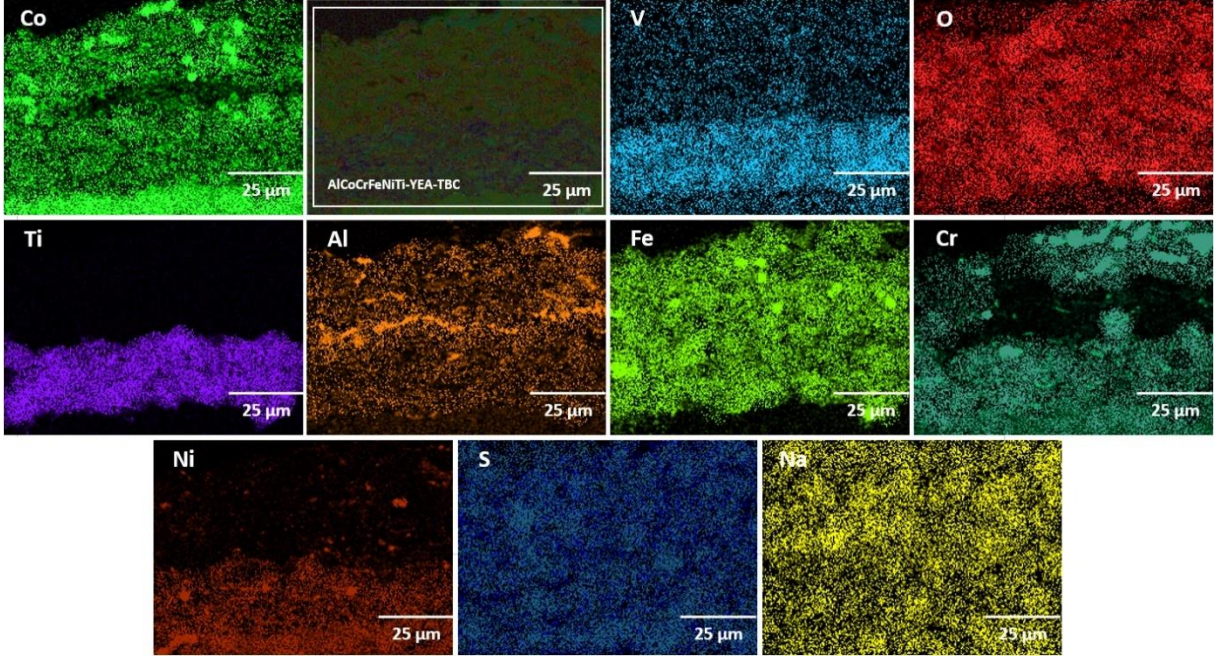
Şekil 4.42 incelendiğinde, sıcak korozyon tuzlarının eriyerek mikro çatlaklardan kaplama içerisine yavaş yavaş sızmaya başladığı görülmüştür. Ancak çoğunluğu üst kaplama içeriğindeki elementler ile hızlı bir şekilde geçici oksidasyondan kaynaklı reaksiyona girmiştir. Ergimiş sıcak korozyon tuz tabakası çoğunlukla Co elementi ile reaksiyona girerek  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  bileşiğini meydana getirmiştir.  $\text{VO}^{-3}$  iyonları  $\text{SO}^{-4}$  iyonlarından daha reaktiftir ve Co elementinin V ile oluşturduğu spinel bileşik diğer bileşiklerden daha yüksek Gibbs serbest enerjine sahiptir (Jia, 2023). Bu nedenle öncelikli olarak  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  bileşiği oluşmaktadır. Korozyon sırasında sıcaklığın düşük olması hem de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oluşumunun yavaş olmasından dolayı TGO tabakası çok az miktarda oluşmuştur. TGO tabakasının oluşumu için kararlı oksidasyon aşaması gerekmektedir. Ancak buradaki tuzlar ve kompozisyondaki elementler hem kaplama üretiminden hem de yüksek serbest enerjiye sahip olmalarından dolayı TGO tabakası oluşumundan ziyade bileşikler kendi aralarında reaksiyona girerek çeşitli spinel ve ara faz yapısına sahip bileşikler oluşturmuştur. Şekil 4.43'te 700°C sıcaklıkta sıcak korozyon testleri sonrasında YEA içerikli Ti katkılı TBC sistemlerine ait farklı süreler sonrasında alınan üst yüzey SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.43: 700°C sıcak korozyon sonrası Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait farklı sürelerde üst yüzey SEM görüntüleri; (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 5 saat, (d) 10 saat

Şekil 4.43 incelendiğinde 1 saatlik sıcak korozyon sonrası çubuksu ortorombik kristal kafese sahip çubuksu  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  kristalleri meydana gelmiştir. Aynı zamanda  $\text{TiO}_2$  bileşiği rutil faz yapısına geçiş yapmıştır. Buradaki çubuksu yapılar YEA içerikli TBC kaplamanın yapısı içerisinde ek kalıntı gerilmeler oluşturarak kaplamanın kafes yapısını zorlamaktadır. Bunun neticesinde TBC kaplaması sıcak korozyon hasarına uğramaktadır. Ergimiş tuz karışımında bulunan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kaplama yapısı içerisine yoğun bir şekilde dağılmıştır. Ayrıca çubuksu yapıda olan spinel  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  fazının korozyon sıcaklığı ve süresi arttıkça çubuk boyu kısalıp kristalimsi geometriğe dönüştüğü görülmektedir. Şekil 4.44'te Ti katkılı YEA içerikli TBC kaplamasına ait 700°C'de sıcak korozyon sonrası ara yüzey kesit alanından alınan elementel haritalama analizi gösterilmiştir.

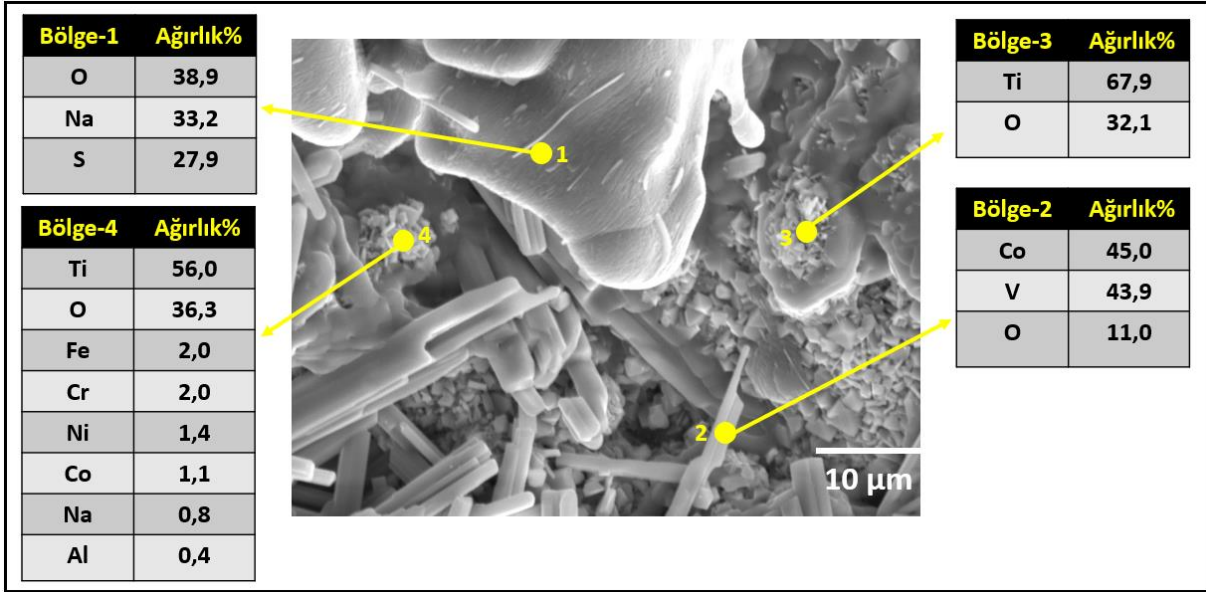




Şekil 4.44:Ti katkılı YEA içerikli TBC kaplamasına ait 700°C’de sıcak korozyon sonrası ara yüzey kesit alanından alınan elementel haritalama analizi

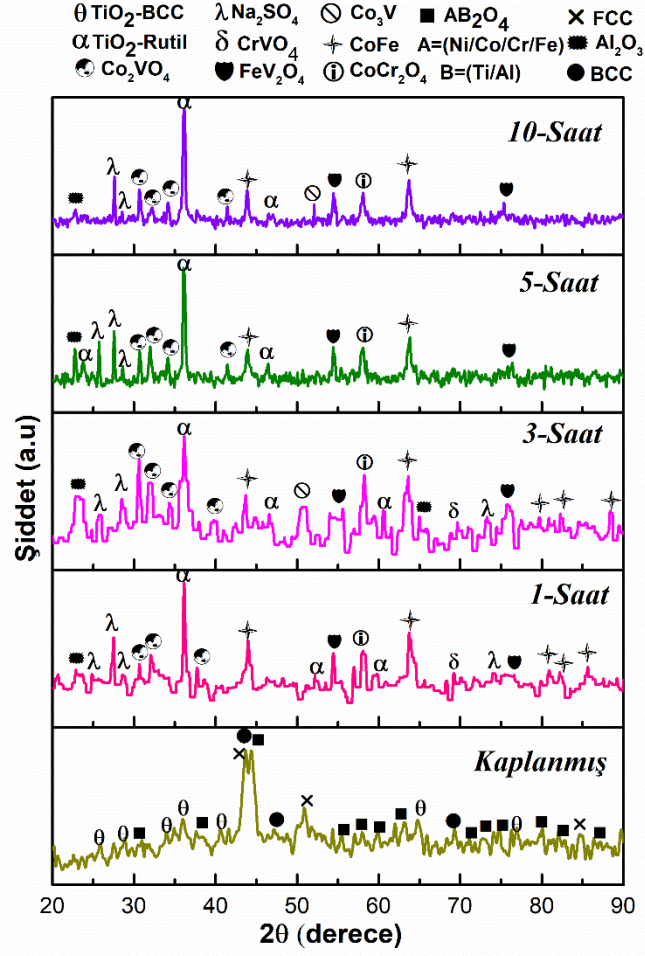
Elementel haritalama analizi incelendiğinde sıcak korozyon tuz bileşenlerinin YEA içerikli TBC kaplamanın üzerinden yavaşça kaplama içerisine doğru difüze olduğu düşünülmektedir. Ayrıca Co, V, O elementlerinin örüntüleri örtüşmektedir. Bunun yanında  $Al_2O_3$  bileşiği ve TGO tabakasının oluşumu rahatlıkla görülmektedir. Aynı zamanda Na ve S elementlerin kaplamanın her yerine homojen olarak dağılmıştır. Elementel haritalama analizini desteklemek için farklı bölgelerden nokta EDS analizi alınarak Şekil 4.45’te verilmiştir. Buradan açıkça görülmektedir ki bölge 3-4’te yoğun bir biçimde katkı yapılan  $TiO_2$  bileşiği ve bölge 2’de çubuksu  $Co_2VO_4$  bileşiğinin oluştuğu anlaşılmaktadır.





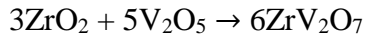
Şekil 4.45: Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 700°C sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden alınan nokta EDS analizi

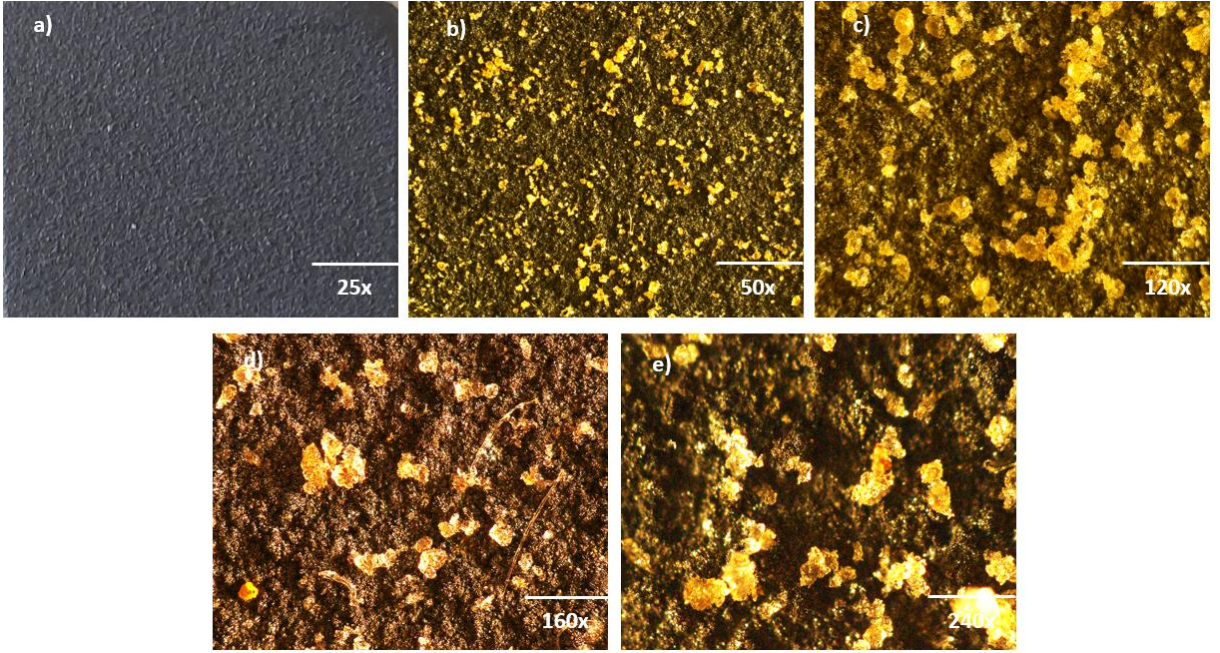
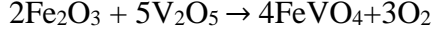
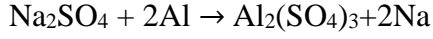
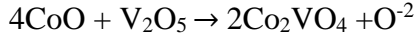
Şekil 4.46'te Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 700°C sıcak korozyon sonrası ve öncesi alınan XRD analizi verilmiştir. Burada çok sayıda spinel faz oluşumu gerçekleşmiştir. Ayrıca sıcak korozyon sırasında kaplama sistemi aynı zamanda oksidasyona da maruz kaldığından dolayı çok fazla bileşik meydana gelmiştir. Ayrıca  $TiO_2$  bileşiği HMK kristal kafes yapısından düzensiz rutil yapısına geçmiştir. Sıcak korozyon öncesi kaplama malzemesi stabil düzenli halde bulunurken sıcak korozyon sonrası kristal kafes yapısının düzeni bozulmuş ve çok sayıda bileşik oluşumu gerçekleşmiştir. Sıcak korozyon tuzlarıyla reaksiyon sonucu oluşan bu bileşiklerin kaplama yapısında hasara neden oluşturduğu düşünülmektedir. CoFe gibi intermetalik bir bileşik oluşumunun yanında  $CrVO_4$ ,  $FeV_2O_4$ ,  $CoCr_2O_4$ ,  $Co_3V$ ,  $Na_2SO_4$  bileşikleri de oluşmuştur.



Şekil 4.46: Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 700°C’de sıcak korozyon sonrası XRD analizi

Zr katkılı YEA içerikli TBC numunesinin yüzeyine yaklaşık 2,3 mg/cm<sup>2</sup> %55 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + %45 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sıcak korozyon tuz karışımı konulmuştur. Daha sonra 700°C sıcaklıkta farklı sürelerinde sıcak korozyon testleri gerçekleştirilmiştir. YEA içerikli TBC sisteminde yaklaşık olarak %50 düzeyinde hasar oluşumu görüldüğünde testler sonlandırılmıştır. Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 700°C (Tip 2) sıcaklıkta sıcak korozyon testleri sonrasında elde edilen farklı büyütmelelerdeki stereo mikroskop görüntüleri Şekil 4.47’de verilmiştir. TBC sisteminde meydana gelebilecek muhtemel reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (Kul’bakin, 2013).

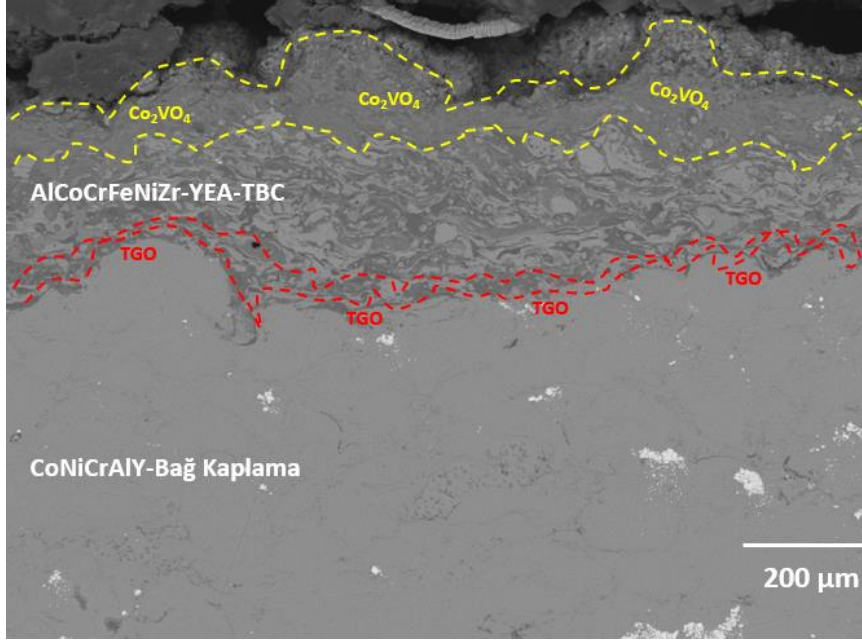




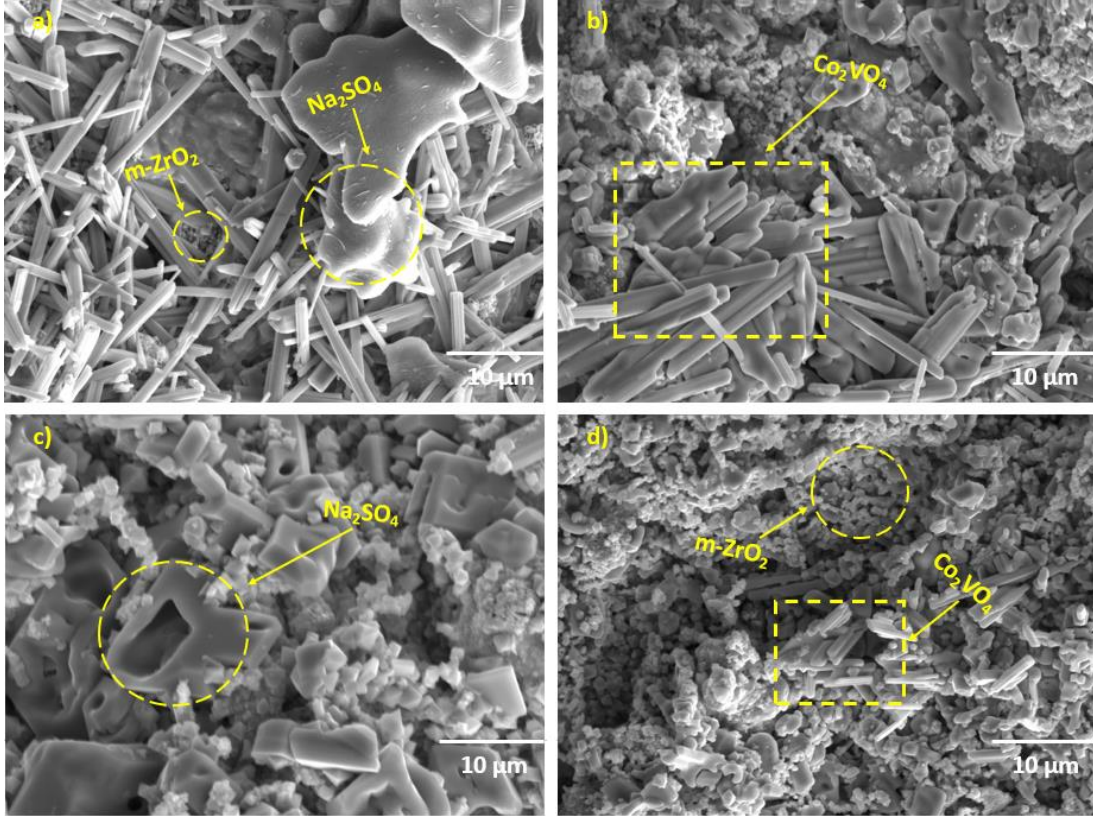
Şekil 4.47: Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 700°C sıcak korozyon sonrası farklı büyütmelerdeki stereo mikroskop görüntüleri

Sıcak korozyon testleri 1,3,5 ve 10 saat zaman aralıklarında yapılmıştır. Şekil 4.48’de Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine 700°C’de yapılan sıcak korozyon testi sonrası ara yüzey SEM kesit görüntüsü verilmiştir. Ergimiş sıcak korozyon tuzları üst kaplama üzerinde bir tabaka oluşturmuştur. Bu tabaka üst kaplama tabakasıyla reaksiyona girmiş ve çeşitli spinel faz oluşumları gerçekleştirmiştir. Meydana gelen spinel fazların çoğunluğu  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  bileşiğine aittir. Şekil 4.49’da ise 700°C’de sıcak korozyon sonrası farklı büyütmelerde alınan SEM üst yüzey görüntüleri verilmiştir.



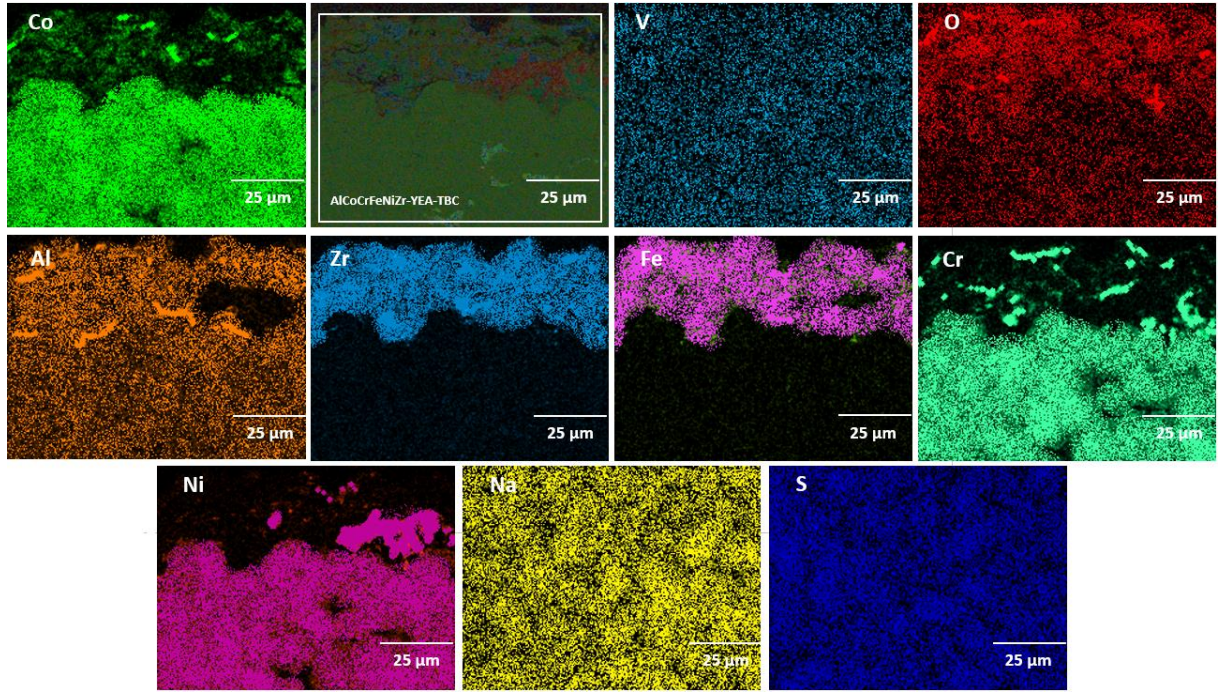


Şekil 4.48: Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine 700°C’de yapılan sıcak korozyon testi sonrası ara yüzey SEM kesit görüntüsü



Şekil 4.49: Zr katkılı TBC sisteminin 700°C’de sıcak korozyon sonrası farklı büyütmelerde alınan SEM üst yüzey görüntüsü

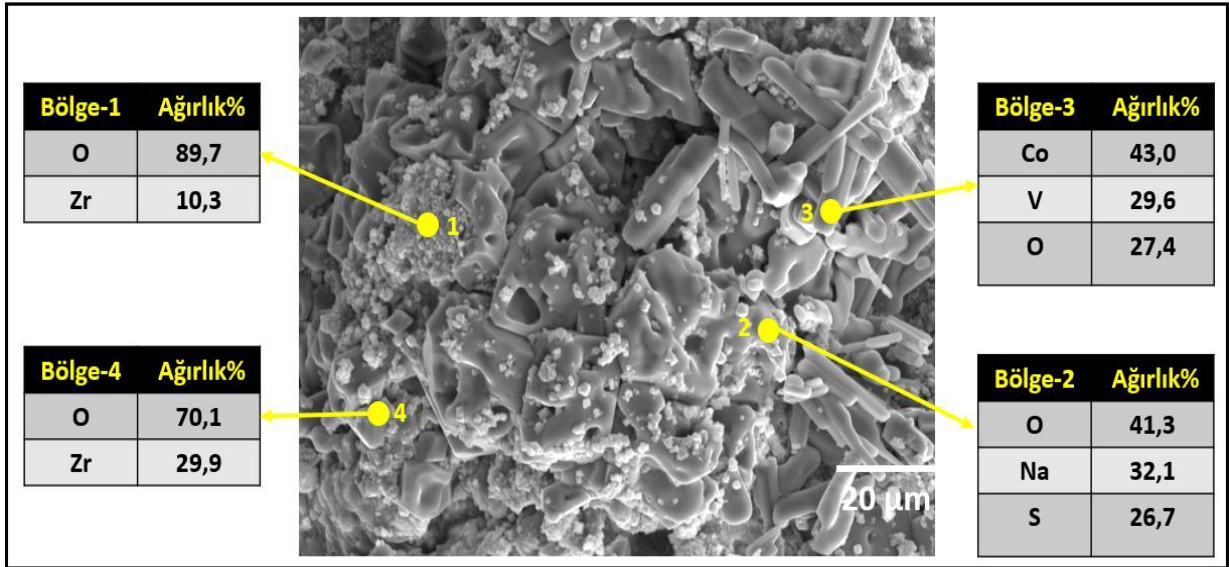
Şekil 4.49 incelendiğinde, sıcak korozyon tuzları etkisiyle oluşan ortorombik kafese sahip  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  bileşiği çubuksu yapıya sahiptir. Korozyon süresi arttıkça bu çubuksu yapı Ti katkılı YEA içerikli TBC sisteminin aksine çubuksu formda kalmaya devam etmiştir. Aynı zamanda (FCC)YMK-ZrO<sub>2</sub>, m-ZrO<sub>2</sub> kafes dönüşümü meydana gelmiştir. Korozyon süresi arttıkça çubuksu yapıların oluşumu artmıştır. Şekil 4.50’de Zr katkılı YEA içerikli TBC kaplamasına ait 700°C’de sıcak korozyon sonrası ara yüzey kesit alanından alınan elementel haritalama analizi gösterilmiştir.



Şekil 4.50: Zr katkılı YEA içerikli TBC kaplamasına ait 700°C’de sıcak korozyon sonrası ara yüzey kesit alanından alınan elementel haritalama analizi

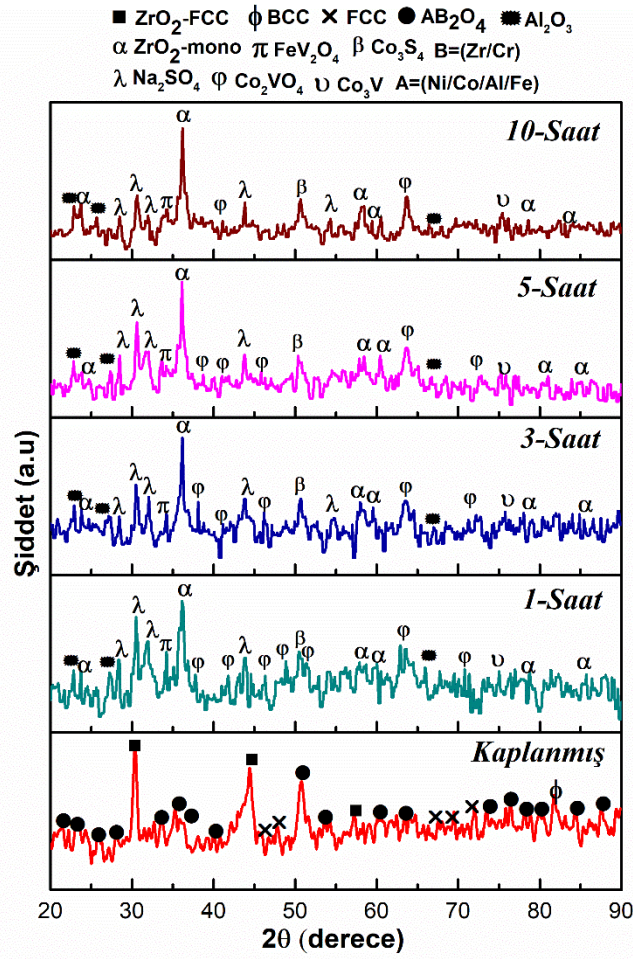
Elementel haritalama analizinde, TGO tabakasının süreksiz bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Al ve O elementlerinin örüntüleri örtüşmektedir. V ve Na elementleri kaplama boyunca her alana yoğun bir şekilde yayılmıştır. Üst kaplama da Zr ve O elementleri örtüşerek ZrO<sub>2</sub> bileşiği meydana gelmiştir. Elementel haritalama analizini desteklemek için üst yüzeyin farklı bölgelerinden alınan nokta EDS analizi sonuçları Şekil 4.51’de gösterilmiştir. Buradan açıkça görülmektedir ki bölge 1-4’te yoğun bir biçimde katkı yapılan m-ZrO<sub>2</sub> bileşiği ve bölge 3’te çubuksu  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  bileşiği ve bölge 2’de ise  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bileşiğinin oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.52’de ise 700 °C sıcak korozyon sonrası ve korozyon öncesi karşılaştırmalı olarak alınan XRD analizi verilmiştir.





Şekil 4.51: Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 700°C sıcak korozyon sonrası alınan nokta EDS analizi

XRD analizinden Ti katkılı YEA içerikli TBC sisteminde olduğu gibi V elementi ile çok sayıda spinel bileşik ve intermetalik bileşik oluşumu gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Üst kaplamaya katkı yapılan Zr elementinin oksitlenmesi sonucu ortaya çıkan  $ZrO_2$  bileşiği FCC (YMK) kafes yapısına sahipken korozyon tuzlarının etkisiyle monoklinik kafes yapısına geçmiştir. Bu kafes yapısında atomların dizilimlerinde hacim artışı meydana gelmiştir. Atomların dizilimlerinde bir sıkışıklığa veya hareketsizliğe yol açmıştır. Bu durumdan kaynaklı TBC sistemi sıcak korozyon hasarına uğramıştır. Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 700°C sıcaklıkta sıcak korozyon testleri sonrasında yapılan XRD analizinde  $Co_3S_4$ ,  $FeV_2O_4$ ,  $Co_2VO_4$ ,  $Co_3V$ ,  $Na_2SO_4$  gibi bileşikler de meydana gelmiştir.

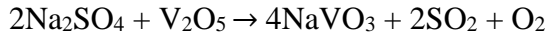


Şekil 4.52: Zr-katkılı 700°C sıcak korozyon sonrası ve korozyon öncesi karşılaştırmalı olarak alınan XRD analizi

#### 4.4.2 MA + APS Tekniğiyle Üretilen YEA İçerikli TBC Sistemlerinin 800°C'de Sıcak Korozyon Testi Sonuçları

YEA içerikli TBC sistemlerinden Ti katkılı TBC numunelerinin üzerine %45 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve %55 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hasar etkisi yapan tuzlar hassas terazi kullanılarak numune yüzeyine yaklaşık 2,3 mg/cm<sup>2</sup> konulmuştur. Bu erimiş tuzlar yüksek sıcaklıklarda malzemenin yapısında bulunan porozite ve çatlaklardan malzeme içine doğru sızar. Sıcak korozyon olarak bilinen bu hasar üst kaplama da kullanılan her malzeme için farklı aşamalarda gerçekleşmektedir. Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemi için reaksiyon aşamaları aşağıda verilmiştir. İlk olarak üst kaplama yüzeyine konulan V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> belirlenen sıcaklıklarda reaksiyona girer ve reaksiyon sonucu sodyum metavanadat (NaVO<sub>3</sub>) oluşturur (Peng, 2012).

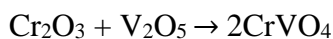
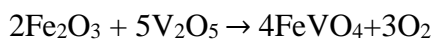
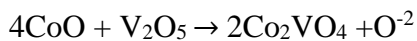


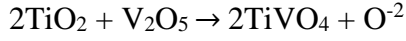
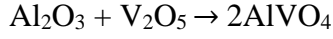
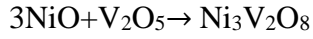
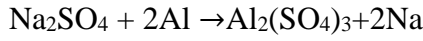


Daha sonra MA + APS yöntemiyle üretilen YEA içerikli üst kaplama tozuna katkı yapılan Ti ve Zr elementleri ile NaVO<sub>3</sub> reaksiyona girerek TiO<sub>2</sub> ve ZrO<sub>2</sub> oluşturmaktadır (Chen, 2022).

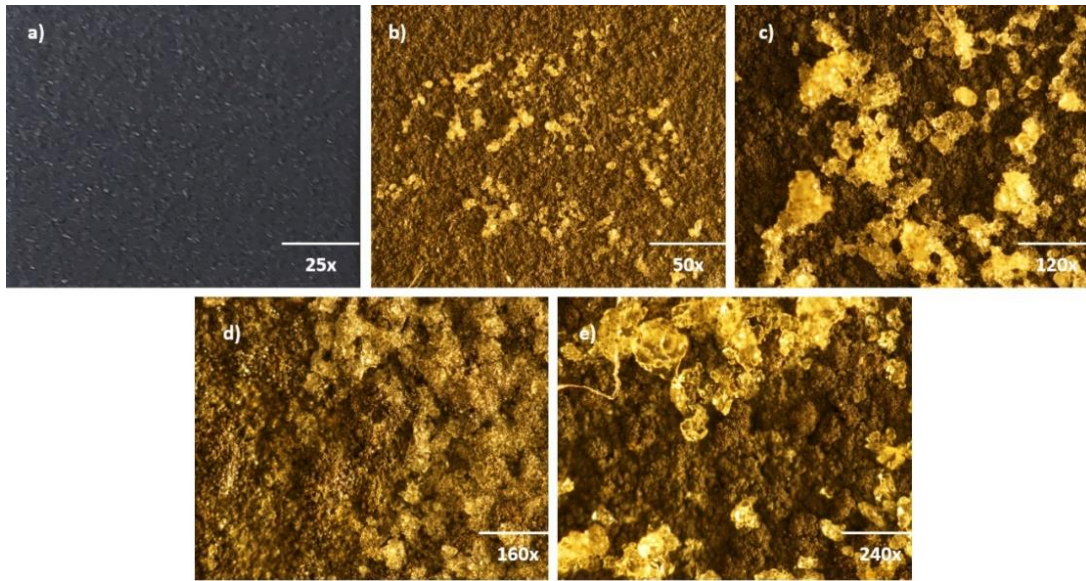


Bu reaksiyon sonucunda oluşan ürünler içerisinde çeşitli spinel fazlı bileşik oluşumları, rutil-TiO<sub>2</sub> ve monoklinik-ZrO<sub>2</sub> oluşumları meydana gelmiştir. Sıcak korozyon sırasında aynı zamanda oksidasyon hasarı da gerçekleştiğinden dolayı kaplamalar arasında rezerv kaynağı olan Al elementi içerikli TGO tabakası oluşur. Al elementinin oksijeni çekme isteği yani reaktifliği kaplamayı oluşturan diğer alaşım elementlerinden daha çok olduğu için erimiş Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile reaksiyona girerek Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oluşturur (Blücher,2006). Buna ek olarak YEA içerikli TBC üst kaplama malzemesini oluşturan diğer elementler ve oksitli bileşikleri yukarıda bahsedilen reaksiyon ürünleri olan NaVO<sub>3</sub> ile reaksiyona girerek aşağıda belirtilen muhtemel reaksiyonların gerçekleştiği düşünülmektedir (Mannava, 2019). VO<sup>-3</sup> iyonları 650°C-900°C arasında SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonlarından daha hızlı bir biçimde iyon bazında aktif olduklarından dolayı alaşım içerisinde bulunan elementler çoğunlukla VO<sup>-3</sup> iyon formu ile reaksiyona girmektedir (Mannava, 2019). YEA içerikli TBC sistemi üst kaplama malzemesinde kullanılan elementler arasında Fe elementi ortak alaşım elementidir ve sıcak korozyon sırasında önce ortamdan oksitlenir ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formuna geçer. Daha sonra V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ile reaksiyona girerek FeVO<sub>4</sub> oluşturur (Sotelo, 2014). Bunun yanında kaplamanın çoğunlukla her alanında diğer elementlerden fazla olarak CoO bileşiği V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ile reaksiyona girerek ortorombik kafese sahip Co<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> spinel bileşiğini oluşturmuştur. Bu bileşik EDS kristalimsi geometriğe sahip bir spinel oluşumdur.

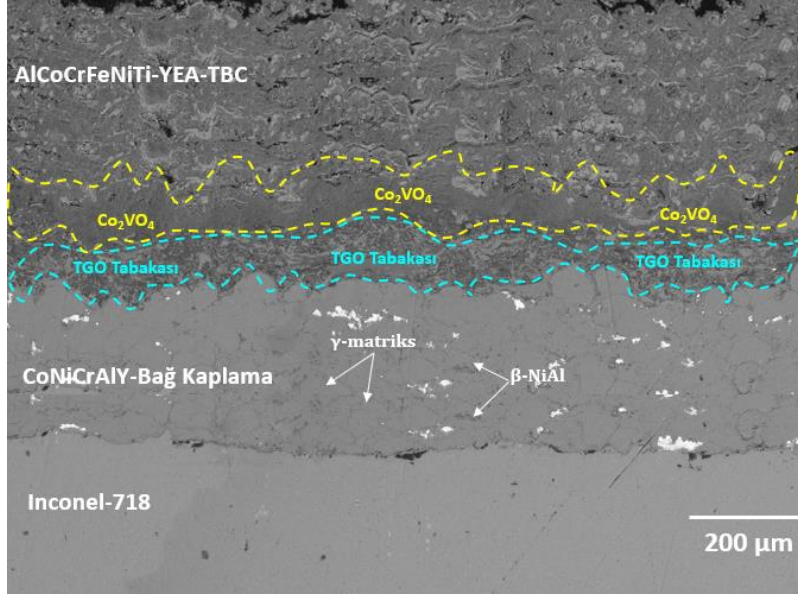




Sıcak korozyon hasar mekanizması devam ettikçe ortamda bulunan  $\text{V}_2\text{O}_5$  kaplama yüzeyinden içeriye doğru infiltre olarak YEA oluşturan elementler ile reaksiyona girmiş olduğu aşağıda ara yüzey kesit görünümünde (Şekil 4.54) gösterilmektedir. Sıcak korozyon testleri için 1 saat, 3 saat, 5 saat ve 10 saat izotermal olarak testler gerçekleştirilmiştir. Testler sonrası her numuneden üst ve kenar yüzeyi SEM görüntüsü alınmıştır. Şekil 4.53'te  $800^\circ\text{C}$  (Tip 2) sıcaklıkta sıcak korozyon sonrası Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait farklı büyütmelelerdeki stereo mikroskop görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.54'te 10 saat sıcak korozyon sonrası Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait SEM ara yüzey kesit görüntüsü verilmiştir.

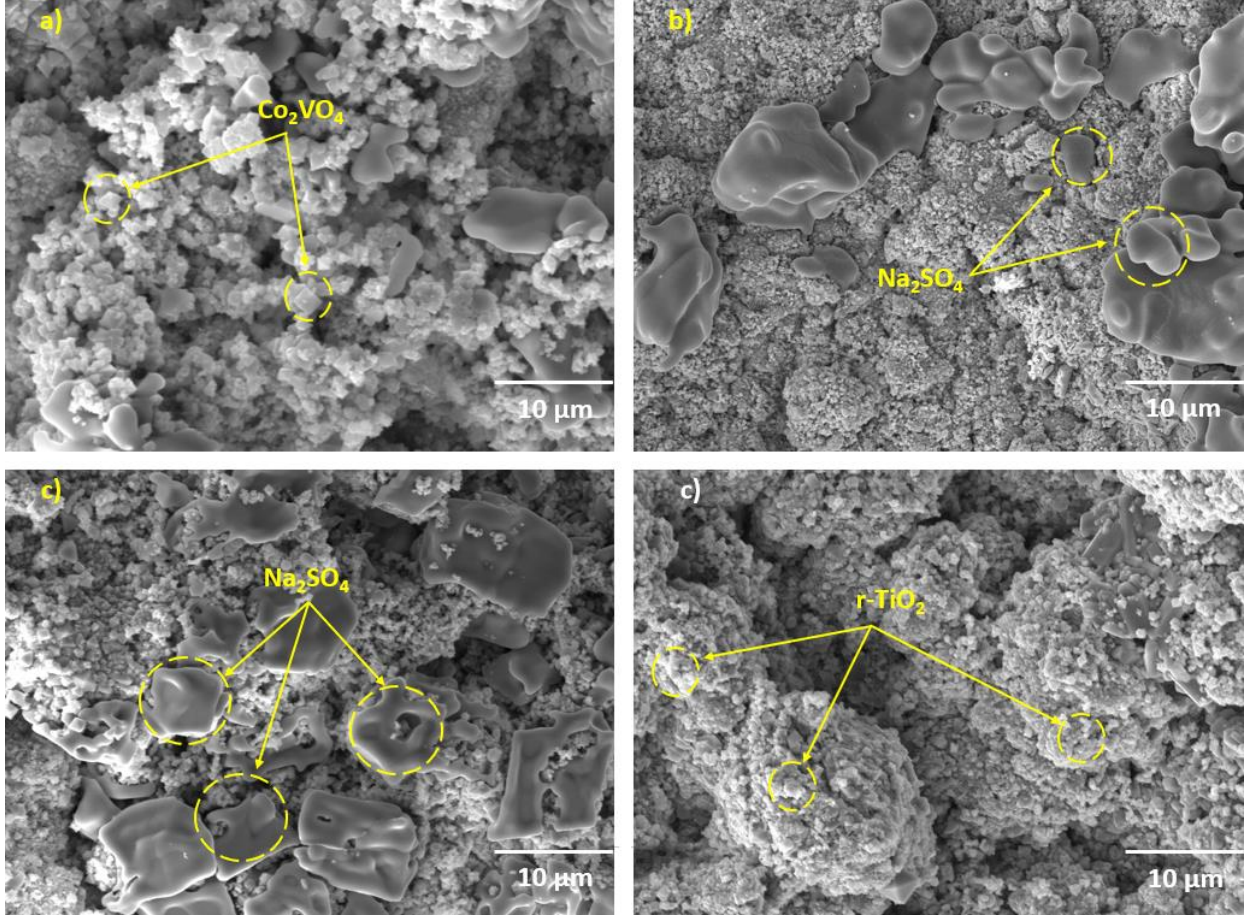


Şekil 4.53:  $800^\circ\text{C}$ 'de sıcak korozyon sonrası Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait farklı büyütmelelerdeki stereo mikroskop görüntüleri



Şekil 4.54: 800°C’de 10 saat sıcak korozyon sonrası Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait SEM ara yüzey kesit görüntüsü

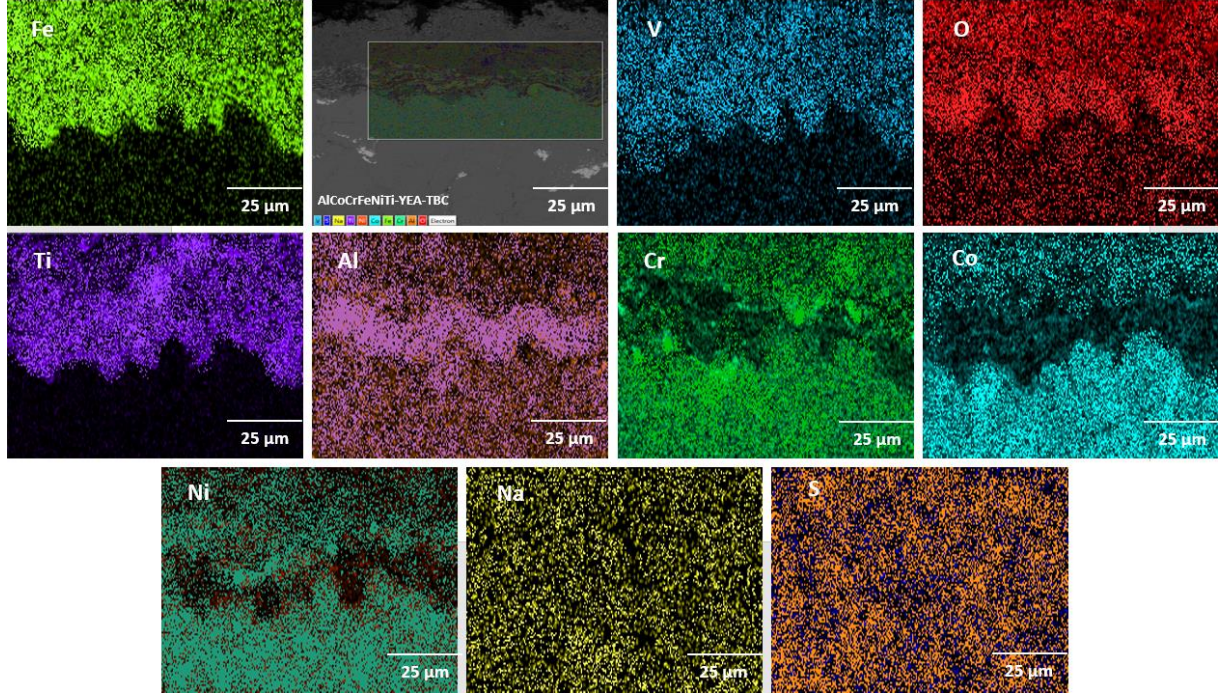
Burada oluşan spinel formdaki sıcak korozyon ürünlerini atomların düzlemlerindeki hareketliliğini kısıtlayarak yapının hasar almasına neden olmuştur. Şekil 4.54 incelendiğinde, TGO ve  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  spinel şeklinde iki ayrı tabaka oluşumu net bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.55’te 800°C’de sıcak korozyon testleri sonrasında YEA içerikli Ti katkılı TBC sistemlerine ait farklı süreler sonrasında alınan üst yüzey SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.55: 800°C sıcak korozyon sonrası Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait farklı sürelerde üst yüzey SEM görüntüleri; (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 5 saat, (d) 10 saat

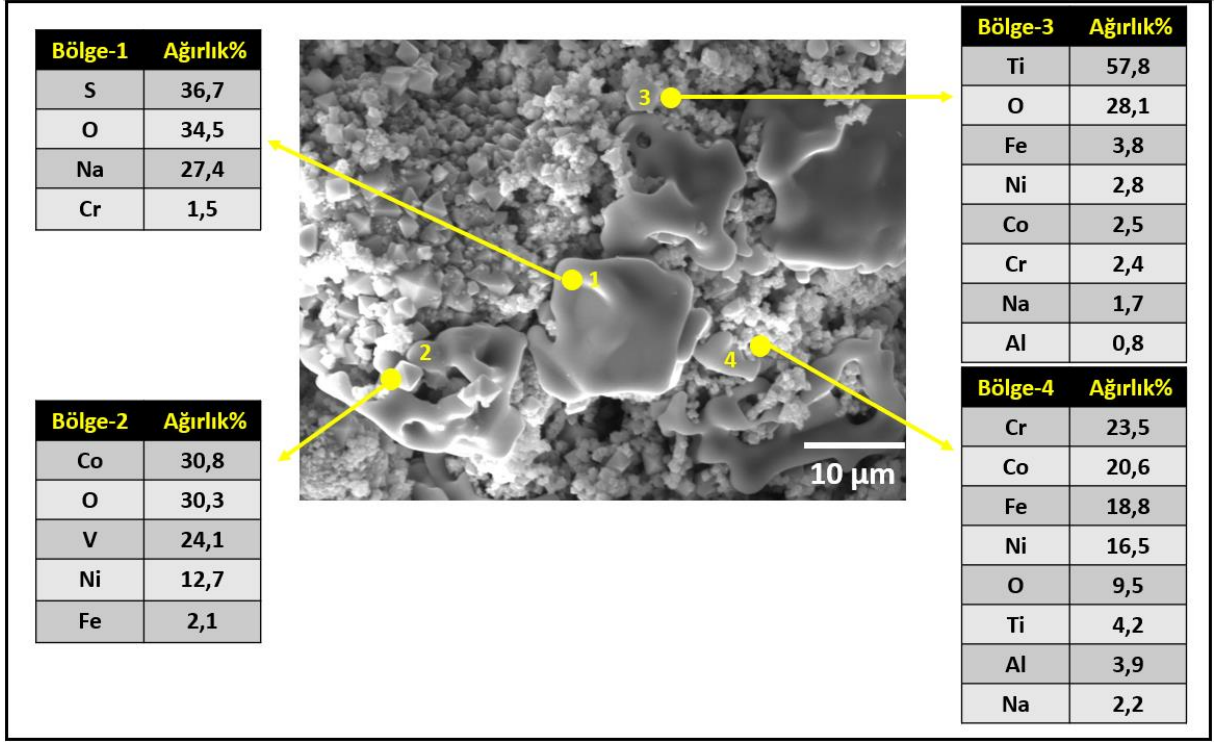
SEM görüntüleri incelendiğinde, kaplama yüzeyine konulan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ergiyerek kaplama yüzeyine yapışmıştır. Ayrıca farklı kristalimsi geometrik yapıya sahip  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  kristalleri meydana gelmiştir. Bu kristalimsi yapı 700°C sıcaklıkta yapılan sıcak korozyon testlerinde çubuksu iğnemsli yapıdadır ancak sıcaklık arttıkça çubuksu yapı kısalarak farklı geometriğe sahip kristallere dönüşmüştür. Bunun yanında Ti katkılı TBC sisteminin kaplanmış formu altı köşeli ve merkezde bir atoma sahip düzenli BCC (HMK) yapıdayken sıcak korozyon etkisi sonrası kaplamanın kristal yapısı değişmiştir. Kaplama yapısında korozyon süresi arttıkça kristalimsi geometrik oluşumlar daha çok artmıştır. Şekil 4.56’te Ti katkılı YEA içerikli TBC kaplamasına ait 800°C sıcaklıkta sıcak korozyon sonrası ara yüzey kesit alanından alınan elementel haritalama analizi gösterilmiştir.





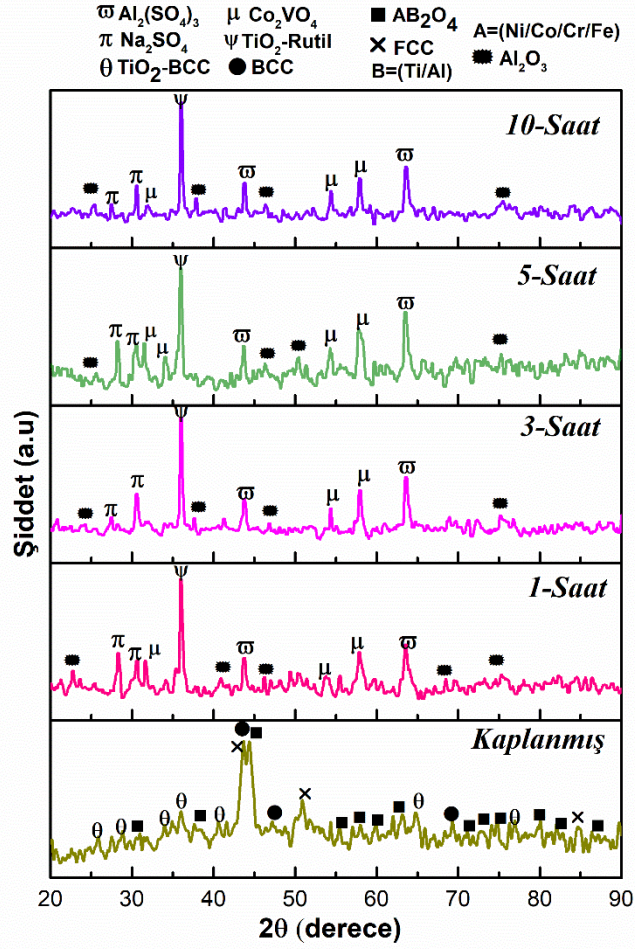
Şekil 4.56:Ti katkılı YEA içerikli TBC kaplamasına ait 800°C’de sıcak korozyon sonrası ara yüzey kesit alanından alınan elementel haritalama analizi

Elementel haritalama analizinde, çoğunluğu  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/karışık oksitler barındıran TGO tabakası oluşumu rahatlıkla görülmektedir (Kovarik, 2021). Aynı zamanda sıcak korozyon hasar mekanizmasının ana gövdesini oluşturan V elementi ile Co elementinin örüntüleri örtüşmektedir. Co elementi ile V elementi reaksiyona girerek ara kesit görüntüsünde verilen Co<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> bileşiği oluşmuştur. Bunun yanında diğer alaşım elementleri ile ergimiş tuzlar reaksiyona girmiş olabileceği düşünülmektedir. Üst kaplamanın kalınlığında azalmaların görüldüğü ve üst kaplama ile bağ kaplama arasında sıcak korozyon hasar mekanizmasının yanında oksidasyon hasarının da meydana geldiği görülmektedir. Şekil 4.57’de elementel haritalama analizini desteklemek için Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait üst yüzey görünümünde 4 farklı geometrik yapıdan nokta EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Burada kristalimsi geometrik yapıların Co<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> olduğu görülmüştür (Bölge 2). Aynı zamanda 3 numaralı nokta analizinde rutil kristal kafes yapısına sahip TiO<sub>2</sub> ve 1 numaralı geometrik yapının ergimiş sıcak korozyon tozu olan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> olduğu anlaşılmaktadır.



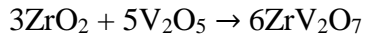
Şekil 4.57: Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 800°C sıcak korozyon sonrası üst yüzeyden alınan nokta EDS analizi

Şekil 4.58’de Ti katkılı YEA içerikli TBC kaplamalara ait sıcak korozyon öncesi alınan kaplanmış ve sıcak korozyon etkisi sonrası alınan XRD analizleri karşılaştırmalı olarak birlikte verilmiştir. Burada kaplanmış formada BCC (HMK) düzenli kristal kafes yapısına sahip olan Ti katkılı TBC kaplama sıcak korozyon etkisi sonrası kristal yapı daha çarpık bir yapı olan Rutil kafes yapısı dönüşümü devam etmiştir. Yani genel olarak kafes yapısı içerisine sıcak korozyon tuzlarının bileşenleri ara yer veya yer alan difüzyon hareketi ile düzenli yapıda olan kafese yerleşerek kaplama yapısında hacim artışına neden olmuştur. Kaplama içerisinde ve yüzeyinde meydana gelen hasarın bu dönüşümden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yine kaplama içerisinde çeşitli spinel fazların oluşumu görülmektedir. XRD analizinde  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  bileşiğinin yanında  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  bileşikleride pik vermiştir.

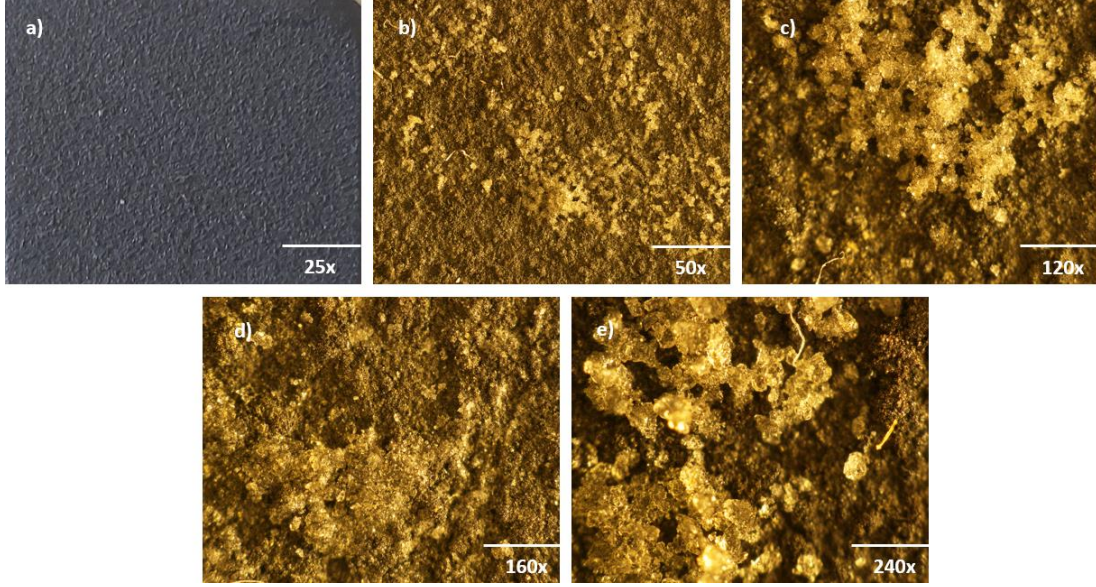
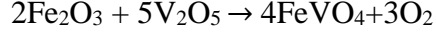
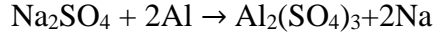
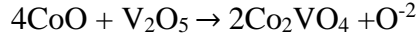


Şekil 4.58: Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 800°C’de sıcak korozyon sonrası XRD analizi

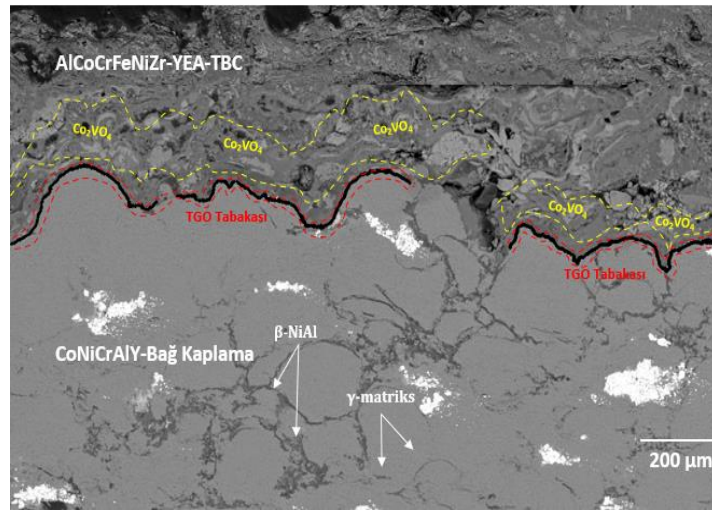
Zr katkılı YEA içerikli TBC numunesinin yüzeyine yaklaşık 2,3 mg/cm<sup>2</sup> %55 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + %45 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sıcak korozyon tozu konulmuştur. Daha sonra 800°C’de farklı korozyon sürelerinde testler gerçekleştirilmiştir. Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 800°C sıcak korozyon sonrası farklı büyütmelelerdeki stereo mikroskop görüntüleri Şekil 4.59’te verilmiştir. Şekil 4.60’ta ise sıcak korozyon sonrası ara yüzey kesit görüntüsü gösterilmiştir. Burada bağ kaplama içerisindeki açık ve koyu bölgelerle birlikte tükenme bölgesi ve sıcak korozyon ergimiş tuzlarının oluşturduğu farklı spinel tabaka gösterilmiştir. TBC sisteminde meydana gelebilecek muhtemel reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (Kul’bakin, 2013).





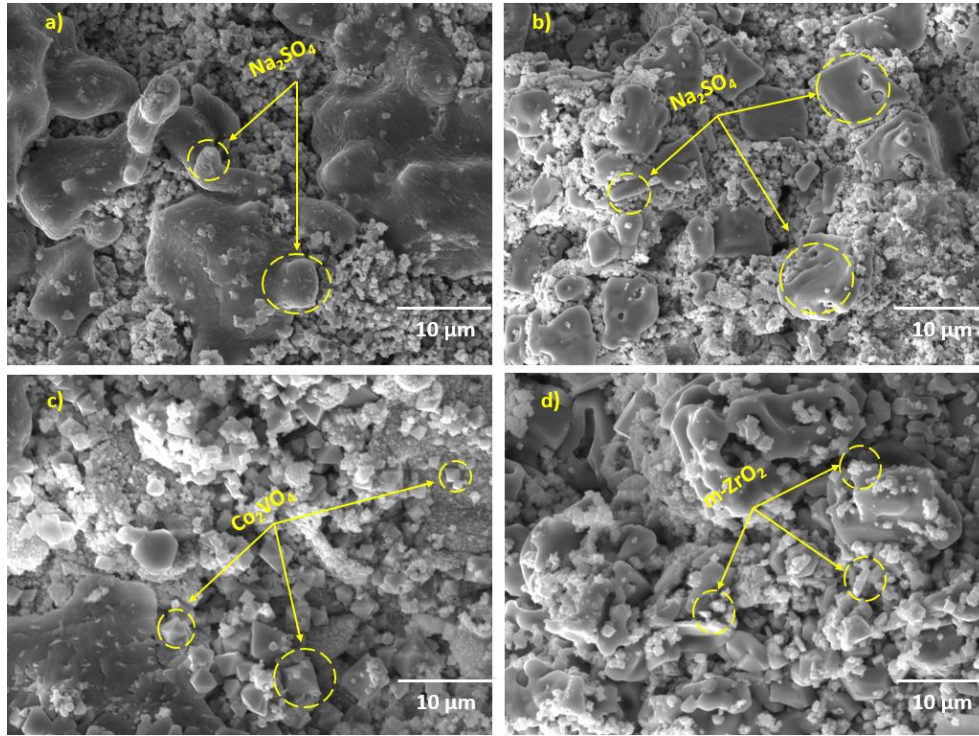


Şekil 4.59: Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 800°C sıcak korozyon sonrası farklı büyütmelerdeki stereo mikroskop görüntüleri



Şekil 4.60: 800°C'de 10 saat sıcak korozyon sonrası Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait SEM ara yüzey kesit görüntüsü

800°C’de gerçekleştirilen sıcak korozyon hasarında ergimiş  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve  $\text{V}_2\text{O}_5$  tuz karışımları kaplama tekniğinden kaynaklı oluşan porozitelerden ve mikro çatlaklardan sızmıştır. Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine yapılan sıcak korozyon testleri Ti katkılı TBC sistemine göre daha çok termal genişleme uyumsuzluğu ve kalıntı gerilme birikmesine maruz kalmıştır. YEA içerikli toz karışımının içerisine katkı yapılan Zr elementinin oksitlenmesiyle oluşan  $\text{ZrO}_2$  bileşiği korozyon tuzlarının etkisiyle faz dönüşümü gerçekleştirmiştir. Düşük sıcaklık sıcak korozyonunda (Tip 2) çubuksu yapıda olan ortorombik  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  spinel yapısı 800°C sıcaklıkta yapılan sıcak korozyonda kristalimsi geometriğe dönüşerek kaplama içerisinde gerilme artışına ve kaplama yapısında bulunan diğer bileşiklerin atom hareketliğini kısıtlayarak ek gerilmelere neden olmuştur. Stabil halde bulunan  $\text{ZrO}_2$  faz dönüşümü gerçekleştirmiştir. Şekil 4.61’te 800°C sıcaklıkta sıcak korozyon sonrası Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait üst yüzey SEM görüntüleri gösterilmiştir.

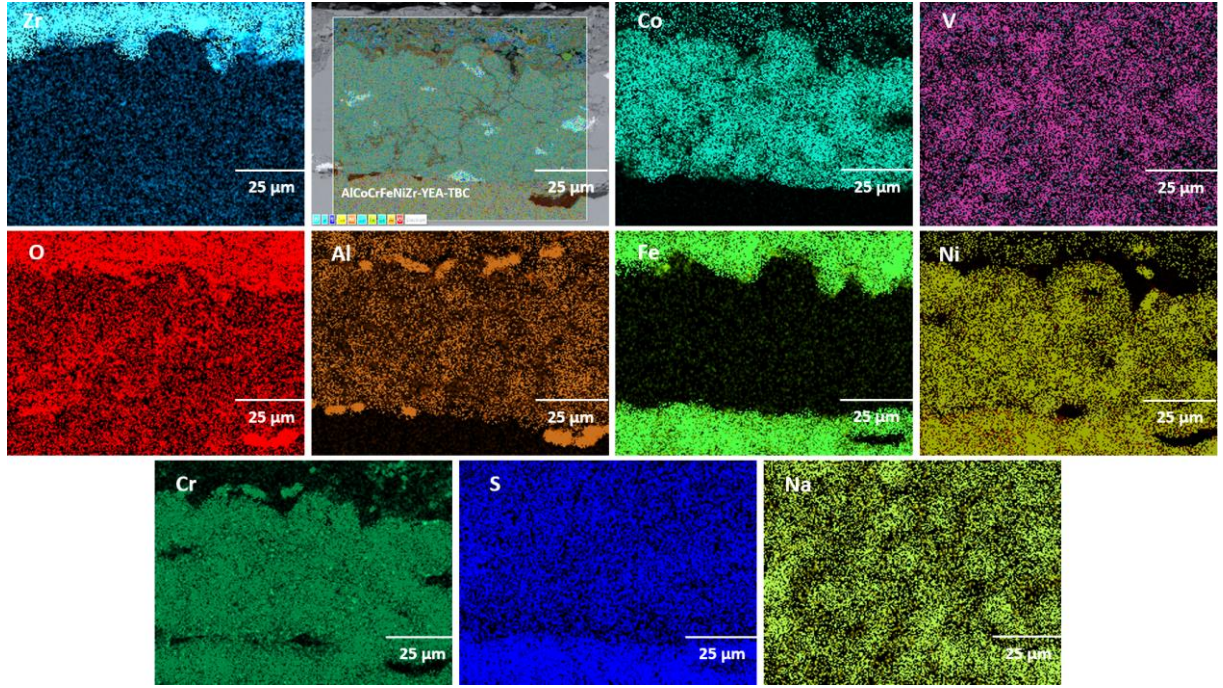


Şekil 4.61: 800°C sıcak korozyon sonrası Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait farklı sürelerde üst yüzey SEM görüntüleri; (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 5 saat, (d) 10 saat

Zr katkılı YEA içerikli TBC sisteminden alınan Şekil 4.58’de ki (c) şikkı SEM görüntüsüne bakıldığında kristalimsi ve ortorombik kafese sahip  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  spinel bileşikleri açıkça görülmektedir. Ayrıca  $m\text{-ZrO}_2$  formu da görülmektedir. Aslında 700°C’de yapılan sıcak

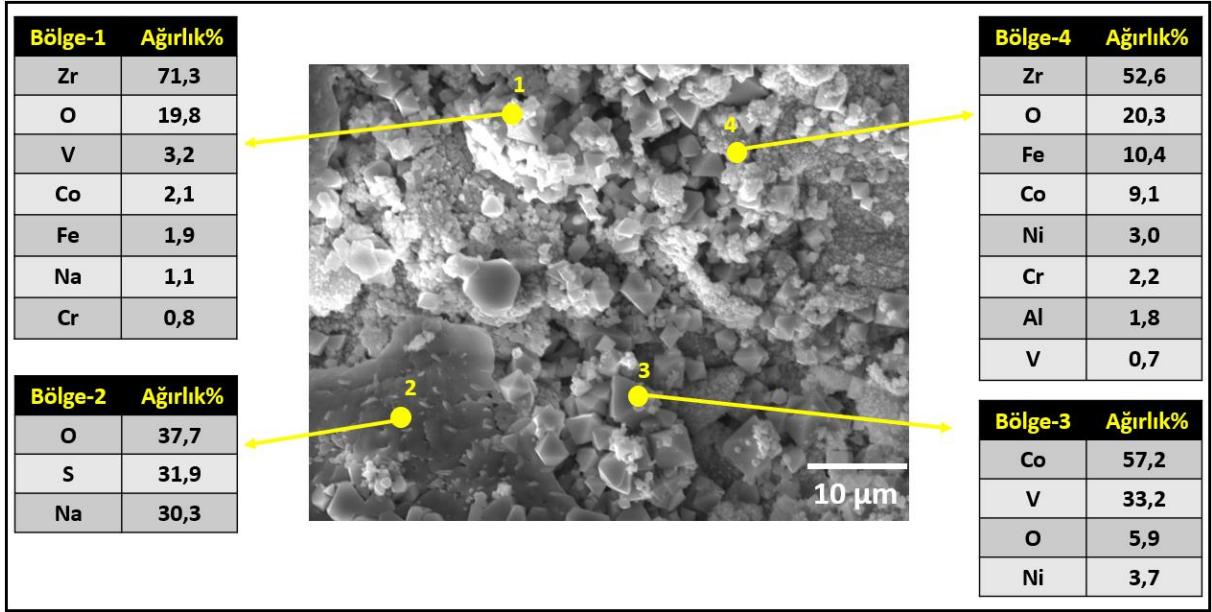


korozyon testlerinde uzun çubuksu yapıların her çevrimden sonra boylarının kısalarak prizma benzeri yapıya geçtiği görülmüştür. Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait ara yüzey kenar görüntüsüne ait elementel haritalama analizi Şekil 4.62’de gösterilmiştir. Oksidasyondan kaynaklı bağ kaplamadaki fazların belirginliğinin kaybolduğu Şekil 4.62’da gösterilmiştir.



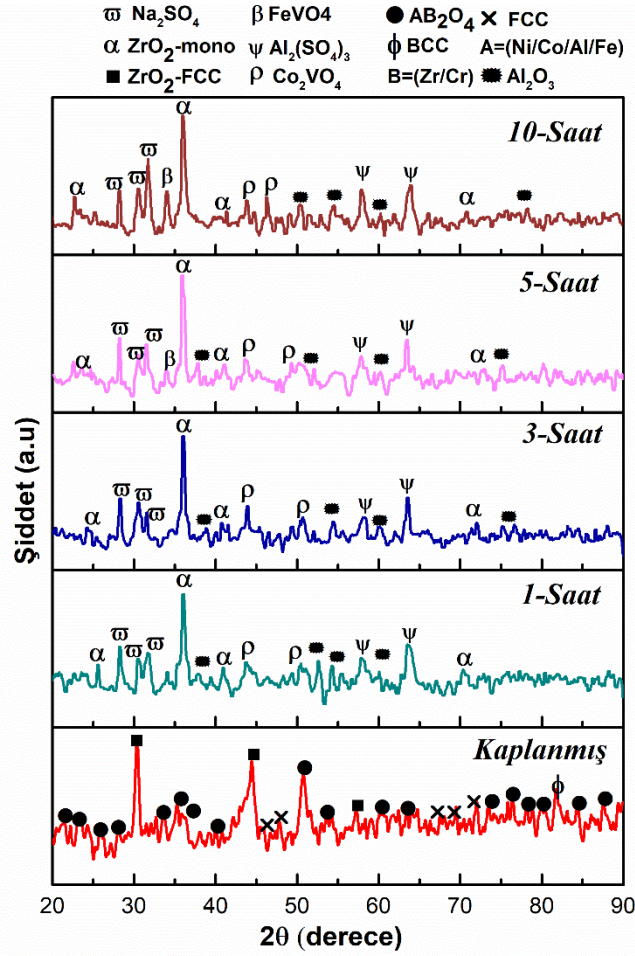
Şekil 4.62: Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 800°C sonrası ara yüzey kenar görüntüsüne ait elementel haritalama analizi

Şekil 4.62’de yapılan elementel haritalama analizine ek olarak bu analizi desteklemek için Şekil 4.63’te üst yüzeyden alınan nokta EDS analizi yapılarak gösterilmiştir. Burada daha önce çubuksu yapıda olan  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  yapıları sıcaklığın artmasıyla prizmatik yapıya dönüşmüştür. Bu yapıların  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  spinel yapıları olduğu görülmüştür. Zr katkılı YEA içerikli TBC kaplamasının üst yüzey görüntüsünde 4 farklı bölgeden nokta EDS analizi yapılmıştır. Spinel fazın içerisinde Co ve V elementlerinin oluşu Zr katkılı YEA içerikli TBC içerisindeki  $\text{ZrO}_2$ ’nin monoklinik faza dönüşmeye başladığının bir kanıtı olmuştur. YEA içerisindeki diğer elementler ise Co kadar olmasa da V elementleriyle az miktarda reaksiyona girmiştir ancak kaplamanın hacim artışında etkili olan bileşik  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  spinel yapısıdır.



Şekil 4.63: Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 800°C sonrası üst yüzey nokta EDS analizi

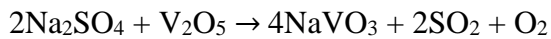
Şekil 4.64'ta Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 800°C (Tip 2) sıcak korozyon sonrası farklı sürelerde yapılan sıcak korozyon sonrası ve öncesi XRD grafikleri verilmiştir. Sıcak korozyon sonrası alınan XRD analizinde çok sayıda faz ve bileşikler ortaya çıkmıştır.  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  spinel bileşiği neredeyse kaplamanın her yerinde pik vermiştir. Ayrıca kaplanmış halinde FCC kristal kafes yapısında bulunan YEA içerikli üst kaplama malzemesi korozyon sonrası monoklinik kristal kafes yapısına dönüşüm gerçekleştirmiştir. Bununla birlikte  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  spinel bileşiğinin oluşumu kaplama içerisinde kalıntı gerilmelerin artarak kafesi zorlaması ve  $\text{ZrO}_2$ 'nin monoklinik yapıya geçmesi meydana gelen hasarı göstermektedir. Hızlı reaksiyon sonucunda  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ve  $\text{FeVO}_4$  oluşumları gerçekleşmiştir.



Şekil 4.64: Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 800°C sıcak korozyon sonrası XRD analizi

#### 4.4.3 MA + APS Tekniğiyle Üretilen YEA İçerikli TBC Sistemlerinin 900°C’de Sıcak Korozyon Testi Sonuçları

Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 900°C (Tip 1) sıcak korozyon testleri sonrasında stereo optik mikroskopuyla farklı büyütme oranlarında korozyon testleri sonrası alınan optik görüntüler Şekil 4.65’te gösterilmiştir. Görüntüye detaylı bakıldığında ergimiş sıcak korozyon hasarı yapıcı tozlar TBC kaplama sistemiyle korozyon süresi arttıkça iyice kaplama içerisine difüze olmuş ve ergimiştir. İlk olarak üst kaplama yüzeyine konulan V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> belirlenen sıcaklıklarda reaksiyona girer ve reaksiyon sonucu sodyum metavanadat (NaVO<sub>3</sub>) oluşturur (Peng, 2012).

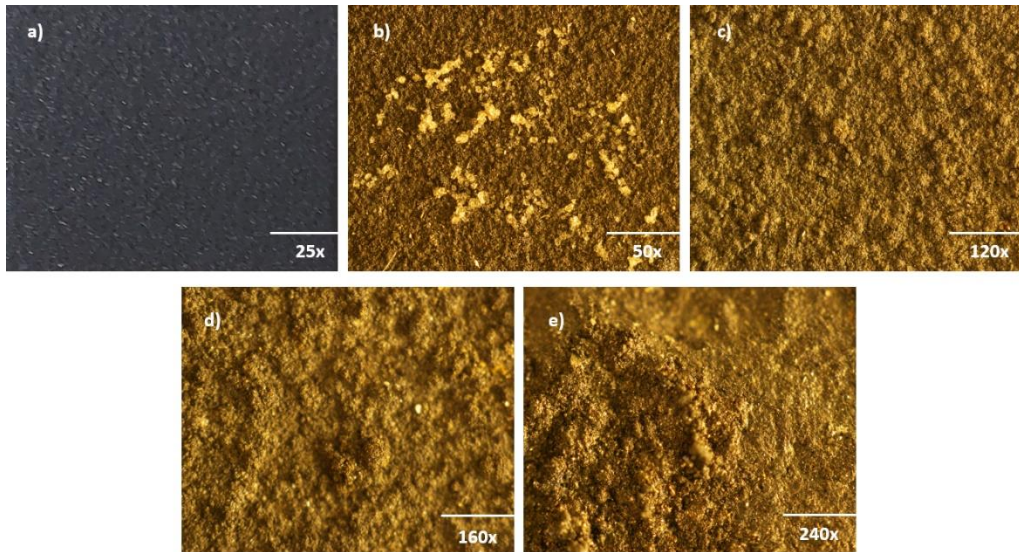
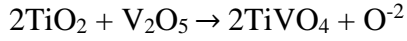
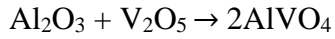
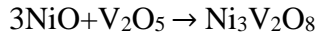
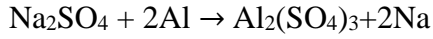
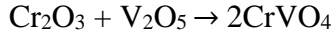
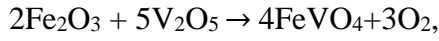
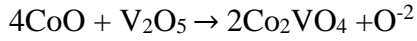




Daha sonra MA + APS yöntemiyle üretilen YEA içerikli üst kaplama tozuna katkı yapılan Ti elementi ile NaVO<sub>3</sub> reaksiyona girerek TiO<sub>2</sub> oluşturur (Chen, 2022).

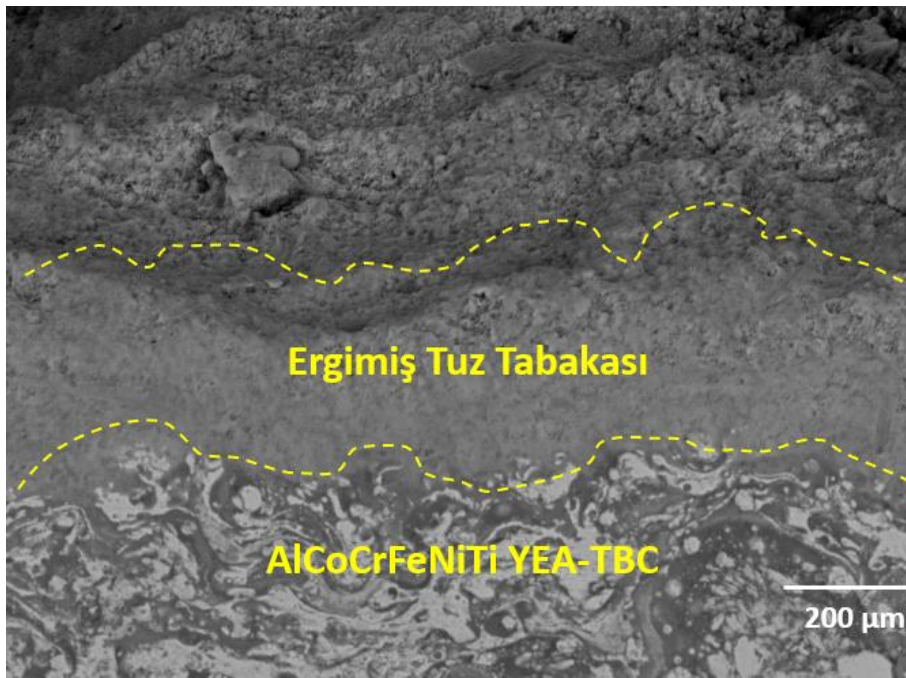


TBC üst kaplama malzemesini oluşturan diğer elementler ve oksitli bileşikleri yukarıda bahsedilen reaksiyon ürünleri olan NaVO<sub>3</sub> ile reaksiyona girerek aşağıda belirtilen muhtemel reaksiyonların gerçekleştiği düşünülmektedir (Mannava, 2019).



Şekil 4.65: Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 900°C sıcak korozyon sonrası farklı büyütmelerdeki stereo mikroskop görüntüleri

Şekil 4.66’te 900°C sıcaklıkta sıcak korozyon sonrası TBC sistemine ait SEM ara yüzey kesit görüntüsü gösterilmiştir. SEM ara yüzey kesit görüntüsü incelendiğinde, 900°C’de yapılan 1 saatlik korozyon testlerinde ergimiş korozyon tuzları YEA içerikli üst kaplama ile hızlı bir biçimde reaksiyona girdiği anlaşılmaktadır. Bu durumu SEM görüntüsünde görülen ergimiş tuzların ve üst kaplamanın oluşturduğu iki farklı kalın bir tabakadan anlamaktayız. Üst kaplama üzerinde yoğun bir ergimiş tuz tabakası bulunmaktadır. Ayrıca sıcak korozyon süresi arttıkça bu ergimiş tuz tabakası üst kaplamaya doğru difüze olarak kaplama içerisinde ek kalıntı gerilme oluşumuna neden olmuştur. Yine burada elementel haritalama analizinde daha rahat görülebilecek biçimde az miktarda TGO oluşumu meydana gelmiştir.

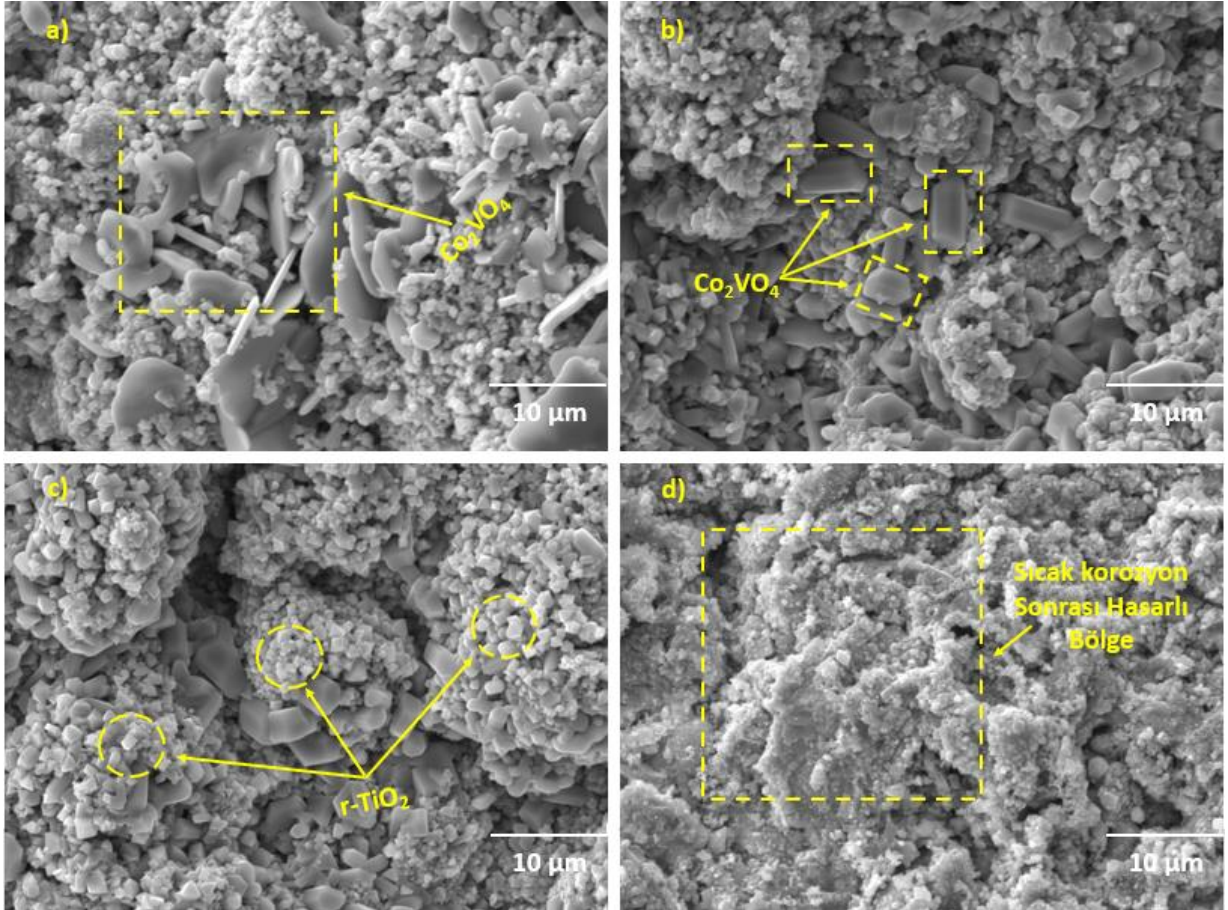


Şekil 4.66: 900°C sıcak korozyon sonrası Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait SEM ara yüzey kesit görüntüsü

Şekil 4.67’de 900°C sıcaklıkta sıcak korozyon testleri sonrasında Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait farklı sürelerde alınan üst yüzey SEM görüntüsü gösterilmiştir. Burada artık sıcak korozyon sıcaklık değeri arttıkça ergimiş tuzlar ve YEA içerikli üst kaplama arasındaki reaksiyonlar sonucunda meydana gelen çubuksu yapılar bu sıcaklıkta görülmemektedir. Çoğunlukla kaplama mikro yapısında oluşan kristaller prizmatik bir yapıya sahiptir. Ayrıca r-TiO<sub>2</sub> bileşiğinin atomları kaplama içerisine homojen olarak dağılmıştır. TiO<sub>2</sub> bileşiği ve ergimiş tuzların diğer alaşım elementleri ile reaksiyon

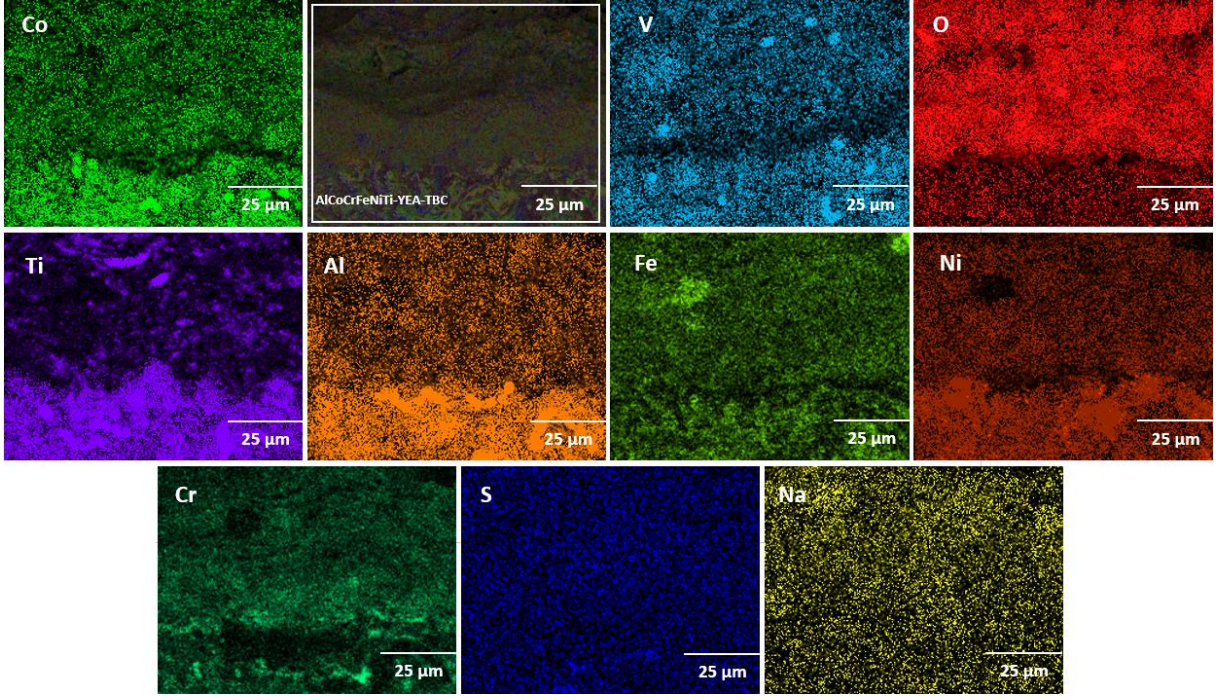


vermesiyle meydana gelen çeşitli kristal yapıların kaplama malzemesi içerisinde atomların bulunduğu düzlemlere yerleşerek ek kalıntı gerilimine neden olmuştur. TBC sisteminin hacim artışı sonucunda oluşan gerilimler kaplama hasarına neden olmaktadır. Şekil 4.67'(d) de kaplamada meydana gelen hasarlar görülmektedir.



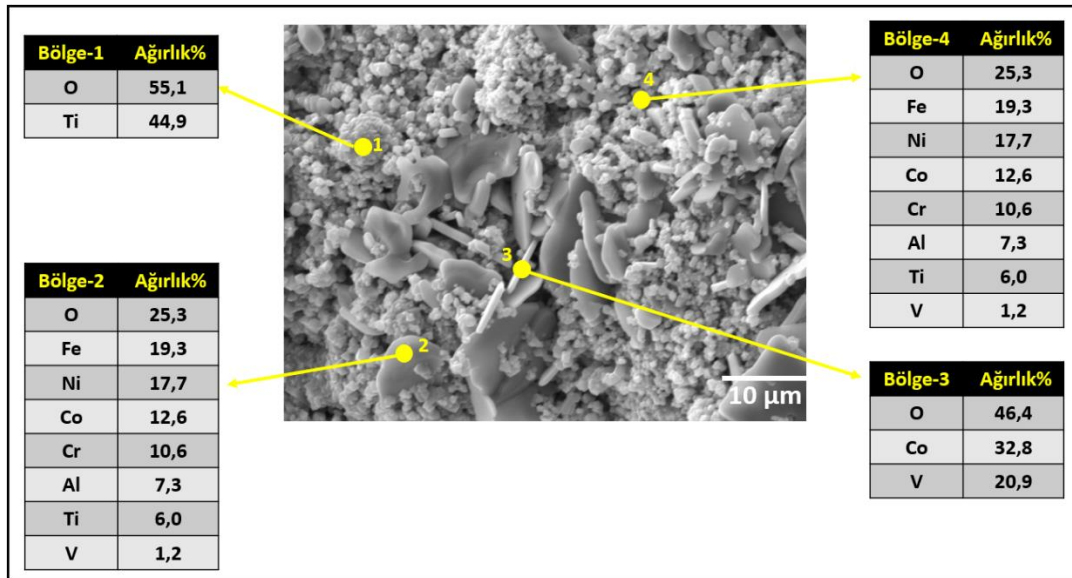
Şekil 4.67: 900°C sıcak korozyon sonrası Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait farklı sürelerde üst yüzey SEM görüntüleri; (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 5 saat, (d) 10 saat

Ti katkılı TBC sistemine ait 900°C (Tip 1) sıcak korozyon sonrası TBC kaplama sisteminde elementlerin kaplama içerisindeki dağılımı ve meydana gelebilecek muhtemel bileşiklerin oluşumunu belirlemek amacıyla Şekil 4.68'te elementel haritalama analizi gösterilmiştir. Elementel haritalama analizi incelendiğinde, az miktarda çoğunlukla Al, Cr ve zamana bağlı olarak spinel oksitler süresiz TGO tabakası oluşmuştur. Ergimiş tuzların kaplamanın üst kısmında bir tuz tabakası olduğu ve elementel haritalama analizinde üst kaplama tozu üst kısmında görülmektedir. S ve Na elementleri ise oksitlenerek kaplamanın her bölgesine dağılmıştır.



Şekil 4.68: Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 900°C sonrası alınan ara yüzey kenar görüntüsüne ait elementel haritalama analizi

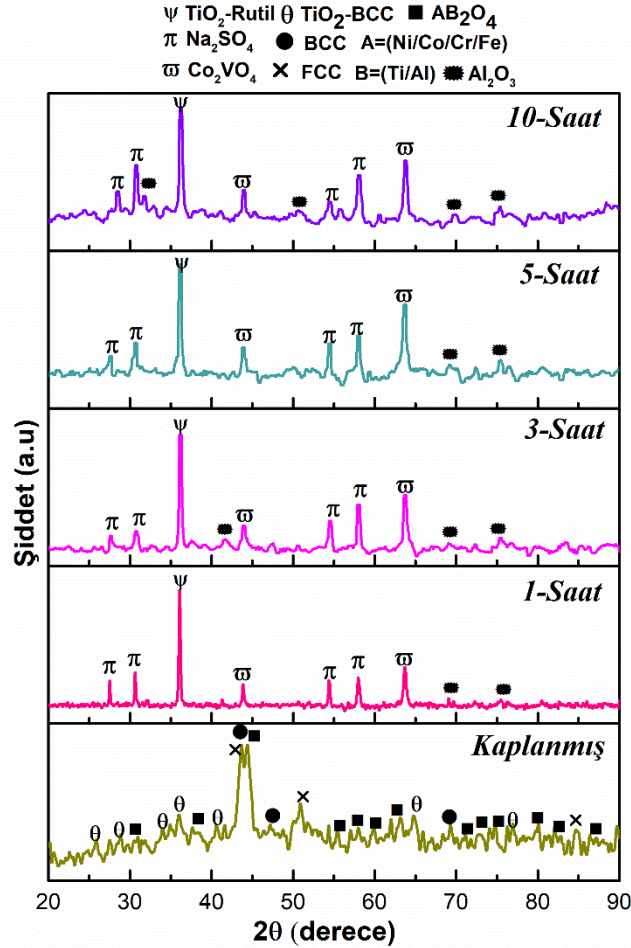
Elementel analizinde 4 farklı forma sahip alandan nokta EDS analizi yapılmıştır. Şekil 4.69'dan 4 farklı bölgeden alınan nokta EDS analizi sonuçları verilmiştir. Burada bölge 1'de  $TiO_2$  bileşiği yine prizmatik yapı olan bölge 3'te  $Co_2VO_4$ , bölge 2-4 ise YEA içerikli elementler gösterilmiştir.



Şekil 4.69: Üst yüzeyden alınan nokta EDS analizi

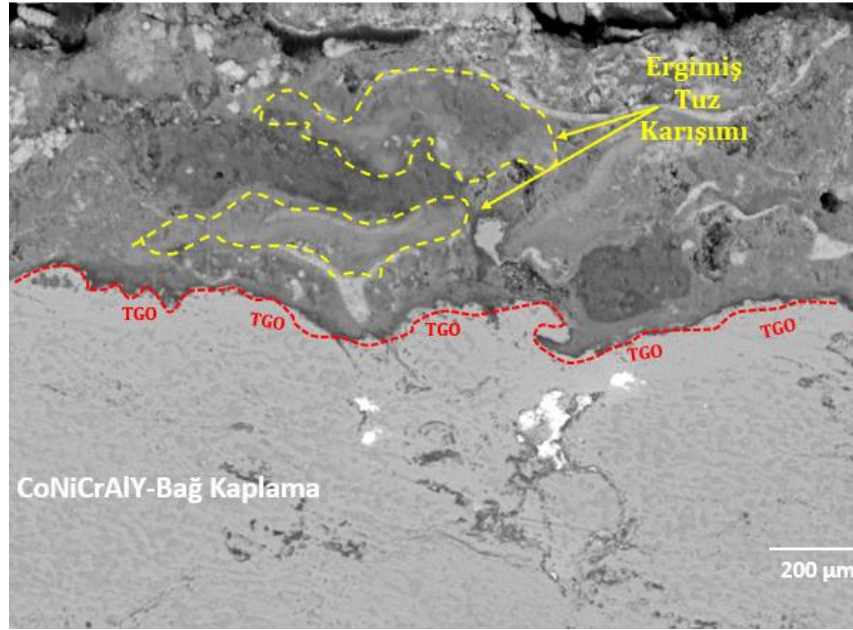
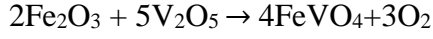
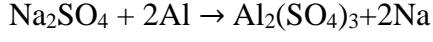
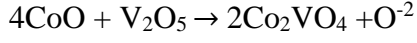
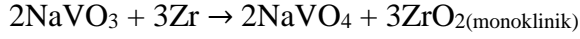
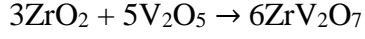


Şekil 4.70'te ise 900°C sıcak korozyon sonrası ve öncesi karşılaştırmalı XRD analizi gösterilmiştir. Kafes dönüşümü gerçekleşmiştir. BCC (HMK)→R-TiO<sub>2</sub> dönüşüm sonrası gerilim artmıştır. Ayrıca Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve Co<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> bileşikleri de pik vermiştir.



Şekil 4.70: Ti katkılı YEA içerikli TBC sisteminin 900°C'de sıcak korozyon sonrası ve öncesi karşılaştırmalı XRD analizi

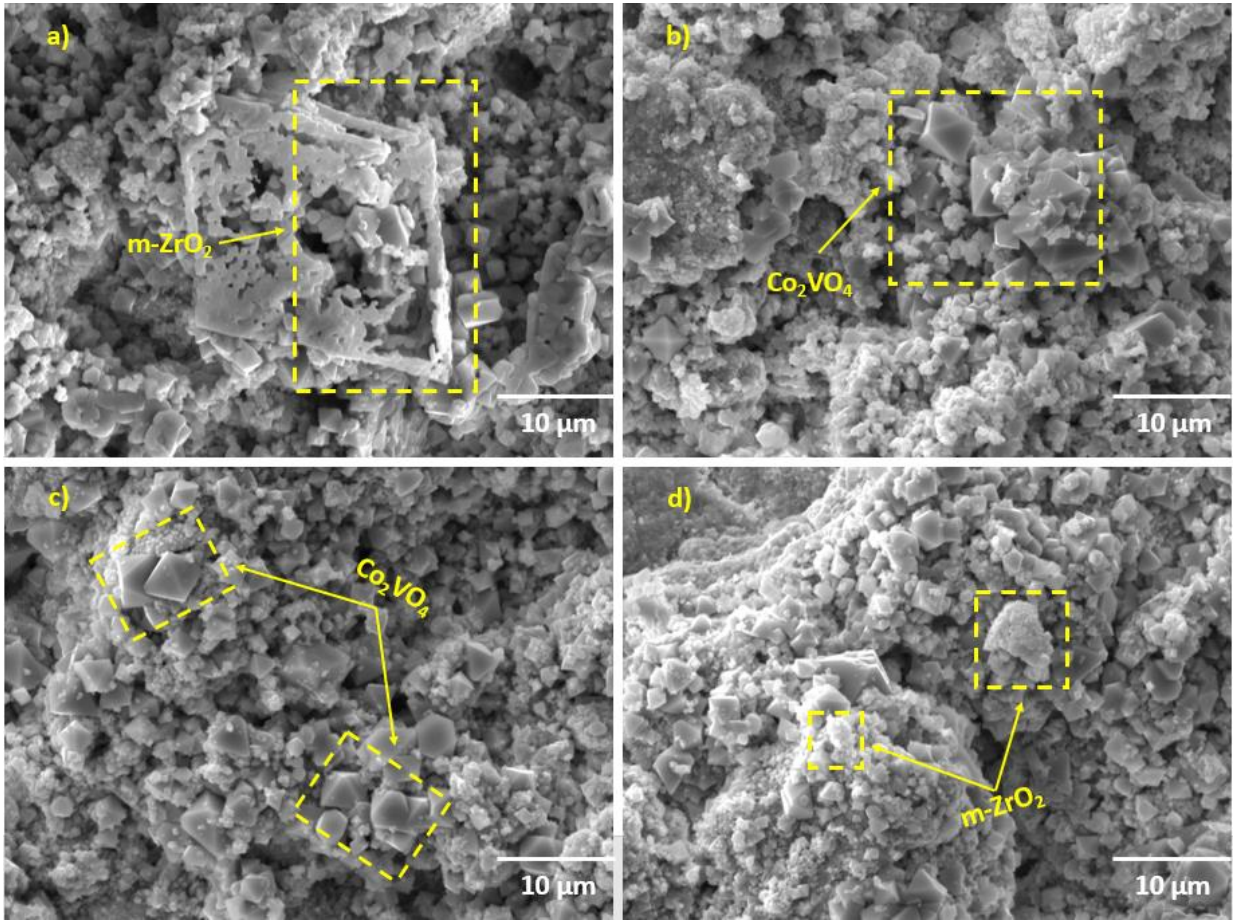
Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 900°C (Tip 1) sıcak korozyon sonrası alınan ara yüzey SEM kesit görüntüsü Şekil 4.71'te gösterilmiştir. Şekil 4.71 incelendiğinde sıcak korozyon testleri esnasında oksidasyon hasarı da gerçekleştiğinden dolayı TGO tabakasının oluşumu gözlemlenmiştir. Ayrıca üst kaplama ile ergimiş sıcak korozyon tuzları birbiri içerisine tamamen difüze olmuş ve çeşitli spinel bileşikler oluşturmuştur. TBC sisteminde meydana gelebilecek muhtemel reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (Kul'bakin, 2013).



Şekil 4.71: Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait 900°C sıcak korozyon sonrası alınan ara yüzey SEM kesit görüntüsü

Şekil 4.72’de Zr katkılı YEA içerikli TBC sisteminin 900°C’de farklı sürelerde sıcak korozyon testleri sonrası altına üst yüzey SEM görüntüleri gösterilmiştir. Burada kaplama içerisine kristalimsi yapılar yoğun bir biçimde dağılmıştır.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ergimiş tuzu sıcaklık arttıkça  $\text{Na}_2\text{O}$  şeklinde buharlaşarak ortamdan uzaklaşır S ise kaplamanın her bölgesine homojen olarak dağılmıştır (Han, 2020).  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile  $\text{ZrO}_2$  arasında doğrudan bir reaksiyon görülmemiştir. Bu nedenle benzer çalışma yapan araştırmacıların belirttiği çalışmalarda bu reaksiyonun daha yüksek sıcaklıklarda oluşabileceği düşünülmektedir. TBC kaplama sistemi kaplanmış formunda FCC (YMK) kristal yapıya sahip iken sıcak korozyon sonrası m-ZrO<sub>2</sub> formuna geçmiştir. Monoklinik kristal yapı hacimce daha geniş bir atom düzlemine sahiptir. Atomların burada dizilişi daha serbest olduğundan dolayı sürekli bir düzen

içerisinde kalamazlar ve sıcaklık, basınç, gerilmeler gibi parametrelerin etkisiyle yer alan veya ara yer gibi dislokasyon hareketi yapabilirler. Bu atom/dislokasyon hareketliliğinden dolayı kaplama yapısı içerisinde var olan gerilmelere ek daha fazla gerilme birikimi olur ve YEA içeren kaplamalarda kafes distorsiyonu (bozulma) etkisi meydana gelir. Bu distorsiyon sonucu TBC kaplamada hacim artarak kaplama parçalanmaya başlar. Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine 900°C’de yapılan sıcak korozyon testleri sonucunda kristal kafes yapısında değişim meydana gelmiş ve kafes distorsiyona uğrayarak kaplamada %40 hasar meydana gelmiştir.

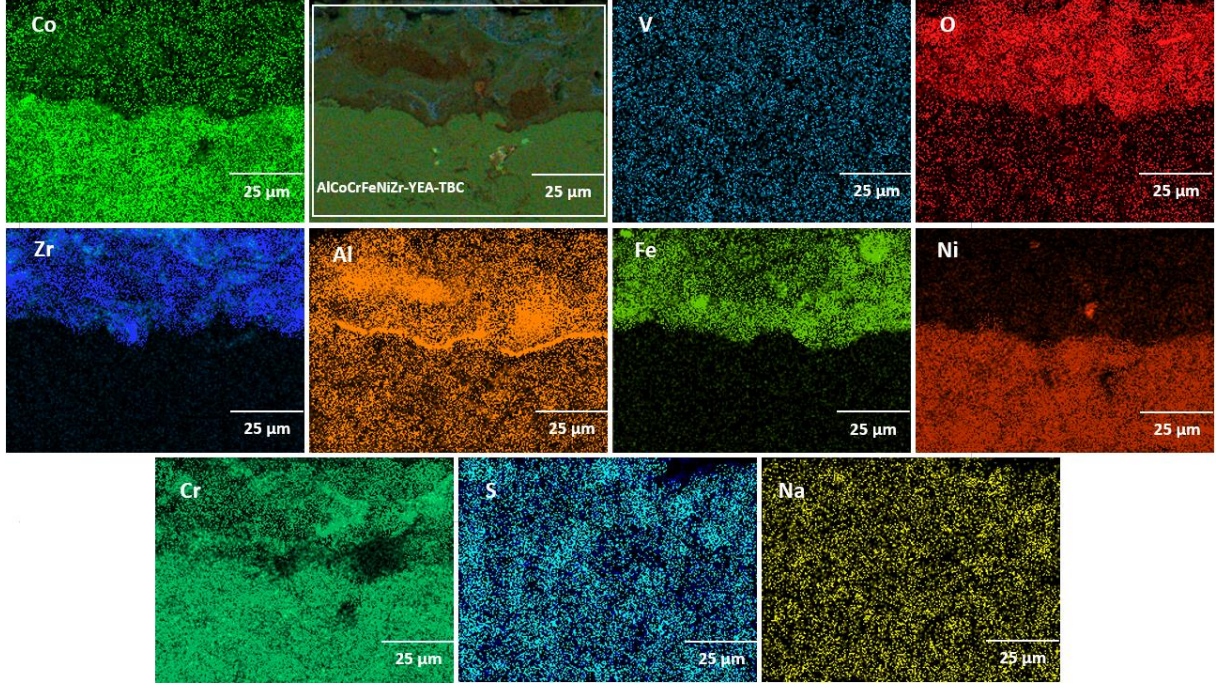


Şekil 4.72: 900°C sıcak korozyon sonrası Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait farklı sürelerde üst yüzey SEM görüntüleri; (a) 1 saat, (b) 3 saat, (c) 5 saat, (d) 10 saat

Şekil 4.73’te 900°C sıcak korozyon sonrası Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait elementel haritalama analizi gösterilmiştir. Kaplamanın ara yüzeyinde belirgin şekilde sıcak korozyon tuzları ile YEA içerikli alaşım elementlerin aralarında oluşturduğu sıvı tuz tabakası bariz bir şekilde görülmektedir. Üst kaplama kalınlığında azalmaların olduğu bu duruma



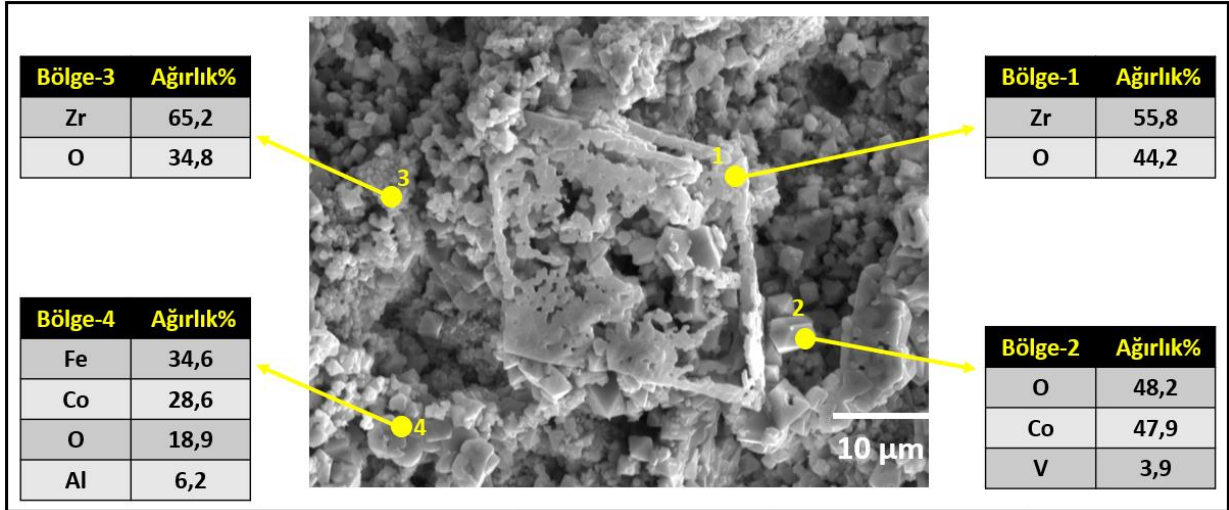
kıyasla oksidasyon olayından kaynaklı TGO tabakasının oluşarak ara yüzeyde kalınlığın arttığı görülmektedir. Üst kaplamadan bağ kaplamaya doğru sinterleşme etkisinin olduğu açıkça görülmektedir. Bağ kaplamadaki  $\gamma$  ve  $\beta$  fazlarının belirginliği kaybolmaya başlamıştır.



Şekil 4.73: 900°C sıcak korozyon sonrası Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemine ait elementel haritalama analizi

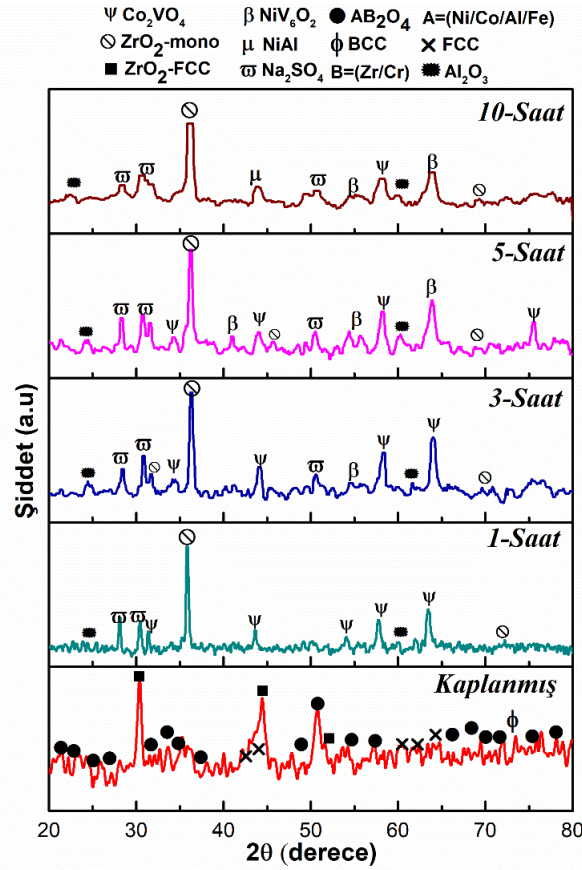
Elementel analizi daha detaylı anlatmak ve desteklemek amacıyla 4 farklı forma sahip alandan nokta EDS analizi yapılmış ve Şekil 4.74'te gösterilmiştir. Burada bölge 1-3'te m-ZrO<sub>2</sub> bileşiği yine prizmatik yapı olan bölge 2'de Co<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>, bölge 4 ise YEA içerikli elementler gösterilmiştir.





Şekil 4.74: Üst yüzeyden alınan nokta EDS analizi

Şekil 4.75'te Zr katkılı YEA içerikli TBC sisteminin 900°C'de sıcak korozyon sonrası ve öncesi XRD grafik analizi verilmiştir. Bu analizden görüldüğü üzere kaplanmış halinde ZrO<sub>2</sub> bileşiği FCC (YMK) kafes yapısına sahip korozyon tuzlarının etkisiyle gerilim artarak ZrO<sub>2</sub> monoklinik yapı formuna dönüşmüştür. Yine kaplanmış halinde kaplama işlemi sırasında geçici oksidasyona uğrayarak çok sayıda bileşik oluşmasına rağmen sıcak korozyon sonrası reaktiflik durumuna göre kaplama yapısı ile reaksiyon sonucu yapıya bağlı spinel bileşiklerin oluşumu gözlemlenmiştir. Çoğunlukla oluşan spinel bileşik düşük sıcaklıkta çubuksu yapıda iken yüksek sıcaklıkta kristalimsi yapıya geçen ortorombik Co<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> bileşiğidir. Bunun yanında 5-10 saatte NiV<sub>6</sub>O<sub>2</sub> bileşiği ile 10 saat sıcak korozyon sonrası NiAl intermetalik bileşik oluşumu meydana gelmiştir. Sıcak korozyon tuz karışımından biri olan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bileşiği de 900 °C'de yapılan sıcak korozyon testleri sırasında pik vermiştir. Ayrıca her iki farklı TBC sisteminde 10 saat sonunda kaplamalar arasında korozyon hasar mekanizmasının büyük etkisi ile birlikte oluşan yapı içerisindeki kalıntı gerilmeler, termal genleşme uyumsuzlukları ve yaklaşık olarak %40 düzeyinde hasar oluşumu görüldüğünden dolayı testler sonlandırılmıştır.



Şekil 4.75: Zr katkılı YEA içerikli TBC sisteminin 900°C’de sıcak korozyon sonrası ve öncesi karşılaştırmalı XRD analizi

#### 4.5 Üretilen TBC Sistemlerinin Literatür Çalışmalarıyla İncelenmesi

Üretilen TBC sistemlerine yapılan yüksek sıcaklık testleri sonucunda elde edilen analiz verileri literatürde bu alanda yapılan çalışmalar ile karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve yorumlanmıştır.

##### 4.5.1 Oksidasyon Davranışlarının Literatür Çalışmalarıyla Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi

Eşit mollere sahip AlCoCrFeNi YEA tozu (15 µm - 53 µm) MCrAlY geleneksel bağ kaplamaya alternatif olarak vakum plazma sprey kaplama yöntemi kullanarak 316L paslanmaz çelik (25.4 mm x 6 mm) üzerine püskürtülmüştür. Bunun üzerine %7Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub> (YSZ) bileşiğini APS yöntemiyle püskürtürerek TBC sistemi üretmişlerdir. Daha sonra

1000°C-1100°C sıcaklıklarda 50 - 100 saat izotermal oksidasyon testine tabii tutmuşlardır. Testler sonrasında arayüzeyde oluşan TGO tabakası kalınlıklarının ölçümü Image J yazılımı kullanılarak ölçmüşlerdir. Sırasıyla 1000°C-1100°C; 2,35 µm - 1,71 µm ve 3,40 µm - 2,89 µm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca izotermal oksidasyon testleri sonrasında TGO kalınlığına bağlı aktivasyon enerjisi değeri ve  $k_p$  hız sabiti değerleri sırasıyla; 174,42 kJ/mol,  $3,5883 \times 10^{-13} \text{ g}^2/\text{cm}^4$  ve  $6,4761 \times 10^{13} \text{ g}^2/\text{cm}^4$  olarak bulunmuştur (Zhang, 2024). Bizim yaptığımız çalışmada, Inconel 718 süper alaşım (25,4 mm x 5 mm) üzerine CoNiCrAlY (21,8 µm ± 0,9) HVOF yöntemiyle püskürtülmüştür. AlCoCrFeNiZr YEA tozu (36,72 µm ± 1,1) MA + APS yöntemi kullanarak bir TBC sistemi üretilmiştir. 1000°C-1100°C-1200°C sıcaklıklarda 5,25,50 ve 100 saat izotermal oksidasyon testine tabii tutulmuştur. Testler sonrasında Zhang ve arkadaşlarının çalışmasına benzer şekilde Image J yazılımı kullanarak TGO kalınlıkları ölçülmüştür. Kalınlıklar sırasıyla; 1000°C (2,011 µm-1,565 µm), 1100°C (2,537 µm-1,839 µm) ve 1200°C (3,303 µm-2,491 µm) olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte aktivasyon enerjisi değeri 230,2 kJ/mol olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar neticesinde, Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın aksine, üst kaplaması YSZ içerikli TBC sistemlerine kıyasla ürettiğimiz üst kaplaması YEA içerikli TBC sistemi oksidasyon bakımından daha uzun süre kullanım ömrüne sahip olduğu anlaşılmıştır.

Shi ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, altlık malzeme olarak Ni-20Cr-18W tercih edilmiş olup üzerine NiCoCrAlY metalik bağ kaplama tozunu ve %8 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile stabilize edilmiş ZrO<sub>2</sub> seramik tozunu APS yöntemiyle altlık yüzeyine püskürterek bir seramik içerikli TBC sistemi üretmişlerdir. Daha sonra 900°C - 1000°C 10,40 ve 100 saat oksidasyon testleri yapılmış ve TGO büyüme davranışı incelenmiştir. Testler sonrasında yapılan karakterizasyon analizleri incelendiğinde, TGO tabakasını oluşturan α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşmuş ve bununla birlikte NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşikleri de oluşmuştur. Sıcaklık arttıkça TGO kalınlığında artış ve kafes dönüşümü meydana gelmiştir. 900°C - 1000°C sıcaklıklar da ölçülen TGO kalınlıkları ve  $K_p$  (hız sabiti) değerleri sırasıyla; 2,16 µm-3,93 µm ve  $1,26 \times 10^{-5} \text{ µm}^2/\text{s}$ - $4,03 \times 10^{-5} \text{ µm}^2/\text{s}$  olarak hesaplanmıştır. Kalınlığının yüksek çıkmasının nedeni meydana gelen tetragonal-ZrO<sub>2</sub> dönüşümü sonrası hacim artışının olması etkili olabilmektedir. TGO kalınlıkların yüksek çıkmasından dolayı TBC sistemi yüksek servis sıcaklıklarında sahip olduğu kaplama kararlılığında azalma meydana gelmiştir (Shi, 2020). Bizim ürettiğimiz Zr katkılı AlCoCrFeNi YEA tozu içeren üst kaplama (APS) + CoNiCrAlY (HVOF) + Inconel-718 süper alaşımı içeren YEA içerikli TBC sistemine 1000°C-1100°C

sıcaklıklarda 5,25,50,100 saat yapılan oksidasyon testleri sonrası TGO büyüme davranışı incelenmiştir. Ayrıca kristal kafes yapısında dönüşüm meydana gelmiştir. Analizler sonrasında 1000°C-1100°C sıcaklıklarda  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiO ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşikleri benzer şekilde oluşmuştur. Ölçülen TGO kalınlıkları ve K<sub>p</sub> (hız sabiti) değerleri sırasıyla; 2,124  $\mu$ m - 2,569  $\mu$ m ve 0,0451  $\mu$ m<sup>2</sup>/saat - 0,0650  $\mu$ m<sup>2</sup>/saat olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere ürettiğimiz YEA içerikli üst kaplamaya sahip TBC sistemleri yüksek oksidasyon sıcaklıklarında kaplama kararlılığı seramik esaslı TBC sistemlerine göre daha yüksektir. Daha kararlı yapı ve TGO kalınlık değerlerinin düşük olmasının nedeni, YMK-ZrO<sub>2</sub>'nin 1100°C'ye çıktığında geçici olarak daha kompleks ve dar bir kafes yapısı olan geçici r-ZrO<sub>2</sub>'ye dönüşmesidir. Bu dönüşüm sonrasında oksijen atomlarının kafes içerisindeki hareket ettiği düzlemlerde bozulmalar/daralmalar meydana gelmiştir. Böylece oksijen atomları yavaş difüzyon etkisine maruz kalarak TGO kalınlığının yavaş ilerlemesine neden olmuştur.

TBC sistemlerinde 1000°C'ye kadar sertliğini ve sürünme mukavemetini koruduğundan dolayı tercih ettiğimiz altlık malzeme olan Inconel 718 yüzeyine HVOF yöntemi kullanılarak CoNiCrAlY bağ kaplama malzemesi üzerine MA + APS yöntemi kullanılarak AlCoCrFeNiTi ve AlCoCrFeNiZr gibi iki farklı ayrı YEA içerikli TBC sistemi üretilmiştir. 1000°C, 1100°C, 1200°C gibi farklı oksidasyon sıcaklıklarında 100 saat oksidasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Testler sonrası alınan sertlik değerleri sıcaklık arttıkça Srivastava ve arkadaşlarının ölçtüğü değerlere nazaran daha yüksek sertlik değerleri elde edilmiştir. Srivastava ve arkadaşlarının, yapmış oldukları bir çalışmada stokiometrik olmayan yani eşit mol oranlarına sahip olmayan mekanik olarak aktive edilerek sentezlenen Al<sub>1.4</sub>Co<sub>2.1</sub>Cr<sub>0.7</sub>Ni<sub>2.45</sub>Si<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.14</sub> YEA tozunu üretmişlerdir. Altlık malzeme olarak Nikel esaslı süper alaşım kullanılmıştır. HVOF yöntemi kullanılarak bağ kaplama malzemesi üretilmiştir. Bağ kaplama yüzeyine APS yöntemi kullanılarak %8 stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) katkısı yapılmıştır. Bunun sonucunda üç katmanlı YEA içerikli TBC sistemi elde edilmiştir. Elde edilen YEA içerikli TBC sistemi 1050°C'de 100 saat oksidasyon testlerine tabii tutulmuştur. Literatürde var olan MCrAlY (M=Co, Ni) bağ kaplama malzemesi ile kıyaslama yapılmıştır. Testler sonucunda TGO ve sertlik değerleri artmıştır ve alternatif bir bağ kaplama seçeneği olarak değerlendirilebilir olduğunu belirtmişlerdir (Srivastava, 2022).

Yeni nesil ürettiğimiz Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine yapılan 1100°C oksidasyon sonrası sıcaklık arttıkça TGO kalınlıkları artacağından dolayı Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yanında Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

oluşumu gözlemlenmiştir. Bizim çalışmamızda ise, MA + APS sonrası üretilen iki farklı kaplamalara 1000°C-1100°C-1200°C’de yapılan oksidasyon testleri sonrasında aktivasyon enerjisi değeri 224,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Karmaşık bir kafes yapısına dönüşüm ve yavaş difüzyonun oluşmasından kaynaklı enerji miktarı değeri düşük çıkmıştır. 1200°C’de 100 saat oksidasyon sonrası hesaplanan Ti katkılı kaplama ve Zr katkılı kaplamalar için TGO kalınlıkları sırasıyla; 3,303  $\mu\text{m} \pm 0,4$  ve 3,430  $\mu\text{m} \pm 0,5$  olarak hesaplanmıştır. Xu ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, Inconel 718 altlık malzeme üzerine yüksek hızlı lazer kaplama yöntemi kullanarak  $\text{CuAl}_x\text{NiCrFe}$  ( $x=0.5,1,1.5,2$ ) YEA tozu kaplamışlardır. Geleneksel MCrAlY içeriğine sahip bağ kaplamaları karşılaştırmışlardır. Kaplama sonrası bağ kaplamada Al içeriğinin artış düzeyini incelemişlerdir. Bunun yanında 1100°C’de 100 saat izotermal oksidasyon testlerine tabii tutulmuştur. Testler sonrası üst kaplama ile bağ kaplama arasında yüksek miktarda Al büyümesi gerçekleşmiştir. TGO rezervi tamamen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bileşiğinden meydana gelmiştir. YEA içerikli TBC sistemi yüksek difüzyon kararlılığına sahip olduğu anlaşılmıştır. Yaklaşık 4,43  $\mu\text{m}$  - 5,33  $\mu\text{m}$  TGO kalınlığı oluşmuştur. Ayrıca 1000°C -1050°C - 1100°C sıcaklıklarında yapılan oksidasyon testleri sonrası aktivasyon enerji değeri 400,07 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Xu, 2021).

Cantor alaşımına ilave 1 mol Ti ve Zr katkısı yapılarak  $\text{CoNiCrAlY}$  bağ kaplama üzerine üst kaplama olarak kaplama işlemi yapılmıştır. Ayrıca Zhang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmaya kıyasla 1000°C’deki 5,25,50 ve 100 saatlik oksidasyonlar sonrası TGO kalınlığına bağlı hesaplanan  $K_p$  değerleri sırasıyla Ti= 0,1090  $\mu\text{m}^2/\text{h}$  ve Zr= 0,1174  $\mu\text{m}^2/\text{h}$  değerleri bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi için Arrhenius denklemi ( $-\ln(k_p) = -\ln(k_0) + (Q/RT)$ ) kullanılmış ve aktivasyon enerji değerleri bulunmuştur. Bizim çalışmamız da bulunan aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla Ti= 224,6 kJ/mol ve Zr= 230,2 kJ/mol olarak bulunmuştur. Özetle oksidasyon kinetiği hesabında kullanılan bu hesaplamalar neticesinde Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya kıyasla daha düşük  $K_p$  hız sabiti değerine sahip kaplamalarda TGO oluşum hızı daha yavaş olmaktadır. Zhang ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada literatürde Cantor alaşımı olarak bilinen  $\text{AlCoCrFeNi}$  alaşımına 1,0, 0,15, 0,3 oranında Si katkısı yapmışlardır ve  $\text{AlCoCrFeNiSi}_x$  YEA tozu elde etmişlerdir. MA ile 400 rpm hızda 15 saat toz karıştırılmıştır. Elde edilen tozu 316L paslanmaz çelik üzerine APS yöntemi kullanarak bağ kaplama olarak kaplamışlardır. Daha sonra TBC sistemine 800°C 10 dakika, 5 saat, 25 saat ve 75 saat oksidasyon testleri yapılmıştır. Yapılan oksidasyon işleminden sonra kinetik hesaplamalarında elde edilen  $K_p$  (hız sabiti) değerleri sırasıyla 0,5152  $\mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$ , 0,3829  $\mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$  ve 0,4308  $\mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$  şeklindedir. Bu değerler bizlere

katkı yapılan element sonrası oluşan TGO tabakasındaki parabolik oksit kalınlıklarını dolayısıyla aktivasyon enerjisi değerlerini vermektedir (Zhang, 2023).

MA + APS yöntemiyle üretilen Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine 1000°C'de 5,25,50 ve 100 saatlik oksidasyon testleri yapılmıştır. Testler sonrasında yapılan karakterizasyon işlemlerinden olan XRD analizinde Ni<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşikleri pik vermiştir. Ayrıca kinetik çalışmaları sonrası aktivasyon enerjisi değeri 224,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Listyawan ve arkadaşlarının araştırdıkları bir çalışmada argon gazı ortamında doğrudan ergitme işlemi uygulayarak AlCoCrFeNi olarak bilinen Cantor alaşımını sentezlemişlerdir. Daha sonra 900°C - 970°C - 1050°C - 1100°C sıcaklıklarda 6,12,24 ve 48 saatlik periyotlarda oksidasyon testleri yapılmıştır. Testler sonrasında yapılan karakterizasyon işlemlerinde, 1000°C'de Ni<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bileşikleri tayin edilmiştir. Ayrıca kinetik çalışmaları yapılarak 324,3 kJ/mol aktivasyon enerjisi değeri hesaplanmıştır (Listyawan, 2022).

Essa ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmanın aksine, Inconel 718 altlık malzeme üzerine HVOF ile CoNiCrAlY ve APS ile AlCoCrFeNiTi YEA tozu kaplayarak bir TBC sistemi üretilmiştir. Üretim sonrasında, 1000°C - 1100°C - 1200°C sıcaklıklarda oksidasyon testlerine tabi tutulmuştur ve TGO büyüme davranışını incelenmiştir. 100 saat oksidasyon sonrasında ölçülen TGO kalınlıkları ve aktivasyon enerjisi; 1,565 µm, 2,537 µm, 3,303 µm ve 224,6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Essa ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, Inconel 718 altlık malzeme üzerine APS yöntemi kullanarak CoNiCrAlY içerikli bağ kaplama ve bağ kaplama üzerine APS yöntemi kullanarak %8 YSZ püskürterek bir TBC sistemi elde etmişlerdir. Daha sonra 1050°C- 1100°C - 1150°C sıcaklıklarda oksidasyon testlerine tabi tutulmuştur ve TGO büyüme davranışını incelemişlerdir. Karakterizasyon işlemleri sonrasında, 1050°C - 1100°C - 1150°C sıcaklıklarda ve 100 saat periyot sonrası ölçülen TGO kalınlıkları sırasıyla; 2,65 µm, 4,20 µm ve 6,94 µm olarak bulunmuştur. Hız sabiti değerleri ve aktivasyon enerjisi ise sırasıyla;  $2,71 \times 10^{-17}$  m<sup>2</sup>/s,  $3,59 \times 10^{-17}$  m<sup>2</sup>/s,  $1,04 \times 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s ve 209,732 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Essa, 2021).

Bizim yaptığımız çalışmada, 1100°C ve 1200°C oksidasyon sıcaklıklarında 100 saatlik oksidasyon sonrası Ti ve Zr katkılı iki farklı YEA içerikli TBC sisteminde %40 oranında hasar meydana gelmiştir. Ancak Lu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise sıcaklık arttıkça TGO kalınlık değerlerinde artış olmasına rağmen azalma görülmesinin yanında %



51,5 - % 52 oranında hasarlar meydana gelmiştir. Lu ve arkadaşlarının, yapmış oldukları bir çalışmada, AlCoCrFeNiY YEA tozunu elde etmek için mekanik alaşımlama haznesi içerisinde 6 saat çelik toplar ile 400 rpm hızda karıştırmışlardır. Alaşıma % 0,5 Y katkısı yapılmıştır. Daha sonra Hastelloy X altlık malzeme üzerine HVAF yöntemiyle kaplanarak TBC sistemleri için alternatif bir bağ kaplama üretmişlerdir. 1100°C ve 1150°C’de 500 saat oksidasyon testleri gerçekleştirmişlerdir. Testler sonrasında TGO yapısını besleyen Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşikleri oluşmuştur (Lu, 2023).

Nikel esaslı altlık malzeme olan Inconel 718 üzerine CoNiCrAlY içerikli bir bağ kaplama ve üzerine MA+APS yöntemi kullanılarak AlCoCrFeNiTi farklı kompozisyona sahip YEA içerikli TBC sistemi üretilmiştir. 26,89 µm gibi daha az toz boyutuna sahip tozlar üretilmiştir ve kaplama 1200°C’de 100 saat oksidasyon sonucunda hasar almamıştır. Oluşan TGO yapısında Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi bileşik içerikli az miktarda oluşum meydana gelmiştir. Xinqing ve arkadaşlarının Nikel alaşımlı altlık malzeme üzerine mekanik alaşımlama yöntemi kullanarak NiCoCrAlSi YEA tozunu bağ kaplama olarak üretmişlerdir. Daha sonra HVOF ve APS gibi iki farklı yöntem kullanarak altlık malzeme yüzeyine kaplayarak altlık + bağ kaplama olarak TBC sistemi üretmişlerdir. Üretilen YEA bağ kaplama tozunun toz boyutu yaklaşık olarak -75 µm / +45 µm şeklindedir. Üretilen bu TBC sistemine 1050°C oksidasyon testleri uygulamışlardır. Oksidasyon testleri sonucunda 1050°C sonunda yüksek miktarda α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikli TGO yapısı oluşmuştur ve B2 şeklinde ara faz yapıları oluşmuştur (Xinqing, 2022).

Bizim yaptığımız Zr katkılı AlCoCrFeNi içerikli TBC sistemi çalışmasında, 1100°C’deki oksidasyon testleri sonrası rombohedral yapıya dönüşüm olmuştur ve 100h saat oksidasyon sonrası 1082,2 HV sertliğine ulaşılmıştır. Bunun yanında 1000°C’de 100h oksidasyon sonrasında NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel bileşikleri meydana gelmiştir. Ogneva ve arkadaşlarının araştırdıkları bir çalışmada, çelik altlık malzeme üzerine lazer kaplama yöntemi kullanarak Al<sub>21</sub>Co<sub>22</sub>Cr<sub>22</sub>Fe<sub>13</sub>Ni<sub>22</sub> YEA tozunu püskürtmüşlerdir. Daha sonra 900°C’de farklı periyotlarda (5,20,50 saat) oksidasyon testleri gerçekleştirmişlerdir. Testler sonrası 50 saat sonrasında Rombohedral Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşikleri ve 441 HV sertliğine ulaşmışlardır. Ayrıca 1000°C - 1050°C arasında çok sayıda FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gibi spinel bileşikler meydana gelmiştir (Ogneva, 2023).

Eşit mole sahip elementler 10 saat mekanik alaşımlamaya tabii tutulmuştur. Alaşımlama sırasında WC bilyeler kullanılmıştır. Geleneksel bağ kaplamanın kullanım ömrü ve dayanımını arttırmak için YEA tozu üst kaplama olarak kaplanmıştır. Farklı sıcaklıklarda yapılan oksidasyon testleri sonrasında yapılan oksidasyon kinetiği hesaplamalarında daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip TBC sistemleri elde edilmiştir ve böylece kaplama içeriği daha az reaksiyona girerek TGO oluşumu daha yavaş gerçekleşmiştir. Bu yavaş oluşum TBC sisteminin daha uzun kullanım ömrüne sahip olacağını kanıtlamaktadır. Anupam ve arkadaşlarının, araştırdıkları bir çalışmada Co esaslı HAYNES 188 altlık malzeme üzerine 8 saat mekanik alaşımlama sonrası AlCoCr<sub>0.5</sub>Ni YEA tozu bağ kaplama olarak APS yöntemiyle kaplanmıştır. Mekanik alaşımlamada 4mm çapında paslanmaz çelik bilyeleri kullanılmıştır. Daha sonra %8 YSZ üst kaplama olarak APS yöntemiyle bağ kaplama üzerine püskürtülmüştür. Böylelikle YEA içerikli TBC kaplama sistemi elde etmişlerdir. 1100°C'de 220 saat oksidasyon testleri uygulanmıştır. Testler sonrası spinel fazlar, TGO yapısı ve IFO (uçuş sırasında oluşan oksit tabakası) gibi oluşumlar meydana gelmiştir (Anupam, 2023).

Ti katkılı YEA içerikli TBC sisteminde, 1000°C - 1100°C - 1200°C'de 5,25,50 ve 100 saatlik periyotlarda yapılan oksidasyon testlerinde Image J Pro yazılımı kullanılarak her oksidasyon süresinden toplamda 100 SEM görüntüsü incelenip TGO ölçümleri yapılmıştır. Daha sonra TGO ölçümleri Arrhenius denklemi kullanarak hız sabiti ve aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Değerler sırasıyla 1000°C'de 0,0402 µm<sup>2</sup>/h, 1100°C'de 0,0643 µm<sup>2</sup>/h ve 1200°C'de 0,1090 µm<sup>2</sup>/h hesaplanmıştır. Wang ve arkadaşlarının AlCoCrFeNi olarak bilenen Cantor alaşımı APS yöntemi kullanarak AISI 1045 altlık malzeme üzerine püskürtülmüştür. Daha sonra 800°C - 900°C -1000°C sıcaklıklarda oksidasyon testleri gerçekleştirilmiş ve oksidasyon kinetiği hesaplamaları yapılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, (Co, Cr, Fe vb.) bağlı spinel oksitler 800°C sıcaklıkta oluşmaya başlamıştır. Ayrıca kinetik çalışmalarında hesaplanan k<sub>p</sub> değerleri sırasıyla; 800°C'de 7,114x10<sup>-6</sup>, 900°C'de 4,267x10<sup>-5</sup> ve 1000°C'de 6,129x10<sup>-5</sup> hesaplanmıştır (Wang, 2022).

Tian ve arkadaşlarının araştırdıkları bir çalışmada, vakum ark ergitme yöntemiyle ingot haldeki Ti<sub>44.0</sub>Al<sub>4.0</sub>Nb<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.1</sub>B<sub>0.1</sub>Y/(TiAl) YEA tozunu ergitip altlık malzeme olarak üretmişlerdir. Daha sonra HVOF yöntemi kullanarak 26 µm – 53 µm toz boyutunda ZrO<sub>2</sub>·8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramik malzemesini bağ kaplama olarak üretilen, bağ kaplama yüzeyine 44 µm – 110 µm toz boyutunda Ni<sub>22</sub>Co<sub>25</sub>Cr<sub>6</sub>Al<sub>0.5</sub>Y YEA tozunu APS yöntemi ile kaplayarak bir

TBC sistemi geliştirmişlerdir. Elde edilen TBC sistemini 950°C’de 50,100,150 ve 200 saatlik oksidasyon sürelerinde izotermal olarak testlere tabii tutulmuştur. Testler sonrasında 150 saat ile 250 saat arasında oluşan oksit tabakasında (TGO) pek bir değişiklik görülmemiştir ancak bağ kaplamada mikro çatlak ve porozite oluşumlarında artış meydana gelmiştir. 150 saat oksidasyon sonrası ara yüzeyde  $\alpha$ -Cr ve TiN fazları oluşmuş olup artan Y içeriğinden dolayı mikro çatlak oluşumları artmıştır (Tian, 2022). Tian ve arkadaşlarının yaptığı çalışmaya benzer şekilde bizim çalışmada oksidasyon süresi arttıkça Ti elementi altlık malzemeye doğru difüze olmuştur. Aynı zamanda ürettiğimiz AlCoCrFeNiZr içeriğine sahip TBC sisteminde oksidasyon sonrası oluşan ZrO<sub>2</sub> bileşiği kafes dönüşümü gerçekteştirerek daha sıkı paket olan rombohedral yapıya geçerek atom hareketliliğini kısıtlamış ve böylece üretilen YEA içerikli TBC sistemleri yüksek sıcaklıklarda yüksek oksidasyon sürelerine dayanmıştır.

Li ve arkadaşlarının araştırdıkları bir çalışmada, Ti-6Al-4V altlık malzeme üzerine lazer kaplama yöntemi kullanarak, NiSi<sub>0.5</sub>CrCoMoNb<sub>0.75</sub> YEA tozunu kaplamışlardır. Daha sonra 800°C - 900°C - 1000°C sıcaklıkta 6,12,24,48,72 ve 96 saat boyunca oksidasyon testlerine tabii tutmuşlardır. 1000°C’de 48 saat test süresi sonunda FCC (YMK) yapıya sahip olan kaplama sistemi rombohedral kafes yapısına dönüşüm ve oksit kalınlığı artarak, Ni<sub>3</sub>TiO<sub>5</sub>, NiCrO<sub>3</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, bileşikleri oluşmuştur (Li, 2022). Bileşimde bulunan Ti elementi TiO<sub>2</sub> oluşturarak iç matrise difüze ederek gözenekliliği arttırmaktadır. Bizim yapmış olduğumuz çalışmada ise, 1000°C (5,25,50,100 saat) tüm sürelerde Ni<sub>3</sub>TiO<sub>5</sub> oluşumu gerçekteşmiştir.

Yeni nesil üst kaplama malzemesi olarak AlCoCrFeNiZr YEA tozu üretilip altlık + bağ kaplama üzerine kaplanmıştır. Nath ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmanın aksine, 1000°C-100 saat oksidasyon sonrası kp ve aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla; 0,0451  $\mu$ m<sup>2</sup>/saat ve 230,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca kıyaslaması yapılan çalışmaya paralel olarak XRD analizinde NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bileşiğikleri pik vermiştir. Nath ve arkadaşlarının araştırdıkları bir çalışmada, Inconel 718 süper alaşım altlık malzeme üzerine HVOF ile CoNiCrAlY ve APS ile %7 YSZ kaplayarak bir seramik esaslı TBC sistemi elde etmişlerdir. Bu sistemi daha sonra 900°C - 950°C - 1000°C sıcaklıklarda izotermal oksidasyon testlerine tabii tutmuşlardır. Testler sonrasında yapılan karakterizasyon işlemlerinde, 1000°C-96 saat işlem sonrası alınan XRD analizinde, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub> bileşiğikleri pik vermiştir. Ayrıca hesaplanan kp ve aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla; 2,73x10<sup>-17</sup> m<sup>2</sup>/s ve 175 kJ/mol olarak bulunmuştur (Nath, 2014).

Meghwal ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada eş atomik olarak AlCoCrFeNi yüksek Entropili alaşımı (MA) yöntemi kullanılarak üretmişlerdir. Daha sonra SS316L paslanmaz çelik altlık malzeme üzerine APS yöntemi kullanarak altlık + üst kaplama şeklinde bir TBC sistemi elde etmişlerdir. Elde edilen bu TBC sisteminin, deniz suyundaki elektrokimyasal performans, kalıntı gerilmeler ve aşınma analizleri incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda APS yöntemiyle kaplanan alaşımın oksidasyon sonrasında oluşan oksit fazlarının yüksek nano aşınma direncine, alaşımın yüksek termal stabiliteye sahip olduğu bulunmuştur (Meghwal, 2021).

Kiplangat ve arkadaşlarının  $Al_{0.5}CoCrFeNi_2Ti_{0.5}$  alaşımını karbon ve AA 6061 altlık malzeme üzerine farklı termal spreycaplama yöntemlerinden Soğuk gaz dinamik spreycaplama (CGDS) ve APS kaplama yöntemleri kullanılarak üretilen YEA kaplamalarının üretim yöntemlerine göre elde edilen mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Kaplama tozlarını  $1000^{\circ}C$  2-12 saat sinterledikten sonra püskürtme işlemi yapılmıştır. Tozları ticari olarak ayrı ayrı alınıp indüksiyon fırınında ergitilmiştir. Alaşım içerisine iki kaplamada da titanyumun eklenmesi mekanik özelliklerin gelişmesine neden olmuştur. İki yöntem kıyaslandığında APS yönteminde plazma gücü arttığında mikro yapı ve mekanik özellikleri de artarak yüksek faz stabilitesi oluşturmuştur (Kiplangat, 2022).

Yeni nesil TBC kaplama sistemi olarak üretilen Zr katkılı AlCoCrFeNi içerikli TBC sisteminde kullanılan elementler 400 rpm hızda WC bilyeler eşliğinde mekanik alaşımlama yöntemiyle üretilmiştir. Daha sonra Inconel 718 altlık malzeme + (HVOF) CoNiCrAlY üzerine APS yöntemiyle püskürtülmüştür. Oksidasyon testleri sonrasında yapılan Vickers sertlik ölçümleri 200 g - 15 s boyunca 5 farklı ölçüm yapıp ortalaması alınmıştır.  $1200^{\circ}C$  sonrası 1034 HV sertlik değeri ölçülmüştür. Ayrıca  $1100^{\circ}C$  sonrası FCC yapıdan rombohedral yapıya dönüşüm meydana gelmiştir. Li ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, 400 rpm hızda 10 saat paslanmaz çelik bilyeler ile mekanik alaşımlama yöntemi kullanılarak FeNiCoCrMo YEA tozunu üretmişlerdir. Daha sonra altlık malzeme olarak 304 paslanmaz çelik üzerine lazer kaplama yöntemiyle kaplanarak altlık + bağ kaplamaya sahip YEA içerikli TBC sistemi üretmişlerdir. Üretilen TBC sistemine 200 g - 15 sn olarak Vickers sertlik testleri uygulanmıştır. Daha sonra 30 N yük altında 60 dakika boyunca aşınma testleri

yapılmıştır. Testler öncesi FCC yapıya sahip olan kaplama sistemi testler sonrası rombohedral yapıya geçiş olmuştur (Li, 2023).

Cui ve arkadaşlarının hazırladıkları bir çalışmada, 4Cr5MoSiV altlık malzeme üzerine lazer kaplama yöntemi kullanarak FeCoCrNiMnAl<sub>x</sub> üst kaplama olarak kaplamışlardır. Daha sonra 600°C'de 30 - 100 saatli periyotlardaki oksidasyon kinetiği çalışmalarını hesaplamışlardır. Elde edilen sonuçlar ise, hız sabiti değeri olan  $K_p = 0,4384 \mu\text{m}^2/\text{h}$ ,  $R^2 = 0.9663$  ve yüksek karışım entropisi değeri 1,588R olarak hesaplanmıştır (Cui, 2020). Bizim yaptığımız Zr katkılı YEA içerikli TBC sisteminde  $K_p = 0,1174 \mu\text{m}^2/\text{h}$ ,  $R^2 = 0.99819$  ve yüksek karışım entropisi değeri 1,609 R olarak hesaplanmıştır.

MA + APS kaplama yöntemi sonrası altlık + CoNiCrAlY + AlCoCrFeNiZr içerikli TBC kaplama sisteminde yapılan oksidasyon testleri sonrasında da XRD analizinde FeCoCrO<sub>4</sub> spinel bileşiği pik vermiştir. Arrhenius denklemi kullanılarak hesaplanan hız sabiti ve aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla;  $0,1174 \mu\text{m}^2/\text{h}$  ve 230,2 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Holcomb ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, altlık malzeme olarak nikel esaslı süper alaşım(Ni230) üzerine doğrudan argon gazı ortamında CoCrFeMnNi altlık + bağ kaplama olarak kaplamışlardır. Daha sonra 650°C - 750°C sıcaklıklarda 300 saat boyunca oksidasyon testleri yapılmıştır. Testler sonrasında yapılan karakterizasyon işlemlerinden biri olan XRD analizinde FeCoCrO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO ve MnO gibi bileşikler pik vermiştir. Ayrıca kinetik çalışmaları yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda hız sabiti ve aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla;  $K_p = 1,071 \text{ g}^2/\text{cm}^4/\text{s}$  ve 111 kJ/mol değerleri hesaplanmıştır (Holcomb, 2015).

MA yöntemiyle 400 rpm hızda 10 saat boyunca etanol eşliğinde karıştırılıp daha sonra CoNiCrAlY bağ kaplama üzerine APS yöntemiyle kaplanan AlCoCrFeNiTi YEA tozu 1100°C'de 5,25,50 ve 100 saat oksidasyon testleri sonrasında HMK > Rombohedral TiO<sub>2</sub> dönüşümü meydana gelmiştir. Sivasankaran ve arkadaşlarının YEA üzerine yaptıkları bir çalışmada altlık malzeme olarak ticari H13 çelik üzerine, MA yöntemi kullanarak farklı boyutlardaki Cr, Fe, Cu, Mn ve Ni tozlarını toz oranı 1/15 olacak şekilde 350 rpm hızda 50 saat boyunca etanol eşliğinde karıştırmışlardır. Daha sonra ark ergitme yöntemiyle çelik üzerine kaplamışlardır. Daha sonra 1100°C'de ısıtılardan sonra BCC (HMK) yapıda olan TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bileşiği rombohedral kafes yapısına dönüşmüştür (Sivasankaran, 2023).

Bizim yaptığımız çalışmada, 1000°C sıcaklık 5,25,50 ve 100 saat oksidasyon testleri sonrasında, Zr katkılı AlCoCrFeNi YEA içerikli TBC sisteminin oksidasyonunda Hunter ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın aksine, rombohedral-ZrO<sub>2</sub> bulunmasının yanında, yapılan çalışmaya benzer şekilde Al<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub> intermetalik bileşik oluşumu gözlemlenmiştir. Hunter ve arkadaşlarının refrakter kompleks yüksek entropili alaşımlar üzerine araştırma yaptıkları bir çalışmada, AlHfNbTiZr YEA tozunu döküm halinde ark ergitme yöntemiyle ergiterek tavlama işlemi yapmışlardır. Daha sonra 1000°C'de 50 saat boyunca oksidasyon davranışlarını incelemişlerdir. Karakterizasyon işlemleri sonucunda rutil-TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> ve tane sınırına yakın bölgelerde Al<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub> intermetalik bileşik oluşumu gözlemlenmiştir. Bu intermetalik bileşik matris içerisinde çökelti oluşturur (Hunter, 2019).

Al, Co, Cr, Fe, Ni ve Zr elementleri toz halde mekanik alaşımlama sonrası yapılan kaplama işleminde AlCoCrFeNi alaşımına Zr katkısı yapılmıştır. Tozlar 400 rpm hızda 10 saat boyunca oleik asit eşliğinde karıştırılmıştır. Oksidasyon testleri sonrasında, bu çalışmanın aksine Al<sub>3</sub>Zr<sub>5</sub>, AlZr<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> bileşikleri bulunmuştur. Ayrıca aktivasyon enerjisi değeri 230,2 kJ/mol ve sertlik değeri 1030,4 HV ± 30 olarak hesaplanmıştır. Janovszky, yapmış olduğu bir çalışmada Cu, Zr, Ag ve Al tozlarını mekanik alaşımlama yöntemi kullanarak etanol eşliğinde 200 rpm hızda 30 saat boyunca karıştırarak Cu<sub>36</sub>Zr<sub>48</sub>Ag<sub>8</sub>Al<sub>8</sub> YEA tozunu üretmiştir. Daha sonra bu tozu 425°C sıcaklıkta oksidasyona uğratmıştır. Oksidasyon kinetiği hesaplamaları yapılmıştır. Testler sonrasında, Al<sub>3</sub>Zr bileşiği oluşmuştur. Vickers sertliği analizi yapılarak 421 HV sertlik ölçümüne ulaşılmıştır. Oksidasyon testi sonrasında yapılan kinetik hesaplamalarında hız sabiti ve aktivasyon enerji değerleri sırasıyla; 1,7x10<sup>-17</sup> m<sup>2</sup>/s ve 188,2 ± 2,5 kJ/mol olarak bulunmuştur (Janovszky, 2020).

#### **4.5.2 Sıcak Korozyon Davranışlarının Literatür Çalışmalarıyla Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi**

Test sıcaklık ve süreleri 700°C, 800°C ve 900°C ve 1,3,5 ve 10 saat olarak belirlenen parametreler eşliğinde ve 2,3 ± 0.1 mg/cm<sup>2</sup> miktarında %45 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + %55 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tuzlar AlCoCrFeNiTi ve AlCoCrFeNiZr YEA tozu içeren yeni nesil üst kaplama tozları kaplama yüzeyine konularak testler gerçekleştirilmiştir. Testler sonrası Ti ve Zr katkılı TBC sistemlerinde oluşan fazlar sırasıyla; TiO<sub>2</sub>-Rutil, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>-mono, NiAl, NiV<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> şeklindedir. Shahbazkhan ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, Inconel



738 altlık malzeme üzerine NiCoCrAlSi YEA tozunu mekanik alaşımlama yöntemiyle 300 rpm hızda 40 saat karıştırdıktan sonra SPS yöntemiyle altlık üzerine kaplayarak TBC sistemi üretmişlerdir. Daha sonra kaplama üzerine  $20 \text{ mg/cm}^2$  oranında %90  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + %10  $\text{NaCl}$  korozyon tuzlarını koyarak  $800^\circ\text{C}$ 'de 5,20,40,80 ve 100 saat sürelerde sıcak korozyon testleri uygulanmıştır. Yaklaşık  $650^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde Al arayüzeye doğru difüze olmuştur. 100 saat sonrası XRD analizinde  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  and  $\text{Cr}_5\text{S}_6$  gibi çok sayıda bileşik oluşumu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte  $\text{CoSO}_4$  bileşiği de meydana gelmiştir (Shahbazkhan, 2022).

Ti ve Zr katkılı AlCoCrFeNi (Cantor alaşımı) içeren Inconel 718+ CoNiCrAlY + YEA içerikli TBC sistemlerine yaklaşık olarak  $2,3 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$  %45  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + %55  $\text{V}_2\text{O}_5$  ergimiş tuz karışımı konulmuştur. Daha sonra  $900^\circ\text{C}$ 'de farklı sürelerde yapılan testler sonrası  $\text{VO}^{-3}$  iyonları daha reaktif serbest enerjiye sahip olduklarından dolayı kaplama içeriğinde  $\text{VO}^{-3}$  esaslı bileşik oluşumları meydana gelmiştir. Çoğunlukla  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  gibi spinel prizmatik yapılar oluşmuştur. Dong ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir sıcak korozyon çalışmasında,  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  YEA tozuna farklı oranlarda (0.7, 1.0 ve 1.3) Al ve % 0,05 Y ve Hf katkısı yapılmıştır. Tozlar doğrudan Oerlikon firmasından alınmıştır. Ark ergitme yöntemiyle ingot olarak ergitilmiştir. Daha sonra %75  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + %25  $\text{NaCl}$  sıcak korozyon tozu hazırlanmış ve toz  $120^\circ\text{C}$  kurutulduktan sonra kaplama üzerine yaklaşık olarak  $2,3 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$  konularak  $900^\circ\text{C}$  0,5,20,60 saat sıcak korozyon testlerine tabii tutulmuştur.  $\text{Al}_{1,0}$  ve  $\text{Al}_{1,3}$  kaplama sistemleri 40 saat sonrasında yüksek miktarda hasara uğramıştır.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  gibi bileşikler oluşmuştur. S, Na, O kaplama sisteminin matrisi içerisine kadar difüze olduğundan XRD grafiğinde pik göstermemiştir. Na yüksek sıcaklıkta bir oksijen bariyeri görevi görmüş S ise yoğun bir penetrasyon derinliğine ulaşmıştır (Dong, 2021).

Stokiyometrik olarak hazırlanan Al, Co, Cr, Fe, Ni, Ti elementleri MA yöntemiyle karıştırıldı ve daha sonra Inconel 718 + CoNiCrAlY bağ kaplamadan oluşan kaplama sistemi yüzeyine APS ile kaplanmıştır. Üretilen AlCoCrFeNiTi YEA içerikli TBC sistemi üzerine %55  $\text{V}_2\text{O}_5$  + %45  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tozu  $2,3 \text{ mg/cm}^2$  tartılarak konulmuştur.  $700^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$  yapılan sıcak korozyon testi sonucunda  $\text{Co}_2\text{VO}_4$  çubuksu-prizmatik yapı ve CoFe intermetalik bileşik oluşumu gözlemlenmiş ve 15 saat sonunda hasar meydana gelmiştir. Ji ve arkadaşlarının araştırdıkları bir çalışmada vakum ergitme yöntemiyle doğrudan farklı

oranlarda stokiyometrik olmayan Fe, Ni, Ti, Mo ve Co elementlerini ergiterek  $Fe_{65.7}Ni_{11.7}Ti_1Mo_{6.6}Co_{15}$  YEA elde etmişlerdir. Daha sonra elde edilen malzeme yüzeyine  $0,1 \text{ mg/cm}^2$  ergimemiş %5 NaCl + %95  $Na_2SO_4$  ve %25 NaCl + %75  $Na_2SO_4$  sıcak korozyon tozlarını koyarak  $550^\circ\text{C}$  -  $650^\circ\text{C}$  -  $750^\circ\text{C}$ 'de 12 saat sıcak korozyon testleri gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalar sonucunda  $650^\circ\text{C}$ -12 saat korozyon sonrasında  $Fe_2TiO_4$ ,  $Fe_2O_3$  çubuksu-kristalimsi yapılar ve CoFe intermetalik bileşiklerin varlığını tespit etmişlerdir. Ayrıca kaplama sisteminde büyük miktarda korozyon kaynaklı çatlak oluşumu gözlemlenmiştir (Ji ve Wu, 2022).

Inconel 718 altlık malzeme üzerine HVOF ile CoNiCrAlY ve APS ile AlCoCrFeNiZr YEA tozu püskürtülerek Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemi üretilmiştir. TBC yüzeyine Sigaroodi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın aksine, %55  $V_2O_5$  + %45  $Na_2SO_4$  tozu konularak  $900^\circ\text{C}$ 'de 1,3,5 ve 10 saat sıcak korozyon testleri gerçekleştirilmiştir. Testler sonrası  $Co_2VO_4$  kristalimsi yapılar oluşmuştur. Bu çalışmayla benzer olarak ise zirkonyum fcc > m kafes yapısı dönüşümü meydana gelmiştir. Sigaroodi ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, Inconel 738 altlık malzeme üzerine APS yöntemi kullanarak önce NiCrAlY tozu daha sonra %8 YSZ püskürterek seramik esaslı bir TBC sistemi üretmişlerdir. Daha sonra bu sistem  $1100^\circ\text{C}$  6,12,24 saat periyotlarda sıcak korozyon testlerine tabii tutulmuştur. TBC yüzeyine %50  $Na_2SO_4$  + %50  $V_2O_5$  olarak sıcak korozyon tuzları konulmuştur. Yaklaşık olarak  $10 \text{ mg/cm}^2$  toz miktarı kullanılmıştır. Testler sonrasında karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.  $V_2O_5$  tozu kapiler etkiyle porozitelerden içeriye doğru girerek kaplama yapısıyla reaksiyona girmiştir. Zirkonyum t > m kafes yapısı dönüşümü meydana gelmiştir. XRD, SEM analizinde ise  $YVO_4$  çubuğumsu kristal yapılar oluşmuştur (Sigaroodi, 2024).

Bizim yaptığımız çalışmada, Inconel 718 altlık malzeme üzerine HVOF ile CoNiCrAlY bağ kaplama üzerine APS ile AlCoCrFeNiTi ve AlCoCrFeNiZr şeklinde iki farklı TBC kaplamaya toz oranı ve bileşimi (% 55  $V_2O_5$  + %45  $Na_2SO_4$  -  $2,3 \text{ mg/cm}^2$ ) ile  $700^\circ\text{C}$  -  $800^\circ\text{C}$  -  $900^\circ\text{C}$ 'de 1,3,5 ve 10 saat periyotlarda sıcak korozyon testleri yapılmıştır. Yapılan sıcak korozyon testi sonrasında, Döleker ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmaya benzer olarak , yapılan XRD analizinin sonucunda her sıcaklıkta her iki kaplama da  $CrVO_4$  ve  $CoCr_2O_4$  çıkmıştır. Muhtemel reaksiyonlarda ise,  $FeV_2O_4$ ,  $Co_2VO_4$ ,  $AlVO_4$ ,  $TiVO_4$ ,  $Ni_3V_2O_8$ ,  $Co_3V$  gibi bileşikler çıkmıştır. Döleker ve arkadaşlarının birlikte yaptıkları bir çalışmada, AISI 321

paslanmaz çelik üzerine CoCrFeNiAl<sub>0.5</sub>Nb<sub>0.5</sub> YEA tozunu ark ergitme yöntemiyle altlık yüzeyine püskürtmüşlerdir. Üst kaplama arasına da ara katman olarak (%90 B<sub>4</sub>C + %10 NaBF<sub>4</sub>) püskürtmüşlerdir. Daha sonra 20 mg/cm<sup>2</sup> %55 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + %45 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sıcak korozyon tozunu hazırlayarak 900°C’de sıcak korozyon testleri gerçekleştirmişlerdir. 10 saat test sonrası, yapılan XRD analizinde CrVO<sub>4</sub> ve CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bileşikleri pik vermiştir. Ayrıca sıcak korozyon sonrası oluşabilecek muhtemel reaksiyonlar sonrası FeVO<sub>4</sub>, Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, NaVO<sub>3</sub> gibi bileşiklerin oluşabileceğini belirtmişlerdir (Döleker, 2023).

Inconel 718 (Altılık) + CoNiCrAlY(Bağ) + MA + APS yöntemiyle üretilen yeni nesil AlCoCrFeNiTi ve AlCoCrFeNiZr YEA (Üst) tozu içerikli TBC sistemlerinin yüzeyine 2,3 mg/cm<sup>2</sup> %55 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + %45 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sıcak korozyon tozları konulmuştur. Daha sonra, 900°C’de 1,3,5,10 saat korozyon testlerine tabii tutulmuştur. 10 saatlik testler sonrasında, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gibi bileşikler oluşmuştur. Ayrıca Co<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> prizmatik kare şeklinde oluşumlar meydana gelmiştir. Cai ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, Inconel 625 altlık malzeme üzerine lazer kaplama yöntemi kullanılarak NiCoCrAlYSi YEA tozunu kaplamışlardır. Daha sonra %25 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + %25 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + %25 NaCl + % 50 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sıcak korozyon tozlarını hazırlayıp korozyon testlerini gerçekleştirmişlerdir. Kaplama yüzeyine konulan toz miktarı 3,0 mg/cm<sup>2</sup> olarak ayarlanmıştır. Sonrasında 900°C’de 10,50 ve 100 saat periyotlarda testler gerçekleştirilmiştir. Testler sonrasında yapılan karakterizasyon işlemleri neticesinde, 10 saat sıcak korozyon testi sonrasında (Al, Ni, Co)O<sub>4</sub> şeklinde spinel bileşikler oluşmuştur ve TGO kalınlığı 2.5 µm olarak hesaplanmıştır (Cai, 2024).

400 rpm hızda 10 saat boyunca karıştırılarak elde edilen üst kaplaması APS ile AlCoCrFeNiTi YEA tozundan ve bağ kaplaması HVOF ile üretilerek CoNiCrAlY tozunda oluşan YEA içerikli TBC sistemi yüzeyine %55 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + %45 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yüksek korozif etki özelliği olan sıcak korozyon tuzları konulmuştur. Daha sonra 700°C sıcaklıkta 1,3,5 ve 10 saat periyotlarda korozyon testleri gerçekleştirilmiştir. Testler sonrasında karakterizasyon (XRD, SEM, EDS ve elementel haritalama) analizleri yapılmıştır. Bu analizler dikkate alındığında 10 saat sonunda XRD analizi sonucunda, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CrVO<sub>4</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi bileşiklerin oluşumu gerçekleşmiştir. Ramanathan ve arkadaşlarının termal sprey kaplama yöntemlerin bir çeşidi olan HVAF yöntemi kullanarak 3 adet kaplama üretimi gerçekleştirmişlerdir. Altlık malzeme olarak 50Cr-50Ni, 20Cr-80Ni ve 25Cr-20Ni

malzemelerinin üzerine HVOF yöntemini kullanarak Fe-25Cr-20Ni tozunu püskürtmüşlerdir. Daha sonra üretilen TBC sisteminin yüzeyine 0,25 gr miktarında %20 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + %80 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> agresif sıcak korozyon tozlarını koyarak 700°C sıcaklıkta 3,15,30 ve 60 saat periyotlarda korozyon testlerini yapmışlardır. Testler sonrasında yapılan XRD analizinde bizim çalışmamızın aksine Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NaV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> gibi nikel bazlı bileşikler ortaya çıkmıştır (Ramanathan, 2024). Ancak bizim çalışmamızla paralel olacak şekilde muhtemel oluşabilecek reaksiyonlar sonrasında Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oluşmuş olabilir.

Baskaran ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, altlık olarak Inconel 718 malzemesi üzerine, APS yöntemiyle NiCrAlY ve yeni sentezlenen Sm<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (SSA) + % 8YSZ üst kaplama tozu kaplanarak bir TBC üretimi gerçekleştirmişlerdir. Bağ kaplama ve üst kaplama kalınlıkları sırasıyla; 100 µm, 200 µm şeklindedir. Ayrıca üst kaplamada kullanılan SSA ve YSZ tozunun partikül boyutları, 45 µm ve 60 µm'dir. Daha sonra bu kaplama üzerine sırasıyla, %50 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + %50 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, %90 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +%5 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> +%5 NaCl gibi sıcak korozyon tuzlarını yaklaşık olarak 17 mg/cm<sup>2</sup> - 20 mg/cm<sup>2</sup> miktarında kaplama üzerine koyarak 700°C - 900°C sıcaklıklarda sıcak korozyon testlerine tabii tutmuşlardır. Sıcak korozyon testleri sonrası yapılan karakterizasyon çalışmalarında, 700°C - 900°C sıcaklıklarda 4 saat korozyon sonrasında SmVO<sub>4</sub>(kristalimsi çubuksu yapılar), NiV<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, NiO, m-ZrO<sub>2</sub> bileşikleri pik vermiştir. Ancak 700°C'de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bileşiği pik vermemiştir. Genel sonuç olarak SSATBC'ler YSZ TBC'lere göre %13 daha az kullanım ömrü ve 4 saat sonra TBC hasara uğramıştır (Baskaran ve Arya, 2018). Bizim yaptığımız çalışmada, altlık olarak Inconel 718 üzerine HVOF ile CoNiCrAlY içeriğine sahip 100 µm kalınlığında ve 23,85 µm partikül boyutuna sahip bağ kaplama ve APS yöntemiyle AlCoCrFeNiZr YEA içeriğine sahip 200 µm kalınlığında ve 36,82 µm partikül boyutuna sahip üst kaplama tozu püskürtülerek bir YEA içerikli TBC sistemi üretilmiştir. Bu TBC sistemi üzerine %45 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + %55 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tozu 2,3 mg/cm<sup>2</sup> koyularak 700°C - 900 °C'de 1,3,5,10 saat korozyon testi yapılmıştır. Testler sonrasında Baskaran ve arkadaşlarının çalışmasına benzer şekilde m-ZrO<sub>2</sub> dönüşümü gerçekleşmiştir. Çalışmanın aksine olarak ise, Co<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> (kristalimsi çubuksu yapılar), NiV<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, NiAl(intermetalik bileşik) ve her sıcaklıkta Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bileşiği pik vermiştir. Genel sonuç olarak, Baskaran ve arkadaşlarının çalışmasının aksine 900°C-10 saat sonra Zr katkılı YEA içerikli TBC sistemi hasar görmüştür.

25,4 mm x 5 mm kalınlığında % 53,55 Ni elementini içeren ve 1000°C'ye kadar sertliğini koruyabilen Inconel 718 altlık malzeme üzerine, CoNiCrAlY (HVOF-100 µm) ve MA ile ürettiğimiz AlCoCrFeNiZr YEA tozu (APS-200 µm) altlık üzerine püskürtülmüştür. Sıcak korozyon testleri içerisinde en korozif hasara neden olan %50 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + %50 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tozları seçilmiş ve 2,3 mg/cm<sup>2</sup> olarak tartılmıştır. 800°C-1,3,5 ve 10 saat boyunca hasara uğratılmıştır. Hasar sonrası yapılan XRD analizinde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bileşiminde bulunan SO<sub>4</sub> ile kompozisyonda bulunan Al reaksiyona girmiş sülfat bazlı-Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> ve m-ZrO<sub>2</sub> bileşikleri oluşmuştur. Ayrıca kaplama da herhangi bir hasar meydana gelmemiştir. Khan arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada, altlık malzeme olarak 40 mm x 20 mm x 2 mm boyutlarında Inconel 625 üzerine APS yöntemi kullanarak 200 µm kalınlığında bileşimde farklı nadir toprak elementleri (Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sm<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) seçilerek YSZ esaslı TBC sistemine alternatif olacak biçimde TBC üretimleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra %50 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + %50 MgSO<sub>4</sub> tozu üzerine konularak 900°C-5,10,15,20 saat sıcak korozyona tabii tutulmuştur. Testler sonrasında bizim çalışmamıza paralel olarak, 900 °C'de üç farklı kaplamada da m-ZrO<sub>2</sub> dönüşümü gerçekleşmiştir. Aynı zamanda Gd(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> gibi SO<sub>4</sub> bazlı bileşikler oluşmuştur (Khan, 2023). Bu durumun nedeni SO<sub>4</sub> iyonlarının bileşik yapma reaktifliğinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Çalışmalar arasındaki oluşabilecek farklılık ise, ekonomik durumlar açısından nadir toprak elementleri yüksek maliyetli olmasına rağmen, YEA içerikli elementlerinin kullanımı maliyet açısından ekonomik olduğu bilinmektedir.

Yeni nesil ürettiğimiz TBC kaplama (Inconel 718 + CoNiCrAlY + AlCoCrFeNiTi-YEA - 25,4 mm x 5 mm) sistemi üzerine yaklaşık 2,3 mg/cm<sup>2</sup> miktarında %45 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + %55 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> korozyon tuzu konularak 700°C-1,3,5 ve 10 saat periyotlarla testlerini gerçekleştirdik. Testler sonrasında yapılan karakterizasyon işlemleri analiz edildiğinde, bileşimdeki elementlerin oksit formları korozyon tuzlarıyla reaksiyona girerek ara yüzeye doğru nüfuz etmiştir. Ayrıca XRD analizinde, 10 saat sonunda Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrVO<sub>4</sub>, FeV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, r-TiO<sub>2</sub>, Co-Fe intermetalik bileşik, muhtemel oluşabilecek (AlVO<sub>4</sub>) gibi sıcak korozyon ürünleri ortaya çıkmıştır. Bunun yanında 42°-45° ve 68° Bragg açılarında FCC (YMK) ve BCC (HMK) fazlarının oluşumu görülmüştür. Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemi %55 oranında V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> korozif sıcak korozyon tuzuna 700°C'de yapılan sıcak korozyon hasarına karşı yüksek direnç göstermiştir. Diğer yandan Famalifard ve arkadaşlarının yapmış oldukları bir çalışmada Al<sub>0,4</sub>MnCrCoFeNi YEA tozunu doğrudan vakum ark ergitme yöntemiyle ergitip

12 mm x 3 mm oranlarında bulk malzeme olarak hazırlamışlardır. Daha sonra ((1) %75 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + %25 NaCl ve (2) % 60Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + %40 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) şeklinde iki farklı korozyon tuzunu ayarlayarak 750°C ve 120 saatte her birinin etkisini incelemişlerdir. Testler sonrasında yapılan işlemlerde, AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formundaki oksitler tuzlarla reaksiyonu sonucu ara yüzeyde çözülmüştür ve TGO tabakasının bozulmasına yol açmıştır. Burada A ve B Mn, Cr ve Al gibi elementlerdir. XRD analizinde 43°- 81° Bragg açılarında FCC (YMK), BCC (HMK) ve Al-Ni intermetalik bileşikleri oluşmuştur. 120 saat (2) numaralı tuz hasarı sonrasında Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrVO<sub>4</sub>, AlVO<sub>4</sub> gibi sıcak korozyon yan ürünleri oluşmuştur. Bizim çalışmanın aksine, (2) numaralı tuz (%40 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) hasarına karşı kaplamanın direnci çok yetersiz olmuştur. Ancak (1) numaralı tuz hasarına karşı Mn, Cr ve Al ile bariyer oluşturarak yüksek direnç göstermiştir (Famalifard, 2024).

Ajay ve arkadaşlarının yaptığı bir araştırmada, (10 mm x 4 mm) Inconel 718 altlık malzeme üzerine APS yöntemiyle NiCoCrAlY bağ kaplama üzerine APS ve SSPS iki farklı üst kaplama yöntemi kullanarak %8 YSZ kaplayarak iki farklı seramik esaslı TBC sistemi üretmişlerdir. Ayrıca (%90 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + %50 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + %5 NaCl) ve (%50 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + %50 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) gibi vanadatlar ile klorür tuzlarının etkilerini kıyaslamak için 900 °C’de farklı sürelerde sıcak korozyon testleri gerçekleştirmişlerdir. Testler sonrası yapılan analizler neticesinde, APS ve SSPS TBC’lerin her ikisinde de ergimiş tuzlar kaplama içerisine doğru delaminasyona neden olmuş, çubuksu yapılar ve çok sayıda kaplama mikroyapısında dikey çatlaklar meydana gelmiştir. Dikey çatlakların oluşmasının nedeni ise, vanadat ve klorür tuzlarının arayüze etkisi sonrasında m-ZrO<sub>2</sub> dönüşümü çok sayıda korozyon ürünlerinin oluşması sonrası hacim artışının meydana gelmesidir. Meydana gelen hasar 900°C-12 saat sonrası oluşmuştur. Ajay ve arkadaşlarının yaptığı bu çalışmada, ürettikleri YSZ içerikli APS TBC sisteminde çok fazla dikey çatlak oluşmuş ve 12 saat sonrası hasar meydana gelmiştir (Ajay, 2015). Bizim çalışmamızda, %45 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + %55 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gibi vanadat oranı yüksek ve aşırı korozif olan toz karışımı kullanılmıştır. Üst kaplama bileşiminde AlCoCrFeNiZr gibi metalik içerikli YEA özelliği kazanmış elementler bulunmaktadır. Buradaki ZrO<sub>2</sub> bileşiği içerisinde herhangi bir stabilizatör bulunmamaktadır. Ama aynı sıcaklıkta yapılan korozyon testi sonrasında benzer şekilde m-ZrO<sub>2</sub> dönüşümü ve çok sayıda spinel bileşikler oluşmuştur. Ajay ve arkadaşlarının yaptığı çalışmanın aksine, bizim kaplamamızda ufak görünümlü sahip paralel çatlaklar oluşmuştur. Vanadat tuzları arayüze sızmış ancak kaplama arayüzeyinde bir ayrılma görülmemiştir. SEM üst yüzey



görüntülerinde  $YVO_4$  yerine benzer geometrik şekle sahip  $Co_2VO_4$  çubuksu yapılar oluşmuştur.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yeni nesil YEA içerikli üst kaplamaya sahip TBC sistemlerine yapılan yüksek sıcaklık testleri sonrasında elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

### 5.1 GENEL SONUÇLAR

Tel erozyon yöntemiyle kesilen Nikel esaslı (Inconel-718) süper alaşım altlık malzeme üzerine gaz atomizasyon yöntemiyle elde edilip HVOF yöntemiyle kaplanan ticari (CoNiCrAlY) bağ kaplama ve MA yöntemiyle eşit mollerde üretilen alternatif YEA özelliğine sahip üst kaplama tozları (AlCoCrFeNiTi ve AlCoCrFeNiZr) APS yöntemi kullanılarak YEA içeriğine sahip iki farklı TBC sistemi üretilmiştir. YEA özelliğine sahip metalik içerikli alternatif üst kaplama tozlarının üretilebilirliği, yüksek sıcaklık oksidasyonu ve sıcak korozyon hasarlarının TBC sisteminin kullanım ömrüne etkisi, TGO tabakası oluşumu ve büyümesi incelenerek araştırılmaya çalışılmıştır.

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen genel sonuçlar aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır;

1. Üst kaplama yapısında kullanılacak olan metalik tozlar 400 rpm hızda WC bilyeler ile 10 saatlik zaman sürecinde çelik hazne içerisinde etanol ve oleik asit solüsyonlarının eşliğinde karıştırılmıştır. Karışım sonucunda elde edilen metalik toz karışımlarına YEA özelliğinin başarılı bir şekilde kazandırıldığı gerçekleştirilen XRD, EDS, SEM ve elementel haritalama analizleri ve karakterizasyon çalışmaları neticesinde görülmüştür. Bu sayede Ti ve Zr katkılı içeriğe sahip YEA toz karışımları üst kaplama yapısında kullanılmak üzere başarılı bir şekilde hazır hale getirilmiştir.
2. Mekanik alaşımlama ve sonrasında APS termal sprey yöntemi kullanılarak üretilen YEA içerikli TBC sistemlerinin XRD faz yapısı analizleri gerçekleştirilmiştir.

Analizler neticesinde APS kaplama yönteminden kaynaklı çok sayıda spinel faz ve oksit içerikli bileşik yapılarının oluşum gösterdiği görülmüştür. Kaplama sonrasında Ti katkılı TBC sisteminde BCC (HMK), Zr katkılı TBC sisteminde ise FCC (YMK) kararlı faz yapıları ve  $AB_2O_4$  şeklinde bileşiklerin oluşum gösterdiği belirlenmiştir.

3. Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine yapılan izotermal oksidasyon testleri  $1000^{\circ}C$ ,  $1100^{\circ}C$  ve  $1200^{\circ}C$  sıcaklıklarda 5, 25, 50 ve 100 saatlik zaman sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon testleri sonucunda YEA yapılarında BCC (HMK)→Rombohedral (R-3c), (daha sık, çarpık düzlemlere sahip) kristal kafes yapısına dönüşümün gerçekleştiği görülmüştür. Bu dönüşüm sonucunda YEA'ların ana yapısına direkt olarak etki eden kafes distorsiyonu (bozulma) ve yavaş difüzyon etkilerinin meydana geldiği belirlenmiştir. Oluşan bu etkilerden dolayı kafes içerisindeki düzlemlerde bulunan atomların atom hareketliliği kısıtlanmış ve buna bağlı olarak TGO büyüme davranışının yavaş gerçekleştiği görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta oluşan sinterleşme etkisi neticesinde Ti katkılı TBC sisteminin mekanik özelliklerinde artış görülmüştür. Oluşan bu durum mevcut bulunan açık porozitelerin kapanması ve neticesinde oluşan sertlik değerlerinin artış göstermesine bağlı olarak gerçekleşmiştir.
4. Ti katkılı YEA içerikli TBC sistemine yapılan izotermal oksidasyon testleri  $1000^{\circ}C$ ,  $1100^{\circ}C$  ve  $1200^{\circ}C$  sıcaklıklarda 5, 25, 50 ve 100 saatlik zaman sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon testleri sonucunda Zr katkılı YEA içerikli TBC sisteminde artan oksidasyon sıcaklıklarında  $ZrO_2$  bileşiği polimorfik dönüşüme uğramıştır. Oluşan dönüşümler sırasıyla FCC (YMK), rombohedral (R-3m) ve monoklinik (m) kafes yapılarıdır. Bu süreçte yüksek sıcaklık, basınç ve kafes düzlem etkilerine bağlı olarak geçici kristal kafes yapısı olan r- $ZrO_2$  ( $1100^{\circ}C$ ) yapısına dönüşüm gerçekleşmiştir.  $1000^{\circ}C$  ve  $1100^{\circ}C$  oksidasyon sıcaklıklarında TGO tabakasının büyüme davranışı Ti katkılı TBC sistemi ile benzerlik göstermiştir. Sıcaklığın  $1170^{\circ}C$  ve üzerine çıkmasıyla birlikte geçici rombohedral kafes yapısı monoklinik kafese dönüşmüştür. Bu dönüşüm sonrası matris içerisinde bulunan atomlar daha geniş düzlemlere doğru sıralanmıştır. Kafes içerisine dağılan oksijen atomları altlık malzemeye doğru daha fazla difüze olmuş bu sebepten dolayı da kaplama yapısında hacim artışı meydana gelmiştir.

5. YEA içerikli TBC sistemlerinin gerçekleştirilen izotermal oksidasyon testleri neticesinde her iki kaplama sisteminde de kalkma ve ayrılma olmadığı gözlemlenmiştir. Artan sıcaklık ve zaman sürecine bağlı olarak bağ ve üst kaplama ara yüzeyinde TGO yapısının oluşum gösterdiği ve kalınlığının artış gösterdiği görülmüştür. Sıcaklık ve zaman süreçlerine bağlı olarak her iki TBC sisteminde oluşan TGO yapısının parabolik (kararlı yapı) büyüme davranışı gösterdiği belirlenmiştir. Ti katkılı TBC sisteminin Zr katkılı TBC sistemine göre farklı sıcaklık ve zaman süreçlerindeki TGO büyüme davranışının daha düşük düzeyde olduğu görülmüştür.
6. 1000°C’de gerçekleştirilen oksidasyon testleri neticesinde her iki kaplama sisteminde oluşan oksidasyona bağlı olarak  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{TiO}_5$  (FCC/YMK),  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  (FCC/YMK),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCoCr}_2\text{O}_4$ , NiO gibi çok sayıda spinel faz oluşumlarının ve intermetalik bileşiklerin meydana geldiği görülmüştür. Sıcaklığın TGO yapısının oluşan düşük mekanik özelliklere ve yüksek serbest enerjiye sahip olan spinel fazlarından ziyade TGO tabakasının ana yapısını oluşturan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bileşiklerinden oluşması tercihen istenmektedir. Bu durum TGO yapısının kararlılığı ve daha yavaş büyüme davranışına sahip olması nedeniyle önem arz eden bir durumdur. Oksidasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  rezervi oluşturan TGO yapısı daha yavaş ve daha üniform olarak büyümektedir. Artan yüksek sıcaklık ve zaman süreçleri sonrasında TGO yapısını besleyen Al elementi yavaş yavaş tükenmeye başlayarak kompozisyonda bulunan diğer elementler oksijen ile reaksiyona girmekte Ni, Co, Cr, Fe, NiO gibi içeriğe sahip oksit ve spinel faz yapılarına sahip bileşikler TGO yapısında oluşum göstermektedir.
7. 1000°C’de gerçekleştirilen oksidasyon testleri neticesinde her iki kaplama sisteminde oluşan oksidasyona bağlı olarak  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{TiO}_5$  (FCC/YMK),  $\text{Ni}_4\text{Ti}_3$  (FCC/YMK),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{FeO}_4$ ,  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{FeCoCr}_2\text{O}_4$ , NiO gibi çok sayıda spinel faz oluşumlarının ve intermetalik bileşiklerin meydana geldiği görülmüştür. Sıcaklığın TGO yapısının oluşan düşük mekanik özelliklere ve yüksek serbest enerjiye sahip olan spinel fazlarından ziyade TGO tabakasının ana yapısını oluşturan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bileşiklerinden oluşması tercihen istenmektedir. Bu durum TGO yapısının kararlılığı ve daha yavaş büyüme davranışına sahip olması nedeniyle

- önem arz eden bir durumdur. Oksidasyon sıcaklığının artmasıyla birlikte  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rezervi oluşturan TGO yapısı daha yavaş ve daha üniform olarak büyümektedir. Artan yüksek sıcaklık ve zaman süreçleri sonrasında TGO yapısını besleyen Al elementi yavaş yavaş tükenmeye başlayarak kompozisyonda bulunan diğer elementler oksijen ile reaksiyona girmekte Ni, Co, Cr, Fe, NiO gibi içeriğe sahip oksit ve spinel faz yapılarına sahip bileşikler TGO yapısında oluşum göstermektedir.
8. YEA içerikli TBC sistemlerinin sıcak korozyon testleri, yüzeylerine hassas terazi kullanılarak 2,3 mg/cm<sup>2</sup> miktarında %55 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + %45 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kompozisyonunda sıcak korozyon tuzları konularak, 700°C - 800°C - 900°C sıcaklıklarda ve 1,3,5 ve 10 saatlik zaman süreçleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Testler sonucunda SEM/EDS ve elementel haritalama analizleri neticesinde VO<sup>-2</sup> iyonları SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonlarından daha yüksek serbest enerjiye sahip olduklarından dolayı üst kaplama içerisinde bulunan Co ile reaksiyona girerek Co<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> spinel bileşiğinin oluşum gösterdiği görülmüştür.
  9. Gerçekleştirilen XRD, SEM analizlerinde sıcak korozyon testlerinin ilk aşamalarında özellikle Ti katkılı TBC sisteminde 700°C-1 saatlik korozyon süreci sonrasında oluşan Co<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> spinel bileşiği sıcak korozyon mekanizmasının etkisiyle çubuksu morfolojiye sahip iken korozyon sıcaklığı ve süresi arttıkça prizmatik bir yapıya dönüşmüştür. Zr katkılı YEA içerikli TBC sisteminde ise, 700°C sıcaklıkta 1,3,5 ve 10 saatlik zaman süreçlerinde Co<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> bileşiği tamamen çubuksu yapıda kalmış ve sıcaklığın 800°C ve üzerine çıkmasıyla birlikte Ti katkılı TBC sistemine benzer şekilde prizmatik yapıya dönüşmüştür. Aynı zamanda her iki kaplama sisteminde de sıcak korozyon etkisiyle birlikte TiO<sub>2</sub>-rutil ve ZrO<sub>2</sub>-monoklinik kafes yapılarına dönüşümlerin gerçekleştiği görülmüştür. Kaplamalarda hasar oluşumunun faz dönüşümüne bağlı hacimsel genleşme neticesinde oluşum gösterdiği görülmüştür.
  10. YEA TBC sistemlerinin sıcak korozyon testleri neticesinde oluşum gösteren ve büyüyen TGO yapısının izotermal oksidasyon testlerine kıyasla çok daha düşük seviyede olduğu görülmüştür. Bu durum gerek sıcaklık gerek zaman süreçleri ile kimyasal tuz kompozisyonu, miktarı ve hasar oluşum mekanizmalarının her iki sistemde birbirinden farklı oluşum göstermesi nedeniyle oluşum bulmaktadır.

## 5.2 ÖNERİLER

Yapılan tez çalışmasında elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde bu alanda ileride yapılabilecek çalışmalara ait öneriler aşağıda maddeler halinde sunulmuştur:

1. Tez çalışmasında üretilen YEA içerikli TBC sistemlerinin katı partikül erozyonu, CMAS etkisi, termal çevrim ve termal şok gibi diğer ana hasar oluşumlarına ait testlerinin gerçekleştirilmesi,
2. Mekanik alaşımlama yöntemiyle stokiometrik olmayan mol oranları ile farklı kimyasal kompozisyonlara sahip YEA üst kaplama tozları üretilerek farklı YEA içerikli TBC sistemlerinin ısıl ve mekanik özelliklerinin incelenmesi,
3. TBC sistemlerinin üst kaplama yapısında kullanılan YEA tozlarının farklı kaplama yöntemleriyle kademeli olarak (gradyan şeklinde, %25, %50, %75, %100) şeklinde oranlı olarak farklı element katkılarıyla üretilmesi ve özelliklerinin incelenmesi,
4. Üretilen YEA+TBC sistemlerinin yüksek sıcaklık uygulamalarında meydana gelen daha geniş hacimli ve TBC sistemine yüksek hasar veren m-ZrO<sub>2</sub> faz yapısına dönüşümü engellemek için ZrO<sub>2</sub> içerisine farklı oranlarda metalik alaşım element katkılarının yapılarak sistemin kullanım ömrünün arttırılması için yeni çalışmaların gerçekleştirilmesi,
5. Sıcak korozyon testlerinde kullanılan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gibi korozyon tuzlarının yerine farklı yüzdesel oranlarda K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl gibi tuzların hazırlanarak testlerin farklı zaman süreçlerinde gerçekleştirilmesi ve oluşum gösteren yapıların incelenmesi,
6. Yüksek sıcaklık uygulamalarında yüksek sürünme dayanımına sahip altlık malzemeler ile bağ kaplamada kullanılan CoNiCrAlY yerine NiCoCrAlY, NiCrAlY veya farklı bileşime sahip metalik kaplamaların farklı kaplama teknikleriyle üretilerek TBC sistemlerinin servis koşulları sırasında termal iletkenlik, termal genleşme ve mekanik özelliklerinin belirlenerek hasar

testlerinde TGO oluşum ve büyüme davranışının nasıl değiştiğinin saptanması ve incelenmesi literatüre bu alanda katkı sağlayacak gelecek çalışmaları oluşurmaktadır.



## KAYNAKLAR

- Aabid, A., ve Khan, S. A. (2018). "Optimization of heat transfer on thermal barrier coated gas türbine blade". *In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing. (Vol. 370, No. 1, p. 012022).
- Adetona, A. J. (2024). *Densification of Na-ion compounds by conventional and cold sintering* (Doctoral dissertation, University of Sheffield).
- Ali, M.(2024). "Structural, optoelectronic and thermodynamical insights into 2H-ZrO<sub>2</sub>: A DFT investigation." *Inorganic Chemistry Communications* 160: 111891.
- Andrew,S.(2015). "Plasma-sprayed high entropy alloys: Microstructure and properties of AlCoCrFeNi and MnCoCrFeNi." *Metallurgical and Materials Transactions A* 46: 791-800.
- Afzal, A., ve Abdul Mujeebu, M. (2019). "Thermo-mechanical and structural performances of automobile disc brakes: A review of numerical and experimental studies". *Archives of Computational Methods in Engineering*, 26(5), 1489-1513.
- Ahmad, S.(2022). "Maintenance Strategy Selection Using Fuzzy Delphi Method in Royal Malaysian Air Force." *Pertanika Journal of Science & Technology* 30.2.
- Ajay, A., Raja, V. S., Sivakumar, G., ve Joshi, S. V. (2015). Hot corrosion behavior of solution precursor and atmospheric plasma sprayed thermal barrier coatings. *Corrosion Science*, 98, 271-279.
- Alaneme, K. K., Bodunrin, M. O., ve Oke, S. R. (2016). "Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review". *Journal of Materials Research and Technology*, 5(4), 384-393.
- Anupam, A.(2023). "Oxidation Behaviour of AlCoCrNi<sub>0.5</sub> High Entropy Alloy Bond Coat." *Available at SSRN 4514529*.
- Aydınmakina, F.(2014). "Jet Motoru Türbin Kanatçıklarının Alüminit Kaplamalarının Element Hareketlerinin İncelenmesi", *Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 1–35.
- Babilas, R. (2020). "The influence of cooling rate, chromium and silicon addition on the structure and properties of AlCoCrFeNiSi high entropy alloys." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 502: 166492.
- Badillo, M.(2024). "(001)-Oriented Sr: HfO<sub>2</sub> Ferroelectric Films Deposited by a Flexible Chemical Solution Method." *ACS Applied Electronic Materials* 6.3: 1809-1820.
- Baskaran, T., ve Arya, S. B. (2018). Hot corrosion resistance of air plasma sprayed ceramic Sm<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (SSA) thermal barrier coatings in simulated gas turbine environments. *Ceramics International*, 44(15), 17695-17708.

- Bernhardt, F.(2024). "Ferroelectric to paraelectric structural transition in LiTaO<sub>3</sub> and LiNbO<sub>3</sub>." *Physical Review Materials* 8.5: 054406.
- Behera, A. (2022). "High Entropy Materials. In *Advanced Materials*" Springer, Cham. (pp. 291-320).
- Beke, D. L. ve Erdélyi G. (2016). "On the diffusion in high-entropy alloys". *Materials Letters*, 164, 111-113.
- Bilazeroğlu, Ş. (2012). "Gecikmeli reaksiyon-difüzyon Lengyel-Epstein Modelinin Hopf çatalanma analizi" (Master's thesis, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Matematik Bölümü).
- Bincy, F. I. M.(2024). "Acoustic shock wave-induced reversible phase transition (rhombohedral to hexagonal) of bismuth telluride." *Journal of Materials Science* 59.16: 7044-7059.
- Bohorquez, E.(2018). "Investigation of the effects of CMAS-infiltration in EB-PVD 7% yttria-stabilized zirconia via Raman spectroscopy." *AIAA/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference*.
- Bolcavage, A. (2004). "Thermal shock testing of thermal barrier coating/bondcoat systems." *Journal of Materials Engineering and Performance* 13.4: 389-397.
- Borkar, T., ve Harimkar, S.P. (2011). "Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings". *Surface and Coatings Technology*,205(17-18):4124-4134.
- Borkar, T. (2017). "A combinatorial approach for assessing the magnetic properties of high entropy alloys: role of Cr in AlCo<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>FeNi." *Advanced Engineering Materials* 19.8: 1700048.
- Borisov, S. V., Magarill, S. A., ve Pervukhina, N. V. (2019). Crystallographic Analysis of TiO<sub>2</sub> Polymorphism (Brookite, Anatase, Rutile). *journal of structural chemistry*, 60, 1783-1789.
- Blücher, D. B., Svensson, J. E., ve Johansson, L. G. (2006). The influence of CO<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and NaCl on the atmospheric corrosion of aluminum. *Corrosion science*, 48(7), 1848-1866.
- Burcu A.K.(2018). "SiC Takviyeli CoCrFeNi Yüksek Entropili Kompozitin Üretilmesi ve Aşınma Özelliklerinin İncelenmesi".
- Cantor, B. (2007). "Stable and metastable multicomponent alloys". *Annales de chimie Science des Matériaux*, 32(3): 245–256.
- Cantor, B. (2014). "Multicomponent and high entropy alloys". *Entropy*, 16(9), 4749-4768.
- Cai, J., Li, X., Lyu, P., Guan, Q., Lu, J., ve Xue, W. (2024). Hot corrosion behavior of NiCoCrAlYSi laser cladding coating modified using high-current pulsed electron

- beam in different corrosive salt environments. *Materials Characterization*, 208, 113565.
- Cao, B. X., (2021). "A novel L12-strengthened multicomponent Co-rich high-entropy alloy with both high  $\gamma'$ -solvus temperature and superior high-temperature strength." *Scripta Materialia* 199: 113826.
- Cernuschi, F(2011). "Solid particle erosion of thermal spray and physical vapour deposition thermal barrier coatings." *Wear* 271.11-12: 2909-2918.
- Chai, J., Zhang, Z., Lim, S. H., Lai, D. M. Y., Cheong, A. K. H., Cheong, K. L. ve Pan, J. S. (2017). "Plasma spray of Ti<sub>2</sub>AlC MAX phase powders: Effects of process parameters on coatings' properties". *Surface and Coatings Technology*, 325, 429-436.
- Chen, Da.(2019). "Synergistic effect of Ti and Al on L12-phase design in CoCrFeNi-based high entropy alloys." *Intermetallics* 110: 106476.
- Chen, Jian, (2018). "A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties." *Journal of Alloys and Compounds* 760: 15-30.
- Chen, M.(2022). "Degradation of CeO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Co-Stabilized ZrO<sub>2</sub> by the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Molten Salts and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Molten Salts." *papers.ssrn*
- Chen, X. (2012). "Microstructure and thermal cycling behavior of air plasma-sprayed YSZ/LaMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> composite coatings." *Journal of thermal spray technology* 20.6: 1328-1338.
- Chlebus, E.(2015). "Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of Inconel 718 processed by selective laser melting." *Materials Science and Engineering: A* 639: 647-655.
- Chou H.P., Chang Y.S., Chen S.K ve Yeh J.W.(2009). "Microstructure, thermophysical and electrical properties in Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys". *Mater. Sci. Eng., B* 163, 184\_189.
- Chikumba, S., ve Rao, V. V. (2015, November). "High entropy alloys: development and applications". In *7th Int. Conf. Latest Trends Eng. Technol* (pp. 1-5).
- Chia, E.(2018). "Development of ODS Coating for High Temperature Turbine Components Using DED Additive Manufacturing." *Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air. American Society of Mechanical Engineers*. Vol. 51128.
- Christofidou, K. A., (2019). "On the prediction and the formation of the sigma phase in CrMnCoFeNi<sub>x</sub> high entropy alloys." *Journal of Alloys and Compounds* 770: 285-293.
- Clarke, D. R. (2003). "The lateral growth strain accompanying the formation of a thermally grown oxide". *Acta materialia*, 51(5), 1393-1407.

- Cui, K.(2023). "Microstructure, phase evolution, mechanical properties and slag corrosion resistance of ZrO<sub>2</sub> reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites." *Journal of Materials Research and Technology* 25: 5520-5537
- Cui, Yan.(2020). "Wear resistance of FeCoCrNiMnAl<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings at high temperature." *Applied Surface Science* 512: 145736.
- Çay, V. V. ve Ozan, S. (2005). "Süper alaşımlar ve Uygulama Alanları". *Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları. Fırat Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Metal Eğitimi Bölümü-Elâzığ*.
- Çeliker, M. (2019). "CoNiCrAlY bağ ve ysz içerikli termal bariyer kaplamaların elektrokimyasal korozyon davranışlarının incelenmesi" (*Master's thesis, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*).
- Çetin, M.(2021). "Microstructural, wear and corrosion characteristics of boronized AISI 904L süper austenitic stainless steel." *Vacuum* 187.: 110145.
- Dąbrowa, J.(2019). "Demystifying the sluggish diffusion effect in high entropy alloys." *Journal of Alloys and Compounds* 783: 193-207.
- Daniel O. S. (2014). "High Entropy Alloys: Breakthrough materials for aero engine applications at department of materials and manufacturing technology." *Chalmers University of Technology, Yüksek Lisans Tezi*.
- Danchuk, V.(2024). "Nanocrystalline Cubic Phase Scandium-Stabilized Zirconia Thin Films." *Nanomaterials* 14.8 : 708.
- Dong, T., Li, L., Lu, J., Liu, X., Zhao, X., Yang, F., ve Guo, F. (2021). Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high entropy alloys with superior hot corrosion resistance to Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 25% NaCl at 900° C. *Corrosion Science*, 187, 109479.
- Das, S., ve Robi, P. S. (2020). "A novel refractory WMoVCrTa high-entropy alloy possessing fine combination of compressive stress-strain and high hardness properties." *Advanced Powder Technology*, 31(12), 4619-4631.
- Debliquy, M., Zhang, C., Boudiba, A., Liao, H., ve Coddet, C. (2010). "Sensing properties of atmospheric plasma-sprayed WO<sub>3</sub> coating for sub-ppm NO<sub>2</sub> detection." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 144(1), 280-288.
- Derelioglu, Z.(2015). "On the use of B-alloyed MoSi<sub>2</sub> particles as crack healing agents in yttria stabilized zirconia thermal barrier coatings." *Journal of the European Ceramic Society* 35.16: 4507-4511.
- Divinski, S.(2020). "High-entropy alloys: Diffusion." *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*.
- Dobbelstein, H. (2016). "Direct metal deposition of refractory high entropy alloy MoNbTaW." *Physics Procedia* 83: 624-633.

- Doleker, K. M. (2018). "YSZ,  $Gd_2Zr_2O_7$  ve YSZ/ $Gd_2Zr_2O_7$  İçerikli Termal Bariyer Kaplama Sistemlerinin İzotermal Oksidasyon ve Termal Çevrim Davranışlarının İncelenmesi." (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı*, Karabük).
- Doleker, K. M., Odabas, O., Ozgurluk, Y., Askerov, H., ve Karaoglanli, A. C. (2019). "Effect of high temperature oxidation on Inconel 718 and Inconel 718/YSZ/ $Gd_2Zr_2O_7$ ." *Materials Research Express*, 6(8), 086456.
- Doleker, K.M.(2021). "Oxidation and hot corrosion resistance of HVOF/EB-PVD thermal barrier coating system." *Surface and Coatings Technology* 409: 126862.
- Doleker, K. M., Ozgurluk, Y., ve Karaoglanli, A. C. (2021). TGO growth and kinetic study of single and double layered TBC systems. *Surface and Coatings Technology*, 415, 127135.
- Döleker, K. M., Özgürlük, Y., Gokcekaya, O., Günen, A., ve Erdoğan, A. (2023). High-temperature corrosion and oxidation properties of borided  $CoCrFeNiAl_{0.5}Nb_{0.5}$  HEA. *Surface and Coatings Technology*, 470, 129856.
- Dong, Y.(2013). "Microstructure and mechanical properties of multi-component  $AlCrFeNiMo_x$  high-entropy alloys." *Journal of alloys and compounds* 573: 96-101.
- Dong Y, Zhou K, Lu Y, Gao X, Wang T ve Li T.(2014). "Effect of vanadium addition on the microstructure and properties of  $AlCoCrFeNi$  high entropy alloy". *MaterDer*;57:67–72.
- Eliaz, Noam, G. Shemesh, ve R. M. Latanision.(2002). "Hot corrosion in gas turbine components." *Engineering failure analysis* 9: 31-43.
- Erdoğan, A. (2018). "Yüksek entropili alaşımlarda mikroyapı oluşumu ve alaşım elementlerinin yapıya etkileri". *Doktora tezi* Sakarya Üniversitesi (Turkey).
- Erdogan, G.(2017). "Influence of long time post annealing on thermal stability and thermo physical properties of plasma sprayed  $La_2Zr_2O_7$  coatings." *Journal of Alloys and Compounds* 695: 2549-2555.
- Ergin, N.(2022). "Yüksek Entropi Alaşımlarına Genel Bakış." *Fen Bilimleri ve Matematikte Güncel Araştırmalar*: 1960.
- Essa, Samia K.(2021). "Failure mechanisms of APS-YSZ-CoNiCrAlY thermal barrier coating under isothermal oxidation and solid particle erosion." *Journal of Thermal Spray Technology* 30: 424-441.
- Evans, A.G.(2001). "Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings." *Progress in materials science* 46.5: 505-553.
- Familifard, A., Amadeh, A. A., Raygan, S., ve Gholamipour, R. (2024). An Investigation on Hot Corrosion Behavior of  $Al_{0.4}MnCrCoFeNi$  High Entropy Alloy in Different Molten Salts at 750°C. *Materials Today Communications*, 108368.

- Fan QC, Li BS ve Zhang Y.(2014). "Influence of Al and Cu elements on the microstructure and properties of (FeCrNiCo)Al high-entropy alloys". *J Alloys Comp.*;614:203–10.
- Fang, Y. C., Chu, S. Y., Kao, P. C., Chuang, Y. M., ve Zeng, Z. L. (2010). "Energy transfer and thermal quenching behaviors of CaLa<sub>2</sub> (MoO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>: Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup> red phosphors". *Journal of The Electrochemical Society*, 158(2), J1
- Fauchais, P. (2004). "Understanding plasma spraying." *Journal of Physics D: Applied Physics* 37.9: R86.
- Fidan, L. (2006). "Saf alüminyum ve saf bakırın difüzyon kaynağında ara fazların oluşumu ve etkisi "(*Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü*).
- Fondevik, S.K.(2020). "Image segmentation of corrosion damages in industrial inspections." *2020 IEEE 32nd International Conference on Tools with Artificial Intelligence (ICTAI)*. IEEE.
- Fukai, Y. (2005). "Hydrogen in alloys. The Metal-Hydrogen System": Basic Bulk Properties, 55-90.
- Gaertner, D. (2018). "Tracer diffusion in single crystalline CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys." *Journal of Materials Research* 33.19: 3184-3191.
- Gao, M.(2016). "High-entropy alloys". Cham: *Springer* International Publishing.
- Gao, X.(2022). "Microstructure and mechanical properties of multi-phase reinforced Hf-Mo-Nb-Ti-Zr refractory high-entropy alloys." *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 102: 105723.
- Garg, M.(2022). "High oxidation resistance of AlCoCrFeNi high entropy alloy through severe shear deformation processing." *Journal of Alloys and Compounds* 917: 165385.
- Gawron, B., ve Bialecki, T. (2015). "The laboratory test rig with miniature jet engine to research aviation fuels combustion process." *Journal of KONBIN*, 36(1), 79.
- Geng, Y.(2021). "Effect of laser shock peening on the hot corrosion behavior of Ni-based single-crystal superalloy at 750° C." *Corrosion Science* 185: 109419.
- Genova, V. (2022). "Diffusion aluminide coating modified via electroless nickel plating for Ni-based superalloy protection." *Surface and Coatings Technology* 439: 128452.
- George, E. P., Raabe, D., ve Ritchie, R. O. (2019). "High-entropy alloys". *Nature reviews materials*, 4(8), 515-534.
- George, E. P., Curtin, W. A., ve Tasan, C. C. (2020). "High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms". *Acta Materialia*, 188, 435-474.



- Ghadami, Farzin, Mohammad Âmin Davoudabadi, ve Soheil Ghadami.(2022). "Cyclic oxidation properties of the nanocrystalline AlCrFeCoNi high-entropy alloy coatings applied by the atmospheric plasma spraying technique." *Coatings* 12.3: 372.
- Ghorbal, G.(2017). "Comparison of conventional Knoop and Vickers hardness of ceramic materials." *Journal of the European Ceramic Society* 37.6: 2531-2535.
- Giżyński, M. (2022). "Sintering Characteristics of Thermal Barrier YSZ Coatings Made by Suspension Plasma Spraying." *Journal of Thermal Spray Technology*: 1-19.
- Gobernik, A., Haddad, J., ve Lemay, C. (2018). "Modelling and Testing Aluminum Based" *High Entropy Alloys*.
- Gokul L.S.(2021). "Comparison of erosion rate of EB-PVD and plasma sprayed TBC." *Surface Engineering* 37.11: 1396-1403.
- Gonzalez-Julian, J.(2018). "Environmental resistance of Cr<sub>2</sub>AlC MAX phase under thermal gradient loading using a burner rig." *Journal of the American Ceramic Society* 101.5: 1841-1846.
- Gopinath, V. M., ve Arulvel, S. (2021). "A review on the steels, alloys/high entropy alloys, composites and coatings used in high temperature wear applications". *Materials Today: Proceedings*, 43, 817-823.
- Goswami, B., Ray, A. K., ve Sahay, S. K. (2004). "Thermal barrier coating system for gas turbine application-a review." *High Temperature materials and processes*, 23(2), 73-92.
- Grewal, H.(2017). "Activation energy and high temperature oxidation behavior of multi-principal element alloy." *Advanced Engineering Materials* 19.11: 1700182.
- Guo, S.(2011). "Effect of valence electron concentration on stability of FCC or BCC phase in high entropy alloys." *Journal of applied physics*,109.10: 103505.
- Gutierrez-Sanchez, C. D., Téllez-Jurado, L., ve Dorantes-Rosales, H. J. (2024). Synthesis of zirconia nanoparticles by sol-gel. Influence of acidity-basicity on the stability transformation, particle, and crystallite size. *Ceramics International*, 50(11), 20547-20560.
- Gurel, S.(2020). "Corrosion behavior of novel Titanium-based high entropy alloys designed for medical implants." *Materials Chemistry and Physics* 254: 123377.
- Gwalani, B.(2016). "Stability of ordered L12 and B2 precipitates in face centered cubic based high entropy alloys Al<sub>0.3</sub>CoFeCrNi and Al<sub>0.3</sub>CuFeCrNi<sub>2</sub>." *Scripta Materialia* 123: 130-134.
- Gwalani, B. (2018). "Modifying transformation pathways in high entropy alloys or complex concentrated alloys via thermo-mechanical processing." *Acta Materialia* 153: 169-185.

- Habibi, M. H. (2014). "Hot corrosion behaviour of new candidates for thermal barrier coatings application in turbine simulated environments."
- Hall, A. C.(2006). "The effect of a simple annealing heat treatment on the mechanical properties of cold-sprayed aluminum." *Journal of Thermal Spray Technology* 15.2: 233-238.
- Han, F.(2022). "Effect of Na<sub>2</sub>O on the sintering and melting behavior of CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> slag." *Journal of Materials Research and Technology* 19: 866-876.
- Han, Z. D., (2017). "Effect of Ti additions on mechanical properties of NbMoTaW and VNbMoTaW refractory high entropy alloys". *Intermetallics*, 84: 153-157.
- Hardwicke, C. U., ve Lau, Y. C. (2013). "Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: a review." *Journal of Thermal Spray Technology*, 22(5), 564-576.
- He, D.(2019). "Influences of solution cooling on microstructures, mechanical properties and hot corrosion resistance of a nickel-based superalloy." *Materials Science and Engineering: A* 746: 372-383.
- Heller, L.(2020). "Numerical microstructure model of NiTi wire reconstructed from 3D-XRD data." *Modelling and simulation in materials science and engineering* 28.5: 055007.
- Hemphill M.A., Yuan T., Wang G.Y., Yeh J.W., Tsai C.W., Chuang A., (2012). "Fatigue behaviour of Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi high entropy alloys". *Acta Mater.*, 60, 5723\_5734.
- Hemmasian E. A. (2021). "Corrosion Performance of Additively Manufactured Alloys and Hot Corrosion."
- He, J. Y.(2014). "Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system." *Acta Materialia* 62: 105-113.
- Hirano, M. (2002). "Suppression of rhombohedral-phase appearance and low-temperature sintering of scandia-doped cubic-zirconia." *Journal of the American Ceramic Society* 85.5 :1336-1338.
- Ho, S.M.(2018). "A review of nanostructured thin films for gas sensing and corrosion protection." *Mediterranean Journal of Chemistry* 7.6.
- Holcomb, Gordon R., Joseph Tylczak, ve Casey Carney.(2015). "Oxidation of CoCrFeMnNi high entropy alloys." *Jom* 67: 2326-2339.
- Hsu, C.Y., Juan, C.C., Sheu, T.S., Chen, S.K., ve Yeh, J.W., (2013). "Effect of aluminum content on microstructure and mechanical properties of Al<sub>x</sub>CoCrFeMo<sub>0.5</sub>Ni high entropy alloys," *J. Met.* 65, 1840\_1847
- Hunter, B. M. (2019). *Oxidation behavior of refractory complex concentrated alloys: computational and experimental studies*. The University of Alabama.

- Huo, S.(2020). “Ceramic Matrix Composite Turbine Vane Thermal Simulation Test and Evaluation.” *International Journal of Turbo & Jet-Engines* 37.3: 285-293.
- Iijima, Y. (2004). “Research and development of biaxially textured IBAD-GZO templates for coated super conductors.” *MRS bulletin* 29.8: 564-571.
- Jain, N. (2016). “Metal deposition: Plasma-based processes.” *Encyclopedia of Plasma Technology* (2016): 722-740.
- Jarligo, M.(2010). “Atmospheric plasma spraying of high melting temperature complex perovskites for TBC application.” *Journal of thermal spray technology* 19.1: 303-310.
- Jang, H.(2006). “Mechanical characterization and thermal behavior of HVOF-sprayed bond coat in thermal barrier coatings (TBCs).” *Surface and Coatings Technology* 200.14-15: 4355-4362.
- Janovszky, D.(2020). Strengthening of Nanocrystalline Al with Al<sub>3</sub>Zr Core-Shell Structure. *Metals*, 10(9), 1144.
- Jeong, S.(2003). “Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties.” *Thin solid films* 435.1-2: 78-82.
- Ji, F., Wang, Z., ve Wu, L. (2022). High temperature oxidation and hot corrosion behaviors of Fe<sub>65.7</sub>Ni<sub>11.7</sub>Ti<sub>1</sub>Mo<sub>6.6</sub>Co<sub>15</sub> high entropy alloy. *Materials Today Communications*, 32, 104063.
- Jia, Z.(2023). "Synthesis, molecular docking, and binding Gibbs free energy calculation of  $\beta$ -nitrostyrene derivatives: Potential inhibitors of SARS-CoV-2 3CL protease." *Journal of Molecular Structure* 1284: 135409.
- Johnson, Richard W., Adam Hultqvist, ve Stacey F. Bent.(2014). “A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications.” *Materials today* 17.5: 236-246.
- Joseph, J.(2017). “Understanding the mechanical behaviour and the large strength/ductility differences between FCC and BCC Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high entropy alloys.” *Journal of Alloys and Compounds* 726: 885-895.
- Jude, S. A. A., Jappes, J. W., ve Adamkhan, M. (2022). “Thermal barrier coatings for high-temperature application on superalloy substrates-A review”. *Materials Today: Proceedings*.
- Jung, S.H.(2017). “Thermal durability and fracture behavior of layered Yb-Gd-Y-based thermal barrier coatings in thermal cyclic exposure.” *Surface and Coatings Technology* 323: 39-48.

- Kamachali, R. D., ve Wang, L. (2022). "Elastic energy of multi-component solid solutions and strain origins of phase stability in high-entropy alloys." *Scripta Materialia*, 206, 114226.
- Karaoglanli, A.C. (2013). "Thermal shock and cycling behavior of thermal barrier coatings (TBCs) used in gas turbines." *Progress in gas turbine performance 2013*: 237-260.
- Karaoglanli, A. C., Ogawa, K., Türk A., ve Özdemir, İ. (2014). "Thermal Shock and Cycling Behavior of Thermal Barrier Coatings (TBCs) Used in Gas Turbines", Chapter 10. *In Progress in Gas Turbine Performance*. InTech.
- Karaoglanli, A. C., ve Turk, A. (2017). Isothermal oxidation behavior and kinetics of thermal barrier coatings produced by cold gas dynamic spray technique. *Surface and Coatings Technology*, 318, 72-81.
- Karaoglanli, A. C., Doleker, K. M., ve Ozgurluk, Y. (2020). "Interface failure behavior of yttria stabilized zirconia (YSZ),  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{YSZ}/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{YSZ}/\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  thermal barrier coatings (TBCs) in thermal cyclic exposure". *Materials Characterization*, 159, 110072.
- Karabaş, M. (2018). "Lantan zirkonat esaslı termal bariyer kaplamaların üretimi ve karakterizasyonu."
- Khan, A. N., ve Lu, J. (2007). "Thermal cyclic behavior of air plasma sprayed thermal barrier coatings sprayed on stainless steel substrates." *Surface and Coatings Technology*, 201(8), 4653-4658.
- Khan, A.(2022). "Effect of Cr nanoparticle dispersions with various contents on the oxidation and phase transformation of alumina scale formation on  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  coating. " *Surface and Coatings Technology* 438: 128397.
- Khan, M.J. (2023). "Hot Corrosion Behavior of Single-Layered  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , and  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  Thermal Barrier Coatings Exposed to  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4$  Environment." *Coatings* 13.8): 1311.
- Kiplangat, R.(2022). "Microstructure and Mechanical Properties of the Plasma-Sprayed and Cold-Sprayed  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}_2\text{Ti}_{0.5}$  High-Entropy Alloy Coatings." *Journal of Thermal Spray Technology* 31.4: 1207-1221.
- Kirichenko, M. (2017). "Adopting of DC magnetron sputtering method for preparing semiconductor films." *2017 IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF)*.
- Kim, K. (2021). "Microstructures and corrosion properties of novel  $\text{Fe}_{46.8}\text{-Mo}_{30.6}\text{-Cr}_{16.6}\text{-C}_{4.3}\text{B}_{1.7}$  metallic glass coatings manufactured by vacuum plasma spray process." *Intermetallics* 130: 107061.
- Kluth, O. (2006). "Comparative material study on RF and DC magnetron sputtered ZnO: Al films." *Thin solid films* 502.1-2: 311-316.

- Konrad, C.(2020). "Assessment of utilization of ab-initio and Calphad calculations for a design of high-entropy alloy for metal forming." *Procedia Manufacturing* 50: 677-683.
- Kovalčíková, A., Dusza, J., ve Šajgalík, P. (2009). "Thermal shock resistance and fracture toughness of liquid-phase-sintered SiC-based ceramics." *Journal of the European Ceramic Society*, 29(11), 2387-2394.
- Kovarik, L.(2021). "In-situ Observation of Ordering Transformations in  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." *Microscopy and Microanalysis* 27.S1: 1956-1957.
- Kul'bakin, I.(2013). "Transport properties of ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composites with liquid-channel grain boundary structure." *Russian Journal of Electrochemistry* 49.9: 878-882.
- Kukla, D.(2020). "Thermal barrier stability and wear behavior of CVD deposited aluminide coatings for MAR 247 nickel superalloy." *Materials* 13.17: 3863.
- Kumar, Pankaj, ve Sushobhan Avasthi.(2020). "Diffusion barrier with 30-fold improved performance using AlCrTaTiZrN high-entropy alloy." *Journal of Alloys and Compounds* 814: 151755.
- Kumar, H.(2022). "Effect of Laser Surface Processing on the Microstructure Evolution and Multiscale Properties of Atmospheric Plasma Sprayed High-Entropy Alloys Coating." *Journal of Thermal Spray Technology*: 1-20.
- Kurtuluş, Y. (2018). "Yüksek-entropili alaşım (YEA) tasarımı anlayışı ile AlCoCrFeMoNi esaslı alaşımların üretilmesi" (Master's thesis, *Fen Bilimleri Enstitüsü*).
- Lamouri, S.(2017). "Control of the  $\gamma$ -alumina to  $\alpha$ -alumina phase transformation for an optimized alumina densification." *Boletín de la Sociedad Española de cerámica y vidrio* 56.2: 47-54.
- Lavasani, H.Q. (2019). "Studying the effect of spraying parameters on the sintering of YSZ TBC using APS method." *Surface and Coatings Technology* 360: 238-246.
- Li, C.(2008). "B2 structure of high-entropy alloys with addition of Al." *Journal of Applied Physics* 104.11: 113504.
- Lilensten, L.(2014). "New structure in refractory high-entropy alloys." *Materials Letters* 132: 123-125.
- Li, F., (2019). "High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials." *Journal of Advanced Ceramics* 8.4: 576-582.
- Li, Y.(2010). "Influence of TGO composition on the thermal shock lifetime of thermal barrier coatings with cold-sprayed MCrAlY bond coat." *Journal of thermal spray technology* 19.1: 168-177.

- Li, S., ve Yamaguchi, T. (2022). High-temperature oxidation behavior of laser-cladded refractory  $\text{NiSi}_{0.5}\text{CrCoMoNb}_{0.75}$  high-entropy coating. *Journal of Materials Research and Technology*, 17, 1616-1627.
- Li, Y.(2023). "Influence of laser power on microstructure evolution and properties of laser cladded FeNiCoCrMo HEA coatings." *Materials Today Communications* 35: 105615.
- Liao, T. (2022). "Multifunctional cold spray coatings for biological and biomedical applications: A review." *Progress in Surface Science*: 100654.
- Liu, G.(2024). "Inorganic sodium solid electrolytes: structure design, interface engineering and application." *Advanced Materials*: 2311475.
- Liu, W. H.(2015). "Effects of Nb additions on the microstructure and mechanical property of CoCrFeNi high-entropy alloys." *Intermetallics* 60: 1-8.
- Liu, W. H.(2016). "Ductile CoCrFeNiMo<sub>x</sub> high entropy alloys strengthened by hard intermetallic phases." *Acta Materialia* 116: 332-342.
- Liu, X.(2015). "On the microstructures, phase assemblages and properties of Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNiSi<sub>x</sub> high-entropy alloys." *Journal of Alloys and Compounds*, 630: 151-157.
- Listyawan, T. A. (2022). "Improving high-temperature oxidation behavior by modifying Al and Co content in Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy alloy." *Journal of Materials Science & Technology*: 115-126.
- Lokachari, S. (2020). "Thermo-mechanical degradation and mitigation by molten volcanic ash wetting on thermal barrier coatings of jet engine turbine blades" (*Doctoral dissertation, Imu*).
- Löbel, M.(2017). "Processing of AlCoCrFeNiTi high entropy alloy by atmospheric plasma spraying." *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Vol. 181. No. 1. IOP Publishing.
- Löbel, M.(2021). "Microstructure and Wear Behavior of the High-Velocity-Oxygen-Fuel Sprayed and Spark Plasma Sintered High-Entropy Alloy AlCrFeCoNi." *Advanced Engineering Materials* 23.4: 2001253.
- Lucas, M. S.(2011). "Magnetic and vibrational properties of high-entropy alloys." *Journal of Applied Physics* 109.7: 07E307.
- Lu, P. (2019). "Computational design and initial corrosion assessment of a series of non-equimolar high entropy alloys." *Scripta Materialia* 172: 12-16.
- Lu, K.(2022). "Temperature-dependent cyclic deformation behavior of CoCrFeMnNi high-entropy alloy." *International Journal of Fatigue* 160: 106863.



- Lu, J.(2022). "Air plasma sprayed high-entropy AlCoCrFeNiY coating with excellent oxidation and spallation resistance under cyclic oxidation at 1050–1150°C." *Corrosion Science* 198: 110151.
- Lu, J.(2023). "An in-situ oxide-dispersion-strengthened AlCoCrFeNiY high-entropy alloy composite coating prepared by AC-HVAF with superior oxidation and spallation resistance." *Composites Part B: Engineering* 265: 110933.
- Lu, W.(2009). "First-principles prediction of the hardness of fluorite TiO<sub>2</sub>." *Physica B: Condensed Matter* 404.1: 79-81.
- Lu, Z. P., Wang, H., Chen, M. W., Baker, I., Yeh, J. W., Liu, C. T., ve Nieh, T. G. (2015). "An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop". *Intermetallics*, 66, 67-76.
- Lyu, G.(2021). "Multidisciplinary approach for investigating the hot corrosion behavior of thermal barrier coatings." *Journal of the European Ceramic Society* 41.16: 324-333.
- Ma, A., Roters, F., ve Raabe, D. (2007). "A dislocation density based constitutive law for BCC materials in crystal plasticity FEM." *Computational Materials Science*, 39(1), 91-95.
- Ma, W.(2008). "Perovskite-type strontium zirconate as a new material for thermal barrier coatings." *Journal of the American Ceramic Society* 91.8: 2630-2635.
- Maistruk, E. V.(2017). "Optical properties of thin films CZTSe produced by RF magnetron sputtering and thermal evaporation." *2017 IEEE 7th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP)*.
- Mamedov, V. (2002). "Spark plasma sintering as advanced PM sintering method." *Powder Metallurgy* 45.4: 322-328.
- Manzoni, A., Daoud, H., Völkl, R., Glatzel, U., Wanderka, N. (2013). "Phase separation in equi atomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy". *Ultra microscopy* 132, 212-215.
- Mannava, V.(2019). "Influence of two different salt mixture combinations of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaCl-NaVO<sub>3</sub> on Hot Corrosion behavior of Ni-Base superalloy Nimonic263 at 800 C." *Journal of Materials Engineering and Performance* 28: 1077-1093.
- Ma, S. G., ve Zhang, Y. (2012). "Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy". *Materials Science and Engineering: A*, 532, 480-486.
- Markocsan, N. (2017). "Liquid feedstock plasma spraying: An emerging process for advanced thermal barrier coatings." *Journal of Thermal Spray Technology* 26.6: 1104-1114.
- Ma, Xinqing.(2022). "Evaluation of new high entropy alloy as thermal sprayed bondcoat in thermal barrier coatings." *Journal of Thermal Spray Technology* : 1-10.

- Meghwal, A.(2021). "Multiscale mechanical performance and corrosion behaviour of plasma sprayed AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings." *Journal of Alloys and Compounds* 854: 157140.
- Menghani, J.(2021). "Wear, erosion and corrosion behavior of laser cladded high entropy alloy coatings—a review." *Materials Today: Proceedings* 38: 2824-2829.
- Meng, Y.(2024). "Investigations of oxidation behavior and establishment of life-cycle model during the steam oxidation of Cr-coated Zry-4 at 1200° C." *Corrosion Science* 226: 111694.
- Mehmood, K.(2022). "Microstructure and Corrosion Behavior of Atmospheric Plasma Sprayed NiCoCrAlFe High Entropy Alloy Coating." *Materials* 15.4: 1486.
- Middleburgh, S.(2014). "Segregation and migration of species in the CrCoFeNi high entropy alloy." *Journal of alloys and compounds* 599: 179-182.
- Michael C. Gao, Jien-Wei Yeh, Peter K. Liaw ve Yong Zhang.(2016). "High-Entropy Alloys Fundamentals and Applications".
- Ming-Hao Chuang, Ming-Hung Tsai, Woei-Ren Wang, Su-Jien Lin ve Jien-Wei Yeh.(2011). "Microstructure and wear behavior of  $Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y$ " *high Entropy alloys*.
- Miracle, D. B., ve Senkov, O. N. (2017). "A critical review of high entropy alloys and related concepts." *Acta Materialia*, 122, 448-511.
- Mishra, A.K., Samal, S., Biswas, K. (2012). "Solidification behaviour of TiaCuaFeaCoaNi high entropy alloys." *Trans. Indian Inst. Met.*, 725\_730.
- Mizutani, U. (2010). "The Hume-Rothery rules for structurally complex alloy phases." *In Surface Properties and Engineering of Complex Intermetallics* (pp. 323-399).
- Mohan, P.(2010). "Environmental Degradation of Oxidation Resistant and Thermal Barrier Coatings For Fuel-Flexible Gas Turbine Applications", Doktora Tezi, *The University Of Central Florida Orlando, Florida*, 1–79.
- Mohammadi, M.(2013). "Thermal shock properties and microstructure investigation of LVPS and HVOF-CoNiCrAlYSi coatings on the IN738LC superalloy." *Vacuum* 88: 124-129.
- Mondloch, J.E.(2013). "Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal–organic framework." *Journal of the American Chemical Society* 135.28: 10294-10297.
- Motallebi, R., Savaedi, Z., ve Mirzadeh, H. (2022). "Superplasticity of high-entropy alloys: a review". *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 22(1), 1-14.

- Morscher, G. N., Panakarajupally, R. P., ve Hoffman, L. (2021).“The Versatility of HVOF Burner Rig Testing for Ceramic Matrix Composite Evaluation.” *Journal of Composites Science*, 5(8), 223.
- Muangtong, P., Namus, R. M., ve Goodall, R. (2020).“Improved tribocorrosion resistance by addition of Sn to CrFeCoNi high entropy alloy”. *Metals*, 11(1), 13.
- Mukherjee, P., Roy, P., ve Ghosh, S. (2022).“Study about Fabrication and Evaluation of Different Thermal Barrier Coating Systems”. *Research Developments in Science and Technology Vol. 1*, 57-64.
- Mulle, M.(2019).“Influence of process-induced shrinkage and annealing on the thermomechanical behavior of glass fiber-reinforced polypropylene.” *Composites Science and Technology* 170: 183-189.
- Munitz, A.(2016).“Heat treatment impacts the micro-structure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy.” *Journal of Alloys and Compounds* 683: 221-230.
- Munir, Z., Anselmi-Tamburini ve M. Ohyanagi.(2006).“The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method.” *Journal of materials science* 41.3: 763-777.
- Murty, B.S., Yeh, J.W., Ranganathan, S. (2014).“High Entropy Alloys (1. Baskı)” Londra: *Butter worth Heinemann*.
- Nagarjuna, C.(2022).“Strengthening the mechanical properties and wear resistance of CoCrFeMnNi high entropy alloy fabricated by powder metallurgy.” *Advanced Powder Technology* 33.4: 103519.
- Nath, S., Manna, I., ve Majumdar, J. D. (2014). Kinetics and mechanism of isothermal oxidation of compositionally graded yttria stabilized zirconia (YSZ) based thermal barrier coating. *Corrosion science*, 88, 10-22.
- Niu, C. (2018).“Magnetically-driven phase transformation strengthening in high entropy alloys.” *Nature communications* 9.1: 1-9.
- Niu, Y. (2015).“Comparison of W–Cu composite coatings fabricated by atmospheric and vacuum plasma spray processes.” *Vacuum* 117: 98-103.
- Nieto, A.(2021).“Calcium–magnesium–alumina–silicate (CMAS) attack mechanisms and road map towards Sandphobic thermal and environmental barrier coatings.” *International Materials Reviews* 66.7: 451-492.
- Nisticò, R. (2021).“Zirconium oxide and the crystallinity hallows.” *Journal of the Australian Ceramic Society*, 57(1), 225-236.
- Nobuki, T.(2019).“Fast synthesis of TiNi by mechanical alloying and its hydrogenation properties.” *International journal of hydrogen energy* 44.21: 10770-10776.

- Ogneva, T.(2023). "Heat Treatment Induced Structural Transformations and High-Temperature Oxidation Behavior of Al<sub>21</sub>Co<sub>22</sub>Cr<sub>22</sub>Fe<sub>13</sub>Ni<sub>22</sub> High-Entropy Coatings Produced by Non-Vacuum Electron Beam Cladding." *Metals* 13.10: 1689.
- Okan O. (2020).“Kalsiyum-magnezyum-alümina-silikat (CMAS) infiltrasyonunun termal bariyer kaplamaların (TBCs) mikroyapısal özellikleri üzerindeki etkisinin incelenmesi”. Bartın Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın*.
- Ouyang, T., ve Suo, J. (2021).“TiC-self-healing thermal barrier coating structures and oxidation resistance”. *Surface and Coatings Technology*, 412, 127065.
- Ovanesyan, K.L. (2014).“Preparation and investigation of rare earth magnesium hexaaluminate solid solutions.” *Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences)* 49.5: 220-227.
- Özgürlük, Y. (2016).“Soğuk gaz dinamik sprey (CGDS) yöntemiyle üretilen termal bariyer kaplamaların (TBC) sıcak korozyon davranışlarının incelenmesi” (Master's thesis, *Fen Bilimleri Enstitüsü*).
- Özgürlük, Y. (2020).“Farklı Kompozisyonlara Sahip Termal Bariyer Kaplama (TBC) Sistemlerinde Oluşan Sıcak Korozyon ve CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) Etkisinin İncelenmesi.” (*Doctoral Dissertation*).
- Özkan, D. ve Karaoğlanlı C. (2021).“High Entropy Alloys: production, properties and utilization areas”. *El-Cezeri*, 8(1), 164-181.
- Padture, Nitin P., Maurice Gell, ve Eric H. Jordan.(2022).”Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications.” *Science* 296.5566: 280-284.
- Pan, P.(2022).“Hot corrosion behavior of an arc sprayed Fe-based amorphous coating in a simulated biomass firing environment.” *Corrosion Science* 194: 109938.
- Patriarca, L.(2016).“Slip nucleation in single crystal FeNiCoCrMn high entropy alloy.” *Scripta Materialia* 112: 54-57.
- Patel, P.(2022).”Microstructural and tribological behavior of thermal spray CrMnFeCoNi high entropy alloy coatings.” *Journal of Thermal Spray Technology* 31.4: 1285-1301.
- Peng, Hui.(2012).”Degradation of EB-PVD thermal barrier coatings caused by CMAS deposits.” *Progress in Natural Science: Materials International* 22.5: 461-467.
- Pettit, F.(2011).“Hot corrosion of metals and alloys.” *Oxidation of Metals* 76.1: 1-21.
- Petkov, V., Aleksandrova, M., ve Blaskov, V. (2022).“Deposition of ZrO<sub>2</sub> thin films obtained by sol-gel method on monolithic composite with the layered structure of Nb<sub>30</sub>Ti/Al.” *Machines. Technologies. Materials.*, 16(2), 58-61.

- Pickering, E. J., ve Jones, N. G. (2016). "High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects". *International Materials Reviews*, 61(3), 183-202.
- Pollock, T. M., Lipkin, D. M., ve Hemker, K. J. (2012). "Multifunctional coating interlayers for thermal-barrier systems." *MRS Bulletin*, 37(10), 923-931.
- Prashar, G., ve Vasudev, H. (2021). "Application of thermal spraying techniques used for the surface protection of boiler tubes in power plants: Thermal spraying to combat hot corrosion." *In Advanced Surface Coating Techniques for Modern Industrial Applications* (pp. 112-134).
- Qin, G.(2018). "Microstructures and mechanical properties of Nb-alloyed CoCrCuFeNi high-entropy alloys." *Journal of Materials Science & Technology* 34.2: 365-369.
- Qin, G.(2019). "Strengthening FCC-CoCrFeMnNi high entropy alloys by Mo addition." *Journal of materials science & Technology* 35.4: 578-583.
- Qiu, Y.(2015). "Corrosion characteristics of high entropy alloys." *Materials science and technology* 31.10: 1235-1243.
- Raabe, D., Tasan, C. C., Springer, H., ve Bausch, M. (2015). "From high-entropy alloys to high-entropy steels". *steel research international*, 86(10), 1127-1138.
- Ramanathan, P., Gandimani, L., Syamkumar, K., Govindarajan, S., ve Hegde, S. (2024). Hot corrosion behaviour of HVOF coatings deposited on Fe-25Cr-20Ni support hanger material. *Surface and Coatings Technology*, 130436.
- Real, C.(2021). "Fabrication and characterization of FeCoNiCrMn,(Al) high entropy alloy based (Ti, Ta, Nb)(C, N) cermet." *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 101: 105694.
- Ren, B.(2010). "Effect of elemental interaction on the microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system." *journal of Alloys and Compounds* 493.1-2: 148-153.
- Ren, Z.(2023). "Wear-resistant NbMoTaWTi high entropy alloy coating prepared by laser cladding on TC4 titanium alloy." *Tribology International* 182: 108366.
- Richard W. J. 2014). "A brief review of atomic layer deposition": from fundamentals to applications.
- Richard, I.(2022). "Unraveling the Influence of Thermal Drawing Parameters on the Microstructure and Thermo–Mechanical Properties of Multimaterial Fibers." *Small* 18.4: 2101392.
- Saba, F.(2016). "Fabrication of nanocrystalline TiC coating on AISI D2 steel substrate via high-energy mechanical alloying of Ti and C." *Powder Technology* 288: 76-86.

- Sahith, M. S., Giridhara, G., ve Kumar, R. S. (2018). "Development and analysis of thermal barrier coatings on gas turbine blades—A Review." *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 2746-2751.
- Schweidler, S. (2024). "High-entropy materials for energy and electronic applications." *Nature Reviews Materials* 9.4:266-281.
- Shaginyan, L. R. (2016). "Properties of coatings of the Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V high entropy alloy produced by the magnetron sputtering." *Journal of Superhard Materials* 38: 25-33.
- Shahbazkhan, A., Hamed S., ve Mehrdad A.(2022)."Investigation of bonding strength and hot corrosion behavior of NiCoCrAlSi high entropy alloy applied on IN-738 superalloy by SPS method." *Journal of Alloys and Compounds* 911: 164997.
- Shi, J.(2020). "Isothermal oxidation and TGO growth behavior of NiCoCrAlY-YSZ thermal barrier coatings on a Ni-based superalloy." *Journal of Alloys and Compounds* 844 (2020): 156093.
- Salehnasab, B.(2016). "Hot corrosion failure in the first stage nozzle of a gas turbine engine." *Engineering Failure Analysis* 60: 316-325.
- Salishchev, G. A.(2014). "Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system." *Journal of Alloys and Compounds* 591: 11-21.
- Salunke, P.(2016). "Magnesium single crystals for biomedical applications grown in vertical Bridgman apparatus." *Review of Scientific Instruments* 87.10: 105126.
- Seo, D., Ogawa, K., Nakao, Y., Miura, H., ve Shoji, T. (2009). "Influence of high-temperature creep stress on growth of thermally grown oxide in thermal barrier coatings". *Surface and Coatings Technology*, 203(14), 1979-1983.
- Senkov, O.(2010). "Refractory high-entropy alloys" *Intermetallics* 18.9: 1758-1765.
- Sezavar, A.(2021). "Hot Corrosion Behavior of Micro- and Nanostructured Thermal Barrier Coatings: Conventional Bilayer and Compositionally Graded Layer YSZ." *Oxidation of Metals*.96.5: 469-486.
- Shankar, S., Koenig, D. E., ve Dardi, L. E. (1981). "Vacuum plasma sprayed metallic coatings". *JOM*, 33(10), 13-20.
- Sheikh, S. (2016). "Alloy design for intrinsically ductile refractory high-entropy alloys." *Journal of applied physics* 120.16: 164902.
- Shen, Q. (2018). "Coupled mechanical-oxidation modeling during oxidation of thermal barrier coatings." *Computational Materials Science* 154: 538-546.
- Shen, Q., Kong, X., ve Chen, X. (2021). "Fabrication of bulk Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy alloy using combined cable wire arc additive manufacturing (CCW-AAM):

- Microstructure and mechanical properties". *Journal of Materials Science & Technology*, 74, 136-142.
- Shen, W.(2013). "Superior oxidation resistance of (Al<sub>0.34</sub>Cr<sub>0.22</sub>Nb<sub>0.11</sub>Si<sub>0.11</sub>Ti<sub>0.22</sub>) 50N<sub>50</sub> high-entropy nitride." *Journal of the Electrochemical Society* 160.11: C531.
- Shivam, V.(2020).“Evolution of phases, hardness and magnetic properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy processed by mechanical alloying.” *Journal of Alloys and Compounds* 832: 154826.
- Shuai, C. (2021).“Mechanical alloying of immiscible metallic systems: process, microstructure, and mechanism.” *Advanced Engineering Materials* 23.4: 2001098.
- Sigaroodi, M. J., Rahimi, J., Poursaeidi, E., ve Montakhabi, F. (2024). Impact of bond coat types on calcium-magnesium-alumina-silicate and hot corrosion behavior in thermal barrier coatings. *Corrosion Science*, 227, 111742.
- Singh, G.(2021).“Hot corrosion behavior of HVOF-sprayed carbide based composite coatings for boiler steel in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–60% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> environment at 900° C under cyclic conditions.” *Corrosion Science* 190: 109666.
- Srivastava, M.(2022).“Investigation of HVOF sprayed novel Al<sub>1.4</sub>Co<sub>2.1</sub>Cr<sub>0.7</sub>Ni<sub>2.45</sub>Si<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.14</sub> HEA coating as bond coat material in TBC system.” *Journal of Alloys and Compounds* 924: 166388.
- Sivasankaran, S.(2023). "Influence of Oxide Dispersions (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in CrFeCuMnNi High-Entropy Alloy on Microstructural Changes and Corrosion Resistance." *Crystals* 13.4: 605.
- Skrudienė, M. (2019).“Synthesis and investigation of terbium and chromium co-doped yttrium aluminum garnet” (Doctoral dissertation, *Vilniaus universitetas*).
- Somani, N., Tyagi, Y. K., ve Gupta, N. K. (2024). An investigation on the influence of sintering temperature on microstructural, physical and mechanical properties of Cu-SiC composites. *Journal of Engineering, Design and Technology*, 22(1), 77-88.
- Song, X. (2023). "Thermophysical and mechanical properties of cubic, tetragonal and monoclinic ZrO<sub>2</sub>." *Journal of Materials Research and Technology* 23:648-655.
- Sotelo-M.(2014).“Corrosion behavior of pure Cr, Ni, and Fe exposed to molten salts at high temperature.” *Advances in Materials Science and Engineering* 2014.
- Srivatsan, T. S., ve Gupta, M. (Eds.). (2020).“High entropy alloys: innovations, advances, and applications”. *CRC Press*.
- Stepanov, N. D., (2015).“Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV<sub>x</sub> high entropy alloys”. *Journal of Alloys and Compounds*, 628: 170-185.



- Steurer, W. (2020). "Single-phase high-entropy alloys—A critical update". *Materials Characterization*, 162, 110179.
- Steinberg, L. (2018). "Erosion behavior of EB-PVD 7YSZ coatings under corrosion/erosion regime: Effect of TBC microstructure and the CMAS chemistry." *Journal of the European Ceramic Society* 38.15: 5101-5112.
- Stiehler, M. (2007). "On modifications of the well-known Hume-Rothery rules: Amorphous alloys as model systems." *Journal of non-crystalline solids* 353.18-21: 1886-1891.
- Šulák, I. (2018). "High-Temperature Low-Cycle Fatigue Behaviour of MAR-M247 Coated with Newly Developed Thermal and Environmental Barrier Coating." *Advances in Materials Science and Engineering*.
- Su, R. (2021). "Enhanced oxidation resistance of  $(\text{Mo}_{95}\text{W}_5)_{85}\text{Ta}_{10}(\text{TiZr})_5$  refractory multi-principal element alloy up to 1300° C." *Acta Materialia* 215: 117114.
- Sun, J., Stirner, T., & Matthews, A. (2006). Structure and surface energy of low-index surfaces of stoichiometric  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . *Surface and Coatings Technology*, 201(7), 4205-4208.
- Swann, S. (1988). "Magnetron sputtering." *Physics in technology* 19.2: 67.
- Şarlar, K. (2019). "Nadir toprak elementi içermeyen yüksek entropili alaşımın manyetik ve manyeto kalorik özelliklerinin incelenmesi."
- Tabor, D. (2000). "The hardness of metals". *Oxford university press*.
- Takeuchi, A., ve Inoue, A. (2006). "Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element". *Materials Transactions*, 46(12):, 2817– 2829.
- Takahata, K. (2000). "Low thermal conductivity of the layered oxide (Na, Ca)  $\text{Co}_2\text{O}_4$ : Another example of a phonon glass and an electron crystal." *Physical Review B* 61.19: 12551.
- Tan, Y. (2011). "Understanding the effects of electrode inhomogeneity and electrochemical heterogeneity on pitting corrosion initiation on bare electrode surfaces". *Corrosion science*, 53(5), 1845-1864.
- Tanaka, Y. (2004). "Ferromagnetic Co-Ni-Al shape memory alloys with  $\beta + \gamma$  two-phase structure." *Materials Transactions* 45.2: 427-430.
- Teixeira, M.S. (2022). "Tannin-based coagulant for harvesting microalgae cultivated in wastewater: Efficiency, floc morphology and products characterization." *Science of The Total Environment* 807: 150776.

- Texier, D.(2018).“High temperature tensile properties of  $\beta$ - $\gamma$ - $\gamma'$ -MCrAlY and  $\beta$ -Ni (Al, Pt) bond-coatings and interdiffusion zone with Ni-based single crystal superalloys.” *ECI Thermal Barrier Coatings V*.
- Thorhallsson, A.I.(2021).“Effect of alloying ratios and Cu-addition on corrosion behaviour of CoCrFeNiMo high-entropy alloys in superheated steam containing CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and HCl.” *Corrosion Science* 178: 109083
- Tian, S.(2022).“Interdiffusion mechanism at the interface between TiAl alloy and NiCoCrAlY bond coating.” *Surface and Coatings Technology* 444: 128687.
- Tian, Li-Hui. (2016). "Microstructure and wear behavior of atmospheric plasma-sprayed AlCoCrFeNiTi high-entropy alloy coating." *Journal of Materials Engineering and Performance* 25: 5513-5521.
- Tohei, T. (2006).“Debye temperature and stiffness of carbon and boron nitride polymorphs from first principles calculations.” *Physical Review B* 73.6: 064304.
- Tortika A.S ve Senkov O.N.(2014).“Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system”. *Journal of Alloys and Compounds* 591, 11–21.
- Tomilin, I. A., ve Kaloshkin, S. D. (2015).“High entropy alloys’—‘semi-impossible’regular solid solutions.” *Materials Science and Technology*, 31(10), 1231-1234
- Tsai, K-Y., M-H. Tsai, ve J-W. Yeh.(2013).“Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys.” *Acta Materialia* 61.13: 4887-4897.
- Tsai, M. H., ve Yeh, J. W. (2014).“High-entropy alloys: a critical review.” *Materials Research Letters*, 2(3), 107-123.
- Tucker, R.(2013).“*ASM handbook, volume 5A: thermal spray technology.*” *ASM International* 57..
- Tung, C. (2007).“On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system.” *Materials letters* 61.1: 1-5.
- Turner, D., ve Groat, L. A. (2022).“Geology and Mineralogy of Gemstones.” *John Wiley & Sons*.
- Umashanker, L.(2021).“A Review on Ceramic Coatings for Low Carbon Steel Methods Materials and Applications.” IOP Conference Series: *Materials Science and Engineering*. Vol. 1189. No. 1. IOP Publishing.
- Uporov, S. (2017).“Effect of synthesis route on structure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy.” *Intermetallics* 83: 1-8.
- Vaidya, M.(2018).“Bulk tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys.” *Acta Materialia* 146: 211-224

- Vaidya, M, Garlapati Mohan Muralikrishna, ve Budaraju Srinivasa Murty.(2019).“High-entropy alloys by mechanical alloying: A review.” *Journal of Materials Research* 34.5: 664-686.
- Varalakshmi, S., Kamaraj, M., Murty, B.S.(2010).“Formation and stability of equiatomic and non equiatomic nano crystalline CuNiCoZnAlTi high-entropy alloys by mechanical alloying.” *Metall. Mater. Trans. A* 41, 2703-2709.
- Vardelle, A. (2015).“A perspective on plasma spray technology.” *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 35.3: 491-509.
- Varghese, P.(2022).“Degradation of thermally sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings in reactor-grade liquid-sodium and its mitigation by laser treatment.” *Ceramics International* 48.10: 13914-13926.
- Vassen, R.(2008).“Recent activities in the field of thermal barrier coatings including burner rig testing in the European Union.” *Advanced Engineering Materials* 10.10: 907-921.
- Vidyuk, T. (2020).“Melting at the inter-particle contacts during Spark Plasma Sintering: Direct microstructural evidence and relation to particle morphology.” *Vacuum* 181: 109566.
- Voskanyan, A. A., ve Navrotsky, A. (2021).“Shear Pleasure: The Structure, Formation, and Thermodynamics of Crystallographic Shear Phases”. *Annual Review of Materials Research*, 51, 521-540.
- Wang, B. (2022).“A DFT study on the crystal stability, mechanical, electronic and thermodynamic properties of Ir<sub>3</sub>Nb under high pressure and temperature.” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 161: 110481.
- Wang, L., Zhang, F., Yan, S., Yu, G., Chen, J., ve Yin, F. (2022). High temperature oxidation behavior of atmosphere plasma sprayed AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 282, 125939.
- Wang, R.(2018).“Experimental and numerical studies on the sluggish diffusion in face centered cubic Co-Cr-Cu-Fe-Ni high-entropy alloys.” *Journal of materials science & technology* 34.10: 1791-1798.
- Wang, Y., Hsu, P. F., ve Wu, Y. (2022).“Thermal radiative properties of zirconium oxide films in the near-infrared wavelengths.” *International Journal of Applied Ceramic Technology*.
- Wang W.R., Wang W.L., Wang S.C., Tsai Y.C., Lai C.H., Yeh J.W.(2012).“Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high entropy alloys”, *Intermetallics*,26,44\_51.
- Wang, W.Y.(2018). "Insight into solid-solution strengthened bulk and stacking faults properties in Ti alloys: a comprehensive first-principles study." *Journal of materials science* 53.10: 7493-7505.

- Wang, Z., Guo, S ve Liu, C.T. (2014).“Phase Selection in High-Entropy Alloys: From Nonequilibrium to Equilibrium”.*The Journal of the Minerals*, 66(10): 1966–1972.
- Webster, R. I., ve Opila, E. J. (2019).“The effect of TiO<sub>2</sub> additions on CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> (CMAS) crystallization behavior from the melt”. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(6), 3354-3367.
- Webster, R. I., ve Opila, E. J. (2020).“Mixed phase ytterbium silicate environmental-barrier coating materials for improved calcium–magnesium–alumino-silicate resistance”. *Journal of Materials Research*, 35(17), 2358-2372.
- Wei, Zhi-Yuan, Wei-Wei Zhang, ve Peng Yi.(2022).“Simulation of thermal barrier coating spallation induced by the initiation/growth/coalescence of internal crack and interfacial crack based on a real image model.” *Ceramics International*.
- Weiwei, Q. (2022).“Failure mechanism of YSZ coatings prepared by EB-PVD under partial penetration of CMAS attacking.” *Corrosion Science* 203: 110339.
- Wiesner, V. L., ve Bansal, N. P. (2015).“Mechanical and thermal properties of calcium–magnesium aluminosilicate (CMAS) glass”. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(10), 2907-2914.
- Wo, J. W. X.(2024). "Delayed parabolic oxidation via transient thermal exposures on a polycrystalline nickel-based superalloy." *Corrosion Science* 227: 111675.
- Wu, N.(2024). "Effects of sintering temperature on the microstructure evolution and mechanical properties of TiB<sub>2</sub>-20 wt% CoNi cermets." *Journal of Alloys and Compounds* 988: 174259.
- Wu, H. (2021).“Hot corrosion damage mechanism of Ti6Al4V alloy in marine environment.” *Vacuum* 191: 110350.
- Wu, J. (2010).“Microstructure and thermal properties of plasma sprayed thermal barrier coatings from nanostructured YSZ.” *Journal of Thermal Spray Technology* 19.6: 1186-1194.
- Xi, J.(2024). "Magnetic properties and microstructure of Ti-doped Sm-Fe-N synthesized by reduction diffusion process." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*: 172242.
- Xia, J.(2019).“Degradation mechanisms of air plasma sprayed free-standing yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings exposed to volcanic ash.” *Applied Surface Science* 481: 860-871.
- Xie, Z.(2018).“Dry reforming of methane over CeO<sub>2</sub>-supported Pt-Co catalysts with enhanced activity.” *Applied Catalysis B: Environmental* 236: 280-293.
- Xu, Q.(2021).“TGO and Al diffusion behavior of CuAl<sub>x</sub>NiCrFe high-entropy alloys fabricated by high-speed laser cladding for TBC bond coats.” *Corrosion Science* 192: 109781.

- Yan, Y., Jiang, C., ve Li, W. (2022).“Simulation on coupling effects between surface wear and fatigue in spur gear”. *Engineering Failure Analysis*, 106055.
- Yang, M.(2022).“Effect of spraying ceramic powder pore structure on thermophysical properties of plasma-sprayed thermal barrier coatings.” *Ceramics International* 48.1: 1125-1131.
- Yang, Z. G. (2022).“Hot corrosion behaviors of as-sprayed and laser-remelted YSZ thermal barrier coatings at 950°C.” *Matéria (Rio de Janeiro)* 27.3.
- Yang, T.(2018).“L12-strengthened high-entropy alloys for advanced structural applications.” *Journal of Materials Research* 33.19: 2983-2997.
- Yang, Y.Q. (2022).“Synergistic effect of multiple molten salts on hot corrosion behaviour of Ni-based single crystal superalloy.” *Corrosion Science*: 110381.
- Yao, Y.(2021). "Corrosion Behavior of AlFeCrCoNiZr x High-Entropy Alloys in 0.5 M Sulfuric Acid Solution." *Metals* 11.9: 1471.
- Ye, Y. F.(2016).“High-entropy alloy: challenges and prospects.” *Materials Today*, 19.6: 349-362.
- Yeh J.W. , Chen SK, Lin SJ, Gan JY ve Chin TS. (2004).“Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes,” *Adv Eng Mater.*
- Yeh J.W.(2006).“Recent Progress in High-Entropy Alloys, Annales De Chimie –Science des Materiaux,” 31pp. 633-648.
- Yeh, J. W., Chang, S.Y., Hong, Y.D., Chen, S.K ve Lin, S.J. (2007).“Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si alloy systems with multiprincipal elements.” *Materials Chemistry and Physics*,103(1) 41–46.
- Yeh J. W.(2011).“Recent progress in high-entropy alloys.” *Presentation at Changsha meeting*
- Yeh, J.W.(2013).“Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys.” *J. Met.* 65, 1759-1771.
- Yin, B., Maresca, F., ve Curtin, W. A. (2020).“Vanadium is an optimal element for strengthening in both fcc and bcc high-entropy alloys.” *Acta Materialia*, 188, 486-491.
- Yong Zhang , Ting Ting Zuo , Zhi Tang , Michael C. Gao ve Karin A.(2014).“Microstructures and properties of high-entropy alloys.”
- Young, D. J. (2008).“High temperature oxidation and corrosion of metals” (Vol. 1). *Elsevier*.

- Yu, J.(2022)."The effect of heat treatment at 1200°C on microstructure and mechanical properties evolution of AlCoCrFeNiSiYHf high entropy alloys." *Vacuum* 200: 111039.
- Yuan, J.(2022)."High-temperature corrosion behaviour of plasma sprayed Gd<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> coatings by V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at 700–1200°C." *Corrosion Science* 197: 110032.
- Yushin, D. (2015)."Modeling process of spark plasma sintering of powder materials by finite element method." Materials Science Forum. Vol. 834. *Trans Tech Publications Ltd.*
- Zhang, C.(2019)."Investigation on the activation mechanism of hydrogen absorption in TiZrNbTa high entropy alloy." *Journal of Alloys and Compounds* 78: 613-620.
- Zhang, D.(2022)."Thermal barrier coatings with high-entropy oxide as a top coat." *Ceramics International* 48.1: 1349-1359.
- Zhang, J.(2021)."Effect of Al additions on the microstructures and tensile properties of Al<sub>x</sub>CoCr<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>Ni high entropy alloys." *Materials Characterization* 175: 111091.
- Zhang, S.(2023)."Effect of Ti content on wear and high-temperature oxidation resistances of laser-clad CoCrMoNbTi<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings." *Materials Letters* 345: 134490.
- Zhang, Y., Yang, X., ve Liaw, P. K. (2012)."Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys." *Jom*, 64(7), 830-838.
- Zhang, Y. (2018). "A comparison study of the structural and mechanical properties of cubic, tetragonal, monoclinic, and three orthorhombic phases of ZrO<sub>2</sub>." *Journal of Alloys and Compounds* 749 :283-292.
- Zhang, Z. (2011)."Influence of deposition temperature on the crystallinity of Al-doped ZnO thin films at glass substrates prepared by RF magnetron sputtering method." *Superlattices and Microstructures* 49.6: 644-653.
- Zhang, X.(2023)."Oxidation behavior of AlCoCrFeNiSi<sub>x</sub> high entropy alloy bond coatings prepared by atmospheric plasma spray." *Surface and Coatings Technology* 462: 129489.
- Zhang, X. (2024). "Oxidation behavior of AlCoCrFeNi bond coating in the YSZ-TBCs produced by APS and PS-PVD method." *Ceramics International*.
- Zhao, P.(2023)."Outstanding wear resistance of plasma sprayed high-entropy mono boride composite coating by inducing phase structural cooperative mechanism." *Applied Surface Science*: 156516.
- Zhao, Y. J.(2016)."A hexagonal close-packed high-entropy alloy: The effect of entropy." *Materials & Design* 96: 10-15.
- Zheng, F.(2020)."A new strategy of tailoring strength and ductility of CoCrFeNi based high-entropy alloy." *Materials Science and Engineering: A* 774: 138940.

- Zhou, N.(2019).“Single-phase high-entropy intermetallic compounds (HEICs): bridging high-entropy alloys and ceramics.” *Science Bulletin* 64.12: 856-86
- Zhou, Z.(2021).“Effects of W addition on the corrosion behaviors of FeCoNiCrMn high entropy alloy composites in the 3.5 wt.% NaCl solution.” *Surfaces and Interfaces* 23: 100956.
- Zhou Y., Zhang Y, Kim TN ve Chen GL.(2008).“Microstructure characterizations and strengthening mechanism of multi-principal component AlCoCrFeNiTi solid solution Alloy with excellent mechanical properties.” *Mater Lett*;62:2673–6.0
- ZhongLiu, W(2016). "Thermal cycling behavior and oxidation resistance of SiC whisker-toughened-mullite/SiC coated carbon/carbon composites in burner rig tests." *Corrosion Science* 106 : 179-187.